

## 에탄올처리 재생 작잠 견피브로인 필름의 구조 특성

우순옥 · 권해용\* · 엄인철\* · 박영환\*  
농업과학기술원 잠사곤충부  
\*서울대학교 농업생명과학대학

### Structural Characteristics of Regenerated *Antheraea pernyi* Silk Fibroin Film treated with ethanol

Soon Ok Woo, Hae Yong Kweon\*, In Chul Um\* and Young Hwan Park\*

Department of Sericulture and Entomology, NIAST, RDA, Suwon, 441-100, Korea

\*College of Agriculture and Life Science, Seoul National University, Suwon, 441-744, Korea

#### ABSTRACT

Effects of ethanol treatment on the structural and thermal characteristics of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin (RSF) were investigated. Infrared spectroscopy and X-ray diffractometry showed that the conformational transition of RSF might be affected by concentration of ethanol and its treatment time. The structure of RSF was rapidly changed from random coil to  $\beta$ -sheet conformation when RSF was treated with less than 75% ethanol concentration. However, RSF treated with ethanol(100%) did not show conformational change. Differential scanning calorimetry showed that exotherm at 232°C disappeared and the intensity of endotherm at 228°C decreased with treatment of 75% ethanol. Dynamic thermal analysis showed that loss modulus ( $E''$ ) and  $\tan \delta_E$  of RSF treated with aqueous ethanol was broaden and shifted to higher temperature in comparison with those of untreated RSF.

**Key words** : *Antheraea pernyi* silk fibroin; ethanol; conformational transition; thermal properties

#### 서 론

작잠 견피브로인은 분자간 수소결합 등에 의한 분자쇄 간 결합력이 강하여 가장 견피브로인의 용해제나 유기용매에는 용해되지 않는 특성이 있다. 따라서 작잠 견피브로인에 대한 대부분의 연구는 작잠의 후부견사선에서 추출한 피브로인을 소재로 한 기초적인 연구에 머물러 있으며, 최근에 들어 몇몇 연구자들에 의하여 재생 작잠 견피브로인의 구조 및 열적 특성이 보고되어져 있다(Kweon and Park, 1999, Kweon *et al.*, 2000). Kweon and Park (1999)과 권 등(2000)은  $Ca_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 에 작잠견사를 녹여 얻은 재생 작잠 견피브로인 필름을 메탄올로 처리하여 재생필름의 conformation과 열 특성의 변화를 보고 하였다. 또한 Tsukada 등(Tsukada *et al.*, 1994)은 LiSCN에 용해한 재생 작잠 견피브로인과 후부견사선에서 추출한 작잠 견피브로인의 구조 및 열적 특성 등은 큰 차이는 없었으나 재생 작잠 견피브로인의 분자량이 후부견사선 피브로인의 분자량보다 작다고 하였다.

작잠 견피브로인은 알코올 대사 촉진, 숙취 해소 및 간 손상 예방 효과가 있는 것으로 알려진 alanine, 혈중 콜레스테롤을 저하시키는 것으로 알려진 glycine 및 치매 예방 효과가 있는 것으로 알려진 tyrosine 등 유용 아미노산이 많으므로 의약품 또는 건강보조식품 소재로의 응용 가능성을 충분히 가지고 있다. 또한 포유동물 세포의 접착 활성 부위로 알려진 RGD(R : arginine, G : glycine, D : aspartic acid) 기능 domain sequence를 가지고 있으므로 생체조직공학용 scaffold로서의 응용 가능성도 높을 것으로 생각되는 천연고분자이다(Sugiyama *et al.*, 1985, Minoura *et al.*, 1995a, Minoura *et al.*, 1995b).

