

Bacillus licheniformis 蛋白質 分解 酵素에 의한 精練 絹絲의 特性

II. 精練 絹絲의 熱處理 影響

金榮大 · 南重熙*

農村振興廳 蠶業試驗場, *서울大學校 農業生命科學大學

Physicochemical Characteristics of Silk Fibroin Degummed by Protease in *Bacillus licheniformis*

II. Effect of Heat Treatment onto Degummed Silk Fiber

Yung Dae Kim and Joong Hee Nahm*

Sericultural Experiment Station, RDA, Suwon, Korea

*College of Agriculture and Life Science, Seoul National University, Suwon, Korea

Abstract

Raw silk degumming, by which the sericin and other materials are eliminated from fibroin, is very essential process to produce silk fabrics. Alkali chemicals and enzymes have been used for the silk-degumming process.

In this paper, the effect of heat treatment was investigated on silk fibers degummed by two different methods, soap and enzymatic degumming method. The difference between these two degumming methods was analyzed on the basis of results of mechanical testing, thermal analysis and infrared spectroscopy.

The tenacity and the elongation of silk fiber are decreased by the heat-treatment in wet state. This tendency is observed in both cases of two degumming methods. The peak temperature in DSC analysis, which is attributed to thermal decomposition of silk fiber, was shifted to higher value with the heat-treatment temperature for the soap degummed silk fiber, however, it was not for the enzymatic degummed one. The IR crystallinity of soap degummed silk fiber is increased with the heat-treatment temperature, while that of enzymatic degummed fiber is not.

Key words : Silk fiber, silk degumming, enzymatic degumming, crystallinity of silk

序 論

絹纖維는 피브로인 외에 세리신, 脂肪, wax 물질 등의 不純物과 함께 絹纖維를 구성하고 있기 때문에 피브로인의 본래의 특성인 觸感과 光澤을 나타내기 위하여 이들 不純物을 제거하는 精練 過程이 있다.

絹纖維의 精練은 옛날부터 蛋白質 分解 酵素에 의한 精練 방법이 경험적으로 이용되어 왔는데, 중국에서는 生絲를 돼지의 胰臟(胰液) 중에는 trypsin 蛋白質 分解

酵素가 있음)과 함께 약알카리성의 미온탕 중에서 하루밤 방치하는 방법이 있었고, 일본에서는 작잠 고치층의 浸出液과 누에 나방의 唾液 중에서 각각 세리신을 분해하는 酵素를 발견하고 이 액을 이용하여 견섬유를 精練하는 방법이 시도되었으며 그 후 trypsin 및 papain 蛋白質 分解 酵素가 生絲의 精練에 이용되어 양호한 결과를 얻었다고 한다(平塚·皆川, 1962). 그러나 과거의 天然 蛋白質 分解 酵素는 생산량이 제한되어 있고 高價인 관계로 많은 연구에도

불구하고 특수한 絹纖維 이외에는 거의 이용되지 않고 있다.

그 후 化學工業이 발달함에 따라 精練 방법은 生絲나 絹織物을 強 알카리 溶液 또는 熱湯에서 短時間 處理하는 방법으로 變遷하여 지금은 주로 이러한 방법으로 精練하고 있는데 이러한 알카리 藥品과 熱에 의한 精練 방법은 操作이 비교적 간단하고 비용이 적게 들며 촉감이 부드러운 絹絲가 얻어지는 잇점이 있지만, 처리가 약하면 세리신이 불균일하게 殘留해서 染色斑을 생기게 하고, 과도한 처리에서는 피브로인 纖維를 損傷하고 실 얇힘, 黃褐變, 脆化 現像이 촉진되어 絹織物의 품질을 저하시키는 등의 결점이 있다고 한다(松本·中條, 1973),

이러한 비누 精練의 결점 때문에 酵素 精練 연구가 많이 이루어지게 되었으며 酵素 精練에서 이용하는 蛋白質 分解 酵素(enzyme)는 蛋白質이나 peptide에 작용해서 peptide 결합부의 加水分解를 일으키는 작용을 가지고 있는데 絹이나 羊毛 등의 結晶性이 높은 纖維狀 蛋白質에는 거의 작용하지 않으며 세리신 등의 非結晶性의 球狀 蛋白質에 특히 잘 작용하고 물에 대한 溶解度를 증가시켜서 비누 또는 알카리性 鹽 등의 의한 精練 효과를 낼 수 있는 성질을 가지고 있다(皆川, 1981). 酵素 精練은 低溫과 중성에 가까운 溶液(pH 6~8)에서 처리가 가능하여 纖維의 損傷 및 精練斑이 생기지 않은 完備한 操作이라 할 수 있으므로 今後 絹製品의 품질 향상을 도모하기 위한 중요한 수단 하나가 될 것으로 기대된다고 하였으며(平塚·皆川, 1962) 최근 biotechnology를 應用하여 細菌性 蛋白質 分解 酵素의 다량 생산이 可能하게 됨에 따라 酵素 精練은 公業적으로도 많이 이용되고 있다.

