

야잠사의 구조특성 및 물리적 성질

권해용 · 박영환

서울대학교 농업생명 과학대학

Structural Characteristics and Physical Properties of Wild Silk Fibres; *Antheraea pernyi* and *Antheraea yamamai*

Hae Yong Kweon and Young Hwan Park

College of Agriculture and life Sciences Seoul National University, Suwon, Korea

Abstract

The structural characteristics of *Antheraea yamamai* and *Antheraea pernyi* silk were investigated by using x-ray diffraction method, IR spectroscopy and polarizing microscopy. The amino acid composition, fiber density, thermal decomposition temperature and glass transition temperature were also measured for relating these physical properties to the structure in comparison with those of *Bombyx mori* silk fiber. There was no significant structural difference between *A. yamamai* and *A. pernyi* silk fiber on an examination of x-ray diffraction curve and IR spectrum. Both of these wild silk fibers showed double diffraction peaks at the Bragg angle $2\theta \approx 16.7^\circ$ and 20.5° by x-ray diffraction analysis as well as IR absorption peaks for the bending vibration of specific groups related to ala-ala amino acid sequence. On the other hand, the x-ray diffraction curve and IR spectrum of *Bombyx mori* silk fiber are different from those of wild silk fibers, indicating different crystal structure as well as amino acid sequences. It showed under the polarizing microscope examination that the birefringence and optical orientation factor of wild silk fibers are much lower than those of *B. mori* silk. Also, the surface of degummed wild silk fibers was characterized by the longitudinal stripes of microfibrils in the direction of fiber axes.

The amino acid composition, which is strongly related to the fine structure and properties, was not significantly different between these two wild silk fibers. However, the alanine content was somewhat less and polar amino acid content more for *A. yamamai*. As a result of fiber density measurement, the specific gravities of *B. mori*, *A. pernyi* and *A. yamamai* were 1.355~1.356, 1.308~1.311, 1.265~1.301 g/cm³ in the order, respectively. The calculated crystallinity(%) was 64% for *B. mori* and 51~52% for wild silk fibers, which showed same trend by IR method in spite of somewhat higher value. The thermal decomposition behaviour was examined by DSC and TGA, showing that the degradation temperature was in the order of *B. mori*, *A. pernyi* and *A. yamamai* at around 350°C. It was also observed by TGA that the decomposition seems to proceed step by step according to their specific regions in the fiber structure, resulting the difference in their thermal stabilities. The glass transition temperature was turned out to be 220°C for *B. mori*, 240°C *A. yamamai* and 255°C *A. pernyi* by the dynamic mechanical analysis. It is expected that the chemical properties are affected by the dynamic mechanical behavior in accordance with their structural characters.

Key words : *Antheraea yamamai*, *Antheraea pernyi*, *Bombyx mori*, amino acid composition, x-ray diffraction, birefringence, specific gravity, crystallinity, thermal decomposition temperature, glass transition temperature.

緒 論

일반적으로 견섬유는 *Bombyx mori* 계통의 가잠사와 *Antheraea pernyi*, *Antheraea yamamai*, *Antheraea mylitta* 등의 야잠사로 나눌 수 있다. 이들 견섬유는 종류에 따라 구조가 다르고 물리적, 화학적 및 형태학적 구조의 차이점으로 인하여 그들의 성질들이 다르다. 최근 야잠사에 대한 관심이 높아져 그들의 구조 및 물성에 관하여 많은 논문들이 보고되고 있으며 (Freddi *et al.* 1994; Tsukada *et al.* 1992a, 1994c; Kawahara *et al.* 1992, 1994) 견 피브로인을 의료용 및 막소재로 이용하기 위한 필름이나 막형태 견피브로인의 구조특성에 대한 연구 (Minoura *et al.* 1990; Yoshimura & Asakura 1990; Tsukada *et al.* 1994a, 1994b; Muller *et al.* 1993)도 활발히 진행되고 있다. 물론 *Bombyx mori* 가잠건의 미세구조에 대한 분석은 오래전부터 진행되어 왔으나 아직도 명확히 규명되지 않았으며 최신 기기분석 방법의 발달과 더불어 정확한 아미노산 sequence 및 결정구조를 밝히려는 연구 (Takahashi 1993; Yamaguchi *et al.* 1989; Urs & Madhava 1992)가 계속되고 있다. 견사 또는 견 피브로인 및 세리신 등의 구조특성을 정확히 밝혀냄으로써 구조변화에 따른 물성변화를 예측할 수 있으며 구조와 성질간의 관계를 규명하고 나아가 응용하는데 있어서 많은 정보를 제공하여 줄 수 있다. 따라서 본 연구에서는 널리 알려져 있는 야잠사, *Antheraea pernyi* 와 *Antheraea yamamai*의 구조를 *Bombyx mori* 가잠사와 비교분석하기 위하여 x-ray 회절방법, 적외선 분광법 및 편광현미경 관찰을 행하였으며 아미노산조성을 측정하여 비교검토하였다. 또한 견섬유의 밀도를 측정하고 열적 성질 및 동점탄성 거동을 구조와 관련시켜 살펴보고자 한다.

材料 및 方法

1. 실험재료

실험의 공시재료로서는 가잠사 (21D)와 야잠사로서 작잠사 (*Antheraea pernyi*), 천잠사 (*Antheraea yamamai*) 및 그들의 정련사를 사용하였다. 정련방법은 일반적인 알칼리정련을 행하였으며 연감률은 가잠사 21.2%, 작잠사 8.05%, 그리고 천잠사 13.8%이었다.

