

## 무당거미와 나무껍질게거미줄의 열 안정성 및 기계적 성질에 관한 열처리 효과

장소연<sup>1</sup> · 이지혜<sup>1</sup> · 이주하\*

전주대학교 과학교육학과, <sup>1</sup>상산 고등학교

### Heat Treatment Effects on the Thermal Stability and Mechanical Property of Spider Silks from *Nephila clavata* and *Bassaniana decorata*

So-Yeon Chang<sup>1</sup>, Ji-Hye Lee<sup>1</sup> and Ju Ha Lee\*

Department of Science Education, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea

<sup>1</sup>Sangsan High School, Jeonju 560-853, Korea

**ABSTRACT** : The thermal stability and mechanical properties of *Nephila clavata* and *Bassaniana decorata* spider silks were measured and compared with those of aramid and polyester fibers. The thermal stability of the spider silk was lower than those of the commercial aramid and polyester fibers. However, the mechanical properties of the spider silk were far superior to that of the polyester fiber. The effect of the water content of the spider silk on its thermal stability and mechanical property was examined by conducting the silk to heat treatment at 100°C under vacuum for various times. The results indicated that spider silk subjected to heat treatment for 1.5 hr had excellent thermal stability and mechanical property.

**KEY WORDS** : *Nephila clavata*, *Bassaniana decorata*, Spider silk, Aramid, Polyester, Heat treatment

**초 록** : 무당거미와 나무껍질게거미줄의 열 안정성 및 기계적 성질 등을 측정하고, 그 성질들을 합성 섬유인 아라미드(aramide)와 폴리에스테르(polyester) 등의 측정 결과와 서로 비교하였다. 열 안정성에서 거미줄은 비록 상업용 섬유로 사용되는 아라미드나 폴리에스테르에 비해서는 낮았지만 기계적인 성질에서는 폴리에스테르보다 월등 우수한 결과 값을 보여주었다. 거미줄에 포함되어 있는 수분이 열 안정성과 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하기 위해 두 종류의 거미줄을 100°C의 진공에서 각각 다른 시간 별로 열처리를 하였는데, 1.5시간 동안 열처리를 시킨 후의 열 안정성과 기계적 성질이 최고 값을 나타내었다.

**검색어** : *Nephila clavata*, *Bassaniana decorata*, 거미줄, 아라미드, 폴리에스테르, 열처리

오늘날, 소위 슈퍼(super)섬유라고 부르는 고강도, 고탄성 성질을 가지는 섬유는 우주산업이나 항공, 자동차산업 등에 적용되고 있다. 현재 주목 받고 있는 슈퍼섬유로서 무기섬유인 탄소, 유리, 탄화 실리콘, 보론, 알루미늄, 강(steel) 섬유 등이 있다. 그러나 섬유는 강해야 할 뿐만

아니라 가벼워야 되므로 무기섬유를 사용하기에는 한계가 있어, 가볍고 밀도가 적은 유기섬유의 개발이 요구된다.

유기섬유는 밀도가 낮고 가공이 용이하며 가볍고 녹이 슬지 않는 장점이 있어 여러 합성 고분자섬유가 널리 사용되고 있지만, 높은 열에 잘 견디는 내열성에 있어서는

\*Corresponding author. E-mail: juhalee@jj.ac.kr

대체로 무기섬유에 비해 떨어진다는 단점이 있다(Bang *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2004). 고강도나 고탄성의 슈퍼유기섬유를 개발하기 위해 섬유 분야에서는 이미 오랫동안 많은 연구가 진행되어 왔고 그 결과 현재의 섬유는 의복뿐 아니라 산업용 섬유인 밧줄이나 타이어코드, 방탄 조끼용 섬유 등으로도 널리 사용되고 있다. 현재 슈퍼섬유로 불리는 유기섬유로는 강도와 탄성률이 높아 방탄 조끼 등에 사용되는 아라미드섬유의 일종인 케블라(Kevlar) 등이 있다(Kim and Kim, 1996; Park *et al.*, 2002). 그러나 이미 언급한 유기섬유들은 모두 공장에서 화학약품을 이용하여 생산하기 때문에 막대한 경비문제, 지역적인 사정을 고려해야 함은 물론이고 요즘 크게 문제가 되는 대기 및 토양 오염, 생활환경의 악 영향을 끼치는 등이 단점으로 지적되고 있다.

