

〈論 文〉

## 絹纖維에 대한 메타크릴아미드의 處理效果 II. 메타크릴아미드 處理絹의 熱的 舉動에 關하여

辛奉燮 · 南重熙  
서울대학교 農業生命科學大學

## Effects of Methacrylamide Treatment on Silk Fibers II. Thermal Behavior of Methacrylamide-treated Silk Fibers

Bong Seop Shin and Joong Hee Nahm  
*College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon, Korea*

### Abstract

Treatment of vinyl monomers onto silk fiber modifies the properties of the original silk fiber considerably. This field has been the subject of investigation by many workers using chemical and radiation initiation. Many studies on the reaction conditions, polymerization mechanism, physical properties and practical performances of methacrylamide-treated silk fiber have been continued. However, the polymerization mechanism has not been clearly revealed yet and this remains ambiguously whether the grafting is formed on fiber or not. In general, it has been accepted 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 conditions. On the other hand, there is another argument on polymerization mechanism, in which monomers are polymerized and impregnated in the internal side of the fiber by homopolymerization. Though a large number of analytical methods are used to examine the polymerization mechanism of methacrylamide-treated silk fiber, the results on the basis of thermal analysis are merely reported in this paper. In differential scanning calorimetry (DSC) analysis, the thermal decomposition behaviors of the methacrylamide-treated silk fibers were determined and compared to those of the controlled silk fibers. DSC curves obtained from the methacrylamide-treated silk fibers showed double peaks at around 290°C (A peak) and 320°C (B peak) which are attributed to the thermal decomposition of the methacrylamide polymer and silk fibroin fiber, respectively. The temperature of A and B peak shifted to higher value with the increase of add-on. Also, the moisture regain of the treated silk fibers increased with add-on.

**Keywords :** Silk, methacrylamide, thermal behavior, polymerization mechanism

### 緒 論

絹纖維의 品質改善을 목적으로 한 vinyl monomer에 의한 加工은 1950년대 초에 vinyl acetate에 의한 氣相重合과 液相重合에 의한 加工을 시작으로 하여 현재까지 상당히 많은 研究가 있어 왔다. 그동안 實用化에 이르는 vinyl monomer로는 styrene, methyl-

methacrylate, 2-hydroxyethylmethacrylate, methacrylamide 등을 들 수 있으나, 최근에는 methacrylamide에 의한 加工이 널리 이용되고 있다.

Methacrylamide에 의한 加工은 絹纖維 본래의 장점을 그대로 유지하면서 防汚性, 防菌性, 黃褐變防止에 효과가 있으며, bulky 性を 부여하고, 織物의 形態를 安定化시키며, 乾燥濕潤時의 방주름성도 향상

시킨다고 한다.

纖維에 methacrylamide monomer를 도입한 것은 1940년대에 羊毛에 적용한 것이 시초이며, methacrylamide를 絹纖維에 도입한 것은 우리나라에서 1966년에 ammonium ceric nitrate를 開始劑로 사용하여 graft 重合시킨 研究가 있으나, 實用化는 1970년대 후반 日本에서 이루어졌다.

이후 methacrylamide에 의한 加工時의 加工條件 및 物性, 實用的 性能改善 등에 대해 研究가 계속되어 왔으나 重合機構에 관한 報告는 아직 없는 실정이다. Styrene 및 methylmethacrylate에 의한 加工에 대해서는 이미 그 重合機構에 관한 研究가 많이 이루어져 왔으며, 活性點에 대해서는 開始劑에 따라 또는 重合條件에 따라 다르다고 하지만 대체로 重合는 絹纖維에 free radical이 형성되어 그 곳에서 vinyl monomer가 graft 重合하는 것으로 推定하고 있다.

그러나, 이들은 研究에서도 graft 重合에 의한다고 단정지을 수 있는 증거는 부족하며, 일반적으로도 단지 纖維內部에서 重合하여 빠져나오지 않는 것으로 보는 見解도 많으나 아직 methacrylamide에 의한 改質加工絹의 重合機構에 대한 研究가 없다. 反應開始劑로 potassium persulfate를 사용하여 methacrylamide를 絹纖維에 處理할 때의 反應條件에 따른 絹纖維의 무게증가에 관하여는 이미 報告(辛 · 南, 1991)한 바 있으므로, 이의 反應 mechanism에 대하여 알아보고자, 熱分析, infrared spectrum 觀察, amino acid分析, 電子顯微鏡 觀察 등의 일련의 實驗을 행하였으며, 그 중 우선 熱分析에 의한 結果를 보고하는 바이다.

## 材料 및 方法

### 1. 材料

#### 1) 絹 fibroin 纖維

忠北製絲(株)에서 제공받은 21 denier, 400회 纖維絲를 비누와 sodium carbonate( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )로 精練한 후, soxhlet 抽出裝置를 사용하여 ether와 methanol로 抽出하여 絹 fibroin 纖維로 사용하였다.

