

絹피브로인의 沸騰水 鹽酸 및 水酸化나트륨에 의한 加水分解

—末端아미노基의 定量的變化를 中心으로—

朴 燦 憲 · 都 成 國*

東亞大學校 自然科學大學 衣類學科

*東亞大學校 農科大學 蠶絲學科

Hydrolysis of Silk Fibroin with Boiling Water, Hydrochloric Acid, and Sodium Hydroxide

—On the Quantitative Change in Terminal Amino Group Content—

Chan Hun Park · Seong Kook Dho*

Dept. of Clothing and Textiles, Dong-A Univ

*Dept. of Sericulture, Dong-A Univ.

(1986. 10. 9 접수)

Abstract

Silk fibroin is likely to be hydrolyzed by acids or alkalies at high temperature, and the degree of the hydrolysis has been inferred from the changes in tensile strength and elongation. But, in this experiment, it was intended to infer that from the quantitative changes in terminal amino group content as well as in tensile strength and elongation.

Silk yarn was treated with boiling water, hydrochloric acid, and sodium hydroxide under various conditions.

The boiling water somewhat degraded silk fibroin. Silk yarn treated with sodium hydroxide contained more terminal amino group than that treated with hydrochloric acid. This result agreed fairly well with the loss in weight, tensile strength, and elongation; the terminal amino group content increased with the decrease of tensile strength, elongation, and weight. The damage by sodium hydroxide to the silk fibroin was greater than that by hydrochloric acid.

I. 緒 論

18種의 아미노酸으로 構成된 polypeptide 連鎖¹⁾인 絹은 優雅하고 高상한 光澤을 지니고 비교적 保溫性이 클뿐아니라, 가늘고 cellulose 纖維보다 가벼워 薄地織物의 製造條件에 적합한 高價의 纖維이다.

그러나 라우지네스 現象²⁾, 낮은 防皺度^{3~5)}, 日光에 의한 黃變現象⁶⁾, 沸騰水, 酸 및 알칼리에 의한 強力低下 등^{7,8)}의 短點이 있으며, 이를 改善하기 위하여 많은 研究가 進行되어 왔다^{9~17)}.

특히, 絹의 精練, 染色, 加工時 高溫에서 使用되는 酸 또는 알칼리는 silk fibroin을 加水分解시킬 것으로 예상되며, 단백질섬유의 加水分解는 결국 末端아미노

基 量의 增加로 생각할 수 있다.

J. Knott¹⁸⁾ 등은 亞窒酸등으로 羊毛섬유를 處理한후 末端아미노基 量의 變化를 定量하였으며, 鄭¹⁹⁾은 羊毛섬유를 methylamine으로 加水分解시켜 末端아미노基 量의 增加를 酸性染料의 染着量 增加로써 확인하였다.

한편 絹섬유의 加水分解에 관한 研究^{7,20)}는 많으나, 末端아미노基를 定量하여 加水分解 정도를 檢討한 경우 거의 없는 실정이다.

따라서 本實驗에서는 沸騰水, 鹽酸 및 水酸化나트륨으로 處理條件을 달리하여 加水分解시킨후, ninhydrin 溶液을 사용하여 加水分解에 의해 생성된 末端아미노基를 定量하였으며, 아울러 減量率, 引張強度 및 伸度의 變化를 測定하였다.

II. 實 驗

1. 試 料

未精練 絹絲(46 denier, 2ply, 20tpi)를 마르세이 유 비누水溶液(15% o.w.f)으로 常法에 의해 sericin을 除去하고, 乾燥후 메칠알코올로 8時間 抽出, 乾燥시켜, 標準狀態(20±2°C, 65±2% R.H.)로 調節된 메시케이터에 保管하여 使用하였다.

2. 試 藥

加水分解用

Hydrochloric acid(Junsei, Japan, 1級)

Sodium hydroxide (Ishizu, Japan, 1級)

아미노기定量用:

Pyridine (Shimakyu, Japan, 1級)

Isopropanol (Showa, Japan, 1級)

Ethanol (Wako, Japan, 1級)

Sodium propionate(Junsei, Japan, 1級)

Propionic acid (Junsei, Japan, 1級)

Methyl cellosolve (Shinyo, Japan, 1級)

Ninhydrin (國產化學, Japan, 1級)

L-leucine (Junsei, Japan, 1級)

이상의 試藥을 그대로 使用하였다.