자기 몸에서 실을 만들어낼 수 있는 생물로 누에, 거미 등이 있다. 나방의 유충인 누에가 만들어내는 실은 쉽게 얻을 수는 있지만, 강도나 탄성률이 다른 섬유에 비해 낮다. 그러나 거미가 뽑아내는 실은 우리가 흔하게 관찰할 수 있으며, 얻기도 쉽고 매우 친숙한 재료이기도 하다. 이미 캐나다와 미국, 그리고 러시아에서는 유전자 추출을 이용한 인공 거미를 양산하여 무려 18 km가 넘는 거미줄을 얻었다. 이렇게 만들어진 인공 거미줄의 특성을 조사한 결과 이 인조섬유는 천연섬유에 비해 강도만 약간 떨어질 뿐 대부분의 특성이 천연섬유와 매우 흡사한 것으로 나타났다(Putthanarat *et al.*, 2004; Bunning, 1994; Perez-Rigueiro *et al.*, 2001a; Elices *et al.*, 2004).

거미가 자아내는 한 가닥의 실은 지름이 2 nm로 맨눈으로 잘 보이지 않을 정도로 얇고 끈끈해 몸에 닿으면 금방 끊어질 것처럼 약해 보이지만 같은 무게로 견주어보면 강철보다 5배나 더 튼튼하고 방탄복 소재로 쓰이는 합성 섬유인 케블라보다 더 단단하다. 실제 거미줄은 여러 가닥으로 꼬여져 있으며 일반적인 직경은 대개 1-5  $\mu\text{m}$  정도로(Perez-Rigueiro *et al.*, 2001b) 신축성이 뛰어나 길이가 30% 정도 더 늘어날 수 있고 높은 온도에서 잘 견디며, 물에 젖지 않고 인체에 알레르기를 일으키지 않는 장점을 가지고 있다(Yoon *et al.*, 2005).

본 연구에서는 천연 거미줄을 이용해서 열분해 온도와 강도, 탄성률 등을 측정하고 나서 우리가 흔히 사용하는 인조 합성섬유등과 그 값을 비교하고 서로 장·단점을 연구하고자 한다. 또한 열적 안정성은 물론이고 강도나 탄성률과 같은 기계적인 성질을 향상시키기 위하여 거미줄을 일정 온도에서 각기 다른 시간 동안 열처리를 하는 조건에 대해 연구하였다. 알맞은 후처리 기술을 통해 지금보다 더 강한

거미줄을 얻을 수만 있다면 현재 많은 연구가 되고 있는 나노 단위의 초극세 섬유 대신으로도 사용할 수 있을 뿐 아니라 현재 사용되고 있는 인조섬유보다도 더 강한 물성을 가지는 고강도, 고탄성을 나타내는 슈퍼섬유 개발이 가능할 것이다. 따라서 본 연구를 통해 이러한 가능성을 가지고 거미줄의 용도를 더욱 넓혀 보고자 한다.

## 재료 및 방법

### 재료

실험에 사용된 거미줄은 우리 주변에서 쉽게 볼 수 있는 일반적인 거미로부터 얻었다. 실험에 사용된 거미는 두 종 즉, 하나는 왕거미과(Araneidae)에 속하는 무당거미(*Nephila clavata*)로 매우 덩치가 크고, 엉덩이에 노란색 무늬가 있으며 다리에는 검은 색과 노란색이 번갈아 섞여 있었다(The Korean Society of Systematic Zoology, 1997). 다른 한 종으로는 계거미과(Thomisidae)에 속하는 나무 꺾질계거미(*Bassaniana decorata*)로 무당거미에 비하여 덩치는 조금 작았지만 거미줄은 실험에 충분할 정도로 얻을 수 있었고 몸 색깔은 전체적으로 진한 갈색을 띠었다(The Korean Society of Systematic Zoology, 1997). 연구에 필요한 다량의 거미줄을 얻기 위해서 각 종류마다 여러 마리의 거미를 채집하였다. 포획한 거미를 거꾸로 뒤집고 거미의 다리를 눌러 고정된 다음 거미의 꼬무니로부터 거미줄을 잡아당겨 원통형의 종이를 이용해서 서서히 감는다. 이때 너무 빨리 감으면 실이 끊어지기 쉽고 거미에게 고통을 주기 때문에 천천히 종이를 돌리면서 감아준다. 거미줄은 평균 10 cm/min의 속도로 채취하였으며, 시료 채취 후의 거미는 자연에 풀어주었다. 채취한 두 가지 종류의 거미줄을 구별하기 위해서 무당거미로부터 얻은 거미줄을 A로 설명하였으며, B는 나무꺾질계거미로부터 얻은 거미줄로 구별하였다.

