

중성염에 의한 견사의 수축작용

이광길 · 이용우 · 남중희*

농촌진흥청 잠사곤충연구소, *서울대학교 농업생명과학대학

Studies on Silk Contraction Treated with Neutral Salts

Kwang-Gill Lee, Yong-Woo Lee 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 to find out the relationship between qualities and contraction phenomenon of silk fibers by treatment of concentrated neutral salts. The contraction effects of silk fibers showed the critical point on the treatment conditions of concentration, temperature and time, among three kinds of neutral salts such as calcium nitrate, calcium chloride and lithium bromide. But, The silk fibers, pretreated with bromide and/or formaldehyde, did not show the contraction upon treating with calcium nitrate. This indicates that tyrosine and serine can be correlated with the contraction reaction because of coupling these amino acids with bromide and formaldehyde. In conclusion, a mechanism for the contraction of silk fiber with highly concentrated calcium nitrate solution is supposed as follows. At the initial stage of reaction, the water was penetrated into the amorphous regions and fibers swollen, therefore, the contraction took place mainly in amorphous regions, which have plenty of functional groups with hydroxyl residues. Then, as the calcium nitrate is penetrated into the microfibril, the hydrogen bonds of tyrosine and serine residues are broken and crystalline regions are more and more influenced by increasing concentration of calcium nitrate solution. Microfibrils of crystalline regions become entangled, contracted to linear direction and rearranged to form new stable hydrogen bonds.

Key words : Contraction phenomenon, Neutral salts, Critical point, Amorphous regions, Crystalline regions, Hydrogen bonds.

緒 論

최근 소비자들의 생활양식이 변화하고 욕구의 다양화, 고급화, 패션화 추세 등 의식구조가 높아짐에 따라 견제품의 용도 다양화를 위한 화학가공이 증대되는 추세이다(味澤 1970, 平林等 1974, 塚田等 1987). 특히 伸縮性和 피부감이 풍부하면서 부드러운 촉감과 casual風의 감성이 뛰어난 견 편물류에 대한 선호도가 높아져 가고 있으므로, 견섬유의 伸縮性を 개선하고, 풍부한 피부감과 부드러운 촉감을 지닌 견사를 개발하여 견직물의 捲縮性を 개선하는 것이 절실이 요청되고 있다.

특히 견섬유의 收縮性和 捲縮性を 부여하는 방법으로는 견사를 염화칼슘이나 질산칼슘 등의 中性鹽으로 특정 농도와 일정 조건에서 처리하게 되면 견사는 현저하게 팽윤 수축(염축)(contraction, salt shrinkage)하게 되는데 이러한 공정을 練絹織物の 날염공정에 적용하게 되면 crepe 효과를 낼 수가 있어 오래 전부터 견직물 가공에 이용되고 있다(味澤 1968, 1969, 平林 1980). 또한 견사를 취화리튬(LiBr)으로 처리하면 견사의 延伸率을 현저하게 개선시킬 수 있는 鹽縮絹絲의 제조법도 보고되어 있지만 가공 후 견사는 강력 저하 및 광택이 나빠지는 등의 문제점도 동시에 지적되고 있다(加藤 1990, 小西等 1979).

중성염에 의한 견섬유의 수축과정에서는 中性鹽 수용액이 絹 fibroin에 흡수되어 팽윤·수축·분산용해를 일으키게 되므로 분산용해가 일어나기 전단계에서 팽윤 수축을 유도할 수 있도록 中性鹽을 선발하여야 하며 최적 처리 조건의 설정 또한 중요한 과제이다(味澤 1970).

현재까지 알려진 바에 의하면 中性鹽에 의하여 견사가 수축되는 과정에서는 처리조건이 물성변화에 극히 예민하게 영향을 미치게 되므로 견사의 여러 가지 특성이 쉽게 변화된다.

Young's modulus(Kg/mm²)은 현저하게 저하하는 반면 신도는 증가하는 경향이 있으며 이러한 현상은 견사가 中性鹽에 의하여 용해 분산되기 전 단계에서 나타남을 전제로 하고 있다. 이러한 中性鹽에 의한 견사의 수축현상을 견직물의 形態安定性, 표면가공 및 伸縮膨化性의 bulky絲 제조에 적용한 사례는 많이 볼 수 있다. 그러나 견사의 수축과정에서 나타나는 이화학적 변화와 그에 따른 견사의 품질과의 관계에 일관된 최근의 보고는 없다. 따라서 본 연구는 중성염에 의한 견사의 수축작용을 밝히고 그에 따른 견사의 실용형질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수행하였으며 그 결과를 보고하는 바이다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

1) 생사

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

2) 시약

中性鹽類로 사용한 LiBr, CaCl₂, Ca(NO₃)₂는 Fluka Chemical의 Purum 級을 사용하였으며 실험에 사용한 다른 시약들은 특급시약을 그대로 사용하였다.

2. 實驗方法

1) 생사의 정련

생사를 50°C 온탕에서 30분간 침지하고 Na₂CO₃ 5% o.w.f., marseilles soap 5 g/l의 용액에서 60분간 끓이는 처리를 2회 반복하여 sericin을 용해 제거한 후 Na₂CO₃ 3%와 2% 수용액으로 각각 70°C, 10분간 행구어 잔존 비눗물을 제거하고, 50°C 온탕과 20°C冷水에서 3회 이상 충분히 水洗하여 脫水 乾燥하였다. 이 때의 練減率은 26.4%이었다. 이 정련 견사를 soxhlet 추출 장치를 이용하여 ethyl ether와 methanol로 각각 48시간, 24시간씩 抽出하여 시료에 남아 있는 油脂, 無機物, 色素成分 등을 제거하고 표준 상

태(20°C, RH 65%)의 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

2) 견사의 중성염 처리

(1) Ca(NO₃)₂에 의한 收縮

시료 견사를 Ca(NO₃)₂ 용액의 농도(45.3, 46.4, 47.6%), 처리온도(80, 85, 90°C) 처리시간(5, 10, 15분) 등을 변화시켜 침지 처리하였다.

(2) CaCl₂에 의한 收縮

시료 견사를 CaCl₂ 용액의 농도(34.0, 34.4, 34.8, 35.6, 36.6%), 처리온도(80, 85, 90°C), 처리시간(5, 10, 15분)으로 변화시켜 침지 처리하였다.

(3) LiBr에 의한 收縮

시료 견사를 LiBr 용액의 농도(40.6, 41.4, 42.2%), 처리온도(25, 35, 45°C) 처리시간(1, 3, 5, 8, 15, 24시간)으로 변화시켜 침지 처리하였다.

(4) 분석용 시료의 收縮

비누 정련 및 soxhlet 抽出한 견사를 calcium nitrate 수용액에 처리하였다. Ca(NO₃)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 하여 처리온도 85°C로 5분간 처리하고 鹽을 제거하기 위하여 흐르는 물에 72시간, 蒸溜水에 48시간 동안 水洗한 후 0.1 M AgNO₃를 이용한 은거울반응 및 리트머스 시험지로 탈염 여부를 확인하였다.

(5) 膨化度 측정 시료의 收縮

시료 견사를 육비 1:15, potassium persulfate를 개시제로하고, M.A.A 40% o.w.f.로 pH 3.8에서 반응온도 90°C, 45분간 重合시켰다. 반응후 미반응 homopolymer를 제거하기 위하여, sodium hydrosulfite 5% o.w.f., marseilles soap 5 g/l를 용해한 액에 90°C, 30분간, 육비 1:50으로 처리한 후, 충분히 水洗, 건조한 후 1600 T/M으로 기준방법에 따라 제조한 강연 합연사 시료견사와 中性으로 처리한 收縮絹絲와의 膨化度 및 물성을 비교 분석하였다.

