

견의 황변억제에 관한 연구 - 메탄올 및 희박염산처리에 의한 견피브로인의 내부구조전이가 황변억제에 미치는 영향 -

장 정 대

부산대학교 의류학과

The Structural Changes in Silk Fibroin Induced by Methanol and Dilute Hydrochloric Acid and Its Photo yellowing Reduction Effect

Jeong Dae Jang

Dept. of Textile & Clothing, Pusan National University, Busan, Korea

Abstract : Degummed silk from *Bombyx mori* was dissolved in 9.3M lithium bromide solution. The regenerated silk fibroin films were completely α -randomcoil type as shown by x-ray diffraction and infrared spectroscopy. The structural changes in silk fibroin induced by immersion into methanol and dilute hydrochloric acid and its photo-yellowing effect was studied. The changes of crystallinity were measured by infrared spectrometer. Yellowness index caused by ultraviolet irradiation were observed as a function of the structural change on silk fibroin. On treatment with methanol, α -randomcoil silk film is converted to the β -form structure. After the treatment of hydrochloric acid on β -form structure in silk induced by immersion into methanol, β -form in silk fibroin is partially decreased. Crystallization owing to β -form transition reduced the initial yellowness index by ultraviolet irradiation. A little β -form structure in silk fibroin increased the initial yellowness in comparison with more β -form structure.

Key words : regenerated silk fibroin film, structural change, yellowness index, β -form crystallinity

1. 서 론

견섬유는 다른 섬유에 비하여 물리적 성질이나 광택, 염색성, 촉감 등이 우수하지만 광선, 특히 자외선의 작용으로 황변이 되고, 더 나아가 라디칼 형성에 따른 주쇄절단으로 인하여 취화되는 것은 큰 결점이다. 견 섬유의 황변에 관한 이론은 여러 가지가 있지만, 그 공통된 원인은 견피브로인의 펩티드쇄 중에 존재하는 방향족 측쇄, 특히 티로신과 트립토판에 자외선이 작용하기 때문이라고 알려져 있다. 즉 단백질의 방향족 측쇄에 흡수된 광 에너지가 펩티드쇄에 탈수소를 일으켜 그 결과 공역이 중 결합을 형성하여 황변하는 것으로 생각한다(西, 1975).

티로신을 기질로 한 트립토판의 광증감 자동산화도 황변의 원인으로 지목되고 있으며, 섬유의 비결정부분에 다량 존재하는 티로신 및 인돌핵을 갖는 소량의 트립토판 등이 산화함에 따라 생성되는 착색물질이 황변의 원인이며(皆川, 1981), 결국 황변은 각 아미노산의 상호작용, 길항작용을 수반하는 총합적 현상이라고 볼 수 있다.

한편 견섬유의 자외선 조사 영향을 미세구조와 관련한 연구를 살펴보면, 菊池 등(1987)은 견섬유를 40시간 광조사 후 X선법에 의한 결정화도를 검토한 결과 변화를 확인 할 수 없었지만 자외선 조사 전후의 아미노산 조성의 측정결과를 보면 자외선에 의해서 대부분의 아미노산이 조금씩 감소하지만 특히 Tyrosine과 Tryptophan이 현저히 감소하므로 이 두 아미노산이 견의 황갈변에 관계된다고 하였다. 平林(1984)는 江戸중기부터 현대까지 견직물의 아미노산 분석결과에서 감소한 아미노산은 주로 측쇄가 긴 아미노산이 많다고 보고하였다.

또 결정화도의 측정 결과에 따르면 상당한 기간 동안 진행되어야 결정화도의 변화가 있는 것으로 나타났고, 결정의 크기가 미세화 되었으며, 특히 수소결합면인 (201)면 방향에서 수소결합이 절단되어 미결정의 크기가 현저하게 감소되었음을 보고하였다.

吉田(1985)은 자외선에 의하여 견섬유의 비결정역에 이어 결정영역의 붕괴가 진행된다고 보고 이 두 영역의 분자형태상의 변화를 조사하기 위하여 산가수분해 잔사물의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한 결과 자외선을 조사하여도 결정영역 및 β 형의 분자형태에는 영향을 미치지 않는다는 결론을 얻었다.