2. 분석방법

아미노산조성 분석은 wax 등을 제거한 후 진공밀폐된 110°C 조건 하에서 20시간 산가수분해시킨 시

료를 PITC (phenylisothiocyanate) 유도체화하여 HPLC로 분석하였으며 X-ray 회절분석은 D-MAX-3 Diffractometer (일본 Rigaku 사)를 사용하여 40kV, 20mA에서 CuK α 단색광으로 scan 속도 0.15°/min, scan 범위 5°~35°의 조건으로 측정하였다. 또한 IR 분광분석은 KBr법에 의하여 Nicolet 520 FTIR Spectrometer를 사용하여 측정하였다. IR crystallinity는 Bhat & Nadiger (1980)가 제시한 방법에 의하여 OD1265/OD1235의 비로서 결정하였다.

복굴절률 (Birefringence, BR) 및 표면특성을 분석하기 위하여 편광현미경 (Reitz사)을 사용하였다. white light (546 nm)를 사용하여 섬유축 방향과 섬유축에 수직인 방향의 광로차를 나타내는 retardation을 측정하고 이를 섬유두께로 나누어 복굴절률을 계산하였으며 실온에서 각 시료당 20회씩 측정하였다. 측정된 복굴절률 값을 이용하여 광학배향도 (optical orientation factor, f)를 아래식에 의해서 계산하였다.

$$f = \frac{\text{BR of fiber}}{\text{BR of perfectly oriented ideal fiber}}$$

ideal BR값은 산가수분해 후 남아있는 섬유의 복굴절률 값으로 상정하여 보고 (石川, 1980)된 문헌값 (가잠견사 0.068, 천잠견사 0.0505, 작잠견사 0.0474)을 사용하였다. 견섬유의 밀도는 xylene과 CCl $_4$ 를 혼합하여 만든 밀도구배관을 이용하여 건조섬유의 비중을 3회 측정하여 평균값으로 하였다. 또한 가잠견사의 체적분율 결정화도 (C $_v$)값은 아래식에 의하여 계산하였다.

$$C_v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

여기서 ρ 는 측정된 섬유밀도, ρ_c 와 ρ_a 는 각각 무정형 물질과 결정 물질의 밀도를 가리키며 보고 (Kawahara *et al.*, 1994; Marsh *et al.*, 1955)된 바와 같이 $\rho_c = 1.26 \text{ g/cm}^3$ 와 $\rho_a = 1.26 \text{ g/cm}^3$ 값을 이용하였다. 그리고 야잠견사의 결정화도는 Kawahara *et al.*, (1992, 1994)등이 제시한 밀도계산법을 이용하여 계산하였다. 열중량분석은 TGA 7 (Perkin Elmer사)을 이용하여 20°C~800°C의 온도범위에서 20°C/min의 승온 속도로 측정하였으며, 시차열분석은 DSC 7 (Perkin Elmer사)를 이용하여 질소기류하에서 20°C/min으로 승온시키면서 측정하였다. 동점탄성 거동을 살펴보기 위하여 Dynamic Mechanical Thermal Analyzer MKIII (Polymer Laboratories사)를 사용하여 40°C~300°C의 온도범위에서 측정하였다. 이때 사용한

Table 1. Amino acid composition of degummed silk fibers

Type Amino acid	<i>Bombyx mori</i>	<i>Antheraea pernyi</i>	<i>Antheraea yamamai</i>
asp	1.18	4.64	5.26
glu	1.07	0.95	0.85
ser	10.49	10.40	9.98
gly	47.78	32.32	32.44
arg	0.40	2.62	2.74
thr	0.82	0.38	0.45
ala	29.86	42.36	39.78
pro	0.51	0.97	0.90
tyr	3.88	1.86	4.22
val	1.91	0.71	0.68
met	0.02	0.12	0.12
ile	0.59	0.45	0.43
leu	0.53	0.49	0.48
phe	0.67	1.71	1.64
lys	0.28	0.02	0.02

Table 2. Comparison of selected amino acids for degummed silk fibers

Type of silk	<i>Bombyx mori</i>	<i>Antheraea pernyi</i>	<i>Antheraea yamamai</i>
gly + ala (%)	77.64	74.68	72.22
gly + ala + ser (%)	88.13	85.08	82.20
gly/ala ratio	1.60	0.76	0.82
basic residues	1.07	2.64	2.76
acidic residues	3.12	5.59	6.11
OH group containing residues	14.74	12.64	14.65
P/NP	0.23	0.26	0.31
100 LC/SC	12.4	17.0	21.0

SC : short side residues (gly, ala, ser, thr)

LC : long side residues (other amino acids)

P : polar residues (acid, basic and hydroxyl residues)

NP : nonpolar residues (other amino acids)

시료의 길이는 15 mm이고, initial load는 30 g, vibrational frequency는 10 Hz를 사용하였다.