3. Halogen化 및 Formal化 처리 견사의 조제

Halogen(Br)化와 Formal(CH₂O)化에 의한 tyrosine과 serine 잔기의 封鎖가 收縮에 미치는 영향을 알아보기 위해 Br化, CH₂O化, Br化→CH₂O化 및 CH₂O化→Br化 처리를 하였다.

1) Br化

시료 견사를 삼각플라스크에 넣고 물 60 ml, 0.00833 M KBrO₃ 20 ml, 10% H₂SO₄ 10 ml을 가한 후 물로 냉각시키고 나서 10% KBr 10 ml를 添加하여 暗所에서 소정 시간 처리하였다. 처리 후 KI(potassium iodi-

de)液을 가해 0.02N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 적정하였다.

2) CH_2O 化

시료 견사를 pH 10의 소정 농도 CH_2O 액에 육비 1 : 100으로 하여 20°C, 30분간 처리한 후 하루 동안 풍건하고 100°C, 10분간 curing하여 충분히 formal化를 진행시킨 다음 200 ml의 0.02 M Na_2SO_3 로 세정하여 남은 CH_2O 를 除去하였다.

4. 물성 측정

1) 수축률

收縮率(%)은 각종 처리 견사를 표준조건(20°C, RH 65%)에서 3일간 방치하여 평형에 도달시킨 후 견사의 收縮된 길이를 측정하여 원래 길이에 대한 百分率을 收縮率으로 표시하였다.

2) 강도, 신도 및 Young's modulus

收縮率을 측정할 시료 견사를 표준조건(20°C, RH 65%)下에서 강도(g/d) 및 신도(%)는 Serigraph(시료 길이 10 cm, 인장 속도 15 cm/min)으로 측정하였고, Young's modulus(Kg/mm^2)는 인장 강도 시험기(DY. 21 B type France Adamel Lhomargy 社, 시료길이 10 cm, 인장 속도 10 cm/min)으로 각각 조사하였으며, Young's modulus는 신장 변화에 대한 하중 변화의 최대점에서 초기 인장 modulus를 구하고 여기에 섬유 밀도를 곱하여 계산하였다.

3) 膨化度

시료 견사를 일정 용기($0.3 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm} \times x \text{ cm}$)에 수용한 후 그 높이(x)를 두께 測定器(thickness gauge, Shimadzu)로 측정하여 시료 견사의 부피(cm^3)를 계산하고 그 무게로 나누어서 膨化度(cm^3/g)를 구하였다.

4) Amino Acid 분석

농도가 다른 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 용액으로 정련견사를 收縮 처리한 후 0.01 N NaOH 10 ml로 4시간 처리하고, 0.1 N HCl 10 ml를 가하여 전체 20 ml가 되게 하였으며 이 용액을 membrane filter(acrodisc 0.5 μm)로 여과하여 아미노산 분석의 시료로 하였다.

분석은 Edman법에 의하여 PITC(phenylisothiocyanate, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$)를 사용하여 free amino acid를 약 알칼리성 용액(pH 8~9)으로 PTC(phenyl-thiocarbonyl amino acid)를 만든 후 酸으로 처리하여 誘導體化(pre-column derivatization) 하였으며, UV detector를 이용하여 254 nm에서의 흡수를 관찰하는 reverse phase HPLC 방식의 pico-TAG Amino Acid Analysis System(Water, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다. 시료 준비 과정은 다음과 같이 수행하였다(Fig. 1).

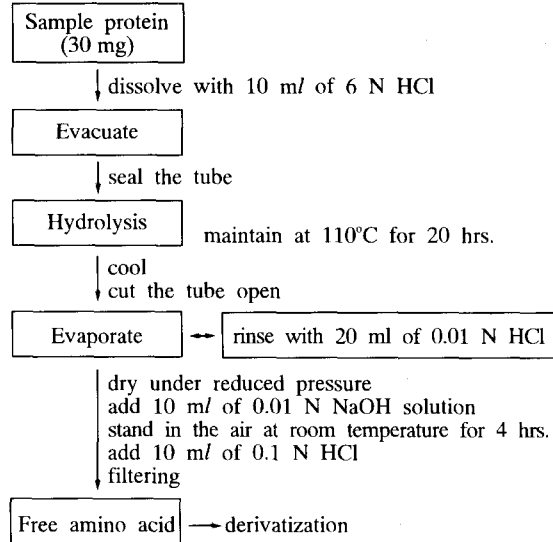


Fig. 1. Hydrolysis procedure of sample preparation for amino acid analysis.

結果 및 考察

1. 中性鹽 처리에 의한 견사의 收縮特異性

견사에 대한 中性鹽 처리는 中性鹽의 종류와 처리 조건(농도, 온도, 시간)에 따라서 처리 견사의 收縮率 이 변화될 것으로 예상된다.

본 논문에서는 먼저 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 및 LiBr 를 사용하여 농도, 온도, 시간 등 처리 조건의 변화에 따른 견사에 대한 中性鹽 처리가 收縮率과 강도에 미치는 영향을 살펴보았다.

1) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리

견사의 收縮率에 영향을 미치는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도 효과를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 45.3~47.6%의 처리용액 농도 범위 내에서는 농도가 높아짐에 따라서 收縮率이 현저하게 증가하는 경향이였다. 그리고 처리농도가 낮은범위(45.3~46.4%)에서는 10% 내외의 收縮率을 나타내었지만 그 보다 높은 농도(47.6%)에서는 40% 이상으로 收縮率은 증가되었다.

또한 처리 온도가 견사의 收縮率에 미치는 영향은 Fig. 3과 같이 80°C에서는 10% 이하의 收縮率을 나타내었지만 85°C 이상이 되면 온도가 증가함에 따라서 수축율은 거의 직선적으로 증가하였다. 그리고 농도 46.4%, 온도 85°C의 조건으로 처리할 때 처리시간이 수축에 미치는 영향(Fig. 4)을 조사하였다. 처리 시간의 영향은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도와 처리 온도의 영향과는 달리 收縮率이 완만하게 증가하는 현상을 나타냈다.

특히 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 견사를 收縮시키는 경우에 있어

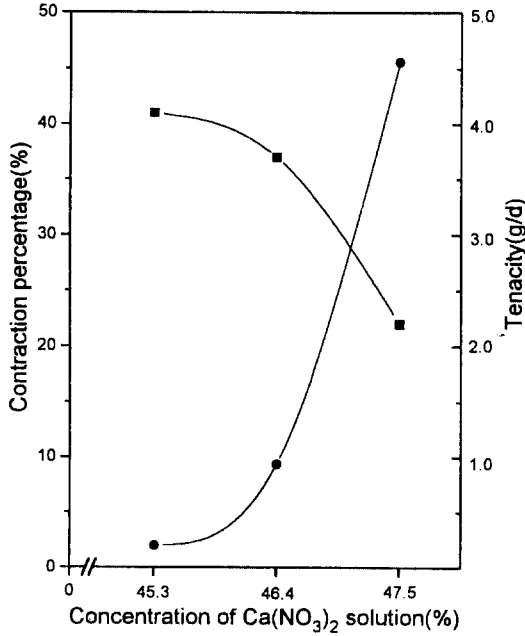


Fig. 2. Effect of Ca(NO₃)₂ concentrations on the contraction percentage and tenacity for silk fibers treated with 46.4% concentration of Ca(NO₃)₂ at 80°C for 5 min.

