03F02

재생작잠견피브로인 필름의 메탄올 처리에 따른 구조전이

권해용*, 박영환
잠사곤충연구소, *서울대학교 천연섬유학과*

1. 서론

가잠견피브로인 필름은 메탄올과 같은 간단한 용매를 사용하여 결정구조를 전이시킬 수 있는 것으로 알려져 있으며 이러한 성질을 이용하여 효소고정화소재 등으로서 활용이 검토되고 있다. 그러나 작잠견사로 제조한 작잠피브로인에 대한 연구보고는 많지 않으며 특히 메탄올 처리농도 및 처리시간에 따른 결정구조에 대한 체계적인 연구결과는 보고되어 있지 않다.

본 실험에서는 메탄올 수용액의 농도와 처리시간 변화에 따른 재생작잠견피브로인 필름의 구조전이를 살펴보기 위하여 적외선 분광분석, X-선 회절 분석을 행하였으며 이를 2차구조의 함량의 변화와 연관시켜 고찰하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

중국산 작잠생사를 효소정련법에 의하여 정련을 행하였으며 연감률은 13%이었다. 재생작잠견피브로인 필름을 제조하기 위하여 정련작잠견사를 7 M 질산칼슘용액에 100℃에서 3시간 동안 용해시켰으며, 용해된 작잠견피브로인용액은 셀룰로오스 투석막을 이용하여 5일간 투석하였다. 작잠견피브로인 용액을 20℃, 40% RH 조건하에서 건조하여 재생작잠견피브로인 필름을 제조하였으며 메탄올 수용액 처리 농도를 40, 50, 60, 70, 80, 100%로 조절하였으며 처리시간은 5, 10, 30, 60, 120분으로 조절하였다.

2.2 분석방법

재생작잠견피브로인의 구조전이를 고찰하기 위하여 적외선 분광분석법과 X-선 회절분석법을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 재생작잠견피브로인 필름을 40%의 메탄올 수용액으로 처리하여 얻은 적외선 분광스펙트럼이다. 재생작잠견피브로인 필름의 경우[그림 1(a)] 1270, 895, 660, 625 cm^{-1}의 위치에서 α-helix 및 random coil 구조에 기인한 흡수대가 뚜렷하

게 관찰된다. 메탄올 처리시간 5분 이후에는 미처리 재생작잠견피브로인 필름에서 관찰되던 흡수대가 대부분 사라지고 β-sheet 구조를 반영하는 것으로 알려진 1240, 965, 700 cm^{-1}의 흡수대 및 α-helix 구조를 반영하는 625 cm^{-1}의 흡수대가 뚜렷하게 나타났으며 이러한 경향은 50%, 60% 메탄올 처리시에도 동일한 결과를 나타내었다.

그림 2는 70% 메탄올 수용액으로 처리한 재생작잠견피브로인 필름의 적외선 분광스펙트럼이다. 메탄올 처리시간 10분에서는 α-helix 및 β-sheet 구조특성을 나타내는 965와 895 cm^{-1}에서 비슷한 강도로 관찰되며 그 전후에는 이들 흡수대가 성장하거나 감소하는 모습을 보여주고 있다. 적외선 분광스펙트럼의 결과는 70% 메탄올로 10분 처리한 재생작잠견피브로인 필름은 3가지 주요 구조, random coil, α-helix, β-sheet 구조 모두를 가지고 있는 것을 보여준다. 80% 메탄올농도로 처리한 경우에도 70%로 처리한 경우와 유사한 결과를 나타내 보였으나 재생작잠견피브로인의 구조전이를 나타내는 특성 흡수대의 변화가 다소 느리게 나타났다. 특이한 현상은 순수한 메탄올로 처리한 경우에는 재생작잠견피브로인의 적외선 분광스펙트럼상의 변화가 관찰되지 않았다.