생체 조직공학용 소재 또는 wound dressing 소재로 사용되는 견피브로인은 사용전에 세균이나 바이러스에 의한 오염을 방지하기 위하여 ethylene oxide나 에탄올 등으로 소독 처리하는 것으로 알려져 있다(Yeo *et al.*, 2000, Park, 1998). 에탄올과 같은 용제처리는 작잠견피브로인의 구조 특성에 영향을 미칠 것으로 생각되며, 또한 견피브로인의 구조 특성은 최종 응용 단계와 상관관계가 있을 것으로

사료된다. 따라서, 본 연구에서는 Kweon and Park(1999)의 방법에 의하여 제조한 작잠견피브로인 필름을 에탄올로 처리하여 에탄올 처리에 따른 재생필름의 conformation 및 결정구조의 변화를 적외선 분광분석과 X-선 회절분석을 통하여 살펴보았으며 또한 conformation의 변화에 따른 열적 특성과 dynamic mechanical thermal property와 dielectric thermal property를 시차열분석기, dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA) 및 dielectric thermal analyzer(ETA)를 통하여 분석하고 구조특성과의 관계를 구명하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 작잠 견피브로인 필름 제조 및 에탄올 처리

중국산 작잠생사를 효소정련법에 의하여 정련을 행하여 세리신을 제거하였으며 약 13%의 연감율을 보였다. 정련은 sodium silicate 2 g/l, sodium hydrosulfite 0.5 g/l의 전처리용액에 작잠생사를 15분간 상온에서 침지한 후, 효소 alkalase 2.5 L 1 g/l, sodium bicarbonate 5 g/l, 비이온계 계면활성제인 NP 1020 1 g/l의 혼합용액에 55°C, 60분간 처리하였으며 이를 다시 NP 1020 2 g/l, sodium hydrosulfite 0.5 g/l 혼합용액에 처리한 후 수세하여 정련제를 제거하고 건조하여 실험재료로 사용하였다.

작잠 견피브로인의 용해는 질산칼슘 7 M 용액으로 reflux 장치를 이용하여 110°C에서 8시간 용해하였으며, 불용분을 여과한 후 셀룰로오스 투석막(MW cut-off=3,500)을 이용하여 4일 동안 증류수에 투석하여 작잠 견피브로인 용액을 얻었고, 이를 온도 20°C, 40%의 상대습도 조건 하에서 폴리스티렌 판 위에서 건조하여 작잠 견피브로인 필름을 얻었다.

에탄올 처리는 농도를 40, 60, 70, 75, 80, 100%(v/v)으로 변화시켜 준비한 에탄올 수용액에 작잠 견피브로인 필름을 일정 시간동안 침지 후 건조하였다.

### 2. 적외선 분광분석 및 X-선 회절분석

에탄올처리에 의한 작잠 견피브로인 필름의 구조 전이를 살펴보기 위해 FT-IR spectrometer(M series, Midac Co., USA)를 이용하여 적외선 분광분석을 행하였으며, 작잠 견피브로인의 구조전이에 따른 결정성을 정량적으로 평가하기 위하여 Gram/386 program의 curve fitting 기능을 이용하여 가우스함수로 amide V의 흡수대를 분리하여 결정화도를 계산하였다.

작잠 견피브로인 필름의 결정구조 변화를 살펴보기 위하여 X-선 산란 분석기(GADDS, BRUKER, Germany)를 이용하여 40 kV, 30 mA에서 나오는 Cu-K $\alpha$ 선으로 시료에

5분간 조사하여 fiber diagram을 얻었으며, 이로부터 2 $\theta$ /Intensity plot을 얻었다.

### 3. 시차열분석

작잠 견피브로인의 열적 성질을 분석하기 위하여 시차열분석기(DSC TA 2910, TA instruments, USA)를 이용하여 50 ml/min의 질소 기류 하에서 50~400°C의 온도범위에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다.

### 4. Dynamic Mechanical Thermal Analysis 및 Dielectric Thermal Analysis

작잠 견피브로인의 동점탄성 거동을 살펴보기 위해 DMTA (Mark IV, Rheometric Scientific, USA)를 이용하였고 액체질소를 이용하여 -30~300°C의 온도범위에서 4°C/min의 승온 속도로 측정하였으며 strain 0.01%에서 주파수 10 Hz로 측정하였다. 분석용 시료의 크기는 5×30×0.03 mm로 수분을 제거하기 위하여 실리카겔 데시케이터에서 하루 이상 보관하였다가 측정에 사용하였다. 또한, DETA (ETA 500, Rheometric scientific, USA)를 이용하여 -30~280°C의 온도 범위에서 loss tangent(tan  $\delta_e$ )를 측정하였다. 측정조건은 주파수 100 Hz, 승온속도는 4°C/min이며, 시료는 두께 0.03 mm, 지름 40 mm의 원형으로 준비한 후 수분을 제거하기 위하여 실리카겔 데시케이터에서 하루 이상 보관하였다가 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 적외선 분광분석

