

絹纖維에 對한 메타크릴아미드의 處理效果 III. 메타크릴아미드의 重合舉動

辛奉燮 · 南重熙*

尙州産業大學, *서울大學校 農業生命科學大學

Effects of Methacrylamide Treatment on Silk Fibers III. Polymerization Behavior of Methacrylamide

Bong-Seop Shin and Joong-Hee Nahm*

*Sangju National Polytechnic University, Sangju, Korea
College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon, Korea

Abstract

Many studies have been carried out on the graft finishing in order to improve the quality of silk fiber. Various vinyl monomers, for instance, styrene, methylmethacrylate, 2-hydroxyethylmethacrylate and methacrylamide, have been used practically up to date. Among these monomers, methacrylamide has been applied as the most favourable monomer onto silk fibers in recent years. The polymerization mechanism about styrene- and methylmethacrylate-grafted silk fiber has been studied by many researchers. They proposed that free radicals were formed and vinyl monomers were polymerized in silk fibroin by graft polymerization mechanism, while active sites were varied by the types of monomer and initiator as well as by the reaction condition. In general, there is another opinion that monomers are polymerized and impregnated in the internal side of the fiber by homopolymerization, which has not been proved experimentally yet. More than 10 years have been passed since methacrylamide was applied on the silk fiber, and at the present time most finishings are being achieved by methacrylamide. However, no attention has been paid to the polymerization mechanism of the methacrylamide-treated silk fiber yet. In this paper, the treatments of methacrylamide on silk fibers were studied in aqueous solution using potassium persulfate as an initiator. The polymerization mechanism of the methacrylamide-treated silk fibers was investigated and analyzed on the basis of the results of infrared spectroscopy, amino acid analysis and scanning electron microscopy. From the results of these instrumental analyses, it can be suggested that polymerization mechanism about the methacrylamide-treated silk fibers is not performed by graft polymerization which has been accepted generally in styrene and methylmethacrylate-grafted silk fibers. The different mechanism is supposed to be due to the difference in monomer types, initiator types and treatment conditions.

Keywords : Silk fiber, methacrylamide, polymerization mechanism, graft finishing.

緒 論

絹纖維는 衣類用纖維로서 官能 品位的 性能(handle, drape性, 色彩, 光澤 等)과 保健 衛生的 性能(保溫性,

吸濕性, 帶電性 等)이 優秀하여 옛부터 高級 衣類用 纖維로서 많은 사람들로부터 인정받아 왔으나, 實用 機械的 性能(W&W性, 防주름性, 耐摩擦性, 染色堅牢度 等)이 떨어지는 것으로 알려져 있다(加藤, 1987). 따

라서 絹의 이러한 長點을 그대로 維持하면서 黃變防止 및 防蛀性 등을 目標로 하여 graft 加工에 의한 絹의 缺點改善에 대한 研究가 많이 行하여져 왔다. 이러한 絹의 graft 加工은 實用的 性能을 改善하기 위한 目的으로 연구되었으나, 현재에는 絹의 增量에 目標를 맞추고 있다. 따라서 絹의 化學加工에서 處理劑의 比率이 수퍼센트 이내인데 반하여 絹의 graft 加工에서는 수십퍼센트 이상으로 處理되고 있는 事實이다. 현재 絹의 graft 加工에 사용되고 있는 vinyl monomer로는 methacrylamide(MAA)가 많이 사용되고 있는데 MAA에 의한 graft 加工絹은 絹의 長點을 損傷시키는 정도가 다른 monomer에 비하여 적으면서도 高率의 加工을 行할 수 있으므로 絹의 增量加工에 많이 사용되고 있지만 아직 이에 대한 反應 mechanism의 研究는 거의 없는 事實이다. 이러한 MAA에 의한 絹纖維의 反應이 纖維內에서 三次元的 網狀構造를 形成하여 빠져 나오지 못하는 것인지, graft 反應에 의하여 化學적으로 結合되는 것인지에 대해서도 명확하게 究明이 되지 않고 있다.

이러한 觀點에서 反應開始劑로 potassium persulfate를 사용하여 絹纖維에 MAA를 處理하였을 때의 反應 mechanism을 究明하기 위하여, 熱分析, IR spectrum, 아미노산 分析, 電子顯微鏡觀察 등의 一連의 機器分析을 行한 바, 熱分析에 의하여 얻어진 結果는 前報(辛·南, 1992)에서 보고한 바 있으므로, IR spectrum, 아미노산 分析, 電子顯微鏡觀察 등의 機器分析에서 얻은 結果를 報告하고, 이상의 一連의 結果를 綜合하여 考察하고자 한다.

材料 및 方法

1) 使用한 絹 fibroin 纖維와 試藥, 生絲의 精練方法, MAA에 의한 絹纖維 加工方法은 前報(辛·南, 1991)에서와 同一하다.

2) 機器分析에 사용한 試料의 調製方法

機器分析에 사용한 試料는 monomer 濃度만을 달리하고, potassium persulfate 1% owf, 浴比 1:20, 反應溫度는 90°C에서 60분간 shaking하면서 反應시켰다. 處理浴의 pH는 0.2 M acetic acid와 0.2 M sodium acetate로 만든 buffer solution을 사용하였으며 反應前의 pH는 3.75이었다. 處理 후에는 sodium hydrosulfite 5% owf, marseilles soap 5 g/l 溶液으로 浴比 1:50, 90°C에서 30분간 shaking하여 未反應 homopolymer를 除去하였다.