—■— : Tenacity, —●— : Contraction percentage.

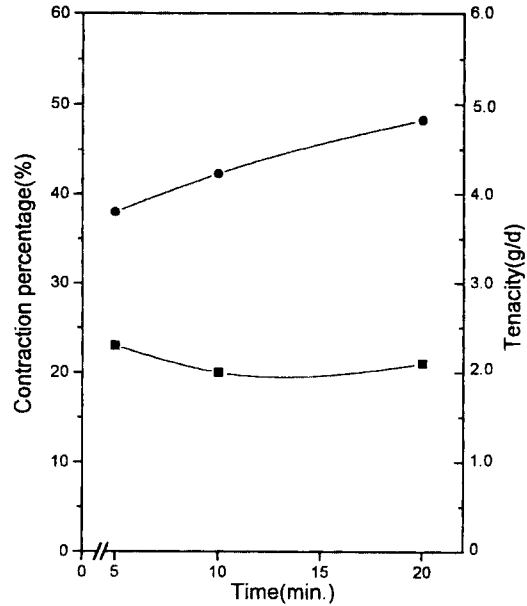


Fig. 4. Effect of times on the contraction percentage and tenacity for silk fibers treated with 46.4% concentration of Ca(NO₃)₂ at 85°C.

—■— : Tenacity, —●— : Contraction percentage.

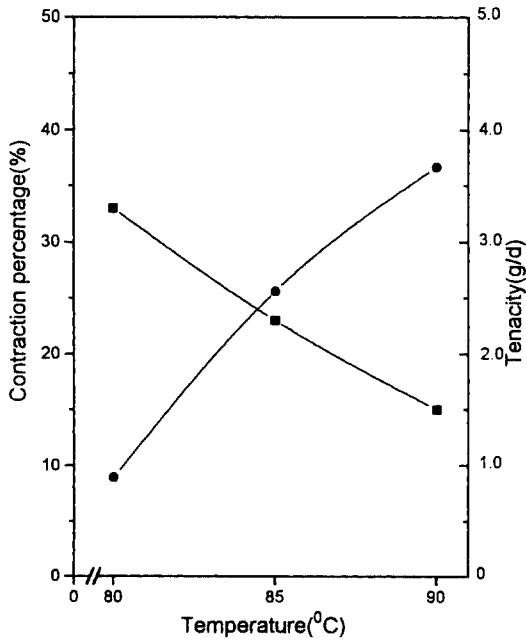


Fig. 3. Effect of temperatures on the contraction percentage and tenacity for silk fibers treated with 46.4% concentration of Ca(NO₃)₂ for 5 min.

—■— : Tenacity, —●— : contraction percentage.

서 처리조건(농도47.6%, 온도 90°C)을 변화시키면 견사의 절단 강도가 현저히 약화되어 약 2 g/d 내외로 감소되었다(Fig. 2, 3).

이러한 현상은 收縮處理를 강화시키게 되면 견사의 구조변화와 더불어 fibroin의 분해가 일어나기 때문에 절단 강도가 약화되는 것으로 생각된다. 그리고 처리 시간이 절단 강도에 미치는 영향은 농도, 온도에 비하여 그 정도가 약하게 나타났다.

이상의 결과를 미루어 보아 Ca(NO₃)₂를 사용하여 견사를 收縮시키는 경우에는 처리농도 46.4%, 처리 온도 85°C, 5분 처리하는 것이 매우 바람직하다고 생각한다. 이러한 결과들은 村瀬(1950, 1957)의 收縮 처리에 의해 강도는 감소하고 신도는 증대한다는 결과와도 잘 부합된다.

2) CaCl₂ 처리

中性鹽 中 Ca(NO₃)₂와 더불어 CaCl₂도 오래 전부터 견직물의 收縮 가공에 의한 crepe 효과를 부여하는 가공제로 사용되어 왔다. 이 실험에서는 CaCl₂ 농도의 변화가 견사의 收縮率에 미치는 효과를 측정하였다. Fig. 5에서와 같이 CaCl₂ 농도 34.0%에서 34.8%까지는 收縮率이 20% 이하를 나타냈지만 농도가 높아짐에 따라 큰 폭으로 收縮率이 증가하여 36.6% 농도에 처리한 견사에서는 57%의 收縮率을 나타내었다.

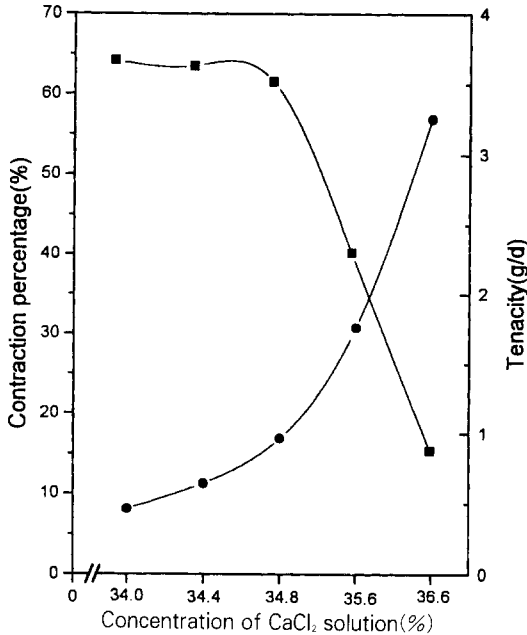


Fig. 5. Effect of CaCl₂ concentrations on the contraction percentage and tenacity for silk fibers treated at 85°C for 5 min.

■ - : Tenacity, ● - : Contraction percentage.

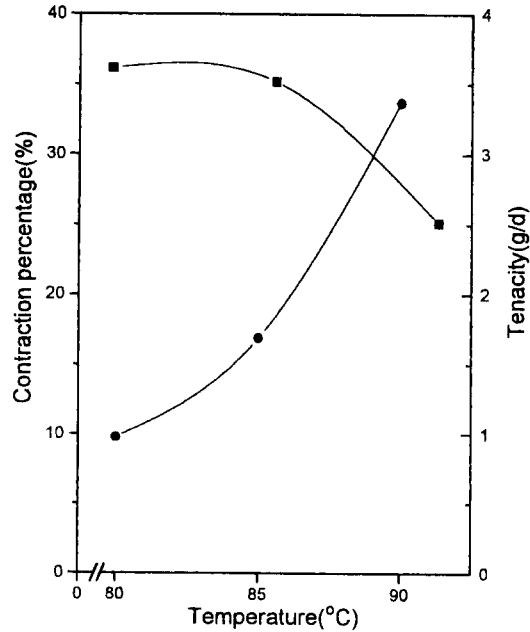


Fig. 6. Effect of temperatures on the contraction percentage and tenacity for silk fibers treated with 34.8% concentration of CaCl₂ for 5 min.

■ - : Tenacity, ● - : Contraction percentage.

CaCl₂의 처리 온도가 견사의 收縮率에 미치는 영향은 Fig. 6에서와 같이 농도 34.8%인 경우 80°C에서는 收縮率이 10% 이하인데 비해 90°C에서 收縮 처리한 경우에는 收縮率이 34% 정도로서, 80°C 이후부터는 收縮率의 증가폭이 큰 것으로 보아 수축효과는 온도에 대해 민감하게 반응함을 알 수 있었다.

