

絹 Monofilament의 延伸과 가수분해에 의한 특성변화

김동건 · 최진철 · 小西 孝*

동아대학교 농과대학, *京都工藝纖維大學 高分子學科

Changes in Properties of Silk Monofilament Caused by Drawing and Hydrolysis

Dong Keon Kim, Jin Hub Choi and Konishi Takashi*

Department of Natural Fiber Science, Dong-A University

*Department of Polymer Science and Engineering,

Kyoto Institute of Technology, Japan

Abstact

The middle silk gland, that is a liquid silk thread gland consisting of silk protein, was taken out and a silk monofilament was made by drawing rapidly to approximately 3 times. In order to deteriorate the inter molecular hydrogen bonding force and to stretch it, the drawn silk filament was swollen in boiling water. The results obtained are as follows ; The silk gland sample that just dried silk gland was occupied in crystalline region of silk-I type and random amorphous region. According to the examination of X-ray diffraction and thermal analysis, silk-II type crystal begins to appear partially in monofilament sample and spread to almost complete silk-II type crystal in 65.2% drawn sample. And, orientation of silk fibroin molecule increased suddenly in early stage with a rise of drawing ratio from birefringence and density, and it was found that orientation of fibroin molecule was completed. As drawing ratio increases relation with time of hydrolysis, birefringence appeared almost fixed a tendency. Crystallization collapse by hydrolysis was not found in X-ray diffraction and thermal analysis. But, amorphous region began to flow by treated hydrolysis, that orientation of crystallization part was disturbed was supposed.

緒 言

분자량이 약30만(Hyde & Wippler, 1966)이라고 일컬어지고 있는絹fibroin은 微小한 結晶性을 가지고 있는 擬似液晶으로서, 壓絲部이후의 應力으로 絹fibroin分子와 配向, 結晶化하기 시작하여 누에의 吐絲運動에 의한 延伸作用으로 最終的인 絹fibroin分子의 配向, 結晶化가 完了된다.

馬越等(1974, 1977)은 누에의 吐絲運動에 의한 絹fibroin의 分子配向도가 增加하는 것으로부터 人工的으로 延伸한 絹fibroin의 構造變化和 熱的舉動의 解析에 의해 檢討함과 동시에 結晶화에 따른 random coil 形態를 가지는 絹fibroin의 構造特性을

究明하였다. 또 塚田等(1987)은 繭絲의 形成過程에 있어서의 絹fibroin의 構造變化를 解明하기 위하여 後部絹絲腺을 抽出하여, 乾燥固化中の 液狀絹fibroin을 延伸하여 이 過程에서의 構造變化를 檢討하였다.

한편, 絹fibroin의 結晶領域量과 無定形領域量的 比를 구하는 것은 絹纖維의 우수한 物理的性質을 理解하기 위해서는 極히 重要하다. 高分子의 結晶領域량을 구하는 方法으로서는 여러가지 方法이 이용되어지고 있으나, 絹fibroin의 結晶領域量的 測定에는 비교적 적은 X線回折(Hermans & Weidinger, 1949, 1950, 1951) 및 加水分解法(村瀨, 1957) 만이 이용되어지고 있다. 이 中에서 結晶領域량을 化學的으로 測

定하는加水分解法에 있어稀薄한無機酸 혹은 알칼리水溶液은絹fibroin의結晶領域內的膨潤을 일으키지 않고加水分解는 주로無定形領域에 속하는 polypeptide에서 일으키며結晶領域의寢食은微結晶粒子の表面로부터 서서히進行한다고 하는推測을基礎로 하고 있다. 또,纖維의構造特性的 하나로서纖維中을傳播하는 빛의速度가 빛의振動方向에 의해差가 생겨 그의異方性的程度에 의해纖維을構成하는分子의配列狀態를 알 수 있는光學的性質이다. 이異方性的測定은X線回折法과 나란히 오래전부터 이용(石川, 1957)되어져,纖維構造(笠井, 1980; 石川, 1980; 小西, 1980; 石川·奈倉, 1983, 奥山等, 1988)와纖維變形機構의推定(平林, 1980; 馬越, 1985)에 매우 중요한役割을 하고 있다.

本實驗에서는 fibroin이蓄積되어지고 있는中部絹絲線을抽出하여所定の延伸率로延伸하여絹 monofilament를製作한 후, 2次延伸을 실시하여 생기는構造變化和加水分解處理에 의한熱的性質 및 光學的性質으로부터檢討하였다.

II. 材料 및 方法

1. 絹絲線의 抽出

實驗에 사용한繭의品種은日本家蠶(鍾和×錦和)이며, 1995年日本京都工藝纖維大學纖維學部附屬農場에서桑葉飼育되어진家蠶絹絲線을 사용하였다. 絹蛋白質을構成하는液狀絹絲線이최고로重合도가增加하는5齡6日째의熟蠶을解剖하여中部絹絲線을抽出하였다.