이렇게 하여 무게증가율이 0, 10.6, 25.7, 40.4, 76.3,

95.1, 109.5%의 加工絹纖維를 準備하였다.

MAA polymer는 加工絹纖維를 6 N HCl로 110°C, 20시간 진공 하에서 加水分解하여 絹 fibroin의 部分을 완전히 分解하여 제거한 후 충분히 수세·건조하여 準備하였다. 이때 不溶解殘渣는 纖維形態를 유지하고 있었으며, 加水分解 前後의 무게를 측정하여 絹 fibroin에 해당되는 部分은 완전히 分解되고 MAA polymer만 남아 있는 것을 확인하였다.

3) Infrared(IR) spectroscopy

IR spectroscopy의 試料는 가위로 가능한 한 짧게 자르고, agate mortar로 powder 狀이 되게 충분히 粉碎하고 試料의 100~200배량의 potassium bromide를 섞어 均等하게 混合한 후, 眞空狀態에서 油壓 press로 壓搾하여 투명한 disk를 만들어, Perkin-Elmer 1320 IR spectrometer를 이용하여 4000~600 cm^{-1} 의 범위에서 관찰하였다.

4) 아미노산 分析

Test tube에 試料를 絹 fibroin 纖維部分에 해당되는 양으로 30 mg, 6 N HCl 10 ml/을 넣어 진공하에서 밀봉한 후, 110°C, 20시간 加水分解처리하였다. 그 후 rotary evaporator를 사용하여 減壓下에서 evaporation하고, 다시 0.01 N HCl 10 ml/로 3회 evaporation한 후, 0.01 N NaOH 10 ml/로 4시간 처리하고, 0.1 N HCl 10 ml/를 가하여 전체 20 ml/가 되게 하였

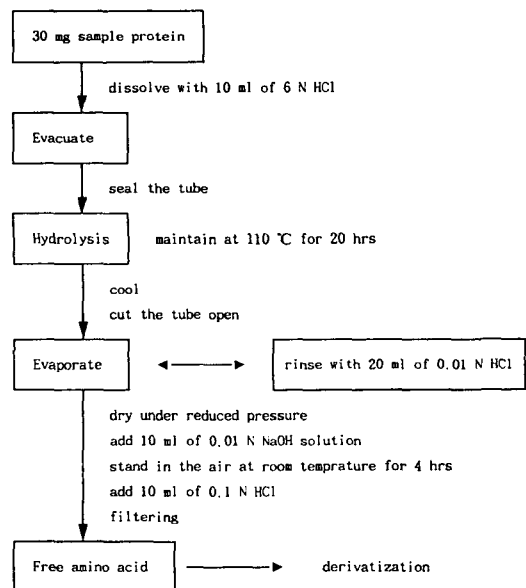


Fig. 1. Hydrolysis procedure by hydrochloric acid.

관찰되고, $-\text{CH}_2-$ 의 asymmetric bending 및 scissoring에 해당하는 band가 1485 cm^{-1} 에서 관찰된다.

(c)의 graft 加工絹纖維의 spectrum에는 그 強度에 는 약간의 차이가 있지만 絹 fibroin과 MAA polymer의 特性 peak이 모두 나타나며, 그 이외의 뚜렷한 peak의 重複이나 새로운 특이한 peak은 찾을 수 없다.

IR spectrum에 의한 graft 加工絹의 構造分析은 榎本·鈴木(1963)이 放射線에 의한 MMA graft 加工 絹에 대한 分析에서, MMA polymer와 glycine-이 混合物의 IR spectrum과, MMA가 graft되어 있다고 생각되는 殘渣의 IR spectrum과의 比較에서 glycine이 graft에 관여하는 것으로 推定하고 있다. 그러나 이미 아미노산 分析에서 glycine이 graft에 관여하며, graft 加工絹纖維를 加水分解한 殘渣의 末端에는 glycine이 있음을 전제로 하여, glycine과 放射線照射로 重合한 PMMA를 혼합한 시료의 spectrum을 加水分解한 殘渣의 spectrum과 比較分析한 것이므로, 本 實驗에 사용한 MAA 加工絹纖維가 이와 동일한 重合 mechanism으로 反應하는 것이 아니라면 이러한 比較分析으로는 結合位置를 해석할 수 없다고 생각된다.

本 實驗結果에서 MAA가 결합되어 있다고 생각되는 MAA 加工絹纖維로부터 絹 fibroin을 加水分解시켜 제거한 殘渣의 IR spectrum에는 892 cm^{-1} , 1036 cm^{-1} 및 1334 cm^{-1} 의 흡수 peak이 관찰되지 않았으며, 대부분의 peak이 榎本·鈴木(1963)의 spectrum과 일치하지만 MAA 加工絹纖維의 spectrum에도 이들 특정 peak은 관찰되지 않는 점으로 미루어 볼 때, 사용 monomer의 차이 내지는 開始方法의 차이로 인하여 反應 mechanism이 다른 것으로 생각된다.