한편 絹 피브로인은 그 最終 製品이 될 때까지 乾繭, 煮繭, 練絲, 再練 등의 工程에서 接觸 溫度의 高低와 接觸 時間의 長短은 있지만 數次에 걸쳐서 乾·濕熱의 影響을 반복해서 받게 되어 物性은 변화한다.

絹絲의 乾熱과 濕熱 處理에 대한 연구로 桑原(1967a)은 生絲를 乾熱 處理하면 140°C까지는 強力의 低下는 없으나 處理 溫度의 上昇에 따라서 結晶 領域量을 稀酸 加水分解법으로 측정된 결과 非結晶 領域量과 準 結晶 領域量은 漸增하고 結晶 領域量은 감소하며 酸性 染料의 吸着量도 증가하고 複屈折率도 증가한다고 하였다. 또 桑原(1967b)은 生絲에 濕熱 處理를 하면 物性의 變化는 乾熱 處理와 비슷하지만 그 脆化度는 훨씬 크다고 하였다. 그러나 石川 등(1969)은 絹纖維에 대한 示差熱 分析 結果 絹纖維는 100°C 近處에서 넓은 水分의 發散에 따른 吸熱

peak이 나타나고 305°C 近處에서 纖維의 分解에 따른 吸熱 peak이 나타나며 絹絲를 160~180°C의 熱湯에서 처리하면 305°C 부근의 吸熱 peak은 고온측으로 이동하는데 이 원인은 非結晶 領域이 流失됨에 따라 結晶 領域이 증가한 때문이라고 하였다. 佐藤 등(1969)도 生絲에 대한 濕熱 處理에서 처리 온도의 상승에 따라 結晶化度는 增加하며 示差熱 分析에서도 처리 온도의 상승에 따라 高溫側으로 移動하고 銳利해진다고 하였다.

熱 處理에 의한 絹 피브로인의 結晶 構造의 轉移에 대하여 馬越(1974)은 random coil 絹 fibroin film에 대하여 乾熱을 1分間 처리할 경우 40~180°C까지는 random coil이었지만, 190°C 以上の 처리에서는 β型으로 轉移하고, 30分 처리의 경우에는 150~170°C에서 random coil-β型 轉移가 나타나며, 濕熱 처리의 경우 100~130°C까지의 처리에서 random coil-α型和 random coil-β型 轉移가 나타났다고 하였다. 奈倉 등(1977)은 精練 絹絲의 分子 運動에 대한 연구에서 β型 結晶은 140°C가 되면 分子間 水素 結合이 약해지고 그 결과 分子 sheet 内の 分子 運動이 가능하게 되고, 180°C 以上이 되면 分子 sheet 間을 넓히는 분자 운동이 일어난다고 하였다.

乾熱 處理 絹絲의 아미노산 조성 변화에 대하여 加藤·萩原(1973)은 絹絲를 100°C 정도에서는 長時間 처리에서도 酸化 혹은 분해를 받지 않으나, 125°C에서 2시간 처리하면 각 아미노산은 약 10% 정도 감소하며, 150°C 이상의 고온 처리에서는 염기성 아미노산과 옥시 아미노산의 감소는 비극성 아미노산 또는 酸性 아미노산의 감소에 비하여 점차 증가하게 되고 암모니아 발생량도 증가하며 산화 분해도 급속히 진행된다고 하였다.

또 乾熱 處理 絹絲의 凝集 構造의 변화에 대하여 加藤·萩原(1976)은 100~150°C에서 2시간 처리에 의하여 強度, Young率은 약간 증가하고 딱딱하게 되는 경향인데 이 때 피브로인은 非結晶 領域의 일부 분자의 β化和 結晶化가 일어나서 凝集 構造가 치밀하게 되므로 부분적인 熱 分解에도 불구하고 絹은 硬化한다고 고찰하였고, 175°C 이상의 고온 처리에서는 熱 分解에 의한 結晶化度の 감소와 配向度의 저하가 일어나 생사는 급격히 脆化한다고 하였다.

濕熱 處理한 絹絲의 微細 構造 變化에 대하여 萩原·加藤(1977)은 生絲 및 精練 絹絲를 100~130°C에서 10~60分間 濕熱 처리하고 물리적 성질의 변화를 絹絲의 結晶性, 配向性, 吸熱性 등으로부터 얻어진 微細 構造의 변화에서 변화 과정을 3단계로 나누어 설명하였다.

絹絲을凍結하여 건조하는 연구로는 靑水等(1974)은生絲에서 Cu-En法으로 조제한 피브로인水溶液을直接凍結乾燥한 것은非結晶性이고, alcohol에沈澱시킨 것을凍結乾燥한 것은β型이고, ammonium sulfate을加해沈澱시킨 것의凍結乾燥物은α型이 된다고 하였다. 川口等(1988)은絹織物을 물에膨潤시켜凍結하여力學的性質을 측정된 결과強度는저하되고伸度와水分率は 증가되었으나結晶性에는 차이가 없다고 하였다. 片崗(1974a)은絹絲腺 피브로인을凍結溫度 0~ -10°C에서는β型, -11°C以下에서는非結晶型이 된다고 하였다. 馬越(1974)은繭層을冷凍處理, 熱處理 또는 methanol 浸漬處理를 하면繭層의分解溫度는生繭繭層에 비하여高溫側으로 이동하는데 이 원인은繭層의 세리신과 피브로인의非結晶性領域의 일부에서結晶化가 일어나기 때문이라고 하였다.