2. Monofilament의 製作

絹 monofilament의製作에 있어서는抽出한2本の絹絲線을蒸溜水으로서洗淨한 후, 1%의酢酸水溶液에浸漬하였다. 30秒後, 絹絲線의 길이의約3倍로 급속히延伸하여絹 monofilament를製作하였다. 延伸한 Monofilament는 양끝을固定시킨채로室溫에서乾燥하였다.

3. 延伸

絹 monofilament를 20°C, 60%의恒溫恒濕內에 48時間放置한後, 手動延伸機에裝着하여沸騰한蒸溜水에 20分間浸漬하여膨潤시킨後, 約1~3 cm/min의低速延伸하여 그대로風乾한後에手動延伸機로부터 분리하였다. 延伸率은原試料에 대한比로表示하였다.

4. X線回折測定

X線回折은理學電機製의X線發生裝置(Ca No 4000A)에 의해니켈필터로濾光한Cu-K α 線($\lambda=0.1543$ nm)을使用하였다. X線回折寫眞은直徑 0.5 mm의Pinhole slit을裝着한Laue型平板카메라를使用하여, 加速電壓 35KV, X線電流 15mA, 카메라距離 30 mm로 6時間露出하여撮影하였다.

5. 熱分析測定

熱分析은Seiko電子工業製의示差走査熱量計(DSC)SSC/580을使用하였다. 試料 3 mg을aluminium cell에 넣어流速 20 ml/min의窒素氣流下에서昇溫速度 20 °C/min로室溫에서 400°C까지測定하였다.

6. 密度測定

密度測定에는pycnometer容器를使用하였으며混合溶媒로서는四鹽化炭素(CCl₄)와toluene(C₆H₅CH₃)을이용하여室溫(25°C±0.5)에서測定하였다. 이密度測定은5回反復하여실시한後, 그의平均値를試料의密度로하였다.

7. 走査電子顯微鏡觀察

走査電子顯微鏡(SEM)은日立製S-410을使用하여試料에金膜의 두께가약 20 nm가되게蒸着處理를실시한後, 試料吸水電流는 5×10^{-12} A, 加速電壓 15KV, 試料傾斜角은30°附近에서觀察한二次電子像을撮影하였다.

8. 複屈折測定

偏光顯微鏡은(株)日本光學工業製(OPTIPHOT-POL)을使用하여Senarmont法에 의해GIP filter($\lambda=546$ nm)을이용하여複屈折率을구하였다.

9. 加水分解에 의한無定形分子의除去

絹 monofilament試料 및 所定の延伸倍率의試料을30°C의2N鹽酸에12時間까지浸漬하여部分加水分解를행하였다. 浸漬한後에는蒸溜水로서 씻은다음乾燥한것을計測하였다.

III. 結果 및 考察

1. 延伸處理에 의한物性變化

製作한絹絲線의 monofilament試料를延伸하기 위하여 여러中性鹽의水溶液에化學處理를試驗하여

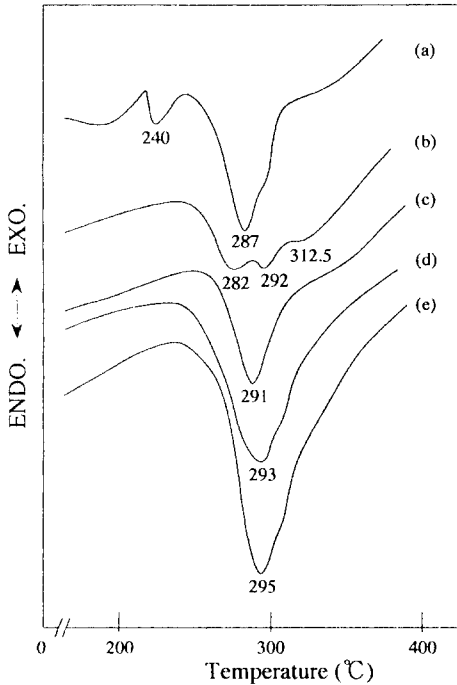


Fig. 1. DSC thermograms of fibroin monofilament stretched after being treated with D.W. at 100°C for 20 min, in comparison with the silk fibroin: (a) silk gland, (b) untreated, (c) stretched by 25%, (d) stretched by 50%, (e) stretched by 62.5%.

