

〈研究論文(學術)〉

## Silk Fibroin 膜에 관한 研究( I )

— Silk Fibroin 膜의 構造特性 —

최해욱 · 박수민\* · 김경환\*

밀양산업대학교 이공학부 견섬유학과

\*부산대학교 공과대학 섬유공학과

(1994년 1월 28일 접수)

## Studies on Silk Fibroin Membranes( I )

— Structure of Silk Fibroin Membranes and Their properties —

Hae Wook Choi, Soo Min Park\* and Kyung Hwan Kim\*

*Department of Silk textiles, College of Engineering, Miryang National University, Miryang 627-130, Korea*

*\*Department of Textile Engineering, College of Engineering, Pusan National University, Kumjungku, Pusan 609-735, Korea*

(Received January 28, 1994)

**Abstract**—Silk fibroin was dissolved in 9.3 M LiBr aqueous solution at 40°C for 1 hour. The dissolved silk fibroin was regenerated by casting the dialyzed solution into the membrane. The freshly prepared silk fibroin membrane was soluble in water and was mainly consisted of random coil conformation. By the treatments in saturated water vapor at 30°C and in 75% ethanolic aqueous solution(V/V), the insoluble membranes were obtained and the structure and morphology of those were investigated for the structure by means of X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy, thermal analysis. Rheovibron and scanning electron micrograph.

Silk II type crystals were obtained by treating amorphous silk fibroin membrane in the random coil conformation with 75% ethanol solution(V/V). Crystallization to silk II type crystals occurred even after a few minutes, and a large number of silk II type crystals were formed after 30 mins. On the other and, the membrane treated in saturated water vapor was composed of the mixtures of silk I and silk II type crystals. A large number of silk I and silk II type crystals were formed after 24 hours.

The micro brownian motion in the amorphous regions of silk fibroin membrane started at about 175~185°C.  $\alpha$  dispersion appeared at about 200°C in the amorphous membrane, and at about 220°C in the crystalline membrane. The crystallization of random coil conformation to silk II type crystals occurred at about 215°C.

The surface, bottom and cross-section of the membranes were observed by scanning electron microscope. Fine forms alike spherulites appeared at the surface of crystalline membrane.

### 1. 서 론

견섬유는 우수한 특성을 가진 천연섬유로서 오래 전부터 섬유재료로 사용되어 오고 있다. 근래에는 견피브로인 고분자집합체를 소재로하여 의료(醫料) 및 산업분야에 응용가능성이 다방면에서

검토되고 있다. 응용성에 다른 견피브로인의 성형 가공을 위해서는 우선 견피브로인 수용액을 필요로 하며 이를 위해 피브로인 분자간의 결합을 절단하여 수화상태로 만드는 여러 종류의 용해제가 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>

견피브로인 수용액을 사용하여 제조한 재생 견

피브로인막은 수용성으로 분자구조는 random coil형을 하고 있으며 불용화시키기 위하여 열처리, 용제처리, 연신 등 여러가지 방법이 연구되고 있다<sup>3~10)</sup>. 불용화 처리에 의해 random coil형의 분자구조는 결정구조로 전이되며 이러한 분자전이 기구는 분자 재배열에 따른 분자간의 밀도 높은 수소 결합에 기인하는 것으로 추정되고 있다<sup>3,5)</sup> Sugiura<sup>11)</sup>는 일찌기 재생 건피브로인 막을 사용하여 이온 크기가 서로 다른 1가의 중성염과 막전위와의 관계를 검토하고 투과 기능성막으로서 이용가능성을 연구한 바 있으며 최근에는 물-알콜 선택분리성<sup>12)</sup>, 제막조건에 따른 막전위 및 이온 투과성을 검토하고<sup>13)</sup> 선택성과 투과성은 막의 두께 및 막의 제막조건에 영향을 받고 있음을 밝히고 있으며 건피브로인막에 styrene을 graft 중합시키면 graft율의 증가에 따라 막전위가 증가하고 이온 투과성은 graft율에 크게 의존한다는 연구도 보고되고 있다<sup>14)</sup>.

건피브로인막은 분자발단의 산성기, 염기성기 외에 소량의 산성 아미노산과 염기성 아미노산을 보유하고 있는 폴리아미노산막으로 이온교환기를 갖고 있는 amphoteric ion exchange membrane으로 생각할 수 있으며 천연 단백질막으로서 생체에 적합성이 클 것으로 예상된다. 이와 같은 특질을 이용하여 각종 중성염 용액 중의 막전위 및 이온 이동도를 고찰하고 투석막으로서 적용가능성을 검토한 바 있으며<sup>15)</sup> 건피브로인막 및 아크릴산을 graft시킨 피브로인막의 표면특성을 표면장력의 변화로부터 검토하고 피브로인막이 항혈전성을 갖고 있음을 확인하고 있다<sup>16)</sup>.