3. 加水分解

1) 沸騰水 處理

100°C에서 液比 100:1로 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 時間 처리, 乾燥후 메시케이터에 保管하여 使用하였다.

2) HCl 및 NaOH 處理

(1) 濃度 變化

HCl, NaOH 각각 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0% 水溶液에서 液比 100:1로 90°C에서 1時間 처리후 中和시켜, 蒸溜水로 충분히 水洗, 乾燥하여, 메시케이터에 保管하여 使用하였다.

(2) 處理時間 變化

HCl, NaOH 각각 1%水溶液에서 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60분간, 液比 100:1로 80°C에서 처리후 上記의 方法으로 처리, 保管하였다.

(3) 處理溫度 變化

HCl, NaOH 각각 1%水溶液으로 20, 40, 60, 80, 90, 100°C에서 液比 100:1로 1時間 처리후 上記의 方法으로 처리, 保管하였다.

4. 末端 아미노基의 定量

II-3-1) 및 II-3-2)-(1), (2), (3)項의 方法으로 처리된 試料를 上記의 메시케이터로 24時間이상 conditioning 시킨후, 10 mg씩 정확히 秤量하여, J. Knott¹⁸⁾등의 方法에 의해 isopropanol-water(10/90, v/v) 1 ml, pyridine-water(50/50 v/v) 1 ml, ninhydrin 溶液 2 ml을 각각 넣은 boiling tube에 試料를 浸應시켜 密閉한후, 100°C로 유지된 水槽에서 30분간 反應시키고, 稀釋하여, U.V. Scanning spectrophotometer(CE 594, England)로 최대吸收波長 570nm에서 吸光度를 測定하였으며, Blank는 試料를 넣지않고 ninhydrin 溶液등 4 ml를 上記의 方法으로 처리하여 使用하였다.

標準溶液 L-leucine($2 \times 10^{-3}M$) 1 ml을 ninhydrin 溶液등 4 ml와 上記의 方法으로 反應시켜 使用하였으며, 이때 吸光度와 L-leucine의 濃도와는 直線의인 比例관계가 있음을 확인하였다.

ninhydrin 溶液은

sodium psopionate 20.18 g

propionic acid 9.3 ml

methyl cellosolve 50.0 ml

ninhydrin 2.0 g

을 混合한 후 蒸溜水를 加하여 100 ml가 되도록 하였다.

末端 아미노基의 含量은 아래식으로 計算하였다.

末端아미노基의 量($\mu\text{mole/g}$)=

$$\frac{1\text{ml 표준용액중 leucine의 양 } (\mu\text{mole})}{\text{시료의 중량(g)}} \times \frac{\text{시료의 흡광도}}{\text{표준용액의 흡광도}}$$

5. 減量率

HCl, NaOH 處理前後의 試料를 각각 標準狀態로 調

節된 메시케이터에 24時間 conditioning 시킨 후, 아래
식에 의거 計算하였다.

$$\text{減量率(\%)} = \frac{\text{處理前의 重量} - \text{處理後의 重量}}{\text{處理前의 重量}} \times 100$$

6. 引張強度 및 伸度 測定

KS K 0409, 실의 引張強度 및 伸度 시험법(의올법)
에 準하여, Tensilon UTM--II--20(TOYO BALDWIN,
Japan)으로 아래조건에 의해 測定하였다.

- thread length; 100 mm
- crosshead speed; 20mm/min
- initial tension; 2 g

III. 結果 및 考察

1. 末端 아미노기基 量의 變化

1) 沸騰水 處理

沸騰水の 處理時間별 silk fibroin의 末端 아미노基
의 變化를 Table 1에 나타내었다. 處理時間에 따라 末
端 아미노基의 量이 緩慢히 增加하고 있으며, 이는
silk fibroin의 peptide 結合이 끊는 물에 의해 느린速
도로 加水分解²⁾됨을 나타낸다.

2) HCl 및 NaOH 處理

(1) 濃度 變化

HCl, NaOH 水溶液의 濃度變化에 따른 末端 아미노
基의 定量的 變化를 Fig. 1에 나타내었다.