보았으나, 低濃度의 中性鹽에서도 곧 gel狀態로 되어 延伸은 不可能하였다. 그러나, 試料을 沸騰한 蒸溜水中에서 膨潤시킨 다음 延伸處理를 實驗해 본 結果, 約 20分間의 浸漬로서 62.5%의 延伸이 可能하였다. 이 條件으로 製作한 각각의 延伸率을 가진 試料의 熱分析結果를 Fig. 1에 나타내었다. 蠶體로부터 抽出한 絹絲腺을 그대로 乾燥한 絹絲腺乾固物에서는 240°C에서도 吸熱 peak가 나타나 試料中에 sericin이 混在하고 있는 것을 알 수 있다. 또, 287°C의 吸熱 peak는 絹fibroin의 吸熱 peak이지만, 이것은 누에의 吐絲過程에 의해 延伸配向한 Silk II型結晶의 β Sheet로 轉移하기 前의 sheet間構造가 random的인 Silk II型結晶인 것을 나타내고 있다. 한편, 누에를 解剖해서 約 3倍로 延伸한 monofilament試料에서는 240°C附近에서의 sericin의 吸熱 peak는 없어지고 282°C, 292°C 및 312.5°C의 多重吸熱 peak가 나타났다. 이 多重吸熱 peak는 monofilament試料을 製作할 때의 延伸에 의해 部分的으로 Silk II형의 結晶이 생겨 Silk I型結

晶中에 混在하여 發現한 것이라고 생각할 수 있다. 그리고, 沸騰蒸溜水中에서 20分間 浸漬한 후, 延伸한 monofilament는 延伸率이 增加하는 것에 따라서 吸熱 peak는 高溫側으로 移動하며 吸熱 peak의 높이도 增加하여 62.5%의 延伸試料의 吸熱 peak는 295°C로 됨과 동시에 날카로운 peak로 나타났다.

이들의 延伸試料의 X線回折寫眞을 Fig. 2에 나타내었다. 絹絲腺內의 液狀絹을 그대로 室溫에서 乾燥시킨 絹絲腺乾固物 2(a)의 X線回折寫眞에는 面間隔 7.59, 4.51 및 3.50 Å의 Silk I型結晶에 歸屬하는 回折環이 나타났다. 그리고, monofilament試料 2(b)에서는 絹絲腺乾固物의 回折環과 거의 동일하나 面間隔 4.49 Å의 回折環이 出現하여 面間隔 4.51 Å과 함께 赤道線上에 나타나게 된다. 이 4.49 Å의 回折環은 Silk II型結晶에 歸屬하고 있는 것으로부터 monofilament試料의 경우에도 Silk II型結晶과 Silk I型結晶이 混在하여 있는 것을 알 수 있었다. 이는 Fig. 1에 나타낸 試料의 熱分析의 結果와 일치하고 있다. 이 monofilament試料를 더욱더 熱處理한 후, 25% 延伸한 試料 2(c)에서는 面間隔 7.59 Å 및 4.51 Å의 Silk I型結晶에 歸屬하는 回折環은 없어지고 4.49 Å의 回折環이 나타났다. 이 4.49 Å가 3.50 Å의 回折環은 延伸率의 上昇과 함께 赤道線上에 集中配向하여 62.5% 延伸試料 2(e)는 monofilament試料 2(b)에 비해 高度로 配向하여 典型的인 Silk II型結晶의 回折圖形을 나타내고 있다.

以上과 같이 絹絲腺을 乾燥固化한 絹絲腺乾固物의 Silk I型의 結晶領域 혹은 random型分子가 約 3倍로 延伸한 monofilament試料에서는 部分的으로 Silk II型結晶이 出現하여 Silk I型結晶과 混在하고 있으나, 더욱더 延伸한 62.5% 延伸試料이 되면 거의 완전한 Silk II型結晶으로 轉移하는 것을 알 수 있었다.

絹絲腺을 延伸한 試料의 分子配向度의 變化를 명확히 하기 위해서 複屈折을 測定한 結果를 Fig. 3에 나타내었다. 絹絲腺을 그대로 乾燥한 絹絲腺乾固物試料의 Δn 값은 극히 낮은 1.2×10^{-3} 을 나타내었다. 그러나, monofilament化한 試料에서는 38×10^{-3} 으로 急增加하였다. 더욱이 25% 延伸試料에서는 46×10^{-3} 으로 增加하여 延伸率과 複屈折은 比例한다. 그러나, 50% 및 62.5% 延伸試料에서는 각각 50×10^{-3} , 52×10^{-3} 로 아주 조금 增加하여 거의 平衡狀態로 되었다. 이 複屈折의 觀察로부터 絹絲腺을 延伸處理하는 것에 의해 絹fibroin 分子의 配向도가 初期에 急激히 增加하는 것을 알 수 있었다.