본 시험은 비누精練絹絲와酵素精練絹絲의結晶構造는精練機構 중 처리 온도의 차이에 의하여酵素精練絹絲의結晶性이 비누精練 건사의結晶化보다 높다고 前報(金·南, 1992)에서報告하였는데 이와같은精練絹絲의結晶性의 차이가精練絹絲를熱處理를 하였을 때 어떻게 변화하는지를 밝히기 위하여 두가지 방법으로精練한絹絲에 대하여濕熱處理와凍結處理한 후 특성을 비교 검토하였다.

材料 및 方法

1. 實驗 材料

前報(金·南, 1992)와 같은方法으로 21 denier 200回 織度絲를 비누精練과酵素精練하고精製하여 사용하였다.

2. 熱 處理 方法

濕熱處理는精練絹絲를 autoclave로 100°C 와 120°C에서 4時間濕熱處理한 뒤風乾하였다.

凍結處理는精練絹絲를 미리 물에眞空滲透處理하고 48時間放置함으로써 충분히膨潤시킨絹絲를 -20°C 와 -80°C에서 48시간凍結處理를 하고冷凍乾燥하였다.

3. 分析 方法

強伸度는 serigraph(試料 길이 10 cm, 引張速度 15 cm/min)로 調査하였다.

熱分析은精練絹絲를 가위로 짧게 자른 뒤 示差走査熱量分析器(DSC-4, Perkin-Elmer)로 분석하였다. 測定條件은 질소 gas 분위기에서 昇溫速度 10

°C/min로 하였다.

IR spectrum 分析은精練絹絲를 짧게 자른 다음 KBr 法에 의하여赤外線分光光度計(FT-IR, Hitachi 270-50형)로 1800~800 cm⁻¹의 범위에서 IR spectrum을 얻었다.

結果 및 考察

1. 濕熱 處理 絹絲의 物性

精練의絹絲에 대하여濕熱處理한絹絲의物性はTable 1과 같으며濕熱處理에 의하여強力과伸度는비누精練絹絲와酵素精練絹絲 모두 저하되었으며 Young's modulus은 모두 증가되었다.

桑原(1967b)은精練絹絲를濕熱처리하면強力과伸度는저하하지만 특히伸度の저하가 크며 140°C 이상에서 저하율이 현저히 크다고 하였으며, 佐藤等(1969)은濕熱處理한生絲의強力과伸度を 측정된 결과伸度는 서서히 감소하지만強力은 140°C까지는 증가하다가 이후에 감소하는데強力の 140°C까지의 증가는非結晶部分의流失에 따른結晶領域量의 상대적 증가 즉 織度の 감소 때문에 denier當強度는 크게 된다고 하였다. 熱處理한絹絲의微細構造變化에 대하여 萩原·加藤(1977)은生絲 및精練絹絲를 100~130°C에서 10~60分間濕熱 처리하고 물리적 성질의 변화를絹絲의結晶性, 配向性, 吸濕性 등에서 얻어진微細構造의 변화에서 변화 과정을

(1) 非結晶領域에 있어서 분자간 결합의絶斷-配向度の저하

(2) 分子鎖의再配列-再配向結晶化

(3) 加水分解-分子鎖의切斷과結晶化度の저하의 3단계로 나누어 고찰할 수 있는데 이들 3단계는 위의 순서대로만 진행되는 것은 아니고 (2)와 (3)은 동시에 일어나는 경우가 많다고 하였고加水分解가 일어날 수 있는 처리를 받은絹絲는再配向結晶化가 보이는데도 불구하고微細構造가 불균일하게 되어 있는缺陷部에서의應力集中이 생기고 부분적으로分子鎖의離脫이 용이하게 되기 때문에脆化하고強度和伸度が 감소한다고 하였다. 그러나乾熱處理의 경우 (1)은 나타나지 않고結晶化가進行되는데非結晶領域에 존재하던水分子가 제거되므로서 분자간격의 일부가 좁게되고 분자간 수소결합의數가 증가하여結晶化도가 증가한다고 하였다.

本實驗 결과 정련 건사를濕熱處理한強力, 伸度와 Young's modulus의 역학적 성질의 변화는 온도에 따라 차이가 나며強力 및伸度の 감소는非結晶領域의 절단에 의한 변화와 오랜 시간 열 처리에 의한

Table 1. Tenacity, elongation and Young's modulus of silk fibroin fiber heated for 4 hours in steam.

