

Lithium Bromide 水溶液中에서 延伸된 絹의 構造와 物性

金東建 · 崔震浹* · 小西 孝

京都工藝纖維大學纖維學部, *東亞大學校 農科大學

Structure and Mechanical Properties of Silk Fiber Stretched in Aqueous Solution of LiBr

Dong Keon Kim, Jin Hub Choi* and Takashi Konishi

Kyoto Institute of Technology, Kyoto, Japan.

**College of agriculture, Dong-A University, Pusan, Korea.*

Abstract

The mechanical properties and structure of degummed silk fiber stretched after being treated with 8M LiBr aqueous solution were investigated. The mechanical properties of degummed silk fiber were depended upon the treatment temperature of 8M LiBr aqueous solution. That is, the strength and elongation had a tendency to increase with the temperature, whereas the Young's modulus tended to decrease. The X-ray diffraction pattern showed that the crystalline orientation was disordered by 80°C treatment nevertheless destruction of the crystallites did not occur. The silk fiber could be successfully stretched up 160% under the condition of 8M LiBr aqueous solution at 80* after immersed for 1hr. For the highly stretched sample(160%), the tensile strength and Young's modulus were significantly improved in spite of lower elongation at break. According to the examination of X-ray diffraction pattern and SEM, the orientation tends to be occurred more and more with stretching ratio. From the DSC thermograms, it shows that the thermal decomposition behavior was different between untreated and treated specimen with 8M LiBr aqueous solution. The maximum endothermic peak of thermal decomposition tends to increase to high temperature with the increase of stretching ratio.

Key words : Silk fiber, x-ray diffraction

緒 論

絹은 오래전부터 服地로의 수요가 대부분을 차지하고 있으며 絹特有的 性質을 확보하기 위하여는 加工하지 않은 것이 제일 좋다고 생각되어져 왔다. 그러나 纖維材料의 多目的 高度利用이 제창되어 絹도 服地以外的 용도를 摸索하지 않으면 안되게 되었다. 예를들면, 양복지로서의 最適한 物性이 附與되어져 있는 生絲의 開發, 屑繭絲의 高도이용, 耐熱性 및 耐摩耗性을 가지고 있는 工業材料로서의 絹의 開發등을

생각할 수 있다. 본 연구에서는, 이 가운데서 工業材料로서의 絹의 開發을 目的으로 하여 絹纖維를 加工하는 것에 의해 力學的 性質을 變하게 하는 것이 되지 않을가를 檢討하여 보았다. 絹은 水素結合이 강력하기 때문에 熱可塑性的인 性質을 가지고 있지 않다. 또한, 絹의 熱處理의 경우, 融解點과 熱分解點이 중첩하기 때문에 融解時의 舉動으로부터 物性研究가 불가능하므로 化學處理에 의해 絹의 강력한 水素結合을 절단하여 熱可塑性 高分子와 같이 여러物性이 제어되지 않는가를 檢討하여 보았다. Polyamino

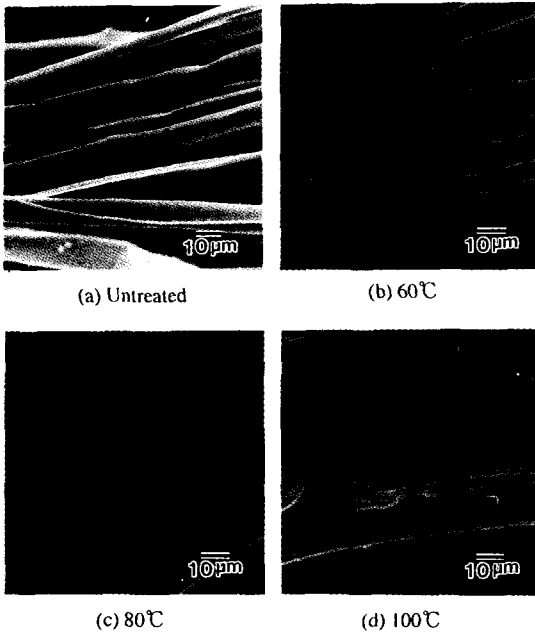


Fig. 1. Scanning electron micrographs of degummed silk fiber treated with 8M LiBr aqueous solution at various temperatures for 1h.

