

견 세리신/폴리우레탄 혼합필름의 특성

김문정 · 배도규

경북대학교 천연섬유학과

The Characteristics of Silk Sericin/polyurethane Mixed Film

Moon Jung Kim and Do Gyu Bae

Natural Fiber science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

ABSTRACT

For the application of silk sericin, silk sericin powders were prepared by various spray dry conditions and the characteristics of silk sericin/polyurethane mixed films were investigated. When the sericin was dried from the solution at higher inlet and outlet temperature, larger sizes of the powder particles were obtained. It was also found that inlet and outlet temperatures were important factors affecting the shape and surface characteristics of sericin powder particle. The many holes and empty spaces were observed at the surface and cross-section of sericin/PU mixed film. With the increase of the amount of sericin powder in the mixed films, the size and number of holes and empty spaces were increased. The thickness of sericin/PU mixed film was increased with the content of sericin powder. As the portion of sericin powder increase, the tenacity is decreased while the elongation slightly increased.

key words : Sericin powder, Polyurethane, Surface characteristics, Film

서 론

예로부터 견섬유는 합성섬유가 따를 수 없는 여러 가지 특성으로 고급의 섬유제품에 사용되어 오고 있다. 견은 세리신과 피브로인이라는 상이한 단백질로 이루어져 있는데, 이 두 단백질을 이용하여 기존과는 다른, 섬유 이외의 분야로 응용하려는 움직임이 최근에 활발히 일고 있다. 세리신은 고치실의 필수적인 구성요소로 피브로인과는 달리 젤라틴과 같은 특성의 점착성을 가진 과립상의 고분자 단백질로 구성되어 있으며, 세리신의 이같은 성질은 고치를 짓는 능력에도 영향을 주며, 응집력과 같은 생견의 물리적인 특성에도 영향을 준다(LIANG *et al*, 1995). 이렇게 피브로인과는 다른 특성 때문에 세리신은 또 다른 분야의 응용이 전개되고 있다. 세리신 분말을 수지에 배합시켜 품질이 양호한 투습성 방수포를 얻었고(石丸과 山田, 1992), 세리신을 이용하여 흡수성 폴리머를 제작하여 다방면으로의 응용 가능성도 시사되었다(秋山등, 1993). 특히, 우수한 흡습성능을 이용하여

화장품 재료로 예로부터 많이 응용되고 있으며(マンフレ트 レツクル, 1984) 합성섬유에 흡습성을 부여하는 개질제로 사용할 때 뛰어난 흡습성 향상을 보였고(山田과 松水, 1994), 흡방습성의 PU foam 등으로도 응용되었다(野村등, 1995).

세리신은 실크의 정련 공정에서 폐기되어 온 부산물로서, 실질상 무가치하였을 뿐만 아니라, 폐수 처리에 있어서의 설비와 운전경비 등에 큰 부하가 있으므로 이러한 세리신을 섬유외적인 다양한 분야로 응용해 나갈 수 있다면 실크 제품의 가격을 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 세리신 자체로도 고부가가치 제품으로 사용이 가능할 것으로 고려된다. 세리신 단백질은 용해도 관점에서 수용성과 불용성으로 구분될 수 있다. 이 중 불용성 세리신의 응용 전개로는 저분자화하여 식품소재로 이용될 수 있으며(배, 1996), 식품소재로 이용될 때의 효용에 관해서도 조사되었다(배, 1997). 고분자 상태 그대로는 산업소재로 사용되는 것이 고려되고 있으며, 고분자 상태 그대로 응용하기 위해서는 세리신 단독보다는 혼합재료로 하여 응용

하는 것이 유용하다(出村 등, 1992. 岩元 등, 1995).

이러한 관점에서 제조 방법의 상이에 따른 세리신 분말의 형태적 특성은 매우 중요하다고 생각된다. 또한 혼합재료의 응용전개를 위해서는 다양한 성형기술이 필요하다고 생각되어, 본 연구에서는 불용성 세리신을 이용하여 다양한 세리신 분말을 제조하여 그 형태적 특성을 고찰하고, 제조된 세리신 분말과 폴리우레탄을 혼합하여 필름을 제작하여 그 특성을 고찰하였다.

재료 및 방법

1. 재료

실험에 사용한 DMF(Dimethylformamide), FITC(Fluorescein Isothiocyanate), PU(Polyurethane)는 시판용 그대로 사용하였으며, PU의 제원은 표 1과 같다.

