

실크 고분자 전기방사에서의 전해질 첨가 효과

기창석, 김나영, 백두현, 임대우*, 박영환

서울대학교 천연섬유학과, *호서대학교 첨단산업기술과

Effect of electrolytes on the electrospinning of silk polymer

Chang-Seok Ki, Na-Young Kim, Doo-Hyun Baek, Dae-Woo Ihm* and Young-Hwan Park

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

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

1. 서론

전기방사를 이용하여 나노섬유를 제조하려는 많은 연구가 진행되고 있다. 고분자 재료 측면에서 피브로인, 키토산, 콜라겐 등 천연고분자는 생분해성, 생체적합성, 환경친화성이 뛰어나 이들을 나노섬유 소재로 개발할 경우 의료용소재 뿐만아니라 생명공학소재로서의 이용가능성이 크다. 특히, 실크피브로인은 생체적합성, 산소투과능, 세포부착능 등 생체재료로서의 성능뿐만 아니라 우수한 물성과 기계적 성질을 가지고 있으므로 다양한 형태로 성형화시킴으로써 소재 성능을 높일 수 있다. 전기방사는 다양한 섬유 크기($\mu\text{m}\sim\text{nm}$)의 부직포 형태 웹을 제조할 수 있으므로 전기방사 조건을 달리하여 제조한 실크 피브로인 나노섬유 집합체는 창상피복제, 조직공학용 담체, 약물방출제, 세포배양 지지체 등 다양한 분야에 응용할 수 있다.

실크 피브로인은 강한 결정성으로 인하여 분자량 저하 없이 용해시키는 것이 어렵고 중성염이나 인산 등으로 용해시킨 경우에 점도 저하가 급격히 일어나서 용액의 안정성이 매우 떨어지는 단점을 가지고 있다. 그러나 중성염에 용해시켜 제조한 스폰지 형태의 재생 실크 피브로인을 포름산에 용해하여 안정한 방사원액을 제조하였다고 보고하고 있다. 용액 전기방사에 있어서 용매의 선택은 중요한 인자이며 용매의 종류외에 나노섬유 형성시 전기장의 세기, 방사거리, 압력, 방출속도 등 인자를 고려하여 적절한 방사조건을 규명하여야 한다. 이들은 제조된 나노섬유의 형태학적 구조에도 영향을 끼치는데 무엇보다도 방사원액의 농도 변화, 점도 및 표면장력 변화에 따라 나노섬유 크기(굵기) 등 형태학적 구조가 크게 변하게 된다. 낮은 농도에서 전기방사를 하여 얻은 나노섬유 집합체의 경우 섬유단면 지름을 200nm 이하로 낮출 수 있으나 비드(bead)가 형성하고 불균일한 형태의 형태학적 구조를 갖게 된다.

따라서 본 연구에서는 방사원액에 전해질을 첨가하여 실크 피브로인 나노섬유 집합체를 제조하고 형태학적 구조에 영향을 미치는 전해질 첨가 효과를 살펴보았다. 특히, 낮은 방사원액 농도에서 용액의 전도도 변화에 따른 나노섬유의 크기 변화와 비드형성 등 형태학적 구조 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 전기방사

가잠 누에고치를 비누소다 법에 의해 정련하고 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 혼합용매에 85℃에서 15분간 용해 뒤 셀룰로오스 투석막을 이용하여 증류수에 3일간 투석하고 동결건조하여 실크 피브로인 스폰지를 제조하였다. 이를 다시 98%의 포름산에 용해하여 5~15%의 방사원액을 제조하였으며 주사기와 주사기 펌프를 이용하여 방사원액의 방출 속도를 조절하고 1kV/cm의 전기장에서 전기방사하였다. 전기방사는 방사시 온도와 습도의 영향을 크게 받기 때문에 실험조건은 $20\pm 1^\circ\text{C}$, RH $55\pm 5\%$ 로 설정하여 방사하였다. 전해질의 첨가 효과를 알아보기 위해 포름산에 NaCl, LiCl, pyridine을 2~10 wt% o.w.f. 첨가하여 전기방사를 행하였다.