Fig. 1은 40~100% 에탄올에 30분간 처리한 작잠 견피

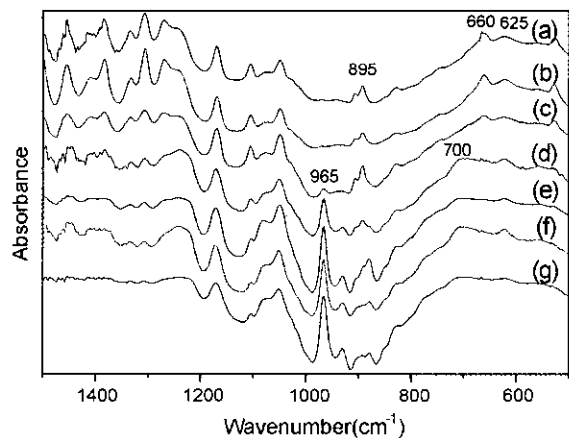


Fig. 1. FT-IR spectra of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with various concentrations of ethanol for 30 min ; (a) untreated, (b) 100%, (c) 80%, (d) 75%, (e) 70%, (f) 60%, and (g) 40%.

브로인 필름의 적외선 분광곡선을 나타낸 것이다. 에탄올에 처리하지 않은 재생 견피브로인은(Fig. 1(a)) 1270, 895, 625  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\alpha$ -helix 구조에 기인하는 흡수대와 660  $\text{cm}^{-1}$ 에서 random coil 구조에 기인하는 흡수대를 나타내었다. 에탄올(100%)로 처리한 경우에는(Fig. 1(b)) 무처리 재생 작잠 견피브로인 필름의 적외선 분광곡선과 유사한 적외선 분광특성을 나타내었으나, 80% 에탄올 처리구(Fig. 1(c))에서는  $\alpha$ -helix 구조에 기인하는 흡수대가 둔해지고 965  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\beta$ -sheet 구조에 기인하는 흡수대가 나타나기 시작하였으며, 특히, 75% 이하의 농도에서는  $\beta$ -sheet 구조의 특성을 나타내는 1240, 965, 700  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대가 뚜렷하게 나타났다. 또한  $\alpha$ -helix 구조의 특성을 나타내는 amide V 흡수대(625  $\text{cm}^{-1}$ )는 에탄올 처리농도의 변화와 무관하게 뚜렷한 피크를 나타내었다.

Fig. 2는 75% 에탄올 처리시간에 따른 작잠 견피브로인 필름의 적외선 분광곡선을 나타낸 것이다. 에탄올 처리 10분 이후에는 1240, 965, 700  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 나타나는 것으로 보아  $\beta$ -sheet 구조로 전이되는 것을 알 수 있으며 처리시간이 증가함에 따라  $\beta$ -sheet 구조의 특성 피크가 날카로워지는 경향을 보인다. 이상의 결과로부터 에탄올의 처리농도가 낮을수록, 처리시간이 길어질수록 재생 작잠 견피브로인의 구조전이가 빠르게 일어나는 것을 알 수 있다.

## 2. X-선 회절분석

Fig. 3은 에탄올 처리 (30분)에 따른 재생 작잠 견피브로인 필름의 X-선 회절곡선이다. 에탄올을 처리하지 않은 작잠 견피브로인 필름의 경우  $2\theta=11.5$  부근과 22.5 부근에서  $\alpha$ -helix 구조를 반영하는 면간격 7.69 Å과 3.86 Å에 해당되는 회절 피크를 보여주고 있으며, 100% 에탄올로 처리한 경우에는 작잠 견피브로인 필름의 회절 피크

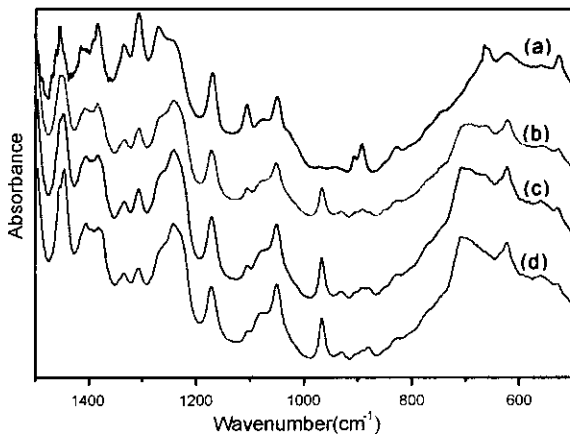


Fig. 2. FT-IR spectra of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with 75% ethanol ; (a) untreated, (b) 10 min, (c) 30 min, and (d) 5 h.