한편 건피브로인 수용액에 효소 수용액을 혼합하여 막을 만든 다음 이를 불용화처리하면 효소 고정화막을 얻을 수 있으며 biosensor로서 유효성이 검토되고 있다. glucose oxydase(GOD)를 건피브로인에 고정화 처리하고 고정화 담체의 미세구조 및 고정화 효소의 운동성을 검토한 바 pH안정성, 열안정성 등이 우수함을 확인하고 있으며 lipase를 건피브로인에 고정화 처리하고 효소활성의 안정화 기구를 고찰한 바 장기안정성 특히 열안정성의 증가를 보였다<sup>17)</sup>.

이상과 같이 건피브로인은 특이한 분자구조를 가진 생체고분자로서 그 기능성의 유효함이 밝혀

지고 있으며 응용성에 관심을 갖고 여러 분야에서 계속적으로 연구되어 오고있다. 본 연구는 재생 건피브로인의 이러한 다양한 응용가능성에 관심을 갖고 기능발현을 위한 기초적인 연구의 일환으로 재생 건피브로인막을 제조하고 막의 구조적인 특성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 건피브로인 수용액의 제조

생사(Bombyx mori)를 다음과 같은 방법으로 정련한 다음 용해시켰다<sup>16,18)</sup>. 먼저 온수에 습윤시킨 시료를 0.3% sodium oleate수용액을 95°C에서 2시간 정련하고 열수로서 수세한 다음 0.1% sodium oleate수용액으로 1시간 정련하고 다시 열수로서 수세하고 0.05% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액에서 15분간 처리하였다. 이후 열수로 여러번 수세하여 정련제를 완전히 제거시킨 시료를 9.3M LiBr 수용액중에서 40°C, 1시간(액비 30 : 1) 처리하여 용해시켰다. 건피브로인 용해액을 G-3 glass filter를 사용하여 불용해물을 감압 여과한 다음 건피브로인 용해액을 cellulose tube(Sigma Co, 250~7μ)내에 넣고 이온 교환수로서 3일간 투석하여 염을 제거하였다. 탈염 여부는 0.1M AgNO<sub>3</sub>수용액(W/V)으로 확인하였다.

### 2.2 건피브로인막의 제조

막을 얻기 위하여 건피브로인 수용액을 송풍방법으로 농축시킨 다음 일정한 면적으로 구획된 두께 10mm acryl plate위에 일정량의 액을 투입, casting하고 실온에서 3일간 건조시켰다. 이렇게 하여 얻은 건피브로인막은 수용성으로 물속에서 용해하고 gel화 하는 성질을 보였다. 건피브로인 수용액의 농도는 건조시킨 막의 중량과 투입한 건피브로인 수용액의 체적으로 계산한 바 약 5.5%정도였다.

### 2.3 건피브로인막의 불용화

#### 2.3.1 용제처리

수용성 건피브로인막을 4각형의 아크릴틀에 고

정시킨 다음 25°C의 75% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 수용액(V/V)에서 소정 시간동안 침지처리한 다음 순수로서 수세하고 실온에서 건조시켰다.

### 2.3.2 습열처리

수용성 견피브로인막을 4각형의 아크릴틀에 고정시킨 다음 밀폐된 항온조의 공간내에 넣고 소정 시간 동안 처리하였다. 공간내의 온도는 30°C, 습도는 100% RH를 유지시켰다.

## 2.4 특성분석

### 2.4.1 X-Ray Analysis

X-Ray diffractometer system(Max III-A, Rigaku Co)을 이용하여 CuK  $\alpha$  조사에 의해  $2\theta=5^\circ\sim 40^\circ$ , Scan speed  $2^\circ/\text{min}$ 로서 회절강도 곡선을 기록하였다.

### 2.4.2 IR Analysis

Infrared spectrophotometer(IR-700, JASCO)를 사용하여 막은 Film method, 섬유는 KBr method로 하여 wavelength  $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 에서 분석하였다.

### 2.4.3 Rheovibron Analysis

Rheovibron(DDV-01FP, ORIENTEC)를 사용하여 110 Hz에서 E'와  $\tan \delta$ 를 측정하였다.

### 2.4.4 DSC Analysis

Differential thermal analyzer 1600(Dupont Co)를 사용하여 시료 중량 약 5mg을 Heating speed  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 분석하였다.

### 2.4.5 Scanning Electron Micrograph

Scanning electron microscope(Hitachi)를 사용하여 gold coating한 시료를 가속전압 18KV로서 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 X-ray Analysis

Fig. 1은 견피브로인막의 X선 회절강도 곡선을 나타낸 것이다.  $2\theta=8.8^\circ, 20.3^\circ, 25.0^\circ$  부근에 peak가 나타나며 이들 peak는 silk II형의 결정구조에 있어 (001)면, (201)면, (300)면에 각각 잘 부합하고 있다<sup>19,20</sup>. (001)면은 sheet간의 거리, (201)면은 인접 분자쇄의 분자간 거리에 대응하는 회절로 간주되고 있다<sup>19,21</sup>. 무처리 막의 경우 회절 강도곡선은 뚜렷한 peak지점이 보이지 않고 무정형 구조에 가까운 패턴을 나타내고 있으나 불용화 처리를 한 막들은 각각 결정구조를 나타내는 peak들을 보이고 있다.

