

질산칼슘 처리농도에 따른 수축견사의 이화학적 특성

이광길 · 이용우 · 박영환* · 남중희*

농촌진흥청 임사곤충연구소

*서울대학교 농업생명과학대학

Physical and Chemical Properties of Silk Fiber Treated with Calcium Nitrate

Kwang Gill Lee, Yong 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

This study was carried out in order to find out the relationship between physical and chemical properties of silk fiber treated by concentrated calcium nitrate solution. The tensile, thermal and dynamic mechanical properties are also examined on $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated silk fibers. The tensile properties of silk fibers treated by calcium nitrate changed with a concentration. The thermal behavior were also affected by the concentration of calcium nitrate. The degradation temperature(endotherms) and glass transition temperature shifted to lower temperature as the treated concentration increased. It is thought that the physical properties are strongly related to the structure and morphology of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated silk fibers. As a result, these give property changes with a concentration dependence.

Key words : Calcium nitrate, Silk fiber, Tensile property, Thermal and Dynamic mechanical property, Degradation temp., Glass transition temp.

緒 論

絹은 특유의 微細한 구조와 삼각형 단면에 따라 독특한 광택과 촉감을 발휘하며, 뛰어난 通氣性 (Kinoshita *et al.* 1980)과 보온성 등으로 인하여 가장 이상적인 纖維로서 예로부터 우아하며 부드럽고 아름다움의 상징이 되어 왔다. 그러나 최근에는 수요의 다양화로 비단의 아름다움을 살리면서 실용성을 가미한 용도로서 양복지 또는 편직물 등으로 수요가 확대되고 있다. 이와 관련한 研究로서는 伸縮性이 있고 불륨감이 있는 부드러운 촉감과 새로운 기능성을 부여하기 위한 化學加工法의 일종으로 中性鹽類를 이용한 鹽縮加工(平林 1974, 味澤 1968, 1969, 1970) 대표적이며, 이러한 鹽縮現象은 1927년 Weimarn에 의해 제창된 후 염축기구 해명과 鹽縮絹絲의 물성개선에 관한 연구가 단편적으로 보고되어 왔다. 이러한

염축견사에 대한 역학적 성질, 물성 및 열적 성질에 대한 연구를 살펴보면 平林等(1980)은 LiBr 농후 수용액을 이용하여 염축 처리된 絹絲의 力學的 性質을 조사하는 동시에 수축기구에 대하여 검토한 바, 수축율의 증가와 함께, 강도, Young's modulus(Kg/mm^2)는 저하하고 신도는 상승하며 復屈折은 직선적으로 감소한다고 하였으며, 橫澤(1983)은 絹의 形態安定性 개선에 의한 용도 다양화를 목적으로 하부다이와 다후다 등의 絹織物을 热水와 질산칼슘의 농후용액에 처리한 결과 경사와 위사의 crimp 변환에 의한 수축과 동시에 거의 수축량에 필적하는 stretch성을 나타내며 신장회복성도 우수함을 보고하였다. 무처리 fibroin 纖維는 높은 切斷強度와 Young's modulus를 나타내지만, 鹽縮處理에 의해 강도와 Young's modulus가 감소함과 동시에 신도는 증대하는 것이 확실시된다(村瀬 1957).

Silk의 열적 거동에 대한 보고는 Ishikawa *et al.* (1969)이 305°C에서 열분해가 일어나는 것을 DTA로 측정하였으나 체계적인 연구는 상세하게 보고되어 있는 않다.

일반적으로 silk fibroin은 크게 結晶性領域과 非結晶性領域으로 구분되며 그중 random-coil fibroin의 열적 거동은 silk fibroin의 非結晶性領域의 DSC curve에서 100°C와 280°C의 두 곳에서 흡열 peak이 나타나고 발열 peak은 212°C에서 관찰되는데, 280°C의 吸熱 peak는 silk fibroin의 分解 온도로 생각되며 TG curve를 통해 250°C에서 무게 감소가 일어난다고 하였다. 대개 100°C 부근에서 나타나는 완만한 吸熱 peak은 시료의 水分 蒸發로 간주되고 이러한 peak은 진조에 따라 사라진다. 이때 175°C에서 발생되는 吸熱 peak의 이동은 silk fibroin의 유리 전이 온도로 보이는데 왜냐하면 220°C로 열처리하여 結晶성을 증가시키면 사라지는 peak이기 때문이다.

