

〈研究論文(學術)〉

견의 결정성에 관한 연구(II)

—견 피브로인의 산 처리에 의한 결정화와 황변억제효과에 대하여—

장정대, 최석철*

부산여자전문대학 섬유디자인과
*부산대학교 가정대학 의류학과
(1994년 2월 3일 접수)

A Study on the Crystallinity in Silk Fibers(II) —Crystallization in Silk Fibroin by Acid Treatment and Its Photoyellowing Reduction Effect—

Jeong Dae Jang and Suk Chul Choi*

Dept. of Textile design, Pusan Women's Junior College, Pusan, Korea

**Dept. of Textile and Clothing, Pusan National Univ., Pusan, Korea*

(Received February 3, 1994)

Abstract—In order to investigate the crystallization in silk fibroin induced by acid treatment and its photo-yellowing reduction effect. silk fibroin were immersed in PH 3.5~4.0 sulfuric acid and 0.01N hydro-chloric acid at 20°C, and the changes of crystallinity were measured by infrared spectroscopy, X-ray diffraction. Yellowness index caused by UV irradiation were also observed.

The results are as follows :

1. β -form transition occurs when the silk fibroin are immersed at 20°C in pH 3.5~4.0 sulfuric acid and 0.01N hydro-chloric acid. Formation of new hydrogenbond in molecules on the amorphous region induced β -form structure, and increased crystallinity.
2. Crystallization owing to β -form transition reduced the initial yellowness index by ultraviolet irradiation.

1. 서 론

견섬유는 광선, 특히 자외선의 작용으로 황변이 되고, 더 나아가 라디칼이 생성되어 주쇄절단을 일으키고 취화되는 결점이 있다¹⁾.

瀬戸²⁾은 황변견의 아미노산 조성을 측정해서 Tyrosine의 감소는 조사광의 파장에 의해 다르지만, Tyrosine이 Tryptophan의 광분해에 대한 光増減作用을 하는 것으로 보고하였다. 즉, 견섬유의 비결정부분에 다량 존재하는 Tyrosine 및 인돌핵을 갖는 소량의 Tryptophan 등이 광에너지에 의해

산화³⁾됨에 따라 생성되는 산화물질이 황변의 원인이라고 하였다⁴⁾.

자외선의 영향으로 radical이 생성되고, 산소가 관여하며, Tyrosine(-ph-OH-), Tryptophan(-NH-)이 황변의 주역을 담당하고 있는 것이 알려져 있다⁵⁾.

견의 황변취화를 억제하는 수단으로 자외선 흡수제의 처리 효과를 보고한 바 있으며⁶⁾ Tyrosine의 수산기를 메틸화, 아세틸화하여 반응기를 봉쇄하는 것이 효과가 있다는 보고도 있다^{7,8)}. 그 밖에 금속이온을 흡착처리해 줌으로서 황변을 억제하고

자 한 연구도 있다⁹⁾.

한편, 견섬유의 자외선 조사와 미세구조에 관계되는 연구를 보면, 中西 등¹⁰⁾은 견 피브로인의 광에 의한 취화는 Tyrosine의 산화로 말미암아 비결정영역이 붕괴되고, 이어서 결정격자의 붕괴가 일어남에 따라 강신도가 저하한다고 하였다. 또한 吉田¹¹⁾은 자외선에 의하여 견섬유의 비결정영역에 이어 결정영역의 붕괴가 진행된다고 보고 이 두 영역의 분자 형태상의 변화를 조사하기 위하여 산 가수분해 잔사물의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였는데, 그 결과 자외선은 결정구조나 분자 형태에는 그다지 많은 영향을 미치지 않는다는 결론을 얻었다고 하였다.

平林¹²⁾은 50시간 자외선조사건의 복굴절을 측정하여 복굴절을 감소를 확인하고 자외선에 의하여 비결정쇄가 절단되어 배향이 흐트러진 것으로 해석하였다.

中山島 등¹³⁾은 일광폭로전사의 초기염색속도가 크게 되는 것은 견섬유의 비결정영역의 미세구조가 변화된 것이라고 하였다.