의 위치나 강도에 변화가 관찰되지 않았다. 그러나 80% 에탄올로 처리한 경우에는  $\alpha$ -helix 구조의 특성 회절 피크와 더불어  $2\theta=21.2^\circ$  부근에서  $\beta$ -sheet 구조의 특성을 나타내는 회절 피크도 관찰되었다. 70% 이하의 에탄올 농도에 침지한 작잠 견피브로인 필름의 경우에는  $2\theta=17.2^\circ$ ,  $20.4^\circ$  부근에서 전형적인  $\beta$ -sheet 구조의 회절 피크와  $2\theta=24.5^\circ$ 에서  $\beta$ -sheet 및  $\alpha$ -helix 구조를 반영하는 회절 피크를 보여주고 있다. 이상의 결과로부터 작잠 견피브로인 필름의 결정구조를 변화시키는 에탄올의 임계농도가 70% 부근임을 알 수 있다.

Fig. 4는 75% 에탄올 침지 시간 변화에 따른 작잠 견피브로인 필름의 X-선 회절곡선이다. 10분간 에탄올 침지한 경우 작잠 견피브로인 필름은  $2\theta=19.2$ 에서  $\beta$ -sheet 구조의 특성피크를 보여주고 있으며, 처리시간이 증가함에 따라 X-선 회절 곡선상의 큰 차이 없이 전형적인  $\beta$ -sheet

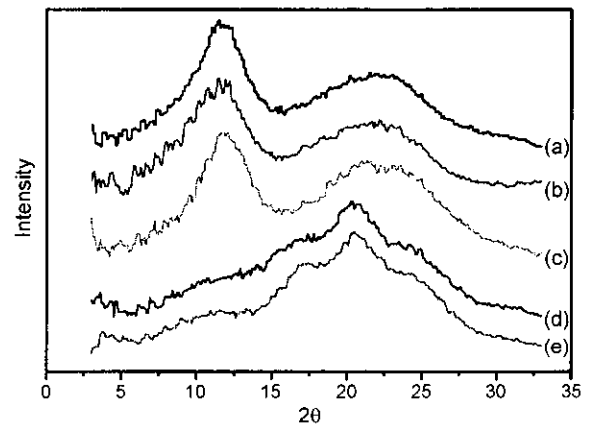


Fig. 3. X-ray diffractograms of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with various concentrations of ethanol for 30 min ; (a) untreated, (b) 100%, (c) 80%, (d) 70%, and (e) 40%.

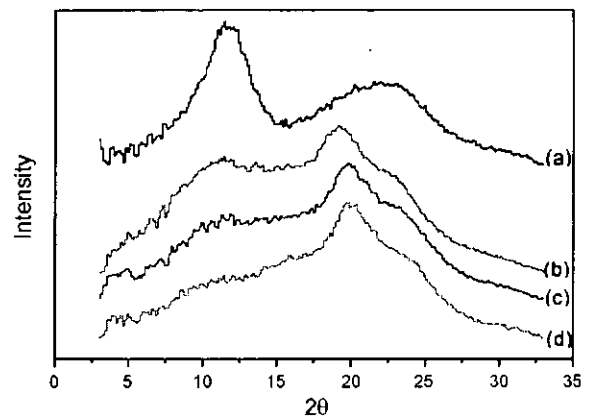


Fig. 4. X-ray diffractograms of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with 75% ethanol ; (a) untreated, (b) 10 min, (c) 30 min, and (d) 5 h.

구조의 특성 피크들이 뚜렷하게 관찰되었다. 특히,  $\beta$ -sheet 구조의 [201]면에 해당하는 회절피크( $2\theta=19.2^\circ$ , 면간격 4.61 Å)는 에탄올 침지 시간이 길어질수록 Bragg angle 값이 큰 쪽으로 이동되었다.