平林(1981)은 50시간 자외선 조사전의 복굴절율을 측정하여 복굴절을 감소 확인하고 자외선에 의하여 비결정쇄가 절단되

Corresponding author; Jeong Dae Jang
Tel. +82-51-510-2842, Fax. +82-51-510-2842
E-mail: jdjang@pusan.ac.kr

어 배향이 흐트러진 것으로 해석하였다. 中嶋 등(1988)은 일광 폭로 전사의 초기 염색 속도가 크게 되는 것은 견섬유의 비정 영역의 미세구조가 변화된 것이라고 하였다.

이상의 연구 결과에서 자외선의 영향을 받는 비정영역에 변화를 주어 분자간 응집구조의 질서도를 높여 준다면, 그 결과 광학적으로 구조입체의 장애를 받거나, 황변의 한 요인인 비결정영역에 존재하는 작용기의 거동이 방해받으리라 예상할 수 있다. 견의 황변을 억제하는 수단으로 많은 연구가 있으나 이러한 관점에서 연구한 보고는 없다.

Jang & Choi(1994)는 이상의 가설을 전제로 견직물을 산 처리하여 내부구조변화를 유도하고 황변억제 효과를 검토한 바 있으나 처리 전, 후의 구조전이의 관계를 좀더 구체적으로 밝히는 데는 미흡하였다.

따라서 본 연구에서는 견직물을 메탄올 및 희박 염산으로 처리하여 내부구조변화를 유도한 후 내부구조전이와 황변과의 관계를 검토함에 있어서, 시료로 사용된 알칼리 정련 견직물에 미량이나마 잔류될 수 있는 알칼리가 황변에 영향(早水·浜中, 1989)을 미칠 가능성을 배제할 겸, 구조전이의 변화를 뚜렷하게 할 수 있는 한 방법으로 비결정성의 재생견피브로인 필름을 제작하여 β화(결정화)를 유도하고 그 정도의 차이가 황변에 미치는 영향을 조사하여 구조전이와 황변과의 관계를 명확하게 밝힘으로써 이러한 억제처리가 견직물의 황변을 억제하는 메카니즘을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시료

시판 견직물을 Na₂CO₃ 0.1% owf, 90°C, 1시간 30분 정련하여 온수로 충분히 씻은 뒤 건조하였으며 R.H 65%로 조정된 데시케이터 속에 보관하여 실험에 사용하였다. Table 1은 사용 시료를 나타낸 것이다.

2.2. 재생 견피브로인 필름 제조

시료 3 g을 9.3M LiBr 수용액 중에서 40°C, 액비 1:30, 1시간 처리하여 용해시켰다. 이 용해액을 G-3 Glass filter를 사용하여 불용해물을 감압 여과한 다음 Cellulose tube(250-7 μ, Sigma, Co.)에 넣고 증류수로서 3일간 투석하였다.

0.8% 견피브로인(Magosh *et al.*, 1977) 수용액을 아크릴 판 위에 일정량을 투입, Casting하고 실온에서 3일간 건조하였다. 이렇게 얻은 견피브로인 필름은 IR스펙트럼에서 α-randomcoil 구조와 관계 있는 1660, 1540, 1235, 및 650 cm⁻¹에서 amide I, II, III와 V의 흡수대가 있음을, X-선

Table 1. Characteristics of silk fabric

Fabric	Weave	Density (count/cm ²)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Silk	Plain	34×24	95	0.21

Table 2. Treatment condition of silk fibroin samples

Status	Sample no.	Treated	Remark
Fabric	Sample 1	un	
	Sample 2	methanol 100%	
	Sample 3	0.01N hydrochloric acid	麓泉(1986)
Regenerated film	Sample 4	un	
	Sample 5	methanol 50vol%	馬越(1974)
	Sample 6	0.01N hydrochloric acid on sample 5	

회절강도 곡선에서도 α-randomcoil 구조를 확인하였으며, 필름의 두께는 26 μm였다.

2.3. 메탄올 및 희박염산 처리

시료를 액비 1:200의 메탄올에 침지하여 실온에서 2시간 동안 처리한 후 90°C, 증류수에서 20분간 세정하고 다시 실온 증류수로 수세, 풍건하였다. 희박 염산처리(麓, 1986)는 pH 2-3 (0.001-0.01N), 20°C, 염산수용액에 액비 1:50, 10분간 처리하고 앞에서와 같이 수세, 건조하였다.