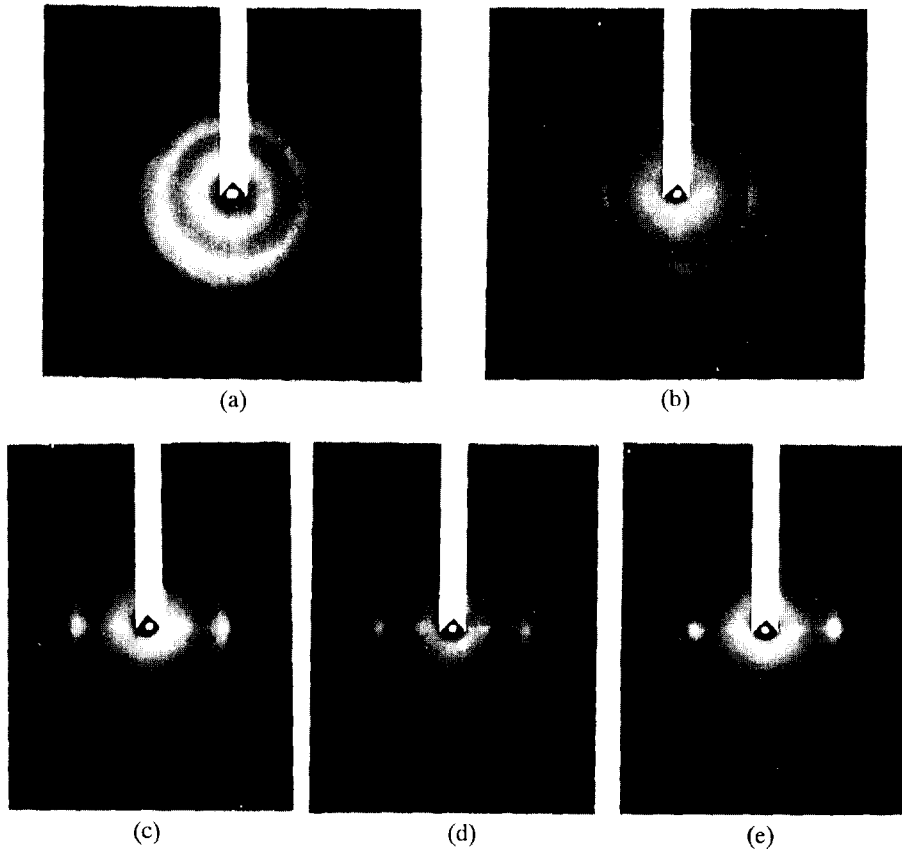


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of fibroin monofilament stretched after being treated with D.W. at 100°C for 20 min, in comparison with the silk fibroin : (a) silk gland, (b) untreated, (c) stretched by 50%, (d) stretched by 100%. (e) stretched by 160%.

Fig. 4에 沸騰蒸溜水에 20分間 浸漬한 後에 延伸한 monofilament試料의 延伸率과 密度의 關係를 나타내었다. monofilament試料의 密度는 1.328 g/cm³을 나타내었지만, 25% 延伸試料에서는 急激히 增加하여 1.337 g/cm³로 되었다. 또, 50% 延伸試料에서는 1.340 g/cm³, 62.5% 延伸試料에서는 1.341 g/cm³으로 增加하여 延伸率의 增大와 함께 密度도 增加하는 傾向을 볼 수 있었다. 그러나, 50% 延伸試料과 62.5% 延伸試料과의 差異는 極히 작은 平衡狀態로 分子配向이 完成된 것으로 생각되어진다. 이것은 Fig. 3의 複屈折測定의 結果와 잘 一致되어지고 있다.

SEM에 의한 試料의 表面形態變化를 Fig. 5에 나타내었다. monofilament 試料 5(a)에 있어서는, 試料의 表面은 不均一인 凹穴이 觀察되어지나, 延伸率이 增加함에 따라서 纖維軸方向으로 fibril이 觀察된다.

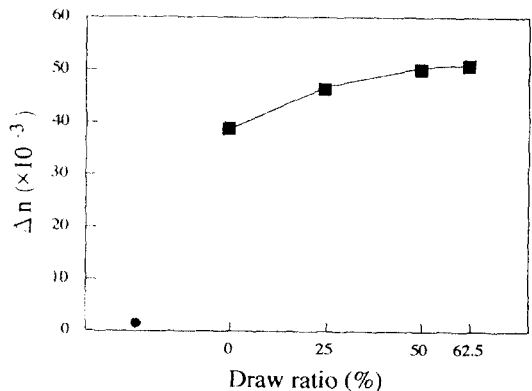


Fig. 3. (■) : Draw ratio dependence on birefringence of fibroin monofilament stretched after being treated with D.W. at 100°C for 20 min. and (●) : birefringence of silk gland

이것은 Fig. 2에 표시한 것과 같이 配向한 X線回折寫眞과 같은 傾向에 있는 것을 알 수 있다. 그러나, 最高 延伸率에 있는 62.5% 延伸試料 5(d)의 表面에서는 더욱더 fibril化가 顯著하게 나타난다. 高度로 配向한 纖維構造에는 fibril이 나타나는 것으로부터 이 monofilament材料도 高度로 纖維配向하고 있는 것을 알 수 있다.

