

# 세리신 블렌드 필름의 제조와 특성

권일준, 박인우\*, 홍영기\*\*, 이재달\*\*\*, 배기서

충남대학교 섬유공학과, \*한국건직물연구원,\*\*(주)선진인더스트리,\*\*\*혜전대학

## 1. 서론

생 견사는 단백질인 피브로인(약 70%) 과 세리신(약 30%)으로 구성되어 있으며 우리가 사용하고 있는 견 섬유는 정련 공정을 거치면서 세리신을 제거하고 피브로인만을 사용한다.

이들 실크 단백질은 16종의 아미노산으로 구성되어 있으며 우리 인간에게 필요한 10대 필수 아미노산을 함유하고 있다. 특히 세리신은 상당한 양의 친수성 아미노산과 무척추 동물에서는 유일한 탄수화물을 함유하고 있는 천연 단백질이고 소수성 성분이 많이 함유된 피부로인과 접촉이 가능하여 고치의 형성을 가능하게하며 일광, 비, 건조 등 주위의 환경으로부터 누에를 보호해 주는 기능을 갖고 있는데 이는 자외선 차단효과와 보습효과를 갖게 한다. 세리신의 구조는 랜덤 나선구조를 이루고 있어 물을 흡수하면 이 나선 구조의 수소 결합이 끊어져  $\beta$  구조가 되었다가 건조되면 다시 나선 구조로 되돌아가려는 성질을 갖는다. 최근에는 이러한 세리신의 유익한 성능을 이용하려는 시도가 다방면에서 이루어지고 있다.

그러나, 세리신을 회수하기가 어려워 아직 이의 활용이 활발하지 못한 상태였으나 최근 본 연구진에 의해 회수 기술이 확립되고 세리신 섬유가공제, 화장품 첨가제 등 세리신의 요구량이 많아짐에 따라 이의 회수 이용이 확대되게 되었다.

한편 우리의 생활이 편리하고 윤택해 짐에 따라 플라스틱의 사용량은 급속히 증가하고 이로 인한 환경오염은 기하급수적으로 증가하고 있는 실정이다. 그러므로 생분해성/생분괴성 플라스틱이 절실히 요구되고 있다. 그러나, 실용화된 기술 폴리머에 전분과 같은 분해성 물질을 혼합하는 기술인데 이는 상대적으로 강도가 저하하여 실용에 큰 문제점으로 지적되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 폐기되는 세리신을 회수 이용하여 PP, PVA 등의 폴리머와 용융, 용액 블렌드물을 제조하고 기계적 강도, 생분괴성, 형태학적 구조 등을 검토하여 실용의 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 세리신 블렌드 필름의 제조

세리신은 약제를 사용하지 않고 전해환원수로 정련하여 폐기되는 폐액으로부터 회수,농축, 동

결 건조하여 얻은 파우더 또는 수용액을 정제하지 않고 사용하였으며, 사용된 폴리머는 PP(MI:54, mp:154°C, 국산), PVA(고밀도, 국내산), deacetate(Ac.valu.:54-56)이다.

PVA와 deacetate는 용매인 물과 아세톤에 용해시켜 세리신 용액을 적당 비율과 혼합하여 dope 용액을 만들어 유리판에 casting하여 필름을 만들었다. 한편 P.P 시료는 P.P와 세리신 파우더를 소정의 비율로 혼합하여 소형 용융기(BA-915)에서 사출 성형하였다.

## 2.2 블렌드 필름의 평가

블렌드 필름에 세리신의 분포 상태를 편광 현미경(Leica 350)으로 관찰, 평가하였으며 표면 및 파단면은 SEM으로 평가하였다. 한편 필름의 기계적 성질은 인장강도 시험기(Instron 4467)로 시험 평가하였다.

