

Fibroin/PVA브렌드 필름의 제조 조건에 따른 Morphology의 변화

염인철, 박영환

서울대학교 천연섬유학과

1. 서론

산업화의 진보로 기존의 고분자 합성만으로는 다양해지는 산업화의 요구를 충족할 수 없게 되었고 이에 따라 두 물질 이상을 혼합하여 새로운 성질을 나타내는 고분자 브렌드에 대한 관심과 연구가 증대되고 있다. Silk fibroin은 생체적합성이 우수하여[1] 의료용으로서의 응용이 가능하지만 성형화할 경우 나타나는 물성의 한계가 있는 것이 사실이다. 이에 PVA, chitosan, cellulose, sodium alginate, PAN등과의 blend에 대한 연구[2-7]가 보고되고 있으며 이들중에서도 PVA는 생체적합성이 우수하며 무해하고 뛰어난 물성을 가지고 있기 때문에 가장 많은 연구가 진행되고 있으며 Liu등[8-9]은 Fibroin/ PVA blend를 이용하여 여러 가지 biosensor로의 응용에 대하여 보고하고 있다.

그러나 특정 분자량대로 이루어진 고분자를 사용하여 브렌드하는 합성 고분자와는 달리 천연 고분자인 fibroin은 용해 방법에 따라 여러 가지 다른 분자량 및 분포를 가지고 있는 물질이다. 이러한 특징에도 불구하고 모든 Fibroin blend에 대한 연구는 기존의 합성고분자의 연구형태를 벗어나지 못하는 실정이다. 또한 PVA도 분자량에 따라 물리, 화학적 특성이 다양하게 변화되는 고분자이다. 본 연구에서는 용해조건을 달리하여 제조된 fibroin용액과 서로 다른 분자량의 PVA용액의 브렌드 필름을 제조하여 분석함으로써 fibroin 및 PVA용액의 분자량이 Fibroin/ PVA 브렌드 필름의 morphology에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료

fibroin 용액은 비누소다법에 의해 누에고치를 정련하여 얻은 fibroin을 (CaCl₂: H₂O: EtOH= 1: 8: 2)의 혼합용매를 사용하여 용해한 후 4일간 증류수에 투석하여 제조하였으며 (Table 1) PVA용액은 Table 2와 같이 서로 다른 분자량을 갖는 시료를 사용하여 물에 용해하여 준비하였다.

2.2. Blend film 제조 및 분석

Fibroin과 PVA의 blending ratio는 50:50(w/w)의 비로 90℃ 및 실온에서 혼합하였으며 40℃ oven에서 건조하여 blend film을 얻었다. blend film의 morphology를 분석하기 위하여 편광현미경 분석과 confocal microscope(Biorad, MRC 1024)를 이용하였으며 confocal microscope는 시료를 acrydine orange에 침지하여 staining한 후에 측정하였다.

Table 1. Dissolving condition of fibroin under temp. 85°C

| Sample | Dissolution time (hr.) |
|--------|------------------------|
| 1 | 0.5 |
| 2 | 2 |
| 3 | 20 |

Table 2. Molecular weight and hydrolysis of PVA

| Sample | Molecular weight | Hydrolysis(mol %) |
|--------|------------------|-------------------|
| A | 22,000 | 97.5-99.5 |
| B | 44,000 | 99 |
| C | 66,000 | 99 |
| D | 84,000-146,000 | 98-99 |

3. 결과 및 고찰

Fibroin은 CaCl₂ system을 이용한 용해시 용해와 더불어 분해가 동반되는 것으로 알려져 있으며 용해시간이 길어질수록 분해가 증가하여 분자량이 감소하게 된다. 따라서 본 연구에서는 용해시간을 달리하여 얻은 각각의 다른 분자량을 갖는 fibroin-용액으로 blend film을 제조하여 morphology를 분석하였다. Fibroin/ PVA blend는 대부분이 sea/ island 구조의 phase separation 거동을 보이는데 sea와 island 각각의 나타내는 성분을 확인하기 위하여 confocal microscope를 이용하여 측정하였고 그 결과를 Figure 1에 나타냈다. Fibroin과 PVA 각 성분으로 만 제조된 필름을 staining후 confocal microscope로 측정했을 때 그림에서 보는 바와 같이 fibroin성분은 염색이 되어 백색을 띄게 되고 PVA성분은 염색이 되지 않아서 흑색을 띄게 된다. 이러한 성질을 이용하여 blend film에서 나타나는 sea/ island 구조에서 sea부분은 PVA성분이며 island 부분은 fibroin성분으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

Fibroin/ PVA blend에 있어 fibroin 분자량과 PVA 분자량이 주는 영향을 고찰하기 위하여 각각의 분자량을 변화시켜 제조한 blend film의 편광현미경 측정결과를 Figure 2~5에 나타냈다.

