

질산칼슘 처리 농도에 따른 수축견사의 구조특성

이광길 · 이용우 · 박영환 · 남종희

농촌진흥청 잠사곤충연구소
*서울대학교 농업생명과학대학

Structural Characterization of Silk Fiber Treated with Calcium Nitrate

Kwang Gill Lee, Young Woo Lee, Young Hwan Park* and Joong Hee Nahm*

National Sericulture and Entomology Research Institute, R. D. A., Suwon 441-100, Korea
*College of Agriculture and Life Science, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea

ABSTRACT

The IR crystallinity index of Calcium nitrate treated silk fiber decreased proportionally to the concentration of calcium nitrate. A partial change of conformation was observed in the concentration of over 46.4~47.6% changing from β -sheet or to random coil in the crystalline region. This is in coincidence with the result of crystallinity index, which was started to be reduced in the concentration range of 46.4~47.6%. A same trend was observed for the X-ray order factor, birefringence, degree of orientation and surface structure. These structural parameters were remarkably changed on the treatment of silk fibers with concentration of 46.4~47.6% calcium nitrate. Therefore, it seems that there exists a critical concentration of calcium nitrate in affecting the structure and morphology of silk fibers. According to the examination of surface morphology, the fine stripe was observed in the direction of fiber axis at 46.4% concentration. However, the treated concentration was exceeded by 47.6%, the cracks were appeared severely on the fiber surface in the transverse direction as well as fiber axis direction. This result might be related to the tensile properties, specially a tenacity of silk fibers. As a result of quantitative analysis of a dilute acid hydrolysis, three different regions, which are known as a amorphous, semi-crystalline and crystalline region, could be obtained. The hydrolysis rate curves were different with various concentrations of treatment and the relative contents of each region could be calculated.

Key words : Calcium nitrate, Silk fiber, Crystallinity index, Conformation, Surface structure, Critical concentration, Hydrolysis.

緒 論

견섬유는 과거부터 silk의 상징성을 나타내는 正裝衣類製品이 대부분이었으므로 화학가공을 하지 않는 것이 일반적인 경향이다. 그러나 衣類用 섬유제품뿐만 아니라 견섬유의 다목적적인 활용을 위하여 正裝服地이외의 용도를 모색하는 연구의 일환으로 피브로인의 수축에 대하여 실험하였다. 아미노산의 重合物인 silk fibroin은 분자사이의 水素結合력이 크기 때문

에 熱可塑性 性質을 가지고 있지 않다. 즉 silk fibroin의 용해온도와 열분해 온도가 거의 같기 때문에 融解時의 열역학적 성질을 활용할 수가 없다. 따라서 열처리에 의한 結晶化도와 기계적 성질을 合纖과 같이 제어하기가 어려운 것이 특징이다.

平林(1974)은 LiBr 수용액에 처리한 絹絲의 수축 거동과 내부 구조변화를 검토한 결과 絹은 LiBr 수용액의 작용으로 β 구조가 파괴되어 α 구조 및 random coil狀의 분자 형태를 취하고 고무상의 고탄성을 나

타내며, 이와 같은 고무형태의 견을 水中에 침지하여 LiBr을 제거하면 견사선내 액상견과 같은 모양을 보이고 건조 응고물의 구조는 X선 회절 사진에서 α 형 결정구조를 취하는 것으로 보고하였다. 絹 fibroin의 미세 구조에 대한 연구(Magoshi *et al.* 1974, 1975, 1977, 1979, 平林等 1967, 1976)는 여러 가지 기기 분석을 통하여 수행되어 왔으며, 견 fibroin의 X-ray 회절상으로 結晶性의 유무와 IR spectrum의 특정 흡수대 변화 등을 검토하였으나, 수축견사에 대한 특별한 구조 분석을 보고한 자료는 거의 없는 실정이다. 섬유 결정화도를 측정하는 방법 중 X-ray를 이용하는 방법으로는 Hermans 法(1948)이 잘 알려져 있다. Hermans 法은 無配向 試料의 散亂 曲線으로부터 空氣等の 散亂을 제거하여 非結晶 散亂曲線으로 하고 있다. 일반적으로 纖維의 結晶 領域은 약간의 亂을 갖는 것으로부터 無晶形 領域까지 연속하여 순서가 다른 領域이 존재하고 있다. 따라서 약간의 散亂을 갖는 結晶 領域으로부터의 反射 強度는 감소하고 그 부분은 散亂曲線이 가운데로 포함되어 버리는 것으로 즉 不完全 結晶으로부터의 반사는 非晶으로 觀察된다 하였다. 또 한편으로는 結晶 領域과 非結晶 領域에 있어서는 물산에 의한 加水分解 반응속도가 현저하게 다른 것으로부터 非晶質을 용해 제거하고 그 잔사량으로부터 fibroin의 結晶 領域량을 검토하려는 시현(村瀨 1949)을 하였으며 村瀨(1949)는 鹽酸으로 絹을 가수분해시키고 그 잔사량을 fibroin의 結晶性 領域을 추정하는 방법을 보고하였다. 祖父江 等(1961)은 絹을 黃酸으로 加水分解시켜 結晶 領域의 量を 추정하였으며 結晶部分의 가수분해 속도 상수를 구하려고 하였다. 石川(1980)은 絹을 酸 가수분해시켜 結晶性, 配向性等을 검토하였는데 특히 준결정영역량은 配向성과 밀접한 관계가 있음을 보고하였고, Bhat *et al.* (1980, 1983)은 絹을 6N HCl로 40°C에서 부분 가수분해시켜 X-ray 回折, IR spectrum, 電子線 回折을 이용하여 結晶化도를 검토하였다.

그리고 silk fibroin에 대한 結晶 構造는 Marsh *et al.*이 1955년에 처음 제안하였는데 polar-antiparallel sheet의 규칙적인 배열로 되어 있다고 하였다. 피브로인의 結晶 構造는 다시 silk-I 構造(Lucas *et al.* 1957)와 silk-II 構造(Asakura *et al.* 1987)로 나눌 수 있다고 하였으며, 일부 연구자(Lotz *et al.* 1974)에 의해 silk의 結晶 領域內的 inter, intra-sheet disorder와 polypeptides의 관계에 대하여 연구되어 왔다. 특히 反射光內 이방성에 대해서는 X-ray diffraction pattern으로 광범위하게 관찰되어지고 이중배향된 시료에 있어서는 水素結合한 sheet가 垂直 方向으로 배열되어

있을 것이라고 가정하는데 이러한 disorder는 結晶 領域이 다를 때 配向도 다르게 되는 4개의 sheet간의 공존 여부를 파악함으로써 결정지을 수 있고, 각각의 sheet model은 대칭적으로 독립된 結晶領域에서 sheet를 형성하는 분자에서는 아마도 같은 모양으로 형성화될 것이라고 추정한 것 등으로 미루어 보아 결정구조 분석에 보다 많은 연구가 진행중에 있음을 잘 알 수 있다.