2. 불용성 세리신 분말의 제조

절각전을 수세 후 풍건하여 아래와 같은 조건으로 고압 정련하였다.

처리온도: 130°C

처리시간: 1hr

속비=1:20

위와 같은 조건에서 정련한 후 피브로인을 제거하고 남은 세리신 용액을 20,000 rpm에서 20분간 원심

분리하여 수용성 및 불용성 세리신을 분리하였다. 침전된 불용성 세리신에 증류수를 첨가하여 1.4% 용액으로 조정하여 Spray dryer(EYELA SD-1)로 표2와 같은 조건으로 하여 각각의 세리신 분말을 얻었다.

3. 필름제조

표 2의 "i" 시료를 PU 고휘분을 기준으로 0, 25, 50, 75%를 DMF에 미리 분산시킨 후, PU 용액에 첨가하여 10% 혼합용액을 만들어서 700 μm 두께로 casting 한 후 110°C에서 완전 건조하여 필름을 제조하였다.

4. 전자현미경에 의한 관찰

표 2에서 얻어진 세리신 분말 입자와 표 3에서 제작된 film을 금으로 코팅한 후 주사전자현미경(Hitachi, S-470)으로 촬영하여 그 구조적 특성을 관찰하였다.

5. 필름의 강도 및 신도

강·신도 측정은 표준조건에서 인장강도 시험기(Shimadzu AGS-500A)로 측정하였으며, 강도는 각각의 film의 두께를 나눈 값으로 하였다.

6. 공초점 레이저 주사 현미경에 의한 관찰

세리신 분말을 FITC 형광염료로 미리 염색한후 PU와 혼합하여 film을 제조한 다음 Confocal Laser Scanning Microscope(Leica TCS 4D)로 촬영하여 그 구조적 특성을 관찰하였다.

Table 1. The characteristics of polyurethane

Concentration(%)	30±1
Viscosity(cps/25°C)	75,000±15,000
Solvent	Dimethylformamide, Methylethylketone
Modulus(Kg/cm ²)	50~60
Tensile strength(Kg/cm ²)	500~600
Elongation(%)	450~550

Table 2. Preparation conditions for sericin powder

Sample ID.	Inlet temperature (°C)	Outlet temperature (°C)	Spray amount (ml/min)
a	110	83	4.0
b		70	7.5
c		60	10.0
d	130	97	4.0
e		85	7.5
f		74	10.0
g	150	115	4.0
h		106	7.5
i		95	10.0

결과 및 고찰

1. 세리신 분말의 형태적 관찰

그림 1은 분말 건조시 입구와 출구온도 및 분무량을 달리하여 제조한 세리신 분말의 형태를 알아 본 것으로서, 분말 입자의 크기는 분무량보다는 온도에 의해서 더 큰 영향을 받고 있는 것으로 관찰되었으며, 분무량에 관계없이 분말의 직경은 입구온도 110°C인 시료 a, b, c는 8.4 μm 이하, 130°C인 시료 d, e, f는 8 μm 이하, 150°C인 시료 g, h, i는 10 μm 이하로 분포되어 있었으며, 대체적으로 온도가 높을수록 분말의 직경이 더 커지는 것으로 나타났다. 이러한 이유로서는 같은 분무량에서는 처음에 같은 양으로 분무되어 나가지만 불용성 세리신이 분무되는 과정에 있어서 높은 입구온도 일수록 팽윤이 많이 될 수 있고, 이러한 상태에서 표면이 먼저 건조되므로 온도가 높을수록 입자의 크기는 커지는 것으로 사료된다. 또한, 같은 입구온도에서는 출구온도가 높을수록 입자의 크기가 대부분 커지는 경향이었다. 이러한 현상은 출구

