



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월12일
(11) 등록번호 10-1927860
(24) 등록일자 2018년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 4/00 (2006.01) D02J 1/22 (2006.01)
D02J 13/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 4/00 (2013.01)
D02J 1/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0080759
(22) 출원일자 2017년06월26일
심사청구일자 2017년06월26일
(56) 선행기술조사문헌
JP2004356127 A*
논문 1*
논문 2*
KR1020140044965 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
강원대학교산학협력단
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)
(72) 발명자
진형준
서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호
조세연
경기도 의왕시 내손로 14, 213동 1002호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 10 항

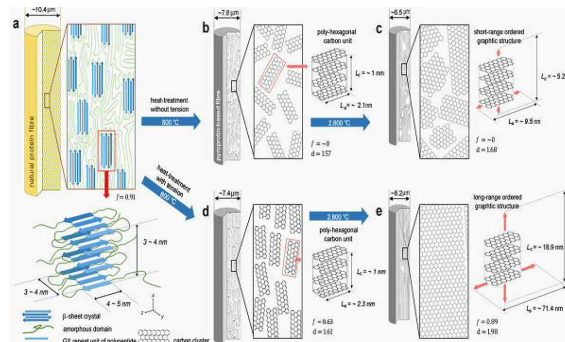
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 배향된 육각 탄소 구조를 가지는 파이로프로테인 섬유 및 그 제조 방법

(57) 요약

실크 단백질 등과 같은 베타 시트 구조를 포함하는 단백질의 우수한 배향성과 구조 규칙성을 유지한 채로 단백질의 열적 전이를 통하여 뛰어난 배향성의 육각 탄소 구조를 지닌 파이로프로테인 섬유를 제조할 수 있다. 얻어진 파이로프로테인 섬유는 높은 강도와 탄성률, 우수한 전기전도도를 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D02J 13/00 (2013.01)

D10B 2211/20 (2013.01)

(72) 발명자

윤영수

강원도 삼척시 청석로 78, 101동 806호

이성호

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711038684

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인연구지원

연구과제명 체내 이식형 웨어러블 디바이스를 위한 전(全)단백질 에너지 저장장치 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

단백질로부터 파이로프로테인 섬유를 제조하는 방법으로서,

단백질을 흑연화 전 1차 열처리하여 sp^2 혼성 공명 구조를 형성하되 1차 열처리 시 열처리와 동시에 축방향으로 연신을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 단백질은 베타 시트 (β -sheet) 구조를 포함하거나 또는 결정화에 의하여 베타 시트(β -sheet) 구조를 형성할 수 있는 단백질이고,

상기 파이로프로테인 섬유는 축방향으로 배향된 육각 탄소 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 방법은 단백질을 250~350℃에서 1차 열처리 하되 축방향 연신을 수행하며 열처리하는 단계; 및

상기 1차 열처리된 단백질을 추가로 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 추가 열처리는 800~2800℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 축방향 연신은 1-3시간 동안 4.8-7.5MPa의 장력을 가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단백질은 GX의 반복 단위 [G는 글리신, X는 알라닌(A), 세린(S), 또는 테로닌(Threonine)(Y)]를 포함하는 단백질인 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 단백질은 글리신(G)과 알라닌(A)을 포함하는 것으로서, GA의 반복 단위를 포함하는 단백질인 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 단백질은 실크 단백질인 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법.

청구항 8

제 3 항에 있어서,

상기 파이로프로테인 섬유는 추가 열처리 온도가 증가함에 따라 우선배향도가 증가하는 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법.

청구항 9

제 3 항에 있어서,

상기 파이로프로테인 섬유는 추가 열처리 온도가 증가할수록 탄소 결정의 면간 간격이 줄어들고 결정면의 크기가 증가하는 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법.

청구항 10

제 3 항에 있어서,

상기 파이로프로테인 섬유는 추가 열처리 후 0.3662 - 0.3446 nm 의 층간 간격(d_{002})을 가지는 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법.

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 배향된 육각 탄소 구조를 가지는 파이로프로테인 섬유 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자연계에 존재하는 가장 풍부한 천연자원 중 하나인 단백질은 아미노산들이 펩타이드 결합을 통하여 연결된 거대분자체로 아미노산의 서열에 의하여 그 구조와 특성들이 결정된다.

[0003] 누에나 거미 등과 같은 절지동물들에 의하여 생산되는 실크는 글리신과 알라닌을 주요성분으로 가지고 있는 대표적 섬유상의 단백질 물질이다.

[0004] 글리신과 알라닌의 높은 함량으로 인하여 실크 단백질은 poly-(Gly-Ala)와 poly-Ala와 같은 특정 서열들을 반복적으로 지니고 있으며, 이러한 반복 서열들은 분자간 수소결합을 통하여 베타시트 구조를 형성하게 된다. 또한, 수소나 메틸기 같은 글리신과 알라닌의 짧은 곁가지 들은 형성된 베타시트 구조의 축방향 정렬을 가능하게 한다.

[0005] 일반적인 단백질 사슬의 경우 회전이 가능하여 다양한 분자 배열구조를 이루며 유연한 성질을 나타내는 반면, 매우 강한 상호간의 분산력으로 형성된 실크 단백질 베타시트 결정 구조는 딱딱하고 강인한 특성을 보여주며 10-28GPa과 0.6-1 GPa에 달하는 높은 탄성률과 강도를 지니고 있는 것으로 알려져 있다.

- [0006] 따라서, 실크 단백질 섬유는 이러한 베타시트 결정들의 함량과 분포에 의하여 결정된다.
- [0007] 특히, 누에로부터 생산되는 실크 섬유의 경우 높은 베타시트 결정 함량(0.3~0.6)과 함께 섬유 축방향으로의 높은 배향성을 보여주며, 결과적으로 15-17 GPa과 ~0.6 GPa에 달하는 우수한 탄성률과 강도를 나타낸다.
- [0008] 또 다른 흥미로운 현상으로, 누에 실크의 경우 열을 받으면 타서 사라지지 않고 육각형 탄소 구조를 지닌 육각 탄소 구조체(파이로프로테인)로 전환된다.
- [0009] 아직까지 유기 전구체의 흑연화 메커니즘이 완벽하게 밝혀지지 않았지만, 유기체의 주쇄가 열분해되면서 생성되는 불포화 혹은 방향성 구조체들의 배향성 혹은 구조 규칙성이 이후의 탄화과정을 거쳐 흑연구조로 전환됨에 있어 핵심적인 역할을 수행하는 것으로 알려져있다.
- [0010] 그러나, 본 발명자들의 연구 결과에 의하면, 실크 섬유내 베타시트 결정들의 높은 구조 규칙성과 배향성에도 불구하고, 이로부터 형성되는 파이로프로테인 섬유의 경우 전형적인 비흑연화(비결정) 탄소체 구조를 보여주게 된다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Cho, S.Y. et al. Carbonization of a stable β -sheet-rich silk protein into a pseudographitic pyroprotein. Nature Communication 6:7145 doi:10.1038/ncomms8145 (2015).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 구현예들에서는, 일측면에서, 실크 단백질과 같은 베타 시트를 포함하는 단백질로부터 우수한 배향성과 구조 규칙성을 유지한 채로 육각 탄소 구조를 지닌 파이로프로테인 섬유를 제조하는 방법 및 이로부터 제조된 파이로프로테인 섬유를 제공하고자 한다.
- [0013] 본 발명의 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 높은 강도와 탄성률, 우수한 전기전도도를 가지는 파이로프로테인 섬유 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 단백질로부터 파이로프로테인 섬유를 제조하는 방법으로서, 단백질을 흑연화 전 1차 열처리하여 sp^2 혼성 공명 구조를 형성하되 1차 열처리 시 축방향으로 연신을 수행하는 단계를 포함하고, 상기 단백질은 베타 시트(β -sheet) 구조를 포함하거나 또는 결정화에 의하여 베타 시트(β -sheet) 구조를 형성할 수 있는 단백질이고, 상기 파이로프로테인 섬유는 축방향으로 배향된 육각 탄소 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 단백질로부터 얻어진 파이로프로테인 섬유로서, 상기 단백질은 베타 시트(β -sheet) 구조를 포함하거나 또는 결정화에 의하여 베타 시트(β -sheet) 구조를 형성할 수 있는 단백질이고, 상기 파이로프로테인 섬유는 축방향으로 배향된 육각 탄소 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유를 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 구현예들에 의하면, 실크 단백질 등과 같은 베타 시트를 포함하는 단백질로부터 우수한 배향성과 구조 규칙성을 유지한 채로 단백질의 열적 전이를 통하여 축방향을 따라 뛰어난 배향성을 가지는 육각 탄소 구조를 지닌 파이로프로테인 섬유를 얻을 수 있다. 얻어진 파이로프로테인 섬유는 예컨대 ~2.6 과 ~470 GPa 에 달하는 높은 강도와 탄성률, 예컨대 $\sim 4.37 \times 10^3$ S/cm 의 우수한 전기전도도를 지닐 수 있다.
- [0017] 이러한 파이로프로테인 섬유는 그 우수한 기계적, 전기적 특성으로 인하여 전자섬유, 투명전극, 에너지 저장소자, 생체전기재료, 의료용 등을 포함한 제반 분야에서 유용하게 사용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은 본 발명의 예시적인 일 구현예의 거대한 흑연 구조를 지니는 파이로프로테인 섬유의 개략도이다.

구체적으로, 도 1a는 섬유 축방향을 따라 배향된 베타시트들과 이를 둘러싸고 있는 비결정영역들로 구성된 실크 섬유의 미세 구조를 나타낸다. 도 1b는 실크 단백질의 열처리에 의해 구조 규칙성이 사라지며 생성된 육각 탄소 구조를 나타낸다. 도 1c는 2800℃ 열처리에 의하여 생성된 파이로프로테인 섬유의 의사흑연 구조를 나타낸다. 도 1d는 연신 공정을 통하여 배향성을 유지한 채 생성된 육각 탄소 구조를 나타낸다. 도 1e는 2800℃의 열처리를 통하여 거대한 흑연 구조를 지닌 파이로프로테인 섬유를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 열처리 온도에 따른 파이로프로테인 섬유의 엑스선회절분석 결과이다.