#### 2) 試藥

사용한 methacrylamide(MAA) monomer는 Fluka Chemical의 purum 級을 사용하였으며, potassium persulfate는 蒸溜水로 再結晶하여 사용하였다. 實驗에 사용한 다른 試藥들은 모두 特級試藥을 그대로 사용하였다.

### 2. 方法

#### 1) 生絲의 精練

生絲를  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5%owf, marseilles soap 5g/l의 용액에서 40분간 끓이는 處理를 2회 반복하여 sericin을 溶解除去한 후,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3%, 2%, 1%owf 수용액에서 70°C, 5분간씩 행구어 잔존비누분을 제거하고, 溫水와 冷水로 충분히 水洗하여 건조시켰다. 이 때 練減率은 23.3%이었다.

그 후 이 精練絲를 soxhlet 抽出裝置를 사용하여 ether와 methanol로 각각 20시간씩 抽出하여, 시료에 남아 있는 油脂, 無機物, 色素成分 등을 제거하여 絹 fibroin 纖維로 사용하였다.

#### 2) MAA에 의한 絹纖維 加工方法

이 실험에서 pH 조건은 0.2 M acetic acid와 0.2 M sodium acetate로 만든 buffer solution을 사용하였다. 加工處理는 미리 pH를 맞춘 buffer solution에 potassium persulfate를 開始劑로 하고, MAA를 monomer로 사용하여 反應溫度 90°C로 하여 重合시켰다. 反應 후 未反應 homopolymer를 제거하기 위하여, sodium hydrosulfite 5%owf, marseilles soap 5g/l를 용해한 액에 90°C, 30분간, 浴比 1:50으로 처리한 후, 충분히 수세, 건조하였다.

#### 3) 무게증가율

무게증가율(add-on)은 다음 식으로 구하였다.

$$\text{무게증가율(\%)} =$$

$$\frac{\text{加工絹纖維의 抽出後 무게} - \text{加工前 絹纖維의 무게}}{\text{加工前 絹纖維 무게}} \times 100$$

#### 4) 熱分析에 사용한 試料의 調製方法

熱分析에 사용한 試料는 monomer 濃度만을 달리 하고, potassium persulfate 1%owf, 浴比 1:20, 反應溫度는 90°C에서 60분간 shaking하면서 反應시켰다. 處理浴은 buffer solution을 사용하였으며 反應前의 pH는 3.75이었다. 處理 후에는 sodium hydrosulfite 5%owf, marseilles soap 5g/l 용액으로 90°C에서 30분간 shaking하여 未反應 homopolymer를 제거하였다.

이렇게 하여 무게증가율이 0, 3.8, 10.6, 17.5, 25.7, 34.3, 40.4, 57.5, 76.3, 95.1, 109.5, 121.4, 139.1, 159.3%의 加工絹纖維를 얻었다.

이 때 monomer 濃도에 따른 무게증가율을 그림 1에서와 같이 monomer 濃도에 따라 무게증가율은 거의 直線的으로 증가하고 있음을 알 수 있으며, 상당히 높은 무게증가율을 갖는 加工絹纖維도 얻을 수 있었다.

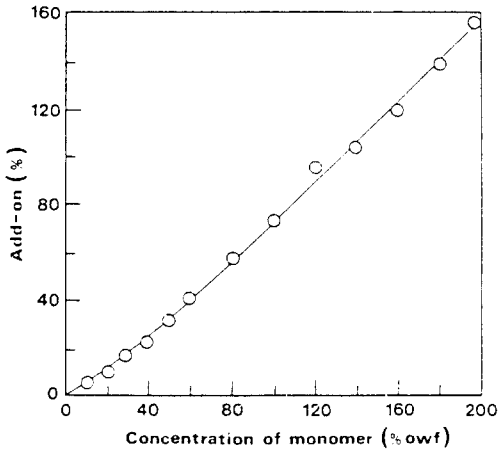


Fig. 1. Effect of monomer concentration on the weight increase of silk fiber. Reaction conditions: potassium persulfate 1.7%, liquor ratio 1 : 20, pH 3.75, 90°C, 60 min.

MAA polymer는 加工絹纖維를 6 N HCl로 110°C, 20시간 진공하에서 加水分解하여 絹 fibroin의 부분을 완전히 分解하여 제거한 후 충분히 수세, 건조하여 준비하였다. 이 때 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 부분은 완전히 分解되고 MAA polymer만 남아 있는 것을 확인하였다.