濃度增加에 따라 加水分解가 촉진되어 分子鎖가 많
이 切斷되기 때문에, 末端 아미노기基의 量은 增加하고
있으며, NaOH의 경우, 濃度 1%이하에서는 分子鎖의
末端을 많이 攻撃하여, 짧은 分子鎖가 溶液內로 溶出²⁰⁾

<Table 1> Effect of boiling time in water on the
terminal amino group content.

| Boiling time(hr) | Amino group content (μ mole/g) |
|------------------|-----------------------------------|
| Unboiled | 76.0 |
| 0.5 | 77.0 |
| 1.0 | 78.3 |
| 1.5 | 80.5 |
| 2.0 | 82.7 |
| 2.5 | 87.6 |
| 3.0 | 89.8 |
| 3.5 | 90.3 |
| 4.0 | 92.9 |

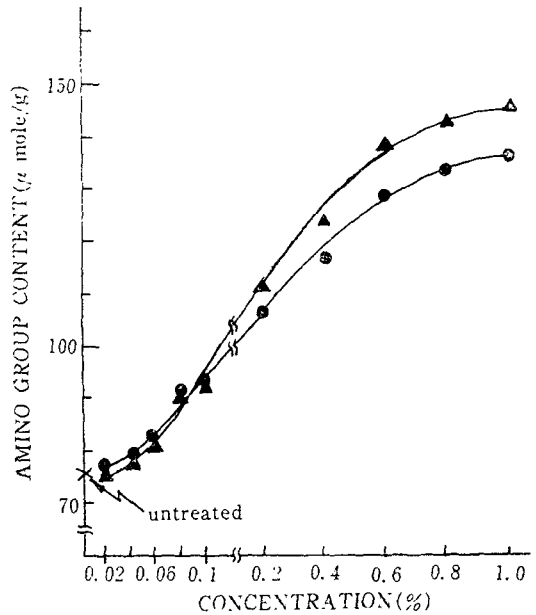


Fig. 1. Effect of concentration of HCl and NaOH
on the terminal amino group content of
silk yarn at 90°C, 1hour.

- ; silk yarn treated with HCl
- ▲; silk yarn treated with NaOH

되므로 纖維上的 아미노基의 量은 HCl의 경우보다 적
은 것으로 생각된다, 그리고 농도 1%이상에서는 NaOH
가 分子鎖의 末端 뿐만 아니라 全分子鎖를 攻撃하므로,
HCl의 경우 보다 末端 아미노基의 量이 많은것으로 생
각된다.

(2) 時間 變化

80°C에서 HCl, NaOH 水溶液 처리시 時間變化에 따
른 末端 아미노基의 定量的 變化를 Fig. 2에 나타내
었다.

時間經過에 따라 HCl 및 NaOH의 silk fibroin에
대한 攻撃 機會가 많아졌기 때문에 末端 아미노基의 量
은 增加하고 있으며, NaOH의 경우, HCl의 경우보다
末端 아미노基의 量이 더 많다. 이것은 NaOH가 HCl
에 비해 纖維內로 浸透, 擴散되는 速度가 빠르고, 非
結晶 領域에의 accessibility가 크기때문에 加水分解
速度가 빨라 이러한 擧動을 나타낸다고 생각된다.

(3) 溫度 變化

Fig. 3은 溫度變化에 따른 末端 아미노基의 定量的
變化를 나타내었다.

溫度가 增加함에 따라 silk fibroin 分子鎖의 熱運動
이 활발해지고, 分子鎖間 水素結合이 다파되어 膨潤되
기 때문에 HCl, NaOH의 浸透가 용이하게 되어 加水

