

## 견피브로인의 단백질의 직접용해와 재생 필라멘트의 제조

기창석, 백두현, 임대우\*, 박영환

서울대학교 천연섬유학과, \*호서대학교 첨단산업기술과

### Direct dissolution of silk fibroin and the formation of regenerated filament

Chang-Seok Ki, Doo-Hyun Baek, Dae-woo Ihm\* and Young-Hwan Park

Department of Natural Fiber Science, Seoul National University, Seoul, Korea

\*Department of Innovative Industrial Technology, Hoseo University, Asan, Korea

#### 1. 서론

견피브로인의 우수한 물리화학적 성질에 기인하여 실크는 과거로부터 지금까지 인류에게 매력적인 소재로 인식되고 있다. 견피브로인은 주로 의류용 소재로서 이용되고 있지만 현재에는 생명공학용 소재로서의 가치가 크게 부각되고 있어서 그 가치는 더욱 크다고 할 수 있다. 따라서 이를 용도에 적합한 형태로 성형하고자 하는 연구가 계속되고 있다.

성형의 한 방법으로 재생 견피브로인 필라멘트에 대해서도 많은 연구가 이루어지고 있다. 인산이나 HFIP, 중성염 등의 용매에 천연의 견피브로인을 용해하여 재생 견피브로인 필라멘트를 제조하는 연구가 보고 되었다.<sup>1,4</sup> 그러나 인산에 견피브로인을 용해하였을 때 펩타이드 결합의 가수분해가 빠르게 일어나서 견피브로인의 분자량이 감소하는 단점이 있으며 HFIP와 같은 유기용매는 우수한 성질의 필라멘트를 제조할 수 있으나 그 용매의 가격이 높다는 단점이 있다. 또한, 중성염에 용해하였을 때 용해한 견피브로인 용액에 다량의 염이 잔류하는 문제점이 있으며 염을 제거하기 위해 투석을 하는 경우 공정이 복잡하고 산업화 하는데 어려움이 있다.

따라서 본 연구에서는 견단백질을 직접 용해시킬 수 있는 용매계를 찾아내고 재생견사의 제조 가능성을 살펴보았다. 인산, TFA 및 DCA와 견피브로인 용해시 비교적 용액이 안정하다고 보고된 포름산<sup>4</sup>을 혼합하여 용매를 제조하고 혼합용매의 혼합비율에 따른 용해 거동과 용액 특성을 살펴보았으며 견피브로인을 용해하여 제조한 재생 필라멘트의 구조와 물성을 분석하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 견피브로인 용해와 필라멘트 제조

실험재료로 *Bombyx mori* 누에고치를 사용하였으며 비누소다 정련을 하였다. 인산, TFA (trifloroacetic acid), DCA (dichloroacetic acid)와 98% 포름산을 다양한 비율로 혼합하여 제조한 혼합용매에 정련한 누에 고치를 용해하여 용해거동과 용액 특성을 고찰하였다. 이때 용해시간은 2시간으로 고정하여 실험하였으며 용매의 혼합 비율과 견단백질의 농도를 달리하여 방사원액을 제조하였다. 재생 견필라멘트 제조는 실린지(22G)를 이용하여 실린지 펌프로 30 ml/hr의 속도로 메탄올 응고욕에 방사하여 24시간 응고 후 60°C 증류수에 팽윤시키고 자동연신기를 이용하여 연신한 다음 필라멘트의 양 끝을 고정하여 건조시켜 제조하였다.

##### 2.2. 분석

용액 상태에서 견피브로인의 분자량 감소 정도를 분석하기 위해 최적 방사원액의 농도로 다양한 혼합 비율의 혼합용매를 대상으로 하여 시간에 따른 점도를 측정하여 분자량 감소 정도를 살펴보았다. 재생 견피브로인 필라멘트의 단면과 표면의 형태학적 구조를 분석하기 위해 주사전자현미경(JSM-5410LV, JEOL, Japan)을 이용하였고 결정구조를 분석하기 위해서 소각(小角)과 광각(廣角) X-선 산란 분석기(GADDS, BRUKER, Germany)를 이용하여 40kV, 45mA의 조건하에서 Cu K $\alpha$  단색광으로 측정