에탄올 처리 작잠 견피브로인 필름은  $2\theta=20^\circ$  부근에서 [201]면에 해당하는 면간격 4.43 Å에 기인하는 강한 회절피크를 보였으나 intersheet 사이의 거리에 해당하는  $2\theta=16^\circ$  부근 [002]면 5.53 Å의 회절피크의 강도는 상대적으로 약하였다. 이러한 결과는 메탄올, 아세트산 등 용제처리에 의하여 작잠 견피브로인 필름을 결정화시킬 때에도 관찰된다(Kweon and Park, 1999). 즉, 용제처리에 의해서는 작잠 견피브로인의 [002]면이 충분히 성장하지 못하는 것으로 해석된다.

X선 회절 및 적외선 분광분석 결과, 에탄올은 작잠 견피브로인 필름을 결정화시키며 또한 에탄올의 처리농도가 낮을수록 결정화 속도가 증가하는 것으로 확인되었다.

### 3. 2차구조 함량 변화

견피브로인과 같은 단백질은 random coil,  $\alpha$ -helix,  $\beta$ -sheet 등의 conformation을 가지며 특히 amide 흡수대는 conformation의 변화에 민감한 것으로 알려져 있다. 에탄올 처리에 따른 재생 작잠 견피브로인의 conformation을 정량분석하기 위하여 amide V 흡수대를  $\beta$ -sheet ( $700\text{ cm}^{-1}$ ), random coil ( $660\text{ cm}^{-1}$ ),  $\alpha$ -helix ( $625\text{ cm}^{-1}$ ) 등 각각의 구조 특성을 반영하는 흡수대로 분리한 결과 Fig. 5와 같이 측정된 스펙트럼과 fitting한 곡선이 잘 일치하는 결과를 얻었으므로, amide V 흡수대의 면적비로서 재생작잠 견피브로인 필름의 2차 구조 함량을 계산하였다.

Fig. 6은 에탄올 농도를 달리 처리하여 얻은 재생작잠 견피브로인 필름의 2차 구조의 함량을 도시한 것이다. 그

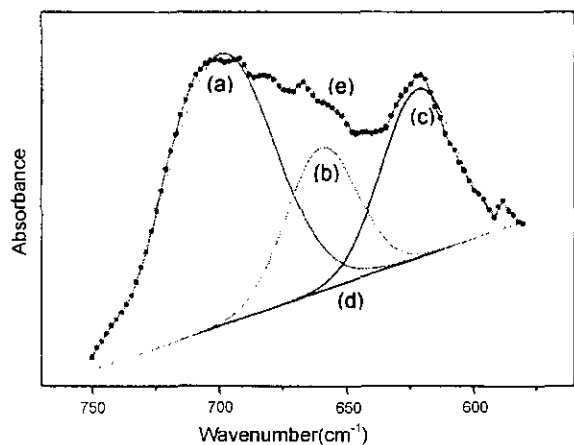


Fig. 5. Typical example of curve fitting of amide V region ; (a)  $\beta$ -sheet, (b) random coil, (c)  $\alpha$ -helix, (d) base line, (e) fitting curve, and  $\bullet$  : original curve.

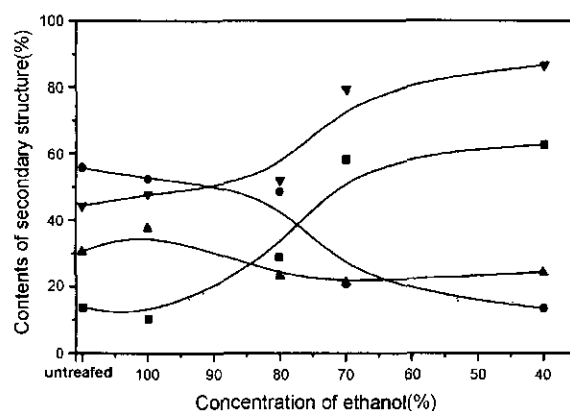


Fig. 6. Content of secondary structure of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with ethanol for 3 h ;  $\nabla$  : Total crystallinity,  $\blacksquare$  :  $\beta$ -sheet,  $\bullet$  : random coil, and  $\blacktriangle$  :  $\alpha$ -helix.