菊池 등¹⁴⁾은 40시간 자외선조사 후 견섬유의 X선법에 의한 결정화도를 검토한 결과 변화를 확인할 수 없었고, 자외선 조사 전후의 아미노산 조성의 측정 결과를 보면 자외선에 의해서 대부분의 아미노산이 조금씩 감소하지만 특별히 Tyrosine과 Tryptophan이 현저히 감소한 것으로 부터 이 두 아미노산이 견의 황갈변에 관계한다고 하였다.

平林¹⁵⁾은 江戸중기부터 현대까지 견포의 아미노산 분석결과에서 감소한 아미노산은 주로 비결정영역을 구성하는 것으로, 측쇄가 긴 아미노산이 많다고 보고하였다. 또 결정화도를 측정한 결과를 보면 상당한 시간 변화가 진행되어야 결정화도의 변화가 있는 것으로 나타났고, 결정의 크기가 미세화되었으며, 특히 수소결합면인 (201)면 방향에서 수소결합이 절단되어 미결정의 크기가 현저하게 감소하였다고 보고 하였다.

이상의 연구에서 미세구조에 변화를 주어 분자간 응집구조의 질서도를 높여 준다면, 그 결과 광학적으로 구조입체의 장해를 받거나, 황변의 한 요인인 비결정영역 중의 작용기의 거동이 상당히 억제되리라고 예상할 수 있다.

그러나 견의 황변취화를 억제하는 수단으로 많

은 연구가 있으나 이러한 관점에서 연구한 보고는 없다. 한편, 저자¹⁶⁾ 등은 이상의 가설에서 메탄올 처리에 의한 결정화를 유도하고 황변 억제효과를 검토한 바 있다. 이를 토대로 산업적으로 이용할 목적으로, 즉 견의 여러 정련 공정중 산 정련법이 응용된다면 메탄올 처리보다는 공정상 유리할 것이라 생각하여 기초적 연구를 하였다.

따라서 본 연구에서는 견섬유를 황산과 염산으로 산처리하여 결정화를 유도한 뒤, 산처리 전후의 구조변화를 측정하고 결정화와 황변억제효과에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

시판 견직물을 95°C에서 20% o.w.f의 마르세이유비누, Na₂CO₃ 1%, 액량비 1 : 100으로 1시간 30분 정련하였다. 온수로 씻은 뒤 60°C에서 1% Na₂CO₃ 용액으로 행구어 잔류하는 비누를 제거하였다. 정련된 시료는 R.H 65%로 조정된 데시케이테 속에 보관하여 실험에 사용하였다. Table 1은 사용한 시료의 특성을 나타낸 것이다.

Table 1. Characteristics of silk fabric

design	denier		density(threads/inch)	
	warp	weft	warp	weft
plain	21/3	21/9	260	100

2.2 산처리

황산처리는 정련한 견직물을 건조시킨 후에 PH 3.5~4, 20°C, 욕비 1 : 200에서 1시간 30분 처리한 후 충분한 양의 비등수에서 20분간 세정하고, 다시 증류수로 수세 풍건하였다. 염산 처리는 정련한 견직물을 충분히 수세 건조 후 0.01N의 염산에 욕비 1 : 100, 20°C에서 10분간 처리한 후 앞의 경우와 같이 처리하여 시료로 하였다.

2.3 적외선 흡수스펙트럼 측정

충분히 건조한 시료를 미세한 분말로 만들어 200mesh의 체로 거른 다음, 50°C의 진공하에서 6시간 동안 건조시킨 후, KBr pellet법으로 적외선

분광광도계(Shimadzu IR-408, Japan)를 사용하여 흡광도를 조사하였다.

IR 결정화도지수의 계산은 Bhat 등¹⁷⁾의 방법에 따라 피브로인의 분자쇄 중 α -random coil(α -형)과 β -anti-parallel pleated sheet(β -형)의 특성이 가장 명확하게 드러나는 amide III의 특성 흡수대에서의 흡광도비로 표시하였다.

$$\text{IR 결정화도지수} = \frac{A_{1265}}{A_{1235}}$$

여기서, A_{1265} : 1265cm^{-1} 에서의 흡광도
 A_{1235} : 1235cm^{-1} 에서의 흡광도
 이때의 흡광도는 base line법¹⁸⁾으로 구하였다.