非結晶 random coil fibroin film에 있어 dynamic modulus(E')와 tangent δ 감소는 온도와 밀접한 관계가 있다고 한다(Magoshi *et al.* 1977). β -form fibroin의 열적 거동에 대해서 살펴보면 結晶性 fibroin을 DTA로 관찰하면 3개의 吸熱 peak이 100, 252, 317°C에서 관찰되는데 100°C의 완만한 peak은 水分의 蒸發에 따른 것이고, 고온에서 나타나는 2개의 peak은 β -form silk fibroin의 分解에 의한 것으로서 무게 감소와 더불어 β -form silk fibroin의 分解가 2단계로 일어난다고 볼 수 있으며, 마찬가지로延伸을 달리한 β -form fibroin의 DTA曲線에 있어서 100°C에서의 吸熱 peak은水分蒸發에 의한 것이고 高溫에서의 吸熱 peak은 β -form fibroin의 分解로 기인되는 것이며延伸率을 높임으로써 高溫 쪽으로 shift하는 peak이 관찰된다고 하였으며, β -form fibroin film의 dynamic modulus(E')는延伸速度에 따라 증가하나 tangent δ 는 감소한다고 하였다(Magoshi *et al.* 1973).

또한 100°C 주변의 modulus減少는延伸速度의 영향 또는 수분 증발과 관련되며, 175°C에서 발생하는 modulus 감소와 tangent δ 의 증가는 X-ray回折의 결과와 같이 spacing의 급속한 증가로 結晶領域內의 분자 운동에 그 원인이 있다고 한다. 또 結晶性 α -form fibroin의 热的 거동에 대해서는 配向性이 있는 α -form fibroin을延伸시킨다라도 β -form으로 轉移되지는 않는다 하였으며,延伸된 β -form fibroin film의 dynamic modulus(E')와 tangent δ 는延伸된 α -form fibroin film과 매우 유사하게 거동한다고 한다(Magoshi *et al.* 1973).

이상의 단편적인 보고들을 기초로 하여 본 연구에

서는 물성시험 및 열분석 등을 통해 질산칼슘처리 수축견사의 이화학적인 성질을 명확히 하고 체계화하고자 시험하였으며 그 결과를 보고합니다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

1) 生絲

1994年度 경북예천 유영제사에서 제조된 21 denier 生絲(6A)을 사용하였다.

2) 시약

中性鹽類로 使用한 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 및 실험에 사용한 시약들은 特급시약을 그대로 사용하였다.

2. 實驗方法

1) 생사의 정련

生絲를 50°C 온탕에서 30분간 침지한 후 Na_2CO_3 5% o.w.f. marseilles soap 5 g/l의 용액으로 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 비누물을 제거하고, 50°C 溫湯과 20°C 冷水에서 3회 以上 충분히 水洗하여 脱水 乾燥하였다. 이때의 練減率은 26.4%이었다. 그 후 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%)의 데시케이터에 보관하여 필요할 때 꺼내어 사용하였다.

2) 분석용 시료의 수축

비누 精練 및 soxhlet 抽出한 絹絲를 calcium nitrate 수용액으로 처리하였다. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 농도는 실용적인 측면에서 주로 활용되는 범위인 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 농도를 달리하여, 처리온도 85°C, 5분간 처리하고 鹽을 除去하기 위하여 흐르는 물에 72시간, 蒸溜水에 48시간 동안 水洗한 후 0.1M AgNO_3 를 이용한 은거울반응 및 리트머스 試驗紙로 탈염 여부를 확인하였다.

3) 물성측정

(1) 수축률

收缩率(%) 측정은 각종 처리 絹絲를 표준 온습도(20°C, RH 65%)에서 3일간 방치한 후 絹絲의 收縮된 길이를 측정하여 원길이에 대한 百分率로 산출하였다.

(2) 강도, 신도 및 Young's modulus

收缩率을 测定한 試料 絹絲를 표준조건(20°C, RH 65%)下에서 強度(g/d) 및 伸度(%)는 serigraph(試料

길이 10 cm, 인장속도 15 cm/min)으로 조사하였고, Young's modulus(Kg/mm²)는 인장강도 시험기(DY.21 B type France Adamel Lhomargy 社, 시료길이 10 cm, 인장속도 10 cm/min)로 각각 표준 온습도실에서 조사하였으며, Young's modulus는 신장 변화에 대한 하중 변화의 최대점에서 초기 인장 modulus를 구하고 여기에纖維의密度를 곱하여 계산하였다.

$$\text{초기 탄성계수 (g/d)} = \frac{P}{l' \times d} \quad (1)$$

P: 접선의 최대점 (A)에 있어서의 荷重

d: 섬도(denier)

l': 시료길이(mm)

l': 直線 狀態의 접선과 P와 만나는 점까지의 거리 (mm)

또한 초기 인장 저항도(g/d)와 Young's modulus(Kg/mm²)와의 관계는 다음과 같다.

$$E(\text{Kg/mm}^2) = 9 \times \rho \times \text{초기 탄성계수 (g/d)} \quad (2)$$

여기서, ρ: 纖維의 密度를 나타낸다.