생분해성 평가는 KSS M 1007-8과 세리신 분해 효소인 Protease를 이용하여 인큐베이터에서 일정기간 블렌드 필름의 세리신을 분해시킨 후 세리신 함량과 강도를 측정하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 PVA와 PVA/SERICIN blend film의 강도

수용성 PVA와 세리신을 일정 비율로 혼합하여 film을 제조한 후 기계적 성질인 강신도를 측정된 결과가 Fig.1 과 Fig.2 이다. Fig.1 은 PVA film 의 응력신장곡선을 나타낸 것으로 최대응력이 약 8kgf/cm<sup>2</sup> 이며 연신에 따라 necking을 동반하다가 최대 25% 이상의 신장율을 보이고 있다.

한편 Fig.2 는 PVA/SERICIN blend film 의 응력신장곡선을 나타낸 것으로 최대응력 약 12.5kgf/cm<sup>2</sup> 으로 PVA film 에 비해 1.5배 이상의 응력을 나타내고 있다. 이러한 현상은 세리신의 분자 구조가 β 구조가 된 상태에서 film이 형성되어 복합 필름의 보강재 역할을 하기 때문이 아닌가 생각되는 바 이에 관하여는 좀 더 깊은 연구가 요구된다.

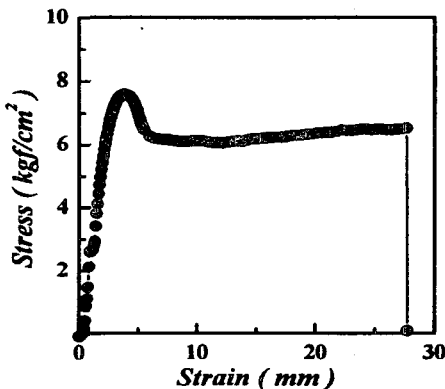


Fig 1. SS curve of PVA film

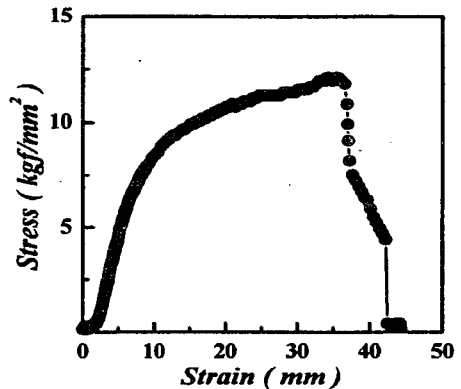


Fig 2. SS curve of PVA/SERICIN blend film(1:1)

### 3.2 P.P와 P.P/SERICIN blend plastic

P.P 및 P.E는 그 성능이 우수하고 성형이 용이하여 다방면에 많이 이용되고 있다. 그러나, plastic 에 의한 환경오염이 심각하여 선진국에서는 사용 규제가 엄격하여 생분괴성만으로도 부족하여 생분해성을 요구하고 있는 실정이다.

현재 대부분의 환경적응형 plastic 은 이러한 폴리머에 전분을 혼합하여 생분괴성을 부여하고 있으나 전분의 결정구조가 완전 구형이므로 강도에 문제가 있다. 그러므로, 폐기세리신을 이용함으로써 물성의 향상과 폐기물 재활용에 기여할 것으로 기대되어 우선 PP/SERICIN blend plastic을 용융성형하여 Fig.3 , Fig.4 에 나타내었다. Fig.3 은 P.P만으로 성형한 plastic 의 응력신장곡선으로 최대 응력이 약 15kgf/cm<sup>2</sup> 에 달하고 그 후 necking이 일어난 후 신장하여 약 30% 신장함을 알 수 있다. 그러나, Fig.4 의 P.P/SERICIN blend plastic 의 경우는 세리신 함량이 많아짐에 따라 최대응력이 감소함을 알 수 있으며 유효한 생분괴성을 고려하여 10%의 세리신을 첨가한 경우 최대응력이 약 10kgf/cm<sup>2</sup> 으로 P.P 단독의 경우보다 약 30%의 강도 저하가 있음을 알 수 있다.