조에 있어 (001)면, (201)면, (300)면에 각각 잘 부합하고 있다<sup>19,20</sup>. (001)면은 sheet간의 거리, (201)면은 인접 분자쇄의 분자간 거리에 대응하는 회절로 간주되고 있다<sup>19,21</sup>. 무처리 막의 경우 회절 강도곡선은 뚜렷한 peak지점이 보이지 않고 무정형 구조에 가까운 패턴을 나타내고 있으나 불용화 처리를 한 막들은 각각 결정구조를 나타내는 peak들을 보이고 있다.

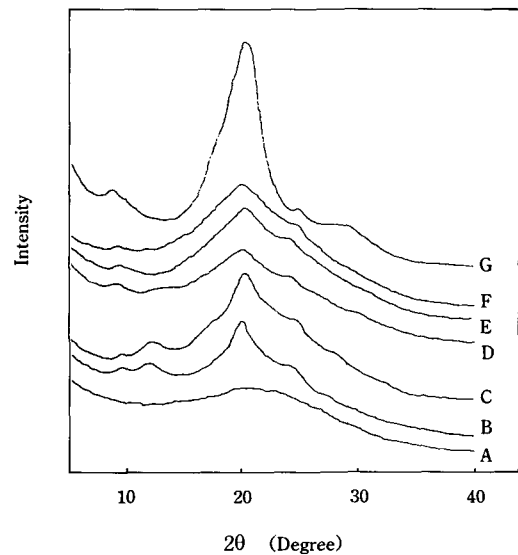


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of silk fibroin membranes.

A : freshly prepared ; B, C : treated with saturated water vapor at 30°C for 6 hrs, 24 hrs ; D, E, F : treated with 75% ethanolic aqueous solution at 25°C for 5 mins, 30 mins, 90 mins ; G : degummed silk fiber.

용제처리한 막의 경우 5분처리에서 silk II형의 (201)면에 해당하는 강한 peak가 나타나며 (001)면과 (300)면에 해당하는 peak도 함께 나타나고 있다. 이로 미루어 용제처리한 견피브로인막의 결정구조는 silk II형임을 추정할 수 있다.

Magoshi<sup>22</sup>는 숙잠 견사선에서 채취한 액상건으로 부터 제조한 random coil형의 막을 메탄올로 처리하고 X선회절분석을 한 결과 (201)면과 (001)면에 강한 회절 peak를 발견하고 형성된 결정구조

는 silk II형으로 추정하고 있으며, Bhat<sup>7)</sup>는 Li-CNS를 용제로 사용하여 제조한 제생 견피브로인 막을 열처리, UV조사, 메탄올처리 등으로 결정화시키고 X선 회절로서 분석한 바 (201)면, (001)면에 peak가 나타남을 확인하고 생성된 결정구조는 silk II형임을 밝히고 있다. 용제처리시간이 30분 이상인 경우 회절강도곡선에서 peak변화는 거의 없으며 이로 미루어 30분처리에서는 결정화가 상당히 이루어졌음을 추측할 수 있다.

습열처리한 막의 회절패턴은 silk II형의 (201)면에 해당하는 지점에 강한 peak가 있으며 (001)면 및 (300)면에 해당하는 지점에 약한 peak가 보인다. 한편  $2\theta=11.8^\circ$  부근에 다소 강한 peak가 나타나는데 이것은 silk I형의 결정구조에 있어서 (010)면에 부합하는 것으로 (010)면은 sheet간의 거리에 상당하는 회절로 간주하고 있다<sup>23-25)</sup>. 처리시간이 경과할수록 이들 peak는 점점 강하게 나타나며 이로 미루어 습열처리한 견피브로인막의 결정구조는 silk II형 결정구조에다 silk I형 결정구조가 혼성되어 있음을 추측할 수 있다.

견피브로인의 분자형태가 random coil형에서 결정형으로 성장하기 위해서는 견피브로인의 분자운동에 의한 -NH, C=O간의 접촉빈도가 증가하므로 sheet가 형성되어야 하며 sheet형성 후 재배열이 일어나기 어려운 경우 silk I형, 용이한 경우 silk II형 결정구조로 전이하는 것으로 추정하고 있다<sup>26, 27)</sup>. 대체로 열, 광, 연신 및 유기용제 처리 등에 의해 분자형태의 변화가 일어나는 것으로 밝혀지고 있다<sup>7, 9)</sup>.

