

기능성 박테리아 셀룰로오스 나노복합체

정리라, 김훈식, 박원일, 권순민, 김예슬, 김돈영, 천평, 진형준*

인하대학교 나노시스템공학부

Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose

Rira Jung, Hun-Sik Kim, Won-il Park, Soon-Min Kwon, Yeseul Kim, Don-Young Kim,
Peng Chen, Hyoung-Joon Jin*

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon, Korea

박테리아 셀룰로오스는 *Acetobacter xylinum*와 같은 미생물에 의해 생합성되는 천연고분자로 낮은 밀도와 높은 순도와 결정성, 우수한 기계적 강도를 지닌 차세대 소재이다. 본 연구에서는 미래 소재로 주목을 받고 있는 박테리아 셀룰로오스에 기능성을 부여하고자 두 가지 연구를 진행하였다. 첫 번째로 박테리아 셀룰로오스 멤브레인에 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)를 도입함으로써 전기전도성을 지니는 셀룰로오스 복합체를 제조하였다. MWCNT를 셀룰로오스 멤브레인 내부에 도입하는 방법으로 MWCNT 분산액에 함침하는 복합체를 얻을 수 있었다. 두 번째로는 박테리아 셀룰로오스 고유의 높은 수분 함유 특성을 응용하여 항균성 습윤 드레싱을 제조하기 위해 은 나노 입자를 박테리아 셀룰로오스 멤브레인에 도입하였다. 그 결과 화학적 환원법을 통해 도입된 은 나노 입자들이 박테리아 셀룰로오스 섬유 표면에서 고르게 흡착되는 현상을 관찰하였으며, 은 나노 입자의 특성에 의해 박테리아 셀룰로오스 복합체가 대장균 및 포도상 구균에 높은 항균 특성을 나타냄을 확인하였다.

1. 서론

셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부하게 존재하는 유기물로서 매년 수 천억 톤이 자연계로부터 재생산되는 무한자원이다. 현재 대부분은 목재펄프로부터 생산되어 종이의 재료로 이용되고 있지만, 몇 종류의 미생물에 의해서 생합성 되기도 한다. 이러한 미생물로부터 제조된 셀룰로오스를 박테리아 셀룰로오스(bacterial cellulose) 또는 미생물 셀룰로오스(microbial cellulose)라고 한다.^{1,2} 박테리아 셀룰로오스는 배양 과정에서 미생물의 대사산물로서 생성되며, 펄프 셀룰로오스와 동일한 분자 구조를 가지지만 200배 이상 가는 나노 섬유상을 이루는 특징이 있다.³ 펄프 셀룰로오스와 달리 순도가 높아 상업적으로도 큰 가치를 가지고 있으며, 낮은 밀도와 더불어 ~78 GPa의 높은 탄성률과 우수한 인장 강도를 가지고 있어 다양한 분야의 복합 소재로서 가능성을 보이고 있다. 이러한 우수한 특성에도 불구하고 대량 생산이 어려워 최근까지 매우 제한적으로 이용되어 왔다. 하지만 근래 생산 기술이 발전함에 따라 여러 분야에서 활발한 연구가 이루어지고 있다. 일본의 Sony사에서는 고급 스피커의 진동판으로 활용한 예가 있으며, 산업용 보강재와 나노 기공을 가진 분리막으로써 연구되고 있다. 또한 박테리아 셀룰로오스의 고보습성 및 우수한 생체 적합성은 의약품 첨가제나 창상 드레싱(wound dressing), 인공 피부, 인공 혈관, 스키펴드 등 의료용 소재로의 가능성을 보이며 연구자들의 관심을 모으고 있다.⁴ 본 연구에서는 기능성 박테리아 셀룰로오스 복합체를 제조하고자 두 가지 연구를 진행하였다. 첫째로 박테리아 셀룰로오스 멤브레인에 MWCNT를 도입함으로써 전도성 셀룰로오스 멤브레인을 제조하고자 하였으며, 두 번째로는 하이드로겔 상태의 박테리아 셀룰로오스 멤브레인에 은 나노 입자를 도입함으로써 항균성이 부여된 습윤성 드레싱을 제조하고자 하였다.