2.4 X-선 회절강도 측정

X-ray Geigerflex diffractometer(Rigaku Co. Japan)를 사용하여 Ni-filter로서 단색화한 $\text{CuK}\alpha$ 선으로 각 시료의 X선 회절강도를 측정하였다. 이 때 측정 조건은 다음과 같다.

Voltage : 30KV
 Current : 15mA
 Scanning Speed : 2deg/min.
 2,000 cps

2.5 자외선조사

시료를 직물 파지구에 삽입한 다음 Xenon lamp Fade-0-meter(HanWon, Korea)에 걸어 40시간 동안 광조사하였다. 이때 lamp와 시료의 거리는 25 cm로 고정하였다.

2.6 측색 및 평가방법

분광측색계(Color and Color Difference meter, Minolta, Japan)를 사용하여 시료의 표면 5군데를 임의로 측색하여 3자극치 X, Y, Z를 구하고, 이 값으로 다음의 식에 의하여 황변도지수 ΔYI 를 산출하였다.¹⁹⁾

$$\Delta YI = YI - YI_0$$

$$YI = 100(1.28X - 1.06Z)/Y$$

YI_0 : 광조사 전의 황색도
 YI : 광조사 후의 황색도
 X, Y, Z : 시료의 3자극치

3. 결과 및 고찰

3.1 적외선 흡수스펙트럼 및 결정성의 변화

Fig. 1은 원시료와 산 처리한 시료의 적외선 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯 1630cm^{-1} , 1510cm^{-1} , 1230cm^{-1} 의 Amide I, II, III 흡수대가 각각 나타나 있고, 1160cm^{-1} , 1070cm^{-1} 의 흡수와 998cm^{-1} , 975cm^{-1} 의 흡수가 각각 나타나 있다.

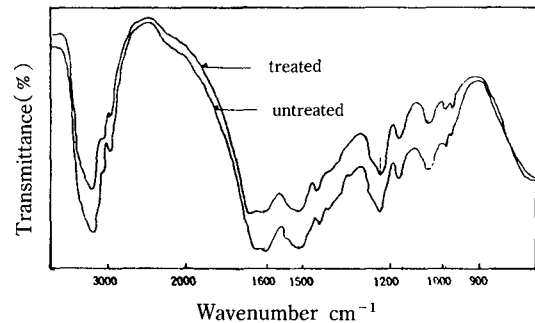


Fig. 1. Infrared spectra of silk treated by acid and untreated silk.

이러한 특성 피크는 1000cm^{-1} 부근의 흡수 피크에만 약간의 차이가 있을 뿐 전체적인 스펙트럼의 형태에는 큰 차이를 발견할 수 없다. 때문에 측정 장치의 감도를 높여서 1000cm^{-1} 부근의 피크를 정밀하게 측정한 결과, Fig. 2와 같은 스펙트럼을 얻었다.

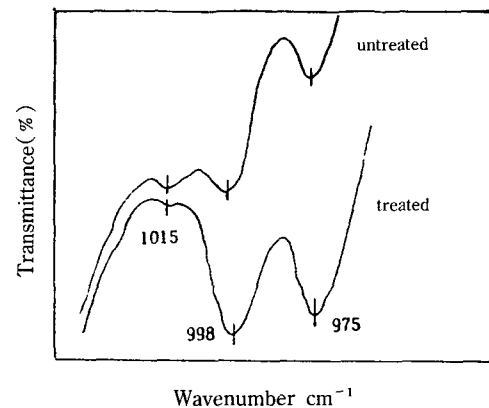


Fig. 2. Infrared spectra of silk treated by acid and untreated silk at around 1000cm^{-1} region.

여기서 산 처리에 의하여 피브로인의 random coil 혹은 α 형 특유의 1015cm^{-1} 에서의 흡수는²⁰⁾ 거의 소멸되었고, β 형에서 나타나는 998 및 975cm^{-1} 에서의 흡수²¹⁾가 강하게 나타났음을 알 수 있다. 이것은 산 처리에 의하여 피브로인 분자가 β 형으로 전이된 것임을 의미한다. Fig. 1과 Fig. 2의 결과는 加藤 등²²⁾이 연구한 125°C 에서 열처리한 견섬유의 응집구조 변화의 측정 결과와 유사한 결과를 나타내고 있다.