acid 및 단백질의 수소결합遮斷劑로서 염화칼슘 및 Lithium Bromide 등의濃厚中性鹽溶液이 이용되어 지고 있다. 특히, Lithium Bromide 수溶液으로 처리되어진 絹의 연구는 오랜 전부터 많은 연구¹⁻⁷⁾가 있으며, 織物加工에 이용되어지고 있다. 鹽縮을 발생시키지 않는 低濃度의 臭化Lithium 수溶液에 絹을處理하여 伸度の回復과 柔軟性 및 그의 構造變化에 관

하여 報告⁸⁾된 바 있으며 또한, 臭化Lithium處理에 의한 收縮舉動과 内部構造의 變化를 調査한 결과, 絹은 臭化Lithium 수溶液의 作用에 의해 먼저, 結晶構造는 β 형으로부터 α 형으로 轉移하여 결국에는 Randum Coil狀의 分子形態를 나타내어 고무상의 高彈性을 나타낸다고 보고⁹⁾하였다. 그래서 본 실험에서는 絹을 臭化 Lithium 수溶液中에 浸漬處理를 행하여 延伸을 실험해봄과 동시에 그의 構造와 物性에 관하여 檢討하였다.

材料 및 方法

1. 材料

京都工藝纖維大學 纖維學部 附屬農場에서 생산된 家蠶繭으로부터 얻어진 平均織도가 21Denier의 生絲를 材料로 하였다.

2. 精練

精練은 0.5%(W/V)의 마르세이유비누액을 사용하여 각반하면서 80°C에서 40분간 2회 반복한 후, 40°C, 0.05%(W/V) 탄산나트륨수溶液 및 0.1%(W/V)酢酸에 30분간 각각 浸漬하였다. 水洗後, Ether 및 Ethyl alcohol에 洗淨한 다음, 乾燥하였다. 이 때의 精練率은 22%였다.

3. 延伸

試料을 20°C, 60%의 恒溫恒濕室에 48시간 放置한

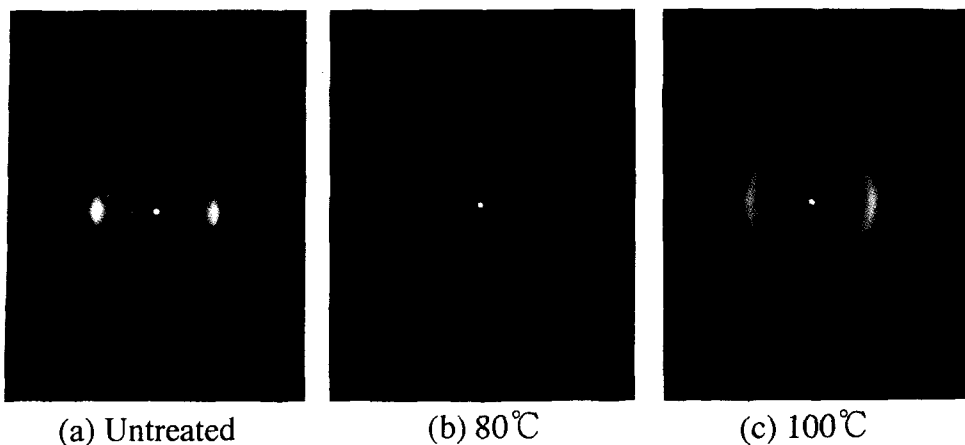


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of degummed silk fiber treated with 8M LiBr aqueous solution at various temperatures for 1h.

