

실크 분해 아미노산에 의한 탄산칼슘 결정의 polymorphism

김진호 · 김종민* · 김우식** · 김인호†

충남대학교, 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*동아대학교 화학공학과
604-714 부산시 사하구 하단2동 840
**경희대학교 환경응용화학대학
446-701 경기도 용인시 서천리 1
(2008년 6월 19일 접수, 2008년 8월 11일 채택)

Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal by Silk Digested Amino Acid

Jin-Ho Kim, Jong Min Kim*, Woo Sik Kim** and In Ho Kim†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Chemical Engineering, Dong A University, 840 Hadan-2dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

**School of Environment and Applied Chemistry, Kyunghee University, 1 Seochun-ri, Kiheung-up, Yongin, Gyeonggi 446-701, Korea

(Received 19 June 2008; accepted 11 August 2008)

요 약

침강성 탄산칼슘의 제조를 위해 액체-액체 상태에서의 결정화 실험을 실행하였다. 탄산칼슘 결정을 만들기 위한 방법 중 조작이 간단하며 다양한 탄산칼슘 결정을 얻을 수 있는 염화칼슘과 탄산나트륨의 반응법을 선택하였다. 반응 시간, 용질의 농도, pH, 유기 첨가제를 변경하여 탄산칼슘을 합성하였다. 유기 성분을 가진 탄산칼슘을 합성하기 위해 아미노산이 복합되어 있는 silk fibroin을 첨가하였고, silk fibroin이 탄산칼슘의 결정화에 미치는 영향에 대해 초점을 맞추어 실험을 수행하였다. 여러 탄산칼슘 결정을 분석하기 위해 FE-SEM, XRD, 그리고 FT-IR을 사용하였다. 반응 시간, pH가 탄산칼슘 결정 형태에 큰 영향을 줄을 관찰하였다. Silk fibroin이 결정형태 vaterite의 형성을 저해하고 calcite의 형성에 효율적인 첨가제로 작용하는 것을 발견하였다.

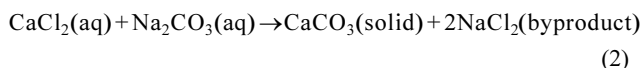
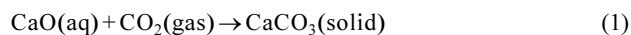
Abstract – Crystallization of calcium carbonate was performed by using aqueous calcium chloride and sodium carbonate for operational simplicity. Reaction time, solute concentrations, pH, and organic additive were varied to get calcium carbonate crystals. Silk fibroin was used as the additive to understand the change of morphology of calcium carbonate crystal. The crystals were analyzed by FE-SEM, XRD, and FT-IR. Reaction time, and pH mainly affected the morphology of crystals. Besides, it was found that silk fibroin inhibited the formation of vaterite and promoted the calcite forms.

Key words: Calcium Carbonate, Crystallization, Biomineralisation

1. 서 론

탄산칼슘(CaCO₃)은 자연에서 발생하는 가장 풍부한 광물 자원 중 하나이며[1], 지질학적 및 광물학적 관점에서 많은 연구보고가 있다[2]. 이와 같은 탄산칼슘은 그 공업적인 수요가 지난 수십년 간에 계속 증가하는 추세에 있다. 그 이유는 각종 복합재료로 쓰일 때 탄산칼슘의 물리적 화학적 특성이 뛰어나기 때문이다. 종이, 페인트, 접착제, 고무의 보강제 등의 원료로 다방면에서 많은 관심을 보이고 있다[3]. 탄산칼슘은 공업적으로는 형상, 입도, 제조방법에 따라서 편의상 보통 탄산칼슘(limestone powder), 중질 탄산칼슘

(ground calcium carbonate), 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)으로 분류하고 있다. 보통 탄산칼슘과 중질 탄산칼슘은 입자의 형태가 분명치 않지만, 침강성 탄산칼슘은 입자의 크기가 아주 작으며, 입자의 형태도 규칙적이고 다음 반응에 의해 제조된다[4]. 특히, 침강성 탄산칼슘은 충전제, 도료, 안료, 표면처리제, 접착제, 고무, 제지 산업 등에서 널리 사용되는 결정 제품이고, 수처리 공정에서도 중요하게 쓰인다. 이렇게 다양한 용도와 기술의 발전에 따라, 균일하고 정밀한 크기와 모양을 지닌 결정이 요구되고 있다.



† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ihkim@cnu.ac.kr

침강성 탄산칼슘의 제조방법에는 기체와 액체반응, 액체와 액체 간 반응으로 구분된다. 기-액 반응법으로는 수산화칼슘수용액에 이산화탄소를 흡수시키는 반응이고, 액-액 반응법으로 CaCl₂-Na₂CO₃ 반응이 대표적이다[5, 6].

침강성 탄산칼슘은 침전 형성 시, 용액의 조성, pH, 온도, 교반 속도, 첨가 이온, seed의 첨가의 영향에 따라 결정의 형상 및 입자 크기가 달라진다. 이렇게 얻어지는 탄산칼슘의 결정으로 안정한 calcite와 준안정한 aragonite 그리고 불안정한 vaterite가 있다. Calcite는 낮은 온도와 높은 pH 용액에서 결정이 형성이 되며, vaterite나 aragonite는 낮은 pH와 높은 온도에서 형성이 된다[7, 8]. 그리고 ACC(amorphous calcium carbonate)가 존재하는데 이는 탄산칼슘 반응 초기에 생성이 된 후 반응이 진행됨에 따라 vaterite, aragonite 그리고 calcite로 변형이 된다. 결정 형태 변화는 상전이 에 의해서 이루어지며, 반응이 지속됨에 따라 자체적으로 재결정이 일어나 안정한 상태의 결정(calcite)로 변형되어진다[9].