Treatments	Tenacity gf/d	Elongation %	Young's modulus kgf/mm ²
Soap degummingf			
non-treatment	3.84(0.16)	18.0(1.53)	522(50.9)
heated at 100°C	3.53(0.18)	17.0(1.69)	600(51.9)
heated at 120°C	3.45(0.22)	15.5(1.72)	625(65.6)
C.V.* (%)	5.7	10.5	10.1
L.S.D.** at 0.05	0.19	1.7	55.5
Enzymatic degumming			
non-treatment	3.76(0.16)	17.5(1.32)	481(51.5)
heated at 100°C	3.64(0.20)	16.9(1.52)	568(72.9)
heated at 120°C	3.51(0.21)	15.9(1.76)	596(54.4)
C.V.* (%)	5.6	10.0	9.1
L.S.D.** at 0.05	0.18	1.5	46.1

() ; standard deviation, *; coefficient of variability, **; least significant difference

Table 2. Tenacity, elongation and Young's modulus of silk fibroin fiber lyophilized for 48 hours and dried in freezing

Treatments	Tenacity gf/d	Elongation %	Young's modulus kgf/mm ²
Soap degummingf			
non-treatment	3.84(0.16)	18.0(1.53)	522(50.9)
lyophilized at -20°C	3.74(0.23)	17.6(1.53)	550(61.9)
lyophilized at -80°C	3.61(0.22)	17.5(1.72)	558(48.1)
C.V.* (%)	4.4	9.9	11.8
L.S.D.** at 0.05	0.15	1.6	60.2
Enzymatic degumming			
non-treatment	3.76(0.16)	17.5(1.32)	481(51.5)
lyophilized at -20°C	3.70(0.19)	17.2(1.48)	494(58.2)
lyophilized at -80°C	3.61(0.21)	16.8(1.63)	496(45.3)
C.V.* (%)	5.8	9.7	10.1
L.S.D.** at 0.05	0.20	1.6	46.5

() ; standard deviation, *; coefficient of variability, **; least significant difference

直鎖의 절단에 따른 가수분해에 기인한다고 생각되며 Young's moduls의 증가는 濕熱 처리에 의하여 非結晶領域의 損失 즉 초기 탄성율에 영향을 미치는 結晶領域의 상대적 증가로 인하여 큰 값을 나타내는 것으로 사료된다.

2. 凍結 處理 絹絲의 物性

凍結 處理한 絹絲의 物性は Table 2와 같으며 비누 精練 絹絲와 酵素 精練 絹絲 모두 強力과 伸度는 약

간씩 감소하는 경향이었고 Young's modulus는 같은 수준이었다. 川口 等(1988)은 精練 羽二重을 충분히 膨潤시킨 다음 -20~-70°C 에서 급속히 凍結 處理 하면 強度는 약간 저하하고 伸度가 증가하며 Young's modulus는 저하되어 凍結 處理에 의하여 유연 효과가 기대된다고 하였다.

본 실험 결과 강신도의 감소는 濕熱 處理한 결과 (Table 1)에 비하여 적게 나타났으며 실험 처리 조건에서 신도의 증가 현상은 보이지 않았다. Young's

modulus 또한 팽윤 효과에 따른 저하 현상이 예상될 수 있으나 처리하지 않은 시료와 비교할 때 약간의 증가 현상을 보여 주었다.

3. 濕熱處理 絹絲의 熱的 舉動

精練 方法을 달리한 絹絲에 濕熱 處理를 한 결과 비누 精練 絹絲의 DSC thermogram은 Fig. 1과 같으며 濕熱 處理 100°C 에서의 peak 온도는 309.7°C 이고 peak의 범위는 252.8°C 부터 347.8°C 까지 이었으며, 120°C 에서의 peak 온도는 315.3°C 이며 peak의 범위는 251.5부터 372.0°C 까지 이었다.

한편 酵素 精練 絹絲의 DSC thermogram은 Fig. 2와 같으며 熱 分解 온드는 濕熱 處理 100°C 에서의 peak 온도는 317.9°C 이며 peak의 범위는 269.1°C 부터 360.3°C 까지이었고 120°C 처리에서의 peak 온도는 315.2°C 이며 peak의 범위는 270.6°C 부터 353.3°C 까지 이었다.

石川 等(1969)은 絹纖維에 대한 示差熱 分析 結果 絹纖維는 100°C 近處에서 水分의 發散에 따른 吸熱 peak이 나타나고 305°C 近處에서 纖維의 分解에 따른 吸熱 peak이 나타난다고 하였으며, 佐藤 等(1969)은 濕熱 處理 溫度를 100~180°C 에서 1시간 처리할 때의 生絲에 대한 DSC thermogram에서 絹 피브로인의 β型 結晶 構造에 따른 吸熱 peak은 처리 온도의 상승과 함께 고온측으로 移行하고 sharp하여 진다고 하였는데, 본 실험의 DSC 분석 결과 비누 精練 絹絲는