結果 및 考察

1. 아미노산 조성

일반적으로 견사는 비교적 간단한 아미노산으로 이루어져 있다고 알려져 있다. 작잠사 (*Antheraea pernyi*) 및 천잠사 (*Antheraea yamamai*)의 아미노산 조성을 가잠사와 비교하여 측정된 결과를 Table 1에 나타냈다. 야잠사는 alanine이 제일 많고 glycine, serine, aspartic acid, tyrosine 순으로 나타났으며

가잠사는 glycine, alanine, serine, tyrosine 순으로 나타났다. 작잠견사와 천잠견사 간에는 천잠사가 alanine이 약간 적고 tyrosine이 다소 높게 나타났으나 아미노산 조성상 큰 차이점은 없었다. 아미노산 조성비에 의한 견사의 특성을 살펴보기 위하여 특징적인 아미노산 함량을 합하여 Table 2에 나타냈다. 정련견사는 glycine, alanine, serine을 합하여 약 75%를 차지하는 것으로 나타났으며 가잠, 작잠, 천잠사 순으로 이들의 함량이 다소 적게 측정되었다. 정련견사의 대부분을 차지하는 glycine과 alanine은 견사의 결정구조에 관여하며 alanine은 구조특성상 α -helix conformation을 안정화시키는 능력이 크고 반면에 glycine은 β -configuration을 형성하는 능력이 크다고 알려져 있다. 또한 가잠사는 glycine-alanine sequence가 야잠사는 alanine-alanine sequence가 결정에 관여하는 것으로 보고되어 있다.

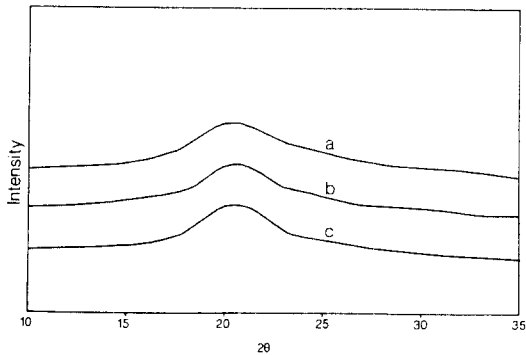
극성 아미노산(염기성 및 산성)의 함량은 야잠사가 가잠사보다 많은 것으로 나타났으며 반응성을 판정할 수 있는 LC/SC 및 P/NP비 값에서도 야잠사가 모두 큰 값을 나타냈다. 작잠견사와 천잠견사간에는 천잠사가 alanine 함량이 다소 적은 반면 OH기를 함유하는 아미노산 함량이 많아 P/NP 및 LC/SC비 값이 상대적으로 크게 나타났다.

2. 섬유 밀도

섬유의 비중(밀도)은 그 섬유의 미세구조, 즉 결정영역과 비결정영역, 결정의 형태, 결정화도 등에 따라 영향을 받는다고 알려져 있다. 밀도구배관을 이용하여 야잠 및 가잠사의 비중을 측정된 결과를 Table 3에 나타냈다. 일반적으로 야잠사의 밀도는 가잠사보다도 낮은 값을 가지고 있으며 정련사의 경우 생사에 비하여 다소 높은 밀도값을 나타냈다. *Bombyx mori*계통인 가잠사의 밀도는 1.355~1.356 g/cm³의 값을 나타내며 이 값은 Kawahara & Nakajima (1992)가 보고한 값과 일치하고 이들의 연구결과에 의하면 야잠견사는 결정부분인 microfibril 사이에 많은 미세간극이 존재한다고 한다. 즉 가잠견사에 비하여 야잠견사의 경우 미세간극이 많이 존재한다면 비결정영역이 상대적으로 많은 부분을 차지하게 되어 결정화도 및 결정구조의 차이를 나타내게 되고 이러한 구조 차이는 섬유밀도값에 영향을 끼친다고 할 수 있다. 측정된 섬유밀도값을 이용하여 야잠견사 및 가잠견사의 결정화도를 계산하였고 이 값을 Table 3에 나타냈다. 가잠사는 64%, 야잠사는 51~52%의 결정화도값을 보여 야잠사의 결정화도가 낮게 나타났으며 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 야잠사에 미

Table 3. Fiber density and calculated crystallinity of domestic and wild silk fibers

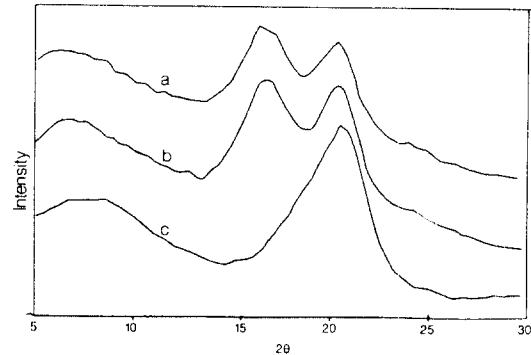
	Wild silk				Domestic silk	
	<i>Antheraea pernyi</i>		<i>Antheraea yamamai</i>		<i>Bombyx mori</i>	
	raw	degummed	raw	degummed	raw	degummed
Density (g/cm ³)	1.308	1.311	1.265	1.301	1.355	1.356
Crystallinity (%)	52		51		64	

**Fig. 1.** X-ray diffraction curves of powder form of silk fibers. (a): *antheraea pernyi*, (b): *Antheraea yamamai*, (c): *Bombyx mori*.

세간극이 많이 존재하여 비결정영역이 상대적으로 많이 존재하고 있음을 뒷받침하여 준다. 한편 작잠사와 천잠사 사이에는 비중의 차이가 나타났으나 (천잠사가 낮음), 결정화도에는 큰 차이가 없었으며 특히 천잠사의 경우 정련전후의 섬유밀도값에 큰 차이를 보였다.