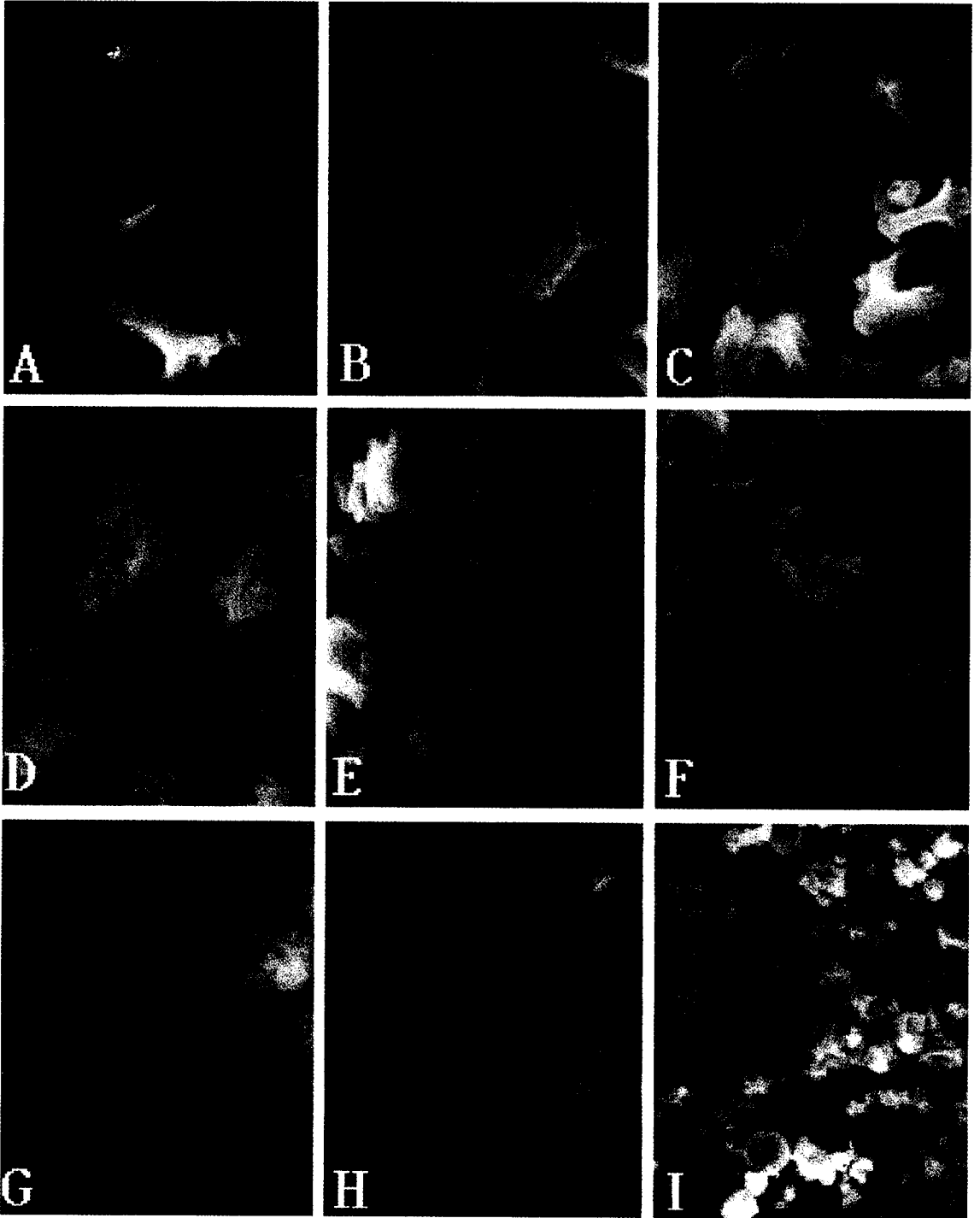


Fig. 1. SEM micrographs of sericin powder prepared by various spray dry conditions. A : sample a ($\times 2,500$), B : sample b ($\times 2,500$), C : sample c ($\times 2,500$), D : sample d ($\times 2,500$), E : sample e ($\times 2,500$), F : sample f ($\times 1,000$), G : sample g ($\times 2,500$), H : sample h ($\times 2,500$) and I : sample i ($\times 1,000$)

온도가 높을수록 입구와 온도차이가 적어지고 따라서 뒤에 거론되는 함몰현상이 적게 나타나기 때문에 크기가 더 커질 수 있다고 추론된다.