Biom mineralization이란 자연계에서 생물이 생존에 필요한 무기광 물질(biom inerals)을 생성, 성장시키는 현상으로서 치아, 뼈, 이석, 조개껍질, 달걀껍질, 결석 등이 그 예이다[10]. Biom ineral의 원료는 탄산칼슘, 실리카, 탄산인산, 산화철 등이 있다. 이 물질은 공통적으로 생체 내의 유기물(유기산, 아미노산, 단백질 등)과 무기물이 상호작용하여 만들어지는데, 유기물의 특성에 따라 동일한 무기물 성분이라도 완전히 다른 기능과 물성의 biom ineral이 만들어지게 된다. 유기성분을 가진 탄산칼슘의 복합체인 전복 껍질은 순수 무기물 단결정보다 파괴저항력이 3,000배 이상인 것으로 알려져 있다[11].

Biom ineralization에서 amino acid는 결정적인 역할을 하는 요인이며, 생물학적으로 생성되는 무기물들의 결정은 대부분 탄산칼슘으로 이루어졌다. 탄산칼슘은 다양한 성장환경과 유기물에 의하여 결정구조, 형태 및 기계적 성질 등이 조절된다. 이는 결정 형성과정에서 유기 첨가물의 acidic한 부분이 임의의 결정면과 선택적으로 상호작용을 하게 되어 핵 생성과 성장을 저해하면서 결정형태가 조절되는 것이다. 본 연구에서는 아미노산의 혼합물인 silk fibroin을 첨가[12]하여 탄산칼슘 입자의 형태를 조절하고자 하였다. Silk fibroin은 glycine 이외에 18종의 amino acid가 첨가된 복합 단백질로 인체의 생리 작용과 신진대사를 원활하게 하는데 도움을 준다. 위에서 언급한 바와 같이 amino acid가 탄산칼슘 결정화에 미치는 영향을 알아보기 위한 기초적인 발판으로 삼아 실험에 임하였다. 반응 시간, 용액의 pH 변화와 silk fibroin 첨가에 의해 다양한 조건에서 입자를 합성 하고자 한다. 여러 가지의 반응 조건에서 합성한 탄산칼슘의 형태를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 결정 구조는 X-선 회절(XRD)로 분석하였으며, 분광학적 분석 방법으로 FT-IR을 사용하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료 및 방법

탄산칼슘의 결정화 실험에 사용된 시약으로 (주)동양화학의 calcium chloride과 sigma사의 sodium carbonate를 사용하였다. 첨가된 유기물로는 silk fibroin 성분을 갖는 신도바이오실크사 제조 실크파우더 100 제품을 탄산칼슘의 biom ineralization으로 적용시키기 위해 구입하였으며, pH 조절을 위해 0.1 M의 염화수소와, 0.1 M의 수산화나트륨을 3차 증류수를 이용하여 제조하였다.

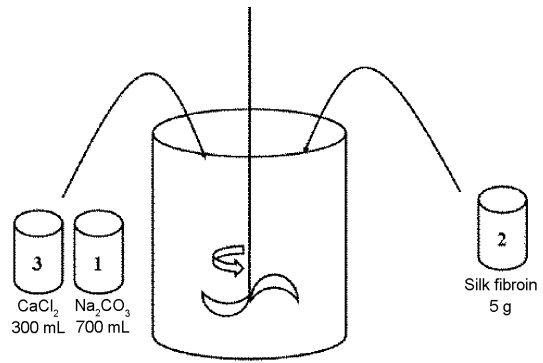


Fig. 1. Crystallization batch reactor.

Table 1. Experimental conditions for crystallization

Experiment	pH	°C	Silk fibroin (g)
1	5.5	25	0
2	7.0	25	0
3	10.5	25	0
4	5.5	25	5
5	7.0	25	5
6	10.5	25	5

결정화 용기로 1 L 용량의 유리 반응조(Fig. 1)를 이용하였다. 0.1 M의 염화칼슘 300 mL와 0.1 M의 탄산나트륨 700 mL를 3차 증류수를 이용하여 제조한 후 반응조에 넣어 실온(25 °C)에서 300 rpm의 회전속도로 교반 시켰다. 30 mL의 샘플을 2분, 5분, 15분, 30분, 2시간, 10시간, 24시간 때 채취하였으며 0.45 μm 막 필터를 사용하여 용액과 결정을 분리시킨 다음 오븐에 넣어 50 °C로 건조 시켰다.

탄산칼슘 용액에 silk fibroin이 첨가되었을 경우와 첨가되지 않았을 경우의 탄산칼슘 결정 구조의 비교를 위해 실크 분말 5 g을 첨가하여 실험을 하였다. 실크 분말은 700 mL의 탄산나트륨 용액에 넣어 염화칼슘이 첨가되기 전에 교반을 하였고 10분 후 염화칼슘 300 mL를 서서히 첨가하여 실험하였다. Table 1에 반응 조건 변화를 정리하였다.

2-2. 분석방법

2-2-1. 다목적 X선 회절분석기(XRD)

Rigaku international corporation(Japan)사의 D/MAX-2200 Ultima/PC 모델로 분석하였다.