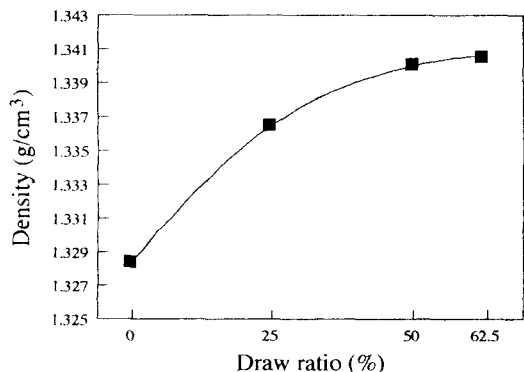


Fig. 4. Draw ratio dependence on density of fibroin monofilament stretched after being treated with D. W. at 100°C for 20 min.

2. 加水分解處理에 의한 物性變化

絹fibroin을 2N鹽酸에 加水分解 한 후, 殘留物을 計量하여 絹fibroin의 結晶領域量을 구하였다. 동시에, 이 殘留物을 結晶部分이라고 假定하고 이의 配向度를 偏光顯微鏡에 의하여 測定하였다. 각각의 延伸率로서 延伸한 試料의 複屈折測定을 실시한 結果를 Fig. 6에 나타내었다. 우선, 加水分解에 의한 絹fibroin의 重量減少率의 變化를 살펴보면, monofilament試料은 延伸試料에 비해서 最初의 2時間處理에서 重量減少率이 急激히 減少하며 全般的인 減少率도 크게 나타났다. 62.5% 延伸試料의 重量減少率은 低延伸試料에 비해서 減少率이 적다. 絹絲線을 急速延伸하여 monofilament化한 試料의 加水分解曲線은 完만하게 나타내고 있으나, 延伸率이 增加하면 直線的으로 減少하는 傾向을 나타내었다.

또한, 複屈折測定에 의하면 monofilament試料은 加水分解의 處理時間에 따라 複屈折值가 增加하여 6時間에서 最高值를 나타내고 그 以後에서는 減少하는 傾向이었다. 最初, 配向性이 낮은 無定形部分의 鹽酸에 의한 流出에 의해서 重量이 急激히 減少하여 配向性이 높은 部分만이 남은 것으로 생각할 수 있다. 4~8時間의 加水分解處理에 있어서 複屈折率이 거의 均

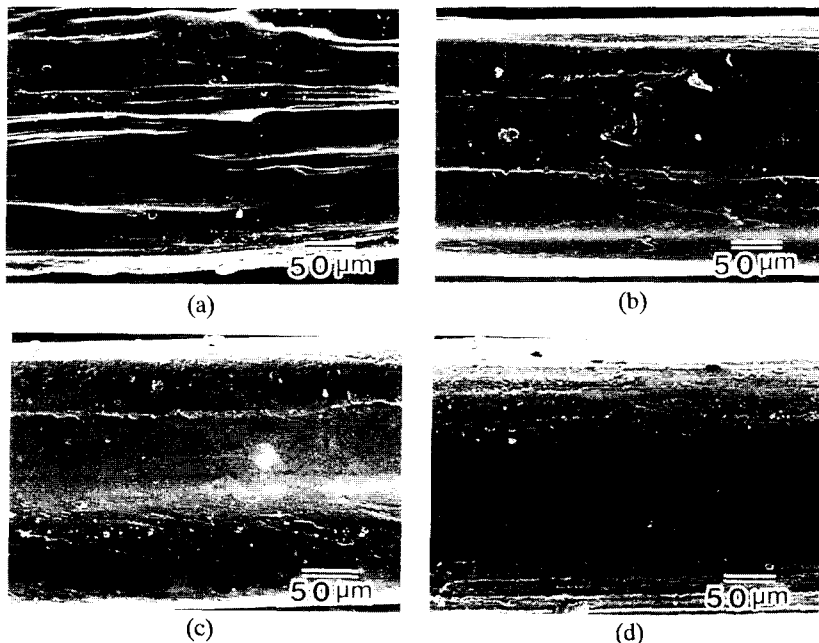


Fig. 5. Scanning electron micrographs for surfaces of fibroin monofilament stretched after being treated with D. W. at 100°C for 20 min : (a) untreated, (b) stretched by 25%, (c) stretched by 50% (d) stretched by 62.5%.