2. 전도성 박테리아 셀룰로오스 복합 멤브레인의 제조 및 특성 분석

본 연구에서 사용된 MWCNT는 일진 나노텍에서 제공받은 시료로써 화학기상증착법(CVD)을 통해 제조되었다. 시료의 순도는 열분석 결과를 통해 95wt%이상으로 분석되었다. 박테리아 셀룰로오스 멤브레인은 *Acetobacter xylinum* 균주를 Hestrin & Schramm (HS) 배지에서 정치 배양함으로써 합성되었다. 합성된 셀룰로오스 멤브레인 내부의 균체는 수산화나트륨 수용액을 이용하여 제거 되었으며, 양이온계면활성제를 이용한 MWCNT 분산 수용액에 일정 시간동안 함침시킴으로써 박테리아 셀룰로오스 멤브레인의 표면과 내부의 MWCNT 도입을 유도하였다. 함침시간은 6, 12, 24 시간으로 변화를 주었으며, MWCNT 분산용액의 농도는 0.02와 0.05 % (w/w)로 준비하여 제조된 시료를 서로 비교분석하였다. 제조된 박테리아 셀룰로오스/MWCNT 복합 멤브레인은 전자현미경을 사용하여 표면과 단면의 morphology를 관찰할 수 있었으며, 4극 전도도 측정법을 통하여 전기전도도를 측정하였다.⁵

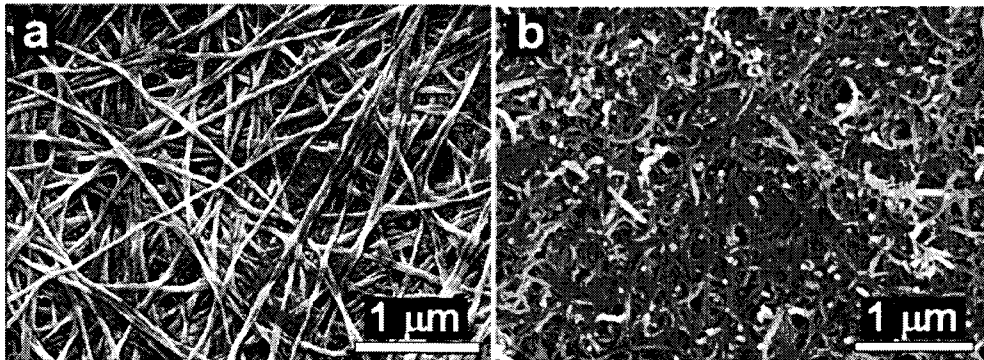


Figure 1. SEM images of (a) bacterial cellulose membrane and (b) MWCNT-incorporated bacterial cellulose membrane.

Figure 1은 순수한 박테리아 셀룰로오스 멤브레인과 MWCNT 분산 수용액에 함침시킴으로써 MWCNT를 도입한 박테리아 셀룰로오스 복합 멤브레인의 주사 전자 현미경 사진이다. 사진에서 보이는 바와 같이 MWCNT가 박테리아 셀룰로오스 멤브레인에 조밀하게 흡착되었다. MWCNT들끼리 뭉치는 현상이 없이 셀룰로오스 멤브레인에 균일하게 흡착되었으며, 흡착된 MWCNT는 박테리아 셀룰로오스 망상구조를 구성하고 있는 미세 섬유 사이에 얽혀 있는 형태를 이루고 있었다. 또한 멤브레인의 단면의 morphology를 관찰한 결과, 멤브레인의 내부 층으로도 MWCNT가 이동하여 고르게 분포되어 있는 것을 확인하였다. 이러한 균일한 분산은 전체적으로 균일한 물성을 요구하는 CNT 나노 복합체 제조에 있어 가장 중요하게 여겨지는 조건이다. MWCNT가 흡착된 박테리아 셀룰로오스 멤브레인의 경우, $2.0 \times 10^2 \sim 1.4 \times 10^1$ S/cm의 전기전도도 값을 나타내었으며, 이는 본 연구에서 사용된 MWCNT의 전기전도도(1.4×10^1 S/cm)와 비교하였을 때 매우 높은 전기전도도를 가지는 복합 멤브레인임을 의미한다. 이것은 앞서 설명한 바와 같이 MWCNT가 박테리아 셀룰로오스 멤브레인의 표면 뿐 아니라 내부 층에서도 잘 분산되어 있기 때문에 가능한 결과라고 생각된다.