5) 吸濕率 測定

試料를 恒溫恒濕裝置(FISONS environmental equipment, BR590 H/C)를 사용하여 20°C, 相對濕度 65%에서 72시간 놓아 두고 恒量이 되도록 충분히 건조시켜 乾燥重量을 구하였다. 吸濕率은 다음 식으로 算出하였다.

$$\text{吸濕率(\%)} = \frac{\text{吸濕重量} - \text{乾燥重量}}{\text{乾燥重量}} \times 100$$

6) 熱分析

試料를 가위로 가늘게 잘라 powder 狀으로 준비하였으며, DSC 分析은 Stanton Redcroft DSC 1200을 사용하여 N<sub>2</sub> gas 35 ml/min의 상태에서, 昇溫速度 10°C/min로 하여 측정하였으며, thermogravimetry analysis (TGA) 分析은 Stanton Redcroft TGA 1000을 사용하여 공기 중에서, 昇溫速度 15°C/min로 측정하였다. 分析에 사용한 試料의 重量은 7 mg 정도이었으며, 基準物質로는 platinum을 사용하였다.

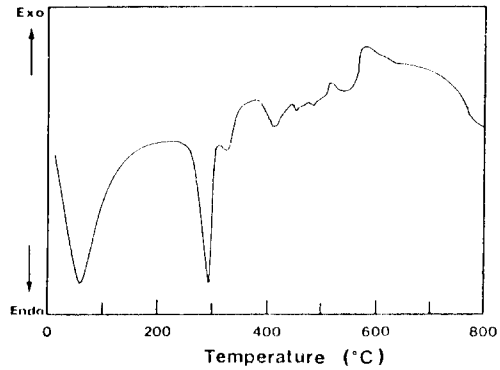


Fig. 2. DSC thermogram of the MAA treated silk fiber of 139.1% add-on. Treatment conditions: N<sub>2</sub> gas 35 ml/min, heating rate 10°C/min.

結果 및 考察

1. 加工絹의 熱的 舉動

무게증가율이 다른 MAA 加工絹纖維의 熱的舉動을 관찰하는데 있어서 differential scanning calorimeter(DSC)를 이용하였으며, 무게증가율의 차이에 따른 吸着水分量의 변화 및 熱分解에 따른 重量減少를 알아보기 위하여 thermogravimetry analysis(TGA) 측정을 하였다. 吸着水分에 의한 重量減少率을 비교하기 위하여 恒溫恒濕裝置를 이용하여 標準狀態에서의 吸濕率 測定도 행하였다. TGA 分析은 일반대기상태에서 室溫에서부터 溫度 400°C 까지 昇溫시켜 관찰하였다.

그림 2에서와 같이 加工率이 139.1%인 MAA 加工絹의 DSC thermogram은 100°C 이하에서 하나의 큰 吸熱 peak, 300°C 부근에서 두 개의 吸熱 peak, 400~800°C 사이에서의 몇 개의 吸發熱 peak를 관찰할 수 있다.

여기서 100°C 이하의 溫度에서 관찰되는 吸熱 peak는 吸着水分의 離脫에 따른 것이며, 290°C 부근에서 관찰되는 吸熱 peak는 MAA polymer에 유래하는 것이고, 320°C 부근에서 관찰되는 吸熱 peak는 配向도가 높은 β-型分子鎖를 갖는 絹 fibroin의 熱分解에 기인하는 것에 해당된다.

石川 등(1972)은 絹 fibroin의 DSC 曲線은 水分의 蒸發에 기인하는 吸熱 peak와 炭化分解에 따르는 吸熱 peak로 특징지어지고, N<sub>2</sub> gas 상태하에서 측정하면 炭化에 의한 peak는 일반대기상태에서보다 高溫에서 나타나며, 昇溫速度가 빠른 경우에는 dehydration에 의한 peak 및 炭化分解에 의한 peak 모두 高溫 측으로 shift하게 되며, 昇溫速度 10°C/min 정도에서의 絹 fibroin의 DSC thermogram은 熱分解에 기인하는 吸熱

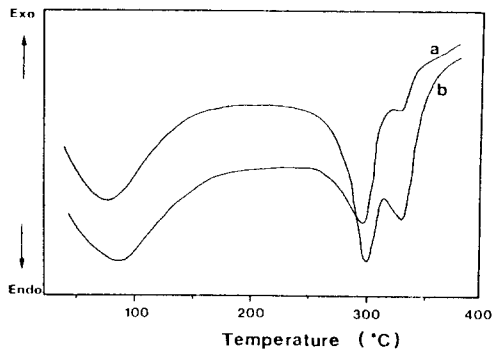


Fig. 3. Effect of N<sub>2</sub> gas on the DSC thermograms of the MAA treated silk fiber of 56.9% add-on. (a) atmospheric condition, (b) N<sub>2</sub> gas 35 ml/min.

peak가 325°C 에서 나타난다고 하였으며, dehydration에 의한 peak는 試料의 重量이 가벼울수록 低溫측으로 이동하며 炭化에 의한 peak는 試料重量의 영향은 거의 없다고 하였다.

이러한 의미에서 MAA 加工試料의 경우, 窒素가 존재하는 상태에서의 DSC 特性을 알아보고자 分析한 결과, 窒素가 존재하는 경우는 일반대기상태에서 보다 MAA polymer와 絹fibroin에 기인하는 peak가 高溫측으로 이동하였고, MAA polymer와 絹 fibroin에 기인하는 두 peak가 뚜렷하게 분리되어 나타났으며 (그림 3), 또한 昇溫速度가 빠른 경우에는 이들 peak의 분리가 불명료해짐과 동시에 高溫측으로 약간 이동하는 결과를 얻었으며(그림 4), 이는 石川의 보고와 일치하였다.