이상에서와 같이 단편적인 보고들은 많이 있으나 收縮絹絲에 있어 구조변화에 대한 체계적이고 명확한 연구보고는 없는 실정이므로 본 논문에서는 中性鹽 중 특히 질산칼슘을 중심으로 한 수축견사의 구조변화를 살펴보고 서로간의 연관성이 있는지 여러 가지 기기분석법을 이용하여 검토하였다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

1) 生絲

1994年度 경북 예천 유영제사에서 제조된 누에고치로부터 만든 21denier 생사(6A)를 사용하였다.

2) 시약

中性鹽類으로 사용한 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 및 실험에 사용한 다른 시약들은 특급시약을 그대로 사용하였다.

2. 實驗方法

1) 생사의 정련

生絲를 50°C 온탕에서 30분간 침적한 후 Na_2CO_3 5% o.w.f. marseilles soap 5 g/l의 용액에서 60分間 끓이는 처리를 2회 반복하여 sericin을 용해 제거한 후 Na_2CO_3 3%와 2% 水溶液으로 각각 70°C, 10분간 행구어 잔존 비눗물을 제거하고, 50°C 溫湯과 20°C 冷水에서 3회 以上 충분히 水洗하여 脫水 乾燥하였다. 이때의 練減率은 26.4%이었다. 그 後 이 精練 絹絲를 soxhlet 추출 장치를 이용하여 ethyl ether와 methanol로 각각 48시간, 24시간씩 抽出하여 試料에 남아 있는 油脂, 無機物, 色素成分 등을 제거하고 표준 상태(20°C, RH 65%)內的 데시케이터에 보관하여 필요시 꺼내어 사용하였다.

2) 분석용 시료의 수축

비누 精練 및 soxhlet 처리한 絹絲를 calcium nitrate 수용액에 처리하였다. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 농도는 실용적인 측면에서 주로 활용되는 비중 1.42, 1.43, 1.44, 1.45, 1.46, 1.47, 1.48에 해당하는 농도인 43.5, 44.5, 45.3, 46.4, 47.6, 48.9, 50.2%(w/w)로 하여 처리 온도 85°C, 5분간 처리하고 鹽을 除去하기 위하여 흐

르는 물에 72시간, 蒸溜水에 48시간 동안 水洗한 후 0.1M AgNO₃를 이용한 은거울반응 및 리트머스 試驗紙로 탈염 여부를 확인하였다.

3) 감량률 및 가수분해 속도상수

가수분해제로서는 3% HCl을 사용하여 용비 1:100, 온도 95±1°C의 밀폐 試驗管中에서 소정 시간 처리하고 용해되지 않은 잔류물은 유리 거르개(3G3)로 여과하여 증류수로 수세하고 메탄올로 씻어 진공 건조시켰으며 감량률은 염산 처리 전후의 중량 변화로부터 다음과 같이 구하였다.

$$\text{감량률 (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

여기서,

W₁: 加水分解 前 시료 무게

W₂: 加水分解 後 시료 무게

가수분해 속도 상수 (kc)는 식 (2)를 이용하여 구하였는데

$$R = C + A = C_0 \exp(-kc \cdot t) + A_0 \exp(-ka \cdot t) \quad (2)$$

加水分解 초기에는 k_a가 k_c보다 월등히 높을 것으로 생각되나, 일정시간이 경과한 후 非結晶 領域이 거의 대부분이 분해되고 나면 非結晶 領域에 대한 항은 무시할 수 있으므로 식 (3)과 같이 나타낼수 있다.

$$R = C_0 \exp(-kc \cdot t) \quad (3)$$

여기서,

R: 時間 t 일 때 分解되지 않고 남아 있는 纖維의 무게

C, A: 時間 t 일 때 結晶 및 非結晶 領域의 분해되지 않고 남아 있는 纖維의 무게

C₀, A₀: 最初 試料의 結晶 및 非結晶 領域의 섬유 무게

k_c, k_a: 結晶 및 非結晶 領域의 加水分解 速度 常數

3. 기기분석

1) Infrared 分光 分析

수축 처리 건사의 적외선 흡수 스펙트럼을 관찰하기 위하여 FT-IR spectrometer(Perkin-Elmer사, Paragon 1000)에 ATR(attenuated total reflectance, Perkin-Elmer사, ZnSe crystal)을 장착하여 650~4000 cm⁻¹의 범위에서 주사회수 64회, 분해능 4 cm⁻¹의 조건으로 분석하였다. FT-IR crystallinity는 Bhat *et al.* (1980)이 제시한 방법에 준하여 β-antiparallel pleated sheet(β形)의 특성이 가장 명확하게 드러나는

amide III의 特性 吸收帶에서의 吸光度 比로 계산하였으며 이때의 吸光度는 baseline法(Rabek 1980)으로 구하였다.

$$\text{IR Crystallinity Index} = \frac{A_{1265}}{A_{1235}} \quad (4)$$

여기서, A₁₂₆₅: 1265 cm⁻¹에서의 吸光度

A₁₂₃₅: 1235 cm⁻¹에서의 吸光度

2) X-ray 回折 分析

X-ray 回折分析機(D-MAX-3 Diffractometer: 日本 Rigaku社)를 이용하여 原試料를 微細粉末이 되도록 가위로 잘라 回折 強度 曲線을 기록하였다. Ni-filter로 단색화한 CuK 조사에 의해 2θ=5°~35°, scan speed 2°/min, voltage 30 kV, current 20 mA의 조건에서 실시하였다.

3) 復屈折率

復屈折率(Birefringence, BR) 및 表面 特性을 분석하기 위하여 편광현미경(獨逸 Reitz社)을 사용하였다. Weight light(546 nm)를 사용하여 纖維軸方向과 纖維軸에 垂直인 方向의 光로차를 나타내는 retardation을 측정하고 이를 섬유 두께로 나누어 復屈折率을 계산하였으며 실온에서 각 시료당 20회씩 측정하였다. 측정된 復屈折率 값을 이용하여 光學配向度(Optical orientation factor, f)를 아래 식 (5)에 의해 계산하였다.

$$f = \frac{\text{BR of fiber}}{\text{BR of perfectly oriented ideal fiber}} \quad (5)$$

여기서, ideal BR 값은 酸加水分解 후 남아 있는 纖維의 復屈折 값으로 하여 보고(石川 1980)된 문헌값(家蠶絹絲 0.068)을 사용하였다.

4) SEM 觀察

收縮 絹絲의 형태 및 단면을 관찰하기 위해 收縮 絹絲를 試料臺 위에 올려놓고 ion coater로 gold coating한 다음 20 kV 가속 전압 하에서 走査 電子顯微鏡(Hitachi S-570)을 사용하여 관찰하였다.