림에서 보는 바와 같이 재생 작잠 견피브로인 필름은 비결정구조가 약 55%,  $\alpha$ -helix 구조가 약 30%인 것으로 확인되었다. 에탄올(100%)로 처리한 작잠 견피브로인 필름의 2차 구조 함량은 무처리 작잠 견피브로인 필름과 거의 같은 2차 구조를 가지고 있었으나, 80% 에탄올 처리구는  $\beta$ -sheet 함량이 40%, 70% 에탄올에서는 60%로 증가하였다. 한편 random coil 구조의 함량은 50%에서 20%로 줄어들었다. 즉, 에탄올 처리농도가 낮아지면  $\beta$ -sheet 구조의 함량비는 증가하나 random coil 구조의 함량비는 감소하였으나,  $\alpha$ -helix는 처리와 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었다.

### 4. 시차열분석

Fig. 7은 75% 에탄올 처리시간에 따른 재생 작잠 견피브로인 필름의 시차열분석 곡선을 나타낸 것이다. 에탄올

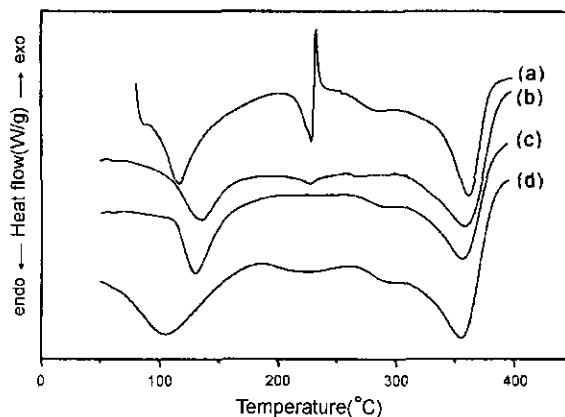


Fig. 7. DSC thermograms of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with 75% aqueous ethanol solution ; (a) untreated, (b) 10 min, (c) 30 min, and (d) 5 h.

을 처리하지 않은 재생 작잠 견피브로인 필름의 경우에는 228°C 부근에서 날카로운 흡열 피크와 232°C 부근에서 재결정화에 따른 발열 피크, 그리고 285°C와 355°C 부근에서 작잠 견피브로인의 열분해에 기인하는 흡열피크가 나타났다. 75%에탄올로 10분 이상 처리한 경우에는 232°C 부근의 발열 피크가 사라지고 228°C 부근의 흡열피크도 크게 감소하였으나 355°C 부근의 열분해 흡열피크는 거의 변하지 않는 것으로 관찰되었다.

작잠 견피브로인의 모델화합물로 사용되는 poly(L-alanine), 작잠견사, 배향성이 낮은 작잠 견피브로인의 열분해 흡열 피크는 각각 380°C부근, 365°C부근, 355°C부근에서 나타난다고 보고되어 있다(Tsukada *et al.*, 1987, Kweon 1998, Tsukada *et al.* 1994, Kweon *et al.* 1998).

재생 작잠 견피브로인 필름의 최대 열분해온도(355°C)는 배향성이 낮은  $\beta$ -sheet 구조의 열분해온도에 해당하며, 잘 배향된 시료인 작잠견사의 열분해 흡열피크보다 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 작잠견사가 용해되면서 작잠 견피브로인의 결정성과 배향성이 흐트러져서 나타난 현상으로 생각되며 이는 적외선 분광분석 및 X선 회절 분석의 결과와 잘 부합된다고 할 수 있다.

5. 동점탄성 분석

에탄올 처리에 의한 재생 작잠 견피브로인 필름의 비결정 영역의 특성 변화를 살펴보기 위하여 DMTA 분석을 행하였다. Fig. 8은 75% 에탄올 처리시간에 따른 재생 작잠 견피브로인 필름의 loss modulus ( $E''$ )를 나타낸 것이다. 재생 작잠 견피브로인 필름은 230°C 부근에서 날카로운 피크를 보였으며 255°C 부근에서 약한 피크를 보였으나, 에탄올로 처리한 재생 작잠 견피브로인 필름은 250°C 부근에서 broad한 피크를 나타내었다.