(3) 탄성회복율

纖維는 완전한 弹性體가 아니므로 한번 인장하면 그 힘을 제거하여도 완전 회복되지 않고 어느 정도 늘어난 형태로 남는다. 따라서伸張된 길이에 대한 회복된 길이의 百分率을 弹性回復率로 계산하였다.

$$\text{탄성회복율 (\%)} = \frac{l'}{L} \times 100 \quad (3)$$

여기서, L: 일정 비로伸張할 때伸張된 길이(mm)

L':伸張回復길이(mm)

4) 분석

(1) Ca(NO₃)₂ 수축검사의 동점탄성 분석

動粘彈性 舉動은 vibrational force에 대한 물질의 변형을 측정하기 위하여 DMTA(Polymer Laboratories 社)를 사용하여 40~300°C의 溫度範圍로試料의 길이는 15 mm, initial load는 30 g, vibrational frequency는 3Hz로 测定하였으며, 結晶化度, 架橋等의 構造要因이 중요한 인자로서 작용하며 특히 非結晶領域轉移에 대한情報を 얻도록 분석하였다.

(2) DSC, TGA분석

收縮率이 다른收縮絹絲의熱的舉動을 살펴보기 위하여 가위로짧게 자른 뒤 時差走査熱量分析機(Differential Scanning Calorimeter: Perkin Elmer社)를 이용하여 질소gas하에서 승온 속도 10°C/min, 온도 범위 50~400°C에 걸쳐 분석하였으며, TGA(Thermo-

gravimetric Analyzer: Perkin Elmer社) 분석은 질소gas하에서 실온에서부터 온도 400°C까지 승온시켜 시료의 중량 감소를 측정하였다.

結果 및 考察

1. 인장성질

Ca(NO₃)₂ 농도의 변화에 따른 수축검사의 인장특성은 섬유의 미세구조를 반영하며 섬유로서의 실용특성과 밀접한 관계를 가지고 있으므로 섬유의 구조변화와 引張性質간의 관계를 살펴보기 위하여 강도(g/d), 신장률(%) 및 Young's modulus(Kg/mm²)를 측정하여 표 1에 나타내었다. 강·신도는 섬유 물질의 가장 중요한 引張性質 중의 하나로서 일반적으로 수축검사는 처리농도 증가에 따라 강도는 감소하고 신도는 증가한다는 보고가 있다(Tsukada et al. 1994, 平林 1980).

본 시험 또한 Ca(NO₃)₂ 농도가 증가할수록 강도는 감소하고 신도는 증가하는 결과를 보였는데 45.3% 이상의 농도에서는 강도의 저하가 심하게 나타났으며 초기 탄성계수인 Young's modulus의 감소도 나타났다. 특히 Ca(NO₃)₂ 처리농도 50.2%의 경우 무게감소가 12%정도 나타났으며 강·신도 측정이 불가능할정도로 섬유가 심하게 손상된 것으로 관찰되었다.

Ca(NO₃)₂ 처리 농도에 따른收縮率의 증가는 구조상 많은 변화가 있음을 전보(39권 2호)에서 구조분석을 통하여 알았다. 농도가 증가할수록 결정성과 피브릴의 배향성이 감소하였으며 47.6% 이상의 처리검사에서는 β-sheet 피브릴 구조에서 random coil 구조 전이에 따른 fibril entanglement가 결정영역에서 일어난 것으로 추측되었다. 더욱이 SEM 표면관찰 결과 고농도 처리 검사에서는 표면에 균열이 심하게 일어난 것으로 관찰되었다. 이와 같은 구조적 변화는收縮率 증

Table 1. Tensile properties of Ca(NO₃)₂ treated silk fibers

Concen- tration of Ca(NO ₃) ₂ (%)	Weight loss (%)	Tenacity (g/d)	Elong- ation (%)	Young's modulus (kg/mm ²)	Elastic recovery (%)
Control	-	3.53	19.0	1497.9	71.0
43.5	1.3	3.49	18.0	1463.2	71.7
44.5	2.0	3.41	18.5	1451.2	71.4
45.3	2.7	3.02	19.0	1269.3	71.4
46.4	3.2	2.49	26.5	901.7	71.6
47.6	4.4	2.18	33.0	438.0	75.0
48.9	6.7	1.83	38.0	355.6	82.6
50.2	12.1	0.72	-	259.7	87.3

가와 강도 감소 및 신도 증가의 관계를 충분히 설명해 줄 수 있다고 생각된다. 中性鹽 처리농도에 따라 결정 또는 비결정영역에 대한 침투·확산 및 상호작용이 달리 나타나므로 결정화도 및 배향성에 영향을 미치는 결과라고 판단된다. 농도 변화에 따른 Young's modulus의 변화는 강도의 변화와 유사하며 탄성회복률(%)은 신도의 변화와 같은 경향으로 전형적인 인장성질의 특징을 나타냈다.