2-2-2. 장방출 주사전자현미경(FE-SEM)

Jeol사의 JSM-7000F 모델로 분석하였다. 탄산칼슘 침전물의 크기와 형태를 관찰하기 위해 사용하였다. 배율은 500~20,000배이었다.

2-2-3. 푸리에 변환 적외선 분석기

Shimadzu사의 Rrestige-21 모델로 분석하였다. 순수한 KBr에 1%의 탄산칼슘 파우더를 혼합한 후 탄산칼슘 펠렛트를 만들어 측정을 하였다. 측정파수 범위는 4,000~600 cm⁻¹였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Table 1의 3번 실험으로 pH 10.5에서 생성된 결정을

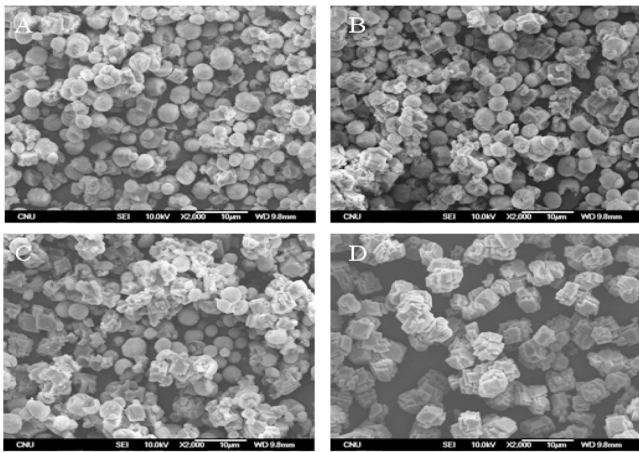


Fig. 2. Morphological changes of CaCO_3 with time, crystallized at pH = 10.5.; (A) t = 2 min; (B) t = 15 min; (C) t = 2 hr; (D) t = 24 hr [Exp. 3 in Table 1].

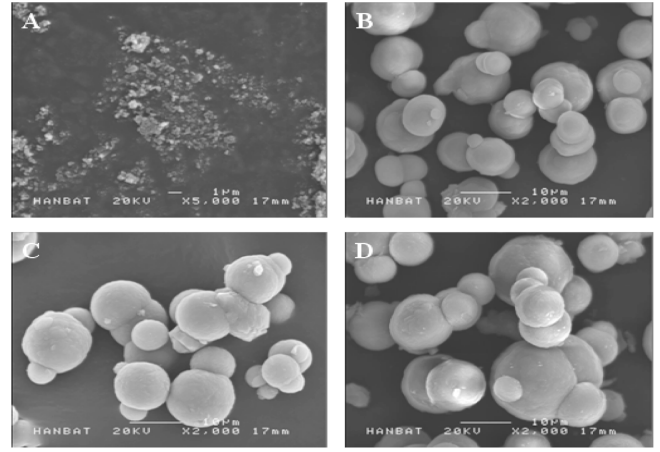


Fig. 4. Morphological changes of CaCO_3 with time, crystallized at pH = 5.5.; (A) t = 2 min; (B) t = 15 min; (C) t = 2 hr; (D) t = 24 hr [Exp. 1 in Table 1].

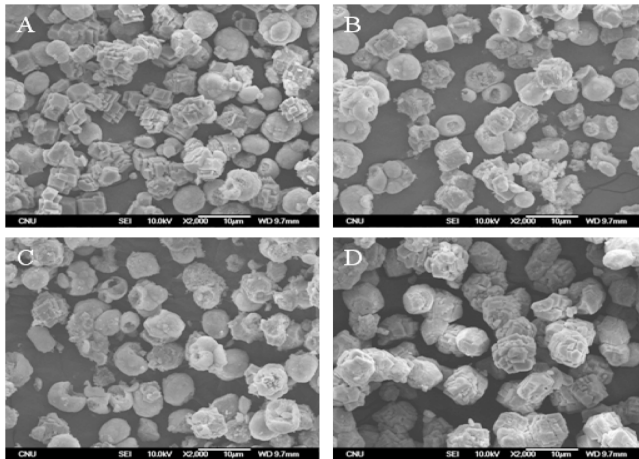


Fig. 3. Morphological changes as time lapses with silk fibroin, crystallized at pH = 10.5.; (A) t = 2 min; (B) t = 15 min; (C) t = 2 hr; (D) t = 24 hr [Exp. 6 in Table 1].

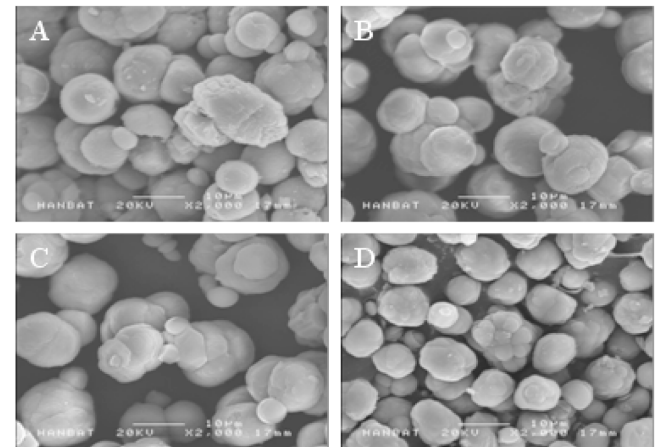


Fig. 5. Morphological changes as time lapses with silk fibroin, crystallized at pH = 5.5.; (A) t = 2 min; (B) t = 15 min; (C) t = 2 hr; (D) t = 24 hr [Exp. 4 in Table 1].