거미줄과 물성을 비교하기 위해 폴리에스테르와 아라미드의 두 가지의 합성섬유가 사용되었는데, 폴리에스테르는 (주)새한에서 생산된 합성섬유로(모델번호 CJF), 주로 옷을 만들어 입는데 보편적으로 쓰이는 인조 합성섬유이다. 아라미드는 미국의 DuPont에서 처음 개발되어 이미 케블라(Kevlar)라는 상품명으로 널리 알려져 있는 섬유로, 고강도 및 고탄성을 보여주며, 주로 전쟁을 수행하는 군인들의 방탄복을 만들거나 가혹한 조건에 견딜 수 있는 섬유재료로 사용되고 있다. 이 실험에서 사용된 아라

미드는 (주)코오롱에서 생산된 헤라크론 HF200을 사용하였다.

## 열처리

거미줄의 물성 변화를 조사하기 위해 순수하게 얻은 거미줄을 100°C의 진공에서 다양한 시간 동안 열처리를 하였다. 열처리 전·후의 시료는 색깔을 비롯해서 외부적인 형태에 전혀 변화가 없었다.

## 특성 조사

측정한 물성에는 각 시료를 일정한 속도로 상승시켜 전체의 질량 중 5%가 분해되는 온도( $T_D^5$ ), 최대로 분해되는 온도( $T_D^{max}$ ), 그리고 600°C와 800°C까지 가열한 후에 남아있는 잔여량( $w_{tr}^{600}$ 과  $w_{tr}^{800}$ ) 등을 각각 측정하여 고온에서 견디는 열 안정성을 측정하고, 이 값들을 고분자 중에서 가장 널리 쓰이는 인조 폴리에스테르 섬유 및 고강도, 고탄성의 아라미드 섬유의 결과 값과 서로 비교하였다. 또한 시간 별로 열처리 하였을 때 측정된 물성도 서로 비교하였다. 분해온도 측정에 사용한 기기는 모델명이 DuPont 910 TGA(Thermogravimetric analyzer: 열 중량 분석기)를 사용하였고, 질소 기류 조건에서 측정하였으며 온도 증가 속도는 20°C/min로 일정하게 하였다.

거미줄의 기계적인 성질 중에서 강도(strength)와 탄성률(modulus)을 측정하기 위해 인장(tensile) 강도 시험기(Instron 회사 모델 번호 5564)를 사용하였고, 측정할 때 잡아당기는 인장 속도는 5 mm/min로 일정하게 서서히 증가시켰다. 인장 강도의 정확한 값을 얻기 위해 각 시료당 약 10회 이상씩 실험하여 최저값과 최대값을 버리고 나머지를 평균하였다.

## 결과 및 고찰

### 열적 성질

거미줄은 알파( $\alpha$ -)의 코일형 사슬과 베타( $\beta$ -)의 병풍형 사슬로 구성되어 있으며, 베타 형태의 병풍구조는 마치 아코디언과 흡사한 구조를 가져 외부의 힘이 가해질 때는 질기고 강한 성질을 나타내지만 외부의 힘이 제거되었을 때에는 신속하게 다시 원래대로 돌아가려는 성질을 보여준다(Kim and Shin, 2005). 이러한 알파 및 베타 형태의

사슬 구조는 적당한 열처리 온도에서 구조가 변하여 물성에 영향을 준다고 알려져 있다(Kim and Shin, 2005).