모든 분말의 형태는 거의 원형에 가까우며 모두 내부로 함몰되어 있는 모양을 띄고 있었다. 이러한 함몰 부분은 높은 입구온도에서 급격히 건조되어 분말 외 부분 건조되고 내부는 아직 완전히 건조되지 않은 상태에서 출구까지 이동하면서 서서히 건조되는 과정에서 분말 내부와 외부의 온도차이에 따른 불규칙한 수축률 차이에서 기인된다고 보여진다. 함몰되는 정도는 분무량에 의존하기보다는 입구와 출구의 온도 변화에 따라 그 정도가 크게 나타났으며, 입구온도가 높을수록, 입구와 출구의 온도차이가 클수록 함몰 정도가 크게 나타났다. 입구온도 110°C에서는 출구와의 온도차이가 적은 그림 1의 A 및 B에서는 함몰부분이 아주 부드럽게 나타났으며, 온도차이가 큰 그림 1의 C에서는 쭈글쭈글하게 함몰된 입자도 약간 나타나고 있다. 즉, 입구와 출구의 온도차가 많이 날수록 입자의 함몰이 완만하지 않고 쭈글쭈글한 불규칙한 모양으로 나타난다. 이러한 이유는 앞서와 같이 입구와 출구의 온도차이가 클수록 입자 내부와 외부의 수축률 차이가 커지기 때문인 것으로 고찰된다. 입구온도 130°C에서 출구온도가 97°C(D)일 경우에는 부드럽게 함몰된 입자도 조금 나타나고 있지만, 출구온도 85°C(E), 74°C(F)에서는 모두 심하게 쭈글쭈글하며, 입구온도 150°C일 경우에는 그림 1의 G, H, I에서 모두가 모든 출구온도에서 쭈글쭈글하지만, 그 정도의 차이는 입구온도 130°C에서와 같은 큰 변화는 보이고 있지 않다.

즉, 높은 입구온도 일수록, 입구온도와 출구 온도의 차이가 적을수록 세리신 분말의 직경이 더 커지며, 함몰된 정도는 입구와 출구온도의 차이가 클수록 함몰 부분이 쭈글쭈글하게 나타나는 경향을 보였다.

2. 필름 표면의 관찰

그림 2는 필름 표면의 전자현미경 사진으로서 PU만으로 만든 film의 표면인 그림 A에서는 전혀 기공이 나타나지 않았으며, 골모양으로 규칙적인 주름이 나타나 있다. 이 주름은 필름을 casting한 후 건조시키는 과정에서 걸려있던 장력이, 필름을 떼어내는 과정에서 제거되어 수축이 일어나 주름이 생성된 것으로 생각된다. 혼합물 25%(B)에서는 표면에 아주 불규칙한 모양의 구멍이 산재하고 있으며, 직경 20 μm 이하 크기로 기공이 드문드문 나타나 있다. 혼합물 50%(C)에는 직경 20 μm 이상의 것도 보이고 있지만 대부분 직경 20 μm 크기의 기공이 많이 나타났으며,

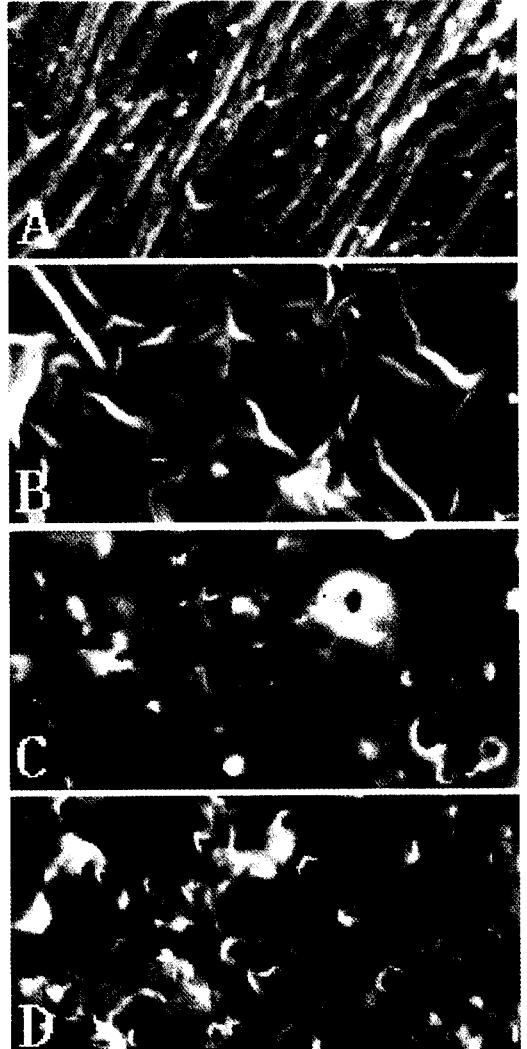


Fig. 2. SEM micrographs of top portion in sericin/PU mixed film($\times 1,000$). A: pure polyurethan, B: 25/100 mixing ratio, C: 50/100 mixing ratio and D: 75/100 mixing ratio

그 수도 혼합물 25%에 비해서는 증가했다. 표면에 주름이나 구멍은 나타나지 않고 평활해 보이지만, 약간의 요철이 보였다. 즉, 혼합물이 낮을때에 나타난 주름이나 구멍이 혼합물이 높아지면서 나타나지 않고 있다. 이는 세리신 분말 입자가 지지대 역할을 해서 필름이 장력이 제거된 후의 수축을 방지해주므로 주름이 나타나지 않는 것으로 생각된다. 혼합물 75%(D)에서는 기공의 크기가 직경 25-30 μm 의 것이 대부분이지만, 최고 45 μm 의 기공도 존재하고 있다. 기공의 수도 아주 많으며, 표면의 요철은 더욱 심해져서 울퉁불퉁해 보인다.

