

Structure and Properties of Wool Keratose Films

-the effect of addition of glycerol onto keratose solution-

한정희, 박영환

서울대학교 천연섬유학과

1. 서론

양모의 주성분인 케라틴 단백질은 과거에는 주로 의복용 재료로서 이용되어 왔지만 최근에는 케라틴이 가지는 물리적, 화학적 특성 때문에 양모-케라틴 유도체를 기능성고분자 소재로 이용하려는 관심이 높아지고 있다. 양모케라틴 단백질은 원래 섬유 자체가 중금속 흡착성을 보유하고 있어 여러 용해 유도체의 흡착특성이 연구되고 있으며 우수한 생체적합성이 있어 해파린과의 불용성 전해질 복합체를 필름으로 제조하여 인공혈관으로의 응용과 같은 의료분야에의 연구도 진행되고 있다.[1-3]

Arai등[4]은 양모케라틴 단백질을 TGA(thioglycolic acid)에 용해하여 필름을 제조한 후 구조분석을 행하였으며 최근엔 Yamauchi등[5]이 계면활성제가 첨가된 환원법에 의해 안정화된 양모케라틴 단백질 용액을 제조한 후 이 용액으로 필름을 제조하여 biomaterial로서의 이용가능성을 제시한 바 있다. 그러나 대부분의 연구에서 제조된 필름의 구조적인 특성만을 고찰하였으며 응용적 측면에서 중요한 기계적 성질에 대한 고찰은 거의 없는 실정이다.

가소제는 주로 고분자 물질의 workability, flexibility, elongation을 증가시키기 위해 첨가되는 물질로서 고분자 내부의 intermolecular spacing을 증가시키고 internal hydrogen bonding을 줄이는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이러한 가소제중 glycerol은 친수성의 -OH기를 함유하고 있으므로 필름의 기계적 성질과 투과성을 향상시킬 수 있으며 일반적으로 인체에 무해한 물질로 알려져 있다.[6-7]

본 연구에서는 양모케라틴 단백질 용액인 케라토스 용액에 glycerol을 첨가하여 필름을 제조하고 glycerol의 첨가량에 따른 필름의 기계적성질의 변화와 미세구조의 차이를 살펴보고 있다.

2. 실험

2.1 시료

양모섬유를 아세톤, 에테르, 에탄올의 순으로 각각 24시간 이상 soxhlet장치를 이용하여

정제한 후 육비 1:30의 과포름산 용액에 0°C, 24시간 침지하여 산화시킨 후 부직포를 이용하여 용액상으로 존재하는 soluble keratose와 불용분인 insoluble keratose를 분리하였다. soluble keratose 용액을 통풍건조하여 필름상을 얻은 후 이를 다시 포름산에 용해하여 일정한 농도(0.5%)를 갖는 용액을 제조하였다. glycerol은 원액을 물로 희석하여 10%(w/v)용액으로 만든 후 사용하였다.

2.1 필름제조 및 분석

Soluble keratose 용액에 glycerol을 0.1~1.5ml씩 첨가한 후 통풍건조하여 필름을 제조하였다. 양모케라틴 단백질에 대한 glycerol 첨가율은 0~30% 범위로 조절하였다. 필름의 강신도는 Minimat(Rheometric Scientific, USA)을 이용하여 측정하였고, 미세구조를 고찰하기 위하여 원이색성 분석, 적외선 분광분석, X-선 회절분석 등의 기기분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 가소제가 첨가되면 고분자는 유연성을 갖게하며 또한 변형률의 증가와 응력의 감소 현상을 일으키게 된다. Fig. 1은 glycerol 첨가가 soluble keratose film의 기계적 성질에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 glycerol 첨가량을 달리하여 준비한 시료의 stress-strain curve를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 무처리 시료의 경우 변형률 증가에 따라 응력이 직선적으로 증가하는 모습을 나타내고 있으며 glycerol의 함량이 증가함에 따라 영률이 점차 감소하는 결과를 나타내었고 glycerol 첨가량이 16%이상의 시료의 경우 초기에는 변형률 증가에 따라 응력이 증가하였다가 어느 변형률 값 이상에서는 변형률 증가에 따라 응력이 거의 일정한 결과를 나타내었다. Fig. 2는 glycerol 첨가량에 따른 절단 응력과 절단변형률을 도시한 것이다. glycerol 첨가율이 증가할수록 절단응력은 감소하고 절단변형률은 증가하는 경향을 나타내었다. glycerol 첨가율이 10%까지는 강신도의 변화가 거의 일어나지 않았으나 그 이후 강도의 급격한 감소와 신도의 급격한 증가가 두드러졌다. 사용목적에 따라 glycerol 첨가율을 조절함으로써 적절한 강신도 값을 얻을 수 있었다. glycerol 첨가에 따른 변형률의 증가와 응력의 감소는 친수성 가소제인 glycerol이 keratose 필름에 첨가되었을 때 주위의 수분을 흡수하여 hydroplasticization 현상을 일으키기 때문이다. Table 1에서는 각 필름의 수분율을 나타내었는데 glycerol 첨가율이 16%이상에서 높은 수분율을 나타냈으므로 keratose film 시료의 경우 glycerol 첨가율이 10~16%인 경우 수분율의 증가로 인한 hydroplasticization 현상이 급격히 일어나 강신도 값이 급격히 변화하는 결과를 가져오는 것으로 해석된다.