### 3.2 I. R Spectra

Fig. 2는 견피브로인막의 IR spectra를 나타낸 것이다. 습열 처리한 견피브로인 막의 Amide I, II 흡수가 매우 높기 때문에 Amide III, IV 흡수 spectra로서 검토하였다. Amide I, II 흡수대에 비해 Amide III, V 흡수대는 견피브로인의 IR Crystallinity Index를 정량적으로 산출하기에 가장 적합한 흡수대로 알려져 있다<sup>7, 28)</sup>. 무처리막의 IR spectra에서  $1235\text{cm}^{-1}$ ,  $650\text{cm}^{-1}$ 부근의 Amide III, IV 흡수대가 결정화시킨 막에서는  $1265\text{cm}^{-1}$ ,  $690\text{cm}^{-1}$ 부근으로 이행하여 감을 볼 수 있으며 한편 습

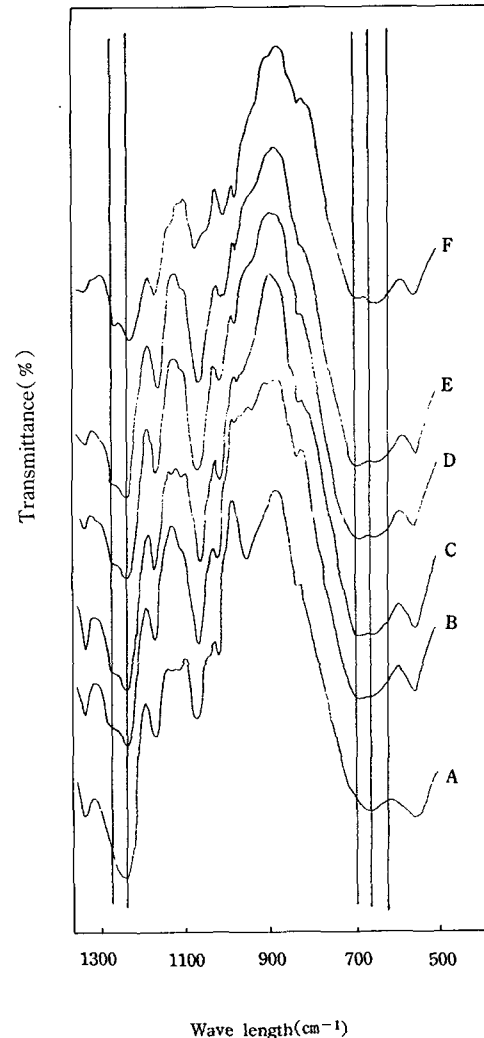


Fig. 2. Infrared spectra of silk fibroin membranes.

A : freshly prepared ; B, C : treated with saturated water vapor at  $30^\circ\text{C}$  for 6 hrs, 24 hrs ; D, E : treated with 75% ethanolic aqueous solution at  $25^\circ\text{C}$  for 5 mins, 30 mins ; F : degummed silk fiber.

열처리막의 경우 용제처리막과 달리  $610\text{cm}^{-1}$ 부근에 약한 새로운 peak가 나타나고 있다. 앞서 X선 회절 분석 결과로부터 무처리막은 random coil형 구조, 결정화 처리막은 silk II형 또는 silk II형과 silk I형 혼성구조로서 추정한 바와 같이  $1235\text{cm}^{-1}$

$1650\text{cm}^{-1}$  부근은 random coil형에 해당하는 흡수대이며  $1265\text{cm}^{-1}$ ,  $690\text{cm}^{-1}$  부근은 결정구조에 해당하는 흡수대로 생각할 수 있다.

Miyazawa<sup>29)</sup>는 역평행  $\beta$ 형 구조를 취하는 polyglycine의 IR spectra에서 Amide I, Amide II, Amide III 흡수대를  $1632\text{cm}^{-1}$ ,  $1540\text{cm}^{-1}$ ,  $1236\text{cm}^{-1}$ 로 추측하고 있으며 건피브로인 결정부분의 모델 화합물을 IR로서 분석하고 Amide I, II, V에 해당하는 흡수대가  $\beta$ 형의 경우  $1630\text{cm}^{-1}$ ,  $1530\text{cm}^{-1}$  및  $690\text{cm}^{-1}$ 에서,  $\alpha$ 형의 경우  $1650\text{cm}^{-1}$ ,  $1545\text{cm}^{-1}$  및  $620\text{cm}^{-1}$ 에서, random coil형의 경우  $1655\text{cm}^{-1}$ ,  $1535\text{cm}^{-1}$  및  $650\text{cm}^{-1}$ 에서 나타남을 밝히고 있다<sup>30)</sup>. Magoshi등<sup>3,6)</sup>은 무정형 건피브로인막을 여러가지 방법으로 열처리하여 결정화시킨 다음 분자형태 변화를 IR과 X선 회절로서 검토한바 random coil형에 해당하는  $1660\text{cm}^{-1}$ ,  $1540\text{cm}^{-1}$ ,  $1235\text{cm}^{-1}$ ,  $650\text{cm}^{-1}$  흡수대는 건열처리한 경우  $1630\text{cm}^{-1}$ ,  $1530\text{cm}^{-1}$ ,  $1265\text{cm}^{-1}$ ,  $700\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며, 열수처리한 경우에는 silk I형 구조에서 볼 수 있는  $610\text{cm}^{-1}$  부근의 amide V 흡수대가 새롭게 나타남을 확인하고 있다<sup>6,9)</sup>.

본 연구결과와 위의 사실들로 미루어 습열처리막은 silk II형과 silk I형이 혼재하고 있는 결정 구조이며 용제처리막은 silk I형 결정구조, 무처리막은 random coil형 구조임을 추정할 수 있다.