한편, Fig.5 는 성형품의 사진과 r 표면 SEM 사진으로 P.P에 세리신을 혼합하더라도 성형성이 우수함을 알 수 있으며 세리신이 균일하게 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

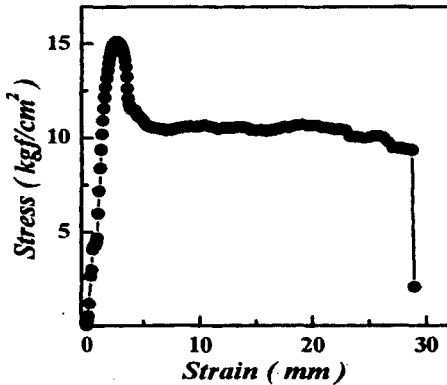


Fig 3. SS curve of P.P plastic.

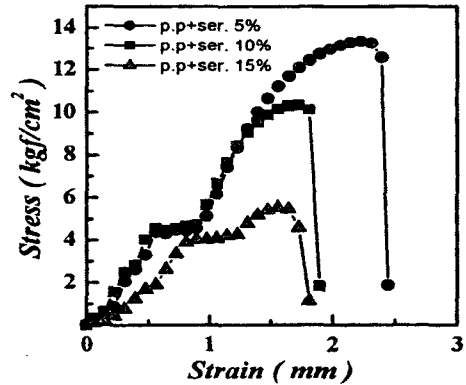


Fig 4. SS curve of P.P/SERICIN blend.

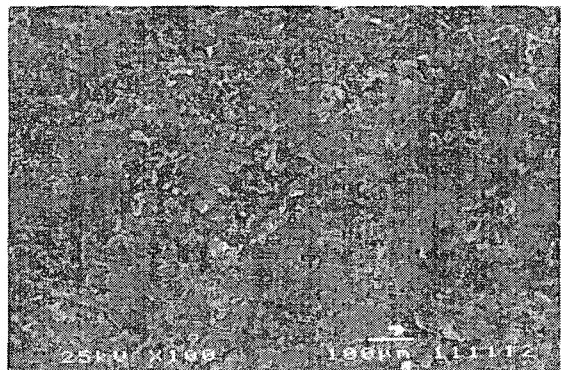
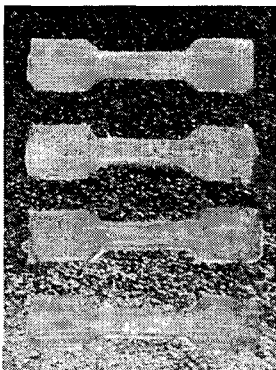


Fig. 5. Photograph of P.P/SERICIN blend plastic and its surface section.

#### 4. 결론

습식법을 이용한 PVA와 PVA/SERICIN blend film의 강도는 blend film이 약 1.5배정도 향상되었으며, P.P와 P.P/SERICIN을 소정의 비율로 혼합하여 사출 성형한 필름의 강도는 세리신의 비율이 높을수록 약하게 나왔지만, 세리신을 적당하게 혼합하여 P.P/SERICIN blend plastic을 제조함으로써 생분해성의 플라스틱으로의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

#### 참고 문헌

1. Giuliano Freddi, Raffaella Mossotti, Riccardo Innocenti ; Degumming of silk fabric with several proreases. *Journal of Biotechol.*,100 (2003) 101-112
2. Yu-Qing Zhang ; Applications of natural silk protein sericin in biomaterials. *Biotechnology Advances* 20 (2002) 91-100
3. Miyake H., Wakisaka H. Nagura M. ; Structures and physical properties of PVA/sericin blended plastic. *Journal of insect biotechnology and sericology* v.71 no.2 (2002) 85-90
4. Gregory H. Altman, Frank Diaz, Caroline Jakuba, Tara Calabro, Rebecca L. Horan, Jingsong Chen, Helen Lu, John Richmond, David L. Kaplan ; Silk-based biomaterials. *Biomaterials* 24 (2003) 401-416
5. C. Fabiani, M. Pizzichini, M. Spadoni, G. Zeddit ; Treatment of waste from silk degumming processes for prorein recovery and water reuse. *Desalinations* 105 (1996) 1-9