섬유의 특성을 알기 위해서 가장 기본적으로 수행해야 하는 것이 열 분해온도가 보여주는 열 안정성 측정이다. 참고로 우리가 많이 사용하는 섬유의 대표격인 폴리에스테르나 나이론은 약 100°C 이하에서 사용할 수 있으며, 케블라 등의 아라미드섬유는 그 보다 훨씬 높은 약 200°C까지도 충분히 사용할 수 있으므로 폴리에스테르나 나이론 보다도 상품 가치 및 응용성이 높은 섬유로 인정 받고 있다(Osswald and Townley, 1998).

Fig. 1에 거미줄과 비교되는 아라미드 섬유 및 폴리에스테르의 열 안정성을 보여주는 TGA 그림을 함께 보였다. 아라미드와 폴리에스테르의 경우에는 350°C까지 아무런 변화 없이 일정하였지만 그 이상에서 서서히 열에 의한 분해가 일어나기 시작함을 볼 수 있었다. 그러나 두 가지 종류의 거미줄의 경우에는 약 100°C까지 가열하였을 경우에는 이미 분해에 따른 무게의 감소가 관찰되었다. 이 결과로 미루어 상당량의 수분이 거미줄에 포함되어 있음을 알 수 있었고 결국 거미줄은 수분에 의해 상당한 영향을 받게 됨을 알게 되었다(Tillinghast and Townley, 1987).

$T_D^5$ 는 5%의 무게 감량 시 분해온도를 의미하는데, 두 종류의 거미로부터 채취한 A와 B의 시료 모두 약 110 및 113°C에서 각각 5%의 분해를 보였다. 이 결과로부터 거미줄의 종류와 무관하게 일정한 결과를 얻을 수 있었다. 예상대로 아라미드는 555°C의 매우 높은 열 안정성을 보여 주었으며, 폴리에스테르 역시 아라미드보다는 나쁘지만 거미줄보다는 높은 400°C에서 분해되는 양호한 열 안정성을 보였다. 이 결과로부터 천연섬유인 거미줄은 비교된 두 가지 합성섬유에 비해 현저히 떨어지는 열 안정

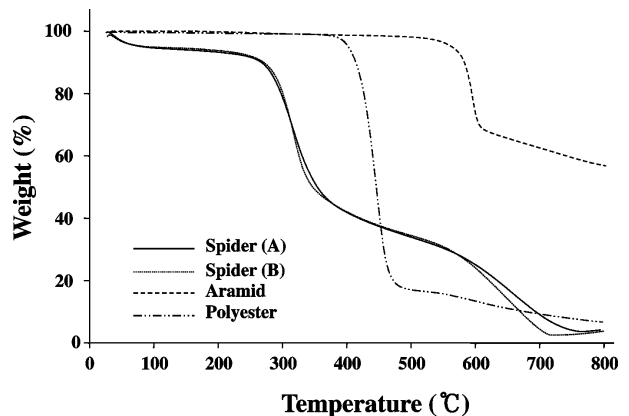


Fig. 1. Thermogravimetric analyses of spider silks, aramid fiber, and polyester fiber. A: Spider silk from *Nephila clavata*, B: Spider silk from *Bassaniana decorata*.

성을 보였다. Fig. 1의 결과를 정리하여 그 결과를 Table 1에 보였다.

온도 증가에 따라 가장 많이 분해되는  $T_D^{\max}$ 는  $T_D^5$ 의 경향성과 비슷하게 아라미드가 가장 높은 587°C이었고 그 다음이 443°C인 폴리에스테르, 마지막으로 약 315-317°C인 거미줄 순이었다. 600°C까지 가열 후의 잔류량을 측정한 결과는 아라미드가 69%이었고 거미줄은 약 22-24%의 잔류량이 있는 반면에 폴리에스테르의 잔류량은 15%가 존재하였다. 800°C까지 가열 후의 측정된 잔류량은 역시 아라미드가 가장 높은 값을 보였으나, 폴리에스테르가 오차 범위에서 거미줄 보다 약간 더 높았다.