습열처리한 막의 경우 silk I형과 silk II형 결정구조로 동시에 전이하는 현상은 물분자가 건피브로인 분자내 또는 분자간 수소결합을 절단하고 안정한 silk II형 및 silk I형으로 전이한다고 추정된다. 에탄올 수용액처리에 의한 결정화기구는 혼합액 중의 물분자가 건피브로인을 팽윤시킴과

동시에 random coil형 분자구조에서 어느정도 생성되어 있다고 예상되는 분자내 또는 분자간 수소결합을 절단하고 이 후 알코올분자가 수화상태에 있는 건피브로인 분자로 부터 물을 탈수시켜 안정된 silk II형으로 결정화 시킨다고 추정할 수 있다<sup>9)</sup>.

건피브로인의 Crystallinity Index를 정량적으로 계산할 수 있는 가장 적합한 IR흡수대는  $1235\text{cm}^{-1}$ 과  $1265\text{cm}^{-1}$ 로 알려지고 있으며<sup>7,28)</sup>  $1235\text{cm}^{-1}$ 의 Optical Density에 대한  $1265\text{cm}^{-1}$ 의 Optical Density비율로서 IR Crystallinity Index를 산출하여 Table 1에 나타내었다.

### 3.3 열적거동

Fig. 3에 건피브로인막의 동적점탄성  $E'$  및  $\tan\delta$ 를 나타내었다. 무처리 건피브로인막의 동적점탄성  $E'$ 는  $175^\circ\text{C}$  부근에서 급격히 감소하기 시작하여  $215^\circ\text{C}$  부근에서 최저값을 보이다가 증가하기 시작하여  $230^\circ\text{C}$ 까지 증가하였다가 다시 감소하고 있다.  $\tan\delta$ 는  $180^\circ\text{C}$  부근에서 급하게 증가하여  $200^\circ\text{C}$  부근에서 분산 peak를 보이고 다시 감소하다고  $230^\circ\text{C}$  부근에서 증가하고 있다. 습열처리한 막은  $185^\circ\text{C}$  부근에서 동적점탄성은 급하게 감소하기 시작하여 무처리막에서 나타나는  $215^\circ\text{C}$  부근의 최저값은 보이지 않고 계속 감소하고 있다.  $\tan\delta$ 는 분산 peak가 약간 고온으로 이행하여  $220^\circ\text{C}$  부근에서 나타나고 있으며 약간 감소하다  $245^\circ\text{C}$  부근에서 다시 증가하기 시작한다.

무처리막에서  $175\sim 180^\circ\text{C}$  부근의 급격한  $E'$  감소와  $\tan\delta$ 의 급격한 증가 현상은 이 온도 부근에

Table 1. IR crystallinity index of silk fibroin membranes

Sample No	Treatments	Crystallinity Index
1	freshly prepared	0.5747
2	saturated water vapor at $30^\circ\text{C}$ , 6 hrs	0.6364
3	saturated water vapor at $30^\circ\text{C}$ , 24 hrs	0.6683
4	75% ethanolic aqueous solution, 5 mins	0.6308
5	75% ethanolic aqueous solution, 30 mins	0.6659
6	degummed silk fiber	0.7067

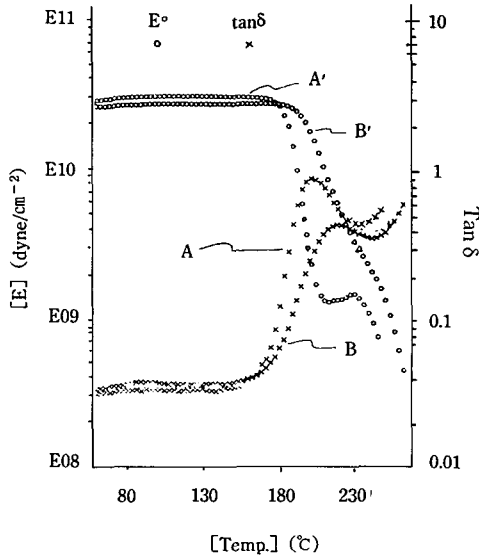


Fig. 3. Temperature dependence of  $\tan\delta$  and  $E'$  for silk fibroin membranes. A, A' : freshly prepared ; B, B' : treated with saturated water vapor at  $30^\circ\text{C}$  for 24 hrs.

서 비정영역의 분자주쇄의 segment운동이 개시되고 있으며 분자간 또는 분자내 결합들이 부분적으로 동시에 일어나고 있다고 추정된다.  $200^\circ\text{C}$  부근의 분산 peak는 주쇄의 분자운동에 연유하며 분자간 수소결합이 절단됨에 기인하는 것으로 생각되며  $215^\circ\text{C}$  부근은 무정형 건피브로인막의 random coil구조가 일부 결정화하는 온도영역으로 추정된다. Tuskada<sup>9)</sup>는 건피브로인막의 DSC분석에서  $210^\circ\text{C}$  부근의 발열 peak는 2배 이상 연신한 막에서는 소멸되므로 이 온도 부근에서 random coil형이  $\beta$ 형 구조로 결정화한다고 추정하고 있으며 X선회절분석으로도 이와 같은 사실은 확인되고 있다<sup>31)</sup>.