SEM으로 분석한 결과이다. 배율은 2,000배이며 반응시작 후 2분부터 calcite와 vaterite의 결정을 확인할 수 있었다. 그리고 ACC(amorphous calcium carbonate)도 2분 샘플에서 관찰되었다. 이 때 결정의 크기를 비교해 보면 vaterite 결정은 대략 $3\ \mu\text{m}$ 이고 calcite 결정은 대략 $1\ \mu\text{m}$ 이다. 반응 초기에는 안정한 상태의 calcite에 비해 준안정한 vaterite 결정의 성장이 빠른 것을 확인할 수 있었다. 30분이 지나면 서서히 calcite의 비율이 높아진다. 그리고 2시간 후 서서히 구형의 vaterite는 소멸되고, 능면체 구조의 calcite 결정만 남게 된다. 결정의 크기는 반응이 진행됨에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 Table 1에서 6번 실험이다. Silk fibroin을 첨가한 실험이며 SEM으로 결정의 구조와 크기를 비교하였다. Silk fibroin이 첨가된 실험은 그렇지 않은 실험 3에 비해 결정의 크기는 천천히 증가하였고, 결정의 표면을 보면 여러 개의 calcite의 결정이 층을 이루며 겹겹의 표면을 관찰할 수 있었다. Vaterite 결정은 2분에는 타원형의 형태를 지니며 실험 3에 비해 $2\ \mu\text{m}$ 정도로 작았고 반응 후 15분과 2시간에 표면이 녹아서 결정에 $1\ \mu\text{m}$ 정도 구멍이 생겼다. Silk fibroin이 결정의 표면에 붙어 calcite 결정의 형성을 돕지만 vaterite 결정이 빠르게 소멸되도록 작용을 하는 것으로 사료

된다. 실험 3과 동일하게 준안정한 vaterite 결정은 2시간 이후에는 사라지고 24시간이 되면 안정한 calcite만 남게 되었다.

pH가 낮은 5.5에서는 silk fibroin이 첨가되지 않은 실험 1의 결정 구조를 SEM으로 분석한 Fig. 4는 반응 초기 2분에서는 결정이 생성되기는 하였지만 크기가 다른 반응 시간대의 결정에 비해 매우 작아 5,000배로 확대한 결정의 구조 확인이 불투명했다. 하지만 그 이후로는 결정이 빠르게 성장을 하여 대략 $7\ \mu\text{m}$ 정도의 결정을 생성하였으며 2시간과 24시간에는 $9\sim 10\ \mu\text{m}$ 정도로 결정이 성장을 하였다. 2분을 제외한 다른 반응 시간의 결정은 vaterite 결정 구조 형태를 이루었으며 표면이 매끄럽고 둥근 구조이었다.

pH 5.5에서 silk fibroin이 첨가된 실험 4의 결정 구조를 SEM으로 분석한 결과가 Fig. 5이다. pH가 10.5일 때와는 달리 반응 시작부터 24시간까지 vaterite구조를 확인할 수 있었다. Vaterite 결정의 크기는 평균 $10\ \mu\text{m}$ 로 Fig. 2에 비해 컸다. Calcite의 결정은 SEM으로 보면 드물게 발견되어 vaterite에 비해 숫자가 매우 작았다. 낮은 pH가 vaterite의 결정 성장에 도움을 주는 것으로 생각되며 결정이 준안정 상태로 오랜 시간 유지함을 알 수 있었다. pH 5.5에서의 silk fibroin의 첨가 유무에 따른 결과는 두 실험 모두 vaterite의 결정 형

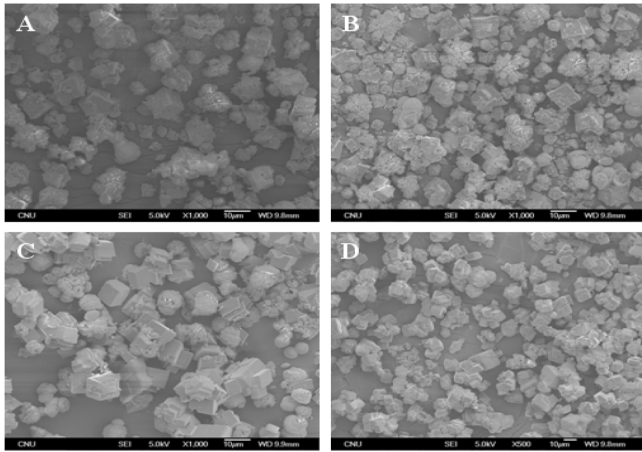


Fig. 6. Morphological changes of CaCO₃ with time without silk fibroin, crystallized at pH = 7.0.; (A) t = 2 min; (B) t = 15 min; (C) t = 2 hr; (D) t = 24 hr [Exp. 2 in Table 1].