따라서 DSC 分析은 窒素가스 조건 하에서 측정하였으며, 昇溫速度는 10°C/min로 모든 試料에 동일하게 적용하여 熱分析하였다.

무게증가율이 다른 여러 가지 MAA 加工絹纖維의 主要 吸熱 peak의 溫度를 表 1에 나타내었으며, 重量增加에 따른 300°C 부근의 두 吸熱 peak의 변화를 측정된 결과를 그림 5에 나타내었다.

加工處理하지 않은 絹 fibroin의 熱分解溫度는 321.4°C 인 것에 비하여, 무게증가율이 40.4%인 MAA 加工絹纖維에서는 絹 fibroin의 熱分解溫度가 324.9°C, 무게증가율이 76.3%인 MAA 加工絹纖維에서는 325.8°C 이었으며, 무게증가율이 증가함에 따라 熱分解溫度도 高溫 측으로 이동하여 무게증가율이 109.5%인 加工絹纖維의 絹 fibroin의 熱分解溫度는 329.7°C 이었다.

또한 MAA polymer에 기인하는 熱分解溫度는 무게증가율이 40.4%인 加工絹纖維가 287.2°C 이며 무게

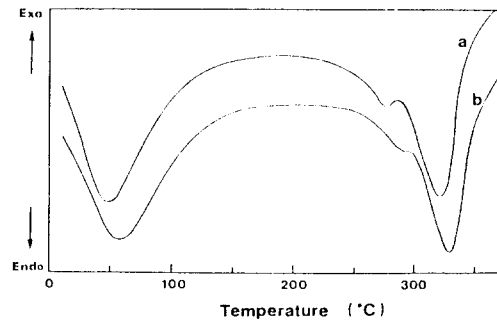


Fig. 4. Effect of heating rate on the DSC thermograms of the MAA treated silk fiber of 10.6% add-on. (a) 10°C/min, (b) 20°C/min.

증가율이 109.5%인 加工絹纖維는 292.2°C 로, 무게증가율이 증가할수록 熱分解溫度도 높아지는 것을 알 수 있다.

이로써 MAA는 絹 fibroin과 결합하여, 絹 fibroin의 熱分解에 기인하는 peak와 MAA polymer의 分解에 기인하는 peak가 모두 무게증가율의 증가에 따라 高溫측으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

이러한 무게증가율의 증가에 따른 熱分解溫度의 상승은 絹 fibroin에 充填된 MAA polymer의 分子의 側鎖部分과 絹 fibroin 分子와의 相互作用이 강화되어 MAA polymer와 絹 fibroin의 熱分解溫度가 모두 상승하는 것으로 생각된다.

그리고 그림 6에서와 같이 絹 fibroin의 熱分解에 기인하는 peak와 MAA polymer의 熱分解에 기인하는 peak가 뚜렷하게 분리되어 나타나며 그 이외의 새로운 peak는 관찰되지 않는다는 점으로부터 미루어 볼 때, 이러한 MAA 加工絹纖維는 polymer blend의 熱的 舉動을 나타내며, 絹纖維 내에 MAA polymer가 큰 分子量으로 존재하거나, MAA polymer가 纖維내에 凝集 또는 서로 얽혀 빠져나오지 못하는 것으로 推定된다. 또한 무게증가율이 증가함에 따라 絹 fibroin 및 MAA polymer에 기인하는 熱分解溫度가 高溫측으로 이동하는 것은 MAA polymer의 側鎖에 있는 amide 基가 絹 fibroin의 主鎖 또는 側鎖와 水素結合을 형성하여 무게증가율이 증가함에 따라 그 結合密度가 높아져서 熱分解되기 힘들기 때문으로 해석할 수 있다.

320°C 부근의 絹 fibroin의 熱分解에 기인하는 enthalpy 變化와 290°C 부근의 MAA polymer의 熱分解에 기인하는 enthalpy 變化를 그림 7에 나타내었다.

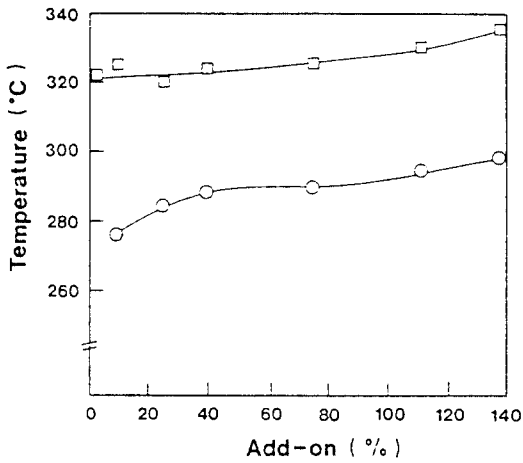


Fig. 5. Relation between add-on and temperature of endothermic peak appearing at about 290°C (○) and 320°C (□) on DSC thermograms of the MAA treated silk fibers. Treatments conditions: N<sub>2</sub> gas 35 ml/min, heating rate 10°C/min.