혼합률이 높을수록 표면에 요철 현상이 많이 나타나는 것은, PU는 건조시 용매의 증발로 수축하게 되는데 그 수축의 방향은 표면에서 바다면으로 밖에 할 수 없으며 따라서 용매에 불용성인 세리신 분말 입자가 분포되어 있는 부분은 수축을 할 수 없게 되고 이러한 이유로 불규칙한 요철이 발생되는 것으로 고려된다. 즉, 혼합률이 낮을 때에는 표면의 PU가 보다 균일하게 수축하지만, 혼합률이 높아질수록 세리신 분말 입자가 엉기게 되고 따라서 불규칙한 요철이 많이 나타난다고 사료된다.

그림 3은 세리신 혼합물 25% 필름의 바다(casting 판에 접촉된 부분)를 촬영한 사진으로, 약간의 기공과 주름, 그리고 요철이 나타나 있다. 표면에 비해서는 주름도 적고, 요철도 심하지 않다. 다른 혼합물의 필름 바다도 거의 같은 형태를 띄고 있었다.

3. 필름 단면의 관찰

그림 4는 각 혼합물로 제작한 필름 단면의 전자현미경 사진으로서, 세리신 분말을 혼합하지 않고 PU만으로 제작한 필름(A)에서는 어떤 빈 공간도 보이지 않았다. 혼합물 25%(B)의 필름에서는 큰 것은 $2.6 \times 39.1 \mu\text{m}$, 작은 것은 $0.13 \times 0.13 \mu\text{m}$ 크기 정도의 빈 공간이 나타났으며, 혼합물 50%(C)의 필름에서는 $7.8 \times 4.6 \sim 9.1 \times 32.6 \mu\text{m}$ 의 빈 공간이 분포되어 있었다. 25%에서 보다는 빈 공간의 거리도 가까워지고 면적도 훨씬 더 넓어지기는 했지만, 빈 부분의 분포 거리가 나 크기는 일정하지 않았다. 75%(D)에서는 규칙적인 모양과 거리를 두고 공간이 생겨있다. 그 면적도 대부분 $5.21 \times 9.12 \sim 16.94 \times 0.13 \mu\text{m}$ 사이이며 빈 공간의 형태는 원형보다는 필름 표면으로 길게 늘어진 모양으로 나타나있다.

세리신 분말을 혼합하지 않은 경우에는 film 표면에서부터 건조가 되면서 PU 내에는 수축을 저지할 어떤 힘도 존재하지 않으므로 바깥에서부터 안쪽으로 천천히 건조되며 치밀한 구조가 된다. 하지만, 세리신이 첨가되면 건조 시에 세리신 분말 입자가 지지대 역할을 하여 PU의 수축을 저지하면서 응고 건조되기 때문에 용매가 증발된 부분이 빈 공간으로 존재하게 된다. 그러므로 혼합률이 높을수록 지지대 역할을 할 수 있는 세리신 분말이 많게 되므로 빈 공간이 자연히 많이 생성될 것이다. 또한, 건조가 계속해서 진행된다면 PU의 농도는 계속 증가하게 되고, 어느 시점에서부터 세리신 입자를 핵으로 하여 PU의 고형화가 일어나게 된다. 세리신 입자를 핵으로 해서 고형화된 PU는 용매와 상분리가 생기게되며, 상분리된 용매는 고형화된 PU 사이로 증발하게 된다. 이렇게 증

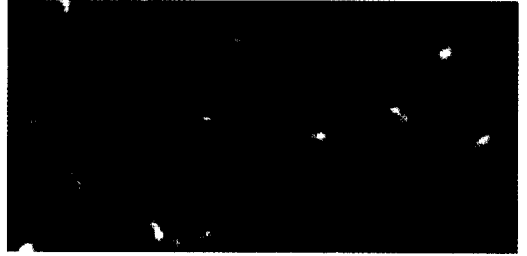


Fig. 3. SEM micrograph of bottom portion in sericin/PU 25/100 mixed film($\times 1,000$)