結果 및 考察

1. Infrared spectrum에 의한 分析

적외선 분광 분석법은 단백질의 미세구조를 분석하는 데도 많이 응용되어 왔다. 특히 絹 피브로인의 amide I, II, III, V band에 대하여 1700-600 cm⁻¹ 범위에서 특징적인 peak이 나타난다고 보고한 바 있다(Tashiro *et al.* 1970, Sasaki *et al.* 1973, Asakura *et al.* 1987). 또한 이들 흡수 band와 random coil, silk I

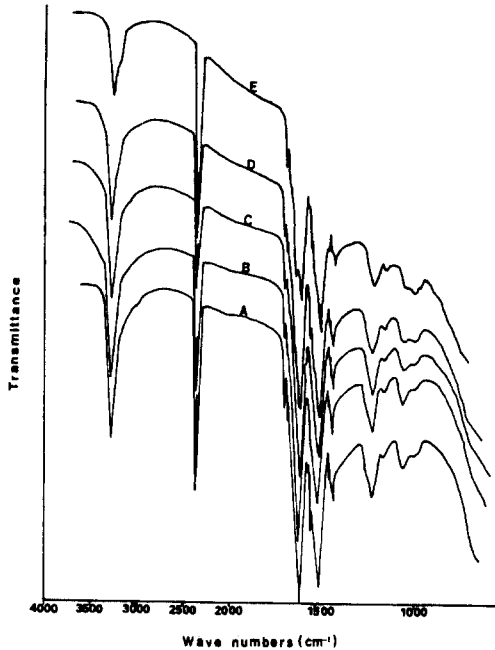


Fig. 1. Infrared spectra of silk fibers treated with various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations. A : control, B : 43.5%, C : 45.3%, D : 47.6%, E : 50.2%.

및 β -sheet구조(silk II)의 전이에 대하여 연구된 보고들이 많이 있다(早川等 1970, Bhat *et al.* 1980, Magoshi *et al.* 1974, 1977, 1979, 塚田 1985, 平林 1974).

본 논문에서는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中性鹽 처리에 의한 구조변화를 관찰하기 위하여 ATR기법으로 IR분석을 하였으며 여러 가지 농도를 달리하여 제조한 絹絲 試料의 스펙트럼 결과를 그림 1에 나타냈다. antiparallel β -sheet구조를 나타내는 특징적인 흡수대가 1635, 1530, 1265 cm^{-1} 부근에서 나타났으며 이것은 각각 amide I, II, III band에 대한 흡수를 의미한다. 中性鹽 처리 농도를 변화시켜 처리한 시료들의 스펙트럼은 무처리 피브로인 시료의 스펙트럼과 비교하여 큰 차이점을 보이지 않았다. 그러나 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도가 47.6% 이상에서는 amide I에 해당하는 1635 cm^{-1} 부근의 흡수대 이외에 1660 cm^{-1} 에서 새로운 peak이 관찰되었다. 이것은 silk I 구조 또는 random coil 구조에 대한 특징적인 흡수대로서 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 농도가 높으면 β -sheet (silk II) 결정구조가 random coil 구조로 전이가 일어남을 의미한다.

平林(1974)과 塚田(1985)의 보고에 의하면 LiBr 고농도 수용액으로 絹絲를 수축 처리하는 경우 絹 피브로인의 구조가 β 구조에서 random coil 구조로 전이가

Table 1. IR crystallinity Index of silk fibers treated with various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations.

Concentration of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (%)	Contraction percentage (%)	Crystallinity Index (%)
Control	0	52
43.5	1.7	51
44.5	5.0	52
45.3	10.0	52
46.4	25.8	57
47.6	46.3	36
48.9	62.8	30
50.2	71.7	30

일어난다고 하였다. 그러나 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中性鹽은 고농도 수용액에 처리하는 경우 비결정영역 뿐만 아니라 결정영역에도 침투하여 분자쇄를 random coil 구조로 변화시키며 β -type 결정구조의 부분적인 전이가 일어나 β 구조와 random coil 구조가 같이 존재하는 것으로 나타났다. IR 스펙트럼으로부터 결정화 지수(crystallinity index)를 구하여 표 1에 나타냈다. Amide III 흡수대인 1265 cm^{-1} 와 1235 cm^{-1} 는 각각 β -sheet구조와 random coil 구조를 나타내므로 IR 결정화 지수를 $A_{1265} \text{ cm}^{-1} / A_{1235} \text{ cm}^{-1}$ 로 산출하였다.

수축처리하지 않은 견사 시료의 결정화도 지수값은 52%를 나타냈으며 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도가 45.3% 이하에서는 결정화도 지수값의 변화가 없었다.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 농도가 증가하여 45.3% 이상이 되면 收縮率 증가에 따라 결정화도 지수값이 감소하였으며 또한 48.9% 이상의 고농도의 경우 결정화도의 감소가 현저하였다.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中性鹽 처리는 絹絲의 내부에 침투한 中性鹽이 섬유분자쇄의 수소결합을 절단하고 팽윤이 일어남으로써 길이 방향으로 수축된다. 中性鹽 처리 농도가 낮은 경우(45.3% 이하)는 피브릴의 결정영역에는 영향을 미치지 못하고 단지 비결정영역에만 中性鹽이 작용하므로 결정화도의 변화가 없었다. 그러나 처리 농도가 증가함에 따라 피브릴 결정영역에도 中性鹽이 작용하여 수소결합의 절단과 더불어 tyr. 잔기에 흡착됨으로써 규칙적인 배열(ordered state)을 가진 피브릴들의 얽힘(entanglement)이 일어나 불규칙적인 구조(disordered state)가 된다. 이것은 고농도의 경우 IR 스펙트럼에서 random coil 구조로의 전이가 일어나는 것으로부터 알 수 있으며 이들 피브릴들이 얽히게 됨으로써 수축이 일어나게 되고 결정영역의 파괴와 더불어 결정화도 값이 감소하게 된다. 또한 피브릴의 배향성도 영향을 받을 것으로 추측할 수 있으며 복굴절률을 측정하여 분자쇄 배열을 살펴볼 예정이다.

그리고 처리 농도가 어느 정도 이상이 되면 收縮率의 감소가 둔화되고 결정화도의 감소 폭도 줄어들게 되는 결과를 나타내는데, 이것은 수축현상에 있어 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中性鹽이 tyr.과 ser. 관여한다는 메커니즘으로부터 설명될 수 있다. 결정영역에 존재하는 OH기를 함유하는 아미노산이 中性鹽에 의해 흡착이 어느 정도까지 많이 일어나게 되고 이들 아미노산이 더 이상 관여하지 않는 한계까지 수축되고 결정성도 감소하게 된다.

2. X-ray 回折 分析

IR 분광분석 결과에 따르면 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 수축 絹絲는 농도가 높은 경우 피브릴 결정영역에 변화가 관찰되었다. 즉, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도가 증가할수록 결정화도의 감소가 인정되어 결정구조의 변화를 X-ray 회절분석을 행하였다(그림 2).