메탄올 처리에 따른 결정화거동의 차이를 자세히 살펴보기 위하여 적외선 분광스펙트럼상의 주요 흡수대의 변화와 처리한 메탄올 농도와의 관계를 살펴본 결과 메탄올 처리농도 60% 이후에는 구조전이가 나타나는 속도가 느린 것을 확인할 수 있었다.

메탄올 처리 농도 및 시간에 따른 적외선 분광분석 결과를 X-선 회절분석으로 확인하기 위하여 80% 메탄올 처리 재생작잠견피브로인 필름의 X-ray 회절패턴을 그림 3에 나타내었다. 미처리 시료에서는 α-helix 구조의 특성을 나타내는 11.5° 와 22.0° 에서 면간격 7.69, 4.03Å에 해당하는 회절 피크가 났으며 적외선 분광분석과 잘 일치하는 결과를 보였다. 또한 메탄올 처리시간에 따른 회절 피크의 변화 역시 적외선 분광스펙트럼의 변화와 잘 일치하였다.

적외선 분광스펙트럼과 X-선 회절분석 결과 메탄올 처리에 의한 재생작잠견피브로인의 구조전이는 random coil 구조에서 β-sheet 구조로 그리고 α-helix 구조에서 β-sheet 구조로 변화하는 것으로 생각된다. 따라서 이러한 conformation의 변화를 정량적으로 고찰하기 위하여 amide V 흡수대를 random coil, α-helix, β-sheet 각각의 특성흡수대로 분리하여 가우스함수로서 곡선 근사를 행한 결과 관찰된 스펙트럼과 곡선근사 스펙트럼이 잘 일치하였으므로 이 방법을 사용하여 메탄올 처리에 따른 재생작잠견피브로인 필름의 conformation의 변화를 살펴보았다.

그림 4는 60% 메탄올 농도로 처리한 재생작잠견피브로인의 2차구조의 함량을 나타내고 있다. 메탄올 처리시간 5분만에 거의 구조전이가 끝난 것으로 나타나 적외선 분광스펙트럼과 잘 일치하는 결과를 보여주고 있다. 이러한 결과는 70%, 80% 메탄올 농도로 처리한 경우에도 동일한 결과를 나타내었으며 앞서 살펴본 바와 같

이 메탄올 처리농도가 증가함에 따라 구조전이가 일어나는 속도에 다소 느려지는 결과를 보여주고 있다. 특이한 점은 α-helix 구조의 함량은 처리농도 및 처리시간에 무관하게 거의 30% 정도로 일정한 값을 나타내고 있으며 메탄올 처리에 의하여 random coil 구조의 함량은 감소하고 β-sheet 구조의 함량은 증가하는 것으로 나타났다.

지금까지 많이 연구되어 오고 있는 가잠견피브로인의 경우에는 아세톤, 메탄올 등 극성 용매에 의하여 random coil 또는 silk I 구조에서 silk II 구조로 전이되는 것으로 알려져 있으며 특히 40% 이상의 메탄올수용액으로 처리할 경우 30초이내에 구조전이가 발생하는 것으로 보고되어 있다.

본 연구의 결과 재생작잠견피브로인 필름은 40 ~ 60%의 메탄올로 처리할 경우 5분이내에 random coil 또는 α-helix 구조에서 β-sheet 구조로 전이되는 것으로 나타났으나 그 이상의 메탄올 수용액의 농도에서는 구조전이가 일어나는 속도가 느려지다가 100% 메탄올로 처리할 경우에는 구조전이가 발생하지 않았다.

4. 결론

가잠견피브로인과 재생작잠견피브로인간의 메탄올처리에 따른 결정구조 전이에 차이가 있는 것으로 밝혀졌다. 일반적인 제조조건에서 만든 가잠견피브로인필름은 비결정구조를 띄는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 제조된 재생작잠견피브로인 필름은 결정구조로서 α-helix 구조를 가지는 것으로 나타났으며 비결정구조의 함량이 많은 것으로 나타나 가잠견피브로인에 비하여 재생작잠견피브로인이 보다 치밀한 구조를 가지고 있다.