처리 시간이 견사의 收縮率에 미치는 영향은 Fig. 7에서와 같이 처리 농도 34.8%, 온도 85°C에서 5분에서부터 20분까지는 처리 시간을 길게 할지라도 收縮率이 약간 증가하는 경향으로 큰 차이는 없었다.

CaCl₂를 수축제로 사용할 경우 CaCl₂ 처리농도 34.8%, 처리 온도 85°C 이후에서부터는 收縮率이 급격하게 증가되는 것으로 나타났다. 처리 견사의 강력 (g/d)은 농도의 증가와 처리 온도가 상승하면 감소하지만 시간 변화에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 收縮綫絲의 收縮率 증대와 함께 신도(%)는 증가하고 강력은 감소하였는데 이러한 현상은 다른 여러 가지 요인 중에서도 絹 fibroin의 결정영역 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

CaCl₂가 견사의 收縮率에 미치는 처리 조건의 영향은 처리농도, 온도 및 시간의 순으로 작용하였고 이러한 결과는 Ca(NO₃)₂로 收縮시킨 경우와 같은 경향이다.

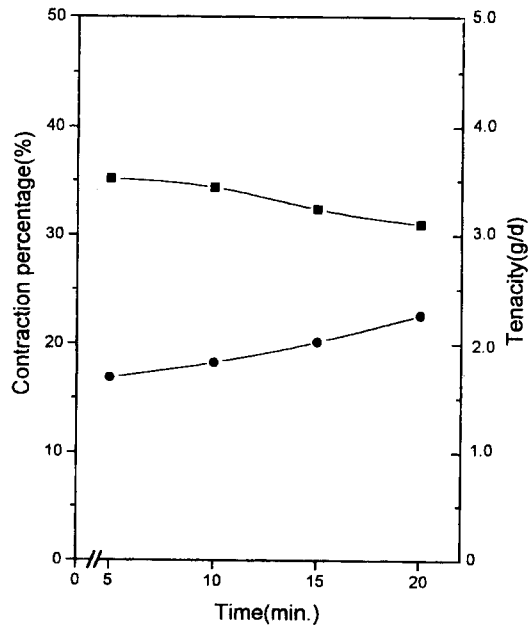


Fig. 7. Effect of times on the contraction percentage and tenacity for silk fibers treated with 34.8% concentration of CaCl₂ at 85°C.

■ - : Tenacity, ● - : Contraction percentage.

CaCl₂로 처리한 收縮견사는 처리농도 34.8%, 처리 온도 85°C 이상이 되면 절단 강도를 현저히 감소시키지만 처리 시간에 대한 영향은 현저하지 않았다.

3) LiBr 처리

Lithium Bromide는 polyamino acid의 수소결합 차단제로 사용되는 동시에 견 fibroin의 미세구조 해석을 위한 팽윤제로서도 사용되고 있는 대표적인 中性鹽의 일종이다. 이 실험에서는 LiBr 처리가 견사의 收縮率에 미치는 효과에 대하여 실험하였다. LiBr 농도 변화에 따른 견사의 收縮率은 처리농도 40.6%에서는 收縮率이 20%정도였으나 처리농도 41.4%에서는 45%정도로 최대로 증가하다 농도가 42.2% 이상으로 높아지게 되면 收縮率은 역으로 감소(약 38%)되는 경향이었다(Fig. 8).

처리 온도가 견사의 收縮率에 미치는 영향(Fig. 9)은 LiBr 처리농도 41.4%인 경우 25~45°C의 온도 범위 내에서 견사의 收縮率은 5~15%로서 낮은 온도에서의 영향은 현저하지 않았다.

처리 시간이 견사의 收縮率에 미치는 영향(Fig. 10)은 LiBr 처리농도 41.4%, 25°C에서 처리 5시간까지는 收縮率이 10% 이내였으나 그 이후 시간이 경과함에 따라 收縮率이 직선적으로 증가하는 경향을 나타내어 24시간 경과 후에는 50%로 收縮率이 증가하였다.

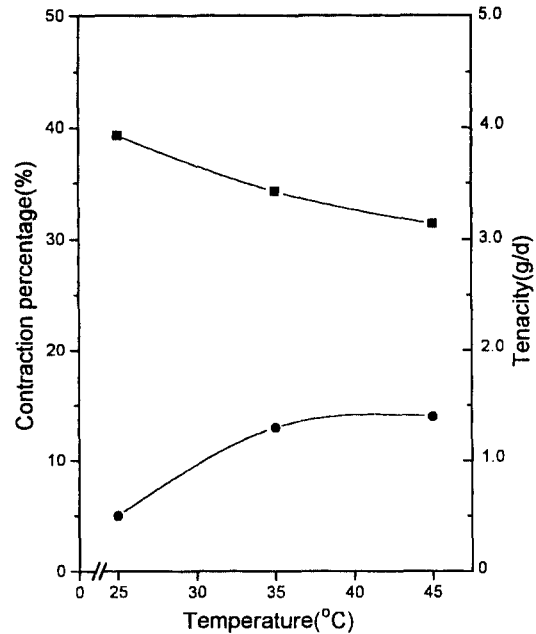


Fig. 9. Effect of temperatures on the contraction percentage and tenacity for silk fibers treated with 41.4% concentration of LiBr for 1 hr.
- ■ - : Tenacity, - ● - : Contraction percentage.

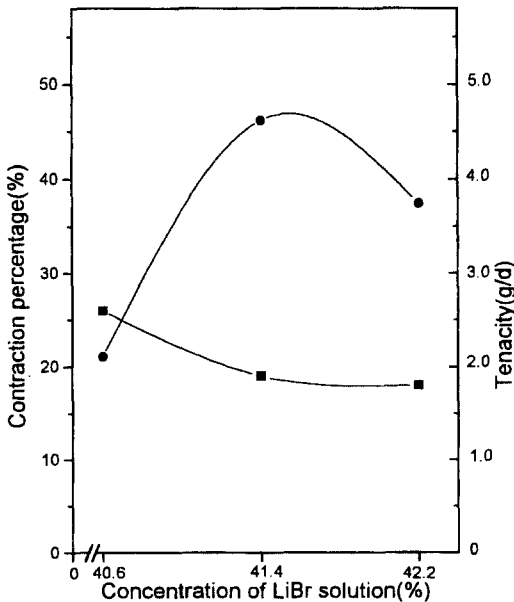


Fig. 8. Effect of LiBr concentrations on the contraction percentage and tenacity for silk fibers treated at 25°C for 24 hr.
- ■ - : Tenacity, - ● - : Contraction percentage.

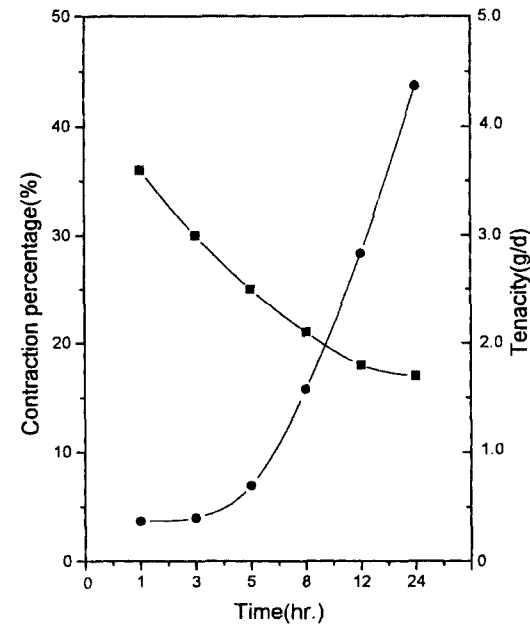


Fig. 10. Effect of times on the contraction percentage and tenacity for silk fibers treated with 41.4% concentration of LiBr at 25°C.
- ■ - : Tenacity, - ● - : Contraction percentage.