견피브로인 필름은 50 vol.%의 메탄올 수용액으로 10분간 처리하여 결정화를 유도하여(馬越, 1974) 수세한 후 이를 상기의 염산 수용액에서 10분간 처리하여 충분히 수세 및 건조시켜 사용하였다. 시료의 처리조건을 Table 2에 나타내었다.

2.4. 적외선흡수 스펙트럼 측정

충분히 건조한 시료를 미세 분말로 만들어 200 mesh의 체로 거른 다음, 6시간 진공건조시킨 후, 직물은 KBr pellet법에 의하여, 견피브로인 필름은 필름상태로 적외선 분광광도계(Impact 400D, Nicolet Co., USA)를 사용하여 측정하였다.

IR결정화도지수의 계산은 Bhat and Nadiger(1980)의 방법에 따라 피브로인의 분자쇄 중 α-random coil(α-형)과 β-anti-parallel pleated sheet(β-형)의 특성이 가장 명확하게 드러나는 Amide III의 특성 흡수대에서의 흡광도비로 표시하였다.

$$IR \text{ 결정화도지수} = \frac{A_{1265}}{A_{1235}}$$

여기서, A₁₂₆₅: 1265 cm⁻¹에서의 흡광도

A₁₂₃₅: 1235 cm⁻¹에서의 흡광도 이때의 흡광도는 base line법으로 구하였다.

2.5. X-선 회절강도 측정

X-ray Geigerflex diffractometer(Rigaku Co., Japan)를 사용하여 Ni-filter로써 단색화한 CuK_α선으로 각 시료의 X-선 회절강도를 측정하였다. 30 KV, 15 mA, 2 deg/min, 2θ=5°-40° 조건으로 회절강도곡선을 구하였다.

2.6. 자외선 조사

시료를 파지구에 삽입한 다음 Xenon lamp Fade-o-meter

(Hanwon, Korea)에 걸쳐 40시간동안 광조사하였다. 이 때 lamp와 시료의 거리는 25 cm로 고정하였다.

2.7. 황변의 평가

시험편에 대하여 분광측색계(CM 508i, Minolta, Co., Ltd, Japan)를 사용하여 황변지수(Yellowness Index, ASTM D 1925)를 측정하였다. 황변지수(YI)의 계산은 다음식에 의거하였고, 시료의 표면 다섯 군데를 임의로 측색하여 평균치를 사용하였다. 황변도(ΔYI)에 의하여 황변의 추이를 판단하였다.

$$\text{Yellowness Index}(YI) = \frac{128X + 106Z}{Y}$$

(여기서 X, Y, Z : Tristimulus values)

$$\text{황변도 } \Delta YI = YI - YI_0$$

YI₀: 광조사 전의 황색도

YI : 광조사 후의 황색도

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 분석

Fig. 1은 각종처리 조건에 따른 재생 견피브로인 필름과 견직물의 X-선 회절강도 곡선을 나타낸 것이다. 2θ=10°, 20°, 25° 부근에서 피크가 보인다. Silk I의(020)면의 회절피크는 10° 부근에(中嶋 등, 1988) 나타나고, Silk II의(002)면 20.3°와 (201)면 21.5°가 중첩되어 20°부근(Marsh et al., 1955)에 관찰되고 있다. 견의 결정구조는 면, 양모, 합섬 등과 같이 명확한 결정 영역, 비결정영역 구분이 보이지 않고 그의 중간 영역이 많이 존재(石川, 1980)하기 때문에 예리한 분해 해상력을 갖지 못하고 넓은 범위에 걸쳐 나타나고 있다. 이러한 준결정부의 존재는 결정부를 구성하는 아미노산에 4%정도의 별키한 측쇄가 함유되어 있기 때문에 격자의 오류가 생기기 때문이다(石川·奈倉, 1983).