일반적으로 정련건사에서 나타나는 hkl [201] 면간격 약 4.3 Å에 해당하는 peak이 $2\theta=20.5$ 부근에서 처리농도에 관계없이 공통적으로 관찰되었다. 이것은 단백질 섬유는 antiparallel β -sheet 결정구조의 안정된 분자쇄간 수소결합을 의미하며 silk II type crystal의 특징을 나타낸다고 볼 수 있다.

中性鹽 처리 건사의 X-ray 회절분석에 대한 보고는 많지 않으나 농후액의 LiBr 처리에 의해 건사의 결정

구조는 β -구조에서 silk I type 인 α -구조로 전환이 일어난다고 보고하고 있다(清水 1941, 平林 1980). 그러나 Tsukada *et al.*(1994)은 CaCl_2 中性鹽의 경우 80% 수축까지 결정성 및 결정구조의 변화가 없는 것으로 보고하였다. 본 실험에서는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도를 달리하여 처리한 시료에 대하여 0~50.2% 농도범위 내에서 결정구조의 변화는 관찰되지 않았으며 모두 β -sheet 구조의 silk II 결정구조 특성을 나타내어 silk I 구조로의 구조 전이는 일어나지 않은 것으로 생각되나 IR spectrum 상에서 보인 바와 같이 고농도의 中性鹽 처리시 random coil 구조로의 변화가 일부 일어나는 것으로 해석할 수 있다. 결정영역이 random coil 구조의 비결정영역으로 전환되는 것은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도 증가에 따른 X-ray 회절 강도의 감소로써 알 수 있다. 그림 2와 같이 농도가 높은 경우 peak이 완만하고 넓게 퍼져 존재하며 회절 강도가 매우 낮은 특징을 보였다.

X-ray 회절 강도와 곡선 면적으로부터 결정화도를 계산하여 표 2에 나타냈다. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도가 증가할수록 결정화도는 감소하는 경향을 나타냈으며 이 결과는 IR 분광분석법에 의해서 계산된 결정화 지수 값과 유사한 경향이였다.

전 피브로인 결정구조의 斜方晶界單位格子 dimension은 밝혀 내지 못하였으나 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中性鹽 처리에 의한 絹絲의 결정구조는 β -sheet (silk II) 구조를 그대로 유지하였으며 silk I 구조로의 전이는 일어나지 않았음을 알았다. 그러나 처리 농도 46.4% 이상이 되면 결정화도가 현저히 감소하였으므로 결정영역이 비결정영역으로 전환이 일어났음을 의미한다고 볼 수 있다.

3. 편광 현미경 分析

中性鹽 처리에 의한 絹絲의 收縮은 피브릴의 entanglement가 일어나므로 피브릴 배향성에 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다. 편광 현미경을 사용하여 복굴절률을 측정(石川等 1955, 1956, 1960)한 보고에 의하면 섬유 분자쇄의 배향과 관계 있는 광학적 성질

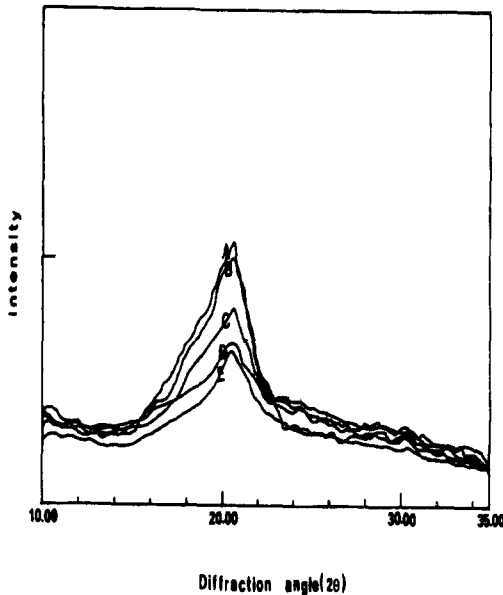


Fig. 2. X-ray diffraction curves of silk fibers treated with various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations. A : Control, B : 43.5%, C : 45.3%, D : 47.6%, E : 50.2%.

Table 2. Crystallinity of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated silk fibers calculated by X-ray diffraction method.

Concentration of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (%)	Contraction percentage (%)	Crystallinity (%) (X-ray order factor)	Crystallinity Index (%) (IR method)
Cont.	0	53	52
43.5	1.7	51	51
45.3	10.0	49	52
46.4	25.8	44	46
47.6	46.3	38	36
50.2	71.7	31	30

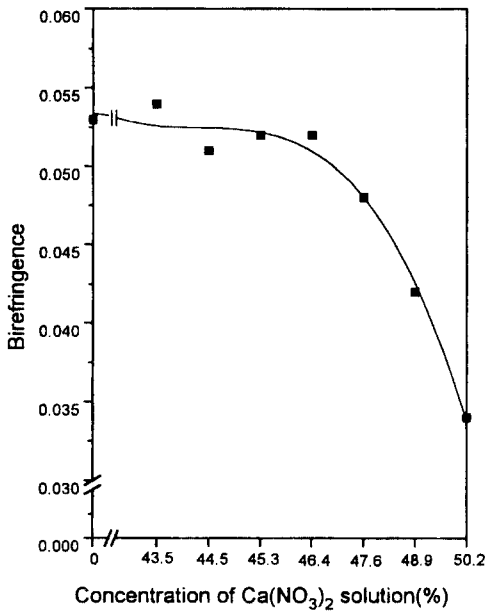


Fig. 3. Relationship between $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentration and birefringence.

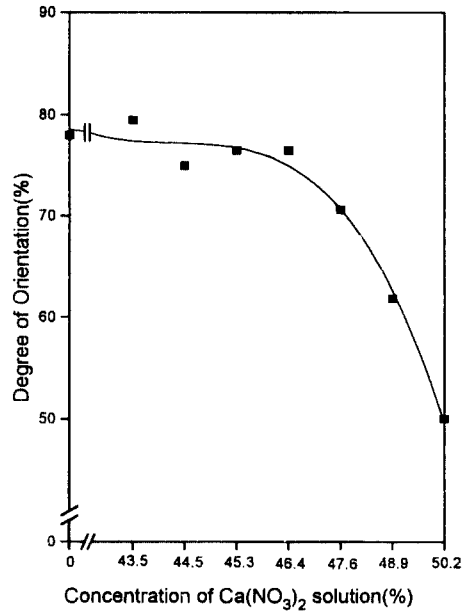


Fig. 4. Relationship between $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentration and degree of orientation.

로서 전 영역(결정+비결정영역)의 배향도를 나타내는 것으로 알려져 있다(祖父江 等 1961, 石川等 1980). 처리 농도가 다른 收縮 絹絲의 복굴절률($\Delta n = n_1 - n_2$)을 측정하였다(그림 3). 또 최대의 배향성을 나타내는 경우의 복굴절률 값(0.068)에 대한 각 시료의 복굴절률 값의 비를 계산하여 농도에 따른 광학배향도 값(그림 4)을 나타내었다.