여러 가지 引張性質들은 상호간 구조변화와의 상관 관계를 잘 표현하며 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 紗絲의 경우 적절한 引張性質을 갖는 수축견사를 제조 가능하게 한다.

2. 热的性质

1) DSC 분석

수축 紗絲의 열적 성질을 분석하기 위하여 농도를 다르게 처리한 시료의 DSC thermogram을 그림 1에 나타내었는데, DSC thermogram상의 대표적인 흡열 peak을 농도변화에 따라 표 2에 정리하였다. 300~320°C 부근에서 견 피브로인 열분해에 기인하는 흡열 peak들이 나타났으며 100°C 부근에서 수분의 증발에

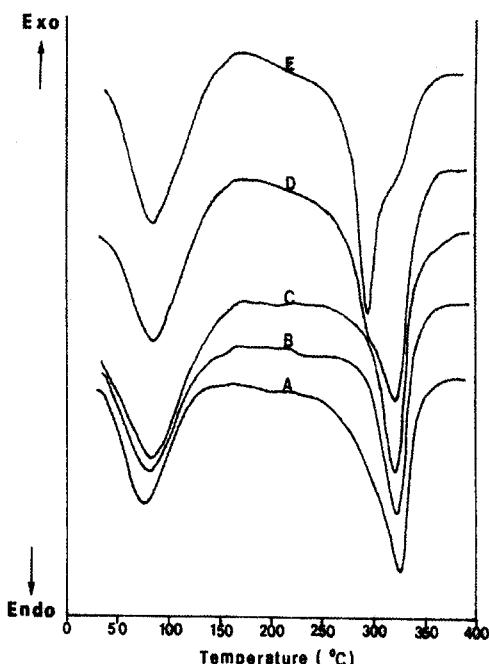


Fig. 1. DSC thermograms of contracted silk fibers treated with various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations. A : Control, B : 43.5% Concentration, C : 45.3% Concentration, D : 47.6% Concentration, E : 50.2% Concentration

Table 2. DSC Endotherms of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated silk fibers

Concentration percentage(%)	Contraction percentage (%)	Endothermic peak(°C)
Control	0	—
43.5	1.7	—
44.5	5.0	—
45.3	10.0	298
46.4	25.8	298
47.6	46.3	298
48.9	62.8	294
50.2	71.7	293
		323
		322
		322
		323
		322
		320
		320
		321

기인한 peak도 관찰되었다. 紗纖維의 구조변화에 따른 열분해온도에 대하여는 많은 보고(石川 1969, 1972, 佐藤等 1969, Magoshi等 1975)가 있다.

β -sheet 구조를 가진 紗피브로인 결정의 열분해 온도는 시료의 준비과정과 열분해 측정 조건에 따라 다른 값이 갖고 있으나 290~350°C 부근에서 나타난다고 알려져 있는 반면, random coil 구조를 가진 견 피브로인은 260~280°C 부근에서 열분해 흡열 peak이 나타난다고 보고되어 있다. 또한 열분해 흡열 peak은 일반적인 고분자 물질의 열적거동과 마찬가지로 배향도 및 결정성의 변화, 즉 紗 피브로인의 미세구조의 변화에 따라 온도의 이동이 일어난다.

본 시험에서 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 수축견사의 DSC 분석 결과를 살펴보면 처리농도 44.5%까지는 무처리 견사의 열분해 곡선과 거의 유사한 전형적인 β -sheet 구조의 열분해 거동(320°C 부근에서의 흡열 peak)을 나타냈다. 그러나 45.3% 이상으로 농도가 증가함에 따라 320°C 부근의 흡열 peak 뿐만 아니라 298°C 부근에서도 흡열 peak이 나타나기 시작하였고, 48.9% 이상의 높은 농도에서는 320°C 부근의 peak은 상대적으로 감소하여 shoulder로 존재하고 293°C 부근의 열분해 흡열 peak이 주된 열분해 peak으로 나타났다. 수축 처리 紗絲의 열분해 main peak이 320°C에서 293°C 부근으로 이동되는 것은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中性鹽이 결정영역에 작용하여 결정성을 저하시키기 때문인 것으로 생각된다.