견 fibroin의 염산 흡착량은 수용액 중의 PH와 관계가 있고, PH가 낮아지게 되면 염산 흡착량이 증가한다. 대략 PH 1.3 부근에서 견fibroin의 가수분해가 일어나기 시작한다²³⁾.

전보²⁴⁾에서 견 fibroin은 5% 염산(2.7N)에 처리하면 비정부분부터 가수분해가 시작되어 중량이 감소하였다. 따라서 상대적으로 결정화도가 증가하지만, 본 연구에 있어서는 농도가 희박한 산을 사용하였고, 처리에 의한 중량감소가 없었기 때문에 비정부분의 가수분해에 의한 용해는 없었다고 판단된다. 즉 가수분해 과정에서 발생하는 결정화 현상은 없었다고 생각된다.

한편, Bhat 등¹⁷⁾은 산처리에 의한 Tussah의 결정화도 증가, 결정크기 증가의 원인을 분자쇄의 평행정렬에 의한 재결정화라고 하였다. Tussah silk는 mulberry silk보다 Arginine, Aspartic acid 등의 측쇄성 아미노산을 많이 함유하고²⁵⁾ 있어서 분자간의 결합을 측쇄간 결합이 지배하게 되는 경우에 그 결합을 끊으면, 그 얽힘이 풀리게 되어 분자쇄의 정렬에 의한 결정화가 더 많이 진행된다고 하였다.

또 籠²⁶⁾는 농도가 희박한 산 처리의 경우에도 용액중의 수소이온 농도가 높아지게 되면 측쇄간의 결합이 이온흡착에 의해 끊어지게 되어 결정화가 일어난다고 하였다.

미 처리 시료의 IR 결정화도지수는 0.6835였고, 황산 및 염산 처리시료의 그것은 처리 시간의 상이에 따라 0.6969~0.7511 사이의 값을 나타내었다. 이것은 용액중의 수소 이온의 영향으로 측쇄간의 결합이 이온흡착에 의해 끊어지게 되어 분자쇄의 새로운 정렬에 의해 결정화되었음을 의미한다.

Fig. 3은 산 처리한 견섬유와 처리하지 않은 견섬유의 X-선 회절강도곡선이다. 일반적으로 섬유

분자의 집합은 결정과 비결정의 두 성분 상태로 구성되어 있지만, 실제로는 결정영역과 비결정영역이 연속적으로 변화하는 Lateral order 분포를 형성하고 있다고 알려져 있다. 견의 결정구조는 면, 양모, 합섬등과 같이 명확한 결정영역, 비결정영역이 보이지 않고 그의 중간적 영역이 많이

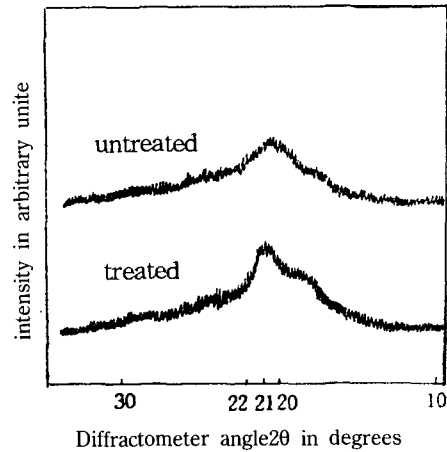


Fig. 3. X-ray intensity curves of silk.

존재²⁷⁾하기 때문에 sharp하게 resolution되지 못하고 broad하게 나타나고 있다. 이러한 준결정부의 존재는 결정부를 구성하는 아미노산에 약 4% 정도의 bulky한 측쇄가 함유되어 있어서 격자에 오류가 생기기 때문이다²⁸⁾.