무처리 필름의 경우, 뚜렷한 피크지점이 보이지 않아 α-

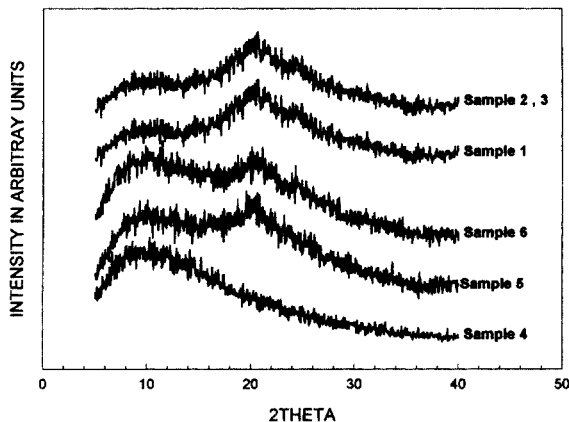


Fig. 1. X-ray diffraction curves of degummed silk and regenerated silk fibroin film.

randomcoil의 패턴을 보이고 있으나 메탄올처리 필름은 각각 20°, 25°부근의 피크가 나타나 β구조를 포함하는 피크들을 보이고 있어 결정화의 구조전이가 일어났음을 알 수 있다. 직물의 경우, 좀 더 피크들이 잘 나타나고 있으며, 메탄올, 희박염산 수용액으로 처리하였을 때 패턴상의 별 차이는 없으나 처리하지 않은 직물에 비하여 근소하게 증가하는 경향을 나타내고 있다. 결정시료 모두는 수소결합 면인(201)면이 보여진다.

3.2. 적외선 흡수스펙트럼

Fig. 2는 견피브로인 직물 각 처리시료의 적외선 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 1630 cm⁻¹, 1530 cm⁻¹, 1235 cm⁻¹, 및 700 cm⁻¹에 Amide I, II, III, V흡수대가 각각 나타나 있고, 998 cm⁻¹, 975 cm⁻¹의 흡수가 나타나 있다. 이러한 특성피크는 처리 전, 후의 전체적인 스펙트럼의 형태에는 큰 차이를 발견할 수 없다.

따라서 메탄올 처리나 희박염산 수용액 처리의 경우에 아미노산의 sequence의 재형성이나 변화는 아니고 인접하는 분자쇄 사이의 수소결합 재배열에 의한 비결정영역의 결정성변화에 기인하는 것으로 보인다.

Fig. 3은 재생견피브로인 필름의 각 처리에 따른 적외선 흡

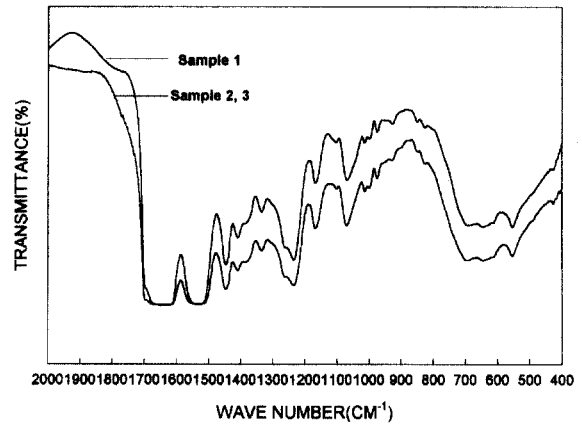


Fig. 2. Infrared spectra of silk fabrics.

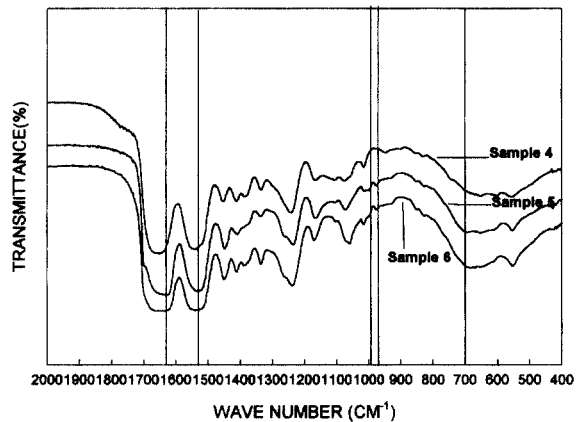


Fig. 3. Infrared spectra of regenerated silk fibroin film.

수스펙트럼을 나타낸 것이다.