전보(39권 2호)에서 IR분석이나 X-ray 회절분석 결과로 부터 얻은 결정화도의 감소와 복구율을 측정결과 나타난 배향도의 감소를 고려하여 볼 때 농도 증가에 따른 열분해 흡열 peak이 낮은 온도로의 이동을 추측할 수 있다. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리농도가 높은 경우 random coil 구조로 전이가 일어나는지는 정확히 알 수 없으나, 적어도 中性鹽 처리로 인하여 결정영역에 존재하는 피브릴의 일부가 disordered state로 바뀌게 되어 결정성 및 배향성이 떨어지게 됨에 따라 나타나는

결과로 해석된다.

특히, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 임계농도(45.3%) 이상에서 열분해 온도의 전이가 시작됨을 알 수 있으며, 이는 구조적 변화와 밀접한 관계를 나타내고 있음을 의미한다. CaCl_2 또는 LiBr 中性鹽으로 絹絲를 처리하였을 때 열분해 흡열 peak이 떨어진다는 연구보고(Tsukada et al. 1994, 平林 1974)와 유사한 결과를 보였으나 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도 변화에 대한 열분해 온도의 이동에 대하여는 보고된 바가 없다.

2) TGA 分析

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 수축견사의 열적 안정성과 열분해에 따른 중량 감소를 알아보기 위하여 열중량분석(TGA)을 행하였다. 농도의 변화에 따른 TGA곡선을 그림 2에, TGA곡선으로부터 초기열분해 온도를 계산하여 표 3에 나타내었다. TGA thermogram에서 110°C 부근까지의 중량감소는 DSC분석에서와 같이 絹纖維에 존재하는 흡착수분의 증발에 따른 중량 감소이고 270°C 부근에 시작되는 중량 감소는 絹纖維의 열분해에 기인한다.

일반적으로 열분해 곡선은 분해되는 물질의 화학적 조성을 반영하며 같은 화학적 조성을 가지고 있는 경우에는 미세 구조의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 시험에서 사용한 수축 견사의 화학적 조성은 큰 차이가 없으므로 초기 열분해온도(T_d)의 감소는

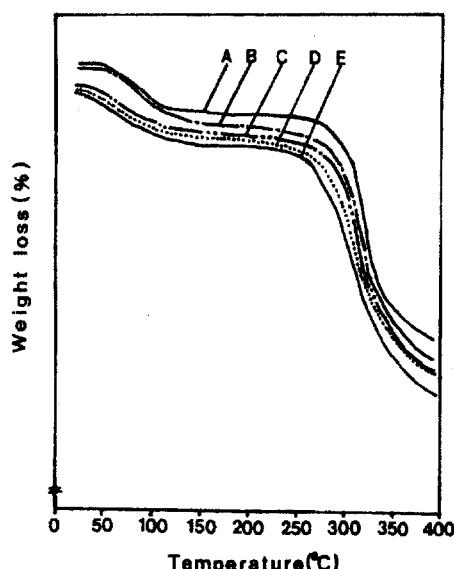


Fig. 2. TGA curves of various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated silk fibers. A : Control, B : 43.5% Concentration, C : 45.3% Concentration D : 47.6% Concentration, E : 50.2% Concentration

Table 3. Initial decomposition temperature of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated silk fibers

Concentration of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (%)	Contraction percentage (%)	Initial decomposition temperature($^\circ\text{C}$)
Control	0	298
43.5	1.7	298
44.5	5.0	298
45.3	10.0	298
46.4	25.8	294
47.6	46.3	291
48.9	62.8	277
50.2	71.7	277

수축 견사의 미세 구조에 기인하는 것으로 생각된다. 표 3의 결과에서 농도 45.3% 범위 이하일 경우에는 초기 열분해 온도의 변화가 관찰되지 않았으며, 46.4% 농도에서부터 열분해가 시작되는 온도가 낮아지기 시작하여 처리농도가 48.9% 경우에는 초기 열분해 온도가 277°C 로 미처리 견사에 비하여 20°C 정도 저하하였다. 이러한 결과는 IR, X-ray, 복굴절률 등 여러 구조 분석에서 나타난 바와 같이 처리농도 46.4%를 기준으로 미세구조, 즉 결정영역의 변화가 일어나는 것으로 해석될 수 있다. 특히, 농도 48.9% 이상되는 시료의 초기 열분해 온도가 현저하게 저하되는 것