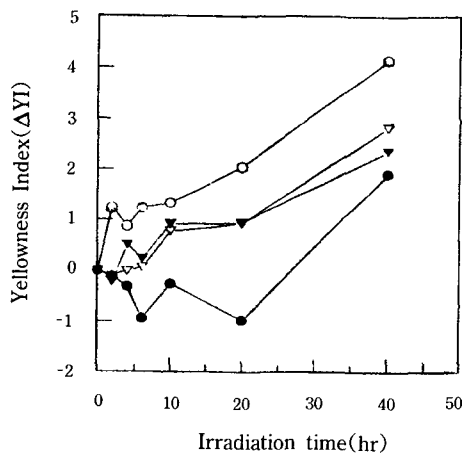
여기서 산 처리한 견의 회절강도는 처리하지 않은 견의 그것에 비하여 근소하게 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 비결정영역의 분자쇄 중 일부가 보다 안정한 β 구조로 전이되었고, 이로 인하여 분자간에 새로운 수소결합이 형성되었기 때문이라고 생각된다.

3.2 견의 결정화와 황변

β 형은 각 분자쇄가 수소결합에 의하여 평면상에 질서정연하게 배열하여 상당히 안정된 구조이다. 반면 α 형은 평면상을 취하지는 않지만 각 분자쇄가 선형으로 뒤틀려 있어서 상당히 불안정한 구조를 이루고 있는 것이다. 한편 random coil 형태는 규칙성, 방향성을 거의 알 수 없는 불안정한 구조 전체를 통칭하는 것이다. 견 fibroin의 대부분을 차지하는 glycine과 alanine은 치환기 중 그 크기가

제일 작아서 이것들로 이루어진 쇠는 인접하는 쇠와의 거리가 극히 짧아서 다른 치환기로 이루어진 쇠보다 인접하는 쇠 사이에 수소결합이 매우 용이하게 일어날 수 있으며, 이들은 상당히 많은 부분이 anti-parallel pleated sheet 형태를 이루어 결정성을 갖게 된다. 결정성을 갖지 못한 sequence chain은 어떤 영향으로 기존의 잔류 수소 결합이 끊어지거나 움직이게 되면 인접하는 $>C=O$ 와 $-NH^-$ 사이에서 주로 수소결합이 재형성되어 결정성을 가지는 형태로 전이가 일어날 수 있다.

견섬유에 자외선이 조사되면 황변은 비결정영역에서 일어나기 시작하여 서서히 침해된다.⁴⁾ 따라서 비결정영역을 산처리하여 β 화 시키면 규칙성, 방향성이 향상되고 견의 자외선에 대한 초기황변도가 상당히 억제될 것으로 생각된다.



○ : untreated
▼ : treated with sulfuric acid
● : treated with hydrochloric acid.

Fig. 4. Relation between yellowness index and irradiation time of ultraviolet on silk fabrics treated by acid

Fig. 4는 산 처리 유무에 따른 견섬유의 황변 정도를 나타낸 것이다. 여기서 미처리한 견섬유의 경우 초기황변이 매우 크게 나타났으나, 산 처리한 견섬유는 초기황변이 상당히 억제되었음을 알 수 있다. 이같은 결과는 張 등¹⁶⁾이 메탄올 처리한 결과와 유사한 결과를 나타내고 있다. 이는 미처리 섬유 구조 중에 random coil을 함유하고 있으나 이것을 산 처리함에 따라 비결정영역에서의 전피

브로인이 β 형으로 전이되어 결정화되었기 때문으로 보아진다.

加藤²⁹⁾은 염산의 포화흡착량이 염기성 측쇄와 말단 아미노기의 합계량과 거의 일치하는 것으로부터, 수소이온을 흡착하는 좌석은 섬유분자쇄 중의 염기성기, 즉 측쇄 및 말단 아미노기라고 생각하였고, 측쇄 아미노기를 갖는 아미노산은 Arginine, Lysine, Histidine, Tryptophan이다.³⁰⁾ 이들의 분포양이 측정자에 따라 다르지만 전 fibroin의 1.2~3.32%를 구성하고 있다³¹⁾. 따라서 희박 산처리에 의한 결정화가 이들 측쇄의 이온흡착으로 유발된 분자쇄의 새로운 정렬에 의한 것이라면 결정화량에도 한계가 있으리라 생각되나 만약 황변의 한 요인인 비결정영역 중의 트립토판 등이 결정영역으로 되어 버린다면 응집구조가 치밀하게 되어 광의 작용을 덜 받을 가능성이 크기 때문에 황변억제 효과가 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

견피브로인의 구조전이에 의한 결정성의 증가로 인한 황변억제 효과를 검토할 목적으로 견직물을 희박 황산 및 염산으로 처리하고, 적외선 흡수스펙트럼, X-선 회절강도곡선, 자외선 조사에 따른 황변도를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산 처리한 견 피브로인은 비결정영역의 분자쇄 중 일부가 보다 안정한 β 구조로 전이되었고, X-선 회절강도, IR 결정도지수등의 증가를 확인하였다.