처리하지 않은 絹絲의 복굴절률 값은 0.0526을 나타냈으며 石川(1972)이 보고한 0.051~0.053 값과 거의 일치하였다. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리시 농도 증가에 따른 복굴절률 및 배향도의 변화는 그림에서 보는 바와 같이 46.4%농도까지는 큰 변화가 없었으나 그 이상의 처리농도에서는 현저히 감소하였다. 복굴절률에는 다소 차이가 있으나 CaCl_2 中性鹽 처리시 농도 증가에 따른 복굴절률 감소에 대한 Tsukada *et al.*(1994)의 연구 보고가 있다.

복굴절률이 감소하는 경향은 IR 및 X-ray분석에서 관찰된 결정화도 또는 결정화도 지수의 감소와 같은 경향을 나타내므로 絹絲의 결정성과 배향성 사이에서 밀접한 상관관계가 있는 것으로 생각된다. 이것은 絹피브로인의 결정화도의 변화에 따라 복굴절률 값이 변화한다는 보고(石川 등1960, Tsukada 1992, Freddi *et al.* 1994)와 같은 경향을 띤다고 볼 수 있다.

일반적으로 섬유 형성 고분자 물질의 경우 결정성

과 배향성은 항상 (+) 상관관계를 나타내지는 않는다. 그러나 絹絲의 경우 antiparallel β -sheet 구조를 이루고 있으므로 피브릴 결정들이 섬유축 방향으로 가지런히 배향이 되어 있다고 볼 수 있다. 또한 이들 배향성은 결정 형성에 영향을 주며 결정성과 배향성은 (+) 상관관계를 보일 것으로 추측된다. 앞에서 언급한 바와 같이 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中性鹽의 처리 농도가 어느 정도 이상이 되면 비결정영역 뿐만 아니라 결정영역에도 中性鹽이 침투·확산되어 interaction을 일으키게 된다. 따라서 수축이 일어나기 위해서는 결정영역 내의 피브릴들이 β -sheet 구조에서 random coil 상태로 바뀌게 되며 random coil 구조로의 전이에 따른 섬유축 방향으로 피브릴들의 굴절률(n_1) 값이 감소하므로 복굴절률 Δn 값 및 배향도 값이 감소하게 된다. 아울러 결정영역이 비결정영역으로의 전환이 일어나므로 배향성의 감소와 함께 결정성의 감소가 동시에 일어나는 결과를 나타낸다고 볼 수 있다.

편광 현미경 관찰 결과에 의하면 그림 4에서 보는 바와 같이 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中性鹽을 絹絲에 처리하는 경우 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도 46.4%를 기준으로 피브릴의 배향도에 차이가 나타났다. 이것은 中性鹽 처리 농도에 따라 결정영역 혹은 비결정영역에 작용하는 차이에 기인한다고 볼 수 있다. 또한 배향성의 감소는 결정성의 감소를 일으키게 하며 배향성과 결정성 사이의 상관관

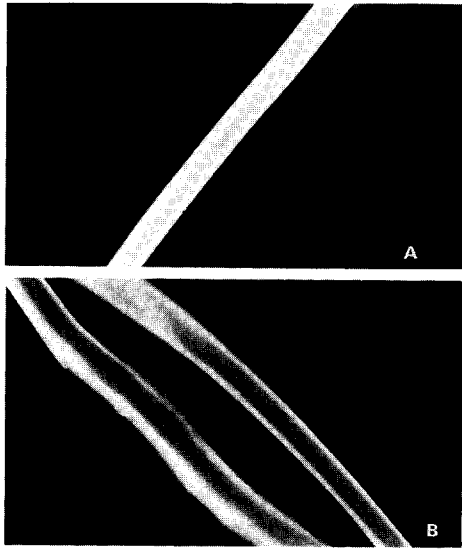


Fig. 5. Polarizing microphotographs of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated silk fiber. A : Control. B : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated

계가 있음을 확인할 수 있었다. 이들 결정성과 배향성은 여러 가지 물성 변화를 일으키는 주요한 구조적인 인자로 작용할 수 있을 것으로 예상된다.

그림 5는 收縮처리한 絹絲의 편광 현미경 사진으로서 미처리 견사의 경우 섬유 표면이 매끈한데 비해 收縮絹絲(수축률 71.7%)는 섬유축의 횡단면에 가는 실선으로 잘 발달된 줄무늬와 아울러 섬유의 표면에 굴곡이 관찰되었다. 이는 섬유축 방향으로 발달된 fibril들이 中性鹽의 영향을 받아 팽윤 수축하는 과정에서 섬유의 손상이 일어남에 따른 결과라고 볼 수 있으며 표면특성에 관해서는 전자현미경 관찰에서 세밀히 다루기로 한다.

4. 전자 현미경 관찰

일반적으로 絹 fibroin은 피브릴들이 많이 집합해서 된 소위 fibril 束狀구조를 이루고 있으며, 세리신을 제거한 피브로인의 표면 구조는 섬유축 방향으로 fibril이 가늘게 파상으로 기복을 가지고 서로 꼬여 망목구조를 이루고 배향되어 있다. 收縮絹絲의 표면구조 특성을 살펴보기 위하여 주사 전자현미경(SEM)을 이용하였으며, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리농도를 달리한 시료의 표면 사진을 그림 6에 나타냈다. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中性鹽 처리 농도에 따라 섬유 표면에 섬유축 방향으로 잘 발달된 줄무늬를 관찰할 수 있었다.

처리 농도가 증가할수록 집중된 피브릴의 간격이 넓게 분리되어 나타났으며 특히 46.4% 농도 이상이 되면 섬유 표면에 균열(cracks)이 발생하여 표면 손상

이 심한 것으로 관찰되었다. 이는 中性鹽 처리로 絹 피브릴들에 작용하는 수소결합이 절단되므로 표면에 나타난 줄무늬 피브릴들의 분리가 일어난 것으로 해석된다. 어느 한계 농도(46.4%) 이상에서는 섬유 내부에서의 피브릴의 형태학적 구조변화가 일어나게 되어 섬유축 방향으로 팽윤과 더불어 길이 방향의 수축이 동반되므로 섬유 표면은 내부와의 응력 불균형에 의해 균열이 발생하게 된다. 특히 결정성에 크게 영향을 미치는 범위 내에서 이러한 현상이 두드러지게 나타났다.

絹纖維는 고농도 中性鹽 수용액으로 오랜 시간 처리하면 용해된다. 본 실험에서 처리한 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도 48.9%와 50.2%는 흑독한 조건으로서 絹 피브로인의 파괴를 동반할 수 있으며 일부 비결정성 피브로인이 용해될 가능성도 있다. 높은 농도의 中性鹽 처리는 섬유의 취

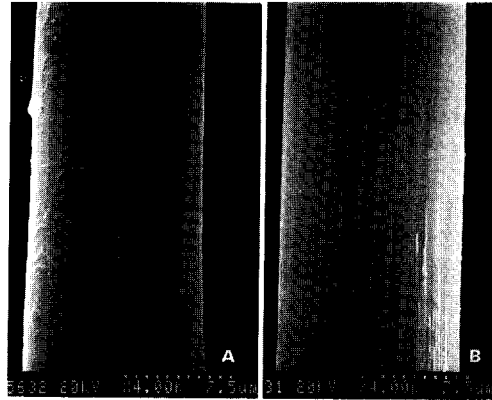


Fig. 6. Scanning electron micrographs of silk fibers treated with various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations. A : Control. B : 43.5%.