濕熱처리 온도의 상승과 함께 熱 分解 온도도 고온측으로 shift하였으며 peak의 sharp한 정도도 증가하는 현상을 보였다. 이것은 濕熱 處理에 의하여 非結晶 領域 부분이 손실되고 結晶 領域의 配向性 및 結晶 構造의 변화에 기인된다고 할 수 있다. 그러나 酵素 精練 絹絲는 濕熱 處理에 의하여 열 분해 온도의 변화가 거의 없는 것으로 나타났으며 濕熱 處理 온도의 증가에 따라 비누 精練 絹絲와 다른 경향을 나타내는 것으로 미루어 보아 두 정련 방법의 경우 熱處理 효과에 차이가 있다고 사료되며, 結晶 構造와 結晶化의 변화에 기인된다고 추측되어 진다. 이와같은 결정 구조의 차이는 生絲는 繰絲 過程中 濕潤狀態에서 길이 방향으로 張力을 받으면서 乾燥되므로 配向성과 結晶化도가 높는데(生谷, 1987) 前報(金·南, 1992)에서 고찰한 바와 같이 비누 精練 絹絲는 精練過程中 熱湯 處理 때문에 配向성과 結晶化도가 감소하였으나 濕熱 처리로 再配向 結晶化가 일어나 結晶化도는 증가되었으나 酵素 精練 絹絲는 精練 過程中 熱湯 처리가 없으므로 生絲의 配向성과 結晶化도를 가지고 있으나 濕熱 處理로 再配向 結晶化보다 濕熱 處理에 의하여 膨潤되어 收縮하는 과정에서 配向성이 저하되기 때문에 結晶性은 더 이상 증가되지 않은 것으로 추측된다. 또 이상의 결과는 萩原·加藤 (1977)의 濕熱 處理한 絹絲의 微細 構造 變化에 대한 보고와 일치하며 前報(金·南, 1992)의 두가지 精練 絹絲의 結晶性 차이에 대한 추측을 뒷받침해 준다고 생각된다.

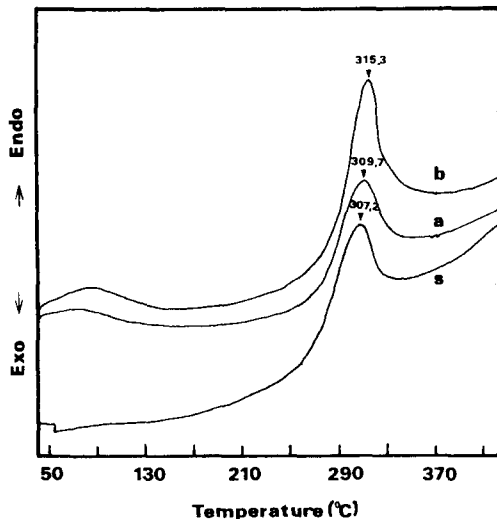


Fig. 1. DSC thermograms of soap degummed silk fiber.
s: non-treatment of heat
a: heat treatment at 100°C in steam
b: heat treatment at 120°C in steam

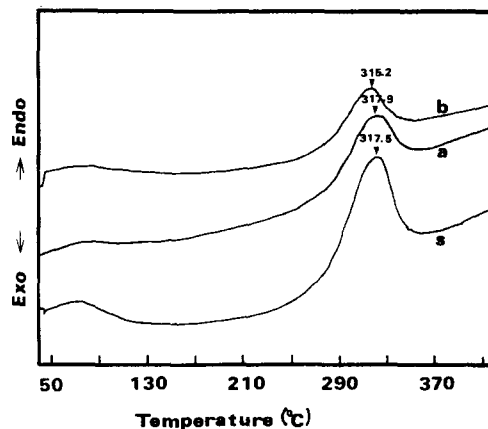


Fig. 2. DSC thermograms of enzymatic degummed silk fiber.
s: non-treatment of heat
a: heat treatment at 100°C in steam
b: heat treatment at 120°C in steam

4. 凍結 處理 絹絲의 熱的 舉動

精練 方法을 달리한 絹絲에 凍結 處理를 하고 冷凍 乾燥하여 熱 分析을 한 결과 비누 精練 絹絲의 DSC thermogram은 Fig. 3, 酵素 精練 絹絲의 DSC thermogram은 Fig. 4와 같은데 비누 精練 絹絲의 熱 分解 溫度는 凍結 處理 溫度를 -20°C 로 하였을 때 peak 온도는 309.8°C 이며 peak의 범위는 252.8°C 에서 352.8°C 까지이었고, 凍結 處理 -80°C 에서의 peak 온도는 308.2°C 이며 peak의 범위는 260.3°C 에서 366.4°C 까지로서 凍結 處理에 따른 熱 分解 온도에 차이가 없었으며 酵素 精練 絹絲의 熱 分解 온도는 凍結 處理 온도를 -20°C 로 하였을 때 peak 온도는 316.4°C 이며 peak의 범위는 264.7°C 에서 358.4°C 까지이었고 凍結 處理 -80°C 에서는 peak 온도는 314.2°C 이며 peak의 범위는 252.3°C 에서 360.9°C 까지로서 凍結 處理함으로서 熱 分解 온도는 큰 변화가 없었다.

본 실험에서 凍結 處理를 하여도 비누 精練 絹絲와 酵素 精練 絹絲 모두 처리하지 않은 絹絲의 熱 分解 온도가 비슷하였는데 絹 피브로인 분자의 結晶性과 熱 分解 온도를 관련하여 考察하면 凍結 처리는 絹 피브로인 분자의 結晶性에 크게 관여하지 않는 것으로 생각된다.