메탄올 수용액의 한 성분인 물은 가잠견피브로인에서 강력한 팽윤제로서 작용하는 것으로 알려져 있으며 작잠견피브로인에서도 동일한 기작으로 작용하는 것으로 보면 재생작잠견피브로인의 구조전이를 유발하기 위해서는 메탄올이 재생작잠견피브로인 필름으로 확산되어 들어가기 위한 충분한 팽윤이 전제되어야 하는 것으로 생각된다. 메탄올은 nonsolvent로서 단독으로는 가잠견피브로인과는 달리 보다 치밀한 구조를 가진 재생작잠견피브로인 필름을 거의 팽윤시키지 못하기 때문인 것으로 생각된다.

참고문헌

1. M. Tsukada, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1227 (1986).
2. J. Magoshi, *Kobunshi Ronbunshu*, **31**, 765 (1974).
3. M. Tsukada and N. Kasai, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 451 (1987).
4. T. Miyazawa and E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 712 (1961).

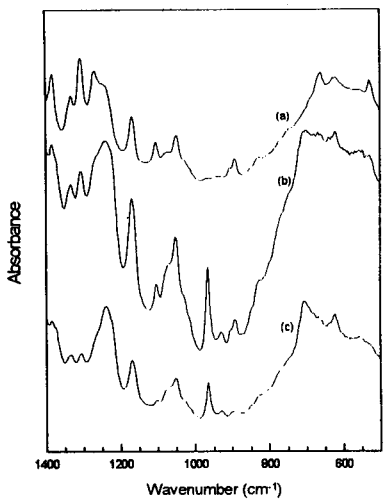

Figure 1. FTIR spectra of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with 40% aqueous methanol solution; (a) untreated, (b) 5 min, (c) 30 min.

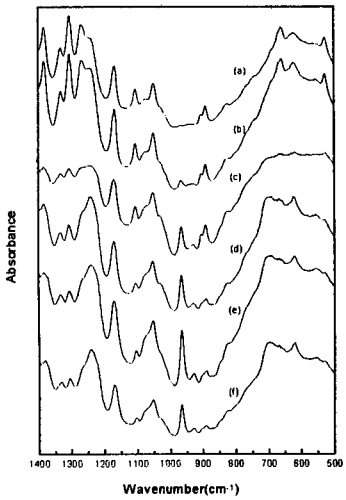

Figure 2. FTIR spectra of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with 70% aqueous methanol solution ; (a) untreated, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min, (f) 120 min.

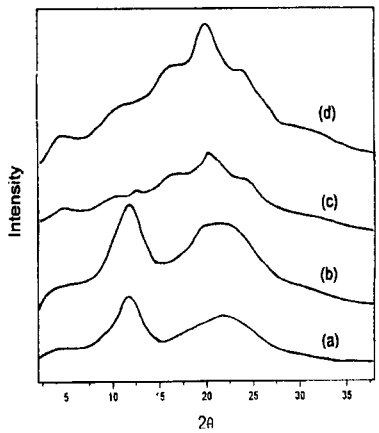

Figure 3. X-ray diffractograms of regenerated *Antheraea pernyi* fibroin film treated with 80% aqueous methanol solution ; (a) untreated, (b) 10 min, (c) 60 min, (d) 120 min.

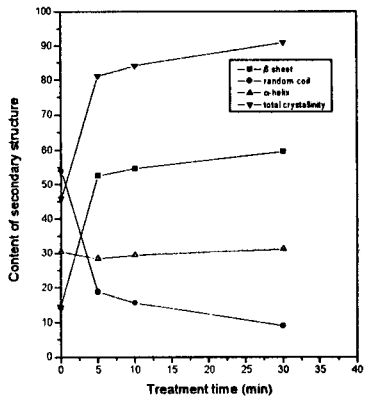

Figure 4. Content of secondary structure of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with 60% aqueous methanol solution.