MAA 加工率이 증가함에 따라 絹 fibroin의 熱分解에 해당하는 吸熱量은 점차 감소하며 MAA polymer의 熱分解에 기인하는 吸熱量은 점차 증가하는 것을 알 수 있는데, 이 점에 대하여 塚田·石黒(1984b)는 styrene 加工絹에 대한 分析에서 絹 fibroin의 熱分解에 해당하는 320°C 부근의 吸熱量이 점차 감소하는 것은 單位重量當 絹 fibroin의 熱分解에 요하는 吸熱量이 변화하는 것이 아니고, 加工率이 증가함에 따라 絹 fibroin의 重量比가 감소하고 반대로 styrene polymer의 重量比가 증가함에 따른 변화이며, 單位重量當 絹 fibroin의 熱分解에 대해서는 styrene 加工率의 차이와는 관계없이 거의 일정한 吸熱量을 나타낸다고 하였으나, 그에 대한 定量的인 考察은 없었다.

本 實驗에서도 물론 MAA 加工率이 증가함에 따라 MAA polymer의 熱分解에 기인하는 吸熱量은 점차 증가하며, 絹 fibroin의 熱分解에 해당되는 吸熱量이 점차 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 加工處理에 의하여 纖維内部의 構造의 또는 化學的變化에 따른 吸熱量의 變化도 고려해야 하겠으나 근본적으로 이것은 무게증가율에 따른 重量比의 變化에 의한 영향으로 생각된다.

그림 8은 MAA 加工絹纖維를 酸加水分解한 殘留物을 filtering하여 分析한 試料 MAA homopolymer의 DSC thermogram이다.

HP-11은 무게증가율이 109.5%인 MAA 加工絹纖

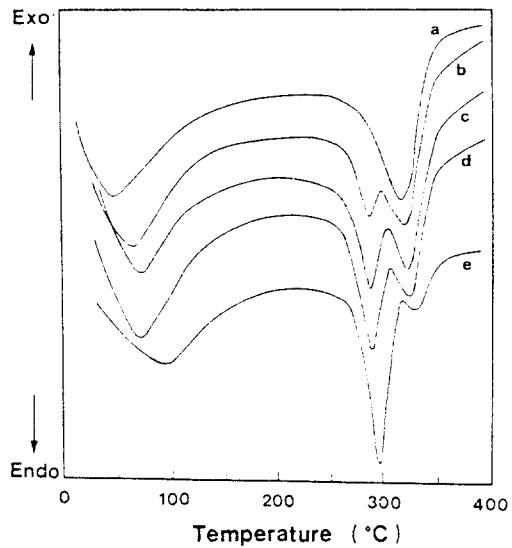


Fig. 6. DSC thermograms of the MAA treated silk fibers. Add-on: (a) Non-treated, (b) 25.7%, (c) 40.4%, (d) 76.3%, (e) 139.1%. Treatment conditions: N<sub>2</sub> gas 35 ml/min, heating rate 10°C/min.

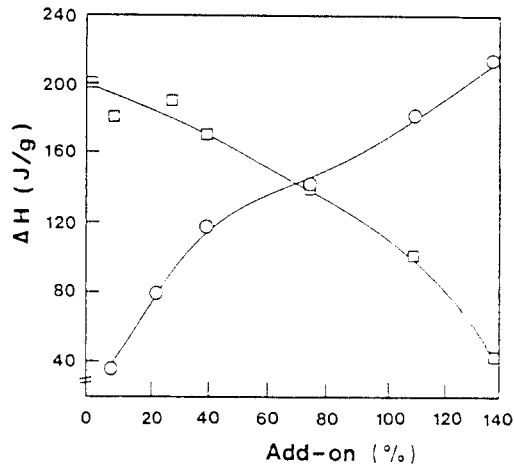


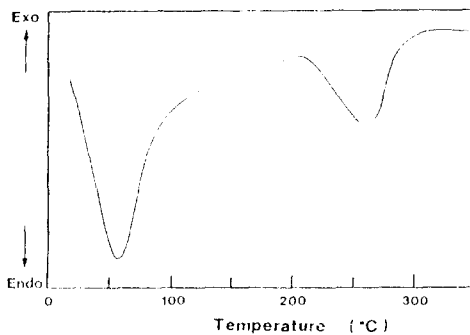
Fig. 7. Relation between add-on and the enthalpy changes observed at about 290°C (○) and 320°C (□) on DSC thermograms of the MAA treated silk fibers. Treatment conditions: N<sub>2</sub> gas 35 ml/min, heating rate 10°C/min.