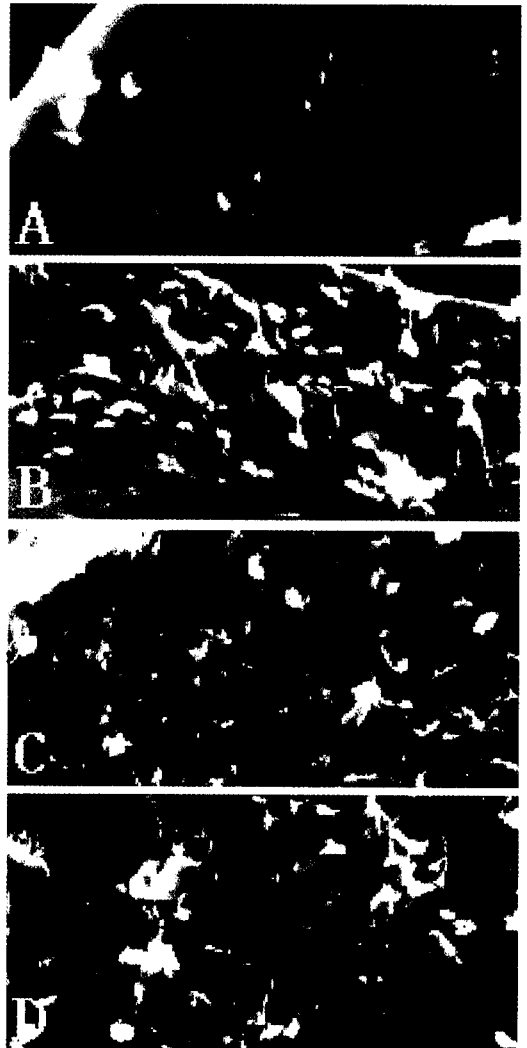


Fig. 4. SEM micrographs of cross-section in the film. A: pure polyurethan ($\times 1,500$), B: 25/100 mixing ratio($\times 700$), C: 50/100 mixing ratio($\times 700$), D: 75/100 mixing ratio($\times 700$)

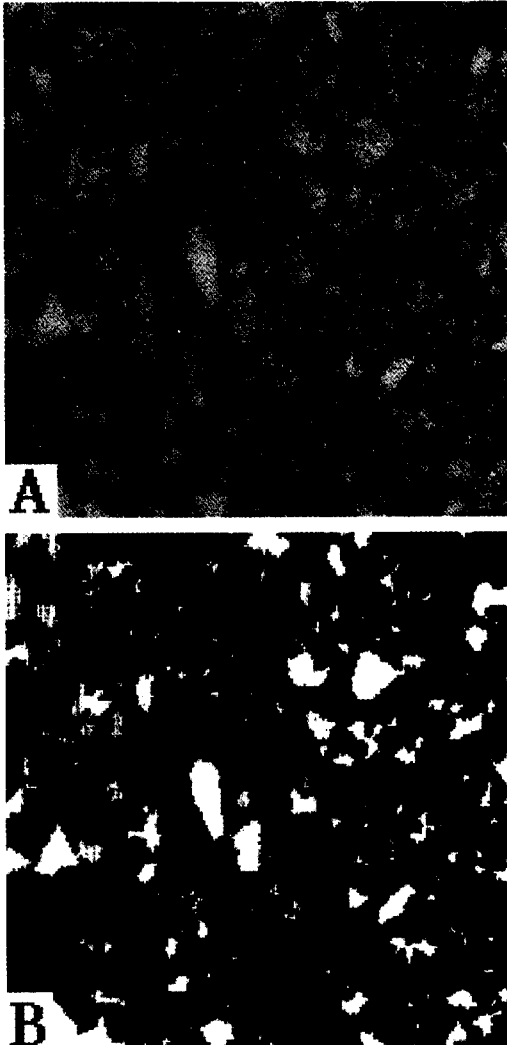


Fig. 5. Confocal Laser Scanning micrographs of sericin/PU(25/100) mixed film.

발되면 용매가 차지하고 있던 부분은 빈 부분으로 남게되며, 용매 증발 시 표면쪽을 향해 증발되어 나가므로 빈 부분의 형태도 위로 길쭉한 모양을 띄게되는 것으로 관찰된다.