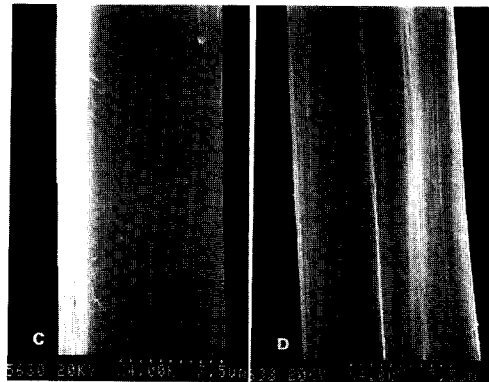


Fig. 7. Scanning electron micrographs of silk fibers treated with various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations. C : 44.6%. D : 45.3%.

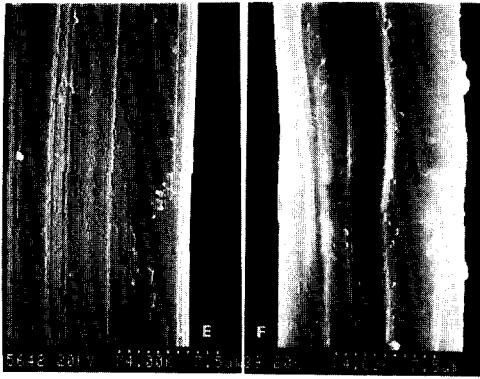


Fig. 8. Scanning electron micrographs of silk fibers treated with various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations. E : 46.4%, F : 47.6%.

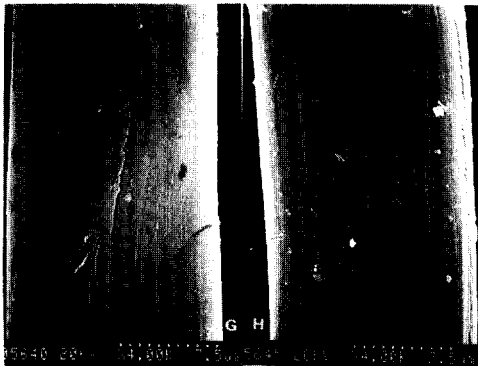


Fig. 9. Scanning electron micrographs of silk fibers treated with various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations. G : 48.9%, H : 50.2%.

화(deterioration)를 가져올 수 있으며 표면에 생성된 균열들을 취화현상의 일부분으로 간주할 수 있다. 표면구조의 이러한 변화는 섬유 인장 성질에 영향을 미칠 것으로 생각되며 특히 표면의 균열들은 강도 저하의 직접적인 원인으로 작용할 것으로 사료된다.

그림 6~9에서 견사 monofilament의 직경을 관찰한 결과 中性鹽 처리 농도를 증가시키면 길이 방향으로의 수축과 더불어 폭 방향으로의 팽윤이 더 일어나게 되어 섬유 직경이 더욱 증가하였다. 이것은 中性鹽이 섬유 내부로 침투되어 피브릴간의 수소결합을 절단하여 간극을 넓혀 줌으로써 생기는 것으로 이와 같은 현상이 결정영역에서 일어나는 경우 팽윤이 더 촉진될 것을 시사하는 것이다.

5. 가수분해 거동 관찰

천연섬유를 형성하는 고분자 물질은 화학약품에

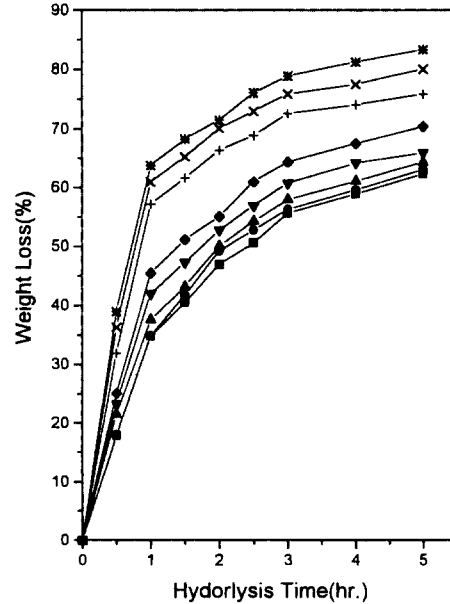


Fig. 10. Weight loss curves of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated silk fibers against hydrolysis time.

■ : Control, ● : 43.5%, ▲ : 44.5%, ▼ : 45.3%, ◆ : 46.4%, + : 47.6%, × : 48.9%, * : 50.2%.

대하여 민감하게 작용하는 영역(accessible region)이 존재하는 것으로 알려져 있으며(Lucas *et al.* 1958, 石川1980) 대부분 비결정영역(disorder region, amorphous region)이 여기에 속한다.

絹 피브로인의 경우 묽은 산에 의한 加水分解 舉動을 觀察함으로써 섬유의 미세구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 섬유의 미세구조 변화가 예상되는 여러 가지 수축견사를 묽은 염산에 가수분해시켜 시간(t)에 따른 중량 감소(x)를 그림 10에 나타내었다. 처리농도가 다른 시료에 있어서 각 시간에 대한 중량 감소(%)는 농도가 높을수록 높게 나타났으며 중량 감소 속도는 가수분해 초기에는 다소 차이가 있는 것으로 관찰되었다. 가수분해 초기에 빠르게 진행되고 시간이 지남에 따라 서서히 중량 감소가 일어나며 세 영역에 대하여 중량 감소 속도가 다르게 나타났다.

酸 가수분해 속도에 대한 결과를 얻기 위하여 그림 11과 같이 시간에 대한 가수분해 잔량 (1-X)의 대수를 취하여 도시하였다. 가수분해 곡선은 가수분해 속도의 차이에 의해서 세 직선 군으로 나뉘어짐을 알 수 있다. 첫 번째 영역은 초기에 가수분해가 빨리 진행되는 비결정영역을 나타내며 두 번째 및 세 번째 영역은 결정영역에 의해 복합적으로 나타난다고 볼

수 있다. 세 번째 영역은 絹皮브로인의 순수 결정(microcrystal)이 가수분해되는 것으로 생각되며 두 번째 영역은 絹絲의 피브릴(macrocrysal)들이 가수분해되는 영역(준결정영역)으로 간주될 수 있다. 준결정영역은 피브릴 분자쇄가 다소 불규칙적으로 배열될 수도 있으며 결정의 결점(crystal defect)이 존재할 수 있는 완전 결정(perfect crystal)과 구별되는 영역을 의미한다.