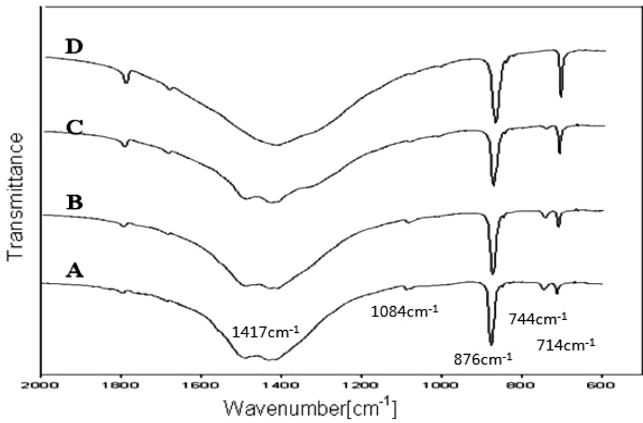


Fig. 7. Time course of FT-IR spectra of calcium carbonate, crystallized at pH = 10.5.; (A) t = 2 min; (B) t = 15 min; (C) t = 2 hr; (D) t = 24 hr [Exp. 3 in Table 1].

태를 보여주며 차이를 확인할 수 없었으며, silk fibroin이 첨가된 SEM 결과에서 좀 더 많은 calcite의 구조를 확인할 수 있었다.

pH 영향을 자세히 보기 위해 pH를 7로 결정화 실험 2를 한 후 SEM으로 분석한 결과가 Fig. 6이다. Silk fibroin이 첨가되지 않았고, 1,000배로 확대하여 관찰하였다. 대략 10 µm 크기 calcite 결정을 잘 볼 수 있었으며 전형적인 능면체 형태를 관찰할 수 있었다. pH 5.5의 실험과는 다른 양상을 보였으며 2분과 15분 샘플에서 vaterite의 결정이 평균 2 µm 크기로 calcite에 비해 상대적으로 작은 편이었고, 2시간 후 샘플에서는 1~2 µm 크기로 작은 결정임을 확인할 수 있다. 하지만 24시간이 되면 약간의 성장을 보인 준안정한 상태의 vaterite의 결정은 소멸하였고 calcite 결정만이 남아 pH 10.5에서의 결과와 흡사하였다.

실험 3과 실험 6에서의 반응 시간에 따른 FT-IR 자료를 비교한 것이 Fig. 7과 8이다. Fig. 7에서는 반응 시간에 따른 탄산칼슘의 결정 IR 자료를 비교한 것으로 2분, 15분, 2시간, 24시간 때의 샘플 미량을 100:1의 비율로 KBr과 혼합하여 펠렛트를 만들어 IR 측정을 하였다. 탄산칼슘의 결정의 특정 피크로 지문 영역이라 불리는 2,000 cm⁻¹에서 500 cm⁻¹에서 특징을 파악할 수 있다. 파수 1,417 cm⁻¹에서는 CO₃²⁻의 특정 피크가 넓은 범위로 나오며 1,084 cm⁻¹

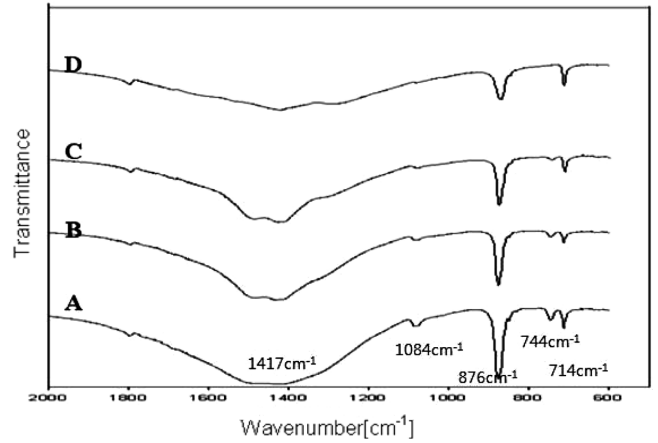


Fig. 8. Time course of FT-IR spectra of calcium carbonate with silk fibroin, crystallized at pH = 10.5.; (A) t = 2 min; (B) t = 15 min; (C) t = 2 hr; (D) t = 24 hr [Exp. 4 in Table 1].

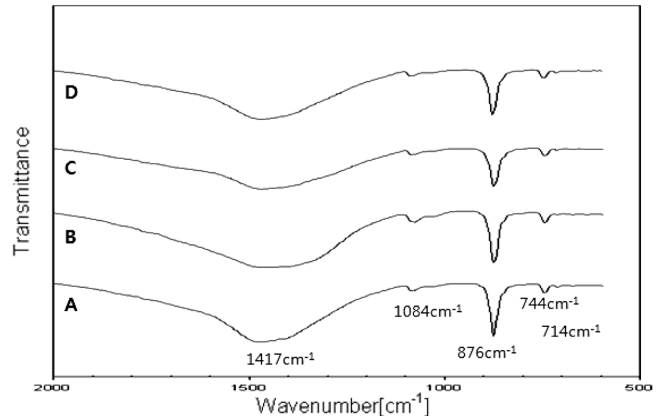


Fig. 9. Time course of FT-IR spectra of calcium carbonate, crystallized at pH=5.5.; (A) t = 2 min; (B) t = 15 min; (C) t = 2 hr; (D) t = 24 hr [Exp. 1 in Table 1].