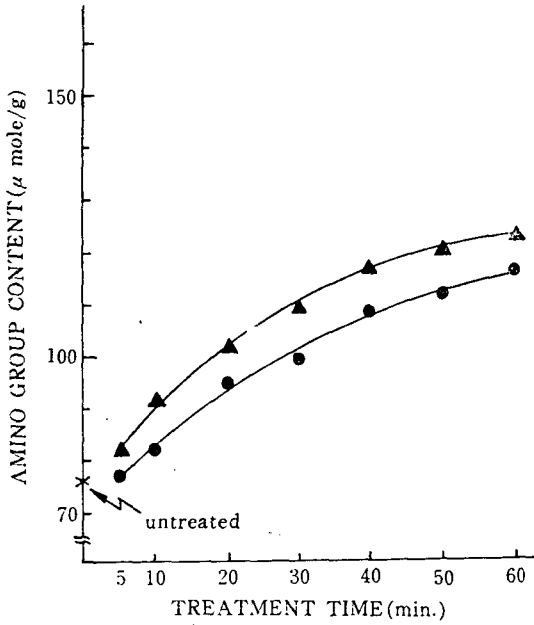


Fig. 2. Effect of treatment time on the terminal amino group content of silk yarn treated with 1% HCl and 1% NaOH at 80°C.
 ●; silk yarn treated with HCl
 ▲; silk yarn treated with NaOH

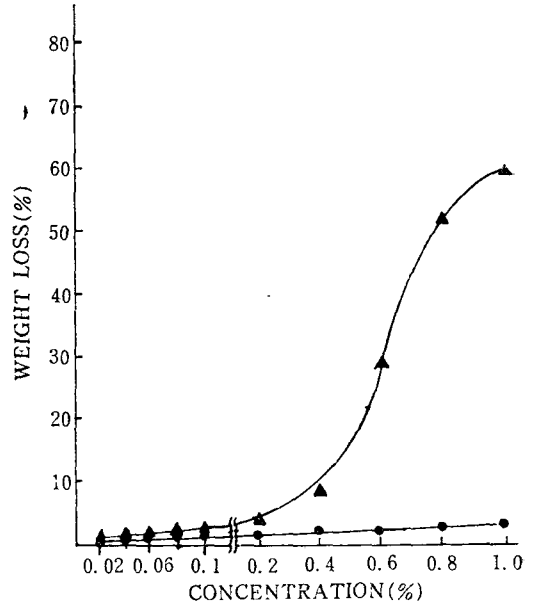


Fig. 4. Effect of concentration of HCl and NaOH on the weight loss of silk yarn at 90°C, 1 hour.
 ●; silk yarn treated with HCl
 ▲; silk yarn treated with NaOH

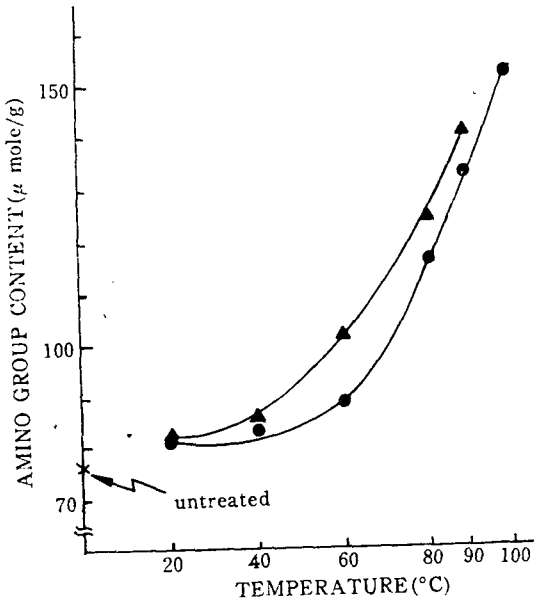


Fig. 3. Effect of temperature on the terminal amino group content of silk yarn treated with 1% HCl and 1% NaOH for 1 hour.
 ●; silk yarn treated with HCl
 ▲; silk yarn treated with NaOH

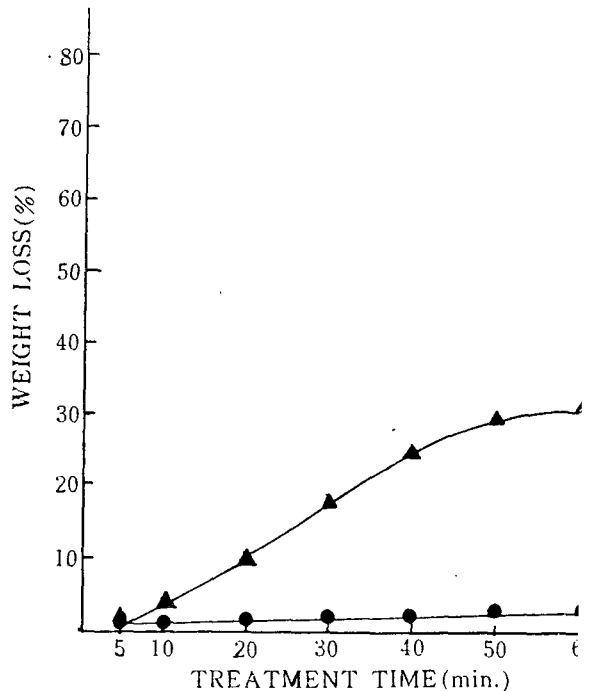


Fig. 5. Effect of treatment time on the weight loss of silk yarn treated with 1% HCl and 1% NaOH at 80°C.
 ●; silk yarn treated with HCl
 ▲; silk yarn treated with NaOH