LiBr이 견사의 收縮率에 미치는 영향을 검토한 결과 LiBr은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 CaCl_2 에 비하여 처리 농도와 온도가 收縮率에 예민하게 작용하였다. 즉 처리농도 41.4% 이상이 되면 收縮率은 감소되었으며 고온(80°C)에서는 견사가 팽윤·용해되는 특이한 경향을 나타내었다. 따라서 LiBr을 수축시험에 적용하는 경우에는 저온(45°C 이하)에서 처리 시간을 변화시킴으로써 견사의 收縮率을 자유롭게 조절할 수 있다고 생각된다. 그리고 LiBr이 收縮率의 절대 강도에 미치는 영향(Fig. 8, 9, 10)은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 CaCl_2 로 收縮處理한 견사에 비하여 미약한데 이러한 결과는 LiBr은 저온에서 처리하는 이유 때문이라고 생각된다. 처리 시간이 收縮率에 미치는 영향은 측정 조건(25°C, 농도 41.4%)에서 최소 5시간 이후에 급격하게 收縮率이 증가하는 것으로 나타났다.

지금까지 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , LiBr 등 대표적인 중성염으로 收縮處理한 결과 中性鹽 종류에 따라 처리 조건에 따른 收縮率에 다소 차이가 있는 것으로 나타나 처리 조건을 적절히 조절하지 않는 한 균일한 처리 효과를 얻기 어려울 것으로 생각되며, 중성염에 따라서 서로 다른 조건에서 높은 수축율과 강도의 변화가 초래되므로 각각의 中性鹽 종류에 따른 최적의 처리 조건을 찾아내는 것이 중요한 과제로 생각된다. 따라서 본 실험 목적에 적용될 수 있는 收縮效果를 얻기 위해서는 위에서와 같이 조건 설정이 중요한 과제라고 여겨진다.

이하 본 논문에서는 취급이 용이하며 독성이 없고 경제성이 있는 calcium nitrate를 선정하여 수축견사의 물성 및 收縮現象에 대하여 살펴보았다.

2. 收縮에 따른 견사의 강신도와 부피의 변화

中性鹽 처리 견사의 부피감을 나타내는 bulkiness를 검토하기 위하여 3종류의 中性鹽 처리 견사의 bulkiness를 구체적인 방법으로 제조한 기존의 伸縮

膨化性 견사와 비교하여 Table 1에 나타내었다.

관행 방법으로 얻을 수 있는 伸縮膨化 견사의 bulkiness는 무처리(100)에 비하여 약 62%의 증가를 보였으나 中性鹽 처리 收縮絹絲는 200% 이상으로 현저히 향상되었다. Bulkiness의 증가와 더불어서 강도는 약 50%정도 감소되는 반면 신도는 증가하는 경향이였다. 즉 신도는 미처리 견사에 비하여 LiBr 처리 견사가 약 216%, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 견사가 187%, 伸縮膨化 견사는 155%로써 中性鹽 처리 견사의 신도가 현저히 증가되는 경향이다.

위의 결과로 미루어 中性鹽 처리는 기존의 伸縮膨化性 견사의 경우보다 bulkiness의 증가와 함께 伸縮性を 향상할 수 있는 개질 방법으로 생각된다.

또 수축현상을 활용하여 絹織物에 crepe 효과를 부여하고자 하는 경우, 탄성적 신축성을 나타내기 위해서는 약 40% 내외의 收縮率이 적당하다고 생각된다.

3. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리 견사의 아미노산 조성

견사에 대한 中性鹽類의 작용은 鹽의 종류와 처리 농도에 따라서 차이가 있다. 대부분의 농후한 中性鹽 용액은 견사를 팽윤 용해시키게 된다. 中性鹽에 의한 견사의 팽윤·용해는 中性鹽이 착염 형태로 미세구조에 삼투 확산되어 피브로인 분자쇄의 serine과 tyrosine 잔기에 배위하여 피브로인 분자 사이의 수소결합을 절단함으로써 팽윤·분산되는 과정이다.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 및 LiBr 등의 진한 수용액은 絹 피브로인을 용해하지만 특정농도 이하로 처리하면 견사를 용해시키지 않으면서 팽윤 수축시킬 수 있다. 絹 fibroin은 18종의 아미노산으로 구성되어 있으며, 조성 아미노산 중에서 glycine, alanine, serine 및 tyrosine의 함량이 약 90% 이상을 차지한다. 피브로인 분자는 측쇄가 짧은 아미노산(glycine, alanine, serine)들이 규칙적으로 배열하는 결정성 영역과 측쇄가 긴 아미노산(tyrosine)이 불규칙하게 배열된 비결정영역으

Table 1. Influence of contraction ratio on silk qualities treated with neutral salts

Item	Contraction percentage	Bulkiness		Tenacity		Elongation	
	(%)	(cm^3/g)	index ^{a)}	(g/d)	index ^{a)}	(%)	index ^{a)}
Control	0	1.054	100	3.78	100	18.7	100
Stretched and bulky yarn ^{b)}	15	1.710	162	2.68	71	29.0	155
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	40	2.313	219	2.07	55	35.0	187
CaCl_2	43	2.254	214	1.89	50	39.5	211
LiBr	46	2.225	211	1.82	48	40.5	216

^{a)} The index means a percentage change against control (100), ^{b)} The sample is a MAA grafted and twisted silk

로 구분되고 있다. 결정성 영역은加水分解되기 쉬운 정도에 따라서 분해가 가능하고, 효소(chymotrypsin) 분해 과정에서도 용해된 부분과 용해되지 않은 부분으로 나눌 수가 있다고 한다(Lucas *et al.* 1957).

加藤(1993)은 생사와 견연사에 대한 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 처리가 收縮率에 미치는 영향에 관한 실험 결과 정련견사에 비하여 생사의 경우가 收縮率이 높다고 보고하였다. 이러한 현상은 fibroin 분자에는 분자쇄가 짧고 극성이 약한 아미노산으로 구성되어 있는데 비하여 sericin에는 친수성의 OH기가 많은 serine의 함량이 높고 분자배향이 random하기 때문이다. 따라서 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 수용액에 生絲를 침지하면 sericin에 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 가 단시간 내에 선택적으로 흡착된다. 흡착된 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 는 용해된 sericin과 혼합되어 농도가 길어져 fibroin에 침투하여 tyrosine에 작용하게 되므로 收縮率은 생사가 정련견사보다 높게 된다고 고찰하였다. 그리고 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (비중 1.43)의 처리 온도가 80°C 이상으로 높아짐에 따라 생사의 중량 감소가 많게 되고 90°C(60분)로 처리하게 되면 sericin의 대부분이 용해됨은 물론 fibroin의 일부도 용해되는 것으로 추정하였다.

위에서와 같이 견피브로인과 세리신의 아미노산

조성 차이가 견사의 팽윤, 수축에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여는 연구 보고되었지만 중성염처리 후 견사의 아미노산 조성 변화에 대한 보고는 없다.

中性鹽이 絹絲를 용해시키는 작용과 아울러 피브로인에도 용해되기 쉬운 비결정성 영역이 존재하므로 중성염 처리 과정에서 아미노산 조성의 변화가 예상된다. 따라서 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도별(43.5, 45.3, 47.6, 50.2%)로 아미노산 조성을 분석하였다.