DMTA에서 loss modulus의  $\alpha$ -relaxation peak는 유리전

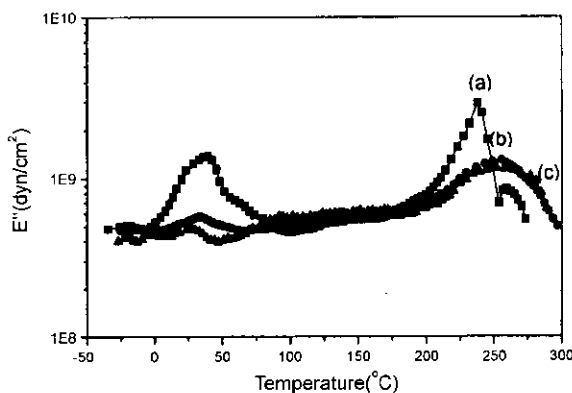


Fig. 8. Effects of treatment time on the dynamic loss modulus ( $E''$ ) of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with 75% ethanol ; (a) untreated, (b) 10 min, and (c) 5 h.

이 등과 같은 분자내 운동이나 분자의 재배열 등으로 소실되는 에너지에 기인하는 것으로 알려져 있으며, 일반적으로 고분자 물질의 결정화도, 배향도 등이 증가하면 피크의 위치가 고온으로 이동하고 피크가 broad해지는 것으로 알려져 있다(Chartoff, 1997).

본 실험의 경우 에탄올 처리에 의하여 작잠 견피브로인 필름의 conformation이 변화하였으므로 dynamic mechanical force에 대한 피브로인의 분자운동이 변화하는 것으로 생각된다. 즉 에탄올 처리에 의하여 형성된  $\beta$ -sheet conformation이 주위의 분자내 또는 분자간 운동을 방해하기 때문에 loss modulus peak가 고온으로 이동되고 broad해지는 것으로 해석된다.

견피브로인과 같이 극성을 띠는 고분자를 DETA에 넣고 (+)와 (-)극을 일정한 주기로 변화시키면서 온도를 높이면 고분자의 분자쇄가 (+), (-)극의 변화에 따라 배열하는 특성이 있다. 특히 고분자의  $T_g$  영역 등 분자쇄의 전이 영역에서는 전극변화에 따라 고분자 기질을 통과하는 전하의 양, 유전율(permittivity,  $\epsilon'$ )값과 유전손실(dielectric loss factor,  $\epsilon''$ )값에 변화가 생기게 된다.  $\tan \delta_E$  값은 유전율과 유전손실의 비 값을 나타낸 것으로 고분자재료의 relaxation을 잘 반영하는 것으로 알려져 있다(Ku and Liepins, 1987).

에탄올 처리 조건에 따른  $\tan \delta_E$ 의 변화를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 고온에서는 작잠 견피브로인 분해에 기인하는 것으로 생각되는 ion conductivity effect에 의해서  $\tan \delta_E$  값이 급격히 증가하여  $\alpha$ -relaxation에 해당하는 damping 피크가 주로 shoulder 형태로 나타나는 경향을 보였다. 재생 작잠 견피브로인의 경우 203°C에서  $\alpha$ -relaxation 피크가 나타난 반면 에탄올 처리시료는 205°C 부근에서 relaxation 거동을 보였다.

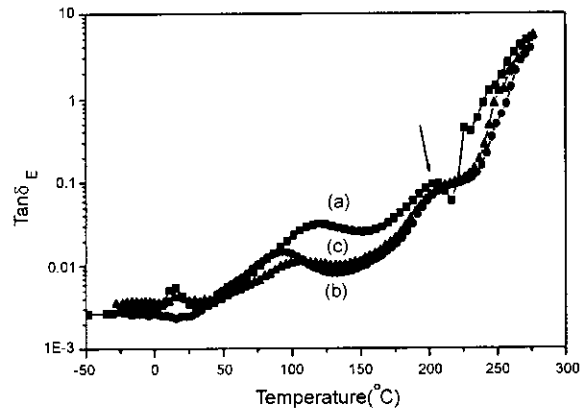


Fig. 9. Effects of treatment time on  $\tan \delta_E$  of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with 75% ethanol ; (a) untreated, (b) 10 min, and (c) 5 h.