그림 5에서 A는 혼합물 25% 필름을 원상태 그대로 공초점 레이저 현미경으로 촬영한 사진이며, B는 그림 A의 사진에서 동일 평면에 존재하는 세리신 입자가 아닌 것으로 추정되는 것을 제외하고 남은 세리신 입자만을 나타낸 것이다. 이렇게 하는 이유는 제작된 film이 투명하기 때문에 현미경 촬영시 다른 층의 세리신 입자도 투영되어져 나타나므로 동일한 층에서의 세리신 함량을 조사하기 위함이다.

사진에서 보이는 것처럼 세리신 입자를 혼합한 PU 필름은 sea-island 구조를 하고 있었으며, 이때 검은 부분인 sea는 PU와 빈 공간을 나타내고, 흰색으로 보이는 island부분은 세리신 입자를 나타내고 있다고 보여진다. 앞서 언급한 바와 같이 PU는 세리신 입자를 핵으로 해서 이 주위를 둘러싸며 고형화 되었다고 보여진다.

4. 필름의 두께

그림 6은 혼합물에 따른 필름의 두께변화를 나타낸 것이다. 여기에서 'A'는 각 혼합물에 따른 전체 필름의 두께를 나타낸 것이고, B는 전체 두께에서 두께 A에서 PU 만의 두께인 43 μm 을 뺀 값이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 세리신 혼합물이 높을수록 film의 두께는 더욱 두꺼워지는 것으로 나타났다. 이러한 이유로서는 casting 용액을 PU와 세리신 분말을 혼합 농도가 아니라, PU 농도를 고정하고 세리신 분말을 PU 기준으로 첨가했기 때문에 혼합물이 높아질수록 casting 용액의 전체 농도는 증가하기 때문으로 보여진다. 또 다른 이유로서는 세리신이 첨가되면 세리신 입자가 PU의 수축을 방해하기 때문인 것으로 사료된다. PU 만의 두께를 뺀 값인 곡선 B에서 보면, 세리신 분말 첨가량을 25%에서 50%, 75%로 각각 2배와 3배로 증가시킬 때, 그 두께는 12 μm 에서 47 μm , 111 μm 로 각각 약 4배와 10배로 증가하고있다. 이렇게 세리신 분말의 혼합물 증가에 비해서 필름의 겉보기 두께가 훨씬 더 증가되는 이유는 앞서 언급한 것처럼, 세리신 분말을 혼합하지 않았을 때에는 PU가 가지고 있는 유동성 때문에 표면부터 바닥으로 치밀하게 건조되지만, 세리신 분말 첨가량이 증가할수록 이러한 PU의 유동성을 방해하고, 용매가 증발되어 생성되는 빈 부분이 그대로 남을 수 있기 때문으로 사료된다.

5. 필름의 강도와 신도

그림 7은 혼합물에 따른 필름의 강도를 나타낸 것으

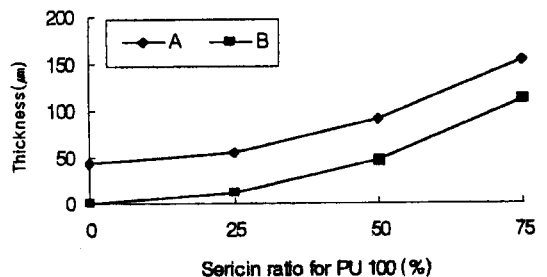


Fig. 6. Thickness variation with sericin contents in mixed films. A : PU-sericin total, B : sericin only.

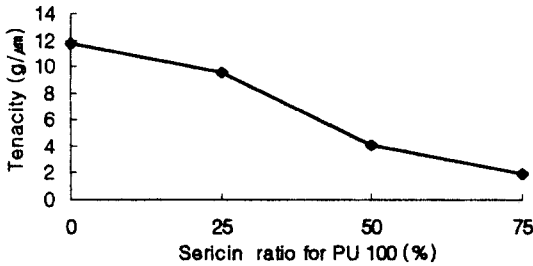


Fig. 7. Tenacity of sericin/PU mixed films.

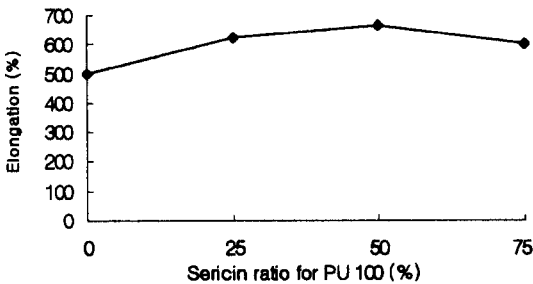


Fig. 8. Elongation of sericin/PU mixed films.