Table 2는 견사에 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 를 농도별로 처리하여 수축율이 다른(1.7, 10.0, 46.3, 71.7%) 견사의 아미노산 조성을 분석한 결과이다.

이 분석 결과로 미루어 보아, 중성염 처리로 견 피브로인이 섬유 형태를 유지하는 단계까지는 아미노산 조성의 차이는 인정되지 않았으며 특히, 견 피브로인의 팽윤, 수축에 관여하는 tyrosine의 양적 차이도 없었다. 이것은 피브로인이 섬유 형태를 유지한 상태이므로 수축처리에 의한 아미노산 조성에는 영향이 없기 때문으로 판단된다.

4. Halogen化 및 Formal化 처리 견사의 收縮

1) Br化 및 CH_2O 化 처리에 의한 收縮抑制

중성염류는 絹 fibroin의 구성 아미노산 중에서 주로 tyrosine과 serine 잔기에 배위하여 팽윤수축 내지는 분산 용해시킨다. 그리고 fibroin 섬유와 효소 분해로 얻어진 결정성의 fibroin을 Br化 또는 CH_2O 化하게 되면 염화 칼슘에 의한 용해성은 감소 또는 억제된다고 한다(味澤 1969, 村瀨 等 1950, 奥·清水 1953).

위에서와 같이 팽윤-수축-분산-용해가 일어나는 起点이 fibroin 분자 중에서 tyrosine과 serine이라고 생각되어 이들 아미노산을 Br化和 CH_2O 化하여 -OH group을 봉쇄시킨 경우의 收縮現象에 대해 비교 검토하였다.

그리고 Br化和 CH_2O 化는 각각 tyrosine 및 serine 잔기와 결합되는 관계로 2종의 아미노산을 모두 봉쇄하고자 Br化→ CH_2O 化 또는 CH_2O 化→Br化시킨 후 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 收縮 처리하였다.

미처리 견사의 경우는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 농도가 45.3%까지는 收縮率이 10% 내외로 收縮率이 완만하게 증가하였고 농도의 증가와 더불어 收縮率 70%까지 현저하게 收縮하였다. 그러나 Br化 또는 CH_2O 化시킨 견사는 농도 43.5~46.4%까지도 收縮이 거의 일어나지 않으며 그 이상의 농도 증가에서도 약 10% 내외의 收縮率을 나타내는데 불과하였다(Fig. 11).

Fibroin의 CH_2O 化 반응에 있어 CH_2O 는 단백질의 芳香環 alcohol성의 -OH기, -NH₂기 등과 반응하며

Table 2. Amino acid composition of contracted silk fibers treated with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Item	Control	Contraction Percentage (%)			
		1.7	10.0	46.3	71.7
Cystine	0.33	0.24	0.23	0.27	0.24
Methionine	0.20	0.08	0.10	0.09	0.09
Aspartic acid	2.60	2.52	2.73	2.59	2.52
Glutamic acid	2.38	2.36	2.48	2.40	2.35
Threonine	1.25	1.19	1.23	1.20	1.22
Valine	2.92	3.0	3.01	2.84	2.83
Leucine	0.81	0.75	0.80	0.73	0.80
Isoleucine	1.00	0.96	1.01	0.88	1.00
Tyrosine	9.27	9.41	9.90	9.31	9.30
Phenylalanine	1.23	1.18	1.24	1.12	1.17
Proline	1.52	0.61	0.55	0.50	0.51
Serine	11.86	11.98	12.25	11.82	11.64
Glycine	34.20	35.0	35.65	34.08	33.38
Alanine	27.36	27.98	28.67	27.25	26.71
Lysine	0.50	0.50	0.47	0.49	0.49
Histidine	0.67	0.64	0.59	0.61	0.59
Arginine	0.97	0.82	0.88	0.84	0.92

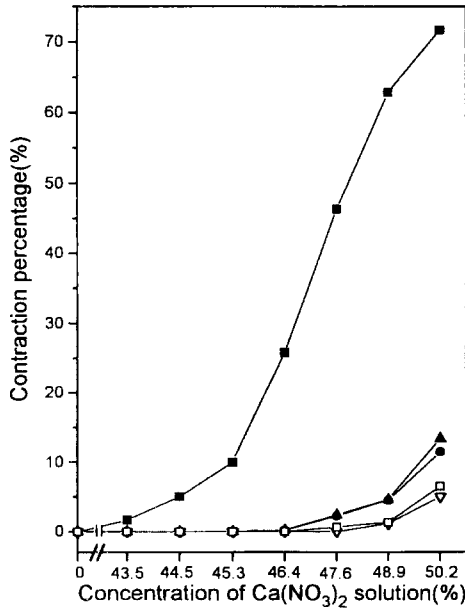


Fig. 11. Contraction percentage of Br and/or CH₂O treated silk fibers, followed by Ca(NO₃)₂ treatment with various concentrations.

—■—: Untreated, —●—: Br treated, —▲—: CH₂O treated, —▽—: CH₂O → Br treated, —□—: Br → CH₂O treated.

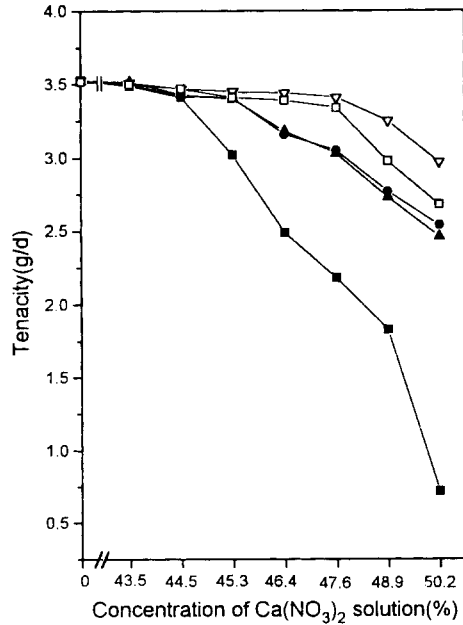
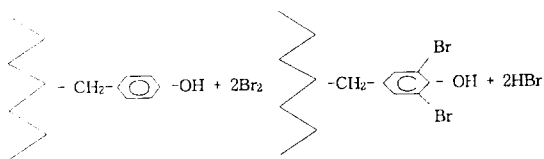


Fig. 12. Tenacity of Br and/or CH₂O treated silk fibers, followed by Ca(NO₃)₂ treatment with various concentrations.

—■—: Untreated, —●—: Br treated, —▲—: CH₂O treated, —▽—: CH₂O → Br treated, —□—: Br → CH₂O treated.

tyrosine 잔기에 methylene 가교 결합하는 가능성은 드물고 주로 CH₂O화는 serine 잔기 사이에 methylene 가교가 되는 것으로 생각하며, 또한 halogen화에 의해 fibroin 중의 tyrosine 잔기는 쉽게 Br과 반응하고 다음과 같이 OH기에 대해 ortho 위치에 있는 H가 Br과 치환하여 tyrosine의 OH기를 봉쇄하는 것으로 생각된다.



여기서 Br화 또는 CH₂O화를 단독 처리 후 수축 처리한 경우에 비하여 Br화 → CH₂O화 또는 CH₂O화 → Br화의 2가지 처리를 병용 처리한 경우 收縮率이 현저하게 감소되었다.

2) Br화와 CH₂O화 처리한 收縮絹絲의 引張性質

收縮에 관여하는 아미노산 중 tyrosine과 serine의 관능기를 halogen化 또는 formaldehyde 처리로 봉쇄한 후 Ca(NO₃)₂로 收縮시킨 견사의 역학적 성질 변화를 비교 분석하였다.