3. 항균성 박테리아 셀룰로오스 복합 하이드로겔의 제조 및 특성 분석

최초 하이드로겔의 형태로 제조되는 박테리아 셀룰로오스는 99% 이상이 수분으로 이루어져 있음에도 불구하고 우수한 탄성을 나타내는 특징이 있다. 하이드로겔 재료를 드레싱 재료로 사용할 경우, 신경 말단을 촉촉하게 유지하여 통증을 경감 시키고, 습윤한 환경 안에서 피사조직이 자연스럽게 분해되는 효과를 나타낸다. 이렇게 안전하게 피사조직이 분해되면 육아와 상피가 동시에 발생하기 때문에 욕창 치료에 도움이 된다. 또한 상처 표면의 보습상태를 일정하게 유지하기 때문에 드레싱을 제거하는

과정에서 이차적인 상처가 발생하여 흉터가 생기는 현상과 극심한 통증을 발생시키는 현상을 감소시키는 효과가 있어 특히 창상이나 화상 환자들에게 효과적인 치료 방법이다.⁶ 하지만 박테리아 셀룰로오스의 고습성은 환부에 침입하는 병원균과 박테리아의 성장에도 영향을 줄 수 있기 때문에 박테리아 셀룰로오스 하이드로겔의 항균성 도입은 필수불가결하다고 할 수 있다. 은의 항균성에 대해서는 오래 전부터 알려져 왔지만 최적 조건에 대해서는 근래에 들어 10 nm 이하의 구형 입자로 존재할 때 가장 높은 항균성을 나타내는 것으로 보고되었다.⁷ 본 연구에서는 박테리아 셀룰로오스 하이드로겔에 수 나노의 은 나노 입자를 도입함으로써 항균성 효과를 얻고자 하였다.

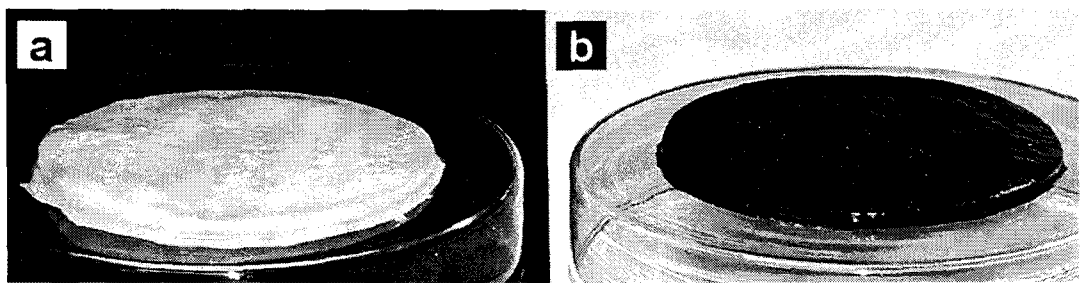


Figure 2. Optical images of (a) bacterial cellulose hydrogel and (b) bacterial cellulose hydrogel with silver nanoparticles.

Figure 2.에서와 같이 흰색의 박테리아 셀룰로오스 하이드로겔은 은 나노 입자가 고르게 도입됨에 따라 은 나노 입자 특유의 갈색을 나타내었다. 그리고 주사 전자 현미경을 통하여 관찰한 결과 박테리아 셀룰로오스 나노 섬유 표면의 수나노의 직경을 갖는 은 나노 입자가 고르게 흡착됨을 관찰할 수 있었다. 이러한 과정을 통하여 제조된 박테리아 셀룰로오스 하이드로겔은 대장균과 포도상구균을 접종하여 24시간 동안 배양함으로써 항균 특성을 테스트하였다. 그림 3.에서와 같이 대장균을 접종하였을 때, 대장균과 셀룰로오스 하이드로겔의 경우에는 대장균이 성장하여 많은 수의 콜로니를 형성하는 반면 은 나노 입자가 도입된 셀룰로오스 하이드로겔에서는 콜로니가 형성되지 않는 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 포도상구균을 접종하였을 때도 동일하게 나타났으며, 이를 수치화하여 나타내면 두 가지 박테리아 모두에서 99.99% 이상의 항균성을 지님을 확인하였다.