5. 濕熱 處理 絹絲의 IR spectrum

濕熱 처리한 精練 絹絲의 특성을 알기 위하여 IR 분석을 하여 비누 精練 絹絲의 IR spectrum은 Fig. 5,

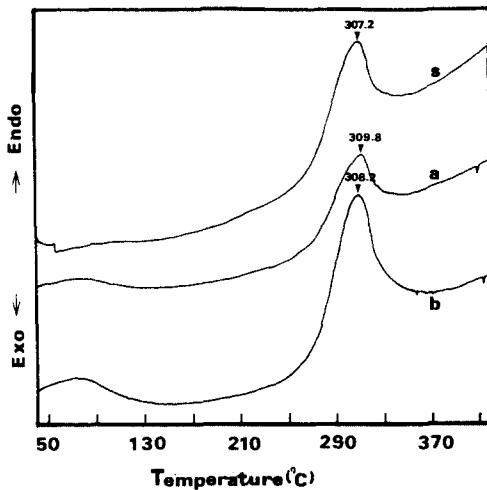


Fig. 3. DSC thermograms of soap degummed silk fiber.
s: non-treatment of heat
a: heat treatment at -20°C in swelling state
b: heat treatment at -80°C in swelling state

酵素 精練 絹絲의 IR spectrum은 Fig. 6에 나타내었다. 비누 精練 絹絲와 酵素 精練 絹絲는 모두 濕熱 處理 온도 100°C 에서 IR spectrum의 amide I, II, III

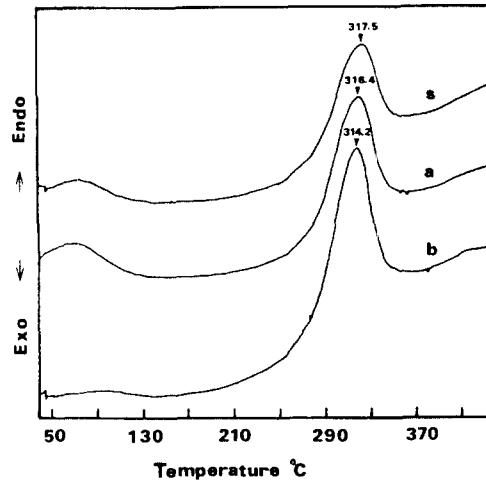


Fig. 4. DSC thermograms of enzymatic degummed silk fiber.
s: non-treatment of lyophilization
a: heat treatment at -20°C in swelling state
b: heat treatment at -80°C in swelling state

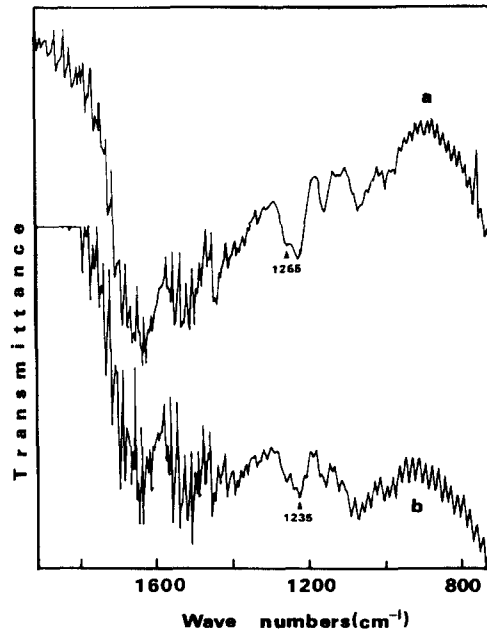


Fig. 5. Infrared spectra of soap degummed silk fiber heated at 100°C .
(a) and 120°C (b) in steam.

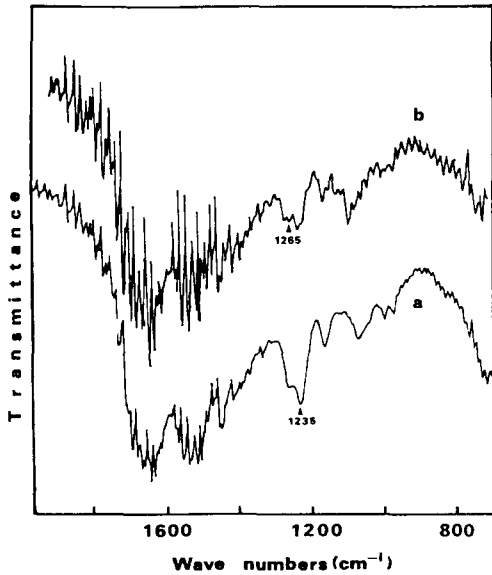


Fig. 6. Infrared spectra of enzymatic degummed silk fiber heated at 100°C (a) and 120°C (b) in steam.

band에서의 peak 위치나 強度는 前報(金·南, 1992)의 無處理 絹絲의 IR spectrum과 비슷하였으나 濕熱處理 온도 120°C 에서는 비누 精練 絹絲와 酵素 精練 絹絲 모두 amide III band에서 1265 cm^{-1} 의 β 구조에 해당하는 peak은 상당히 발달해 있다.