分解速度가 달라진다. 특히, NaOH의 경우, 纖維에의 浸透, 擴散能力이 HCl보다 크고, 溫度增加의 影響을 더욱 많이 받아 HCl보다 末端아미노基를 더욱 많이 生成시킨 것으로 생각된다.

2. 減量率

1) 濃度 變化

HCl, NaOH 水溶液의 濃度變化에 따른 減量率을 Fig. 4에 나타내었다.

HCl의 경우, 극히 緩慢한 重量減少 現象을 나타내었으나, NaOH의 경우, 濃도 0.2% 이상에서 重量이 急激히 減少하고 있다.

HCl의 경우, silk fibroin의 全分子鎖에 걸쳐 random하게 加水分解를 일으키므로⁷⁾²⁰⁾ 짧은 分子鎖의 溶液내로의 溶出이 적어 減量率이 낮은 반면, NaOH의 경우, 濃도 0.1% 이하에서는 濃도가 充分치 못하여, 溶出되는 짧은 分子鎖의 量이 적기 때문에 減量率이 낮으나, 濃도의 增加와 더불어 浸透되는 NaOH의 量이 많아, silk fibroin 分子鎖의 末端뿐만 아니라 全分子鎖에 걸쳐 攻撃이 일어나므로, 溶出되는 짧은 分子鎖가 많아져 減量率이 높다. 그리고 Fig. 1의 아미노基의 定量的 變化와도 잘 一致한다.

2) 時間 變化

80°C에서 HCl, NaOH 水溶液 처리시 時間變化에 따른 減量率의 變化를 Fig. 5에 나타내었다.

時間經過와 더불어 減量率이 增加하고 있으며, NaOH의 경우가 HCl의 경우보다 그 정도가 急激하다. NaOH의 경우, 加水分解가 全分子鎖에서 일어나지만, 특히, 分子鎖의 末端에서의 切斷現象이 HCl의 경우보다 현저하게 많기 때문에, 溶液내로 溶出되는 分子鎖가 많아 減量率이 높은 것으로 생각된다. 한편 HCl의 경우, Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 時間經過에 따라 加水分解는 계속 일어나고 있지만, 切斷된 分子鎖가 길며, 分子鎖間 水素結合이 파괴되지 않아, 切斷된 分子鎖의 離脫이 어려워 減量率이 낮은 것으로 생각된다.

3) 溫度 變化

Fig. 6은 溫度變化에 따른 減量率을 나타내었다.

溫度上昇과 더불어 減量率은 增加하고 있으나, NaOH의 경우 그 樣相은 急激하다. 溫度가 增加함에 따라 分子鎖의 熱運動이 활발해지고, 分子鎖間 水素結合이 弱화되어 膨潤現象이 增加하므로, HCl 및 NaOH의 浸透가 용이하게 되어, 加水分解 정도가 增加한다는 것을 Fig. 3에서도 알 수 있으나, NaOH의 경우 減量率이 큰 것은 알칼리가 全分子鎖 뿐만 아니라, 分子鎖의 末端