3. X-ray 회절 분석

Powder상으로 만든 시료의 x-ray diffraction curve는 Fig. 1과 같다. 가잠사와 야잠사에 모두 $2\theta \approx 20.5^\circ$ 부근에서 회절 peak이 관찰되었으며 야잠사의 경우 다소 broad한 peak을 나타내므로 결정성이 가잠사에 비하여 약간 떨어짐을 추측할 수 있다. Powder상으로 회절곡선을 얻는 경우 분자배향이 배제되어 나타나게 되므로 가잠사와 야잠사에 차이가 나타나지 않았다고 생각되며 견사시료를 섬유축 방향으로 frame에 걸어 회절곡선을 측정하여 Fig. 2에 나타냈다. 가잠사인 *Bombyx mori*에서는 $2\theta \approx 20.5^\circ$ 부근에서 강한 회절 peak이 나타난 반면 야잠사인 *Antheraea pernyi*와 *Antheraea yamamai*는 $2\theta \approx 16.7^\circ$ 와 20.5° 부근에서 double peak으로 나타났다. 가잠사와 야잠사 모두 공통적으로 $2\theta \approx 20.5^\circ$ 근처에서 관찰된 peak은 silk의 특징적인 silk II형 결정의 β -구조를 나타내며 hkl (201)면의 간격 약 4.3\AA 에 해

**Fig. 2.** X-ray diffraction curves of silk fibers. (a): *Antheraea pernyi*, (b): *Antheraea yamamai*, (c): *Bombyx mori*.

당한다. 이 거리간격(d spacing) 값은 β -구조의 분자쇄간에 작용하는 수소결합에 기인된 결정격자의 규칙적인 거리를 나타낸다고 할 수 있다. 그러나 작잠사와 천잠사는 가잠사와는 달리 $2\theta \approx 16.7^\circ$ 에서 다른 hkl면 (002)에 관련된 5.3\AA 거리간격의 peak이 관찰되어 결정격자의 차이에 따른 결정구조의 차이를 반영한 것으로 해석된다. 또한 야잠사에는 α -conformation의 특성 peak이 $2\theta \approx 24^\circ$ 부근에서 나타나 α -helix 형태의 결정이 존재함을 나타냈다. 이것은 결정구조를 형성하는 아미노산 조성 및 아미노산 서열이 가잠사와 야잠사가 서로 다르므로 결정구조의 차이에 의하여 회절곡선이 다르게 나타난다고 볼 수 있다. 본 실험의 결과는 Tsukada *et al.*, (1992a)이 보고한 equatorial 방향으로의 회절 패턴 결과와 일치하며 平林 等 (1969)이 보고한 내용을 고려할 때 $2\theta \approx 16.7^\circ$ 부근에서 나타난 peak은 야잠사의 구조적 특징을 반영하는 것으로 볼 수 있다.

4. 적외선 분광분석

Fig. 3은 야잠사인 작잠견사와 천잠견사를 적외선 분광분석한 결과이다. 작잠견사와 천잠견사간에 IR spectrum의 차이는 없었으며 가잠사와는 달리 야잠사의 경우 970 cm^{-1} 에서 ala-ala sequence에 관련된

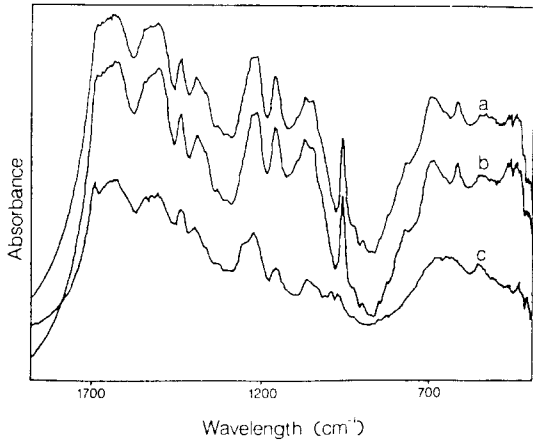


Fig. 3. IR spectra of silk fibers. (a) : *Antheraea pernyi*, (b) : *Antheraea yamamai*, (c) : *Bombyx mori*

group의 bending vibration에 의한 흡수 peak이 관찰되었으며 poly (alanine)에서 나타나는 특성 peak이 626과 611 cm^{-1} 에서 나타났다. 반면에 가잠견사에서 야잠견사와는 달리 998과 975 cm^{-1} 에서 gly-ala sequence에 관련된 group의 vibration 흡수 peak이 나타남을 알 수 있다.

Bhat *et al.*, (1980)의 방법에 의하여 1265 cm^{-1} / 1235 cm^{-1} optical density ratio 값으로 IR 결정화도를 계산한 결과 작잠견사는 54.3%, 천잠견사 53.9%, 가잠견사 70.4% 값을 얻었다. 일반적으로 IR 분광법에 의한 분석은 short-range order에 민감한 것으로 알려져 있으므로 (Koenig, 1966) 밀도추정에 의한 결정화도값 보다 다소 높게 나타났으나 경향은 비슷

Table 4. Birefringence of degummed domestic and wild silk fibers Wild silk

	Wild silk		Domestic silk
	<i>Antheraea pernyi</i>	<i>Antheraea yamamai</i>	<i>Bombyx mori</i>
Birefringence	0.0216	0.0216	0.0556
Stad. deviation	0.0058	0.0040	0.0085
f*	0.456	0.425	0.818

* f means optical orientation factor

하였다. 가잠견사가 야잠견사 보다 높은 결정화도값을 나타내며 작잠사와 천잠사 사이에는 차이가 인정되지 않았다.