維를 6N HCl로 110°C, 20시간 處理하여 絹 fibroin을 加水分解시켜 그 殘留物인 MAA polymer를 준비한 것으로, 試料準備過程에서 MAA polymer의 低分子化를 예상할 수 있으며 MAA polymer의 主要 吸熱 peak는 262.4°C에서 나타났다.

**Table 1.** Temperature of principal endothermic peaks of MAA treated silk fibers with various weight increases

Sample	Add-on (%)	Dehydration peak temp. (°C)	MAA polymer peak temp. (°C)	Silk fibroin peak temp. (°C)
MAA-1	0	47.4	—	321.4
MAA-3	10.6	50.7	276.6	325.4
MAA-5	25.7	58.5	285.0	321.1
MAA-7	40.4	71.0	287.2	324.9
MAA-9	76.3	67.8	289.2	325.8
MAA-11	109.5	68.0	292.2	329.7
MAA-13	139.1	93.3	296.5	334.0
HP-11*	—	55.6	262.4	—

\*HP-11 is MAA polymer that silk fibroin is removed from MAA-11.



**Fig. 8.** DSC thermogram of the residue obtained after removal of silk fibroin by HCl solution at 110°C for 20 hours from MAA treated silk fibers with 109.5% add-on. Treatment conditions: N<sub>2</sub> gas 35 ml/min, heating rate 10°C/min.

塚田·山口(1987)는 5% NaOH 水溶液으로 處理하여 酸浸法으로 얻은 MAA polymer에 대한 DSC 관찰로부터 溶解殘留物(MAA polymer)에 나타나는 주요한 吸熱 peak의 溫度는 233°C 이며, graft率에 따른 試料間의 有意差는 인정되지 않았다고 하였다. 다만 試料準備過程(100°C, 30分)에서 MAA polymer의 低分子化가 일어날 것으로 생각하였다.

위의 研究結果와 比較하여 考察하면, 本 實驗에서의 吸熱 peak의 溫度가 상당히 높게 나타난 점에 대하여 다음과 같이 推定할 수 있다. 즉, 加工處理條件이 다르므로 해서 MAA 加工絹纖維 내의 MAA polymer의 分子量이 다르기 때문, MAA 殘留物의 試料製作過程에서 받게 되는 MAA polymer의 分解程度가 다른 점 등으로 이러한 熱分解溫度의 차이를 해석할 수 있다.

本 實驗에서 MAA polymer에 기인하는 熱分解溫度는 加水分解되지 않은 MAA 加工絹纖維에서는 292.

3°C 에서 나타났으나 絹 fibroin을 加水分解한 MAA polymer에서는 262.4°C 에서 나타난 서로 큰 차이를 보이고 있다.

이러한 결과는 加水分解過程에서 MAA polymer의 低分子化가 일어났기 때문으로 생각된다.

Graft 加工絹의 構造解析에 熱分析方法을 도입한 것은 비교적 최근의 일로서, 塚田·石黑(1984a)는 MAA 加工絹에 대한 보고에서 加工絹은 blend polymer의 熱的 舉動을 하는 것으로 보고하였으며, styrene 加工絹 및 HEMA 加工絹에 대한 보고(塚田·石黑, 1984b; 塚田, 1984)에서도 polymer에 기인하는 吸熱 peak가 絹의 吸熱 peak와 구분되어 나타나므로 이들도 blend polymer의 熱的 舉動을 한다고 하였다.

山口 등(1985)의 styrene과 n-butylmethacrylate에 의한 複合加工絹絲에 대한 연구에서도 그 熱的 舉動은 styrene 加工絹絲에서와 비슷하게, 320°C 와 427°C 부근에 두 개의 吸熱 peak가 나타났으며,  $\gamma$ -線照射한 MAA graft 加工絹絲에서도 MAA polymer와 絹 fibroin의 熱分解에 의한 두 개의 吸熱 peak가 獨立의 으로 나타나므로, 이도 또한 blend polymer적 熱的 舉動을 보인다고 하였다(塚田·青木, 1985).

塚田·山口(1987)는 MAA에 의한 高率의 graft 加工(55, 70, 110%)에서 絹 fibroin에 기인하는 熱分解溫度는 graft率이 60% 이상이 되면 점차 高溫측으로 이동하며, MAA polymer에 기인하는 熱分解溫度는 graft 加工率이 80% 이상에서는 거의 일정한 값을 갖는다고 하여, 낮은 graft率에 대한 관찰(塚田·石黑, 1984a)에서와는 다르게 보고하고 있으나, 本 實驗에서는 무게증가율이 증가하면 絹 fibroin의 熱分解에 기인하는 peak와 MAA polymer에 기인하는 熱分解溫度가 모두 高溫측으로 이동하는 결과를 얻었다. 특히 絹 fibroin의 열분해온도는 MAA의 무게증가율이 100% 이상이 되는 경우 큰 영향을 미치며 10~15°C