과 744 cm⁻¹에서 vaterite의 특정 피크가 약하게 나오는 것을 알 수 있다. 그리고 calcite의 특정 피크는 714 cm⁻¹에서 나오며 매우 날카롭게 나온다. 2분과 15분, 2시간 샘플의 IR 자료를 보면 vaterite와 calcite의 피크가 모두 나오며 반응 시간이 지날수록 calcite의 특정 피크가 커지며 vaterite의 특정 피크는 작아진다. 그리고 24시간 샘플에서 vaterite의 특정 피크는 모두 소멸된다. 반응 초기에 silk fibroin이 첨가된 탄산칼슘 결정 IR 자료인 Fig. 8은 Fig. 7과 비슷한 경향을 보인다. 두 IR 분석 결과를 비교하였을 시 2분과 15분경에는 비슷한 양상을 띠지만 2시간부터는 silk fibroin이 첨가된 분석 결과에 비해 첨가되지 않은 시료의 IR 결과가 대략 2배의 투과도 차이를 보인다. Fig. 7과 8의 IR 자료로 Fig. 2와 3의 결과를 재확인 할 수 있었다.

실험 1의 IR 자료는 Fig. 9로서 Fig. 7, 8과는 다른 현상을 보였다. 1,417 cm⁻¹에서의 CO₃²⁻의 특정 피크와 1,084 cm⁻¹, 744 cm⁻¹에서의 vaterite 결정의 피크, 그리고 714 cm⁻¹에서의 calcite의 피크를 확인할 수 있지만, 714 cm⁻¹에서의 calcite 피크의 투과도가 매우 약하다. 반면 1,084 cm⁻¹과 744 cm⁻¹에서의 vaterite의 피크가 확실하게 보인다. 또한 반응 시간에 따른 투과도 차이가 작았다. Calcite에 비해 vaterite의 분포가 많은 것으로 생각되며 Fig. 4에 대한 논의를 입증한다.

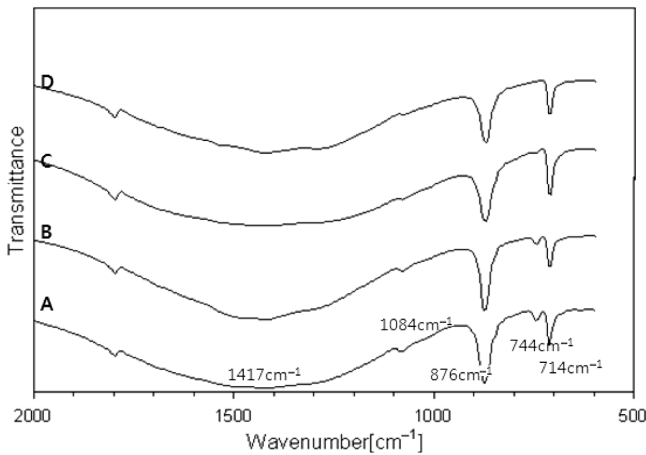


Fig. 10. Time course of FT-IR spectra of calcium carbonate with silk fibroin, crystallized at pH=7.; (A) t = 2 min; (B) t = 15 min; (C) t = 2 hr; (D) t = 24 hr [Exp. 5 in Table 1].

Fig. 10은 silk fibroin이 첨가된 pH 7에서의 실험이다. Fig. 8의 결과에 비해 피크가 전체적으로 높은 것을 확인할 수 있다. 714 cm^{-1} 에서의 calcite의 피크가 다른 실험에 비하여 매우 뚜렷이 나타나며 각 반응 시간에 따른 투과도 차이가 컸다. 반응 시간 2분에 비해 15분에서는 calcite의 피크가 낮아진 것을 볼 수 있는데 이것은 2분에서의 ACC 결정의 영향으로 인해 calcite에 비해 vaterite의 많은 양이 생성되어진 것으로 판단되며 2시간에 calcite가 높은 투과도를 보이는 것으로 보아 vaterite에서 calcite로의 빠른 변형이 이루어진

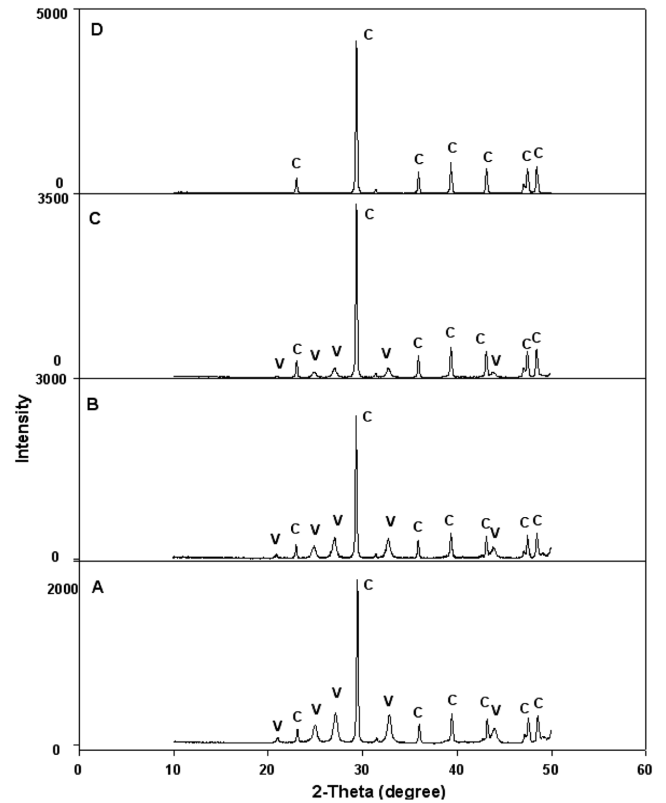


Fig. 12. The change of X-ray diffraction patterns of calcium carbonate, crystallized with silk fibroin and at pH = 10.5.; (A) t = 2 min; (B) t = 5 min; (C) t = 2hr; (D) t = 24hr [Exp. 6 in Table 1].