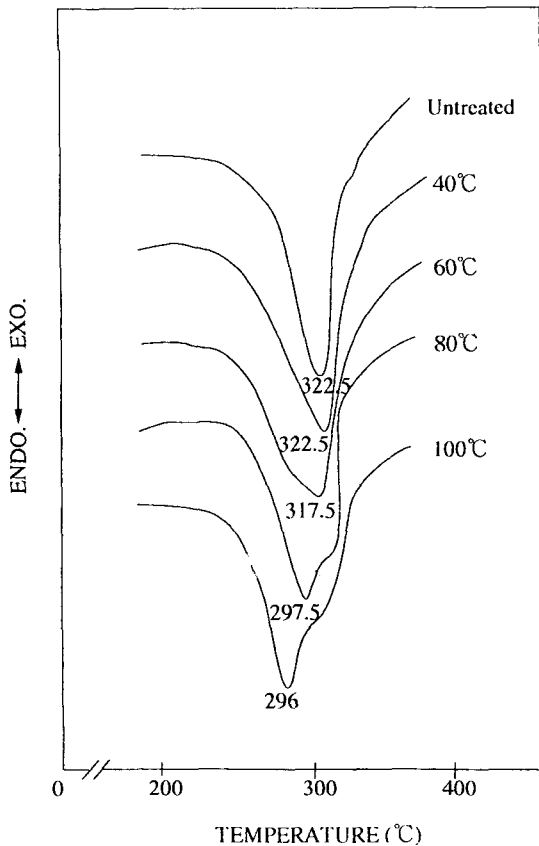


Fig. 3. DSC thermograms of degummed silk fiber treated with 8M LiBr aqueous solution at various temperatures for 1h.

후, 手動延伸機를 사용하여 소정의 溫도의 8M 臭化 Lithium(LiBr)水溶液에 浸漬하고, 浸漬1時間後에 延

伸하였다. 延伸後, 냉수중에서 충분히 洗淨한 後에 風乾하였다. 延伸率은 延伸方向의 길이비로서 나타내었다.

4. 引張試驗

東洋測器製(TENSILON UTM-#型)의 引張試驗機를 사용하여 強度, 伸度 및 Young's率을 測定하였다. 測定은 試料長 4 mm, 引張速度 40 mm/min의 條件으로 恒溫恒濕室에서 行하였다. 그리고 試料長의 斷面積은 顯微鏡法으로 구하였다.

5. X線回折

X線回折은 理學電機製 X線發生裝置(Ca No4001 A)를 사용하여 니켈필터로서 濾光한 Cu-K α 線($\lambda = 1.543$)을 이용하여 실시하였다. 寫眞撮影은 Laue 平板카메라를 사용하여, 出力 35 KV, 15 mA, 카메라 거리 30 mm로서 6時間 露出하여 撮影하였다.

6. 熱分析

熱分析은 Seiko電子工業製의 示差走査熱量計 (DSC) SSC/580을 사용하여 試料 3 mg을 알루미늄 Cell로서 密閉하여 流速 20 ml/min의 窒素氣流下, 昇溫速度 20°C/min으로서 室溫으로부터 400°C까지 測定하였다.