잔류량의 결과로부터 아라미드 섬유는 내열성이 높은 벤젠 고리 구조 및 분자 사슬간에 이차 결합인 수소 결합을 하고 있어 높은 값을 보여주지만 상대적으로 폴리에스테르의 경우에는 그렇지 못하기 때문으로 생각된다. 거미줄의 경우에는 이미 설명하였듯이 견고한 막대모양의 베타 병풍구조 때문에 600°C에서 가열 후의 잔류량이 비록 아라미드보다는 못하지만 일반적인 합성섬유 보다는 내열성이 우수한 것으로 생각된다.

## 기계적 성질

기계적 성질이라 함은 기계를 이용하여 일정한 힘을 주었을 때 나타나는 현상을 수학적으로 계산하여 구하는 재료의 성질을 말한다. 재료의 특성을 말할 때 흔히 기본

적인 성질로 인장 강도를 말하는데 이것은 잡아 당겼을 때(인장) 주어진 힘을 재료의 단면적의 비로 나눈 값으로써, 이 값이 크면 파괴되지 않고 힘을 이겨내는 성질이 좋다고 한다. 또한 탄성률(모듈러스)이란 외부 힘에 대한 변형의 비로 나타내는 값인데 이 값이 큰 재료일수록 일정하게 가해지는 외부 힘에 대한 변형은 작아진다(Chang and Jo, 1994; Park *et al.*, 2005).

Table 2에 측정한 각 시료의 기계적 성질을 보였다. 두 가지 거미줄의 인장 강도는 각각 1,443과 1,471 MPa로 서로 거의 일정하였고, 아라미드섬유의 경우에는 2,040 MPa의 매우 높은 값을 보여주었다. 그러나 일반 의복용인 폴리에스테르섬유는 72 MPa의 매우 낮은 인장 강도 값을 보였다. 탄성률의 경우도 마찬가지로 아라미드가 가장 높은 값을 보여주었고(65.2 GPa), 그 다음이 거미줄(31.3과 33.9 GPa) 이었고 마지막으로 폴리에스테르(3.5 GPa) 순이었다. 이 결과에 의하면, 이미 방탄섬유 등의 특수 용도로 사용되는 아라미드도 대단히 높은 물성을 가지지만 우리가 흔하게 주변에서 관찰하여 채취가 가능한 거미줄의 경우에도 비록 아라미드에는 미치지 못하지만 대단히 높은 값의 기계적 성질을 보여주고 있으며 개발 분야에 따른 다양한 응용성도 기대할 수 있다.

잡아당겼을 때 끊어지는 인장 신도(elongation at break)의 경우에는 거미줄의 경우에 12%를 나타내었고 아라미드는 4%, 폴리에스테르는 50%를 각각 나타내었다. 결국 거미줄이 나타내는 최종 강도와 탄성률의 경우에는 이미

**Table 1.** Thermal stabilities of spider fiber, aramid, and polyester fibers

Fiber	$T_D^5$ <sup>a</sup> °C	$T_D^{\max}$ <sup>b</sup> °C	$w_{tr}^{600}$ <sup>c</sup> °C	$w_{tr}^{800}$ <sup>d</sup> °C
Spider (A) <sup>e</sup>	110	317	22	4
Spider (B) <sup>f</sup>	113	315	24	5
Aramid	555	587	69	56
Polyester	400	443	15	7

<sup>a</sup> 5 weight % reduction onset temperature. <sup>b</sup> Maximum weight reduction onset temperature. <sup>c</sup> Weight % of residue at 600°C.

<sup>d</sup> Weight % of residue at 800°C. <sup>e</sup> Spider silk from *Nephila clavata*. <sup>f</sup> Spider silk from *Bassaniana decorata*.

**Table 2.** Mechanical properties of spider fiber, aramid, and polyester fibers

Fiber	Ult. Str. <sup>a</sup> (MPa)	Ini. Mod. <sup>b</sup> (GPa)	E. B. <sup>c</sup>
Spider (A) <sup>d</sup>	1443	31.3	12
Spider (B) <sup>e</sup>	1471	33.9	12
Aramid	2040	65.2	4
Polyester	72	3.5	50

<sup>a</sup> Ultimate tensile strength. <sup>b</sup> Initial tensile modulus. <sup>c</sup> Elongation at break. <sup>d</sup> Spider silk from *Nephila clavata*.

<sup>e</sup> Spider silk from *Bassaniana decorata*.