5. 편광현미경 관찰

복굴절률은 섬유상 고분자의 배향과 분자쇄의 configuration에 관계가 있는 광학적 성질이다. Table 4에 나타나 있는 바와 같이 야잠사 (작잠견사와 천잠견사 0.0216)는 가잠사 (가잠견사 0.0556)에 비하여 낮은 복굴절률을 나타냈다. 또한 광학배향도 (f)도 가잠사가 야잠사의 약 2배 정도의 값을 나타냈다. 이것은 섬유의 결정, 비결정 및 전이영역에 있어서 야잠사가 가잠사에 비하여 섬유축 방향으로의 배향성이 떨어짐을 의미한다. 배향도는 결정성과 항상 비례관계에 있지 않지만 분자쇄의 규칙성과는 밀접한 관계가 있다. x-ray 회절분석 및 IR 분석을 통하여 가잠견사는 β -sheet 결정구조를 형성하고 야잠견사는 β -sheet 결정구조 외에도 α -helix conformation을 이루고 있으며 규칙적인 결정구조 형성 능력도 가잠견사가 야잠견사에 비하여 높으므로 배향도에 차이가 나타난다

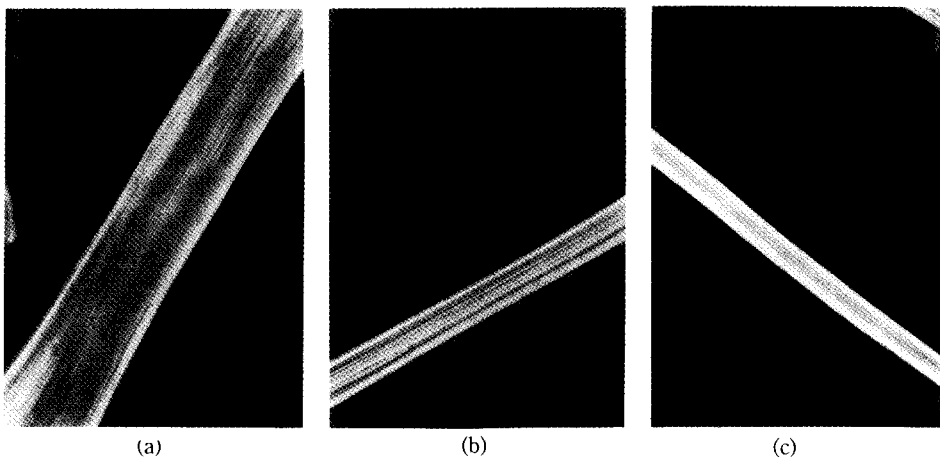


Fig. 4. Polarizing Micrographs of degummed silk fibers. (a) : *Antheraea pernyi*, (b) : *Antheraea yamamai*, (c) : *Bombyx mori*

Table 5. Endothermic decomposition temperature(T_d) of domestic and wild silk fibers

	Wild silk		Domestic silk
	<i>Antheraea pernyi</i>	<i>Antheraea yamamai</i>	<i>Bombyx mori</i>
T_d (°C)	378	383	348

다고 볼 수 있다. 또한 일반적으로 결정성이 높을수록 배향도가 크므로 결정화도 값이 큰 가잠견사의 복굴절률과 배향도 값이 야잠사보다 크다고 할 수 있다.

여러 연구자들의 보고 (Freddi *et al.*, 1994 : Tsukada *et al.*, 1992a, 1992b : Marsh *et al.*, 1955 : 石川等 1960 : Ishikawa *et al.*, 1972)에 의하면 정련정도 및 결정영역의 대소에 따라 견사의 복굴절률이 변화하며 가잠사는 0.051~0.053, 작잠견사는 0.0325~0.034의 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 본 논문에서 측정된 야잠사의 복굴절률은 0.0216으로 알려진 값보다 다소 낮게 나타났는데 이것은 정련정도의 차이에 의해 배향성이 낮은 세리신이 함유되어 있기 때문으로 해석된다. 작잠견사와 천잠견사 사이에는 큰 차이가 관찰되지 않았으나 광학배향도 값이 작잠사가 다소 높게 나타났다.

야잠견사와 가잠견사의 표면특성을 편광현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 야잠사의 경우는 어느것이나 섬유축방향으로 선이 있는 것으로 관찰되어 매끈한 표면을 가진 가잠견사와는 다른 표면특성을 가지고 있었다. 이것은 섬유축 방향으로 발달된 microfibril들 사이에 존재하는 공극 때문에 microfibril들이 편광현미경 상에 나타나며 이들 공극의 존재는 결정성을 감소시키는 원인이 된다고도 볼 수 있다. Freddi *et al.*, (1994)은 *Antheraea assama*에 대한 SEM 관찰 결과 0.4~1 μm 두께의 선이 섬유축방향으로 나란하게 있는 것으로 보고하였다. 즉, 야잠사는 가잠사와는 달리 섬유표면에 뚜렷한 줄무늬가 나타나고 있음을 관찰하였고 이러한 특성은 야잠사로 만든 직물의 광택이 낮은 원인이 될 수 있을 것으로 판단된다.