7. 走査型 電子顯微鏡 觀察

走査型 電子顯微鏡(SEM)은 日立製 S-410을 사용

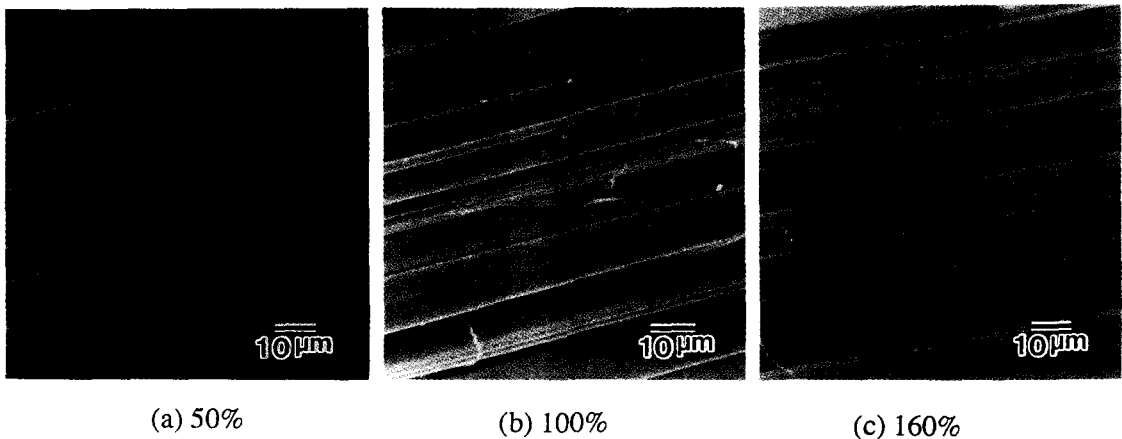


Fig. 4. Scanning electron micrographs of degummed silk fiber stretched after being treated with 8M LiBr aqueous solution at 80°C for 1h.

Table 1. Mechanical properties of degummed silk fiber treated with 8M LiBr aqueous solution at various temperature for 1h.

Temperature treated(°C)	Strength (GPa)	Elongation (GPa)	Young's modulus(GPa)
Untreated	0.253	24.8	10.32
40	0.286	37.3	8.93
60	0.295	56.1	7.56
80	0.327	65.8	6.34

Table 2. Mechanical properties of stretched silk fiber in 8M LiBr aqueous solution at 80°C after being immersed for 1h.

Treatment	Strength (GPa)	Elongation (GPa)	Young's modulus(GPa)
Unstretched	0.327	65.8	6.34
Stretched 50%	0.329	20.0	15.00
Stretched 100%	0.358	18.6	16.27
Stretched 160%	0.453	12.4	22.81

하여 金蒸着을 실시한 후, 加速電壓 15KV로 二次電子像을 撮影하였다.

結果 및 考察

1. LiBr 水溶液의 溫度處理에 의한 絹의 構造 및 物性變化

LiBr 水溶液의 浸漬條件을 검토하기 위하여 먼저 浸漬溫度에 의한 力學的 性質에 關於하여 調査해 보았다. 前報⁹⁾에 있어서 보고한 것과 같이 실온에서 處理한 경우, LiBr 水溶液 濃度가 6M까지는 物性 및 構造에는 큰 변화가 보이지 않았으므로 본 실험에서는 8M LiBr 水溶液을 사용하여 여러溫度에서 處理하였다. Table 1은 소정 溫度의 8M LiBr 水溶液에 浸漬한 후의 試料의 力學的 性質을 나타낸 것이다. 浸漬溫度가 100°C에서는 試料의 溶解 및 固着이 격심하여 測定이 불가능하게 되었다. 80°C 이하에서는 力學的 性質에 있어서는 浸漬溫度의 상승에 따라서 強度와 伸度は 증가하지만 Young's率은 감소하는 傾向이었다. 특히, 80°C에 處理한 試料의 伸度は 65.2%로 매우 크게 되는 것을 알 수 있었다. 이는 LiBr 水溶液의 處理에 의해 分子鎖는 切斷되지 않은 상태에서 分子鎖間의 水素結合만이 흐트러져 있을 가능성이 있다고 생각되어지며 이 상태에서 引張試驗을 실시함으로써 伸도가 증가되는 것과 동시에 分子鎖가