Fig. 1에서 보여 주었듯이 베타 형태의 막대모양의 끈은 병풍구조가 기여를 하였지만, 거미줄을 잡아당길 때 늘어나는 신도에서는 알파형의 코일형 사슬이 외부 힘에 대해 부드럽게 늘어나면서 질긴 성질을 보이다가 외부의 힘이 제거되었을 때에는 신속하게 다시 원래대로 돌아가게 되어 12% 정도의 적당한 신도 값을 보이게 된다.

### 열처리에 따른 열 안정성 변화

Fig. 1의 결과로부터 거미줄은 상온에서 다량의 수분을 포함하고 있음을 알게 되었다. 이에 따라 온도 증가에 따른 수분 감소 관계를 자세히 알기 위해 거미줄에 대해 열 중량 분석을 시도하였다. Fig. 2에 무당거미로부터 얻은 순수한 거미줄이 가열됨에 따른 감량 곡선을 보여주었다. 100°C까지 가열할 때 약 3.4%의 무게 감량이 일어나는데 이는 가열에 따른 수분 제거의 결과이다. 결국 거미줄은 일정 양의 수분을 함유하고 있기 때문에 수분을 제거함에 따라 물성이 크게 변한다는 사실을 알게 되었다. 따라서 거미줄에 포함된 수분의 함유량에 따른 열적 성질을 측정하기 위해 일정한 온도에서 일정 시간 열처리 전·

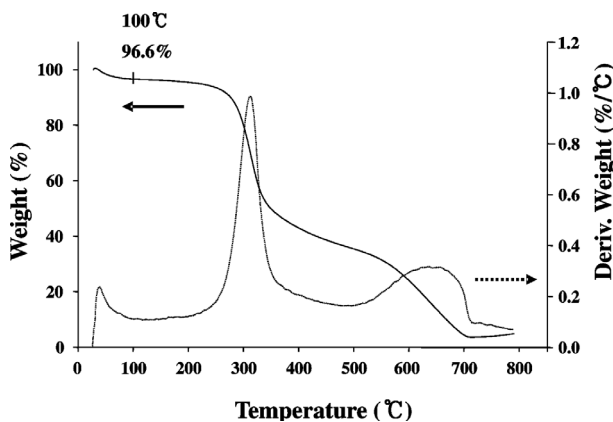


Fig. 2. Thermogravimetric analyses of *Nephila clavata* silk.

후의 변화된 열 안정성을 조사하여 그 결과를 서로 비교하였다.

Table 3에 100°C에서 시간 별로 열처리하였을 때 얻은 열 안정성에 대한 결과를 보였다. 열처리하기 전의  $T_D^5$ 는 110°C이었지만 겨우 30분만 열처리하여도 167°C가 증가된 277°C를 보였다. 열처리 시간을 1시간으로 연장하여도 별 차이가 없었지만 1.5시간 후에는 280°C로 증가하여 열처리하지 않은 순수한 거미줄에 비해 무려 170°C의  $T_D^5$ 에 대한 열 안정성이 증가함을 보였다. 이 결과로부터 거미줄에 포함된 수분이 열 안정성 변화에 상당한 역할을 한다는 사실을 확인하였다. 최대 분해온도인  $T_D^{\max}$  또한 1.5시간의 열처리 후에 최대값인 324°C를 나타내었으며, 600°C와 800°C에서 가열 후의 잔류량 역시 1.5시간 동안의 열처리 값이 오차 범위 내에서 최대값을 나타내었다.

열처리 시간을 0시간에서 1.5시간으로 서서히 증가하였을 때에는  $T_D^5$ ,  $T_D^{\max}$  및 600°C와 800°C 가열시의 잔류량 등은 서서히 증가하여 모든 항목에서 최대값을 보이다가 1.5시간이 지나서 2시간까지 열처리했을 때에는 오히려 모든 결과 값이 감소하였다. 이 결과로 미루어 적당한 온도에서의 열처리는 거미줄의 열 안정성을 최대로 증가시키지만 그 이상의 시간은 열 안정성을 오히려 감소시킨다는 사실을 알았고, 그 적당한 열처리 시간은 바로 1.5시간임을 알았다. Fig. 3에 각 시간 별로 100°C에서 열처리된 무당거미로부터 얻은 시료의 그래프를 보였다. Fig. 3에서는 Fig. 1와는 달리 거미줄의 곡선이 0-100°C에서 감량을 보이지 않고 있다. 이것으로부터 Fig. 3의 결과는 100°C에서 열처리 후에 이미 수분이 제거되었음을 뜻한다.