Fig. 12에서 보는 바와 같이 관능기를 Br화 또는 CH₂O화로 봉쇄한 견사의 절단 강도는 처리 농도(43.5~50.2%)가 증가함에 따라 절단 강도(약 3.5 g/d)의 현저한 감소 경향(3.5~2.5 g/d)은 인정되지 않지만 47.6% 농도 이후에는 소폭의 강도 감소가 일어났다. 반면 무처리 收縮絹絲의 절단 강도는 처리 농도가 45.3% 이상으로 높아지게 되면 큰 폭(3.0~1.0 g/d)으로 격감되는 경향이다. 이러한 결과로 미루어 보아 견 fibroin을 Br화 또는 CH₂O화 시킴으로써 수축을 억제시킬 수 있었던 것은 Ca(NO₃)₂가 피브로인의 구성 아미노산 중에서 주로 tyrosine과 serine 잔기에 배위하는 결과 수축되기 때문이라고 생각된다. 이 실험에서 처리 농도(45.3% 이상)의 증가에 따라서는 Br화 또는 CH₂O화 단독으로 처리한 coupling 견사와 Br화와 CH₂O화를 병용하여 coupling 시킨 후 Ca(NO₃)₂로 처리한 견사의 절단 강도는 두 처리 모두 감소하였으나, 병용 coupling 견사는 단독 coupling 시킨 후 수축시킨 견사보다 절단강도가 우수하였다.

그런데 여기서 수축에 관여하는 tyrosine과 serine을 coupling 할지라도 약간의 절단강도 감소 현상이 나타나는데 이러한 현상은 견 fibroin의 미세구조에

관여하는 tyrosine의 분포와 관련하여 고찰할 수가 있다. 즉, fibroin중의 tyrosine은 비결정영역에 대부분 분포하지만 결정영역 내에도 역시 분포되어 있기 때문이다. 따라서 완전 coupling이 되지 않은 결정영역의 tyrosine은 처리 농도가 높은 경우에는 다소나마 수축現象이 일어나기 때문에 절단 강도가 감소되는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 村瀬(1950)가 ben-genediazonium으로 tyrosine을 coupling하고 LiBr로 수축시킨 결과와 잘 일치한다.

Fig. 13은 견 피브로인을 수축 전처리제로 Br 및 CH₂O를 사용하여 tyrosine과 serine 잔기를 봉쇄한 후, 수축시킨 防縮 견사의 신도를 나타낸 것이다. Ca(NO₃)₂의 농도(43.5~45.3%)가 낮은 경우 신도는 약 18%로서 큰 변화가 없었다. 이와 같이 신도의 변화가 없는 것은 수축에 관여되는 tyrosine과 serine이 coupling됨으로써 수축이 억제된 효과로 볼 수 있다. 한편 미처리 견사에 있어 신도는 Ca(NO₃)₂의 농도 45.3%(수축率 10%)까지는 큰 변화가 없었으나 농도가 짙어짐에 따라 비례적으로 증가되다가 농도 50.2%에서는 신장률을 측정할 수 없는 상태가 되었다. 이러한 현상은 염용액이 주로 絹 피브로인의 비결정 영역

에 침윤되는 초기 단계인 Ca(NO₃)₂ 농도 45.3% 이내에서는 신도에는 영향을 미치지 않는 것으로 생각되나 처리 농도가 짙어져서 염용액이 비결정영역에 먼저 작용하고 그 후에는 결정영역에까지 침윤된다고 생각되는 농도 46.4% 이상에서의 신도는 급격하게 증가되었다. 이러한 수축과정에서의 中性鹽의 흡착이 비결정영역은 물론 결정영역에까지 침투하여 결정화도가 감소하고 배향성이 흐트러져 결정영역의 형태가 β형에서 random coil 모양의 분자 형태를 취한다고 생각한다.

이상에서와 같이 수축 전처리제를 처리하여 tyrosine과 serine 잔기를 coupling하게 되면 수축이 일어날 수 있는 관능기의 봉쇄 효과로 수축이 억제되어 탄성적 성질을 변화시키지 않는다.

收縮絹絲는 收縮率이 증가함에 따라 신장률은 증가하나 반대로 강도와 young's modulus는 감소하는 것이 일반적인 현상이다. Fig. 14는 收縮絹絲와 防縮絹絲의 young's modulus의 변화를 나타낸 것으로써 절단 강도와 young's modulus는 감소하는 경향이었으나 미처리견사와 방축 견사간의 young's modulus에는 큰 차이가 나타났다. 즉, 처리 농도(44.5%)가 낮

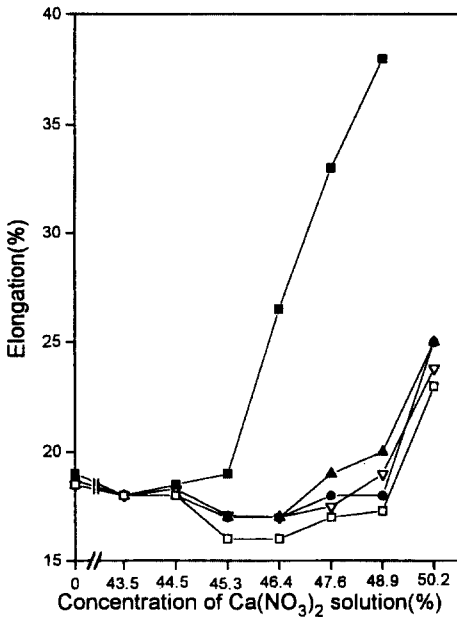


Fig. 13. Elongation of Br and/or CH₂O treated silk fibers, followed by Ca(NO₃)₂ treatment with various concentrations.

—■—: Untreated, —●—: Br treated, —▲—: CH₂O treated, —▽—: CH₂O → Br treated, —□—: Br → CH₂O treated.

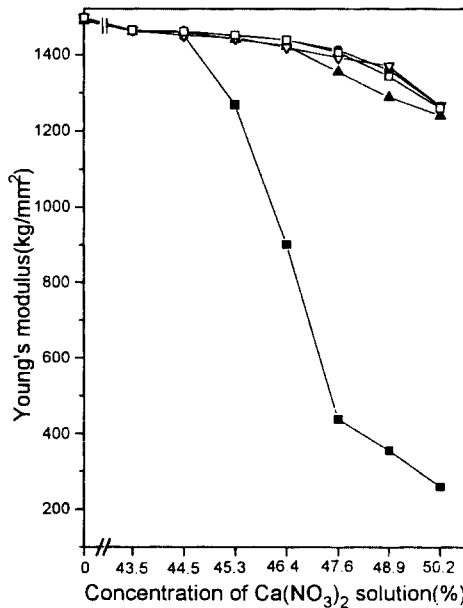


Fig. 14. Young's modulus of Br and/or CH₂O treated silk fibers, followed by Ca(NO₃)₂ treatment with various concentrations.

—■—: Untreated, —●—: Br treated, —▲—: CH₂O treated, —▽—: CH₂O → Br treated, —□—: Br → CH₂O treated.

은 경우에는 미처리 견사의 young's modulus(1495 Kg/mm²)와 방축 견사의 young's modulus는 같은 수준을 나타내었으나 처리 농도(50.2%)가 높아지면 그 값은 격감되어 미처리견사는 약 260 Kg/mm²이고 방축 견사는 같은 농도에서도 1270 Kg/mm²의 높은 young's modulus를 유지하였다.