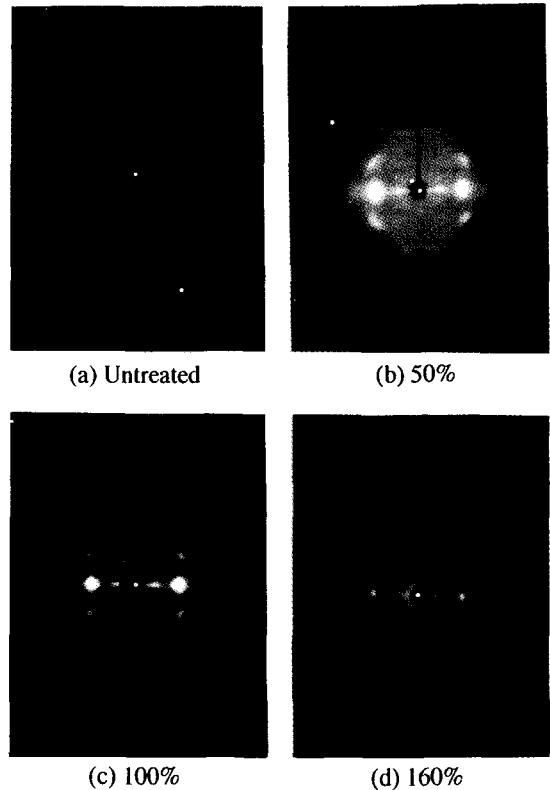


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of degummed silk fiber stretched after being treated with 8M LiBr aqueous solution at 80°C for 1h.

切斷되어있지 않은 것으로서 強力이 低下되지 않고 Young's率이 감소한 것으로 생각할 수 있다. 이들 試料의 形態變化를 SEM으로 觀察한 結果를 Fig. 1에 나타내었다. 浸漬溫度가 60°C에서는 無處理試料과 비교하여 변화없는 매끄러운 Fibroin表面이 觀察되었으며 80°C 處理에 있어서도 鹽縮에 의한 試料의 直徑이 굵게 되는 정도로서 큰 形態變化는 觀察되지 않았다. 그러나, 100°C에서는 絹纖維의 部分溶解 및 纖維間의 固着이 심하게 되어 纖維表面에 피브릴狀의 形態도 볼 수 있다.

Fig. 2는 浸漬溫度가 80°C 및 100°C의 試料의 X線 回折寫眞을 無處理 試料과 비교한 것이다. 80°C 處理에서는 結晶構造의 破壞는 보이지 않으며 無處理 試料과 같은 형태인 Silk II 형¹⁰⁻¹²⁾의 構造를 나타내고 있으나 鹽縮에 따른 分子鎖의 配向에 흐트러짐이 생긴다. 浸漬溫度 100°C에 있어서는 더욱더 配向이 흐트러져 4.49Å의 回折은 Arc狀으로, 3.50Å의 回折은

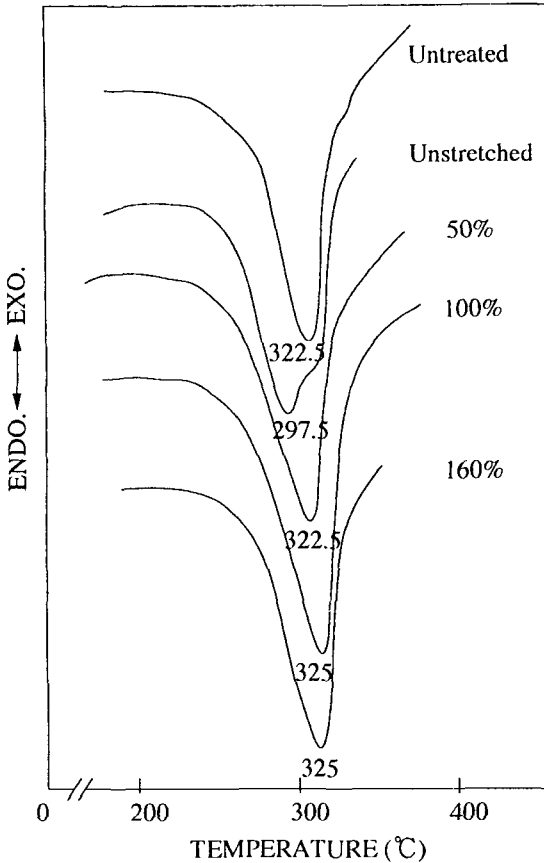


Fig. 6. DSC thermograms of degummed silk fiber stretched after being treated with 8M LiBr aqueous solution at 80°C for 1h.