6. 열분석

시차열분석 결과 300°C 이상에서 피브로인의 열분해에 기인하는 endotherm을 관찰하였으며 작잠사 및 천잠사를 가잠사와 비교하여 Table 5에 나타냈다. 가잠사와 비교하여 야잠사의 열분해온도가 30~35°C 높은 온도에서 나타났으며 천잠사가 작잠사보다 다소 높은 온도에서 분해 흡열 peak이 관찰되었다. Ishikawa *et al.*, (1972)은 견피브로인이 나타내는 endo-

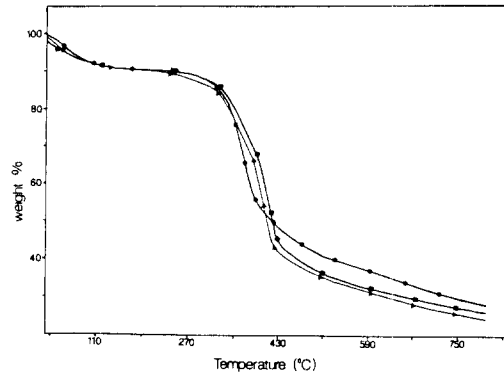


Fig. 5. TGA thermograms of silk fibers. *Antheraea pernyi* (▲), *Antheraea yamamai* (■), *Bombyx mori* (●)

thermic peak을 319°C에서 관찰하고 이것은 oriented β -configuration을 하는 견피브로인의 열분해에 기인한다고 하였다.

중량감소를 측정하여 열분해특성을 살펴보기 위하여 열중량분석을 하였으며 Fig. 5는 작잠사, 천잠사 및 가잠사의 TGA curve를 나타낸다. 110°C 부근까지의 중량감소는 견섬유에 존재하는 수분의 증발로 인한 것이며 240°C 부근에서 시작되는 중량감소는 견섬유의 열분해에 기인된다. 또한 열분해는 2단계로 진행되며 처음 240°C 부근에서 시작해서 330°C 부근까지의 열분해는 세리신을 포함한 비결정영역의 열분해에 기인한 중량감소라고 여겨진다. 그 다음 390°C 부근까지의 중량감소는 피브로인 결정의 열분해가 일어나는 구간으로 생각된다. 가잠생사는 결정화도가 높으므로 초기에 급격한 중량감소가 일어나는 것은 비결정영역에 기인되며 390°C 이후에 피브로인 결정 분해가 온도 증가에 따라 서서히 진행됨을 알 수 있다. 반면에 야잠생사의 경우에는 240°C 부근에서부터 열분해가 시작되어 세리신을 포함한 비결정영역의 열분해가 가잠사에 비하여 비교적 완만하게 일어나고 390°C 이후에 다시 두단계에 걸쳐 결정분해가 진행된다. 가잠생사의 열분해거동과는 달리 420°C까지 급격히 분해가 일어나고 그 이후 완만한 중량감소가 진행되었다. 이와같은 열적거동의 차이점은 결정화도가 다른 것 이외에도 구조분석결과 얻은 결정구조의 상이성, 특히 야잠사는 β -구조 이외에 α -helical conformation을 가지고 있으므로 이들의 열분해 특성에 따라 단계적으로 분해가 진행되는 것을 의미한다.

중량감소가 급격히 일어나는 주된 열분해온도는 열분해가 일어나는 영역의 차이 때문에 야잠생사가 가잠생사보다 높은 온도에서 나타나고 천잠사가 작

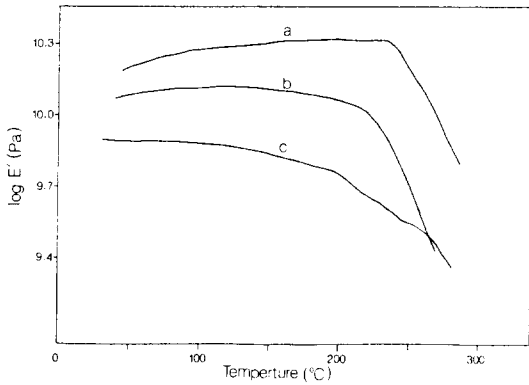


Fig. 6. Dynamic storage modulus (E') of silk fiber. (a) : *Antheraea pernyi*, (b) : *Antheraea yamamai*, (c) : *Bombyx mori*

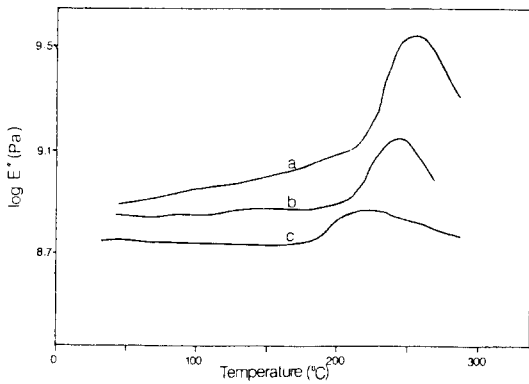


Fig. 7. Dynamic loss modulus (E'') of silk fibers. (a) : *Antheraea pernyi*, (b) : *Antheraea yamamai*, (c) : *Bombyx mori*

잠사에 비하여 다소 높은 값을 갖게 되며 DSC 분석 결과 얻은 최대 흡열 peak의 온도와의 일치하는 경향을 나타냈다. 보고 (Kawahara *et al.*, 1994, 石川 等 1960)에 의하면 야잠사가 가잠사에 비하여 약품에 대한 안정성이 높고 산가수분해에 의한 결정부분이 크며 탄닌 및 금속처리 후 열안정성이 증가한다고 알려져 있다. 따라서 야잠사가 가잠사보다 열안정성이 우수하다는 것은 열분석 결과 얻은 높은 열분해 온도에 의해 알 수 있으며 또한 야잠사에 존재하는 무기물질 (탄닌 및 금속류)이 섬유와 작용하여 열안정성에 기여하는 부분도 있다고 사료된다.