구체적으로, 도 2a 및 2b는 WARD 패턴이고, 도 2c 및 2d는 전체 2D 패턴의 1D 반경 인터그레이션 프로파일(1D radial integration profile)이고, 도 2e 및 2f는 동축 연신을 거친 것과 거치지 않은 여러 다른 온도에서 처리된 실크 섬유 샘플들에 대하여, 가우시안 피트를 가지는 반경 집적 피크(002 피크)의 방위 강도 프로파일이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 열처리 온도에 따른 파이로프로테인 섬유의 미세구조 변화를 나타내는 것으로서, 단순 열처리를 통하여 제조된 비교예의 파이로프로테인 섬유의 라만분광분석 결과(도 3a) 및 투과전자현미경 사진들(도 3c), 연신공정 후 열처리를 통하여 제조된 실시예의 파이로프로테인 섬유의 라만분광분석 결과(도 3b) 및 투과전자현미경 사진들(도 3d)를 나타낸다. 투과전자현미경 사진들에서 척도는 10 nm이다.

도 4는 본 발명의 실시예에서 열처리 온도에 따른 파이로프로테인 섬유의 기계적 전기적 특성을 나타내는 것으로서, 연신 공정을 통하여 제조된 파이로프로테인 섬유의 기계적 강도(도 3a) 및 탄성률(도 3b), 0.5 kg을 매달고 있는 실시예(SSF1200) 섬유의 사진(도 3c) 및 온도에 따른 파이로프로테인 섬유의 전기전도도(도 3d)이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에서, 350℃ 열처리를 통하여 제조된 비교예 파이로프로테인 섬유의 광각엑스선회절분석(도 5a) 및 (002)면의 방위각 스캔 결과(도 5b), 350℃에서 7 MPa의 장력을 가하며 연신 공정을 거친 실시예의 파이로프로테인 섬유의 광각엑스선회절분석(도 5c) 및 (002)면의 방위각 스캔 결과(도 5d)이다.

도 6은 본 발명의 실시예에서 엑스선회절분석 결과를 통하여 계산된 최종 열처리 온도에 따른 파이로프로테인 섬유의 탄소 결정 축방향 높이(L_c)(도 6a) 및 층간 간격(d_{002})(도 6b)이다.

도 7은 본 발명의 비교예에서 각각 (a) 800℃, (b) 1,200℃, (c) 1,600℃, (d) 2,000℃, (e) 2,400℃, (f) 2,800℃에서 열처리한 파이로프로테인 섬유의 라만 스펙트라이다.

도 8은 본 발명의 실시예에서 각각 연신 공정 후, (a) 800℃, (b) 1,200℃, (c) 1,600℃, (d) 2,000℃, (e) 2,400℃, (f) 2,800℃에서 최종 열처리한 파이로프로테인 섬유의 라만 스펙트라이다.

도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에서, 라만분광분석을 통하여 계산된 단순 열처리 공정을 통한 비교예의 파이로프로테인 섬유(검정색 표시)와 연신 공정 후 열처리를 통하여 제조된 실시예의 파이로프로테인 섬유(빨강색 표시)의 탄소 결정면의 온도 의존성을 나타내는 그래프이다..

도 10은 본 발명의 실시예에서 연신공정을 통하여 2800℃에서 제조된 파이로프로테인 섬유의 투과전자현미경 사진들(도 10의 a, b)과 흑연의 결정 단위 구조(도 10c), 2800℃에서 제조된 파이로프로테인 섬유의 층간 간격(도 10d)과 육각 고리 구조(도 10e)를 나타내는 사진이다.

도 11은 본 발명의 실시예에서 최종 열처리 온도에 따른 파이로프로테인 섬유의 원소분석 결과이다.

도 12는 본 발명의 실시예에서 광전자분광분석을 통한 열처리 온도에 따른 파이로프로테인 섬유의 탄소, 산소, 그리고 질소의 함량 변화 분석 결과이다.

도 13은 본 발명의 실시예에서 열처리 온도에 따른 파이로프로테인 섬유의 탄소 1s와 질소 1s 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

용어 정의

[0020]

본 명세서에서 파이로프로테인이란 베타 시트(β -sheet) 구조를 가지는 단백질로부터 전환된 탄소 구조체로서, 탄소의 기본 구조 단위인 sp^2 혼성 공명 구조 또는 육각 탄소 구조를 가지는 것을 의미한다. 베타 시트 구조를 가지는 단백질은 바람직하게는 베타 시트 구조를 예컨대 30중량% 이상, 또는 40중량% 이상, 또는 50중량% 이상

으로 풍부하게 포함하는 것일 수 있다. 이러한 단백질로는 예컨대 실크 단백질 등을 사용할 수 있다.

- [0021] 본 명세서에서 배향성이란 연신된 시료 섬유에 연신 방향에 대한 고분자 사슬 혹은 탄소 구조의 방향성을 의미한다.
- [0022] 본 명세서에서 구조 규칙성이란 같은 구조가 반복적으로 나타나는 것을 의미한다.
- [0023] 본 명세서에서 흑연 구조란 탄소 원자가 주변의 다른 3개의 탄소 원자와 120° 로 공유결합을 하여 평면에 정육각형으로 이루어진 벌집 같은 그물 구조를 형성하고 이러한 각 층이 서로 맞물린 형태로 쌓인 층상 구조를 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 거대 흑연 구조란 평균 결정면 크기(La)가 10nm 이상의 육각 평면 구조가 탄소 결정 두께(Lc) 5 nm 이상 쌓인 구조를 의미한다.
- [0025] 본 명세서에서 결정화란 베타 시트를 가지는 탄소 전구체 또는 단백질을 용매에 용해하여 무정형 구조로 만든 후 이를 다시 베타 시트를 포함하는 결정 구조로 만드는 것을 의미한다.
- [0026] 예시적인 구현예들의 설명
- [0027] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들을 상세히 설명한다.
- [0028] 천연 섬유 물질인 실크는 단단한 결정 구조인 베타시트가 비결정 영역내에 높은 배향성과 구조 규칙성으로 분산되어있는 미세구조를 통하여 우수한 강도도 신도를 동시에 지니고 있다.
- [0029] 본 발명자들은 실크 단백질 등과 같은 베타 시트 구조를 포함하는 단백질의 우수한 배향성과 구조 규칙성을 유지한 채로 단백질의 열적 전이를 통하여 뛰어난 배향성의 육각 탄소 구조를 지닌 파이로프로테인 섬유를 제조하였다. 즉, 섬유 축방향으로 장력과 동시에 열을 가하여 제조한 파이로프로테인 섬유는 탄소 결정들이 섬유 축방향을 따라 높은 우선배향도를 보여주었으며 2800℃까지의 열처리를 통하여 거대한 흑연 구조를 지니고 있음을 확인하였다.
- [0030] 실크 단백질이 탄화과정에서 메조페이즈를 지니지 않는 전형적인 비흑연화 전구체의 특성이 관찰됨에도 불구하고 이러한 흑연 구조를 지닐 수 있는 것은, 베타시트 결정으로부터 형성된 육각 탄소 구조들이 탄화 과정중의 연신 공정을 통하여 실크 본연의 배향성과 구조 규칙성을 지닌 탄소구조로 전환 되었기 때문으로 생각할 수 있다.
- [0031] 얻어진 파이로프로테인 섬유는 높은 강도와 탄성률, 우수한 전기 전도도를 나타낼 수 있다. 예컨대, ~2.6 과 ~470 GPa 에 달하는 높은 강도와 탄성률, 예컨대 4.37×10^3 S/cm 의 우수한 전기전도도를 나타낼 수 있다.
- [0032] 비제한적인 예시에서, 파이로프로테인 섬유는 0.79 ± 0.15 내지 2.57 ± 0.27 GPa의 강도, 77.08 ± 13.55 내지 472.22 ± 28.05 GPa의 탄성률, $8.83 \times 10^2 - 4.37 \times 10^3$ S/cm의 전기전도도를 나타낼 수 있다.
- [0033] 따라서, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 단백질로부터 파이로프로테인 섬유를 제조하는 방법으로서, 단백질을 흑연화 전 1차 열처리하여 sp^2 혼성 공명 구조를 형성하되 1차 열처리 시 축방향으로 연신을 수행하는 단계를 포함하고, 상기 단백질은 베타 시트 (β-sheet) 구조를 포함하거나 또는 결정화에 의하여 베타 시트(β-sheet) 구조를 형성할 수 있는 단백질이고, 상기 파이로프로테인 섬유는 축방향으로 배향된 육각 탄소 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 파이로프로테인 섬유 제조 방법을 제공한다.
- [0034] 예시적인 일 구현예에서, 상기 방법은 단백질을 250~350℃에서 1차 열처리 하되 축방향 연신을 수행하며 열처리하는 단계; 및 상기 1차 열처리된 단백질을 추가로 열처리 예컨대, 800~2800℃로 열처리하는 단계를 더 포함한다.
- [0035] 이와 같이 1차 열처리 시 축방향 연신을 수행함으로써, 섬유 축방향으로 장력과 동시에 열을 가하여 탄소 결정들이 섬유 축방향을 따라 배향성과 구조 규칙성을 지니고 있는 탄소 육각 구조가 형성된다. 이 후 추가적인 열처리를 통하여 거대한 흑연 구조를 얻을 수 있다. 특히 1600℃ 이후의 흑연화 열처리 온도에서, 1차 열처리 시 연신을 하지 않는 경우와 대비하여 1차 열처리 시 연신을 수행한 경우, 탄소 미세구조가 완전히 다르게 성장하게 된다.
- [0036] 예시적인 일 구현예에서, 상기 축방향 연신은 예컨대, 1-3시간 동안 4.8-7.5MPa 의 장력을 가하여 수행할 수 있다.