무처리 필름은 α -randomcoil 형태의 특징적인(Magoshi and Magoshi, 1975) 1660 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} 지문영역 1000 cm^{-1} 부근의 1015 cm^{-1} 그리고 650 cm^{-1} 의 흡수를 나타내고 있다. 이러한 흡수는 메탄올처리에 의하여 1660 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} 은 1630 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} 으로 이동하고 1265 cm^{-1} 에 어깨가 생겼다. 또 1000 cm^{-1} 부근에 새로운 998 cm^{-1} , 975 cm^{-1} 흡수가 생겼으며, 700 cm^{-1} 에도 흡수가 나타났다. 이러한 흡수대의 변화는 분자가 β 형태로 전이되었음을 나타낸다.

메탄올 수용액처리에 의한 결정화 기구는 혼합액 중의 물분자가 건피브로인을 팽윤시키고 동시에 랜덤코일형 분자구조에서도 어느 정도 생성되어 있다고 예상되는 분자내 또는 분자간 수소결합을 절단하고 이후 메탄올분자가 수화상태에 있는 건피브로인 분자로부터 물을 탈수시켜 안정된 β 구조(SilkII)로 결정화시킨다고 추정하고 있다(馬越, 1974).

한편, 메탄올 처리 필름을 다시 희박염산 수용액을 처리한 경우를 보면, 700 cm^{-1} 에서의 흡수가 약간 소실되고, 998 cm^{-1} 의 흡수대가 좀더 소실된 것으로 나타났다. 이는 희박염산처리에 의하여 결정구조가 약간 변동이 생기는 것으로 보여진다. 麓(1986)은 가잠견에 희박염산 처리하여 X-선 분석에서는 결정화도가 증가하였지만 비중측정에서의 감소라는 상반된 결과로부터 염산흡착에 의한 분자간의 결합이 풀리게 되어 준결정영역의 일부는 X-선적 결정화로 진행되고, 다른 일부는 비결정으로의 전이가 일어나서 산성염료의 흡진율이 증가한다고 생각하였다. 본 연구에서는 특성흡수대의 소실과 IR결정화도지수의 감소로 보아 그 연구와 일치하는 결과이다.

3.3. 견의 구조전이와 황변

Fig. 4는 직물시료의 자외선 조사에 따른 황변도를 플롯한 것으로 황변이 큰 순서는 희박염산수용액처리, 무처리, 메탄올 처리 시료로 나타났다. 이는 메탄올 처리에 의하여 황변이 억제되는 효과를 나타낸다. IR 결정화도지수는 샘플 1은 0.7014,

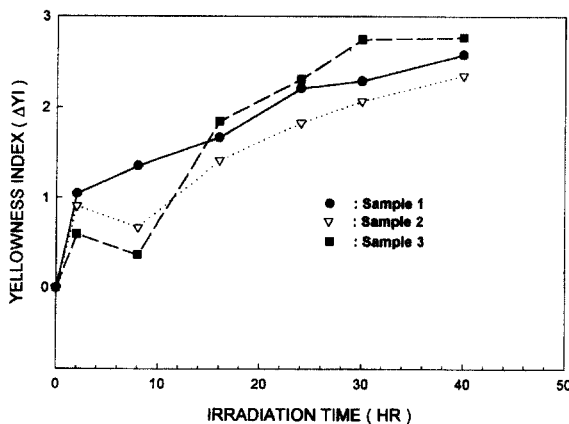


Fig. 4. Relation between the yellowness index and the irradiation time of ultraviolet on silk fabric.

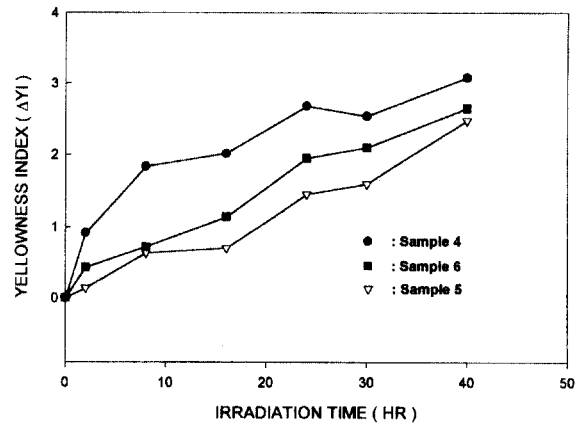


Fig. 5. Relation between the yellowness index and the irradiation time of ultraviolet on regenerated silk fibroin film.