7. 동점탄성 거동

동점탄성 거동은 vibrational force에 대한 물질의 변형을 측정하는 것으로 결정화도, 가교도 등 구조

Table 6. Glass transition temperature(T_g) of *Antheraea pernyi*, *Antheraea yamamai* and *Bombyx mori*

Type	T_g (°C)	Onset temperature (E')	Maximum temperature (E'')
<i>Antheraea pernyi</i>		230 (200)	255 (230)
<i>Antheraea yamamai</i>		220 (-)	240 (-)
<i>Bombyx mori</i>		190 (170)	220 (220)

() indicates the results of Tsukada *et al.* (1992b)

요인이 주요한 인자로서 작용하며 비결정영역의 전이에 대한 정보를 얻을 수 있다. Fig. 6과 7은 각각 가잠생사 및 천잠, 작잠생사의 dynamic storage modulus와 loss modulus를 나타낸 것이다. 가잠생사와 비교하여 야잠생사의 경우 제 2차 전이(second order transition)가 확실히 나타났다. 전섬유는 200°C 부근에서 유리전이온도 (glass transition temperature)가 나타난다고 알려져 있으며 최근 작잠생사의 유리전이온도에 대한 Tsukada *et al.*, (1992b)의 결과와 비교하여 본 연구에서 측정된 유리전이온도 결과를 Table 6에 나타냈다.

유리전이온도는 측정방법에 따라 다른데 일반적으로 modulus가 변화하기 시작하는 온도 (onset temperature)는 micro-Brown motion에 의해 short-range diffusional motion이 시작되는 것을 의미하며 loss modulus(E'') 또는 $\tan \delta$ 값이 최대가 되는 온도 (maximum temperature)에서 단위변형에 대한 maximum heat dissipation이 일어남을 가리킨다. Tsukada *et al.*, (1992b)이 보고한 유리전이온도 값에 비하여 본 연구에서 측정된 값이 높게 나타난 것은 생사를 재료로 사용한 결과이며 가잠사와 작잠사의 경우 동일한 경향을 나타낸다고 볼 수 있다.

가잠생사의 경우 낮은 온도에서 유리전이가 일어나며 결정화도가 비교적 큼을 감안하여 볼 때 비결정 영역의 확실한 전이가 관찰되지 않음을 알 수 있다. 반면에 천잠 및 작잠사 등 야잠생사는 유리전이 현상이 확실히 관찰되고 비교적 높은 온도의 T_g 값을 나타냈다. 이것은 야잠사가 가잠사에 비하여 비결정 영역이 비교적 많이 존재하고 또한 아미노산 조성차이에 따른 불완전한 결정구조 및 microfibril간의 미세간극이 존재하므로 비결정영역과 더불어 이들에 대한 전이에 기인되기 때문으로 해석된다. 천잠사는 작잠사보다 10~15°C 정도 낮은 유리전이온도 값을 보여주며 가잠사와 작잠사의 중간 정도의 점탄성거

동을 나타낸다고 할 수 있다. 이와같이 storage modulus와 loss modulus 측정에 의한 유리전이온도의 차이는 가잠, 천잠, 작잠사의 화학 물리 형태학적 구조가 다르기 때문이며 특히 이들간에 아미노산 조성 및 sequence, 결정화도, 배향도 등에 차이가 있으므로 해서 나타나는 결과라고 생각된다.

摘 要

야잠사, *Antheraea pernyi*와 *Antheraea yamamai*의 구조특성을 살펴보기 위하여 x-ray 회절 분석, IR 분광법, 편광현미경 관찰, 아미노산 분석을 행하였으며 섬유밀도, 열적 성질 및 동점탄성 성질을 살펴보았다. 그들의 구조 및 물리적 성질에 대한 결과를 가잠사 (*Bombyx mori*)의 특성과 비교하여 요약하면 다음과 같다.

1. 작잠견사와 천잠견사의 아미노산 조성에는 큰 차이가 없었으나 천잠견사의 경우 반응성이 높은 극성아미노산이 다소 많은 것으로 나타났으며 가잠견사의 경우 glycine, 야잠사는 alanine 함량이 가장 많으므로 이들이 견사의 결정구조 특성에 관여된다고 할 수 있다.

2. 섬유밀도 측정결과 천잠사 (1.265~1.301 g/cm³), 작잠사 (1.308~1.311 g/cm³), 가잠사 (1.355~1.356 g/cm³) 순으로 나타났으며 계산된 결정화도 값도 천잠사 (51%), 작잠사 (52%), 가잠사 (64%) 순으로 나타났다.

3. 작잠사와 천잠사의 x-ray 회절곡선은 차이점이 없이 2θ ≈ 16.7°와 20.5°에서 (002)면과 (201)면의 특징적인 double peak이 관찰되었으며 가잠사의 경우 2θ ≈ 20.5° 부근에서 강한 회절 peak이 나타나 결정구조가 서로 다른 것으로 나타났다.

4. IR spectrum 관찰결과 작잠사와 천잠사는 공히 alanine-alanine sequence에 관계되는 흡수 peak이 나타나며 가잠사는 glycine-alanine sequence에 관련된 group의 흡수 peak이 나타났다. IR 결정화도는 밀도측정에 의한 결과와 동일하게 천잠사 (53.9%), 작잠사 (54.3%), 가잠사 (70.4%) 순으로 계산되었다.