하였다. 또한, 역학적 성질을 측정하기 위해서 Minimat (Rheometric Scientific, USA)를 이용하여 25°C, 60% 조건하에서 길이 20 mm로 준비한 시편을 10 mm/min의 속도로 인장하여 절단 강도 및 신도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

인산/포름산 혼합용매의 경우 포름산의 비율이 40~70 vol%인 경우에 최대 18 wt% 까지 견피브로인을 용해하여 방사할 수 있었다. 포름산의 함량이 80 vol%인 경우에는 최대 16 wt%로 견피브로인이 용해되었고 포름산의 함량이 그 이상이 되면 방사에 적절한 농도로 2시간 내에 용해되지 않았다. 또한, 인산의 함량이 40 vol% 이상에서는 방사원액을 응고욕에 방사할 때 섬유가 형성될 정도로 응고가 되지 않았다. TFA, DCA/포름산 혼합용매를 사용한 경우에는 포름산 함량이 각각 50, 30 vol%에서 14 wt%로 견피브로인이 용해되어 최적의 방사원액을 제조할 수 있었다. 다른 혼합용매에 비해 인산/포름산 혼합용매의 경우 상대적으로 포름산의 함량이 높은 조건하에서 고농도로 견피브로인을 용해시킬 수 있으므로 인산이 TFA나 DCA에 비해서 더 효율적인 포름산의 공용매로 작용할 수 있을 것으로 생각된다.

용액의 점도는 혼합용매 종류에 관계없이 시간에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 인산을 사용한 경우 용액 제조 후 2시간이 경과되면 점도 감소가 심하게 일어났으므로 (50%감소), 견단백질의 분자량 감소를 최소로 하는 용해시간을 선정하여야 한다. 그러나 혼합용매에서 포름산의 함량이 많은 경우 초기 점도와 시간에 따른 점도 변화가 포름산의 함량이 적은 경우보다 심하게 일어나지 않았으므로 포름산이 공용매의 견피브로인 분자량 감소를 억제하면서 견피브로인을 용해시킬 수 있는 중요한 역할을 한다고 생각된다.

제조한 재생 견피브로인 필라멘트는 비교적 표면이 매끄럽고 내부가 치밀한 구조를 나타내었으며 XRD 결과 모두  $\beta$ -sheet 결정 구조를 나타내는 것으로 나타났다. 재생 견피브로인 필라멘트는 인산/포름산 혼합용매를 사용한 경우 절단 강도는 평균 2.0~2.3 gf/d, 절단 신도는 18~20%로 TFA와 DCA를 공용매로 사용한 경우에 비하여 높은 강·신도 값을 나타냈다. 따라서 인산/포름산 혼합용매를 이용하여 견단백질을 직접 용해할 수 있으며 비교적 용액 안정성이 있는 방사원액으로부터 물성이 우수한 재생견사를 제조할 수 있는 것으로 기대된다.

Table 4. Mechanical properties of the wet-spun regenerated SF filaments

	Solvent system						*Formic acid
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /formic acid		TFA/formic acid		DCA/formic acid		
	20/80	30/70	50/50	60/40	60/40	70/30	
Concentration(%)	16	18	14	16	12	14	19
Draw ratio	5.0	5.0	4.0	4.0	4.5	4.5	5.0
linear density(d)	136	116	177	181	161	192	174
Breaking strength(gf/d)	2.0	2.3	1.6	1.5	1.5	1.8	2.2
Breaking strain(%)	20	18	20	21	15	16	17

\*Silk fibroin was redissolved in formic acid after dissolving in CaCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/EtOH solvent system.

### 4. 참고문헌

1. H. Ishizaka, Y. Watanabe, K. Ishida and O. Fukumoto, *J. Seric. Sci. Jpn.*, 58, 87 (1989).
2. R. Lock, L. Newark and Del, *US Patent* 5,252,285 (1993).
3. K. Matsumoto, H. Uejima, T. Iwasaki and Y. Sano, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 503 (1996).
4. I. C. Um, Doctoral Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea (2002).