宋 등(1966)은 MAA graft 加工絹의 IR spectrum에서 $\nu\text{ N-H}$ (3400 cm^{-1}) 및 amide III absorption(1256 cm^{-1})의 intensity가 감소한 점으로부터 graft polymer의 존재를 확인하고 grafting의 위치를 絹 fibroin 内の secondary amide라고 推定하였으나, MAA 加工絹의 amide 基는 絹 fibroin의 amide 基와는 IR spectrum의 吸收에 있어서 차이가 나는 것은 당연하며, 특히 3400 cm^{-1} 부근의 吸收 peak은 broad하며 水分에 의해 peak의 強度가 영향받기 쉬운 영역으로 精確한 定量分析은 할 수 없는 것으로 생각되므로, $\nu\text{ N-H}$ 및 amide III band의 吸收強度의 차이로 結合位置를 推定하는 것은 근본적으로 문제가 있다고 생각된다.

Arai 등(1968)은 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{LiBr}$ system으로 處理한 MMA graft 加工絹絲를 6 N HCl로 24시간, 115°C 處理하여 분리한 graft polymer의 IR spectrum 관찰

로부터 methionine이 graft site일 것으로 推定하였고, 絹纖維內에서 PMMA는 stereoregularity를 갖는 isotactic-rich 構造를 형성하는 것으로 報告하였다. Fibroin의 methionine이 graft site일 것으로 推定한 Arai 등의 報告는 羊毛의 methionine이 開始劑와 강하게 反應한다는 결과로 推定한 것으로, 絹 fibroin에는 그 含量이 微量($0.04\sim 0.1\%$)이며 本 實驗에서는 C-S-C의 吸收 peak에 해당되는 715 cm^{-1} 부근의 吸收가 나타나지 않았으므로, 開始劑와 monomer가 다른 Arai 등의 試料와는 그 反應 mechanism이 다른 것으로 생각되며, 本 實驗에서 反應에 관여하는 주된 아미노산은 methionine이 아닐 것으로 생각된다.

今丸 등(1970)은 紫外線照射에 의한 styrene graft 加工絹絲에 대한 보고에서 styrene은 絹에 graft되어 特定 peak의 消滅, 또는 強度의 차이를 나타낸다고 하였으며, 紫外線에 의한 MMA graft 加工絹絲에 대한 보고(今丸 등, 1972)에서도 polymethylmethacrylate (PMMA)는 絹纖維에 단지 표면상 부착하고 있는 것이 아니라, 構造적으로 化學反應하고 있는 것으로 推定하고 있다. 이러한 今丸 등의 보고는 polystyrene(PSt)과 PMMA를 만들어 blend한 試料의 IR spectrum을 比較하여 特定 peak의 有無와 強度의 차이로 化學反應을 推定하였는데, 이렇게 만든 PSt와 PMMA는 graft 加工되어 纖維 속에 존재하는 PSt와 PMMA와는 分子量 및 構造, 또 絹纖維와의 結合狀態가 동일하다고 할 수 없으며, 여기서도 開始方法과 monomer가 本 實驗과는 다르므로 그 反應 mechanism이 다를 것으로 생각된다.

한편 趙·安(1976)은 cerium 鹽을 觸媒로 사용한 acrylamide graft 加工絹纖維를 NaOH 水溶液을 사용하여 加水分解시키고 이를 IR spectroscopy로 관찰한 研究를 하였는데, graft에 의한 特定 peak는 分析되지 않았다고 하였다. 長峰 八田(1980)은 MAA graft 加工絹의 定性定量分析에 대한 보고에서 IR spectrum의 관찰로부터 MAA graft 加工絹絲의 定性分析方法을 제시하고 있는데, 단지 이 보고는 加工 絲로부터 絹 fibroin을 분리한 殘渣에는 $1300\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 2本の peak이 검출되지만, MAA에서는 1本만이 관측되어 이 결과를 絹纖維製品에 대한 graft 加工의 有無를 판정하는데 사용할 수 있다고 하였다. 本 實驗에서도 1200 cm^{-1} 부근에 1개의 큰 吸收 peak이 관찰되어 MAA 加工絹의 IR spectrum의 特性이라고 생각된다.

加藤(1986)은 PEGDMA-9의 IR spectrum의 관찰에서 特定 peak의 有無 및 增加, 減少를 확인하여 纖維內 또는 纖維表面에 PEGDMA-9이 重合하고 있는

것을 알 수 있었으나 그 重合部位까지는 推定할 수 없었다고 하였다. Lee 등(1987)은 MAA graft 重合 絹을 FT-IR spectrometer로 관찰하여 MAA와 絹纖維 사이에 bond가 형성되는 것으로 推定하였으나 bond의 형성부위에 대해서는 考察하지 않았다.

이상의 研究를 종합하여 보면 단지 特定 peak의 有無와 強度의 차이에 의해 化學的인 結合을 推定하고 있으며, 特定 peak이 나타나는 化學結合位置도 제시하지 못하였고, graft되는 polymer가 絹 fibroin과 化學的으로 結合하였다는 충분한 證據는 제시하지 못하고 있다.