### 열처리에 따른 기계적 성질의 변화

거미줄의 기계적 성질 중, 특히 강도와 탄성률은 거미줄에 포함된 수분에 직접 관여하는데, 수분을 많이 포함하는 거미줄은 점성이 높고, 탄력성이 있어 최대 약 300%까지

Table 3. Thermal stability of spider silk from *Nephila clavata* with different annealing times

Heat treatment hr	$T_D^5$ <sup>a</sup> °C	$T_D^{\max}$ <sup>b</sup> °C	$w_{tr}^{600}$ <sup>c</sup> °C	$w_{tr}^{800}$ <sup>d</sup> °C
0	110	317	22	4
0.5	277	323	24	3
1	276	322	25	8
1.5	280	324	26	8
2	272	319	22	2

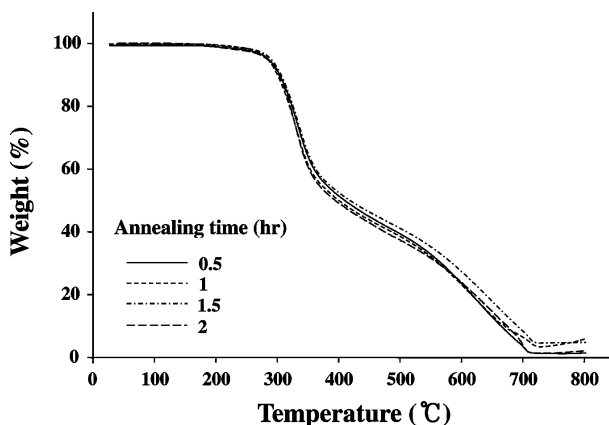
<sup>a</sup> 5 weight % reduction onset temperature. <sup>b</sup> Maximum weight reduction onset temperature. <sup>c</sup> Weight % of residue at 600°C.

<sup>d</sup> Weight % of residue at 800°C.

**Table 4.** Mechanical property of spider silk from *Nephila clavata* with different annealing times

Annealing hr	Ult. Str. <sup>a</sup> (MPa)	Ini. Mod. <sup>b</sup> (GPa)	E. B. <sup>c</sup>
0	1443	31.3	12
0.5	1448	32.5	12
1	1457	37.8	13
1.5	1613	40.1	12
2	1581	38.8	12

<sup>a</sup> Ultimate tensile strength. <sup>b</sup> Initial tensile modulus. <sup>c</sup> Elongation at break.

**Fig. 3.** Thermogravimetric analyses of *Nephila clavata* silk with different heat treatment times.

도 늘어나지만, 반대로 기계적인 성질은 떨어진다. 한편 수분이 제거된 경우에는 매우 딱딱한 성질을 띄며, 약 30%만 늘어나도 끊어져 버리지만 기계적인 성질은 오히려 증가하는 것으로 알려져 있다(Lim and Park, 2005).

Table 4에 열처리 전·후의 기계적 성질을 보였다. 열처리를 하지 않은 순수한 거미줄의 경우, 최종 인장 강도와 초기 탄성률은 각각 1,443 MPa과 31.3 GPa이었다. 그러나 100°C에서 1.5시간까지 열처리를 하였을 경우에는 모든 값이 서서히 증가하여 최종 강도의 경우는 약 12% 증가된 1,613 MPa의 값을 보였고, 동시에 초기 탄성률도 28%가 증가된 40.1 GPa을 나타내었다. 이 변화는 이미 열 안정성의 결과에서도 관찰되었듯이, 거미줄에서 수분이 제거되는 과정은 기계적 성질의 변화에도 매우 중요하게 작용함을 알 수 있었다. 그러나 열처리 시간이 1.5시간을 경과하여 2시간이 되었을 때에는 오히려 기계적인 성질이 감소하였다. 즉, 최종 강도는 1,613 MPa에서 1,581 MPa로, 초기 탄성률 값은 40.1 GPa에서 38.8 GPa로 감소하였다. 이 결과는 Table 3에 보인 열 안정성의 결과와 마찬가지로 너무 과도한 열처리 시간은 이미 앞에서 말한대로 거미줄을 너무 경화시켜 오히려 거미줄의 기계적

성질을 저하시킨다는 것을 알았다.