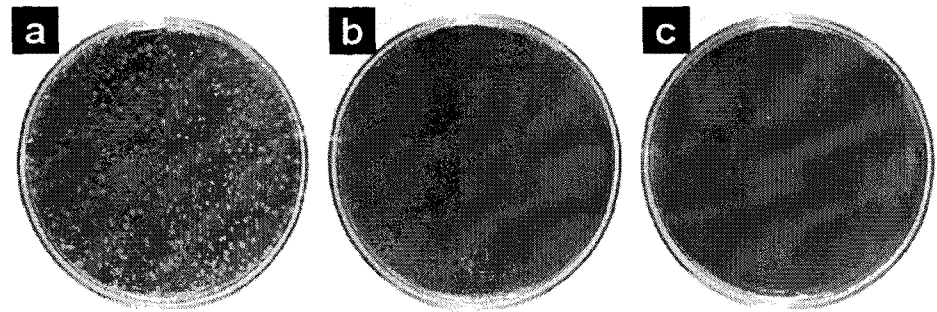


Figure 3. Optical images of (a) control, (b) bacterial cellulose hydrogel and (c) bacterial cellulose hydrogel with silver nanoparticles which are inoculated with *Escherichia coli*.

4. 결론

본 연구에서는 차세대 소재로 기대되고 있는 박테리아 셀룰로오스 멤브레인에 기능성을 부여하기 위해 MWCNT와 은 나노 입자를 도입하는 연구를 실행하였다. 박테리아 셀룰로오스 멤브레인을 계면활성제를 이용한 MWCNT 분산 수용액에 함침시킴으로써 MWCNT가 도입된 박테리아 셀룰로오스 필름을 제조할 수 있었다. 이러한 과정을 통해서 제조된 박테리아 셀룰로오스/MWCNT 복합 멤브레인은 MWCNT가 셀룰로오스 멤브레인의 표면과 내부층에 고르게 흡착됨에 따라 상온에서 최대 1.4×10^{-1} S/cm의 높은 전기전도성을 보였다. 또한 하이드로겔 형태의 박테리아 셀룰로오스 멤브레인에 화학적 환원법을 통해 은 나노 입자를 도입함으로써 항균 특성을 가지는 복합 멤브레인을 제조할 수 있었다. 이렇게 제조된 박테리아 셀룰로오스 복합 멤브레인은 대장균과 포도상구균에 모두 99.99% 이상의 높은 항균성을 나타내며 박테리아 셀룰로오스 고유의 높은 수분 함유 특성을 유지하기 때문에 창상 및 화상 치료를 위한 항균성 습윤 드레싱 재료로서 충분한 가능성을 가지는 것으로 여겨진다.

References

- [1] Hwang, J. W.; Yang, Y. K.; Hwang, J. K.; Pyun, Y. R.; Kim, Y. S. *J. Biosci. Bioeng.* 1999, 88, 183.
- [2] Klemm, D.; Schumann, D.; Udhardt, U.; Marsch, S. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 1561.
- [3] Ross, P.; Mayer, R.; Benziman, M. *Microbiol. Rev.* 1991, 55, 35.
- [4] Bielecki, S.; Krystynowicz, A.; Turkiewicz, M.; Kalinowska, H. Chapter 11. *Bacterial cellulose Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications*. Edited by Steinbuchi A.; Marchessault R. H. 2005
- [5] Yoon, S. H.; Jin, H. J.; Kook, M. C.; Ryun, Y. R. *Biomacromolecules* 2006, 7, 1280.
- [6] Czaja, W. K.; Young, D. J.; Kaweski, M.; Brown, R. M. *Biomacromolecules* 2007, 8, 1.
- [7] Morones J. R.; Elechiguerra, J. L.; Camacho, A.; Holt, K.; Kouri, J. B.; Ramirez, J. T.; Yacaman, M. J. *Nanotechnology* 2005, 16, 2346.