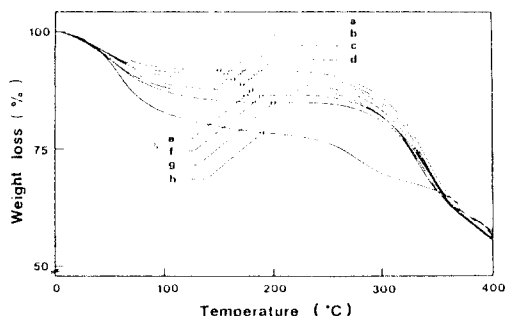


Fig. 9. TG curves for the MAA treated silk fibers. Add-on: (a) Non-treated, (b) 10.6%, (c) 25.7%, (d) 40.4%, (e) 76.3%, (f) 109.5%, (g) 139.1%, (h) MAA polymer.

정도 고온측으로 이동되는 경향을 나타내었다.

이렇게 絹 fibroin의 熱分解에 기인하는 peak와 MAA polymer의 熱分解에 기인하는 peak가 뚜렷하게 分離되어 나타나고, 무게증가율의 증가에 따라 이들 peak가 高溫측으로 이동하는 것은 絹 fibroin과 MAA polymer가 서로 共有結合에 의한 結合密度는 그다지 높지 않으며, 絹 fibroin의 主鎖 및 側鎖와 MAA polymer의 側鎖 사이에 水素結合의 密度가 높아졌기 때문으로 推定된다.

2. 加工絹의 吸濕率

TGA 分析의 결과는 그림 9에 나타나 있다. TGA thermogram에서 150°C 부근까지는 試料内の 吸着水分의 蒸發에 따른 重量減少이며, 그 이상의 溫度에서는 MAA polymer 및 絹 fibroin의 熱分解에 따른 重量減少에 해당된다. 그림에서 보는 바와 같이 加工處理試料의 TGA thermogram은 100°C까지는 dehydration에 의한 重量減少가 급격히 일어났으며, 그 후 250°C 정도까지는 완만하게 거의 변화가 없었으나, 250°C 부근부터는 MAA polymer 및 絹 fibroin의 熱分解에 따른 급속한 重量減少가 일어났다.

TGA thermogram에서는 DSC thermogram에서와는 달리 MAA polymer와 絹 fibroin의 重量減少가 확연하게 구분되어 나타나지는 않았다. 150°C 부근은 대체로 昇溫에 따른 重量減少가 더 이상 일어나지 않는 영역으로 일반적으로 이 溫度에서의 重量減少率을 吸濕率으로 대신할 수 있는데, 여기서는 이 부분이 무게증가율이 증가함에 따라 重量減少率이 커지는 것을 알 수 있다.

한편 그림 9(h)는 MAA polymer의 TGA curve를 나타낸 것으로 MAA polymer는 MAA 加工絹纖維에 비하여 水分吸着能이 큰 것으로 나타났으며, 熱分解도

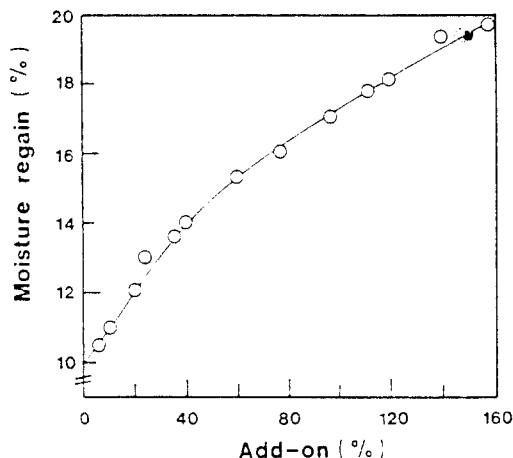


Fig. 10. Moisture regain of the MAA treated silk fibers with various weight increases.

MAA 加工絹纖維에 비해 低溫에서 시작되었다.

恒溫恒濕裝置에 의해 측정된 試料의 標準狀態에서의 吸濕率을 그림 10에 나타내었다. 그림에서와 같이 試料의 吸濕率은 무게증가율이 증가함에 따라 높아지는 것을 알 수 있으며, 이는 MAA polymer내의 親水性基인 amide基의 존재에 따른 水分과의 親和力이 크기 때문으로 설명할 수 있다. 分子構造의으로 볼 때 HEMA graft 加工絹에서도 分子內 hydroxyl基에 의해 吸濕率이 증가할 것으로 생각되지만, 山口(1985)의 보고에 따르면 HEMA의 경우는 graft率에 따라 水分率의 증가는 거의 인정되지 않으며 graft率이 증가하면 오히려 약간 水分率이 감소하는 것으로 나타났으며, styrene과 MMA의 경우는 疎水性官能基에 의해 graft率이 증가함에 따라 水分率이 감소하는 것으로 보고되어 있으며(今丸 등, 1972), styrene 加工絹의 경우가 MMA 加工絹의 경우보다 더 낮은 水分率을 보이고 있는데 이는 構造의으로 styrene의 側鎖인 benzene核이 MMA의 側鎖보다 더 疎水性이 강하기 때문으로 설명된다.