2.2. 분석

전기방사하여 제조된 실크 피브로인 부직포의 형태학적 구조를 살펴보기 위하여 주사전자현미경 (JSM-5410LV, JEOL, Japan)을 이용하였다. 또한 전해질이 첨가된 방사원액의 전도도를 측정하기 위하여 전도도계(ORION Model 115, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

포름산에 용해시킨 재생 실크피브로인의 방사원액 농도 변화에 따른 형태학적 구조를 살펴보았다. 실크 피브로인 농도 5~15%(w/v) 범위 내에서 170~1100nm 크기를 가진 나노섬유집합체를 제조할 수 있었으며 농도가 감소함에 따라 나노섬유 지름이 감소하였다. 특히 낮은 농도(6%(w/v)이하)에서 200nm 크기 이하의 나노섬유를 제조할 수 있었으나 비드(bead)가 형성되고 집합체 균제도가 크게 떨어지는 결과를 나타냈다.

용액에 전해질을 첨가하여 방사원액의 전도도를 증가시키면 전기장 하에서 용액의 전하량(net charge density)이 증가하여 비드 형성을 억제하고 나노크기 또한 감소시킬 수 있다. 따라서 포름산에 용해시킨 실크 피브로인 방사원액에 금속염(NaCl, LiCl)과 pyridine을 첨가하여 전해질 첨가가 나노섬유 집합체의 형태학적 구조에 영향을 미치는 효과를 살펴보았다. 전해질의 첨가량을 변화시켜 방사원액의 전도도를 조절하였으며 전해질 종류와 전도도 변화에 따른 비드 형성과 나노섬유 굵기 및 균제도를 SEM을 통하여 관찰하였다. 전반적으로 전해질 첨가시 첨가하지 않은 경우와 비교하여 비드의 수와 크기가 현저히 감소하였으며 나노섬유의 크기 또한 다소 감소하는 결과를 나타냈다. 그러나 금속염의 경우 첨가량이 증가하면 나노섬유 표면에 염의 결정이 나타나고 섬유의 굵기가 오히려 커지는 결과를 나타내었다.

따라서 실크 피브로인의 전기방사시 저농도 방사원액에 최적량의 전해질을 첨가함으로써 비드 형성과 불균일한 나노섬유 집합체 형성을 최소화할 수 있으며, 200nm 이하의 실크 피브로인 나노 집합체를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

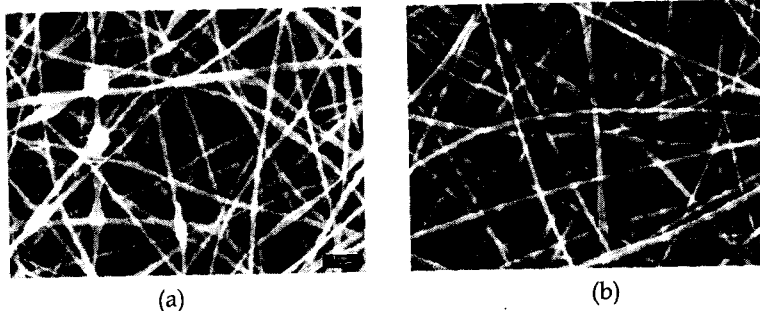


Figure SEM photographs of electrospun silk fibroin nanofibers; (a) control (5(w/v)% dope solution) and (b) addition of NaCl 8%(w/w to dope solution)

4. 참고문헌

1. H. J. Jin, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge and D. L. Kaplan, *Biomacromolecules*, **3**, 1233 (2002).
2. R. Dersch, T. Liu, A. K. Schaper, A. Greiner and J. H. Wendorff, *J. Polymer Sci.*, **41**, 545 (2003).
3. K. Ohgo, C. Zhao, M. Kobayahi and T. Asakura, *Polymer*, **44**, 841 (2003).
4. H. Fong, I. Chun and D. H. Reneker, *Polymer*, **40**, 4585 (1999).
5. J. Doshi and D. H. Reneker, *J. Electrostatics*, **35**, 151 (1995).
6. I. C. Um, H. Y. Kweon, Y. H. Park and S. Hudson, *Int. J. Biol. Macromol.*, **29**, 91 (2001)
7. I. C. Um, C. S. Ki, H. Y. Kweon, K. G. Lee, D. W. Ihm and Y. H. Park, *Biomolecules* submitted