Glycerol의 첨가에 따른 soluble keratose 용액의 2차 구조의 변화를 살펴보기 위해서 원이색성 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. glycerol 첨가율 16%까지의 keratose 용액의 경우 negative band 쪽에서 α -helix의 특징적인 피크인 202nm와 221nm에서 최소 피크가 나타났다. glycerol이 20%이상 첨가된 용액의 경우 negative band 쪽에서

random coil의 특징적인 피크인 198nm의 최소 피크와 유사한 위치에서 shoulder 피크가 나타났으며 α -helix의 구조 역시 가지고 있는 것으로 보인다. 따라서 가소제가 일정량 함유되면 soluble keratose 용액내의 α -helix구조가 일부 random coil구조로 바뀌게 되며 이는 일부 영성한 α -helix구조를 하고 있던 고분자 주쇄의 수소결합이 glycerol에 의해 파괴되어 일어나는 것으로 생각된다.

Glycerol의 첨가에 따른 soluble keratose 필름의 미세구조를 살펴보기 위해서 적외선 분광분석과 X-선 회절분석을 행하여 각각 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4에서 보는바와 같이 양모섬유가 과포름산에 의해 산화되어 생성된 cysteic acid의 sulfonic acid group의 존재를 확인하게 해주는 S-O의 symmetric stretching에 의한 1040cm^{-1} 의 sharp peak과 S-O의 asymmetric stretching에 의한 1175cm^{-1} 의 broad peak이 모든 필름에서 나타났다. polypeptide의 특징적인 amide I 과 amide II band 스펙트럼을 살펴본 결과 모든 필름에서 α -helix 구조의 특징적인 피크인 1650cm^{-1} 와 1550cm^{-1} 부근에서 피크가 나타났으며 amide II band의 경우 16%이상 glycerol 함유 필름에서 β -sheet 구조의 특징적인 피크인 1525cm^{-1} 부근에서 피크가 나타났다. 이는 원이색성 분석결과에서 나타난 random coil구조가 필름형성시 β -sheet 구조로 전이가 된것을 의미한다. 이러한 현상은 같은 천연단백질 고분자인 silk fibroin에서도 나타나는 현상이다.

Fig. 5는 glycerol의 첨가에 따른 soluble keratose 필름의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 그림으로 모든 필름에서 α -helix 구조에 기인한 lattice spacing 9.8\AA ($2\theta = 9^\circ$)과 5.1\AA ($2\theta = 20^\circ$)의 피크가 출현하였다. glycerol의 양이 증가할수록 $2\theta = 9^\circ$ 의 피크가 줄어들면서 상대적으로 $2\theta = 20^\circ$ 의 피크가 커지고 있는데 이는 β -sheet구조를 나타내는 4.7\AA ($2\theta = 18.8^\circ$)의 피크는 비록 출현하지는 않았지만 소량의 β -sheet구조의 생성으로 인해 그 주위에 있는 $2\theta = 20^\circ$ 의 피크의 강도에 영향을 주기 때문으로 해석된다.

4. 결론

Glycerol을 soluble keratose 용액에 첨가하여 필름을 제조하고 그 필름의 기계적 성질과 미세구조를 관찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Glycerol의 첨가량이 증가함에 따라 변형률은 증가하고 응력은 감소하였으며 강신도의 변화는 moisture regain의 변화와 상관관계가 큰 것으로 나타났다.
2. Glycerol의 첨가에 따른 원이색성 분석결과 모든 시료 용액에서 α -helix구조가 나타났으며 glycerol 10%이상 첨가된 keratose의 용액에서는 α -helix구조 이외에 random coil구조가 관찰되었다.
3. Glycerol의 첨가에 따른 keratose 필름의 IR과 XRD 측정결과 모든 필름에서 α -helix구조의 특징적인 피크가 관찰되었으며 16%이상 glycerol을 함유한 시료의 경우 film 형성시 random coil구조에서 β -sheet구조로의 전이가 다소 일어나는 것으로 관찰되었다.