- [0037] 예시적인 구현예에서, 상기 방법은 베타 시트 구조를 포함하는 단백질을 용액화되 단백질의 베타 시트 구조를 무정형 구조로 바꾸는 용액화 단계; 용액화된 단백질을 이용하여 예컨대 1차원, 2차원, 또는 3차원의 형태를 가지도록 성형하는 단계; 및 상기 성형 중 또는 성형 후 단백질의 무정형 구조를 결정화하여 베타 시트 구조를 가지도록 하는 결정화 처리 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 이때, 상기 용액화 단계에서 상기 단백질의 2차 구조를 무정형 구조로 바꾸는 화학적 처리를 수행할 수 있다.
- [0039] 비제한적인 예시에서, 상기 화학적 처리는 예컨대 브롬화리튬, 티오시안화리튬 또는 염화칼슘 등의 염 용액에 단백질을 용해한 후 탈염하는 것일 수 있다.
- [0040] 예시적인 구현예에서, 상기 결정화 처리는 예컨대 가열을 하거나, 압력을 가하는 것과 같이 에너지를 가하거나, 또는 pH 7미만의 산성 물질로 처리하거나, 또는 탈수 효과를 가진 용매, 예컨대 메탄올이나 글리세롤, 프로판올, 아세톤 등과 같은 친수성 극성 용매를 이용할 수 있다.
- [0041] 비제한적인 예시에서, 특히 메탄올을 사용하는 것이 결정화 후 베타 시트의 함량이 높다는 점에서 바람직하다.
- [0042] 비제한적인 예시에서, 결정화 처리는 실크 단백질 용액에 실리카를 넣고 실크 단백질이 실리카 표면의 하이드록시기들과 수소결합을 통해 베타 시트 구조를 형성하도록 결정화 처리하는 것일 수 있다.
- [0043] 전술한 바와 같이, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따라 얻어진 파이로프로테인 섬유는, 축방향으로 배향된 육각 탄소 구조를 지닌다.
- [0044] 즉, 1차 열처리에서의 섬유 축방향 연신 공정이 육각 탄소구조의 배향성과 구조 규칙성에 영향을 주었고, 이후의 열처리를 통하여 발달된 탄소구조가 형성될 수 있다.
- [0045] 예시적인 일 구현예에서, 상기 파이로프로테인 섬유는 추가 열처리 온도가 증가함에 따라 우선배향도가 증가한다.
- [0046] 예시적인 일 구현예에서, 상기 파이로프로테인 섬유는 추가 열처리 온도가 증가할수록 탄소 결정의 면간 간격이 점점 줄어들고 결정면의 크기가 증가한다.
- [0047] 예시적인 일 구현예에서, 예컨대 2,800℃까지 추가 열처리를 거치게 되면, 거대 흑연 구조 예컨대 0.3662 내지 0.3446 nm의 층간 간격(d_{002})을 지닌 거대한 흑연 구조가 형성될 수 있다. 예시적인 일 구현예에서, 상기 단백질은 GX의 반복 단위 [G는 글리신, X는 알라닌(A), 세린(S), 또는 테로닌(Threonine)(Y)]를 포함하는 단백질일 수 있다. 특히 상기 단백질은 글리신(G)과 알라닌(A)을 주성분으로서 포함하는 것으로서, GA의 반복 단위를 포함하는 단백질일 수 있다. 이러한 단백질은 예컨대 실크 단백질일 수 있고, 보다 구체적으로 누에 실크 또는 무당 거미 실크 단백질일 수 있다.
- [0048] 관련하여, 천연 누에 고치 섬유는 두 가닥의 실크 피브로인과 이를 감싸고 있는 세리신으로 구성된다. 세리신은 알칼리 수용액을 이용하여 제거할 수 있으며, 이를 통해 얻어진 실크 피브로인 섬유들은 대략 10 μ m의 직경을 지니고 있다.
- [0049] 실크 피브로인은 light chain, heavy chain, 그리고 P25의 3가지 성분이 6:6:1의 비율로 구성되어 있다. light chain, heavy chain, 그리고 P25의 분자량은 각각 대략 25 kDa, 26 kDa, 그리고 390 kDa 이다.
- [0050] heavy chain은 글리신(G)과 알라닌(A) 그리고 세린(S)을 주요 구성 성분으로 가지고 있으며 (~80%), 이로 인하여 GAGAGS, GAGAGA, GAGS, GAAS 과 같은 특정 반복서열을 지니게 된다.
- [0051] 기본적으로 펩타이드 결합으로 이루어진 단백질 사슬은 회전이 자유로운 구조이나 분자간의 분산력을 통하여 헬릭스, 베타시트와 같은 안정된 결정 구조를 형성 할 수 있다.
- [0052] 실크 단백질의 반복 서열은 인접한 다른 반복 서열들과 수소결합을 통하여 2차원적인 평면구조의 베타시트 구조를 형성하는 것으로 알려져 있다. 그리고 수소와 메틸기 그리고 하이드록실기 같은 짧은 결사슬기는 평면간 분산력을 통한 3차원적 구조의 형성을 가능하게 한다.
- [0053] 실크 단백질의 베타시트 구조는 아미노산 사슬, 수소 결합, 그리고 펩타이드 결합 방향을 각각의 축으로 하는 직각좌표계를 지니고 있으며 기본 격자 단위는 $a = 0.938$ nm, $b = 0.949$ nm, 그리고 $c = 0.698$ nm 이다.
- [0054] 실크 단백질의 비결정 영역은 반복되지 않는 서열들로 구성되며 회전이 자유롭고 물분자들과 수소 결합이 가능한 구조이다. 실크는 이러한 비결정영역과 실크의 베타 시트 결정 구조가 코폴리머형태로 연결된 미세구조를 지

니고 있다.

- [0055] 이러한 실크 단백질은 누에의 싼뽀부 액정형태로 저장되어 있으며 방사과정을 통하여 섬유축방향을 따라 높은 배향도 보이는 베타시트 결정들을 형성하게 된다.
- [0056] 한편, 무당거미는 싼뽀부에 다양한 종류의 단백질을 지니고 있으며 용도에 따라 특성이 다른 실(fiber)을 생산하여 집을 짓는데, 이때 거미집의 기본 골격을 형성하는데 사용되는 거미줄을 드래그라인(dragline)이라 한다. 이 드래그 라인(dragline)은 두 종류의 유사 단백질인 major ampullate spidroin1 (MaSp1)과 major ampullate spidroin2 (MaSp2)로 구성되어 있다. MaSp1과 MaSp2는 80% 이상이 G와 A으로 구성되어 있으며 거미줄과 분석 방법에 따라 200-720 kDa의 분자량을 지닌 것으로 보고되어 있다. MaSp1은 (A)_n, GA, 그리고 GGX [X는 알라닌(A), 세린(S), 테로닌(Threonine)(Y)]의 반복 서열을, MaSp2는 GPGXX/GPGGX, GA 그리고 (A)_n의 반복 서열을 지닌다. 여기서, (A)_n, GA은 베타시트 결정구조를 형성하며 GGX 반복서열은 알파헬릭스 구조를 그리고GPGXX/GPGGX는 베타턴과 같은 엘라스틱한 구조를 형성한다.
- [0057] 한편, 예시적인 구현예들에서, 1차 열처리 및 추가 열처리 공정은 연속 공정으로 수행될 수 있다. 즉, 1차 열처리를 위한 가열로와 그 이후의 탄화로 등을 연속적으로 통과시켜 진행할 수 있다.
- [0058] 비제한적인 예시에서, 1차 열처리 공정은 100℃ 이상에서 시작하여 350℃에서 3시간 이상 유지하는 방법을 연속적으로 할 수 있다. 즉, 1차 열처리로를 복수 개의 온도 구간 예컨대 10개 이상의 온도구간으로 나눌 수 있으며 각 구간은 100, 140, 180, 220, 260, 300, 350, 350, 350, 350℃를 유지하며 섬유를 통과 시킬 수 있다. 이때 섬유의 선속을 조절하여 각 온도 구간에서 섬유의 체류 시간을 조절할 수 있다. 1차 열처리로의 분위기는 질소나 알곤 등 불활성 가스 분위기가 필요하다.
- [0059] 비제한적인 예시에서, 추가 열처리로는 저온 탄화로 및 고온 탄화로로 나누어 진행 될 수 있다. 저온 탄화로는 800℃ 이하 질소나 알곤 등 불활성 가스 분위기에서 실시될 수 있다. 저온 탄화로도 적어도 4구간 이상으로 나누어 400, 500, 600, 800℃ 온도구간을 설정하고 안정화 섬유를 통과시켜 저온 탄화를 실시할 수 있다. 체류시간 역시 선속을 조절하여 조절할 수 있고 일반적으로 각 구간당 1-10분 정도 체류시킬 수 있다.
- [0060] 비제한적인 예시에서, 저온 탄화로를 지난 탄화 섬유는 고온 탄화로로 들어가 최종적으로 탄소 섬유가 제조될 수 있다. 알루미늄으로 만들어진 고온 탄화로는 최종 온도가 1600℃까지 가능하며 저온 탄화와 같이 4구간으로 나누어 1000, 1200, 1400, 1600℃ 온도구간을 설정하여 탄소섬유를 제조할 수 있다.
- [0061] 비제한적인 예시에서, 고온 탄화로도 질소나 알곤 등 불활성 가스 분위기에서 실시되며 체류시간 역시 선속을 변화시켜 조절할 수 있다. 일반적으로 각 구간당 1-10분 정도 체류시킬 수 있다.
- [0062] 한편, 비제한적인 예시에서, 탄화 이상 흑연화를 위해서 그라파이트로 만든 열처리로를 사용할 수 있다. 다른 열처리와 같이 흑연화도 4 구간 이상의 온도구간으로 나누어 실시할 수 있다. 예를 들어 2800℃를 최종온도로 하여 흑연화를 실시할 경우 2000, 2400, 2600, 2800℃로 온도 구간을 정하여 흑연화를 실시 할 수 있다. 흑연화는 알콘이나 헬륨가스 분위기에서 실시한다. 체류시간 역시 선속을 변화시켜 조절하며 일반적으로 각 구간당 1-10분 정도 체류시킬 수 있다.
- [0063] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 구체적인 실시예를 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것이임이 이해될 것이다.
- [0064] **[실험 방법]**
- [0065] **재료**
- [0066] 대한민국의 울진 농원에서 구입한 누에고치를 100℃의 0.02 몰 탄산나트륨(Na₂CO₃, 99%, OCI Co) 수용액에서 25분 동안 가열하여 실크 단백질을 감싸고 있는 세리신(sericin)과 기타 불순물들을 제거하고 증류수를 이용하여 여러 차례 세척하였다.
- [0067] 참고로, 실크 섬유는 실크 피브로인과 세리신이라는 두 가지 성분으로 구성되어 있으며 실크 단백질은 섬유 내부에 있는 두가닥의 섬유상인 실크 피브로인이다. 순수한 실크 피브로인을 얻기 위해서 외부의 세리신과 기타 이물질들을 제거해야 한다(정련 공정). 세리신의 경우 알칼리 용액에 쉽게 용해되기 때문에 저가의 알칼리 용액을 제조하기 위하여 탄산 나트륨을 사용하였다.