Ca(NO₃)₂ 농도가 증가할수록 처리 絹絲는 세 영역에 있어서의 영역별 가수분해 속도가 대체로 빨라지는 것으로 관찰되었으며, 이것은 농도가 증가할수록 결정성 및 배향성이 감소되는 결과라고 생각한다. 또한 46.4% 농도를 기준으로 가수분해 거동(가수분해 잔량 및 속도)이 현저하게 다르게 나타났다. 이는 다른 구조 분석 결과와 마찬가지로 酸 가수분해에 있어서도 Ca(NO₃)₂ 처리시 임계농도 이상이 되면 가수분해가 많이, 쉽게 진행되는 경향을 나타냈으며 收縮率과 비례하는 결과를 보였다.

그림 11에서 보인 시간(t)에 따른 가수분해 잔량(1-X)과의 그래프로부터 결정영역의 양(C₀)과 결정영역에서의 가수분해 속도 상수(k_c) 값을 다음 관계식으로부터 구하였다.

$$\log(1-X) = \log C_0 - 0.4349k_c \cdot t$$

실제로 C₀ 값은 순 결정화도(true crystallinity)를 의미하며 그림에서 세번째 영역인 결정영역의 직선을 외삽(extrapolation)하고 종축과 만나는 점을 취하여 계산하였다(Philiph *et al.* 1947, 村瀬等 1949, 石川 1980). 또한 속도 상수 K_c는 이 영역에서의 직선의 기울기로부터 구하였다. 준결정영역까지 포함하는 全結晶化度(total crystallinity)는 두 번째 영역의 직선 군을 외삽하여 종축과 만나는 점으로부터 계산하였다.

순 결정화도, 전 결정화도 및 속도 정수에 대한 결과들을 표 3에 정리하였다.

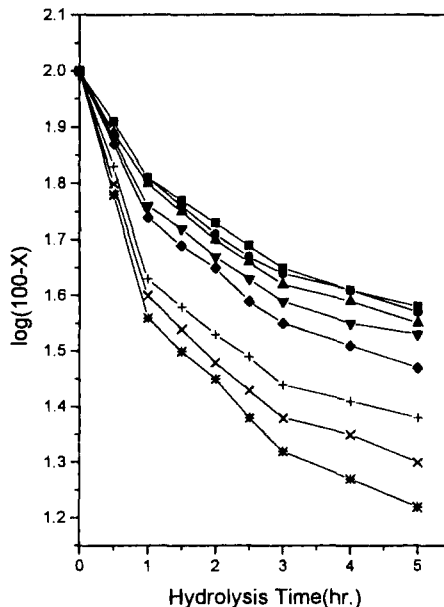


Fig. 11. Acid hydrolysis rate curves of Ca(NO₃)₂ treated silk fibers.
 ■ : Control, ● : 43.5%, ▲ : 44.5%, ▼ : 45.3%, ◆ : 46.4%, + : 47.6%, × : 48.9%, * : 50.2%.

표 3과 같이 순 결정화도 값과 전 결정화도 값은 Ca(NO₃)₂ 농도가 증가할수록 계속적인 감소가 일어났으며 농도가 아주 높은 경우(50.2%) 순 결정화도 값이 30%를 나타냈다. Ca(NO₃)₂ 농도와 결정화도의 관계는 IR법과 X-ray 회절법으로부터 얻은 결과와 거의 일치하는 경향을 나타냈으며 또한 결정영역의 가수분해 속도 정수는 농도 증가와 더불어 감소하였다. 44.5% 처리 농도까지는 속도정수 값의 변화가 없으므로 中性鹽이 결정영역에 영향을 미치지 못한 것을 의미하며 46.4% 이후는 결정영역에도 가수분해가 진행되었

Table 3. Degree of true crystallinity, total crystallinity and rate constants(k_c) calculated by acid hydrolysis curves of Ca(NO₃)₂ treated silk fibers.

Concentration of Ca(NO ₃) ₂ (%)	Contraction percentage (%)	Degree of true crystallinity(%)	Degree of total crystallinity(%)	k _c
Control	0	56.3	79.9	0.0013
43.5	1.7	56.1	78.5	0.0013
44.5	5.0	53.5	76.0	0.0013
45.3	10.0	48.2	70.6	0.0014
46.4	25.8	47.5	67.6	0.0015
47.6	46.3	33.4	53.1	0.0016
48.6	62.8	31.8	49.5	0.0016
50.2	71.7	30.3	47.9	0.0019

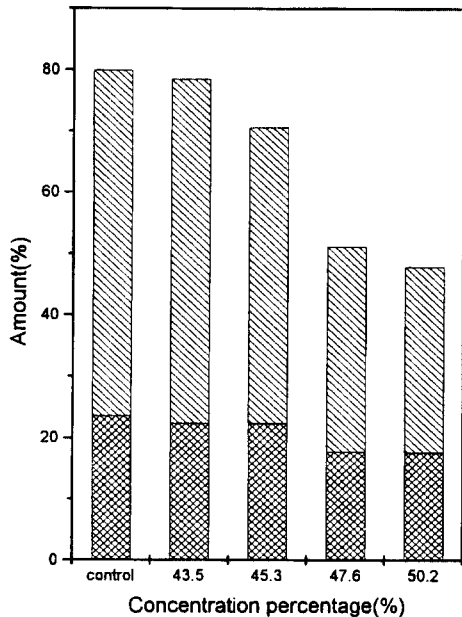


Fig. 12. Comparison of relative amount of true, semi and total crystalline regions. ▨: True Crystallinity, ▩: Semi-Crystallinity, ▤: Total Crystallinity.

음을 뜻한다. 전 결정화도와 순 결정화도의 차이로부터 준 결정영역의 량을 계산할 수 있으며 (Bhat et al. 1980) 이들의 변화를 그림 12에서 살펴보았다.

준결정영역은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도 변화에 관계없이 18-22% 범위의 일정한 값을 나타내어 변화가 없는 것으로 관찰되었으며 전반적으로 전 결정화도는 농도가 낮은 경우에는 큰 변화가 없는 반면 처리농도 46.4% 이상에서는 급격히 감소된 상태로 유지되었고, 준 결정영역은 처리간에 큰 변화가 없어 수축효과에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 해석되어진다.

摘 要

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 수축견사의 구조변화에 대한 실험에서 IR spectrum에 의한 결정화도 지수값은 대체적으로 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도가 증가하여 수축률이 높아질수록 감소하였다. 특히 처리농도 46.4% 이상에서 처리한 견사의 결정화도 값의 감소가 현저하였으며, 처리농도 47.6% 이상에서는 β -sheet 구조 외에 결정영역의 β -type의 일부가 random coil상으로 전이가 일어나는 것이 관찰되어 β -구조 및 random coil 구조가 동시에 존재하는 것으로 생각된다.

또 X-ray 회절분석 결과 처리농도가 증가함에 따라 X-ray 결정화도 값이 떨어짐과 동시에 회절강도의 크

기가 지속적으로 감소함으로써 결정영역량이 줄어들어 상대적으로 비결정영역이 증대되었다.