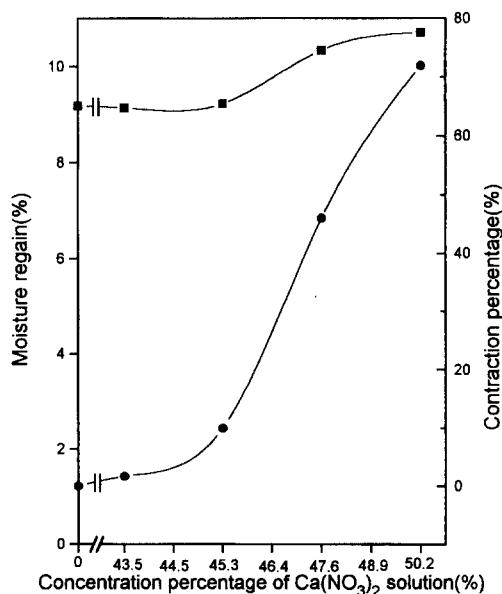


Fig. 3. Relationships between moisture regain and contraction for $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated silk fibers. ● : Moisture regain, ■ : Contraction percentage

은 결정성의 감소 뿐만 아니라 표면구조에서 나타난 균열과 섬유 약화의 결과라고 생각한다. 그리고 100°C~250°C 온도 범위는 대체로 승온에 따른 중량감소가 더 이상 진행되지 않은 영역으로 보통 이 온도에서의 중량감소율을 흡습율로 대신할 수 있으므로 흡습율을 측정하여 그림 3에 나타내었다. 그림 3과 같이 처리농도가 증가함에 따라 수축의 초기단계 농도에서는 큰 변화가 없었으나 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리농도 46.4% 이상에서는 IR, X-ray, 복굴절 등의 결과와 마찬가지로 결정영역의 감소에 따른 비결정영역의 증가로 인해 흡습율이 증가하는 것으로 나타났다.

3) 동점탄성 분석

비결정 영역의 전이를 연구하는 주요한 방법으로 동점탄성 거동을 측정하는 방법이 있다. 물질에 vibrational force를 주어서 물질의 변형을 측정하는 이 방법에서는 결정화도, 가교도, 분자량, 분자배향 등 그 물질의 구조 특성이 주요한 변형의 인자로서 작용한다.

그림 4와 5는 각각 미처리 絹絲와 收縮處理 絹絲의 dynamic storage modulus(E')와 $\tan \delta$ 를 나타낸 것이며, 각 그림에서 전이시작온도(onset temperature)와 최대전이온도(max. temperature)를 측정하여 표 4에 정리하였다. Tsukada *et al.*(1992)의 보고에 의하면 絹纖維는

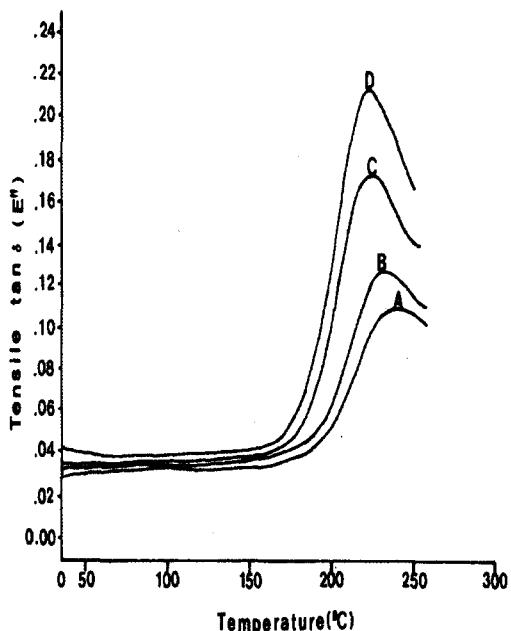


Fig. 5. Dynamic loss modulus(E'') & $\tan \delta$ of silk fibers treated with various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations. A: Control, B: 45.3% Concentration, C: 47.6% Concentration, D: 50.2% Concentration

Table 4. Glass transition temperature of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ treated silk fibers

Concentration of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (%)	E' onset temp.(°C)	$\tan \delta$ max. temp.(°C)
Control.	212	239
45.3	208	234
47.6	200	224
50.2	198	222

