

실크 고분자의 습식방사(I) -재생 실크 필라멘트의 형태학적 구조 특성-

엄인철, 권해용, 박영환, 임대우*
서울대학교 천연섬유학과, *호서대학교 첨단산업기술과

Wet Spinning of Silk Polymer(I) -Morphological characteristics of regenerated silk fibroin filament-

In Chul Um, Hae Yong Kweon, Young Hwan Park, Dae Woo Ihm*
Department of Natural Fiber Sciences, Seoul National University, Suwon, Korea
*Department of Innovative Industrial Technology, Hoseo University, Asan, Korea

1. 서 론

실크는 우수한 광택, 촉감, 물성을 바탕으로 하여 인류에 있어 최고의 의류용 섬유로서 널리 이용되어 왔으며 최근에는 생체적합성 등을 활용한 의료용 및 생물공학용 소재로서 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행중에 있다[1-2]. 그러나 실크의 경우 누에로부터 얻어지는 천연섬유로서 합성섬유와는 달리 누에로부터 토사되면서 그 구조 및 형태가 결정되어 고정되는 단점을 안고 있어 의류용 및 산업용 분야로의 활용에 있어 한계가 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 그래프트 가공 등 견사 개질에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으나 견사에 대한 물리적, 화학적 개질만으로는 원하는 응용특성을 얻기에 한계가 있었다.

고분자로부터 얻어지는 재생섬유는 그 구조 및 물성을 다양하게 조절할 수 있으며 대량생산할 수 있다는 장점이 있으므로 견사로부터 재생견사를 제조하려는 연구는 많은 연구자들에게 있어 관심의 대상이 되어왔다. 최근에는 의료용 분야 및 산업용으로 잠재력을 인정받고 있는 거미실크[3], silk like polymer[4]와 같이 생명공학 기법을 이용하여 제조한 여러 가지 단백질 고분자를 섬유화하기 위한 모델로서 비교적 손쉽게 얻을 수 있는 단백질 섬유인 실크로부터 재생 실크 필라멘트 제조기술 및 구조 특성에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

여러 연구자들이 우수한 물성을 가지는 재생견사를 제조하기 위한 연구를 수행하였으나 아직까지 효과적인 재생견사 제조법이 개발되지 않았다. 본 연구팀은 이미 포름산을 용매로 재생 실크 피브로인을 용해하는 경우 안정된 용액을 얻을 수 있음을 확인한 바 있으며[9] 이를 이용하여 메탄올 등의 응고욕을 이용한 경우 우수한 섬유형성력을 보임을 확인하였다.

습식방사법에 의해 제조된 섬유의 주요 특징 중 하나는 응고 조건에 따라 다양한 단면 형태를 보이는 것이며 이는 섬유로서 광택 및 흡수율 등의 성질의 관련이 있으므로 응고조건에 따른 단면의 변화는 습식방사법으로 제조한 섬유의 연구에 있어 주된 주제가 되어왔다. 따라서 본 연구에서는 포름산을 용매로하는 실크 방사원액을 제조하고 이에 있어 다양한 응고욕 및 응고조건이 재생 실크 필라멘트의 형태학적 구조에 미치는 효과에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

3.1 재생 실크 필라멘트의 제조

실험재료로 누에고치를 사용하였으며 비누소다 정련을 행하고 CaCl_2 혼합용매에 용해한 후 투석하여 재생 실크 수용액을 제조하였고 이를 동결건조하여 스폰지 형태의 재생 실크 피브로인을 얻었다. 얻어진 재생실크 피브로인을 98% 포름산에 용해하여 방사용액을 제조한 후 실린지를 이용하여 10 ml/hr.의 속도로 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, DMAc, DMF, THF, DMSO, Dioxane의 응고욕에 방사하여 재생 실크 필라멘트를 제조하였다.

3.2 Ternary phase diagram

11 % (g/g)의 실크 피브로인 포름산 용액을 제조한 후 여러 가지 응고욕을 첨가하여 용액이 혼탁해지는 시점을 상분리가 일어나는 지점으로 계산하여 3상도를 구하였다.