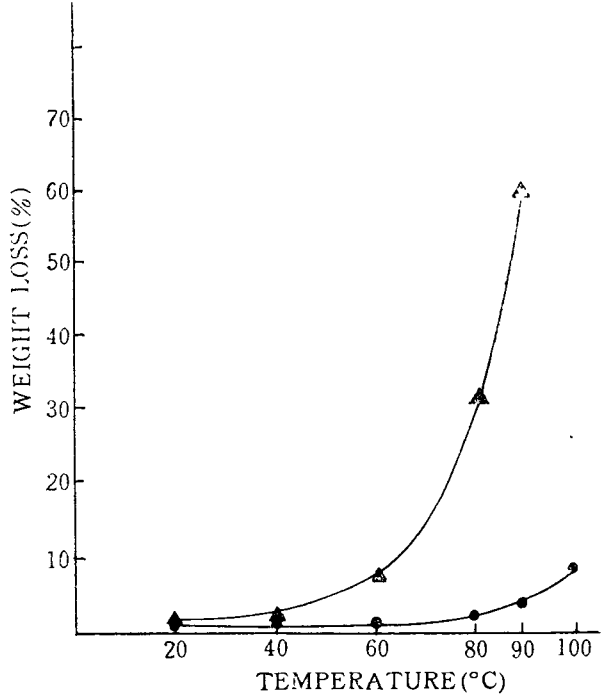


Fig. 6. Effect of temperature on the weight loss of silk yarn treated with 1% HCl and 1% NaOH for 1 hour.

●; silk yarn treated with HCl
▲; silk yarn treated with NaOH

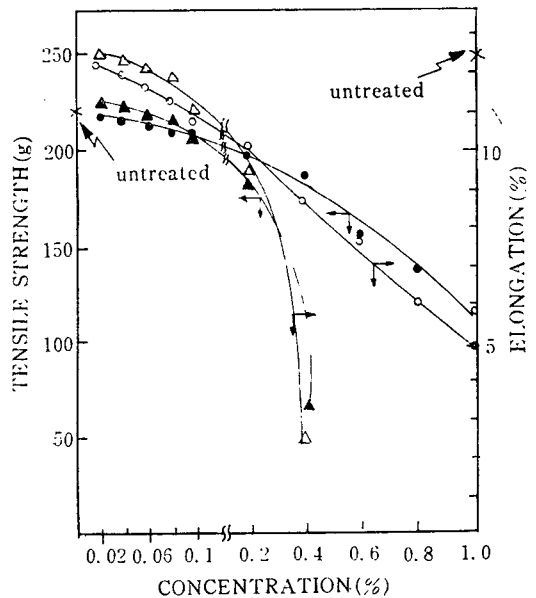


Fig. 7. Effect of concentration on the tensile strength and elongation of silk yarn at 90°C, 1 hour.

●; tensile strength of HCl treated silk yarn
▲; tensile strength of NaOH treated silk yarn
○; elongation of HCl treated silk yarn
△; elongation of NaOH treated silk yarn

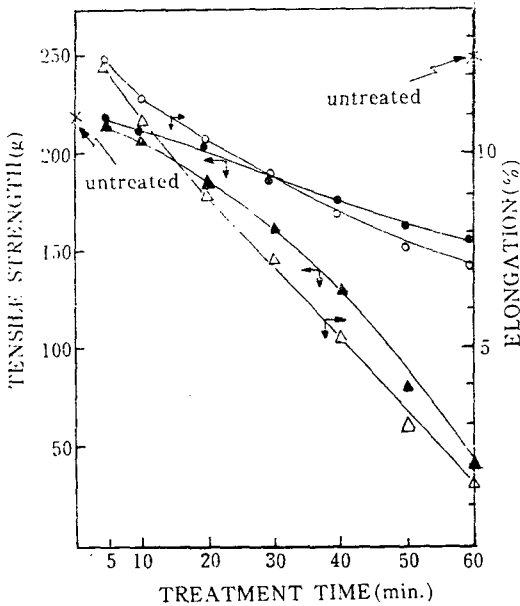


Fig. 8. Effect of treatment time on the tensile strength and elongation of silk yarn treated with 1% HCl and 1% NaOH at 80°C.
 ●; tensile strength of HCl treated silk yarn
 ▲; tensile strength of NaOH treated silk yarn
 ○; elongation of HCl treated silk yarn
 △; elongation of NaOH treated silk yarn