一的으로 되는 것은 최고로 分子配向이 좋은 結晶部分이 잘 配列되어 있는 無定形에 의해 構造를 維持하고 있기 때문이며, 加水分解處理8時間을 넘어서면 분

子方向性的 維持에 역할하고 있던 좋은 配列의 無定形이 流出에 의해 配列이 흐트러져 그 結果, 남아있던 結晶部分의 配向도 흐트러져 複屈折의 低下를 일으킨 것으로 생각되어 진다. 25% 延伸試料에서는 3時間~9時間處理까지, 50% 延伸試料에서는 2時間~9時間處理까지, 62.5% 延伸試料에서는 2時間~10時間處理까지 複屈折率은 거의 일정하게 나타났다. 이것은 延伸率의 增加에 의해 配向結晶化가 進行되어 配列이 좋게 되어진 無定形이 結晶으로 轉移되어 加水分解處理에도 불구하고 複屈折의 큰 變化가 없어진 것으로 생각할 수 있다.

62.5% 延伸試料의 加水分解處理에 의한 X線回折結果를 Fig. 7에 나타내었다. 延伸處理에 의해 配向한 4.49Å와 3.50Å의 回折環은 加水分解 4時間處理로서 配向이 흐트러지기 시작하여, 8時間處理에서는 3.50Å의 回折은 arc狀으로 넓어지며 12時間處理에는 거의 ring狀으로 나타났다. Fig. 2의 (e)에 비교하여 보면 加水分解處理에 의해 配向의 흐트러짐은 생기나 加水分解에 의한 大規模의 結晶崩壞는 볼 수 없었다.

이 試料들의 表面變化를 SEM으로 觀察한 寫眞을 Fig. 8에 나타내었다. 加水分解의 4時間處理에 있어서는 매끄러운 fibril構造의 表面을 볼 수 있었으나, 加水分解의 處理時間이 길어짐에 따라서 表面이 侵食되어진 것과 같은 凹凸을 볼 수 있게 되어진다. 加水分解의 處理時間이 12時間이 되면 表面의 일부분이 사라져 버린 것과 같이 侵食되어 損傷이 크게 되는 것이 觀察되어 진다. 이 結果로부터 加水分解의 處理時間이 길어짐에 따라서 結晶構造에는 큰 變化는 없으나 結晶配向의 흐트러짐에 影響을 미치는 것으로 생각할 수 있으며 Fig. 7의 X線回折結果와 一致하고 있다.

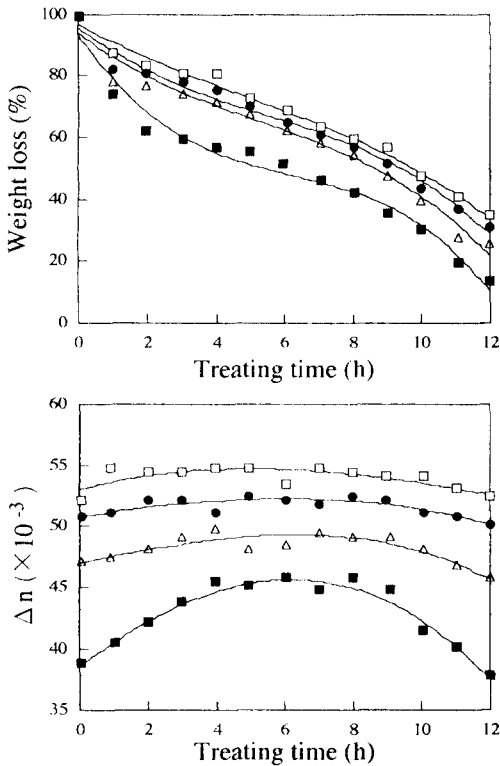


Fig. 6. Treating time dependences on weight loss and birefringence of fibroin monofilament hydrolyzed with 2N HCl at 30°C: ■; untreated, △; stretched by 25%. ●; stretched by 50%. □; stretched by 62.5%.