5. 복굴절률은 가잠사의 경우 0.0556에 비하여 야잠사는 0.0216으로 낮은 값을 나타내며 광학배향도 값도 가잠사가 2배 정도 높은 것으로 나타났다. 편광현미경에 의한 표면특성은 야잠사의 경우 섬유축방향으로 microfibril들이 줄무늬 모양으로 뚜렷하게 관찰되었다.

6. DSC 및 TGA 분석에 의하여 열분해특성을 살펴본 결과 열분해온도는 가잠사, 작잠사, 천잠사 순

으로 350°C 부근에서 나타났으며 각각의 구조특성에 따라 열분해가 진행되는 단계가 달리 나타나는 것으로 관찰되어 열안정성의 차이를 보여주었다.

7. Dynamic storage modulus와 loss modulus를 측정하여 얻은 유리전이온도는 가잠사 220°C, 천잠사 240°C 및 작잠사 255°C의 값을 나타냈으며 이것은 비결정영역의 전이현상이 각 견사의 구조특성에 따라 다른 거동을 하고 있음을 의미한다.

감사의 글

본 연구를 지원하여 주신 대한잠사회와 국립잠사소에 감사를 드립니다.

引用 文 獻

- Bhat, N. V. and G. S. Nadiger (1980) Crystallinity in Silk Fibers: Partial Acid Hydrolysis and Related Studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**: 921-932.
- Fonda, I. M. and M. M. El-Tonsy (1990) Birefringence Behaviour of Annealed Silk Fibers, *J. Mat. Sci.*, **25**: 4752-4757.
- Freddi, G., Y. Gotoh, T. Mori, I. Tsutsui and M. Tsukada (1994) Chemical Structure and Physical Properties of *Antheraea assama* Silk, *J. Appl. Poly. Sci.*, **52**: 775-781.
- 平林 潔·石川 博·角戸正夫 (1969) 絹フィブロインの延伸にもなる内部微細構造の變化, *日本纖維學會誌*, **25**: 440-446.
- 石川 博 (1980) 續絹絲の構造 (北條舒正 編) 信洲大學纖維學部, 209-224.
- 石川 博·祖父江寬·松崎 啓 (1960) 絹絲の屈折率に關する研究. (V) 絹纖維の結晶性, 配向性と機械的性質, *信大纖維研報 (日本)*, **10**: 176-183.
- Ishikawa, H., M. Tsukada, T. Doizume and K. Hirabayashi (1972) DSC Thermograms of Silk Fibroin, *Sen-i Gakkaishi*, **28**: 91-98.
- Kawahara, Y. and S. Nakajima (1992) Effect of Fiber Structure of Wild Silk Fiber on Creep Behaviour in Ethanol, *Sen-i Gakkaishi*, **48**: 671-676.
- Kawahara, Y., M. Shioya, T. Kikutani and A. Takaku (1994) Analysis of Swelling Behaviour of Silk Fibers by Small-Angle X-Ray Scattering, *Sen-i Gakkaishi*, **50**: 199-207.
- Koenig, J. L. (1966) "Applied Infrared Spectroscopy (D. N. Kendall ed.)" p245, Reinhold, New York.
- Marsh, R. E., R. B. Corey and L. Pauling (1955) Investigation of the structure of silk fibroin, *Biochem. Biophys. Acta*, **16**: 1-34.
- Minoura, N., M. Tsukada, M. Nagura (1990) Fine Structure and Oxygen Permeability of Silk Fibroin Membrane treated with Methanol, *Polymer*, **31**: 265

- 269.
- Muller, W. S., L. A. Samuelson, S. A. Fossey and D. Kaplan** (1993) ACS Symposium Series, **544** : 342-352.
- Takahashi, Y.** (1993) *ACS Symposium Series*, **544** : 168-175.
- Tsukada, M., Y. Gotoh, G. Freddi, M. Matsumura, H. Shiozaki and H. Ishikawa** (1992a) Structure and Physical Properties of Epoxide-Treated Tussah Silk Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44** : 2203-2211.
- Tsukada, M., G. Freddi, M. Nagura, H. Ishikawa and N. Kasai** (1992b) Structural Changes of Silk Fibers Induced by Heat Treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46** : 1945-1953.
- Tsukada, M., Y. Gotoh, M. Nagura, N. Minoura, N. Kasai and G. Freddi** (1994a) Structural Changes of Silk Fibroin Membranes Induced by Immersion in Methanol Aqueous Solution, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32** : 961-968.
- Tsukada, M., G. Freddi and N. Kasai** (1994b) Physical Properties and Phase Separation Structure of *Antheraea pernyi/Bombyx mori* Silk Fibroin Blend Films, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32** : 1175-1182.
- Tsukada, M., G. Freddi, Y. Gotoh and N. Kasai** (1994c) Physical and Chemical Properties of Tussah Silk Fibroin Films, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32** : 1407-1412.
- Urs, R. G. and M. S. Madhava** (1992) Crystal Size and Distortion Parameter of Natural Pure Mysore Silk Fibers (*Bombyx mori*), *J. Appl. Polym. Sci.*, **44** : 2161-2165.
- Yamaguchi, K., Y. Kikuchi, A. Kikuchi, F. Oyama and K. Shimura** (1989) Primary Structure of the Silk Fibroin Light Chain Determined by cDNA sequencing and Peptide Analysis, *J. Mole. Biol.* **210** : 127-139.
- Yoshimura, H. and T. Asakura** (1990) The Structure of *Bombyx mori* Silk Fibroin Membrane Swollen by Water Studied with ESR, C-13-NMR, and FT-IR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40** : 1745-1756.