Ring狀으로 되었다. 또, SilkII型¹³⁻¹⁵⁾의 構造에 特徴的인 7.58Å의 약한 回折이 적도선상에 나타나 LiBr 處理에 의해 β型的의 微結晶의 水素結合이 破壞되어 結晶의 일부가 溶解된 후, 再結晶化하려고 할 무렵인 結晶配向化가 수반되고 있지 않을 때에 우선적으로 發生하는 SilkI型으로 轉移한 것으로 생각할 수 있다. 계속해서 여러 溫度의 8M LiBr水溶液에 處理되어진 精練絲의 熱分析의 示差熱Thermogram을 Fig. 3에 나타내었다. 이 熱分析에 의하면 最大의 Peak點 位置는 無處理와 40°C 처리의 경우 322.5°C에 存在하고 있다. 그러나 處理溫度가 증가함에 따라서 322.5°C에서 296°C의 低溫쪽으로 移動하였다. 이 高溫熱處理(100°C)에 의해 熱分解點의 Peak가 低溫쪽으로 移動하고 있는 것은 分子鎖의 切斷에 의한 分子量의 低下때문인지 SilkI型的의 結晶의 混在때문인지는 明確하지 않으나 Fig. 2의 X線 回折로부터 판단해서는

SilkI型的의 結晶이 나타난 때문이라고 생각할 수 있다.

以上の 結果로 부터 絹 Fibroin을 8M LiBr 水溶液을 사용하여 80°C에 1시간 浸漬處理하면 分子配向은 低下하지만, 結晶構造에 큰 변화없이 伸度를 增大시킬 수 있는 것을 알 수 있었다.

2. 延伸處理에 의한 絹의 構造 및 物性變化

試料를 手動延伸機에 고정하여 80°C의 8M LiBr 水溶液에 1시간 處理한 후, 水溶液중에서 延伸한 경우, 力學的 性質의 變化를 보면 Table 2에 나타난 것과 같이 延伸率이 증가함에 따라 強度는 0.327 GPa에서 0.453 GPa로 증가하며 Young's率도 증가한다. 그러나 伸度는 延伸率의 상승과 함께 62.5%에서 12.4%로 감소하는 傾向이었다. 이 延伸에 發生하는 伸度와 Young's率의 變化는 無晶型部分에서의 分子配向때문인지, 혹은 部分溶解와 再結晶過程에 의한 構造變化때문인지, 그렇지 않으면 양쪽 모두에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

Fig. 4의 SAM寫眞으로부터 알 수 있는 것과 같이 延伸率이 증가할수록 試料의 直徑이 가늘어지며 특히, 160%延伸試料의 直徑은 Fig. 1의 無處理試料(약 160 mm)에 비해 약 8 mm로 매우 가늘게 延伸되어 있는 것을 알 수 있다. 160%以上으로 延伸을 하면 絹織物의 切斷이 심하게 되어 延伸은 不可能하게 되었다. 이 試料의 X線回折 寫眞을 Fig. 5에 나타내었다. 延伸率이 증가함에 따라서 面間隔은 그다지 變化는 볼 수 없었으나 鹽縮에 의해 흐트러짐이 생긴 4.49 Å와 3.50Å의 回折點이 延伸하는 것에 의해 結晶配向化를 나타내어 延伸率의 상승과 함께 配向도 높게 되는 것을 알 수 있었다. 또한, Fig. 2의 無處理試料과 비교해 보아도 高度로 配向되어져 있으며 典型的인 SilkII型的의 結晶構造를 나타내고 있다.