것으로 짐작된다.

탄산칼슘 형태 calcite와 vaterite의 비율을 조사하기 위해 X-ray 회절 분석기로 실험 3의 시료를 분석하였다. 각도 0-60 2θ(degree) 범위로 측정하였으며, 각 반응 시간별 샘플(A, B, C, D)의 상대강도를 측정하였다. Fig. 11의 반응 2분 XRD 패턴을 보면 열역학적으로 안정한 calcite(104)와 준안정상태의 vaterite(004, 110, 112, 114)를 확인할 수 있으며, 전체적인 강도가 낮다. 이러한 현상은 무정형의 결정 ACC가 다수 분포한 것으로 미루어 짐작되며, 그로 인하여 낮은 상대강도를 보인다. 그에 비해 5분에서의 X-ray 회절 패턴(B)은 2배 강도를 보인다. A와 B에서 불안정 상태의 ACC는 빠르게 vaterite와 calcite로 전이되는 것으로 생각된다. 2시간 샘플 C에서의 vaterite의 강도는 calcite에 비해 매우 감소하며, 24시간(D)에서는 완전히 calcite로의 전이가 이루어진다.

Silk fibroin이 첨가된 탄산 칼슘결정의 XRD 패턴을 나타낸 Fig. 12에서 vaterite와 calcite의 조성을 확인할 수 있다. Fig. 11와 비교하면 반응 초기에 강도는 높은 편이며, ACC가 많이 포함된 Fig. 11(A)와는 달리 높은 강도를 나타내어 vaterite에서 calcite로의 전이가 이루어지는 시점은 비슷하지만, 상대강도는 탄산칼슘에 silk fibroin이 첨가되었을 경우 다소 높아졌다.

Fig. 13에서는 다양한 반응 조건에서 탄산칼슘 결정을 확대 촬영한 것이다. (A)는 실험 1에서 24시간 후 vaterite 결정이다. 구형 구조를 가지며, 10 μm정도의 크기를 지닌다. (B)는 실험 2에서 24시간 후의 calcite의 외형이다. 육면체 구조를 가지며, 모서리 부분이 파인 것을 확인할 수 있었다. Silk fibroin이 첨가되지 않은 탄산칼슘 반응을 40 °C와 pH 7 조건에서 수행하였고, 반응 후 2분 시

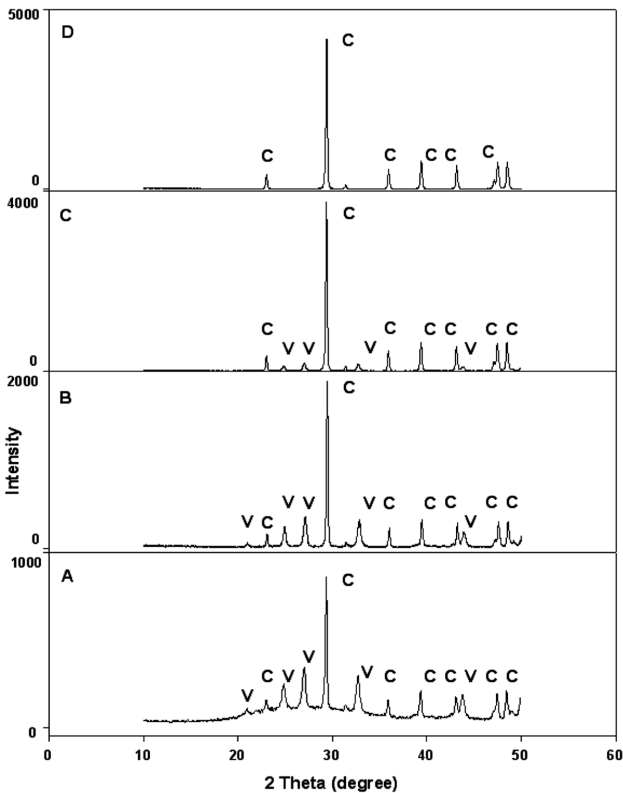


Fig. 11. Time course of FT-IR spectra of calcium carbonate with silk fibroin, crystallized at pH=7.; (A) t = 2 min; (B) t = 15 min; (C) t = 2 hr; (D) t = 24 hr [Exp. 5 in Table 1].

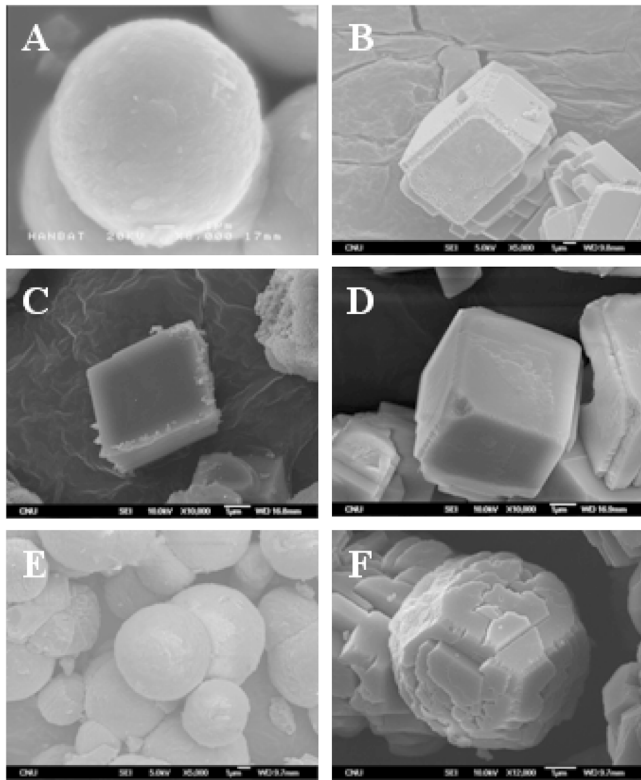


Fig. 3. Polymorphism of calcium carbonate according to the change of crystallization conditions.