즉, 絹 fibroin은 여러종류의 아미노산으로 이루어진 構造的으로 복잡한 물질이며, 그 吸收 peak 또한 많고 복잡하며, 여러 가지의 요인에 의하여 peak이 重疊, 吸收, 消滅 또는 shift되기 쉬우며, 또한 MAA의 構造를 絹 fibroin과 비교할 때에 특이한 分子構造를 갖는 것이 없어 絹 fibroin의 peak와 서로 重疊되거나, IR spectrum에서 peak의 shift로 인하여 精確한 構造를 解析하는 것은 곤란하다고 생각된다. 따라서 IR spectrum의 比較分析만으로는 反應 mechanism의 解析에 결정적인 단서를 제공하기가 어렵다고 생각된다.

2) 아미노산 分析

Vinyl monomer에 의한 絹의 改質은 단지 纖維内部 重合에 의한다고 보다는 substrate인 纖維에 graft

反應에 의해 化學的으로 結合된다는 graft 說이 지배적이다. 本 實驗에서는 絹 fibroin에 MAA가 graft되는지의 與否를, 또 graft된다면 어느 아미노산이 graft에 關係하는지를 알아볼 목적으로 아미노산 分析裝置를 사용하여 검토하였으며, 우선 未處理된 絹 fibroin의 아미노산 分析을 행하고, 이미 보고되어 있는 既存 成績과 比較檢討하였다(表 1).

表 1에 제시된 fibroin의 아미노산의 組成比率은 시료의 調製方法에 서로 차이가 있음에도 불구하고 분석자의 data사이에는 큰 차이가 없고, 本 實驗에서 分析한 아미노산 組成도 다른 분석값과 비교할 때 有意性있는 차이는 없는 것으로 나타났다. 다만 각각의 分析者에 따라 아미노산 組成에 약간의 차이가 있는 것은 선택한 試料의 차이, 試料準備過程의 차이(精練方法, 加水分解方法 등), 分析方法의 차이에 따른 것으로, 크게 차이가 나는 것은 없다고 할 수 있다.

絹 fibroin의 아미노산 分析法에 대한 豫備實驗에 문제가 없는 것을 확인하고, 未加工絹 fibroin과 MAA 加工處理한 fibroin과의 아미노산 組成에 차이가 있는가를 확인하고자 무계증가율이 다른 시료(control, 40.4%, 76.3%)를 分析하였다.

表 2에서 보는 바와 같이 加工處理의 有無와 무계증가율의 다소에 관계없이 아미노산 組成에는 有意差를 인정할 수 없었다.

Vinyl monomer에 의한 graft 加工絹의 grafting site로는 tyrosine, serine, methionine, glycine, ala-

Table 1. Comparison of amino acid composition of silk fibroin analysed with those of other investigators (unit: mole percents)

Amino acid	MAA-O*	Kirimura (1962)	Lucas (1960)	Shiozaki (1969)	Sasaki (1973)	Yamata (1976)	Shimura (1979)
Glycine	45.79	45.98	43.7	46.22	42.2	44.82	42.9
Alanine	28.92	29.33	28.8	30.53	29.6	29.47	30.0
Serine	11.05	11.27	11.9	10.60	8.95	10.81	12.2
Tyrosine	5.08	5.25	5.1	5.06	4.26	5.02	4.8
Valine	2.31	2.06	2.2	1.80	2.10	2.22	2.5
Aspartic acid	1.71	1.15	1.3	1.39	1.69	1.85	1.9
Glutamic acid	1.14	0.94	1.0	0.96	1.19	1.24	1.4
Threonine	0.82	0.82	0.9	1.18	0.57	1.05	0.9
Phenylalanine	0.68	0.59	0.61	0.58	0.60	0.68	0.7
Arginine	0.65	0.56	0.71	0.42	0.62	0.75	0.6
Leucine	0.50	0.43	0.51	0.37	0.45	0.53	0.6
Lysine	0.29	0.27	0.31	0.14	0.29	0.29	0.4
Proline	0.23	0.42	0.31	0.8	—	0.43	0.5
Histidine	0.12	0.15	0.16	0.08	0.15	0.21	0.2
Methionine	0.04	0.10	—	0.07	—	0.09	0.1
Cystine	—	0.07	—	—	—	0.13	0.03

*MAA-0 indicates the silk fibroin sample

Table 2. Effect of add-on % on the amino acid composition of MAA treated silk fiber
(unit : mole percents)

Amino acid	Add-on		
	Non-treated	40.42%	76.26%
Glycine	45.79	45.78	46.53
Alanine	28.92	28.92	28.35
Serine	11.05	11.02	11.26
Tyrosine	5.08	5.11	5.16
Valine	2.31	2.29	2.30
Aspartic acid	1.71	1.59	1.70
Glutamic acid	1.14	1.17	1.15
Threonine	0.82	0.90	0.57
Phenylalanine	0.68	0.70	0.68
Arginine	0.67	0.65	0.48
Isoleucine	0.65	0.61	0.63
Leucine	0.50	0.54	0.51
Lysine	0.29	0.28	0.30
Proline	0.23	0.27	0.22
Histidine	0.12	0.12	0.12
Methionine	0.04	0.05	0.04

*Data are expressed as mole percents.

nine 및 basic amino acid인 lysine, histidine, arginine 등이 알려져 있다(Burke and Nicholls, 1968; 今丸 등, 1970; 小嶋 등, 1972; 生稻 船野, 1976).