- [0068] 상온에서 3일간 건조 후, 얻어진 섬유상의 물질을 실험에 사용하였다.
- [0069] **축방향 연신을 병행한 열처리**
- [0070] 약 ~ 350 가닥의 실크 섬유 다발에 20 g의 흑연 구체를 매달아 ~ 7 MPa의 일정한 응력을 가한 상태에서 150℃까지 1시간 동안 가열 하여 흡착된 수분을 제거했다. 아르곤 가스 분위기(최소 순도 99.999% 이상, 기체 유속 100 cm³ min⁻¹)에서 350℃에서 3시간 동안 가열시켜주었다(1차 열처리). 실시예들의 경우 350℃에서 3시간 동안 가열 동안 7MPa의 장력을 가하여 연신하였다.
- [0071] 이후 특정 온도 (800, 1200, 1600, 2000, 2400, 2800℃)까지 5℃ min⁻¹의 승온 속도로 열처리를 진행하였다. 1600℃까지는 알루미늄 가열로 (ThermVac, Korea)에서 진행을 하였고, 2000℃ 이상의 탄화는 흑연 가열로에서 진행했다. 해당 온도에 도달 후 1 시간의 등온 열처리 과정을 거친 후 같은 아르곤 유속 하에 상온까지 냉각하였다.
- [0072] 에너지 분산 X선 분광검출기를 장착한 투과전자현미경(JEM2100F, JEOL, Japan)을 사용하여 파이로프로테인의 미세구조를 관찰하였다. 시료 제조를 위하여 열처리한 파이로프로테인 섬유를 분말 형태로 제조하고 에탄올에 분산시킨 후, 구리 그리드 위에 수 방울 떨어 뜨려 투과전자현미경 시료를 준비하였다.
- [0073] **라만 분광분석**
- [0074] 라만분광분석은 파장이 514.5 nm (2.41 eV)인 레이저를 장착한 라만분광기 (LabRAM HR, Horiba, France)를 이용하여 수행하였다. 흡착 테이프를 이용하여 유리 기판에 시료를 고정시킨 후 대기조건에서 16 mW의 출력으로 800 ~ 3500 cm⁻¹ 범위의 라만 곡선들을 수집했다. 100 배율의 대물렌즈를 이용하여 빛을 조사했고, 그 조사 반경은 ~1 mm정도 되었다. 이 때 자료 수집은 10초에 한번, 3번의 계산을 통해서 이루어졌다.
- [0075] **광각 X선 회절(Wide angle X-ray diffraction; WAXD)**
- [0076] CuKα 방사선 (λ=0.154018 nm) 장치와 Vantec 500 탐지 장치 (Bruker, Germany)가 장착되어 있는 D8 Discover X-ray diffractometer를 이용하여 WAXD 패턴을 촬영하였다. 섬유 다발 시편을 빔과 수직으로 위치시키고 시료와 탐지 장치 간 거리를 8.3 cm를 유지하여 100초 간 X-선을 조사하였다.
- [0077] **우선 배향도(Degree of preferred orientation)**
- [0078] 섬유 축방향으로의 우선배향도(f)는 파이로프로테인 섬유의 (002)면 방위각 스캔을 통하여 얻은 피크의 폭과 강도를 이용하여 다음과 같은 식을 통하여 계산되었다.
- [0079] [수학식 1]
- [0080]
$$f = (180 - Z^\circ) / 180$$
- [0081] Z는 방위각 스캔을 통하여 얻은 피크의 반치폭이다.
- [0082] **X선 광전자 분광 분석(X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS)**
- [0083] 시료 표면의 화학적 조성과 질소 분자의 화학결합 유형을 파악하기 위해 단색광의 Al-Kα 방사선 (hν = 1,486.6eV)이 조사되는 PHI 5700 ESCA (Physical Electronics Inc., USA)를 이용하여 광전자분광분석(XPS)을 수행하였다.
- [0084] **원소 분석(Elemental analysis)**
- [0085] 원소 분석기 (Flash 2000, Thermo Scientific, USA)를 통하여 벌크한 시료의 C, H, N, O 원소의 양을 측정하였다. C, H, N의 양은 산소와 헬륨 기체 조건 하에서 900 ° C에서 720초 동안 분석했다. 산소는 헬륨 기체 조건 하에서 1,060 ° C에서 500초 동안 분석하였다.
- [0086] **기계적 물성**
- [0087] 단섬유용 재료만능시험기 (FAVIMAT+, Texttechno, Germany)를 이용하여 5 mm/min의 속도로 처리 전 후 실크 섬유의 기계적 물성을 측정하였다. 게이지 길이는 25 mm 였으며, 각 시료 별 10개의 시편을 준비하여 측정을 진행했다.
- [0088] **전기 전도도 (Electrical conductivity)**

- [0089] 실시예(SSF) 시료의 전기전도도는 일반적으로 사용되는 4개의 단자를 이용하는 방법을 이용하여 측정했다. 실시예(SSF) 시료의 단섬유를 은 페인트 (DuPont 4929N)를 사용하여 지름 0.01 인치의 금 도선에 부착시켰다. 교류 (6220 DC current source; Keithley)를 전원으로 nanovoltmeter (2182 nanovoltmeter; Keithley)를 이용하여 전류-전압 특성을 확인하였다. 실시예(SSF) 시료에 $-1 \sim 1 \mu\text{A}$ 사이의 이중 편향전류를 가해주었다. 각각 단계에서는 $0.01 \mu\text{A}$ 의 전류와 1초의 지연시간을 가졌다. 이렇게 얻어진 전류-전압 곡선의 기울기의 역수로부터 전기전도도를 구했다.
- [0090] **[실험 결과]**
- [0091] 도 1을 참조하면, 누에 실크는 섬유 축방향을 따라 0.9가 넘는 높은 우선배향도를 지닌 베타시트 결정들이 비결정 영역에 분포되어 있는 구조를 지니고 있다(도 1a 참조).
- [0092] 그러나 열을 가하게 되면, 실크 단백질 주쇄들이 파괴되면서 일부는 가스형태로 방출되고 일부는 육각 탄소 구조로의 화학적 전이과정을 거치게 된다. 이러한 과정을 통하여 실크 섬유는 수축하게 된다.
- [0093] 250°C 전까지 약 2% 정도의 낮은 수축율을 보이던 실크 섬유는 특히 $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 구간에서 단백질의 열분해로 인하여 급격히 수축과 무게감소가 발생하면서(이때 섬유 직경방향 수축율은 약 26%, 길이방향 수축율은 약 17%였다), 실크 단백질의 구조 규칙성과 배향성이 사라진 채로 탄소 육각 구조가 형성되며, 이후의 열처리에 의하여 비결정성 탄소 구조로 성장하게 된다 (도 1b 및 1c 참조).
- [0094] 이에 반하여, 도 5에서도 알 수 있듯이, 350°C 에서 3시간 동안 7 MPa의 장력을 가하며 연신 공정을 거친 파이로프로테인 섬유의 경우 배향성과 구조 규칙성을 지니고 있는 탄소 육각 구조가 형성된 것을 확인 할 수 있다 (도 5c 및 5d 참조).
- [0095] 연신공정을 거친 실시예 파이로프로테인 섬유의 최종 열처리 온도에 따라 시료의 이름을 다음과 같이 명명하였다: SSF800 (실시예 1), SSF1200 (실시예 2), SSF1600 (실시예 3), SSF2000 (실시예 4), SSF2400 (실시예 5), SSF2800 (실시예 6)
- [0096] 한편, 비교예로서, 연신 공정 없이 열처리 공정만을 거친 파이로프로테인 섬유들을 준비하고 다음과 같이 명명하였다: SF800 (비교예 1), SF1200 (비교예 2), SF1600 (비교예 3), SF2000 (비교예 4), SF2400 (비교예 5), SF2800 (비교예 6)으로 명명하였다.
- [0097] 광각 X-선 회절 분석 결과를 보면, $2\theta = 24\sim 26^{\circ}$ 부근에서 흑연의 (002) 회절 피크가 모든 실시예와 비교예 시료에서 관찰되었으며, 이는 실크 단백질 분자들이 육각 탄소 구조로 화학적 구조 전이 되었음을 나타낸다(도 2 참조).
- [0098] 실시예(SSF) 및 비교예(SF)의 두 시료 모두 열처리 온도가 증가함에 따라, 탄소 도메인이 성장하면서 보다 날카로운 결정 피크가 고각에서 관찰되었다(도 2a-d 및 도 6 참조).
- [0099] 상술하면, 열처리 온도가 증가함에 따라, (002) 피크의 폭이 줄어들고 보다 높은 각도로 이동하였다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 적층 레이어 수의 증가와 평균 면간 간격의 감소를 나타낸다.
- [0100] XRD 결과로부터 탄소 결정의 결정 두께 (Lc) 및 면간 간격 (d002)를 Scherrer 공식과 Bragg 's 법칙을 사용하여 각각 계산하였다.
- [0101] [수학식 2]
- [0102]
$$L_c = K \lambda / \beta \cos \theta$$
- [0103] [수학식 3]
- [0104]
$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta$$
- [0105] 여기에서 K, λ , β 및 θ 는 형상 계수 (일반적으로 0.9), Cu ($1.54\text{\AA}$)에서 X 선의 파장, 반치폭 및 회절 각이다.
- [0106] 비교예(SF)와 실시예(SSF) 시료의 면간 간격은 HTT의 증가에 따라 일관되게 감소하고 이상적인 흑연의 면간 간격 값에 해당하는 0.3354 nm 에 점차적으로 접근하였다. 열처리 온도에 따른 탄소 결정 두께 (Lc)의 경우 $1,600^{\circ}\text{C}$ 까지 별다른 차이가 나타나지 않았다. 그러나 이후 급속히 성장한 실시예(SSF)에 비하여 비교예(SF) 시료는 전형적인 비흑연화 탄소체의 형태로 발전하였다.