습열처리한 막의 경우  $180\sim 185^\circ\text{C}$  부근에서 비정영역내 분자주쇄의 segment운동이 시작되는 것으로 생각되며 무처리막과 달리 결정화 전이점이 나타나지 않는 것은 불용화 과정에서 random coil구조의 함량이 감소하고 결정구조의 함량이 증가하였기 때문으로 추정된다. 한편  $\alpha$  peak점이 무처리막에 비해 높은 이유는 불용화 과정에서 새로 형성된 수소결합과 무정형 영역의 분자쇄가 결정영

역에 의해 어느 정도 속박되어있기 때문으로 생각되고 있다<sup>4)</sup>.

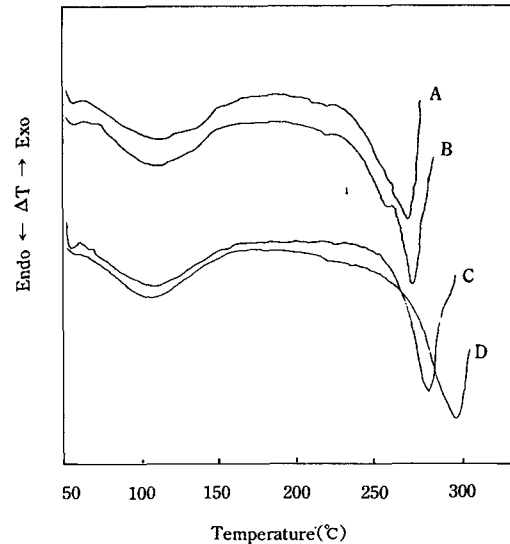


Fig. 4. DSC curves of silk fibroin membranes.

A : freshly prepared. B : treated with saturated water vapor at  $30^\circ\text{C}$  for 24 hrs, C : treated with 75% ethanolic aqueous solution at  $25^\circ\text{C}$  for 30mins, D : degummed silk fiber.

Fig. 4는 DSC곡선을 나타낸 것이다. 건의 열적 거동에서  $100^\circ\text{C}$  부근의 흡열 peak는 내부수분의 증발에 연유하며,  $280^\circ\text{C}$  부근의 흡열 peak는 건피브로인의 열분해에 기인하는 것으로 이들 peak는 시료의 종류 및 가열속도에 따라 다소 이동이 되는 것으로 알려져 있다<sup>27,32)</sup>. Fig. 4에서 피브로인의 열분해 온도는 무처리막  $279^\circ\text{C}$ , 습열처리막  $283^\circ\text{C}$ , 용제처리막  $286^\circ\text{C}$ , 건섬유  $310^\circ\text{C}$  순으로 고온측으로 올라감을 알 수 있다. 한편 습열처리막의 DSC곡선에서  $260^\circ\text{C}$  부근에 또 다른 흡열 peak를 볼 수 있으며 섬유 및 용제처리막의 DSC곡선에는 나타나지 않고 있다. Ishikawa등<sup>8)</sup>은 속잠 건사선을 시료로 하여 미세구조변화를 DSC와 X선 회절로서 연구하고 X선 분석결과로 보아 silk I형 결정구조를 하고 있는 시료는 DSC곡선에서  $260^\circ\text{C}$  부근에 흡열 peak를 보이며, silk II형 구조를 취하는 시료에서