이들 아미노산 중 어느 것도 MAA 加工處理에 따른 amino acid 含量에 있어서 有意性 있는 차이를 인정할 수 없으므로, 絹 fibroin의 特定 아미노산이 radical 重合에 의해 MAA와 graft 重合에 의해 共有結合하고 있다고 단정할 수 있는 결과는 얻지 못하였다. 같은 蛋白質纖維이지만 아미노산 組成이 다른 羊毛을 persulfate 鹽으로 高溫處理하는 경우에는 tryptophan, tyrosine, cysteine이 grafting site로서 작용한다는 보고(Burke and Nicholls, 1968)가 있으며, 또 histidine, proline, methionine 殘基도 酸化反應에 관여하는 것으로 보고(Needles, 1965)되어 있으나, 羊毛은 絹과는 아미노산 組成 뿐만 아니라 構造的으로도 다르며, 그 activation energy도 크게 차이가 나는 것으로 보고되어 있으므로(Arai 등, 1971), 羊毛의 grafting mechanism을 絹에 그대로 적용시킬 수는 없다고 생각되어, 絹에 다른 vinyl monomer를 사용하여 加工한 graft 加工絹에 관한 종래의 研究와 관련하여 檢討하기로 한다.

Graft 加工絹에 대하여 아미노산 分析을 통한 重合 mechanism에 대한 연구로는 1963년 榎本·鈴木이 glycine, alanine, tyrosine, serine, tryptophan 등 5

종류의 아미노산 含量을 微生物定量法으로 조사하여, 다른 아미노산의 含量은 변하지 않았으나 glycine의 含量이 graft率의 증가에 따라 감소한 점으로부터, 放射線에 의한 MMA graft 加工絹의 結合部位는 glycine의 -炭素이며, alanine, tyrosine, serine, tryptophan에는 graft되지 않는다고 하였다.

Glycine에서 graft가 일어나는 이유로 fibroin 分子 중 glycine에 放射線이 照射되면 glycine의 α-炭素에 결합하고 있는 水素를 離脱시키고 遊離 radical을 형성하여 이 곳에 MMA가 附加하여 重合을 일으키는 것으로 考察하였다. 本 實驗에서는 glycine의 組成變化가 크지 않은 점으로부터 放射線照射에 의한 MMA의 重合 mechanism은 化學開始劑인 potassium persulfate에 의한 MAA의 重合과는 반응 mechanism이 다른 것으로 생각된다.

今丸 등(1970)은 potassium persulfate를 사용하여 紫外線照射에 의한 styrene graft 加工絹絲의 아미노산 分析을 자동아미노산 분석기를 사용하여 행하여, hydroxyl 基를 갖는 tyrosine, serine에서 graft가 일어나는 것으로 推定하였다. Monomer를 달리하여 같은 방법으로 加工한 MMA graft 加工絹絲에 대한 아미노산 分析(今丸 등, 1972)에서도 tyrosine 및 serine에 graft하는 것으로 推定하고 있다. 本 實驗에서는 이들 tyrosine과 serine의 含量도 MAA 加工處理에 따른 변화를 인정할 수 없는데, 今丸 등의 결과와 서로 다르게 나타난 것은 放射線을 사용한 graft 加工法에서와 같이, 紫外線照射에 의한 styrene 및 MMA graft 加工法도 potassium persulfate에 의한 MAA의 重合法과는 서로 다른 重合 mechanism을 가지는 것으로 생각된다.

또한 小嶋 등(1972)은 TBB에 의한 MMA graft 加工絹은 graft率에 따라 溶解性에 차이가 있으며 graft率이 증가할수록 溶解되기 힘들다고 하였으며, 이에 따라 加水分解條件을 달리하여 graft 加工絹에 대해 아미노산 分析을 한 결과 serine의 감소만 뚜렷이 나타났다고 하였을 뿐 다른 結論은 내리지 못하였다.

이와 같이 아미노산 分析을 이용한 重合 mechanism에 대한 연구는 많지 않으며 연구자마다 그 결과도 제각기 다르다. 이것이 重合開始方法의 차이에 따른 것인지, 사용한 monomer의 차이에 따른 것인지는 확정할 수 없으나, 이들은 모두 重合 mechanism을 graft 重合에 의해 絹 fibroin과 vinyl monomer가 결합하는 것으로 推定하였다.

사용한 monomer는 本 實驗과 다르지만 potassium persulfate를 反應開始劑로 사용한 生稻 船野(1976)의

styrene graft 加工絹에 대한 보고에 의하면, tyrosine 및 amino 基가 graft 反應에 크게 관여한다고 하였으므로, 本 實驗 결과와는 다르게 나타났다. 그 원인이 monomer의 차이에 의한 反應 mechanism의 차이 때문인지, 혹은 다른 處理條件의 차이 때문인지는 확실하지는 않으나, MAA는 electron-withdrawing type이고, styrene은 electron-donating type이므로, 그 重合 mechanism이 monomer의 形態가 서로 다르기 때문에 차이가 나는 것으로 생각된다.

本 實驗의 分析에서는 앞서의 연구결과와는 달리 重合이 特定 아미노산에 의한 graft 重合은 아닌 것으로 나타났다. 이는 바로 potassium persulfate를 開始劑로 한 MAA graft 加工絹纖維는 特定 아미노산에서 선택적으로 grafting되는 것이라기 보다는 오히려 纖維內重合에 의해 MAA polymer가 纖維內部에 형성되어 빠져나오지 않는 것으로 推定된다.