3.3 주사전자현미경 관찰

브렌드 필름의 형태학적 구조를 관찰하기 위하여 브렌드 필름의 파단면을 주사전자현미경 (JSM 5410LV, JEOL, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

습식방사법에 의해 제조된 섬유는 중요한 구조적 특징 중 하나는 다양한 단면 형태이다. 일반적으로 응고욕, 응고온도 등의 응고조건에 의하여 원형이나 원형에서 벗어난 형태를 이루고 있으며 이는 광택이나 흡수성 등의 의류용 섬유로서 성질과 관련이 있으므로 이에 대하여 많은 연구가 되어왔다.

따라서 재생 실크 필라멘트에 있어서 다양한 응고조건하에서 변화하는 형태학적 구조에 대하여 살펴보기 위하여 다양한 알코올계 응고제와 비알코올계 응고제를 이용하여 제조한 재생 실크 필라멘트의 단면 형태를 Figure 1과 2에 나타내었다. 먼저 알코올계 응고욕의 경우 메탄올의 경우 원형의 단면을 보인 반면 에탄올의 경우 약간 찌그러지기 시작하여 이소프로판올의 경우 땅콩 모양의 단면 형태를 보였다. 알코올계 응고욕간의 이러한 차이는 응고욕과 용매간의 상호 확산속도 차이에 기인된 것으로 생각할 수 있다.

일반적으로 응고시 형성되는 섬유의 형태는 용매와 응고욕간의 상호 확산속도의 비에 관계하여 발생한다. 즉, 응고욕이 응고사로의 확산속도가 용매에서 응고욕계으로의 확산속도보다 비슷하거나 빠른 경우는 필라멘트가 방사구의 원형상태를 유지하거나 팽윤되어 원형의 단면을 유지한다. 그러나 용매의 확산속도가 빠른 경우에는 응고사 내부 압력이 낮아져 단면 형태가 응고욕의 응고력 차이에 따라 다양한 형태를 가지게 된다. 즉, 응고력이 약한 경우 표면에 약한 skin 층이 생성되어 원형을 단면을 유지하나 응고력이 어느 정도 강한 경우 표면에 rigid한 skin 층이 생성되어 함몰되면서 원형에서 벗어나게 된다.

재생 실크 필라멘트의 경우 알코올계 응고욕의 경우 메탄올의 경우 원형을 단면을 이루는 것은 용매/응고욕의 상호확산속도가 비슷한 데에 기인한 것으로 생각되며 반면 에탄올, 이소프로판올로 갈수록 용매의 확산속도가 상대적으로 증가하기 때문에 갈수록 원형에서 크게 벗어나는 것으로 생각된다. 재생 셀룰로오스의 경우에도 알코올의 분자량이 증가함에 따라 원

형에서 벗어나는 정도가 커지는 결과를 보였는데 Liu[10] 등은 이러한 현상을 알코올의 molecular volume의 차이 때문이라고 설명하였다. 즉, 응고욕의 molecular volume이 증가할수록 응고욕에서 응고사안으로 확산되는 용매의 속도가 상대적으로 감소하게 되어 제조되는 섬유 단면이 섬유가 원형에서 벗어난다고 하였다.

재생 실크 필라멘트의 경우에 있어서도 메탄올, 에탄올, 이소프로판올의 molecular volume은 각각 40.7, 58.4, 77.0 cm³/mol로서 메탄올의 경우 가장 작은 것으로 나타나 섬유속으로 들어가는 속도가 상대적으로 빠르며 이소프로판올의 경우가 molecular volume이 가장 커 응고사 안으로 들어가는 속도가 상대적으로 느리므로 섬유의 단면 형태가 원형에서 크게 벗어난 땅콩 모양을 하는 것으로 생각된다.

기존의 재생 실크 필라멘트에서 시도되었던 응고욕 이외에도 여러 가지 비알코올계 응고욕에서 제조된 재생 실크 필라멘트의 단면 사진을 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 dioxane을 제외하고는 모두 원형의 단면을 갖는 것으로 나타났으며 dioxane의 경우 삼각형 형태의 단면을 나타내었다. 이러한 결과는 dioxane의 경우 응고욕에서 응고사안으로 확산되는 속도가 상대적으로 느린 반면 다른 응고욕의 경우에는 상호확산속도가 비슷하거나 응고욕의 확산속도가 빠른 데 기인된 결과로 해석된다.