Figure 2는 PVA(Mw=22,000) 시료에 대하여 서로 다른 분자량을 갖는 fibroin과의 blend film을 편광현미경으로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 시료는 phase separation이 일어나서 sea/ island 구조를 이루고 있으며 특히 fibroin의 분자량이 큰 시료 1A와 2A에서는 fibroin-rich, poor영역을 나타내며 macro-phase separation이 심하게 일어나는 것을 보여주고 있다. 그러나 fibroin의 분자량이 1A, 2A에 비해 작은 3A 시료의 경우에는 다른 두 시료에서 크게 나타나는 fibroin-rich, poor 영역이 따로 존재하지 않고 상대적으로 매우 균일한 morphology를 나타내고 있다.

Figure 3는 PVA(Mw=44,000) 시료에 대한 분석결과를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 1B, 2B시료의 경우에는 PVA(Mw=22,000) 시료와 마찬가지로 fibroin-rich, poor의 구조를 나타내며 불균일한 morphology를 나타내나 가장 작은 분자량의 fibroin-용액과 blending하였을 때는 macro-phase separation없이 가장 균일한 모습을 보여주고 있다.

Figure 4는 PVA(Mw=66,000) 시료에 대한 측정결과를 나타내고 있다. PVA(Mw=66,000) 시료에서는 실온의 blend film과 90°C blend film의 시료를 비교하였는데 90°C blend film는 fibroin의 분자량이 큰 경우 phase separation된 island 입자의 크기가 상당히 큰 것으로 나타났고 blend한 fibroin의 분자량이 작아질수록 island 입자의 크기도 작아지면서 상대적으로 상용성이 향상되었음을 보여주고 있다.

실온의 blend film의 경우에는 전체적으로 90°C blend film보다 균일한 모습을 보이고 있으나 fibroin용액의 분자량의 효과는 동일한 경향을 보였다. 즉, Fibron의 분자량이 상대적으로 큰 1CB의 경우에는 island의 입자가 매우 크지만 2CB의 경우는 입자의 크기가 작아졌음을 알 수 있으며 3CB의 경우에는 phase separation된 것이 거의 보이지 않을 정도로 상용성이 증가한 모습을 볼 수 있다. 실제로 이 시료를 육안으로 관찰할 경우 대부분의 blend film이 불투명한 반면 3CB 시료는 투명한 것으로 관찰되었다.

Figure 5는 PVA(Mw=84,000-146,000) 시료에 대한 결과를 나타내고 있다. 편광현미경 측정결과에서는 fibroin의 분자량과 크게 차이 없이 모두 phase separation이 심하게 일어나고 있음을 나타내고 있으나 육안관찰에 의하여 fibroin의 분자량이 감소할수록 macro-phase separation이 감소하는 것으로 나타났다.

이상의 결과에서 fibroin을 PVA(Mw=66,000)의 시료와 blend할 경우 가장 균일한 morphology를 가지는 브렌드 필름을 제조할 수 있으며 4가지 다른 분자량의 PVA 시료 모두에 대하여 fibroin의 분자량이 감소할수록 morphology가 균일해지는 경향을 나타내고 있다. 이는 fibroin의 분자량이 감소함에 따라 상용성이 증가하는 것으로 생각되며 PVA(Mw=66,000) 시료와의 blend에서 가장 균일한 morphology를 보이는 것도 PVA(Mw=66,000)이 fibroin이 가지고 있는 특징적인 분자량 분포와 가장 좋은 상용성을 가지는 분자량이기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결론

Fibroin 및 PVA분자량을 달리하여 Fibroin/ PVA blend film을 제조하고 편광현미경 및 confocal microscope를 측정하여 fibroin 및 PVA의 분자량이 Fibroin/ PVA blend의 morphology에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. confocal microscope를 이용하여 Fibroin/ PVA blend film에서 나타나는 sea/ island 구조중 sea를 이루고 있는 성분은 PVA이며 island를 이루고 있는 성분은 fibroin인 것을 알 수 있었다.
2. Fibroin/ PVA blend film에서 fibroin의 분자량이 감소할수록 macro-phase separation이 감소하였다.
3. PVA 분자량 66,000의 시료와의 Fibroin/ PVA blend가 micro 및 macro-phase separation이 가장 적게 나타났다.