편광 현미경에 의한 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 수축견사의 복굴절률 및 배향도의 변화를 살펴보면 처리농도 46.4%가 변곡점인 것으로 나타났으며, 이 보다 낮은농도에서는 큰 변화가 없었으나 그 이후부터는 결정영역의 배향성이 흐트러져 복굴절률이 현저하게 감소할 뿐 아니라 배향도 역시 떨어졌다.

그리고 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 수축견사의 표면 관찰 결과 농도 46.4%로 처리한 견사에서부터 섬유 길이 방향으로 나타나던 실선들이 처리농도 47.6% 이상에서는 섬유의 약화현상과 섬유 표면의 내부 응력불균형으로 심하게 손상되어 섬유축 방향 및 섬유축에 수직 방향으로 crack들이 심하게 발생하였는데 이러한 균열들은 수축견사의 강력 저하의 직접적인 원인이 되었으리라 생각된다.

산 가수분해법에 의한 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리견사의 미세구조 및 결정성 변화를 보면 가수분해 속도 차이에 따라서 비결정, 준결정, 결정 영역으로 나누어지며 가수분해 초기에 가수분해가 빠르게 진행됨을 알 수 있었고 특히, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리농도가 46.4%를 기준으로 그 이상 농도가 증가하며 가수분해 속도가 촉진되는 것을 확인할 수 있었다.

引用文獻

- Askura, T. and Yamaguchi, T.(1987) Proposal of new model for silk I structure of Bombyx mori silk fibroin, *J. Sericult. Sci. Japan*, **56**(4), 300-306.
- Bhat, N.12Y. and Ahirrao, S.M.(1983) Investigation of the structure of silk film regenerated with Lithium Thiocyanate solution, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, **21**, 1273-1280.
- Freddi, G., Cotoh, Y., Mori, T., Tsutsui, I. and Tsukada, M.(1994) Chemical structure and physical properties of antheraea assama silk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 775-781.
- 早川忠男, 延藤慶之, 山本靜護, 野口順藏(1970) 絹タンパク質の高分子化學的研究. (2) 家蠶繭フィブロイン結晶部分模型の合成とその構造, *高分子化學*, **27**, 229-240.
- Herman, P. H. and Wwiding, A.(1948) Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fiber. A background analysis, *Journal of Applied Physics*, **19**, 491-506.
- 平林 潔, 荒井三雄, 重松正矩(1980) 鹽縮した絹絲の力學的性質, *J. Sericult. Sci. Japan*, **49**(3), 193-196.
- 平林 潔, 鈴木孝雄, 石川 博(1974) 絹の鹽縮, *SEN-I Gakkaishi*, **30**(4), T136-141.
- Hirabayashi, K. and Tsukada, M.(1976) Thermal An-

- alysis of Tussah silk fibroin, *J. Sericult. Sci. Japan*, **45**(6), 473-478.
- 平林 潔, 内由藤敏, 石川 博, 吳祐 吉(1967) Studies on the fine structure of silk fibroin. (IV) Studies on the α -form of Bombyx silk fibroin, *SEN-I Gakkaishi*, **23**(11), 538-541.
- 石川 博(1980) 絹の微細組織とその物性, 續絹絲の構造, 信州大學纖維學部, 209-224.
- 石川 博, 祖父江 寛, 松崎 啓(1960) 絹絲の屈折率に関する研究. (V) 絹纖維の結晶性, 配向性と機械的性質, 信州大學纖維學報, **10**, 176-183.
- Ishikawa, H., Tsukada, M., Doizume, T. and Hirabayashi, K. 1972, DSC thermograms of silk fibroin, *SEN-I Gakkaishi*, **28**, 91-98.
- Lotz, B., Keith, H. D.(1974) The crystal structure of poly(LAla-Gly-Gly) II and poly(LAla-Gly-Gly) II, *J. Mol. Biol.*, **61**, 195-200.
- Lucas, F., Shaw, J. T. B. and Smith, S. G.(1957) The amino acid sequence in a fraction of the fibroin of *Bombyx mori*, *Biochem. J.*, **66**, 468-479.
- Lucas, F., and Smith, S. G.(1958) The moisture sorption of the silk of *Bombyx mori* in relation to the proportion and chemical composition of the crystalline and amorphous phase, *Protein Chem.*, **13**, 99-107.
- 馬越 淳(1974) 絹フィブロインの轉移機構, 高分子論文集, **31**(12), 765-770.
- Magoshi, J., Magoshi, Y.(1979) Physical properties and structure of silk. (VI) Conformation changes in silk fibroin induced by immersion in water at 2 to 130°C, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 515-520.
- Magoshi, J., Magoshi, Y., Nakamura, S.(1977) Physical properties and structure of silk.(III) The glass transition and conformational change of Tussah silk fibroin, *Journal of Applied Polymer Science*, **21**, 2405-2407.
- Magoshi, J., Magoshi, Y., Nakamura, S., Kasai, N. and Kakudo, M.(1977) Physical properties and structure of silk. (V) Thermal behavior of silk fibroin in the random-coil conformation, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1675-1683.
- Magoshi, J., Nakamura, S.(1975) Studies on physical properties and structure of silk. Glass transition and crystallization of silk fibroin, *J. Appl. Polym. Sci. Japan*, **19**, 1013-1015.
- 村瀬良一(1949) 絹絲の物理化學的研究. (I) 絹絲の結晶領域量と物理的性質との關係, *SEN-I Gakkaishi*, **5**(4), 217-219.
- Rabek(1980) "Experimental method in polymer chemistry," John Wiley & Sons, N. Y., 241-243, 507-510.
- Sasaki, T. and Noda, H.(1973) Studies on silk fibroin of *Bombyx mori* directly extracted from the silk gland, *Biochem. Biophys. Acta.*, **310**, 91-103.
- 清水正徳(1941) フィブロイン變性の中間形態と其絹絲形成過程に於ける意義に就て, *蠶絲試報*, **10**(7), 475-489.
- 祖父江 寛, 石川 博, 宋崎 啓(1961) 絹纖維の結晶性, 工業化學雜誌, **64**(4), 706-710.
- 塚田益裕(1985) Molecular conformation of *Bombyx mori* silk fibroin obtained by different casting conditions, *SEN-I Gakkaishi*, **41**(7), 265-270.
- Tsukada, M., Gotoh, Y., Freddi, G., Matsumura, M., Shiozaki, H. and Ishikawa, H.(1992) Structure and physical properties of epoxide treated Tussah silk fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2203-2211.
- Tsukada, M., Kato, H., Freddi, G., Kasai, N. and Ishikawa, H.(1994) Structural changes and dyeability of silk fibroin fiber following shrinkage in neutral salt solution, *Journal of Applied Polymer Science*, **51**, 619-624.
- Tasiro, Y. and Otsuki, E.(1970) Dissociation of native fibroin sulfhydryl compound, *Biochem. Biophys. Acta.*, **214**, 265-271.