이에 반하여 MAA 加工絹에서는 무게증가율에 따라 吸濕率이 비례적으로 증가하여 未加工絹纖維에서는 吸濕率이 10.0%, 무게증가율이 40.4%인 MAA 加工絹纖維는 吸濕率이 14.1%, 무게증가율이 109.4%인 경우에는 吸濕率이 17.8%로 나타났다. 이와 같은 경향은 그림 6에서 80°C 부근에서 나타나는 수분의 離脫에 따른 peak가 무게증가율이 증가할수록 broad하며 peak area가 크게 나타나므로 앞의 결과를 뒷받침하여 준다. 이것은 MAA polymer 分子 側鎖에

있는 amide기가 水分과의 親和力이 강하여 水分吸着能이 크기 때문에 推定되며, 加工處理가 進행됨에 따라 絹纖維의 膨潤, polymer의 형성 등에 의해 内部構造에 變化가 있을 것으로 推定되며, 纖維構造의 變化에 따른 水分吸着能의 증가도 豫상된다.

絹纖維의 吸濕性은 絹 fibroin 主鎖의 amide 結合과 側鎖의 hydroxyl基, amino基, carboxyl基 등의 各種官能基에 의해 좌우된다. 一般적으로 絹纖維를 加工處理하게 되면 吸濕率이 低下하게 되는데, 이러한 현상은 絹纖維의 hydroxyl基, amino基 등의 親水性基가 封鎖되어 吸濕性이 低下하는 것으로도 생각할 수 있으나, MAA 加工處理에 있어서 加工率이 증가함에 따라 吸濕率 증가하는 것은 纖維内部에 polymer 成分의 比率이 증가하게 되어 吸濕率은 주로 이들 polymer 成分의 吸濕能에 의해 결정되는 것으로 생각된다.

MAA polymer(HP-11)의 吸濕率이 20°C, 相對濕度 65%일 때 24.6%로써 絹纖維에 비하여 훨씬 큰 値를 고려할 때, MAA 加工絹纖維의 吸濕性은 絹 fibroin과 MAA polymer의 重量比에 따른 水分吸着能을 그대로 반영하는 結果를 나타내고 있다.

## 摘 要

反應開始劑로 potassium persulfate를 사용하여 絹纖維에 MAA를 처리하였을 때의 反應 mechanism을 究明하기 위하여, 熱分析과 일련의 機器分析을 행하였으며, 이 중 熱分析에 의해 얻어진 結果는 다음과 같다.

Differential scanning calorimeter 觀察로부터는 methacrylamide에 의한 加工絹纖維는 絹 fibroin과 methacrylamide polymer의 熱分解에 의한 peak가

뚜렷하게 分離되어 나타났으며, 加工率이 증가함에 따라 두 peak가 모두 高溫측으로 移動하는 것으로 나타났다.

加工絹纖維의 吸濕率은 加工率이 증가함에 따라 증가하였다.

## 引 用 文 獻

- 今丸 澤 · 渡邊忠雄 · 阿久根 子 (1972) 絹纖維의 그라프트重合에 關する研究 (III) 스티렌 또는 메틸메타크릴레이트 그라프트 絹纖維의 性狀について. 日蠶雜 42(3): 202-208.
- 石川 博 · 塚田益裕 · 土井詔功 · 近田淳雄 · 平林 潔 (1972) 絹纖維의 DSC 曲線. 蠶學誌 28(4,5): 91-98.
- 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.
- 塚田益裕 (1984) 2-히드록시에틸메타크릴레이트 (HEMA) 폴리머-および HEMA 加工絹絲의 構造特性. 日蠶雜 53(5): 380-386.
- 塚田益裕 · 青木 昭 (1985)  $\gamma$ -線照射した絹絲의 메타크릴아미드 그라프트 加工および 加工絹絲의 特性. 日蠶雜 54(5): 354-358.
- 塚田益裕 · 石黒善夫 (1984a) 메타아크릴아미드 그라프트 加工絹絲의 構造特性. 日蠶雜 53(2): 121-126.
- 塚田益裕 · 石黒善夫 (1984b) 스티렌 加工의 構造特性. 日蠶雜 53(4): 310-315.
- 塚田益裕 · 山口雪雄 (1987) 메타크릴아미드 그라프트 加工絹絲의 力學的 特性과 内部充填 폴리머의 熱的 特性. 日蠶雜 56(2): 157-161.
- 山口雪雄 (1985) 熱分解 가스 크로마토 그래피-による 絹의 水分率測定法. 蠶絲研究 第 133號 93-100.
- 山口雪雄 · 塚田益裕 · 兵中 裕 (1985) 스티렌과 메타크릴산부틸에 의한 複合 加工絹絲의 構造特性. 日蠶雜 54(3): 186-190.