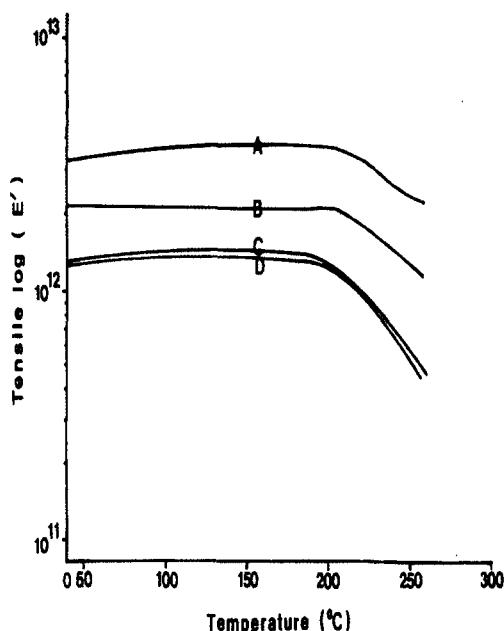


Fig. 4. Dynamic storage modulus(E') of silk fibers treated with various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations. A: Control, B: 45.3% Concentration, C: 47.6% Concentration, D: 50.2% Concentration

200°C 부근에서 유리전이온도(glass transition temperature)가 나타난다고 하였다.

유리전이온도는 측정 방법에 따라 달라지는데, 일반적으로 modulus가 급격히 변화하기 시작하는 온도(onset temperature)는 micro-brownian motion에 의하여 short range diffusional motion이 시작되는 온도를 의미한다. 또한 dynamic loss modulus 또는 $\tan \delta$ 값이 최대가 되는 온도를 유리전이 온도로 고려하는 경우도 있다. $\tan \delta$ 값이 최대가 되는 온도는 단위 변형에 대한 최대 열 소실이 일어나는 온도로서 분자내 운동이 활발하게 진행되는 것을 의미한다.

그림 4와 같이 대조인 정련 絹絲의 경우 dynamic storage modulus가 212°C 부근부터 감소하기 시작하는 것으로 관찰되었으며, 처리농도가 증가함에 따라

storage modulus의 감소가 시작되는 온도는 200°C이 하로 감소하고, modulus 감소 폭도 훨씬 크게 나타났다. 또한 $\tan \delta$ 값의 최대 전이온도는 처리농도 증가에 따라 낮은 온도로 이동되었고, 농도가 높은 경우 전이(transition)가 더욱 뚜렷하게 나타나는 것으로 관찰되었다. 즉 0~50.2% 농도 범위 내에서 농도의 증가에 따라 유리전이 온도가 20°C 정도 낮은 온도로 이동되었다.

이것은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 농도가 증가함에 따라 수축률이 증가하고 결정영역의 변화가 일어남으로써 결정성과 배향성이 감소하게 되는 결과로부터 설명될 수 있다. 여러 가지 구조분석에서 확인한 바와 같이 결정화도가 감소하며 비결정영역이 상대적으로 증가되어 피브릴 배향도가 떨어져 피브릴들이 무질서한 상태(disordered state)로 변화되기 때문이다.

概要

질산칼슘처리 수축견사의 이화학적 성질을 알기 위하여 처리농도를 변화시켜 수축율이 다른 견사를 조제하여 물성 및 열적성질 등을 조사한 결과 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수축견의 역학적 성질에 있어, 농도가 증가함에 따라 초기 강도 3.53 g/d는 계속 감소하여 50.2% 농도에 처리한 수축견은 0.72 g/d까지 크게 저하였다. 신도의 경우는 초기 45.3% 농도까지는 거의 변화가 없었으나 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도 48.9%에 처리한 견사의 신도는 38%로 급격히 증가하였으며 50.2% 농도에 처리한 견사에서는 신도를 측정할 수 없는 상태가 되었다. 또한 Young's modulus는 농도가 증가할수록 계속적인 초기 인장 저항도 감소로 인하여 현저하게 떨어졌다.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수축견의 열적 거동을 알아보기 위해 시차열 분석을 행한 결과 미처리 견에 있어 320°C 부근에서 나타나던 흡열 peak이 처리농도 46.4% 이상에서 처리하면 298°C에서 새로운 흡열 peak이 생겨나고 처리농도 48.9% 이상에서는 열분해 흡열 peak이 293°C 부근의 저온 측으로 이동하였는데 이는 농도가 증가함에 따라 견피브로인의 주쇄 또는 측쇄의 수소결합을 분리 절단하여 결정영역의 결합밀도가 약해져서 열분해가 쉽게 일어난 것으로 볼 수 있다.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수축견의 열중량 감소를 알기 위해 TGA 분석을 행한 결과 초기 열분해 온도(298°C)에 있어 처리농도 45.3% 이하에서는 열분해 온도에 대한 변화가 거의 없었다. 처리농도 46.4%에서부터 열분해 온도가 감소하기 시작하였고 처리농도 48.9% 이상에서는 초기 열분해 온도가 276.9°C인 것으로 나