따라서 방축 견사의 young's modulus에 큰 변화가 없는 것은 방축처리함으로써 수축할 수 있는 관능기의 봉쇄로 인해 견사의 수축이 억제되어 절단 강도와 마찬가지로 young's modulus에도 큰 변화를 미치지 않았기 때문이라 생각된다.

일반적으로 young's modulus은 견사의 배향성이 높으면 증가한다. 미처리견사에 있어 수축이 진행됨에 따라 young's modulus는 현저하게 감소하였는데 이는絹 fibroin의 결정영역이 감소함에 따라 상대적으로 비결정 영역이 증대되어 결정화도가 낮아짐에 그 원인이 있을 것으로 추정된다. 이상의 결과에서 Br化, CH₂O化, Br化→CH₂O化, CH₂O化→Br化한 방축 견사를 중성염류 용액에 처리한 결과 무처리 견사에 비해 강도, 신도, young's modulus 등 각종 성질에 큰 변화를 주지 않는 것으로 보아 수축이 일어나는 곳은 fibroin 구성 아미노산 중 tyrosine 및 serine 잔기라고 생각한다.

따라서 Br化 및 CH₂O化로 특정 아미노산을 coupling하면 미처리 견사에 비하여 현저히 수축이 억제되고 성질변화가 크지 않는 것으로 나타나 halogen化와 formaldehyde 처리에 의해 收縮이 일어날 수 있는 관능기(tyrosine, serine)가 봉쇄되어 수축이 억제된 것으로 볼 수 있다.

摘 要

견사의 中性鹽類에 의한 수축작용과 수축견사의 특성을 살펴보기 위하여 처리농도를 변화시켜 시험한 결과, 견사에 대한 中性鹽 처리조건에서 Ca(NO₃)₂는 처리농도 46.4%, 온도 85°C를 critical point로 그 이상에서는 수축율이 현저하게 증가하였으며 CaCl₂에서는 처리농도 34.4% 이후부터 수축율이 급격하게 증가하였고 처리온도 80°C 전후에서는 처리 시간에 따라 수축율에 큰 차이를 보이지 않았다.

LiBr는 처리농도 41.4%, 25°C, 24시간 처리에서 견사의 수축률이 40% 내외로 되었으며 3종의 중성염류에 따라 수축율에는 차이가 있었지만 일반적으로 중성염 처리농도가 증가하면 강력은 감소하고 신도는 증가하는 경향이였다.

中性鹽 처리 수축 견사의 膨化도는 미처리 견사에

비하여 100%이상 향상되므로서 燻染-열고정-해연하는 방법으로 조제된 기존의 권축 견사에 비해 收縮膨化性이 우수하였다.

견사의 수축에 관여하는 반응부위를 조사하기 위한 방법으로 특정 아미노산을 봉쇄하는 Br化 및 CH₂O化 처리 후 Ca(NO₃)₂ 처리한 결과 Br化 또는 CH₂O化처리 견사는 Ca(NO₃)₂의 농도가 46.4%가 될 때까지 거의 수축이 일어나지 않았으며 특히 Br化→CH₂O化 또는 CH₂O化→Br化 처리후 Ca(NO₃)₂ 처리한 경우 고농도의 Ca(NO₃)₂ 수용액에서도 수축이 거의 일어나지 않을 뿐 아니라 강력, 신도 및 Young's modulus도 미처리 견사와 별 차이가 없는 것으로 보아 halogen化 및 formaldehyde 처리에 의해 收縮이 일어날 수 있는 관능기가 봉쇄되어 수축이 抑制된 것으로 볼 수 있다.

결론적으로 중성염, 특히 Ca(NO₃)₂ 용액에 의한 팽윤 수축에 있어 수축의 초기에는 中性鹽類가 먼저 비결정 영역중의 친수성의 활성기와 결합을 형성하므로서 비결정영역에서 주로 팽윤 수축이 일어나지만, 中性鹽이 결정영역 내로 침입하기 시작해서 microfibril에 침투 흡착되면 OH기를 함유하는 아미노산인 tyrosine과 serine의 수소결합을 절단하고 interaction이 일어나게 되며 특히 결정영역내에서 microfibril들은 entanglement가 일어나게 되고 새로운 안정된 수소결합이 재배열되는 과정에서 길이 방향으로 수축이 일어나게 된다고 생각된다.

引用文獻

- 味澤昭義 (1968) Studies on the dissolution of silk fibroin. (I) Studies on the dissolution of silk fibroin by CaCl₂-H₂O-R · (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 CaCl₂-H₂O solution, SEN-I Gakkaishi, **24**(2): 65-69.
- 味澤昭義 (1969) 絹 フィブロインの溶解に関する研究. (IV) 絹フィブロイン構成アミノ酸への中性鹽の配位, 日蠶雜, **38**(5): 365-370.
- 味澤昭義 (1969) 絹フィブロインの溶解に関する研究. (V) 中性鹽類 溶液 處理による絹フィブロイン의 鹽縮現象, 日蠶雜, **38**(5): 371-376.
- 味澤昭義 (1970) 絹フィブロインの溶解に関する研究. (VI) 中性鹽類溶液의 參透性と絹フィブロイン의 溶解, 日蠶雜, **39**(3): 139-142.
- 味澤昭義 (1970) 絹フィブロインの溶解に関する研究. (VII) 絹フィブロイン의 中性鹽의 吸着量, 日蠶雜, **39**(3): 143-145.

- 平林 潔·荒井三雄·重松正矩 (1980) 鹽縮した絹絲の力學的性質, 日蠶雜, **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.
- 加藤 弘 (1990) 鹽縮, 分織, 樹脂加工絲 絹編地の力學的性質と風合い, 日蠶雜, **59**(3): 341-349.
- 加藤 弘 (1990) 鹽縮, 分織, 樹脂處理による捲縮絹絲の開發, 日蠶雜, **59**(4): 271-279.
- 加藤 弘 (1990) 鹽縮處理絹絲の分織處理法と樹脂加工, 日蠶雜, **59**(4): 280-287.
- 加藤 弘 (1993) 捲縮加工絹絲の物性ならびに構造特性, 纖維加工, **45**(3): 18-27.
- 小西 孝·坂部 寛·有本 肇 (1979), 臭化リチウム水溶液に浸漬した生絲の伸度回復, 日蠶雜, **48**(1): 8-14.
- 李光吉·李龍雨·鄭仁模·宋基彦·南重熙 (1993) Studies on the shrinkage of silk yarn by neutral salt relationship between methacrylamide grafting and shrinkage, *J. Agricult. Sci. R.D.A. Korea*, **35**(1): 791-794.
- 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.
- 村瀬良一 (1950) 絹絲の物理化學的 研究. (III) 鹽縮に於けるチロジンの役割に就て, 日織學誌, **6**(6): 333-337.
- 村瀬良一 (1950) 絹絲の物理化學的 研究. (IV) 鹽縮絹絲の機械的 性質, 日織學誌, **6**(6): 337-340.
- 村瀬良一·坂口子平 (1950) 絹絲の物理化學的 研究. (VI) チアゾン化による鹽縮抑制效果に就て, SEN-I Gakkaishi, **6**(8): 457-460.
- 村瀬良一 (1957) 鹽縮過程より見たる絹絲の構造, 絹絲の構造, 145-164.
- 塚田益裕·山口雪雄 (1987) 含有水分率の異なるメタクリルアミドグラフト加工絹纖維の收縮伸張特性, 日蠶雜, **56**(6): 533-534.