佐藤 等(1969)은 生絲를 100~180°C 에서 각각 1시간씩 濕熱, 處理하는 경우 濕熱 온도의 상승에 따라 試料의 重量 감소가 일어나는데 감소되는 성분은 非結晶 部分이므로 試料는 結晶性이 증가될 것이라고 생각할 수 있으며 평균 屈折率의 증가가 X-線的 結晶化度의 증가로 증명된다고 하였다.

본 실험 결과 B_{HAT} et al.(1980)의 방법에 의한 IR crystallinity는 비누 精練 絹絲는 前報(金·南, 1992)에서 濕熱처리하지 않은 絹絲의 0.67에 비하여 濕熱 100°C 처리는 0.69, 120°C 처리는 0.72로서 濕熱 처리에 의하여 IR crystallinity는 증가되었으나 酵素 精練 絹絲는 前報(金·南, 1992)에서 濕熱 處理하지 않은 絹絲의 0.70에 비하여 濕熱 100°C 와 120°C 처리 모두 0.69로 큰 차이가 없었는데 이 결과는 DSC thermogram과 일치하는 결과로서 흥미있는 일이라고 생각되며 이와 같은 원인은 DSC분석 결과와 같은 원인으로 설명되어 질 수 있다.

6. 凍結 處理 絹絲의 IR spectrum

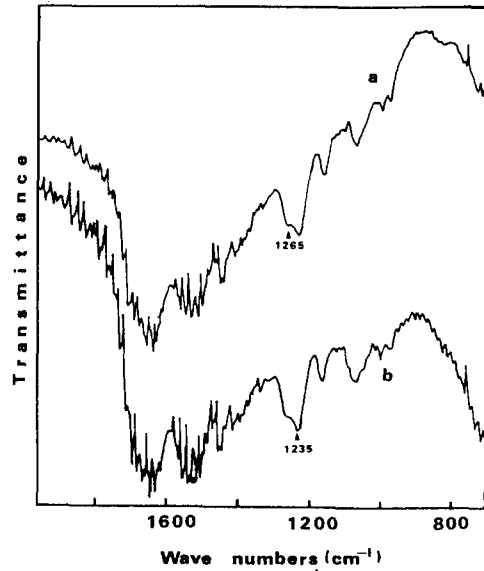


Fig. 7. Infrared spectra of soap degummed silk fiber lyophilized at -20°C (a) and -80°C (b) in swelling state and freeze dried.

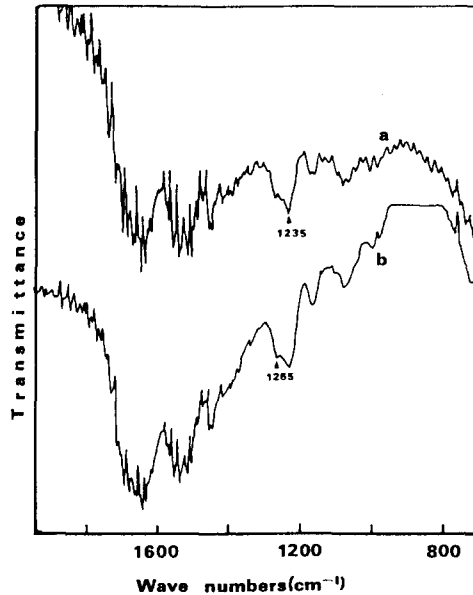


Fig. 8. Infrared spectra of enzymatic degummed silk fiber lyophilized at -20°C (a) and -80°C (b) in swelling state and freeze dried.

凍結 처리한 絹纖維의 분자 형태의 변화를 알기 위하여 IR 측정을 한 결과 비누 精練 絹絲를 凍結

處理한 IR spectrum은 Fig. 7, 酵素 精練 絹絲를 凍結 處理한 IR spectrum은 Fig. 8과 같다. 비누 精練 絹絲와 酵素 精練 絹絲 모두 前報(金·南, 1992)의 凍結 處理하지 않은 비누 精練 絹絲와 酵素 精練 絹絲의 IR spectrum과 같은 amide I, II, III band을 가지고 있어서 β 型 구조를 가진 random coil 구조를 하고 있었다.

馬越(1973)은 絹絲腺 피브로인을 凍結 처리하면 수용액 중에 포함되어 있는 물이 氷結할 때 絹 피브로인 분자에 shearing stress가 작용하여 纖維化 또는 β 化가 일어난다고 하였으나, 川口 等(1988)은 絹織物을 물에 膨潤시켜 凍結하여 X-線 回折에 의한 結晶性을 測定한 결과 結晶性에는 差異가 없다고 하였다.

본 실험에서 IR crystallinity는 精練 조건에 관계 없이 -20°C 에서는 0.69, -80°C 에서는 0.70으로 비누 精練 絹絲는 약간 증가되는 경향이었으나 酵素 精練 絹絲는 차이가 없었는데 精練 絹絲의 凍結 處理는 DSC 分析과 IR 分析 결과 結晶性에 크게 影響하지 않는 것으로 생각된다.