샘플 2는 0.7425, 샘플 3은 0.7115였다. 메탄올 및 희박염산 수용액 처리의 경우에 새로운 sequence의 형성은 없지만 처리에 의하여 측쇄분자간의 결합을 끊어지게 하여 굴곡된 분자쇄가 정렬됨으로서 분자간에 새로운 수소결합을 형성하게 되어 결정화의 기회가 주어지기 때문으로 생각된다.

이를 명확히 하고자 Fig. 5에 재생건피브로인 필름의 처리조건을 달리하여 구조전이를 유도하고 그 결과 자외선조사 시간에 따른 황변도를 나타낸 것이다.

무처리 필름의 황변이 가장 크고, 메탄올 처리 필름의 황변이 상대적으로 적다. IR 결정화도지수는 샘플 4는 0.5212, 샘플 5는 0.7578, 샘플 6은 0.7138이었다. 결정화도지수와 비례하는 것은 아니지만 경향성은 있는 것으로 보인다. 이는 비결정 영역에 있는 분자쇄의 일부가 안정된 β 구조로 전이되어 새로운 분자간 수소결합을 형성하여 결정화하는 동시에 치밀한 구조로 되기 때문으로 생각된다.

Lucas *et al.*(1958)은 가잠견에 있어서 아미노산 배열의 특성 흡수대를 밝혔는데, 이에 따르면 gly. -gly. linkage는 1015 cm^{-1} 에, ala. -ala. linkage는 970 cm^{-1} 에, ala. -gly. linkage는 998 cm^{-1} 과 975 cm^{-1} 에 특성 흡수대가 있는 것으로 보고하고 있다. Bhat & Nadiger(1980)은 가잠견의 상당한 산 가수분해 후에 1015 cm^{-1} 와 970 cm^{-1} 흡수대는 완전히 사라지고 998 cm^{-1} 과 975 cm^{-1} 에서의 흡수대는 더욱 강하게 나타나는 것으로부터 가잠견의 결정영역 배열은 ala.-gly. 결합으로 결론지었다. 메탄올 처리 필름에서 998 cm^{-1} , 975 cm^{-1} 흡수대의 출현은 내부조직이 치밀해 진 것으로 볼 수 있으며, 희박염산 수용액 처리의 경우 998 cm^{-1} 의 흡수대가 조금 소실된 것은 이와 반대로 생각해 볼 수 있다.

β 구조는 각 분자쇄가 수소결합에 의하여 상당히 안정된 구조인 반면 α 형은 평면상을 취하기는 하지만 각 분자쇄가 선형으로 뒤러려 있어서 상당히 불안정한 구조를 이루고 있다. 한편, randomcoil형은 규칙성, 방향성을 거의 알 수 없는 불안정한 구조 전체를 통칭하는 것이다. 견 피브로인의 대부분을 차

지하는 glycine과 alanine은 치환기 중 그 크기가 제일 작아서 이것들로 이루어진 쇠는 인접하는 쇠와의 거리가 극히 짧아서 다른 치환기로 이루어진 쇠보다 인접하는 쇠 사이에 수소결합이 매우 용이하게 일어날 수 있으며, 이들은 상당히 많은 부분이 anti-parallel pleated sheet 형태를 이루어 결정성을 갖게 된다. 결정성을 갖지 못한 sequence chain은 어떤 영향으로 기존의 잔류 수소결합이 끊어지거나 움직이게 되면 인접하는 $>C=O$ 와 $-NH-$ 사이에서 주로 수소결합이 재형성되어 결정성을 가지는 형태로 전이가 일어날 수 있다. 견섬유에 자외선이 조사되면 황변은 비결정영역에서 일어나기 시작하여 서서히 진행된다(皆川, 1981). 따라서 비결정영역을 결정화하여 β화 시키면 견의 자외선에 대한 초기 황변도가 억제되는 것으로 보인다.