이 연구 결과로부터 거미줄을 일정한 온도에서 열처리를 한다면 아라미드와 같이 특수한 섬유에는 미치지 못하지만 일반 섬유용 폴리에스테르 보다는 우수한 열 안정성 및 기계적 성질의 자연섬유를 얻을 수 있다는 가능성을 보였다.

## Literature Cited

- Bang, Y.H., S.M. Choi, M.K. Mun and J.H. Chang. 2005. Polyester fibers for tire cords based on techniques of nano architecture control. *Polym. Sci. Tech.* 16(2): 212-223.
- Bunning, T. J. 1994. *Silk polymers: material science and biotechnology*, Ame. Chem. Soc. pp. 353-358.
- Chang, J.H. and B.W. Jo. 1994. Processing and properties of thermotropic liquid crystalline polymers. *Polym. Sci. Tech.* 5(3): 254-264.
- Elices, M., J. Perez-Rigueiro, G. Plaza and G.V. Guinea. 2004. Recovery in spider silk fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 92: 3537-3541.
- Kim, J.P. and H.K. Shin. 2005. Spider and spider silk. *Polym. Sci. Tech.* 16(5): 588-598.
- Kim, H.D. and E.Y. Kim. 1996. Chemical Modification of Kevlar -49 Fiber (3) - Characteristics of Grafted Kevlar -49 Fiber Reinforced Composite. *J. Korean Fiber Soc.* 33(8): 729-735.
- Lim, J. and W.H. Park. 2005. Fabrication and applications of silk fibroin nanofibers. *Polym. Sci. Tech.* 16(5): 556-567.
- Osswald, T.A. and G. Menges. 1998. *Materials science of polymers for engineers*. Hanser Publishers. 462-463.
- Park, S.J., S.M. Kang, T.J. Ma, H.Y. Kim and D.R. Lee. 2002. Influence of Chemical Surface Treatment on Mechanical Interfacial Properties of Kevlar Fibers-Reinforced Composites. 39(4): 457-466.
- Park, Y.H., S.K. Chang, D.H. Baek and I.C. Um. 2005. Applications of silk protein blends. *Polym. Sci. Tech.* 16(5): 542-555.
- Perez-Rigueiro, J., M. Elices, J. Llorca and C. Viney. 2001a. Tensile properties of attacus atlas silk submerged in liquid media. *J. Appl. Polym. Sci.* 82: 53-62.
- Perez-Rigueiro, J., M. Elices, J. Llorca and C. Viney. 2001b.

- Tensile properties of argiope trifasciata drag line silk obtained from the spider's web. *J. Appl. Polym. Sci.* 82: 2245-2251.
- Putthararat, J., P. Tapadia, S. Zarkoob, L.D. Miller, R.K. Eby and W.W. Adams. 2004. The color of dragline silk produced in captivity by the spider *Nephila clavipes*. *Polymer*. 45: 1933-1937.
- The Korean Society of Systematic Zoology. 1997. List of Animals in Korea. Acadimy Publishing Co., Ltd. 175-182.
- Tillinghast, E. K. and M. Townley. 1987. Chemistry, physical properties and synthesis of araneidae orb webs, *Ecophysiology of spiders*, Springer Verlag. 201-210.
- Yoon, S.H., S.J. Myung, M. Kang and H.J. Jin. 2005. Silk spinning and processing. *Polym. Sci. Tech.* 16(5): 599-612.
- Zhang, G., T. Yui, T. Shichi and K. Takagi. 2004. The preparation of clay nanosheets-poly(ethylene terephthalate) hybrid materials. *Composite Interfaces*. 11(4): 307-314.

(Received for publication December 16 2008;  
revised February 3 2009; accepted February 5 2009)