Fig. 6의 熱分析 示差熱 Thermogram에 의하면 熱分解溫度에서는 延伸에 의해 다소간 증가하는 傾向을 나타내었다. 無處理試料에서 볼 수 있는 322.5°C의 熱分解 Peak點은 LiBr水溶液處理에 의해 297.5°C로 저하하지만, 延伸處理에 의해 서서히 상승하여 160% 延伸試料는 325°C에서 吸熱 Peak가 나타났다. 이 熱分解點이 상승하는 것에 의하여 結晶성과 分子配向이 向上하고 있는 것을 나타내고 있다. 以上の 結果로 부터 絹을 8M LiBr 水溶液 80°C에서 1시간 동안 浸漬處理한 후, 手動式延伸機를 사용하여 延伸

하면 160%까지 延伸가능한 것을 알 수 있으며, 이와같이 絹纖維를 中性鹽인 LiBr水溶液에 處理하여 分子間 水素結合을 약하게 한 후, 延伸함으로써 在來의 絹纖維보다도 高强度·高彈性的인 絹纖維를 얻을 수 있다고 생각되어진다.

摘 要

絹fibroin을 8M LiBr 水溶液에 浸漬하여 延伸處理에 의한 絹의 構造와 物性變化를 試驗해 보았다.

1. 練絲의 力學的 性質은 8M LiBr 水溶液의 處理溫度 상승에 따라서 强度와 伸度は 증가하나 Young's率은 감소하는 傾向이었다. 80°C 處理의 X線回折에 있어서는 鹽縮에 의해 分子配向은 흐트러지나 SilkII型의 結晶構造는 변하지 않았다.

2. 8M LiBr水溶液을 사용하여 80°C에서 1時間 處理하면 160%정도 延伸이 可能하며 高延伸時의 力學的 性質에 있어서는 强度와 Young's率은 증가하고 伸度は 감소하였으나 X線回折에서는 延伸率의 증가와 함께 結晶이 高配向化되는 傾向이었다.

3. DSC의 示差熱 Thermogram에서 無處理의 練絲와 8M LiBr 水溶液에 處理되어진 未延伸의 練絲 사이에는 熱分解舉動이 다른 것이 觀察되었으며 熱

分解 最大 Peak点的 온도는 延伸率의 증가에 따라 조금씩 高溫쪽으로 移動함으로써 X線回折寫眞의 結果와 一致하고 있다.

引用文獻

- 加藤 弘 (1990) 日蠶雜, **59**, 271-279.
 馬越 淳 (1973) 材料, 499-503.
 北山愛夫·陣 開利·紫本秋男·出村 誠 (1992) 日蠶雜, **61**, 215-220.
 小西 孝·坂割 寬·有本 (1979) 日蠶雜, **48**, 8-11.
 材 良一 (1957) 絹絲의 構造, 145-154.
 塚田益裕·笠井暢民 (1987) 織學誌, **43**, 451-455.
 平林 潔·塚田益裕·奈倉正宣·石川 搏 (1975) 織學誌, **31**, T8-11.
 D.K. Kim, H. Sakabe, T. Itoh and T. Konishi (1993) Proceeding of The 2nd A.T.C., 191-195.
 平林 潔·鈴木孝雄·石川 傳 (1974) 織學誌, **30**, T136-141.
 M. Nagura, H. Ishikawa (1983) Polymer, **24**, 820-822.
 R.E. Marsh, R. B. Corey and L. Pauling (1975) Biochimica et biophysica Acta, **16**, 1-11.
 R.E. Marsh, R.B. Corey and L. Poling (1975) Biochim. Sci, **19**, p.101.
 小西 孝·黑川昌孝 (1968) 織學誌, **24**, 550-553.
 清水正德 (1941) 蠶試報, **10**, 475-496.
 B. Lotz and H. Keith (1971) J. Molecular Biology, **61**, 201-215.