4. 결 론

견 피브로인의 구조전이에 의한 결정성의 증가로 인한 황변 억제효과를 검토할 목적으로 견직물을 메탄올, 희박염산 수용액으로 처리하여 황변도를 검토하였으며 이를 구조전이의 영향을 명확하게 할 목적으로 α-random coil 구조의 재생견피브로인 필름을 제작하고 메탄올처리, 메탄올 처리 필름을 다시 희박염산 수용액으로 처리하여 이들의 구조변화와 황변도를 검토하였다.

직물 및 재생견피브로인 필름시료에서 메탄올 처리 경우의 황변도는 구조전이의 영향을 받아 치밀한 결정성이 증가하였을 경우가 그렇지 않은 경우보다 낮았다. 또한 재생견피브로인 필름의 경우 메탄올 처리로 결정화 구조전이 시킨 후 희박 염산 수용액으로 처리하였을 때 결정구조의 특성흡수대가 약간 소실되었으며 황변도는 메탄올 처리 때보다 약간 높은 경향을 보였다.

α-randomcoil 구조 필름은 상대적으로 가장 황변도가 크게 나타났다. 이는 결정화가 분자쇄의 새로운 정렬에 의한 것이라면 결정화 양에도 한계가 있으리라 생각되나 만약 황변의 한 요인인 비결정영역 중의 티로신이나 트립토판 등이 결정영역으로 되어 버린다면 응집구조가 치밀하게 되어 광의 작용을 덜 받을 가능성이 크기 때문에 황변억제 효과가 있는 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 부산대학교 학술연구조성비(4년과제)의 지원으로 이루어졌음.

참고문헌

- 皆川 基 (1981) "絹の科學". 關西衣生活研究會, P.477.
 西 壽巳 (1975) 絹の黃變とその分子構造. *日本蠶絲學雜誌*, **44**, 131-136.
 菊池裕子・濟藤昌子・柏木希介 (1987) 絹および綿の光による劣化. *日本家政學會誌*, **38**, 33-38.
 平林 潔 (1984) "古文化財に關する保存科學と人文". 自然科學文部省 科研報告書, p.321.
 吉田まち子 (1985) 生繭生絲の理化學的性狀に關する研究(第3報)紫外線照射による劣化及び黃變-. *生絲検査研究報告*, **39**, 15-22.
 平林 潔 (1981) 絹の劣化と保存. *古文化財の科學*, **26**, 24-34.
 中嶋哲生・清水慶昭・四方正義・木村光雄 (1988) 日光暴露絹絲の染色性. *日本蠶絲學雜誌*, **57**, 49-52.
 麓 泉 (1986) 稀薄鹽酸で前處理された絹フィブロインの酸性染料による染色性. *SEN-I GAKKAISHI*, **42**, 534-537.
 馬越 淳 (1974) 絹フィブロインの轉移機構. *高分子論文集*, **31**(12), 765-770.
 奥山建二・高梨克弘・中島 靖・長谷川佳子・平林 潔・西 則雄 (1988) X線回折, 電子線回折によるSilk型構造の解析. *日本蠶絲學雜誌*, **57**, 23-30.
 石川 博 (1980) 絹の微細組織とその物性. "續 絹絲の構造(北條舒正編)", 信洲大纖維學部, p.215.
 石川 博・奈倉正宣 (1983) 絹フィブロインの構造と物性. *SEN-I GAKKAISHI*, **39**(10), 360.
 早水 督・浜中 裕 (1989) 絹の黃褐變に關する研究(第3報). *纖維加工*, **41**(11), 25-32.
 Bhat N.V. and Nadiger G.S. (1980) Crystallinity in silk fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 921-932.
 Jang J.D. and Choi S.C. (1994) A study on the crystallinity in silk fibers(II). *J. Korean Soc. of Dyers & Finishers*, **6**(2), 24-29.
 Lucas F., Show J.T.B. and Smith S.G. (1958) *Adv. Protein Chem.*, **13**, 107-222.
 Magoshi J., Magoshi Y., Nakamura S., Kasai N. and Kakudo M. (1977) Physical properties and structure of silk. *V. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1675-1683.
 Magoshi J. and Magoshi Y. (1975) Physical properties and structure of silk. II. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1347-1351.
 Marsh R.E., Corey R.B. and Pauling L. (1955) Investigation of the structure of silk fibroin. *Biochem. Biophys. Acta.*, **16**, 1-34.
 (2002년 3월 22일 접수)