- [0107] 한편, 별다른 방위각 피크가 관찰되지 않는 비교예(SF) 시료들에 비하여(도 2e 참조), 모든 실시예(SSF) 시료에서 흑연구조(002)면 방위각 방향으로 피크가 나타나며, 열처리 온도가 증가함에 따라 0.63에서 0.89로 우선배향도가 증가하는 것을 확인 할 수 있다.
- [0108] 즉, 350℃에서의 섬유 축방향 연신 공정이 육각 탄소구조의 배향성과 구조 규칙성에 영향을 주었고, 이후의 열처리를 통하여 발달된 탄소구조가 형성되었음을 알 수 있다.
- [0109] 라만분광분석과 투과전자주사현미경을 통하여 비교예(SF)와 실시예(SSF) 시료들의 미세구조분석을 보다 자세히 살펴보았다.
- [0110] 800℃ 내지 2,800℃의 온도범위에서 파이로프로테인 섬유의 미세구조는 두 단계의 전이 과정을 통하여 성장되는 것이 라만 결과를 통하여 확인되었다.
- [0111] 1,600℃ 이하에서, 두 시료는 유사한 미세구조를 보여주는데 두 개의 대표적인 탄소 결정 특성 피크인 D (~1350 cm⁻¹)와 G 피크 (~1580cm⁻¹)가 다른 비결정성 탄소 구조 특성 피크들과 겹쳐진 상태로 나타난다.
- [0112] 이 구간에서 비교예(SF)와 실시예(SSF) 시료 모두 온도가 증가함에 따라 I_D/I_G 비가 점차 증가하는데, 이는 온도가 증가함에 따라 남아있던 비탄소 사슬들이 파괴되면서 나타나게 된다.
- [0113] 1600℃ 이후의 열처리 온도에서 비교예(SF)와 실시예(SSF) 시료 모두 탄소 평면의 적층 구조를 나타내는 2,690 cm⁻¹ 부근의 2D 피크를 보여주지만, 두 시료의 탄소 미세구조는 완전히 다르게 성장하는 것이 관찰되었다.
- [0114] 한편, sp² 탄소 결정면의 평균 크기(L_a)는 D와 G 밴드의 라만 강도 비율(I_D/I_G)로부터 계산할 수 있다.
- [0115] L_a> 2 nm의 경우, Tuinstra & Koenig (TK) 방정식을 이용하여 계산 할 수 있다.
- [0116] [수학식 4]
- [0117] $ID/IG = C(\lambda) / L_a$
- [0118] 여기서 C (λ)는 레이저 파장에 따라 달라지는 상수이다(514 nm 레이저의 경우 4.4).
- [0119] L_a <2 nm의 경우, Ferrari & Robertson (FR)식을 이용하여 계산 할 수 있다.
- [0120] [수학식 5]
- [0121] $ID/IG = C'(\lambda) / L_a^2$
- [0122] 여기서 C' (λ)는 레이저 파장에 따라 달라지는 것이고, 다음 식에 의하여 계산된다.
- [0123] [수학식 6]
- [0124] $C'(\lambda) = C_0 + \lambda C_1$ (C₀=-12.6nm, C₁=0.033^{21,22})
- [0125] 이상에서와 같이, 라만의 I_D/I_G 비로 계산된 탄소 결정의 평균 크기(L_a)를 보면, 1,600℃에서 1.75 nm의 평균 L_a 값을 보여주던 비교예(SF)의 경우, 온도에 따라 서서히 증가하여 2,800℃에서 15.14 nm의 값을 나타낸다. 그러나 1,600℃에서 비교예(SF)와 유사한 1.79 nm의 평균 탄소 결정 크기를 지니고 있던 실시예(SSF) 시료는 2,800℃에서 102.67 nm로 크게 증가하게 된다(도 7 내지 9 참조, 아래 표1 참조).

표 1

HTT (℃)	비교예(SF)			실시예(SSF)		
	d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)	L _a (nm)	d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)	L _a (nm)
800	0.3719	0.98	2.01	0.3662	1.01	1.99
1,200	0.3592	1.01	1.96	0.3603	1.12	1.93
1,600	0.3549	1.11	1.75	0.3537	1.16	1.79
2,000	0.3529	1.87	3.81	0.3446	3.32	8.31
2,400	0.3492	2.68	5.43	0.3421	8.69	40.39
2,800	0.3446	4.98	15.14	0.3397	18.98	102.67

- [0127] 투과전자현미경 분석 결과 또한 엑스선회절과 라만분광 분석 결과들과 일치하였다(도 3c 및 3d 참조).
- [0128] 즉, 비교예(SF) 시료의 경우 유기 전구체 물질들에 의하여 얻어지는 전형적인 비정질 탄소 형태의 FE-TEM 이미지들을 보여주고 있다. 무정형 탄소구조의 비교예(SF800)와 달리 비교예(SF1600)은 나노미터 단위의 탄소 결정이 형성 되었음을 확인 할 수 있으나 탄소 결정들의 배향성이나 규칙성은 보여지지 않는다. 이후 2,800℃까지의 열처리를 통하여 탄소 결정들이 점진적으로 확장되나 XRD 및 라만 데이터에서 볼 수 있듯이 수 nm 단위의 적층 구조만 보여주고 있다.
- [0129] 반면, 실시예(SSF800) 시료의 경우, 회절 패턴 내에서 002 및 희미한 10 및 11 면에 해당하는 피크에서 정렬된 탄소층이 확인 되었다. 그리고 온도가 증가할수록 탄소 결정의 면간 간격이 점점 줄어들고 결정면의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 실시예(SSF2400 및 SSF2800)의 경우 탄소의 3차원 구조를 나타내는 004면에 해당하는 피크가 나타났다.
- [0130] 이와 같이, 비교예(SF) 시료의 경우 모든 온도 구간에서 별다른 구조 규칙성이 발견되지 않은 반면, 실시예(SSF) 시료의 경우 상대적으로 낮은 온도인 800℃에서도 섬유 축방향을 따라 배향된 결정 구조를 보여주었다.
- [0131] 그리고 2,800℃가 되면 0.34 nm의 층간 간격(d_{002})을 지닌 거대한 흑연 구조가 형성되는 것이 확인되었다(도 10 참조).
- [0132] 실크 단백질이 탄화거동에서 메조페이즈를 지니지 않는 전형적인 비흑연화 전구체의 특성이 관찰됨에도 불구하고 이처럼 넓은 범위의 흑연 구조를 지닐 수 있는 것은, 베타시트 결정으로부터 형성된 육각 탄소 구조들이 탄화 과정중의 연신 공정을 통하여 실크 본연의 배향성과 구조 규칙성을 지닌 탄소구조로 전환 되었기 때문으로 생각된다.
- [0133] 탄소 구조로의 전환에 따른 실시예(SSF) 시료의 기계적, 전기적 특성 변화를 최종 열처리 온도에 따라 조사하였다(도 4 및 아래 표 2 참조).

표 2

[0134]

시료	연신(%)	인장강도(GPa)	인장 모듈러스 (GPa)	밀도 (g/cm^3)	전기전도도 (S/cm)
실크 원료	15.71 ± 2.46	0.61 ± 0.06	16.22 ± 1.59	1.35	-
실시예 (SSF800)	0.69 ± 0.23	0.79 ± 0.15	77.08 ± 13.55	1.6	-
실시예 (SSF1000)	1.01 ± 0.13	1.49 ± 0.14	129.89 ± 7.89	1.65	-
실시예 (SSF1200)	1.08 ± 0.16	2.48 ± 0.37	244.41 ± 12.27	1.69	8.83×10^2
실시예 (SSF1400)	1.09 ± 0.18	2.57 ± 0.27	248.53 ± 30.75	1.71	9.78×10^2
실시예 (SSF1600)	0.91 ± 0.11	2.35 ± 0.17	255.12 ± 16.25	1.72	1.27×10^3
실시예 (SSF2000)	0.66 ± 0.04	1.94 ± 0.12	310.41 ± 10.51	1.8	1.86×10^3
실시예 (SSF2400)	0.55 ± 0.05	1.89 ± 0.19	377.45 ± 13.46	1.88	2.98×10^3
실시예 (SSF2800)	0.48 ± 0.05	2.02 ± 0.16	472.22 ± 28.05	1.96	4.37×10^3

- [0135] 모든 실시예(SSF) 시료가 선형 탄성 거동을 보여주었으며, 1200℃에서 열처리한 시료의 경우 2.6 ± 0.3 GPa에 달하는 높은 강도를 나타냈다. 그러나 이후의 열처리 온도에서 더 이상 강도는 증가하지 않았다(도 4a 참조).
- [0136] 이는 실크 섬유가 파이프프로테인 섬유로 전환되면서 보다 높은 강도를 발현할 수 있는 탄소 구조로 전환되었고 이를 통하여 1200℃까지 꾸준히 강도가 증가 한 것으로 해석된다.
- [0137] 그러나 1600℃ 이상의 온도에서는 탄소 섬유의 보다 높은 강도를 구현 할 수 있게 해주는 sp³ 탄소 구조가 sp²

구조로 전환되면서 탄소 평면사이의 결합력이 상대적으로 약해지기 때문에 파이로프로테인 섬유의 강도 또한 감소한 것으로 해석된다(도 11 내지 13)

[0138] 더욱 상술하면, 최종 열처리 온도에 따른 파이로프로테인 섬유의 화학적 조성 분석을 위해 원소분석을 수행하였다(아래 표 3 및 4 참조).

[0139] 광전자분광분석 결과와 마찬가지로 열처리 온도가 증가할수록 탄소 함량이 증가하고 산소와 질소 함량이 감소되었다.