3) 電子顯微鏡 觀察

走査電子顯微鏡을 사용하여 MAA graft 加工絹纖維의 表面을 관찰한 결과를 그림 4에 나타내었다.

그림에서 (a)는 未加工絹纖維의 表面을 나타낸 것이며, (b)는 무게증가율이 10.55%, (c)는 무게증가율이 25.71%, (d)는 무게증가율이 40.42%, (e)는 무게증가율이 76.26%, (f)는 무게증가율이 109.49%인 MAA graft 加工絹纖維를 나타내고 있는데, 무게증가율의 증가에 따른 處理試料의 表面構造는 未處理試料의 表面構造와는 다르게 나타났다.

石黑·小野(1980)는 potassium persulfate를 開始劑로 한 styrene graft 加工絹의 SEM 관찰로부터 graft率이 높은 경우(40°C 이상)에도 纖維表面에 polymer의 析出은 인정되지 않는다고 하였으며, 또한 石黑(1981)는 fibril 間隙에는 充填하지 않으며, fibril 內部에 充填하여 graft率이 높으면 fibril의 直徑이 커져서 纖維斷面積이 커진다고 하였다.

本 實驗의 관찰에서는 낮은 무게증가율(10.6%)의 加工絹纖維表面에는 polymer의 析出을 인정할 수 없었으나, 이보다 높은 무게증가율의 시료에서는 肉眼에 의한 polymer의 析出現象이 纖維軸方向으로 줄무늬가 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

이러한 顯微鏡 觀察結果는 石黑(1981)가 styrene의 graft 重合에서 試料部位와 관계없이 試料表面에 均一하게 分布하고, polymer가 充填하더라도 polymer의 析出이 인정되지 않는다는 보고와는 일치하지 않는다. 한편, 纖維의 直徑은 무게증가율의 증가에 따라 증가하였는데 이러한 결과는 styrene 加工絹의 경우(石黑, 1981)와 일치하는 경향이었다.

한편, 塚田 등(1984)은 같은 styrene 加工絹에서 graft率 55%에서는 纖維表面에 styrene polymer로 推定되는 析出物을 확인하고 이러한 현상은 絹 fibroin에 styrene이 反應하여 제 1단계로 纖維內에서 graft가 일어나고 그 이상 graft가 일어나면 絹 fibroin 纖維表面에 styrene polymer가 積層하는 것으로 보았으며, 塚田 石黑(1984)는 MAA 加工絹에 있어서도 加工率이 12.7% 정도에서는 試料의 表面이 平滑하여 加工의 영향을 찾아볼 수 없으나, 45% 이상이 되면 試料의 表面에 MAA polymer로 推定되는 附着物이 많이 나타난다고 하였다. 또한 HEMA 加工絹에 있어서도 加工率 30% 정도에서는 表面에 析出物이 보이지 않지만, 加工率이 90%가 되면 표면에 polymer로 인정되는 附着物이 나타난다고 하였다(塚田, 1984). Styrene과 n-butylmethacrylate에 의한 複合加工絹絲에도 加工率이 높으면, 纖維表面으로 polymer로 推定되는 附着物이 나타난다고 하였다(山口 등, 1985).

本 實驗에서의 관찰결과와 종래의 보고 등으로 미루어 보면, graft 加工試料의 析出物의 有無는 보고자에 따라서 그 견해가 다른데, 이러한 현상은 사용한 monomer의 차이와 graft 加工處理條件의 차이로 나타나는 것으로 推定되며, 本 實驗에서는 무게증가율이 낮은 경우(10.6%)에는 MAA polymer가 纖維內部에서 重合하여 纖維表面으로 析出되지 않으나, 무게증가율이 증가하면 대부분의 MAA polymer는 纖維內에 존재하며 일부가 纖維表面으로 析出하는 것으로 생각된다.

한편 MAA 加工絹纖維의 무게증가율과 纖維直徑과의 관계를 볼 때, 무게증가율이 증가함에 따라 纖維의 直徑이 점차 증가해가는 것을 관찰할 수 있다. 이는 絹纖維가 水溶液에 충분히 膨潤되어 纖維內部에 高率의 重合이 이루어지는 것으로 推定된다.

摘 要

反應開始劑로 potassium persulfate를 사용한 MAA 加工絹纖維에 대하여 熱分析, IR spectrum, 아미노산 분석, 電子顯微鏡 등의 機器分析을 통하여 反應 mechanism에 대하여 究明하고자 하였다.