로, 혼합물의 증가에 따라 강도는 급격하게 떨어지고 있다. 혼합물이 높을수록 필름의 두께는 더욱 두꺼워지고, PU는 필름내에 불균일하게 분포하게 된다. 한편 필름의 강도는 PU에 의해서만 영향을 받는 것으로 볼 수 있고 따라서 인장시 절단되는 부분은 전면에 걸쳐서 가장 약한 부분 즉, PU가 제일 적게 분포하고 있는 부분에서 끊어지게 되므로, 빈 공간이 많아서 불균일할수록 강도는 점점 더 약해지는 것으로 고려된다.

그림 8은 혼합물에 따른 필름의 신도를 나타내고 있는데, 혼합물이 높아질수록 신도는 증가하다가 75%에서는 조금 감소하고 있다. 이러한 결과는 강도에서 sericin/PU 함량비, 빈공간의 존재 및 분포의 불균일한 정도에 따라 변화하는 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 견 세리신의 분말 건조 조건에 따라 크기 및 형태를 조절 할 수 있음을 알 수 있었고, 아울러 견 세리신이 첨가된 PU 필름은 그 단면구조가 특이한 구조를 취하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 PU 필름의 응용분야에 적용될 수 있는 기초적인 자료가 될 수 있을 것으로 고려된다. 예를 들면, 투습·방수 기능이 강화된 섬유가공이라든지, 흡습성이 우수한 PU foam 등에 응용이 예상된다.

적 요

견 세리신의 다양한 응용을 위하여, 본 실험에서는

분말 건조 조건에 따라 다양한 세리신 분말을 제조하여 그 형태적 특징을 조사하였고, 폴리우레탄과의 혼합필름을 제조하여 이들의 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 견 세리신 분말은 건조될 때 spray dryer의 입구와 출구온도가 높을수록 분말의 직경이 커지는 경향을 보이고, 찌글찌글한 함몰부분이 관찰되었으며, 입구와 출구온도의 차이가 클수록 함몰정도가 심해지는 경향을 보였다.

2. 세리신과 폴리우레탄을 혼합하여 만든 필름에서는 표면에 모두 기공이 나타났으며, 세리신 분말의 첨가량이 증가할수록 표면에 나타나는 기공의 수가 늘었고 그 크기도 커졌다. 또한 필름 단면에는 빈 공간이 다수 나타났으며, 빈 공간의 출현 정도는 세리신 분말의 첨가량이 증가할수록 더 많았고 그 크기도 더욱더 커졌다.

3. 필름의 두께는 세리신 분말의 첨가량이 증가할수록 두꺼워졌으며 필름의 강도는 급격히 떨어지고, 신도는 약간 증가하는 경향을 보였다.

참고문헌

배도규(1996) 실크 세리신 단백질 분말의 제조방법과 응용에 관한 연구(1차년도), 대림산업 연구보고서: 31-33.

배도규(1997) 실크 세리신 단백질 분말의 제조방법과 응용에 관한 연구(2차년도), 대림산업 연구보고서: 8-17.

秋山大二郎, 岡崎雅則, 平林 潔(1993) 세리신을 이용한 흡수성 폴리우레탄의 제조법. 日蠶雜. 62(5): 392-396.

山田 英幸, 松水 明(1994) 特開平 6-17373.

岩元 淳, 野口隆志, 寺本 彰, 飯塚英策(1995) 絹세리신과 신디오택틱·폴리비닐알코올 혼합피막의 물리적 성질과 그 효소 고정화 능력. 日蠶雜. 64(5): 427-434.

Liang Jun Zhu, Mitsuo Arai and Kiyoshi Hirabayashi (1995) 絹세리신의 겔화와 그 특성. 日蠶雜. 64(5): 415-419.

マンフレート レツクル(1984) 特開昭 59-65008.

出村 誠, 竹之下仁子, 朝倉哲郎, 酒井治利, 栗岡 聰, 小松計一(1992) 絹세리신/絹피브로인 블렌드 코팅에 의한 효소 고정화 비직물. 日蠶雜. 61(1): 66-72.

出村 誠, 竹之下仁子, 朝倉哲郎, 酒井治利, 栗岡 聰, 小松計一(1992) 絹세리신/絹피브로인 블렌드 코팅에 의한 효소 고정화 비직물. 日蠶雜. 61(1): 66-72.

石丸 信也, 山田 英幸(1992) 特開平 4-202857.

野村 正和, 新家 英正, 岩左 陽一(1995) 特開平 7-292240.