[0140] 질소 1s 와 탄소 1s 피크들을 분석한 결과 1200℃까지 증가하던 쿼터너리(Quaternary) 질소와 sp³ 탄소량이 이후의 열처리에 의하여 점점 감소되는 것을 확인 할 수 있으며 이는 열에 의하여 탄소 평면이 확장 되면서 탄소 결정간의 공유결합이 점점 사라지는 때문이다.

표 3

[0141]

HTT (° C)	조성 (전체 질소의 무게%)			
	피리딘 (Pyridinic)	피리돈/피롤 (Pyridonic/pyrroloc)	4차 질소 (Quaternary)	N-옥사이드 (N-oxide)
800	43.45	46.16	2.97	7.42
1000	41.76	42.37	5.05	10.82
1200	27.92	39.83	16.19	16.04
1400	32.19	34.17	14.63	17.01
1600	34.84	30.84	12.76	22.16

표 4

[0142]

HTT (° C)	조성 (전체 탄소의 무게%)				
	탄소(Carbon) sp ²	탄소(Carbon) sp ³	에폭시(Epoxy)/하이드록실(hydroxyl) 그룹(C-O)/C-N	카보닐(Carbonyl) 그룹 (C=O)	$\pi - \pi^*$
800	47.07	18.63	19.39	10.96	3.95
1000	50.01	18.04	18.15	10.67	3.13
1200	55.84	18.17	10.17	8.23	7.59
1400	59.95	16.45	9.23	7.28	7.09
1600	62.18	15.37	8.46	6.75	7.24

[0143] 표 2를 다시 참조하면, 실시예(SSF) 시료의 탄성률은 최종 열처리 온도에 따라 지속적으로 증가하였으며, sp² 구조 발달에 따른 흑연 구조의 성장률과 비례함이 확인되었다. 가장 발달된 흑연 구조를 보여주는 실시예(SSF 2800)의 경우 470 ± 30 GPa에 달하는 높은 탄성률을 보여주었으며 이는 실크 섬유의 30배에 달하는 높은 수치이다(도 4b 참조).

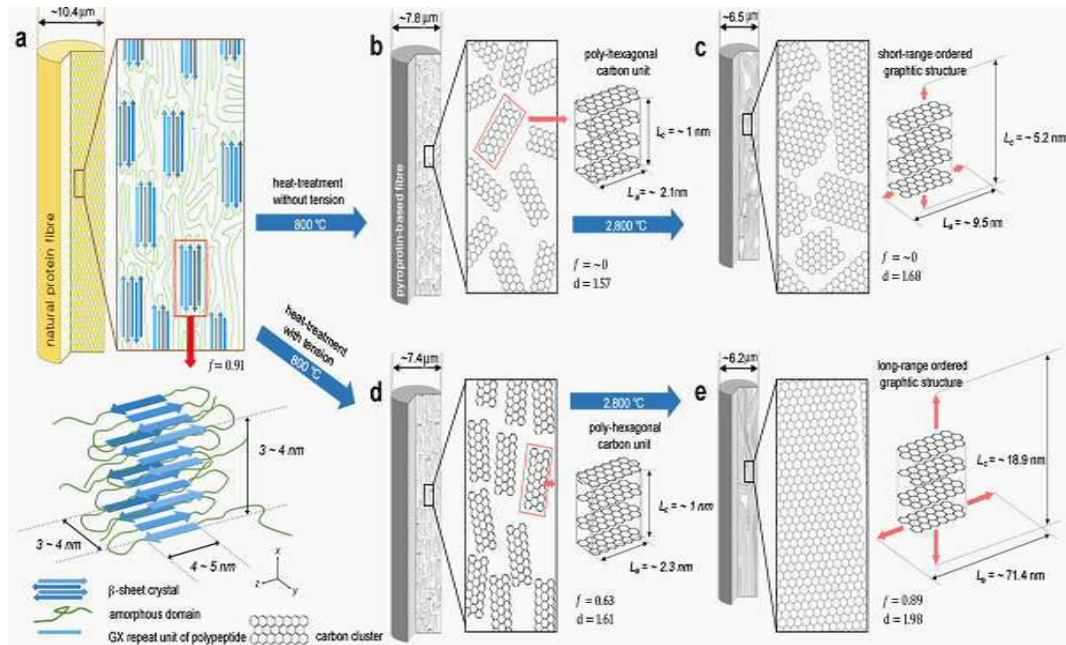
[0144] 도 4d의 전압-전류 곡선을 통하여 확인한 파이로프로테인 섬유의 전기적 특성은 탄성률과 마찬가지로 흑연 구조의 성장과 밀접한 관계를 보였다. 최종 열처리 온도가 증가 할수록 전압-전류 곡선의 기울기가 지속적으로 감소하였으며 이는 탄소 구조의 발달로 인하여 전자가 이동할 수 있는 전도도가 형성되었기 때문이다.

[0145] 비교예(SF) 시료들에 비하여 실시예(SSF) 시료가 월등히 높은 전기 전도도를 보여주는 것을 확인 할 수 있다. 예컨대, 실시예(SSF2800)의 경우 4.37×10^3 S/cm의 높은 전기전도도를 보여준다.

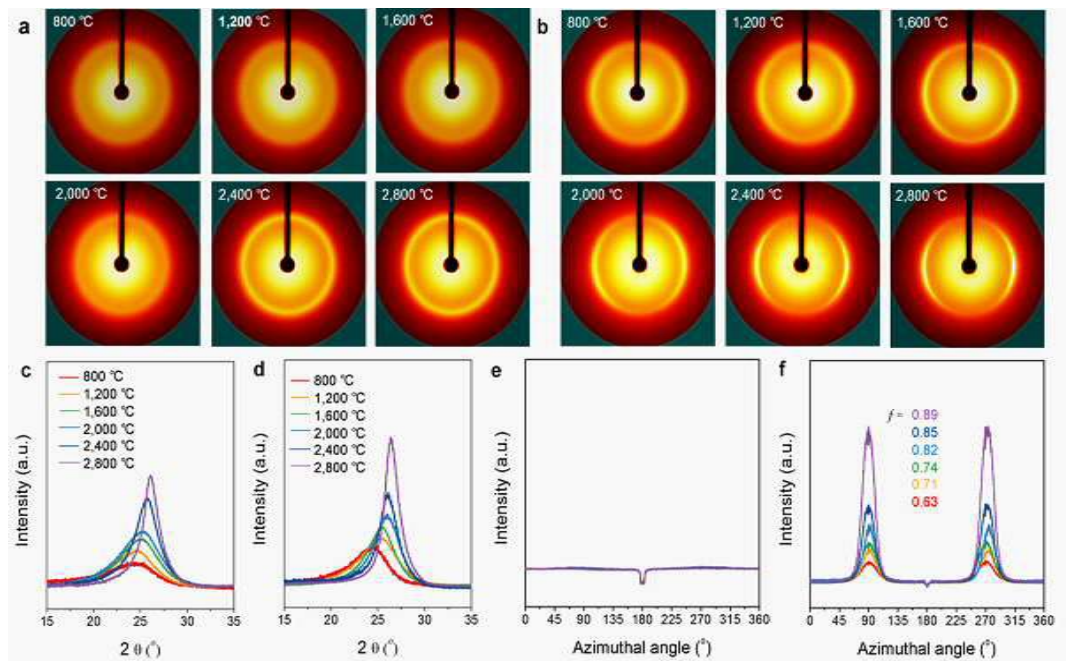
[0146] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 천연 섬유 재료인 실크의 단백질 구조를 연신을 수행한 열처리 공정을 통하여 탄소 구조로 전환시켜 고성능 파이로프로테인 섬유를 제조할 수 있었다. 즉, 열처리와 함께 섬유 축방향으로의 연신 공정을 거치면서 실크의 베타시트 구조는 고유의 배향성과 구조 규칙성을 지닌 체로 육각 탄소 구조로 전환되었으며, 이후의 예컨대 2,800℃에 이르는 고온 열처리 공정을 통하여 거대한 흑연 구조로 발달되도록 할 수 있었다. 아울러, 이를 통하여 우수한 기계적 강도와 전기전도도를 지닌 파이로프로테인 섬유가 제조 되었음을 확인하였다. 예컨대, sp²와 sp³ 구조를 모두 지닌 실시예(SSF1200)의 경우 2.6 GPa에 달하는 높은 기계적 강도를 보여주었으며, 가장 발달된 흑연 구조를 지닌 실시예(SSF2800)는 470 GPa에 달하는 탄성률과 4.37×10^3 S/cm의 전기 전도도를 나타내었다.