5. 참고문헌

1. H. Sakabe, H. Ito, T. Miyamoto, Y. Noishiki, and W. S. Ha, *Sen-i Gakkaishi*, **45**, 487(1989).
2. Yamaura, Noriyawu, Miyako, Tetsuya, and Shufi, *J. Appl. Polym. Sci*, **40**, 2409(1990).
3. Masuhiro, Giuliano, and John, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys*, **32**, 243(1994).
4. Chuan xin Liang and Kiyoshi Hirabayashi., *Sen-i Gakkaishi* **47**, 7, 334(1991.)
5. Chuan xin Liang and Kiyoshi Hirabayashi., *J. Appl. Polym. Sci*, **45**. 1937(1992).
6. G. Freddi, M. Romano, M. R. Massafra and M. Tsukada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1537 (1995)
7. Y. Sun, Z. Shao, P. Hu and T. Yu, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **35**, 1405(1997).
8. Haiying Liu et al, *Analytica Chimica Acta*, **329**, 97(1996).
9. Haiying Liu et al, *Electrochimica Acta*, **42**, 349(1997).

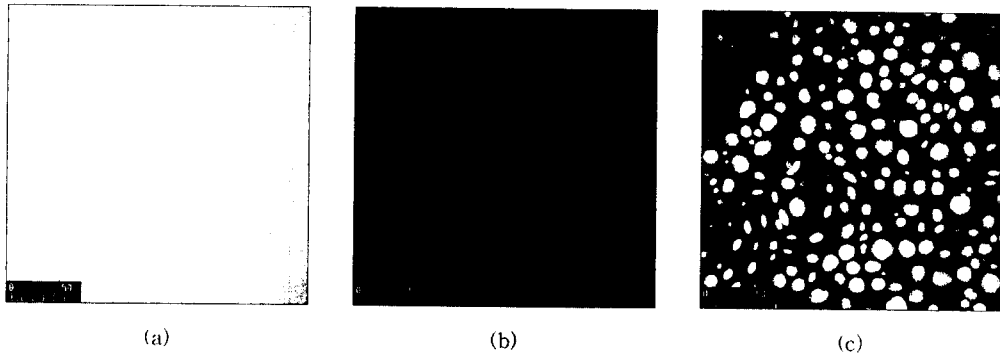


Figure 1. Micrographs obtained with confocal microscope of Fibroin, PVA, Fibroin/ PVA blend film. : (a) Fibroin, (b) PVA, (c) Fibroin/ PVA blend

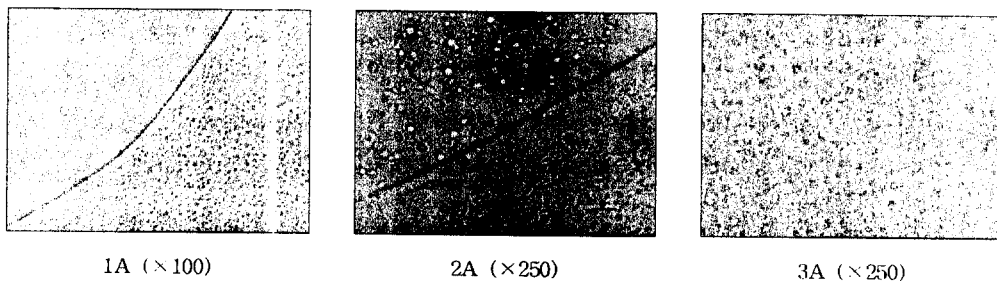


Figure 2. Optical photographs of Fibroin/ PVA blend film (PVA Mw = 22,000).