IR spectroscopy 分析에서 加工絹纖維의 peak은 未加工絹纖維와 MAA polymer의 peak을 모두 가지고 있으며, 특이한 peak의 변화는 관찰할 수 없었다. 아미노산 分析에서는 vinyl monomer가 graft된다는 종래의 특정 아미노산의 含量에 있어서, 加工率의 증가에 따른 변화를 관찰할 수 없었으며, MAA 加工絹纖維의 重合 mechanism은 styrene 및 MMA의

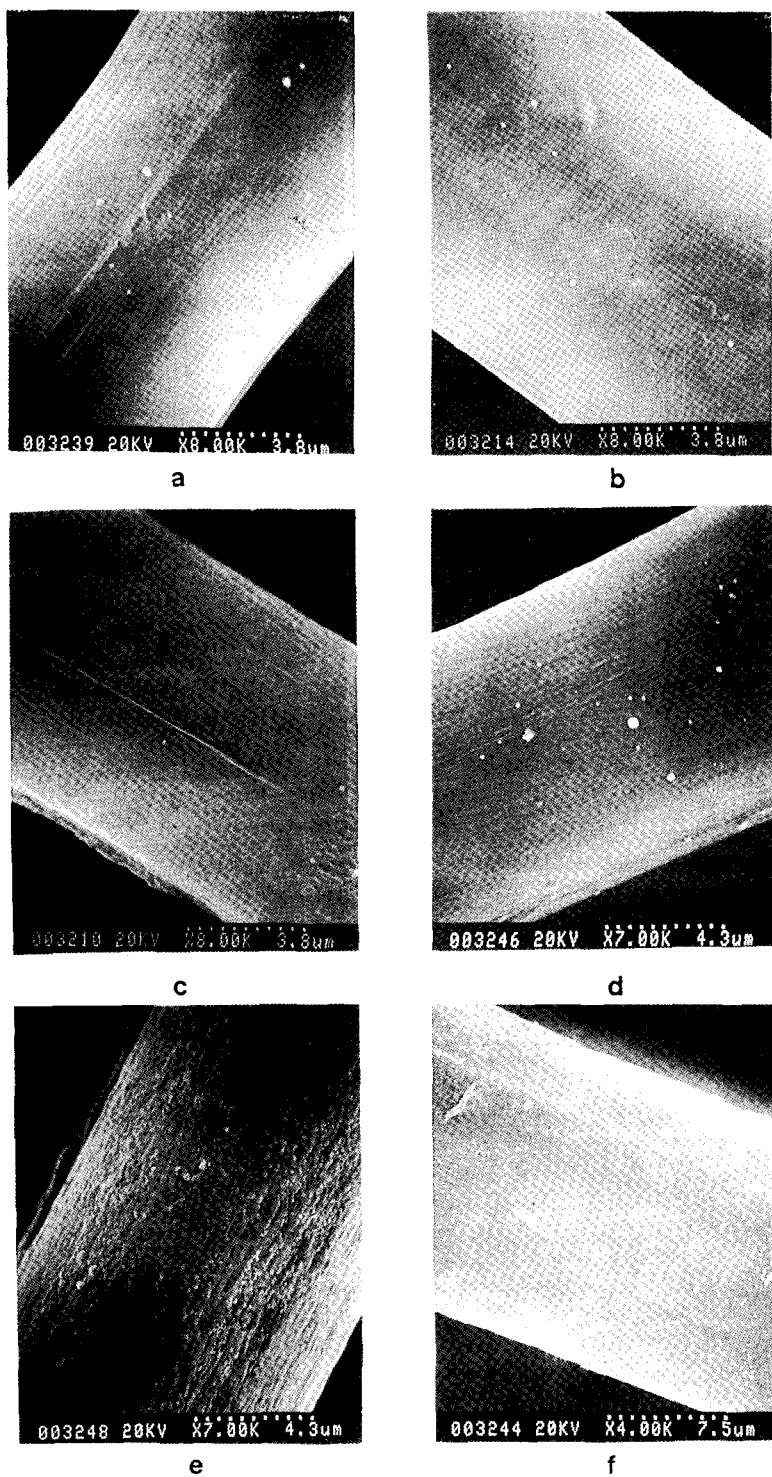


Fig. 4. Scanning electron microscopic features of the surface of the MAA treated silk fibers in various ratios of add-on. (a) Non-treated. (b) 10.6%. (c) 25.7%. (d) 40.4%. (e) 76.3%. (f) 109.5%.

graft 加工에서와는 일치하지 않는 것으로 나타났는데, 이는 monomer, 開始劑, 反應條件에 따라 反應에 參與하는 아미노산이 다른 것으로 推定된다. SEM 觀察에서는 加工率에 낮은 경우의 纖維表面은 未加工 絹纖維의 表面과 그 차이를 인정할 수 없었으나, 加工率에 증가함에 따라 纖維表面에 纖維軸方向으로 줄무늬가 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

이상의 관찰과 앞서 발표한 열분석 결과를 종합하면, potassium persulfate를 反應開始劑로한 MAA 加工絹의 重合機構에 대해서는 DSC나 IR spectroscopy에 의한 관찰로는 重合機構를 定性定量的으로 分析하기는 힘든 것으로 나타났으며, 아미노산 分析 結果로부터 이미 styrene이나 MMA 加工絹의 grafting site로 알려져 있는 Gly, Ala, Ser, Tyr, Thr, Met 및 염기성 아미노산 등의 특정 아미노산에 선택적으로 graft되는 경향을 인정할 수 없으므로 이는 graft 重合에 의해 결합되는 것이라기보다 단지 纖維内部重合에 의해 polymer가 纖維内部에 형성되는 것으로 推定된다. 顯微鏡觀察에서도 polymer는 주로 纖維内部에 형성되며, 무게증가율이 큰 경우에는 纖維의 表面에 MAA에 의한 특징적인 줄무늬의 형성을 관찰할 수 있었다.