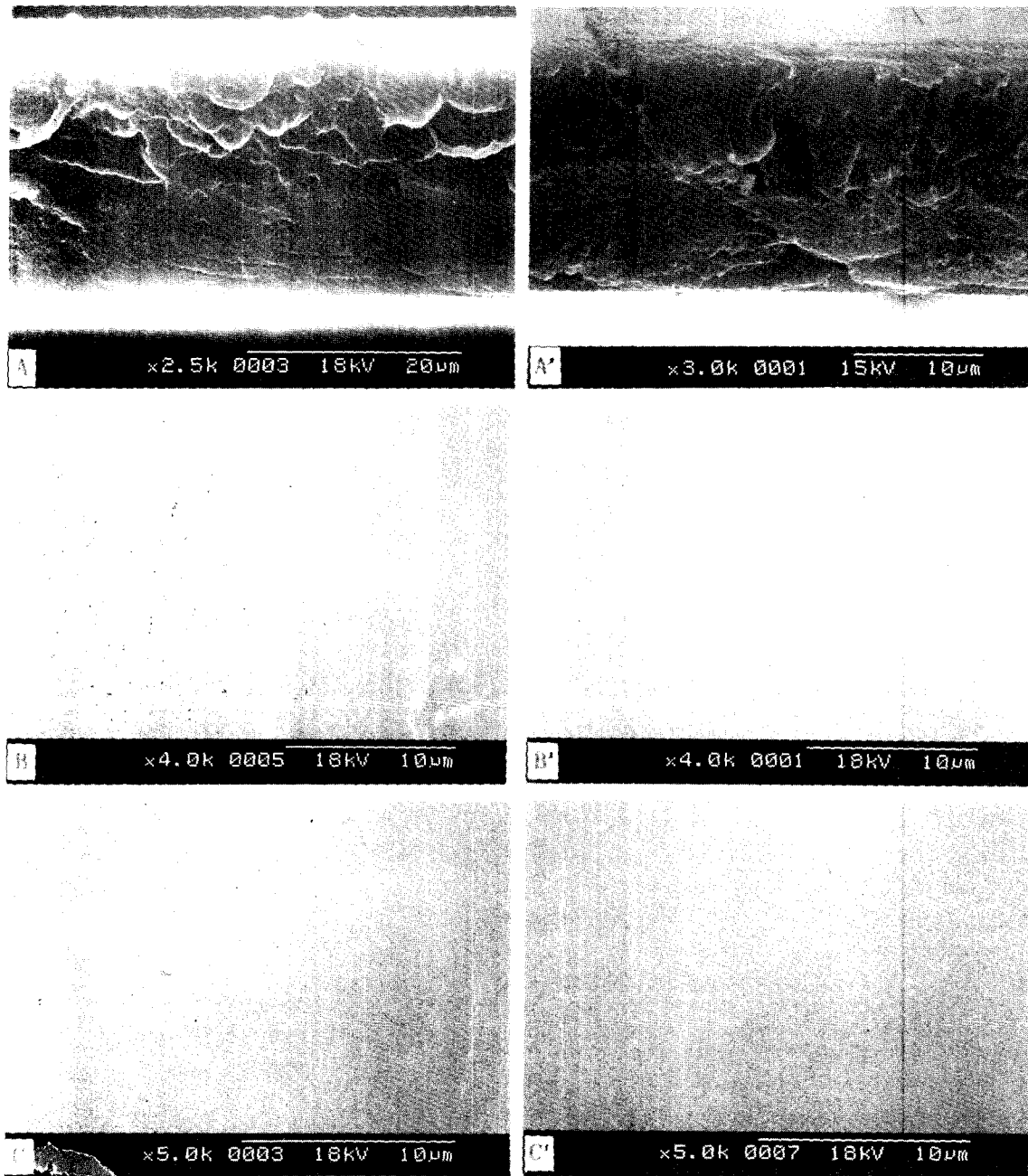


Fig. 5. Scanning electron micrograph of silk fibroin membranes.

A, B, C : cross-section, surface, bottom of freshly prepared. A', B', C' : cross-section, surface, bottom of the membrane treated with 75% ethanolic aqueous solution at 25°C for 30 mins.

는 260°C 부근의 흡열 peak는 나타나지 않는 사실을 밝히고 있다. 이러한 사실은 습열처리막이 silk II 형과 silk I 형으로 되어있으며 용제처리막은 silk I 형 구조임을 뒷받침해주고 있다.

한편 random coil형의 건피브로인 용액은 50°C 부근에서 silk II 형 구조로 결정화하며 solid phase의 건피브로인은 200°C 부근에서 결정화하는 것으로 알려져 있다<sup>33)</sup>.

Fig. 4의 DSC곡선에서 섬유에는 볼 수 없는 55°C 부근의 흡열 peak가 건피브로인막에서는 나타나고 있다. 이것은 수분과 더불어 액상에서와 유사한 형태로 존재하고 있는 random coil형의 분자구조가 결정화하는 것으로 추측된다.

### 3.4 막의 Morphology

Fig. 5는 건피브로인 막의 scanning electromicrographs이다. 결정화처리 전후의 cross-section과 bottom모양은 별로 변화를 보이지 않으나 surface모양은 변화를 보이고 있다. 결정화처리 막의 surface는 수많은 미세한 요철모양을 하고 있다. 무정형 건피브로인막을 결정화처리하면 건피브로인의 결정구조는 막의 surface부근에 집중적으로 형성된다고 추정하고 불균일 구조 model을 제시하고 있으며<sup>17)</sup>, Tsukada<sup>34)</sup>는 건조온도를 달리하여 제조한 건피브로인막의 분자형태를 연구한바 막의 surface에서 spherulites 존재를 확인하고 이들 spherulites를 형성하는 분자들은 silk II형 결정구조를 취하고 있음을 밝히고 있다. 이로 미루어 surface에 형성된 작은 요철모양들은 결정화 과정에서 생성된 spherulites로 추정되나 이부분은 추후 계속적인 검토가 필요하다고 생각된다. 막의 bottom side는 casting plate에 접촉되는 부분으로 이 부근의 cross-section모양은 surface부근과 달리 void형성이 전혀 안되어 있음을 볼 수 있다. 이는 casting plate의 장애를 받아 용매증발이 표면으로만 이루어졌기 때문이며, 따라서 void형성은 결정화처리 과정보다는 용액을 casting한 다음 막을 얻기위한 건조과정에서 건조조건에 크게 영향을 받는 것으로 추측할 수 있다.