4. 참고문헌

- 1) Minoura, N., M. Tsukada, and M. Nagura, *Biomaterials*, **11**, 430. (1990)
- 2) Minoura, N., S. Aiba, Y. Gotoh, M. Tsukada, and Y. Imai, *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**, 1215. (1995)
- 3) Seidel, A., O. Liivak and L. W. Jelinski, *Macromolecules*. **31** : 6733. (1998)
- 4) Anderson, J. P *Biopolymers*, **45**, 307 (1998)
- 5) Matsumoto K., H. Uejima, T. Iwasaki, and Y. Sano, *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 503. (1996)
- 6) Trabbic, K. A. and P. Yager, *Macromolecules*. **31**, 462 (1998)
- 7) Liivak, O., A. Blye, N. Shah, and L. W. Jelinski, *Macromolecules*. **31**, 2947. (1998)
- 8) Ishizaka H., Y. Watanabe, K. Ishida and O. Fukumoto, *J. Seric. Sci. Jpn* **58**, 87. (1989)
- 9) Um, I. C., H. Y. Kweon, Y. H. Park and S. Hudson, *Int. J. Biol. Macromol.* **29**, 91 (2001)
- 10) Liu, C. K., J. A. Cuculo and B. Smith, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **28**, 449 (1990)

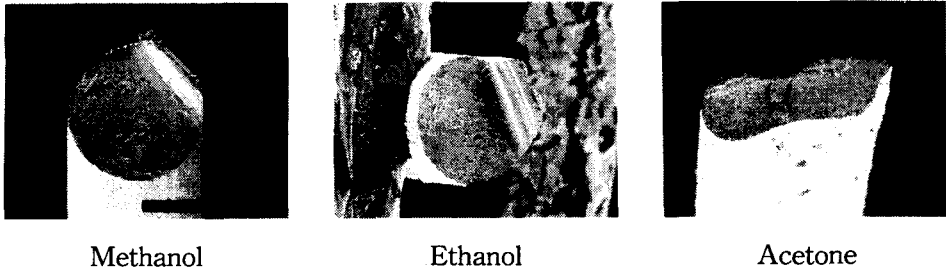


Figure 1. Scanning electron micrographs of the cross-section of regenerated silk fibroin fibers spun with alcoholic coagulant.

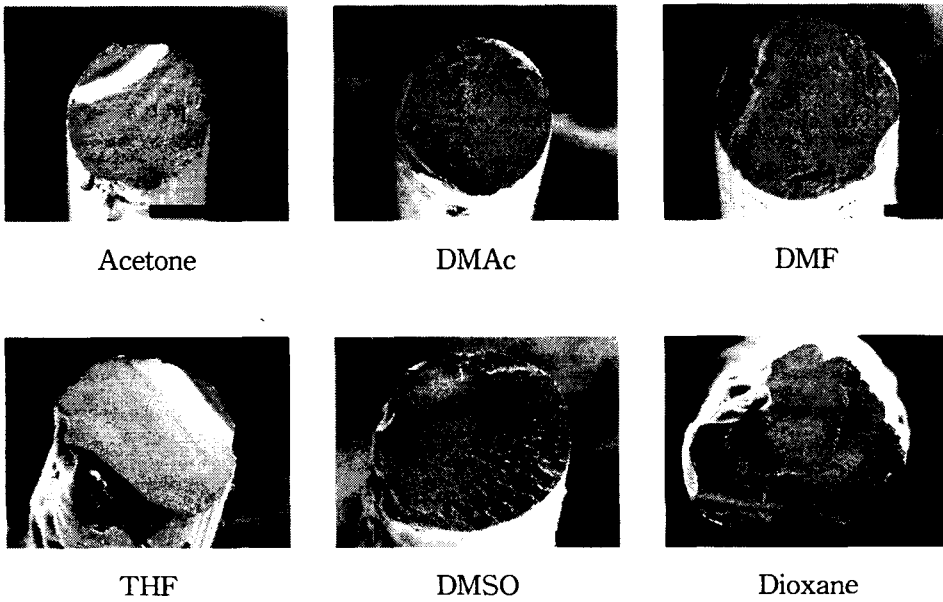


Figure 2. Scanning electron micrographs of the cross-section of regenerated silk fibroin fibers spun with non-alcoholic coagulant.