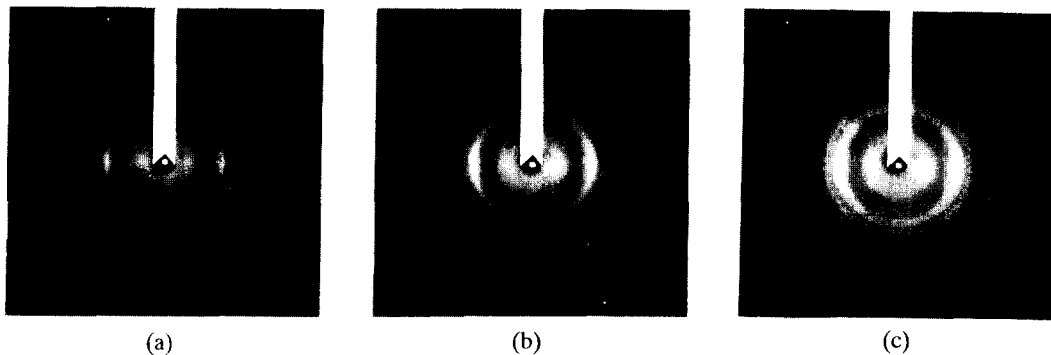


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of 62.5% stretched fibroin monofilament hydrolyzed with 2N HCl at 30°C: (a) 4h, (b) 8h, (c) 12h.

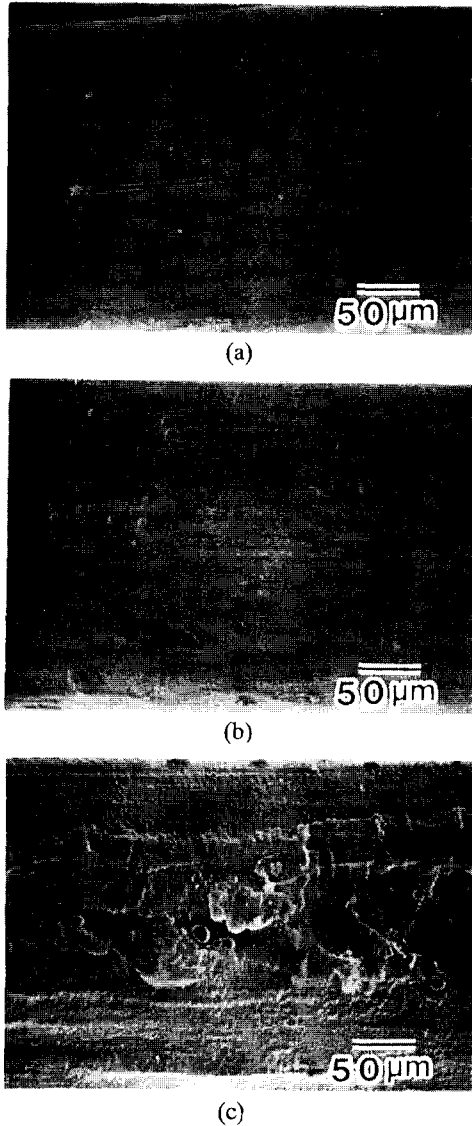


Fig. 8. Scanning electron micrographs for surfaces of 62.5% stretched fibroin monofilament hydrolyzed with 2N HCl at 30°C : (a) 4h, (b) 8h, (c) 12h.

62.5% 延伸試料의 加水分解時間에 DSC의 熱分析結果를 Fig. 9에 나타내었다. 이 熱分析에서는 加水分解의 處理時間이 增加함에 따라서 最大吸熱 peak 온도는 數°C씩 低溫側으로 移動하는 傾向을 나타내었다. 이것을 配向性과 關係한다고 假定한다면 X線回折結果와 一致하는 것으로서 延伸處理에 의해 結晶部分의 配向과 無定形部分의 配向이 增加되어졌으나

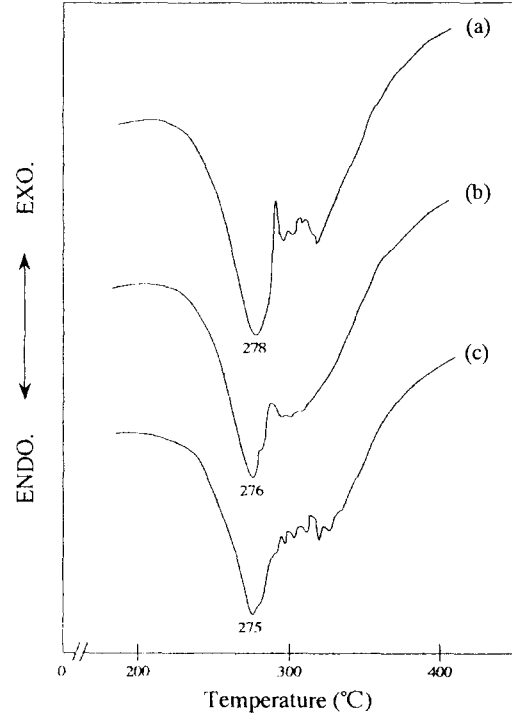


Fig. 9. DSC thermograms of 62.5% stretched fibroin monofilament hydrolyzed with 2N HCl at 30°C : (a) 4h, (b) 8h, (c) 12h.