도면

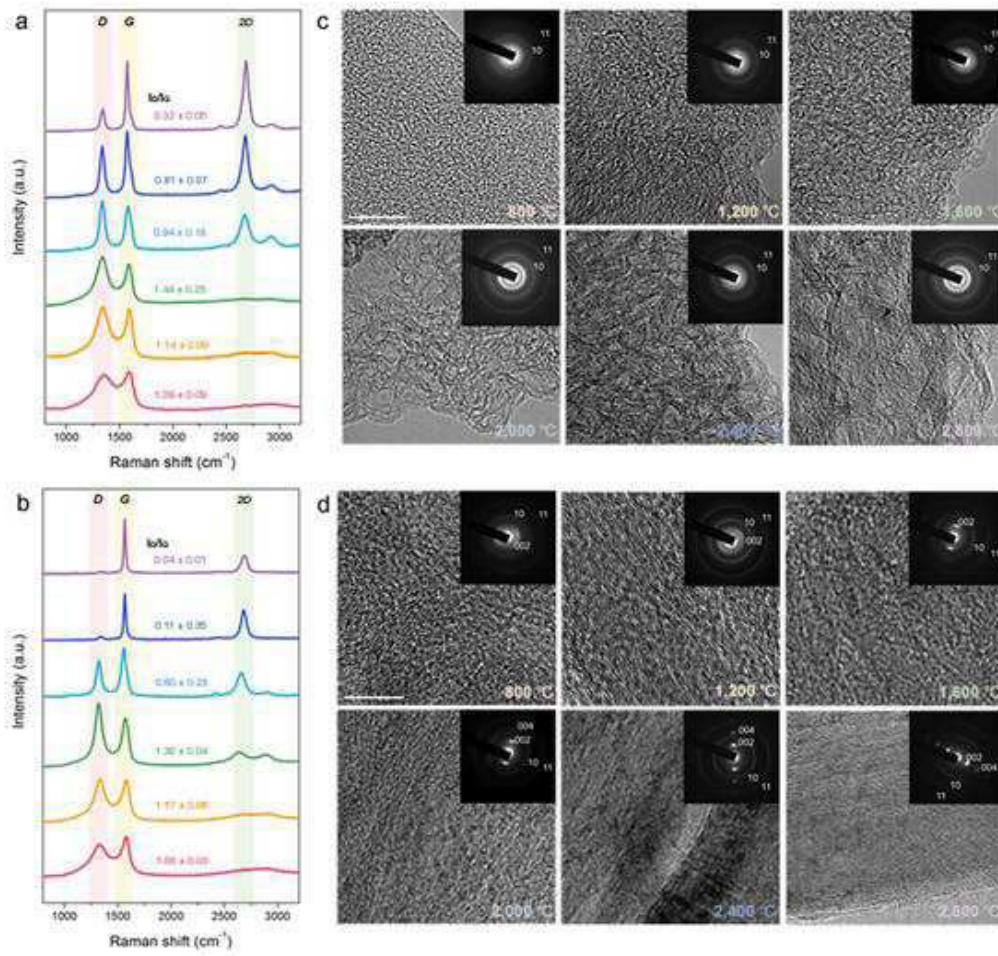
도면1



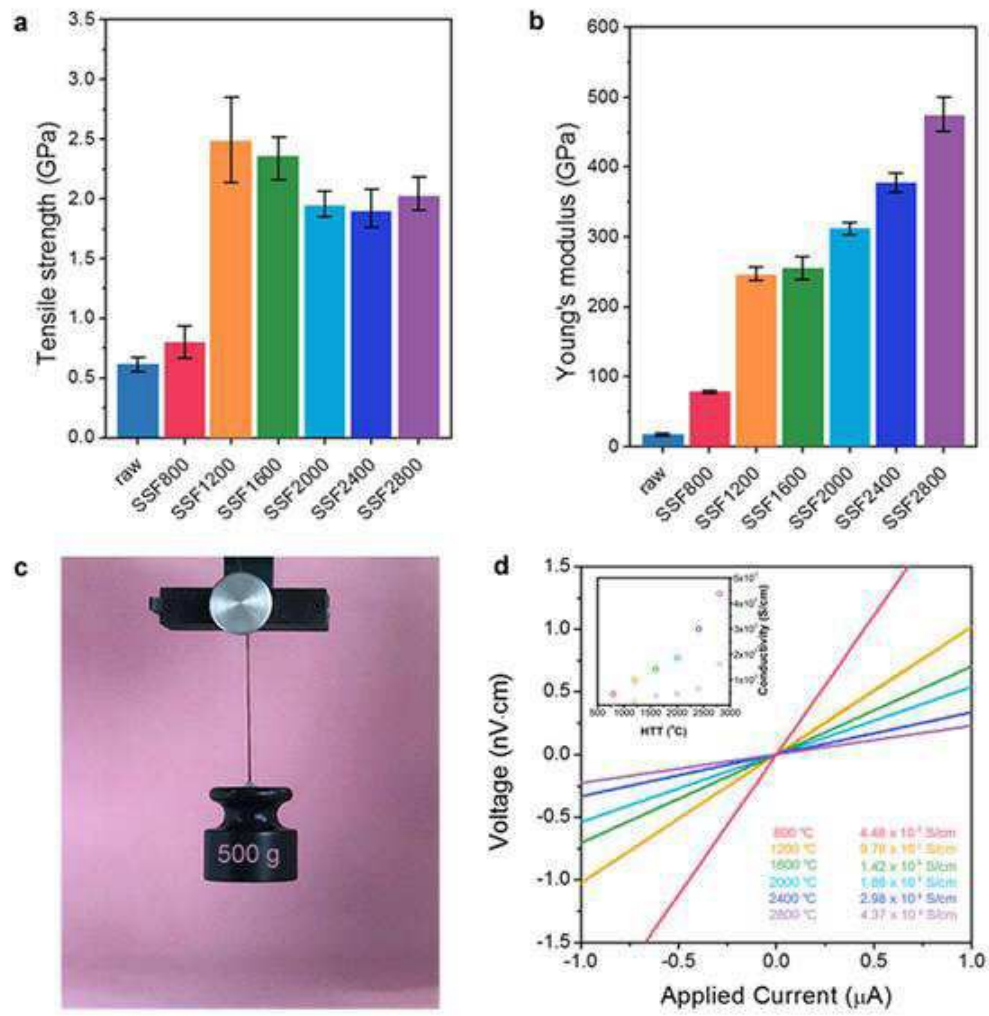
도면2



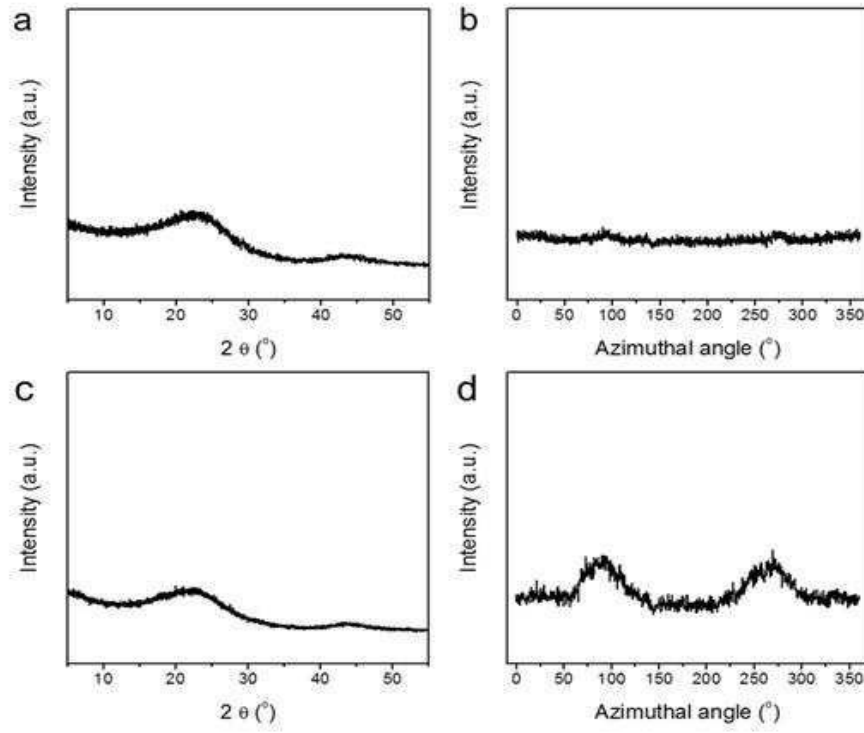
도면3



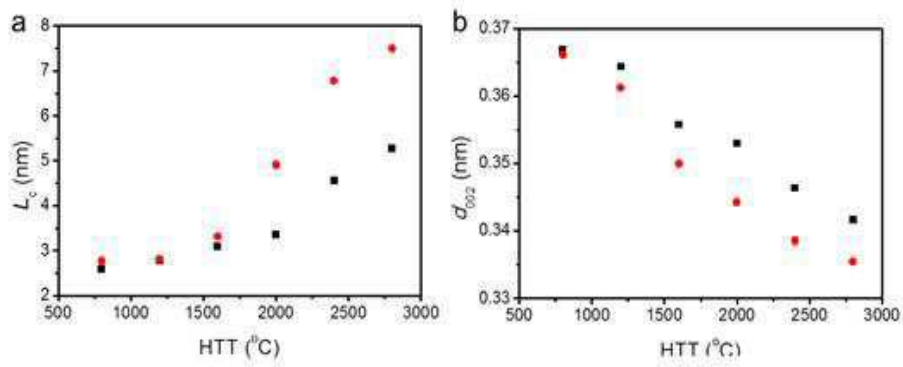
도면4



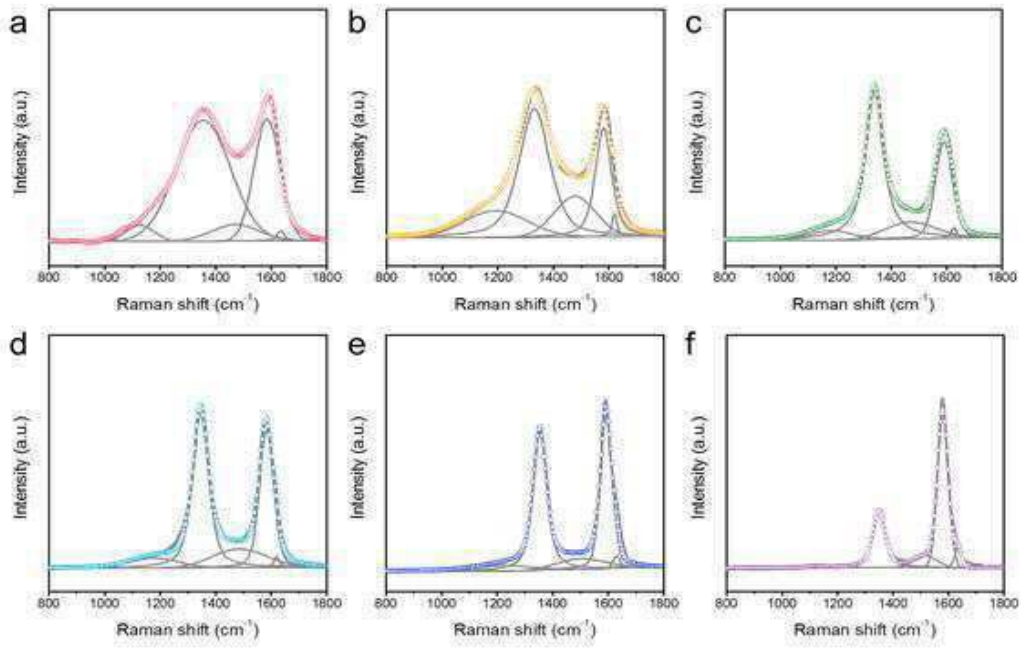
도면5