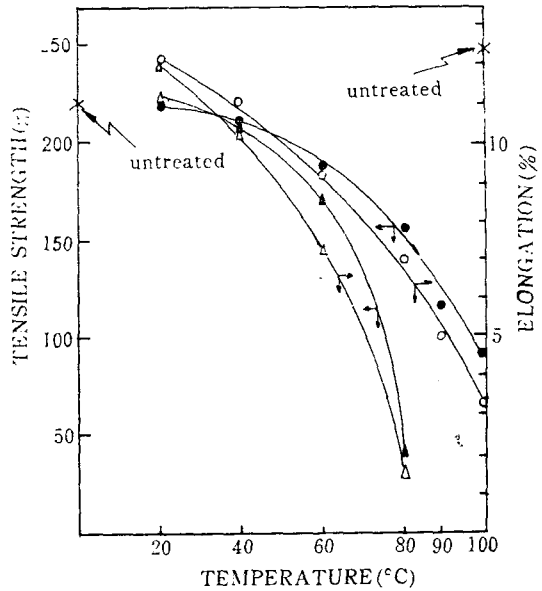


Fig. 9. Effect of temperature on the tensile strength and elongation of silk yarn treated with 1% HCl and 1% NaOH for 1 hour.
 ●; tensile strength of HCl treated silk yarn
 ▲; tensile strength of NaOH treated silk yarn
 ○; elongation of HCl treated silk yarn
 △; elongation of NaOH treated silk yarn

을 切斷하는 특이한 樣相을 보이기 때문에 생각된다.

3. 引張度 및 伸度

1) 濃度 變化

引張強度 및 伸度の 變化를 Fig. 7에 나타내었다.

引張強度는 濃度の 增加와 더불어 急激한 減少現象을 나타내며, NaOH의 경우, 減少現象이 더욱 急激하여 농도 0.4% 이상에서 測定이 불가하였다.

이러한 舉動은 silk fibroin의 polypeptide 分子鎖가 酸 및 알칼리에 의해 加水分解되어 degradation이 일어나고^{7,8)}, 分子間力인 水素結合²⁰⁾이 파괴되었음을 나타낸다.

伸度曲線은 濃度增加와 더불어 減少現象을 나타내고 있다. 이러한 舉動은 酸 및 알칼리에 의한 silk fibroin의 非結晶領域의 溶出로 인한, 結晶領域 比率의 增加 및 polypeptide 結合의 加水分解로 인한, 分子鎖의 切斷에 기인한다.

또한 酸 및 알칼리 處理時 引張強度 및 伸度の 變化가 서로 다르게 나타나는 것은, 酸 과 알칼리의 silk

fibroin에 대한 攻撃樣相의 差異때문이며^{7,20)}, NaOH의 경우, 0.1% 이하의 低濃度에서는 分子鎖의 末端을 切斷하기 때문에, 分子鎖를 random하게 切斷하는 HCl에 비하여, 強度 와 伸도가 큰것으로 생각되며, 그이상의 濃度에서는 NaOH도 역시 分子鎖를 random하게 切斷하게 되어, 引張強度 및 伸도가 急激하게 減少하며, 오히려, HCl의 경우보다 더욱 그값이 적어지는 것으로 생각된다. 이러한상은 Fig. 1의 아미노基 含量 變化 舉動과 잘 一致한다.

2) 處理時間 變化

80°C에서 HCl, NaOH 水溶液 처리시 時間變化에 따른 引張強度 와 伸度の 變化를 Fig. 8에 나타내었다.

NaOH의 경우, HCl의 경우보다 引張強度 및 伸도가 낮으며, 그減少現象도 急激하다. 이것은 NaOH가 HCl에 비해 silk fibroin내로의 浸透, 擴散하는 速度가 빠르고, 非結晶領域에의 accessibility가 크기때문에, 加水分解 速度가 빨라 이러한 舉動을 나타낸다고 생각되며, Fig. 2의 處理時間 變化에 따른 아미노基의 定量的 變化와 잘 一致한다.

3) 溫度變化

Fig. 9는 溫度變化에 따른 引張強度 및 伸度の 變化를 나타내었다.

溫度가 增加함에 따라, 強度 및 伸度は 減少하고 있으며, NaOH의 경우 그減少現象도 急激하다. 이는 溫度增加와 더불어 silk fibroin 分子鎖의 熱運動이 활발해지고, HCl 및 NaOH의 활성이 증가 되어 纖維내로의 浸透가 용이해져 polypeptide 結合의 加水分解가 촉진되어 分子鎖의 切斷이 많아지기 때문이다. 그리고 NaOH의 加水分解能이 HCl보다 크기 때문에 그減少舉動이 急激하다고 생각된다. 이는 Fig. 3의 溫度變化에 의한 末端 아미노基의 含量變化와 잘 一致한다.