摘 要

비누 精練 絹絲와 酵素 精練 絹絲의 結晶 構造는 精練 機構 중 처리온도의 차이에 의하여 酵素 精練 絹絲의 結晶性이 비누 精練 絹絲의 結晶性 보다 높다고 前報(金·南, 1992)에서 報告하였는데 이와같은 精練 絹絲의 結晶性의 차이가 精練 絹絲를 熱處理를 하였을 때 어떻게 변화하는지를 밝히기 위하여 두가지 방법으로 精練한 絹絲에 대하여 濕熱 處理와 凍結 處理한 후 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 精練 絹絲를 濕熱 處理한 경우 強力와 伸度는 모두 저하되었으며 비누 精練 絹絲는 濕熱 處理온도의 상승과 함께 熱 分解 온도도 고온측으로 이동하고 IR crystallinity도 증가하였으나 酵素 精練 絹絲는 濕熱 處理에 의하여 熱 分解 온도와 IR crystallinity의 큰 변화가 없었다. 이와 같은 결정 구조의 차이는 비누 精練 絹絲는 濕熱 처리로 再配向 結晶化가 일어나 結晶化도는 증가되었으나 酵素 精練 絹絲는 濕熱 處理에 의한 再配向 結晶化보다 濕熱 處理에 의하여 喪失되어 수축하는 과정에서 配向性이 저하되기 때문에 結晶性은 더 이상 증가되지 않은 것으로 추측된다.

2. 精練 絹絲를 凍結 處理하였을 때 強力와 伸度는 약간씩 감소하는 경향이었으나 熱 分解 온도와 IR crystallinity는 비누 精練 絹絲와 酵素 精練 絹絲 모두 큰 변화가 없었다.

引 用 文 獻

- 青木一三·石田善一·武内民男·有本肇 (1974) 凍結乾燥纖維의 結晶構造와 熱的性質에 對하여. 日蠶雜 43(1): 19-28.
- BHAT, N. V. and NADIGER, G. S. (1980) Crystallinity in silk fibers: partial acid hydrolysis and related studies. J. Appl. Polym. Sci. 25: 921-932
- 萩原應至·加藤康雄 (1977) 熱處理された生絲·絹의 性狀變化에 關する研究. (IV) 濕熱處理された絹纖維의 物理的性質과 微細構造變化에 對하여. 日蠶雜 46(3): 220-226.
- 平塚英吉·皆川基 (1962) 細菌プロテアーゼによる絹絲布の精練に 關する研究. 蠶研彙 10: 99-125.
- 石川博·平林潔·早川忠男 (1969) 絹の示差熱分析. 織學誌 25(9): 425-431.
- 生谷吉男 (1987) 絹纖維의 性能과 其의 取扱의 要點. 京染誌 38(4): 119-130.
- 片岡紘三 (1974a) 家蠶液狀絹纖維의 凍結乾燥에 對하여의 構造變化. 日蠶雜 43(6): 483-486.
- 片岡紘三 (1974b) 液狀絹의 加 壓變形. 高分子論文集 31(8): 484-488.
- 加藤康雄·萩原應至 (1973) 熱處理された生絲·絹의 性狀變化에 關する研究. (II) 熱處理絹의 아미노酸組成의 變化. 日蠶雜 42(3): 224-229.
- 加藤康雄·萩原應至 (1976) 熱處理された生絲·絹의 性狀變化에 關する研究. (III) 熱處理絹의 力學的性質과 凝集構造의 變化에 對하여. 日蠶雜 45(6): 479-483.
- 川口浩·末澤伸夫·小西孝 (1988) 凍結乾燥による絹纖維의 改質. 織學誌 44(2): 96-100.
- 金榮大·南重熙 (1992) *Bacillus licheniformis* 蛋白質 分解 酵素에 對하여 精練 絹絲의 特性. 韓蠶學誌 34(2): 41-51.
- 桑原昂 (1967a) 絹絲의 脆化에 關する電子顯微鏡的研究. 第1報 乾熱による脆化에 對하여. 織學誌 23(10): 477-483.
- 桑原昂 (1967b) 絹絲의 脆化에 關する電子顯微鏡的研究. 第2報 濕熱による脆化作用에 對하여. 織學誌 23(10): 484-489.
- 馬越淳 (1973) 凍結處理による絹纖維의 結晶化에 對하여. 高分子化學 30: 580-582.
- 馬越淳 (1974) 絹의 構造와 物性에 關する研究. X. 繭層의 熱的性質에 對하여. 日蠶雜 43(6): 451-454.
- 松本介·中條紀三 (1973) 絹精練用酵素による連續精練의 研究. 蠶研彙 22: 77-88.
- 皆川基 (1981) 絹의 科學 p.9-105 關西衣生活研究會 大阪.
- 奈倉正宣·後藤和光·石川博 (1977) 家蠶絹纖維의 分子運動. 高分子論文集 34(5): 389-393.
- 佐藤幸夫·平林潔·石川博 (1969) 絹纖維의 濕熱處理. 日蠶雜 38(6): 433-436.