이는 산의 흡착에 의해서 측쇄 분자간의 결합을 끊어지게 하여 굴곡된 분자쇄가 정렬됨으로써 분자간에 새로운 수소결합을 형성하게 되어 결정화의 기회가 주어지기 때문으로 생각된다.

2. 견 피브로인의 β 화 결정화는 초기황변에 대한 억제효과가 있었다.

참 고 문 헌

1. 瀬戸山幸一, 日本蠶絲學雜誌, 45, 351(1976).
2. 瀬戸山幸一, 日本蠶絲學雜誌, 51, 365(1982).
3. 桑原 昂, 織學誌, 25, 28(1969).
4. 皆川 基, 絹の科學, 關西衣生活研究會, 477(19

- 81).
5. 西壽巳, 日本蠶絲學雜誌, 43, 119(1974), 44, 131(1975).
 6. 桑原 昂, 渡邊忠雄, 筒井亮毅, 待田行雄, 日本蠶絲學雜誌, 40, 91(1971)
 7. 桑原 昂, 仲道弘, 壓司八千代, 日本蠶絲學雜誌, 46, 486(1977).
 8. 桑原 昂, 仲道弘, 壓司八千代, 日本蠶絲學雜誌, 47, 433(1978).
 9. 清水 澁, 續 絹絲의 構造(北條舒正編), 信大纖維學部, 上田, 485(1980).
 10. 中西正 喜, 小林 啓, 織學誌, 10, 128(1953).
 11. 吉田まち子, 生絲檢査研究報告, 39, 15(1985).
 12. 平林 潔, 古文化財의 科學, 26, 24(1981).
 13. 中山嶋哲生, 清水慶昭, 西方正義, 木村光雄, 日本蠶絲學雜誌, 57, 49(1988)
 14. 菊池 裕子, 齊藤 昌子, 柏木希介, 日本家政學會誌, 38, 33(1987).
 15. 平林 潔, 古文化財에 關する 保存科學と人文, 自然科學, 文部省科研報告書, 321(1984).
 16. 장정대, 조경래, 박중범, 부산여대생활과학연구, 1, 81(1993).
 17. N.V.I Bhat, G.S.Nadiger, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 921(1980).
 18. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", 241, John Wiley and Sons Ltd., N.Y(1980)
 19. 早水 督, 浜中 裕, 纖維加工, 41, 25(1989).
 20. 早川忠男, 近藤慶之, 山木靜護, 野口順藏, 高化, 27, 229(1970).
 21. R. D. B. Fraser, T. P. Macrae, F. H. C. Stewart and E. Suzuki, *J. Mol. Biol.*, 11, 706 (1965).
 22. 加藤康雄, 萩原應至, 日本蠶絲學雜誌, 45, 479 (1976).
 23. 加藤 弘, "絹纖維의 加工技術とその應用", pp. 69, 纖維研究社, 東京,(1987).
 24. 장정대, 최석철, 한국섬유공학회지, 30, 771(1993).
 25. 平林 潔, 織學誌, 36, P-391(1980).
 26. 麓 泉, 織學誌, 42, T-534(1986).
 27. 石川 博, 續 絹絲의 構造(北條舒正編), 信大纖維學部, 上田, 215(1980)
 28. 石川 博, 奈倉正宣, 織學誌, 39, P-353(1983).
 29. 加藤 弘, 織學誌, 31, T-168(1975)
 30. 相宅省吾, 村岡雍一郎, "新纖維原科學", p. 168, 相川書房, (1978).
 31. G. S. Nadiger, V. G. Halliyal, *Colourage*, 31, 20, 23(1984).