타나, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도가 46.4%를 기점으로 그 이상에서는 미세구조 즉 결정영역의 변화가 일어나는 것으로 해석된다. 특히 초기열분해 온도가 현저하게 저하되는 것은 결정성의 감소 뿐만 아니라 표면구조에 나타난 균열과 섬유 약화 현상으로 인한 결과 낮은 온도에서부터 중량 감소됨이 확인되었다.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수축견의 동점탄성 거동을 알기 위하여 DMTA를 이용하여 측정한 결과 Dynamic Storage Modulus(E')이 미처리 견에 있어서는 212°C 부근에서부터 감소하였으나 수축견에 있어 47.6% 이상으로 처리농도가 높아짐에 따라 200°C 이내로 storage modulus(E')값의 감소 현상이 뚜렷하였다. $\tan \delta$ 값도 농도가 높아짐에 따라 239.2°C에서 222°C 부근으로 유리 전이온도가 20°C정도 낮은 온도로 이동되는 것이 확인되었는데 이는 결정영역의 감소로 인한 비결정영역량이 증대됨으로써 유리전이 온도가 저온 측으로 이동하였다.

引用文献

- 味澤 昭義(1968) Studies on the dissolution of silk fibroin. (I)Studies on the dissolution of silk fibroin by $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}\text{-R}\cdot(\text{OH})_n$, ternary system solution. SEN-I Gakkaishi, 24(2): 61-64.
- 味澤 昭義(1968) Studies on the dissolution of silk fibroin. (II)Studies on the dissolution of silk fibroin by $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ solution, SEN-I Gakkaishi, 24(2): 65-69.
- 味澤 昭義(1969) 絹ファイブロインの溶解に関する研究. (III) $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}\text{-R}\cdot\text{OH}$ 3成分系溶液による絹ファイブロインの容解, J. Sericult. Sci. Japan, 38(4): 340-346.
- 味澤 昭義(1969) 絹 ファイブロインの溶解に関する研究. (IV)絹ファイブロイン構成アミノ酸への中性鹽の配位, J. Sericult. Sci. Japan, 38(5): 365-370.
- 味澤 昭義(1969) 絹ファイブロインの溶解に関する研究. (V)中性鹽類 容液 處理による絹ファイブロインの鹽縮現象, J. Sericult. Sci. Japan, 38(5): 371-376.
- 味澤 昭義(1970) 絹ファイブロインの容解に関する研究. (VI)中性鹽類溶液の滲透性と絹ファイブロインの容解, J. Sericult. Sci. Japan, 39(3): 139-142.
- 味澤 昭義(1970) 絹ファイブロインの容解に関する研究. (VII)絹ファイブロインの中性鹽の吸着量, J. Sericult. Sci. Japan, 39(3): 143-145.
- 平林潔(1980) 絹의變形と構造形成, 繢絹絲の構造, 225-242.
- 平林潔, 鈴木孝雄, 石川博(1974) 絹の鹽縮, SEN-I Gakkaishi, 30(4): 136-141.
- 石川博, 平林潔, 早川忠男(1969) 絹の示差熱分析, SEN-I Gakkaishi, 25(9): 425-431.
- ISHIKAWA, H., TSUKADA, M., DOIZUME, T. and HIRABAYASHI, K.(1972) DSC thermograms

- of silk fibroin, SEN-I Gakkaishi, **28**(2) : 91-98.
- KINOSHITA, T., TANIGAMI, T., WASHIZU, S., HAYASHI, S., TAKIZAWA, A. and TSUJITA, Y. (1980) Characteristics of water in polypeptide membrane, *Polymer Journal*, **12**(8) : 475-481.
- 馬越淳, 笠井暢民, 角戸正末(1973) 絹の結晶化と α - β 轉移に關する研究. 高分子化學 **30** : 649-653.
- 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.
- 村賴良一(1957) 鹽縮過程より見たる絹絲の構造, 絹絲の構造, 145-164.
- 佐藤辛夫・平林潔・石川博 1969, 絹ファブロインの
湿熱處理, *J. Sericult. Sci. Japan*, **38**(6) : 433-436.
- TSUKADA, M., FREDDI, G., NAGURA, M., ISHIKAWA, H. and KASAI, N.(1992) Structural changes of silk fiber induced by heat treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46** : 1945-1953.
- 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., GOTOH, Y., NAGURA, M., MINOURA, N., KASAI, N. and FREDDI, G.(1994) Structural changes of silk fibroin membranes induced by immersion in methanol aqueous solution, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32** : 961-968.
- 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.
- 横澤夫(1983) 絹纖維へのストレチ性付與と風合いの
改良, *J. Sericult. Sci. Japan*, **52**(4) : 300-305.