5. 참고문헌

1. P. R. Brady, G. N. Freeland, R. J. Hine, and R. M. Hoskinson, *Text. Res. J.*, **44**, 733 (1974).
2. S. Kadokura, H. Ito, T. Miyamoto and H. Inagaki, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, T342 (1982).
3. Y. Noishiki, H. Ito and T. Miyamoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **39**, 221 (1982).
4. K. Arai, T. Kameda and R. Ichikawa, *Proceedings of the 8th international wool textile research conference*, **1**, 449-458 (1990).
5. K. Yamauchi, A. Yamaochi, T. Kusunoki, A. Kohda and Y. Konishi, *Journal of Biomedical Materials Research*, **31**, 439-444 (1996).
6. J. K. Sears and J. R. Darby, *"The technology of plasticizers"*, John Willey & Sons, 2-55 (1982).
7. T. H. McHugh and J. M. krochta, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **42**, 841-845 (1994).

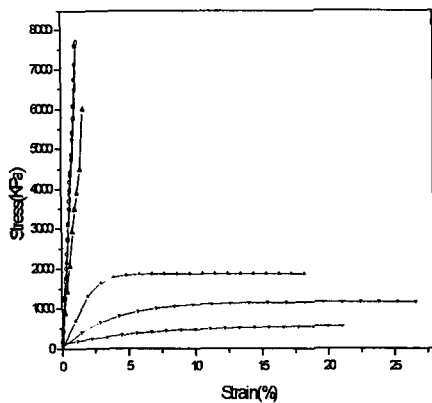


Figure 1. Stress-Strain Curves of keratose films with various glycerol contents

- (a) 0% -●- (b) 2% -○- (c) 10% -▲-
 (d) 16% -△- (e) 20% -▼- (f) 30% -▽-

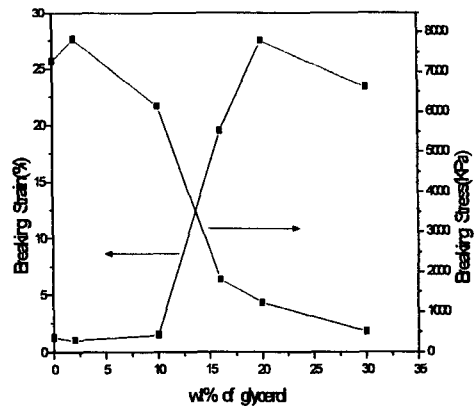


Figure 2. Breaking Stress and Breaking Strain of keratose films with various glycerol contents

Table 2. Moisture regain of keratose films with various glycerol contents

wt% of glycerol addition	0	2	10	16	20	30
Moisture regain(%)	11.6	11.0	14.3	19.3	24.1	28.4

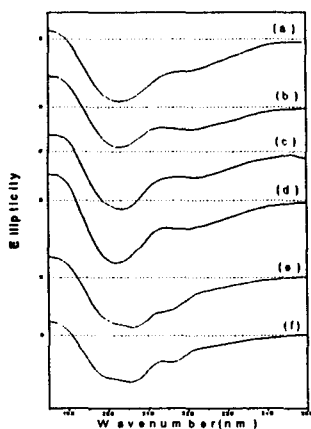


Figure 3. Circular Dichroism spectra of keratose solutions with various glycerol contents
 (a) 0% (b) 2% (c) 10%
 (d) 16% (e) 20% (f) 30%

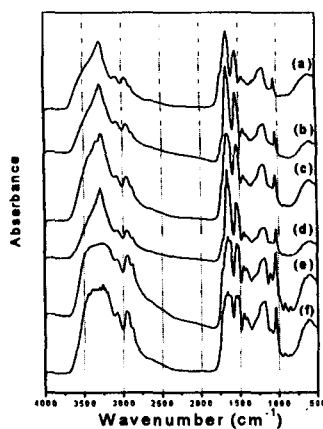


Figure 4. IR spectra of keratose films with various glycerol contents
 (a) 0% (b) 2% (c) 10%
 (d) 16% (e) 20% (f) 30%

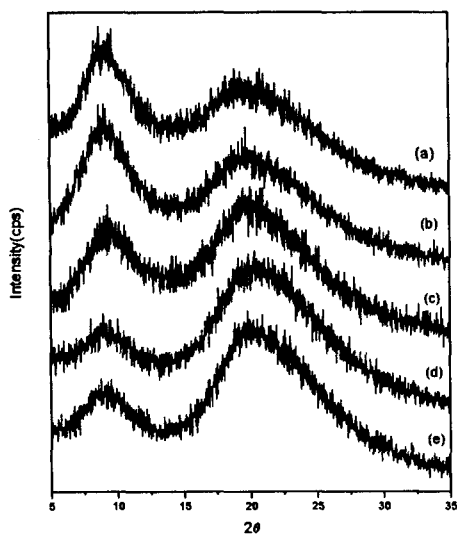


Figure 5. X-ray diffractograms of keratose films with various glycerol contents
 (a) 0% (b) 2% (c) 10% (d) 20% (e) 30%