IV. 結 論

silk fibroin을 沸騰水, 鹽酸 및 水酸化나트륨으로 여러가지 條件을 달리하여 處理하여, 그加水分解 정도를 末端 아미노基의 定量的 變化로써 測定하였으며, 부수적으로 減量率, 引張強度 및 伸度の 變化도 檢討하였다.

處理濃度, 溫度 및 時間이 增加함에 따라 NaOH로 處理한 경우가 HCl로 處理한 경우보다 末端 아미노基의 量이 많았으며, 이는 減量率의 變化舉動, 引張強度 및 伸度の 低下現象과 잘 一致하였다. 즉 減量率이 增加할수록, 引張強度 및 伸도가 低下할수록 末端 아미노基의 量은 增加하였다.

沸騰水는 silk fibroin을 다소 加水分解시켰으나 그 程度는 微弱하였다.

參 考 文 獻

- 1) 北條舒正: 續絹糸의 構造, 信州大學纖維學部, 10, (1980)
- 2) 皆川基: 絹의 科學, 關西衣生活研究會, 457-467, (1981)
- 3) 尹基鍾, 高錫元: 絹纖維에 Disulfide 基의 導入, 韓國纖維工學會誌, 18(4), 20-30, (1981)
- 4) 馬錫一, 金信雄: Vinyl 單量體에 의한 絹의 Graft 重合, 韓國纖維工學會誌, 15(1), 40-47, (1978)
- 5) 盧鳴翼, 元永武, 朴信雄, 馬錫一: Polyalanine의 Graft에 의한 絹織物의 高級化에 관한 研究, 韓國纖維工學會誌, 14(4), 1-6, (1977)
- 6) 皆川基: 絹의 科學, 關西衣生活研究會, 476-497 (1981)
- 7) Asquith, Chemistry of Natural Protein Fibers, Plenum Press, 60-71, (1977)
- 8) Peters R.H., Textile Chemistry, Elsevier Publishing Co., 311-312, (1963)
- 9) 松村正明, 鹽崎英樹: エトキンエチルメタクリレートによる絹のグラフト加工, 纖維加工, 36, 82-86, (1984)
- 10) 塚田益裕, 石黒善夫: 메타아크리아미드클라프트加工絹의 構造特性, 日蠶雜, 53(2), 121-126, (1984)
- 11) 平林 潔, 鈴木孝雄, 石川 博: 絹의 鹽縮, 纖維誌(日)30, 136-141(1974)
- 12) 崔炳熙, 李良厚: 絹織物 Wash and Wear 加工研究, 韓蠶誌, 23(1), 47-55(1981)
- 13) 南重熙, 卓泰文: 絹織物의 樹脂加工에 관한 研究, 韓蠶誌, 27(2), 28-39(1985)
- 14) Panda G., Pati N.C., Nayak P.L., Grafting Vinyl Monomers onto Silk Fibers., Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Silk Using Hydrogen Peroxide-Thiourea Redox System, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 775-784, (1981)
- 15) Pradhan A.K., Panda, G., Pati N.C., Nayak P.L., Grafting Vinyl Monomers onto Silk Fibers. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Silk Using Peroxydiphosphate-Ascorbic Acid Redox System, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 3511-3514(1981)
- 16) Mishra M.K., Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate(MMA) onto Silk Using Potassium Peroxydiphosphate-Cystein(PP-Cys) Redox System, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2403-2408, (1982)
- 17) 安慶祚, 河完植: 絹피브로인의 아크릴아미드에 의한 陰이온 그래프트重合에 관한 研究, 韓國纖維工學會誌, 23, 96-110, (1986)
- 18) Knott J., Grandmaire M., Thflen J., Determination of the ($\alpha+\epsilon$) Amino Group content of Wool by Reaction with Ninhydrin., *J. Text. Inst.*, 72, 19-25(1981)
- 19) 鄭英進, Methylamine이 羊毛纖維에 미치는 영향 釜山大學校大學院 碩士學位論文 (1985)
- 20) Lucas F., Shaw J.T.B., Smith S.G., Advanced Protein Chemistry, 13, 177-180 (1958)
- 21) Lucas F., Shaw J.T.B., Smith S.G., *ibid*, 233, (1958)