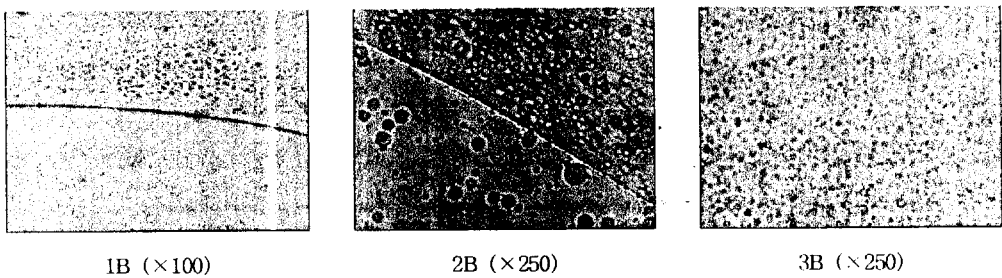


Figure 3. Optical photographs of Fibroin/ PVA blend film (PVA Mw = 44,000).

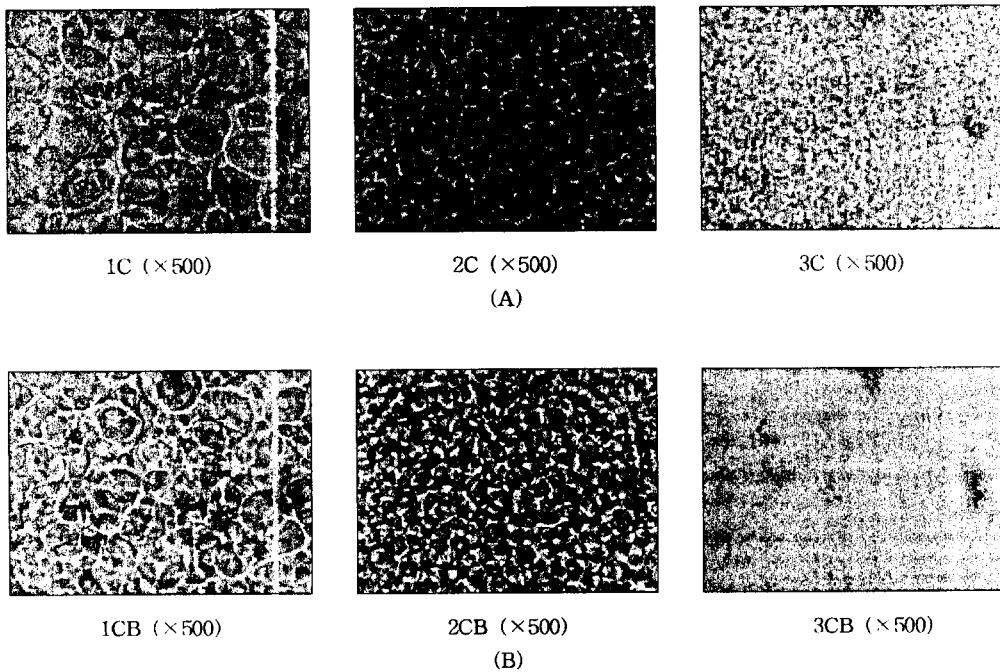


Figure 4. Optical photographs of Fibroin/ PVA blend film (PVA Mw = 66,000) ;
(A) : blending under temp. 90°C, (B) : blending under room temp.

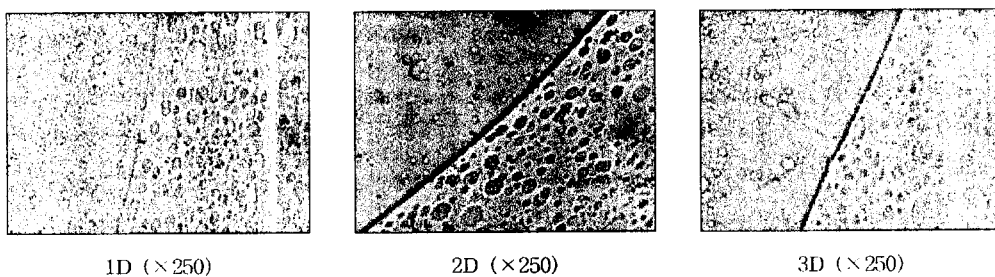


Figure 5. Optical photographs of Fibroin/ PVA blend film (PVA Mw = 84,000 - 146,000)