引用 文 獻

- Arai K., M. Negishi and T. Okabe (1968) Infrared spectroscopy of graft polymers separated from graft copolymers of wool and silk with methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* **12** : 2585~2596.
- K. Arai K., M. Negishi, S. Komine and K. Takeda (1971) Graft copolymerization onto wool fibers by free radical initiators. *Appl. Polym. Symp.* **18** : 545~557.
- Burke M and C. H. Nicholls (1968) Formation of free radicals in chemically modified wools by persulfate treatment., *Text. Res. J.* **38** : 891~896.
- 趙義煥 · 安光德 (1976) 단백질에 대한 그라프트 공중합 (제 1보). Cerium(IV) 이온에 의한 비닐단위체의 견섬유에 대한 그라프트 공중합. *대한화학회지* **20**(4) : 299~308.
- 榎本睦 · 鈴木直雄 (1963) 絹へのグラフト重合に関する研究. (II) 放射線グラフト重合に關與するアミノ酸. *蠶絲研究* **47** : 104~109.
- 生稻雄成 · 般若野子 (1976) 乳化法による絹纖維의 스티렌 그래프트重合について. *日蠶雜* **45**(3) : 205~210.
- 今丸澤 · 渡邊忠雄 · 阿久根子 (1970) 絹纖維의 그래프트重合に関する研究. (II) 紫外線照射による絹纖維의 스티렌 그래프트重合. *日蠶雜* **39**(4) : 248~252.
- 今丸澤 · 渡邊忠雄 · 阿久根子 (1972) 絹纖維의 그래프트重合に関する研究. 紫外線照射による絹纖維의 메틸 메타크릴레트 그래프트重合. *日蠶雜* **41**(3) : 197~201.
- 石黒善夫 · 小野三枝子 (1980) 스티렌 그래프트重合絹纖維内部における 그래프트 폴리마의 分布. *日蠶雜* **49**(5) : 414~421.
- 石黒善夫 (1981) 스티렌 그래프트重合絹絲における 그래프트 폴리마의 充填部位. *日蠶雜* **50**(6) : 490~494.
- 加藤 弘 (1986) 폴리 에틸렌 그리콜 지(메타) 아크릴레트による絹織物의 加工. *日蠶雜* **55**(3) : 235~242.
- 加藤 弘 (1987) 絹纖維의 加工技術とその應用. (株) 纖維研究社, 東京 pp185~235.
- 桐村二郎 (1962) 微生物定量法による絹絲蛋白質의 아미노酸組成と化學構造に關する研究. *蠶絲試驗場報告* **17**(4) : 447~522.
- 小嶋邦晴 · 鈴木隆雄 · 岩淵 晋 · 尊見二郎 (1972) 트리폴리올론による 메타크릴산 메틸의 絹への 그래프트 共重合. *日本化學會誌* **10** : 1943~1948.
- Lee Y. W., M. R. Massafra, G. M. Colonna (1987) Analysis for identification of methacrylamide graft-polymerized silk. *Korean J. Seric. Sci.* **29**(1) : 64~68.
- 長峰秋夫 · 八田義一 (1980) 메타아크릴아미드による 絹의 그래프트加工とその試驗法. *京染誌* **31**(1) : 14~18.
- Needles H. L. (1965) Persulfate degradation of wool. *Text. Res. J.* **35** : 298~303.
- Sasaki T. and H. Noda (1973) Studies on silk fibroin of *Bombyx mori* directly extracted from the silk gland. I. Molecular weight determination in guanidine hydrochloride or urea solutions. *Biochimica et Biophysica Acta* **310** : 76~90.
- 志村憲助 (1979) フィブロインの生化學. 蛋白質 核酸 酵素 **24**(12) : 1324~1335.
- 辛奉燮 · 南重熙 (1991) 絹纖維에 對한 메타크릴아미드의 處理效果 I. 反應條件에 따른 絹纖維의 무게증가. *韓蠶學誌* **33**(2) : 82~86.
- 辛奉燮 · 南重熙 (1992) 絹纖維에 對한 메타크릴아미드의 處理效果 II. 메타크릴아미드 處理絹의 熱的 舉動에 關하여. *韓蠶學誌* **34**(1) : 49~56.
- 宋泰玉 · 金英德 · 盧益三 (1966) 그라프트重合에 依한 絹織物의 改質에 關한 研究. 國立工業研究所研究報告 **16** : 7~12.
- 塚田益裕 · 石黒善夫 (1984) 메타아크릴아미드 그래프트加工絹의 構造特性. *日蠶雜* **53**(2) : 121~126.
- 塚田益裕 (1984) 2-히드록시에틸 메타크릴레트(hema) 폴리마およびhema加工絹絲의 構造特性. *日蠶雜* **53**(5) : 380~386.
- 塚田益裕 · 小松計一 · 石黒善夫 (1984) 加工絹における 스티렌 폴리마의 分子量分布と充填. *日蠶雜* **53**(5) : 463~464.
- 山田政枝 (1976) 아미노酸自動分析計による絹纖維의 아미노酸定量における酸加水分解條件. *蠶絲研究* **98** : 74~83.
- 山口雪雄 (1985) 熱分解가스크로마토그래피による 絹의 水分率測定法. *蠶絲研究* **133** : 93~100.