료(C)는 능면체 구조의 결정을 갖고, (C)와 같은 조건에서 24시간 시료(D)에서는 육면체 구조를 지녔다. 실험 5에서 24시간 경과 후 여전히 vaterite가 존재함을 알 수 있었다(E). 실험 6의 24시간에서는 실험 5의 24시간일 때와는 달리 원형에 가까운 calcite 결정이 생성되었다. Silk fibroin의 첨가로 인해 표면이 거칠었다(F).

4. 결 론

탄산칼슘의 결정은 반응 조건에 따라 변화가 있다. pH가 낮을 때 (pH = 5.5) 많은 양의 vaterite 결정이 생성되고, 결정의 크기는 pH가 높았을 경우(pH = 10.5)에 비해 약 2배로 크게 성장하였다. 반면, calcite는 pH의 감소에 따라 덜 형성되었고, 미세한 calcite의 수효가 vaterite와 같이 증가된 것을 알 수 있었다.

반응 시간에 따른 탄산칼슘 결정의 변화는 반응 조건에 따라 매우 다른 양상을 보였다. pH 5.5에서의 반응 시간에 따른 결정의 형태 변화를 보면 반응의 초기(2분)에서부터 반응의 중점(24시간)까지 변화가 크게 없었다. pH 7, 10.5에서 반응 시간에 따른 결정 형태 변화는 주목할 만 하였다. 반응 초기에 calcite와 vaterite가 동시에 존재하며, 반응의 중점에서 calcite만 존재하는 것으로 보아 준안정 상태의 vaterite가 안정한 calcite로 전이된 것으로 사료된다.

Silk fibroin의 첨가는 탄산칼슘 결정에 여러 가지로 영향을 주었다. Vaterite 결정의 성장에는 반응 초기에 도움을 주나, 반응이 진행됨

에 따라 빠르게 분해를 촉진하는 것으로 사료된다. Calcite의 결정 성장을 촉진하고, 보다 크고 원형에 가까운 calcite를 생성한다. silk fibroin이 결정의 표면에 부착되어 육면체의 calcite의 표면을 거칠게 변형시켰으며, 구형의 vaterite의 표면에는 둥근 원형의 입자들이 겹쳐 있는 것을 관찰할 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학재단특정기초연구에 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Tai, C. Y. and Chen, F. B., "Polymorphism of CaCO_3 Precipitated in a Constant Composition Environment," *AIChE J.*, **44**, 1790-1798(1998).
2. Ko, S. J., Park, W. K., Lee, S. W., Han, C. and Ahn, J. W., "Control of Particle Size and Aspect Ratio of Aragonite Precipitated Calcium Carbonate on Adding Seed," *KSGE*, **44**(2), 153-158(2007).
3. Kim, W. S., Izumi, H. and Kim, W. S., "Polymorphic Change of Calcium Carbonate During Reaction Crystallization in a Batch Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2650-2657(2004).
4. Lyu, S. G., Sur, G. S. and Kang, S. H., "A Study of Crystal Shape of the Precipitated Calcium Carbonate Formed in the Emulsion State," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(2), 186-191(1997).
5. Hao, W., Qiang, S., Haihua, W., Yanyan, G., Ying, Z., Xu D. and Wang, D., "Influence of Segmented Copolymers on the Crystallization and Aggregation of Calcium Carbonate," *J. Cryst. Growth*, **303**, 537-545(2007).
6. Jun, K., Norimasa, S., Masao, K., Keiji, S. and Nobuyuki, A., "Formation Process of Calcium Carbonate from Highly Supersaturated Solution," *J. Cryst. Growth*, **237-239**, 419-423(2002).
7. Sawada, K., "The Mechanisms of Crystallization and Transformation of Calcium Carbonates," *Pure Appl. Chem.*, **69**, 921-928(1997).
8. Han, Y. S., Gunawan, H., Masayoshi, F. and Minoru, T., "Crystallization and Transformation of Vaterite at Controlled pH," *J. Cryst. Growth*, **289**, 269-274(2006).
9. Gu, C. H., Victor, Y. J. R. and David, J. W. Grant., "Polymorph Screening: Influence of Solvents on the Rate of Solvent-mediated Polymorphic Transformation," *J. Pharm. Sci.*, **90**(11), 1878-1890(2001).
10. Zhenguang, Y., Zi, F., Zhuojun, M., Jinye, D., Shuo, L. X. and Rongqing, Z., "Biomimetic Mineralization: Functions of Calmodulin-like Protein in the Shell Formation of Pearl Oyster," *Biochim. Biophys. Acta.*, **1770**, 1338-1344(2007).
11. Lee, S. C., Kim, K. J., Kim, C. W., Lee, H. J. and Choi, H. W., "Biomimetic Mineralization for Functional Hybrid Materials," *PPST*, **17**(6) (2006).
12. Kanakis, J. and Dalas, E., "The Crystallization of Vaterite on Fibrin," *J. Cryst. Growth*, **219**, 277-282(2000).