## 4. 결 론

LiBr 수용액을 사용하여 재생 건피브로인막을 만든 다음 30°C 포화수증기 처리 및 75% 에탄올 수용액처리에 의해 결정화시킨 건피브로인막의 구조적인 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불용화 처리전의 건피브로인막은 비결정성에 가까운 분자형태를 취하고 습열처리막의 분자구조는 silk II형에 silk I형이 다소 혼재하고 있는 결정 구조를 하고 있으며 에탄올 수용액 처리막은 silk II형 결정구조를 하고 있는 것으로 추정된다.

2. 결정화 정도는 에탄올수용액 처리막의 경우 초기 몇분 사이에 어느정도 진행되는 것으로 여겨지며 30분 이후부터는 처리시간이 경과하여도 큰 변화가 없는 것으로 생각된다.

습열처리막의 경우 6시간 정도 처리에서 결정화막을 얻을 수 있으며 24시간 정도 처리하면 높은 결정화 막을 얻을 수 있다.

3. 열적 거동에서 건피브로인 막의 비정영역내 분자주쇄운동의 개시점은 175~185°C 부근, 무정형 막의 분자주쇄운동의 최대점은 200°C 부근, 결정화시킨 막의 경우 220°C 부근으로 생각되며, 215°C 부근은 random coil 구조에서  $\beta$ 구조로 결정화하는 온도로 추정된다.

4. 결정화 처리막의 표면에 나타난 수많은 미세한 요철모양은 결정화과정에서 생성된 spherulites로 짐작되며 void형성은 건조조건에 크게 영향을 받는 것으로 추정된다.

## 참 고 문 헌

1. E. Iizuka, Zoku kenshi no Kozo(The structure of silk fiber), Shinshu Univ, 294(1980).
2. A. Ajisawa, Sen-i Gakkaishi, 24, 61(1968).
3. J. Magoshi, Kobunshi Ronbunshu, 31, 463(1974).
4. J. Magoshi, Kobunshi Ronbunshu, 31, 648(1974).
5. J. Magoshi, Kobunshi Ronbunshu, 31, 765(1974).
6. J. Magoshi and M. Mizuide, J. Polym. Sci. :



- Polym. Phys. Ed., 17, 515(1979).
7. N. V. Bhat, J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., 21, 1273(1983).
  8. M. Nagura and H. Ishikawa, Kobunshi Ronbunshu, 41, 139(1984).
  9. M. Tsukada and N. Kasai, Sen-i Gakkaishi, 43, 451(1987).
  10. S. Ichimura and K. Okuyama, Sen-i Gakkaishi, 45, 345(1989).
  11. M. Sugiura, Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 47, 563(1973).
  12. T. Hirotsu, S. Nakajima and A. Kitamura, Sen-i Kakkashi, 44, 72(1988).
  13. A. Kitamura, A. Simamoto and M. Demura, Sen-i Kakkashi, 44, 193(1988).
  14. M. Demura, A. Kitamura and A. Shimamoto, J. appl. Polym. Sci., 36, 535(1988).
  15. C. Jianyong, A. Tanioka and N. Minoura, Sen-i Kakkashi, 49, 486(1993).
  16. H. Sakahe, H. Ito, T. Miyamoto and W. S. Ha, Sen-i Kakkashi, 45, 487(1989).
  17. M. Demura and T. Asakura, Sen-i Kakkashi, 45, P-252(1989) : 46, P-391(1990).
  18. A. Kitamura, A. Shibamoto and S. Urita, J. Seric. Sci. Jpn., 44, 201(1975).
  19. H. Hirabayashi and R. Oki, J. Seric. Sci. Jpn., 49, 27(1980).
  20. J. Magoshi and S. Nakamura, Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., 19, 661(1976).
  21. R. E. Marsh, R. B. Corey and L. Pauling, Biochim. Biophys. Acta., 16, 1(1955).
  22. J. Magoshi and Y. Magoshi, J. Polym. Sci : Polym. Phys. Ed., 19, 185(1981).
  23. H. Ishikawa and H. Hirabayashi, Sen-i Kakkashi, 23, 538(1967).
  24. H. Ishikawa and H. Hirabayashi, Sen-i Kakkashi, 24, 392(1968).
  25. T. Konishi and M. Kurokawa, Sen-i Kakkashi, 24, 550(1968).
  26. H. Ishikawa and M. Nagura, Sen-i Kakkashi, 39, P-353(1983).
  27. H. Ishikawa and M. Tsukada, Sen-i Kakkashi, 28, 91(1972).
  28. N. V. Bhat and G. S. Nadiger, J. Appl. Polym. Sci., 25, 921(1980).
  29. T. Miyazawa, Chemistry and Chemical Industry Jpn., 15, 137(1962).
  30. T. Miyazawa and E. R. Blout, J. Am. Chem. Soc., 83, 712(1961).
  31. J. Magoshi and M. Kakudo, Repts. Prog. Polym. Phys. Jpn., 15, 603(1972).
  32. J. Magoshi and S. Nakamura, J. Appl. Polym. Sci., 19, 1013(1975).
  33. J. Magoshi, Kobunshi, 34, 98(1985).
  34. M. Tsukada, Sen-i Kakkashi, 41, T-265(1985).