加水分解處理에 의한 高配向의 無定形部分의 流出로 인하여 結晶部分의 配向이 흐트러진 결과, 熱分解點이 低溫側으로 移動되어진 것으로 생각되어진다.

摘 要

絹蛋白質을 構成하는 液狀絹絲腺인 中部絹絲腺을 抽出한 후, 約3倍로 急速히 延伸하여 絹 monofilament를 製作하였다. 이 試料을 軟化시켜 分子間의 水素結合能을 低下시키기 위해 沸騰狀態의 蒸溜水에 膨潤시킨 다음 延伸處理을 行한 結果는 다음과 같다.

1. 熱分析和 X線回折의 結果로부터 絹絲腺乾固物試料은 Silk I型의 結晶領域 및 random 無定形分子로 構成되어 있었으나 monofilament試料에서는 部分的으로 Silk II型結晶이 發現하기 시작하여 더욱더 延伸한 62.5% 延伸試料에서는 거의 完全한 Silk II型結晶으로 轉移하는 것을 알 수 있다.

2. 複屈折率 및 密度는 monofilament試料에 비해 延伸率의 上昇과 함께 增加하는 傾向을 나타내어 絹

fibroin分子的 配向은 初期에 急激히 增加하여 fibroin分子的 配向이 完成되었다.

3. 加水分解處理에 의한 複屈折率은 延伸率의 上昇에 따라서 增加하는 傾向이었다. 또, 加水分解의 處理時間과의 關係에서는 延伸率이 增加함에 따라 複屈折率도 거의 일정하게 나타나 配向結晶化가 進行되어 配列이 좋게 되어진 無定形이 結晶으로 轉移하는 것이 示唆되었다.

4. 62.5% 延伸試料을 加水分解한 경우의 X線回折은 加水分解에 의해 配向의 흐트러짐은 생기나 結晶崩壞는 일어나지 않았다. 熱分析에서도 加水分解의 處理時間이 增加함에 따라 最大吸熱 peak 溫度는 低溫側으로 移動하여 加水分解處理에 의해 高配向의 無定形部分이 流出로 인하여 結晶部分의 配向이 흐트러진다는 것이 X線回折 結果로부터 推測되어진다.

參考文獻

- Hermans P. H. and A. Weidinger (1949) Change in Crystallinity upon Heterogeneous Acid Hydrolysis of Cellulose Fibers. *J. Polym. Sci.* **4** : 317-322.
- Hermans P. H. and A. Weidinger (1950) Quantitative Investigation of X-ray Diffraction by "Amorphous" Polymers and Some Other Noncrystalline Substances. *J. Polym. Sci.* **5** : 269-281.
- Hermans P. H. and A. Weidinger (1951) Crystallinity of Celluloses after Treatment with Sodium Hydroxide (Mercerization). *J. Polym. Sci.* **6** : 533-538.
- 平林 潔 (1980) 絹の變形と構造形成. 續 絹絲の構造. 225-242.
- Hyde A. J. and C. Wippler (1962) Molecular Weight of Silk Fibroin. *J. Polymer Sci.* **58** : 1038-1088.
- 石川 博 (1957) 偏光顯微鏡的觀察による絹絲の構造. 絹絲の構造. 396-424.
- 石川 博 (1980) 絹の微細組織とその物性. 續 絹絲の構造. 209-224.
- 石川 博, 奈倉正宣 (1983) 絹フィブロインの構造と物性. 織學誌 **39** : 353-363.
- 笠井鴨民 (1980) 絹絲の結晶構造. 續 絹絲の構造. 271-292.
- 小西 孝 (1957) フィブロインの構造. 絹絲の構造. 259-269.
- 馬越 淳 (1974) 熱處理による絹フィブロイン分子形態의 變化. 高分子論文集 **31**(7) : 463-465.
- 馬越 淳 (1985) 絹の結晶化と液晶. 高分子論文集 **34** : 98-101.
- Jun Magoshi and Yoshiko Magoshi (1977) Physical Properties and Structure of Silk V. Thermal Behavior of Silk Fibroin in the Random-Coil Conformation. *J. Polymer Sci.* **15** : 1675-1683.
- 村瀨良一 (1957) 鹽縮過程より見たる絹絲の構造. 絹絲の構造. 145-164.
- 奥山健二, 高梨克弘, 中島 靖, 長谷川 圭子, 平林 潔, 西 則雄 (1988) X線回折, 電子線回折による Silk I 型構造の解析. 日蠶雜 **57** : 23-30.
- 塚田益裕, 笠井鴨民 (1987) 延伸處理に伴う家蠶絹フィブロインの構造變化. 織學誌 **43** : 451-455.