재생 작잠 견피브로인 필름의 동점탄성 거동을 종합적으로 살펴보면 에탄올 처리에 의하여 damping peak의 위치가 고온으로 이동하는 일반적인 현상을 나타내었으며, 10분 이상 처리하였을 경우 시간에 대한 동점탄성 거동의 차이점은 거의 없는 것으로 관찰되었다.

## 적 요

에탄올처리에 따른 재생 작잠 견피브로인 필름의 구조 및 성질 변화를 살펴보기 위하여 적외선 분광분석, X-선 회절분석, 시차열분석, DMTA 및 DETA 분석을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에탄올 처리농도에 따른 적외선분광분석과 X-선 회절 분석 결과, 75% 이하의 농도로 에탄올을 처리할 경우 재생 작잠 견피브로인 필름의 conformation이 random coil 에서  $\beta$ -sheet 구조로 전이되었다.

2. 에탄올 처리에 따른 재생 작잠 견피브로인 필름의 2 차 구조 함량 변화를 살펴본 결과  $\alpha$ -helix 구조의 함량은 거의 변하지 않았으나 random coil 구조의 함량은 줄어들고,  $\beta$ -sheet 구조의 함량은 증가하였다.

3. 75% 에탄올 처리 재생 작잠 견피브로인 필름의 시차열분석 결과 232°C 부근의 exotherm이 사라졌으며, 228°C 부근의 endotherm의 크기도 크게 줄어들었다.

4. Loss modulus( $E''$ ) 및  $\tan \delta_e$  피크는 75% 에탄올 처리에 의하여  $\alpha$ -relaxation 피크가 고온으로 이동하고, broad해지는 경향을 나타내었다.

## 인용문헌

- Chartoff, R. P.(1997) Thermal characterization of polymeric materials second Ed., Academic press, pp 519~529.
- Ku, C. C., and R. Liepins(1987) Electrical properties of polymers, Hanser publishers, pp20~101
- Kweon, H. Y. (1998) Ph. D. thesis, Seoul National University, Suwon.
- Kweon, H. Y., K. G. Lee, J. H. Yeo and I. C. Um (1998) Hydrolysis behavior of *Antheraea pernyi* silk fiber treated with HCl, *Korean J. Seric. Sci.*, **40** : 163~168.
- Kweon, H. Y. and Park, Y. H. (1999) Structural and conformational changes of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin films treated with methanol solution, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73** : 2887~2894.
- Kweon, H. Y., I. C. Um and Y. H. Park (2000) Thermal behaviour of regenerated *Antheraea pernyi* silk fibroin film treated with aqueous methanol, *Polymer*, **41**(20) : 7361~7367
- Minoura, N., S. Aiba, M. Higuchi, Y. Gotoh, M. Tsukada and Y. Imai (1995a) Attachment and growth of fibroblast cells on silk fibroin, *Biochem. Biophys. Res. Commu.*, **208** : 511~516.
- Minoura, N., S. Aiba, Y. Gotoh, M. Tsukada and Y. Imai (1995b) Attachment and growth of cultured fibroblast cells on silk protein matrices, *J. Biomed. Mater. Res.*, **29** : 1215~1221.
- Park, Y. H.(1998) 견피브로인을 이용한 최근 소재개발 동향, *Korean J. Seric. Sci.*, **40**(2) : 203~212.
- Sugiyama, K., Y. Kushima and K. Muramatsu (1985), Effect of sulfurcontaining amino acid and glycine on plasma cholesterol level in rats fed on a high cholesterol diet, *Agric. Biol. Chem.*, **49** : 3455~3461.
- Tsukada, M., M. Nagura and H. Ishikawa (1987) Structural changes in poly(L-alanine) induced by heat treatment, *J. Polym. Sci., Polym., Phys. Ed.*, **25** : 1325~1329.
- Tsukada, M., G. Freddi, Y. Gotoh and N. Kasai (1994) Physical and chemical properties of tussah silk fibroin films, *J. Polym. Sci., Polym, Phys. Ed.*, **32** : 1407~1412.
- Yeo, J. H., K. G. Lee, H. S. Lee, Y. W. Lee and S. Y. Kim (2000) Studies on PVA/Chitosan/Fibroin blend sponge sheets: preparation and wound healing effects in rats, *Int. J. Indust. Entomol.* **1** : 59~64.