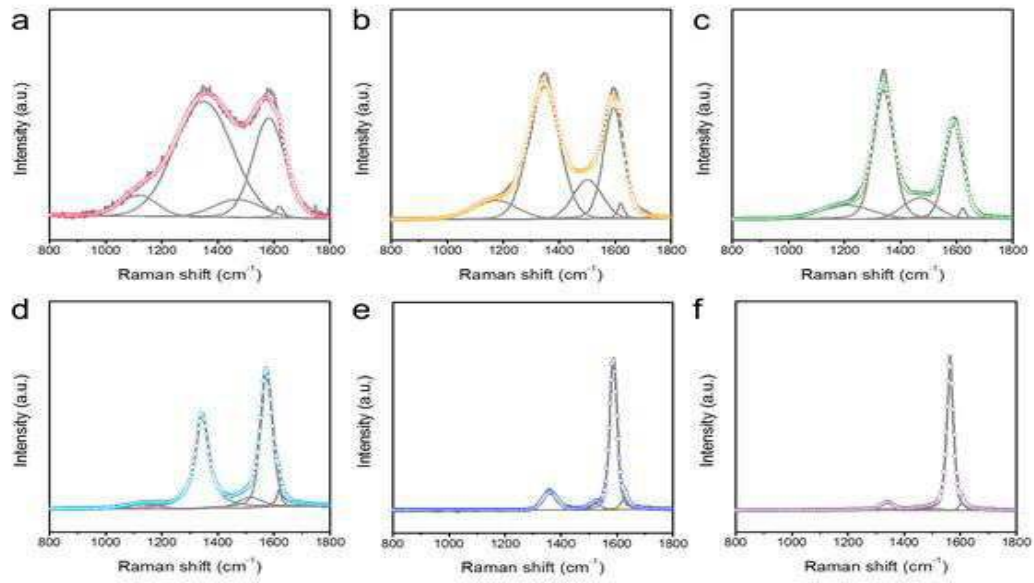
도면6



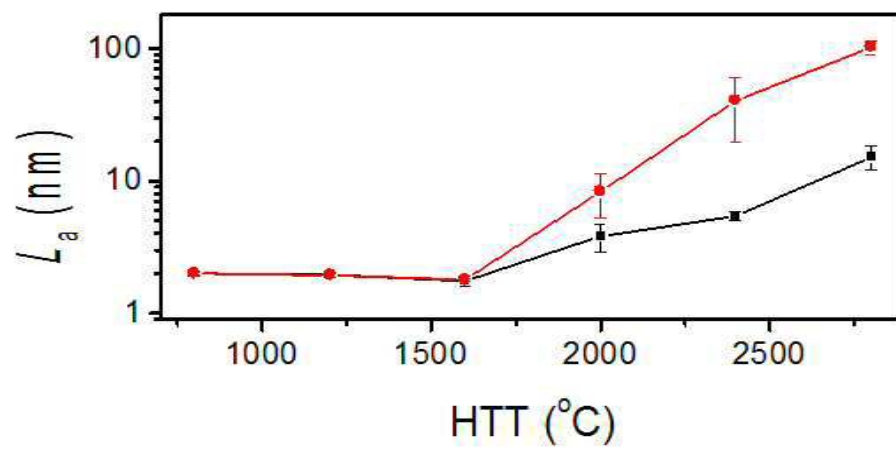
도면7



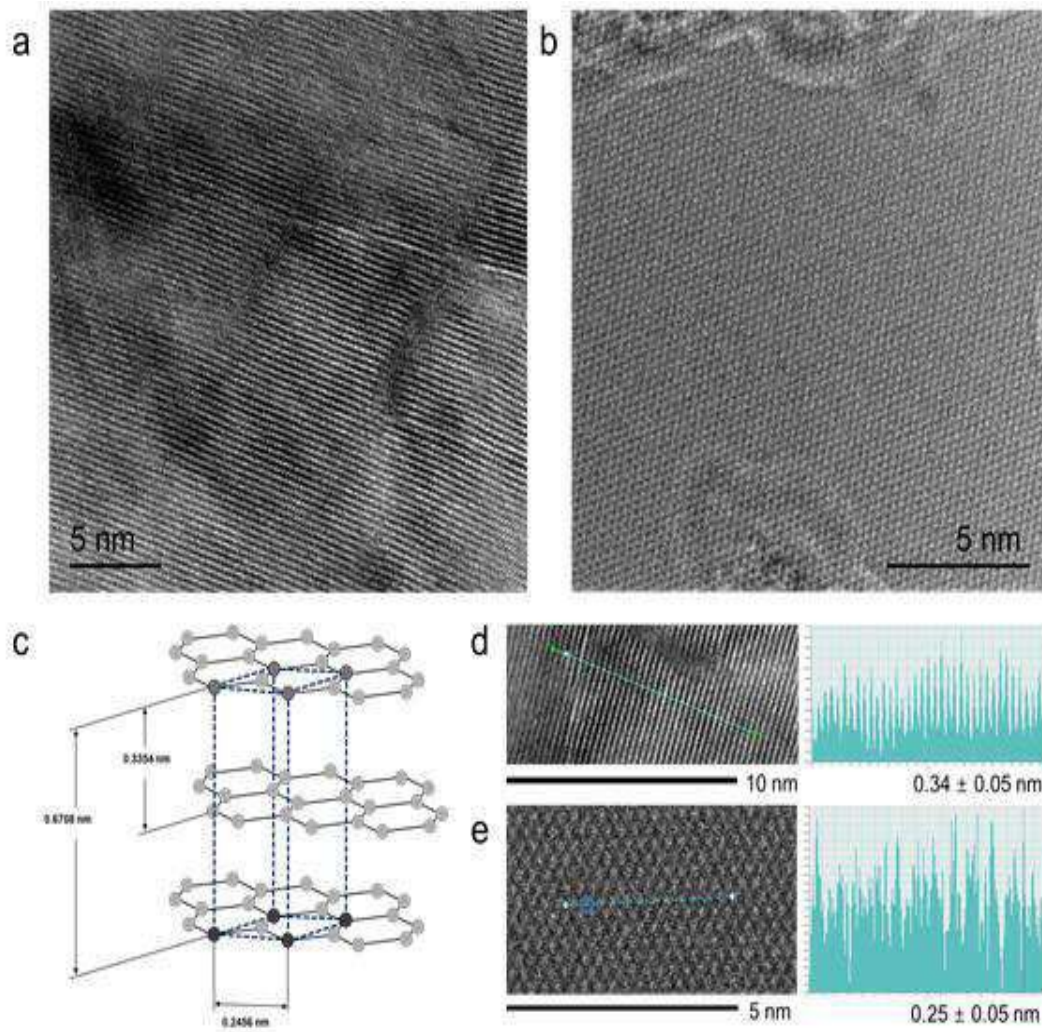
도면8



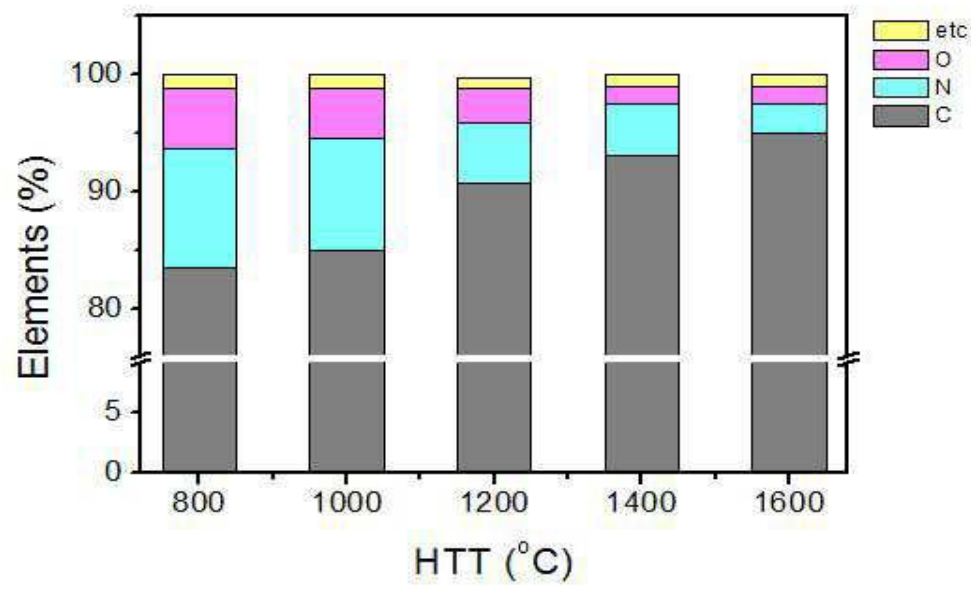
도면9



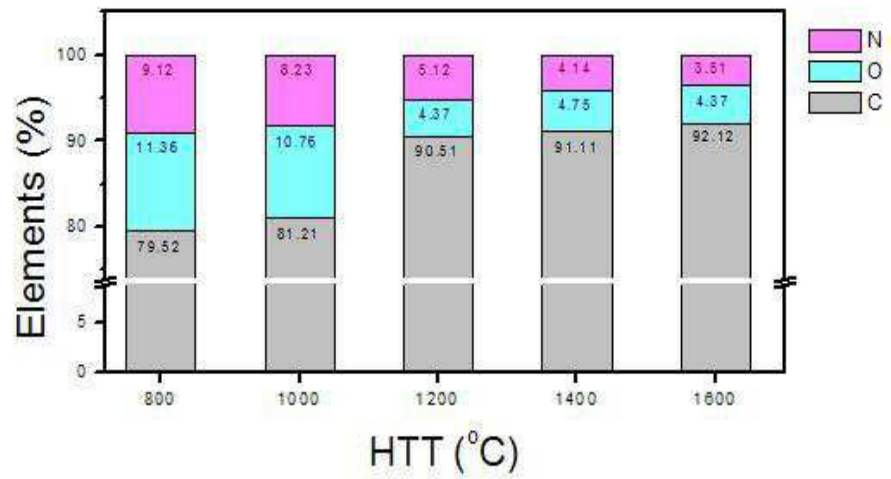
도면10



도면11



도면12



도면13

