

견피브로인/Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) 블렌드 필름의 구조 및 열적 특성

엄인철 · 권해용 · 박영환

서울대학교 농업생명과학대학

Structural and Thermal Characteristics of Silk Fibroin/PHEMA Blend Films

In Chul Um, Hae Yong Kweon and Young Hwan Park

College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea

ABSTRACT

Structural and thermal characteristics of silk fibroin/poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA) blend films were investigated using FTIR, X-ray diffractometer, differential scanning calorimeter, thermogravimeter and scanning electron microscope. FTIR spectra showed that the conformation of silk fibroin prepared by dissolving in formic acid was β -sheet, which did not affected by blending with PHEMA. The X-ray diffraction patterns also showed that individual crystalline structure of silk fibroin and PHEMA was not affected for the blend films. The initial thermal decomposition temperature of silk fibroin/PHEMA blend film tends to be higher than either of silk fibroin or PHEMA. Thermal stability of both polymers, more notably PHEMA, can be improved by blending two components. As a result of SEM observation, the phases separation for silk fibroin/PHEMA blend films occurred regardless of blend ratio; continuous and dispersed phase were silk fibroin and PHEMA component, respectively.

Key words : Silk fibroin/PHEMA blend film, β -sheet conformation, thermal stability, phase separation.

서 론

최근에 들어 키토산, 히아루론산, 콜라겐, 견피브로인 등 천연고분자에 대한 관심이 증대되고 있으며 이들은 환경 및 인체에 대한 친화성이 높은 것으로 알려져 있다. 특히 견피브로인은 인장, 열, 또는 알코올과 같은 유기용매를 이용하여 분자구조를 전이시킬 수 있을 뿐만 아니라 습윤 상태에서 기계적 성질과 산소투과율이 우수하므로 생물공학용 소재 또는 의용소재로의 응용이 활발하게 검토되고 있다(Sakabe *et al.* 1989, Minoura *et al.* 1990).

Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA)는 인체에 무해한 대표적인 의료용 고분자 소재로서 콘택트렌즈(Singh *et al.* 1992), 효소 고정화 담체(Arica *et al.* 1993), 창상피복제(상품명 : Hydron) (Nathan *et al.* 1976) 등의 의료용 및 생물공학용 소재로 응용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 견피브로인의 의용소재로서의 응용가능성을 높이기 위하여 생체적합성이 우수한 것으로 알려진 대표적인 의용고분자인 PHEMA와 견피브로인을 혼합하여 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름을 제조하고 그

구조 특성을 살펴보기 위하여 적외선 분광분석과 X-선 회절분석 행하였으며 열 특성을 분석하기 위하여 시차열분석과 열중량분석을 행하였다. 또한 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 형태적 특성을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

가잠(*Bombyx mori*) 누에고치를 비누소다법으로 정련하여 얻은 견피브로인을 실험재료로 사용하였다. 누에고치의 정련은 마르세이유 비누 0.5%(o.w.f), sodium carbonate 0.3%(o.w.f) 수용액으로 용비 1 : 50의 조건하에서 95°C에서 1시간 동안 2회에 걸쳐서 행하고 따뜻한 물과 찬물로 반복 수세하여 정련제를 제거하는 비누소다법으로 행하였다. 정련한 누에고치를 $\text{CaCl}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} = (1 : 8 : 2)$ mol 비의 혼합용매에 용해, 투석한 후 이를 건조하여 얻은 재생견피브로인을 실험재료로 사용하였다. PHEMA($M_v = 300,000$)는 Aldrich Chemical Company, Inc에서 구입하여

사용하였다.

2. 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 제조

견피브로인/PHEMA 블렌드 필름은 재생견피브로인과 PHEMA를 각각 98% 포름산에 용해하여 제조한 1.5%(w/v) 포름산용액을 70:30, 50:50, 30:70의 부피비로 혼합한 후 이를 통풍건조하여 두께 50 μm 의 블렌드 필름을 제조하였으며 감압건조하여 용매를 제거하였다.

3. 구조 분석

견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 구조 특성을 분석하기 위하여 적외선 분광분석과 X선 회절분석을 행하였다. 적외선 분광분석은 Midac Co.(USA)의 적외선 분광 분석기(Model M series)를 이용하여 4000~400 cm^{-1} 의 범위에서 측정하였다. X선 회절분석은 Bruker Co.(Germany)의 X선 산란 분석기(GADDS)를 이용하였으며 40 kV, 30 mA의 조건하에서 Cu K α 단색광으로 측정하였다.

4. 열 분석

견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 시차열특성을 살펴 보기 위하여 미국 TA instrument사의 DSC (Model TA 2910)를 이용하여 질소기류하에서 10°C/min의 승온속도로 50~450°C의 온도범위내에서 시차열분석을 행하였다. 또한 블렌드 필름의 열분해 거동을 열중량분석기(Model TGA 1000, Rheometric Scientific, USA)를 이용하여 질소기류하에서 15°C/min의 승온속도로 30~800°C의 온도범위내에서 측정하였다.

5. 주사전자현미경 관찰

견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 형태적 특성을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Model JSM 5410V, Jeol, Japan)을 이용하여 블렌드 필름의 파단면을 관찰하였다.

결과 및 고찰

1. 구조 분석

견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 조성변화에 따른 적외선 분광곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 포름산으로 용해하여 제조한 견피브로인 필름(Fig. 1(a))은 1630(amide I), 1530(amide II) 및 1265 cm^{-1} (amide III)에서 β -sheet 구조의 특성피크를 보여 주고 있으며(Miyazawa and Blout 1961) PHEMA(Fig. 1(e))는 1725(carbonyl C=O stretching), 1483 (CH_2 in-plane bending) 그리고 748 cm^{-1} (C-O out of plane bending)에서 강한 흡수대를 나타내었다(Perova *et al.* 1997). 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 적외선 분광곡선(Fig.

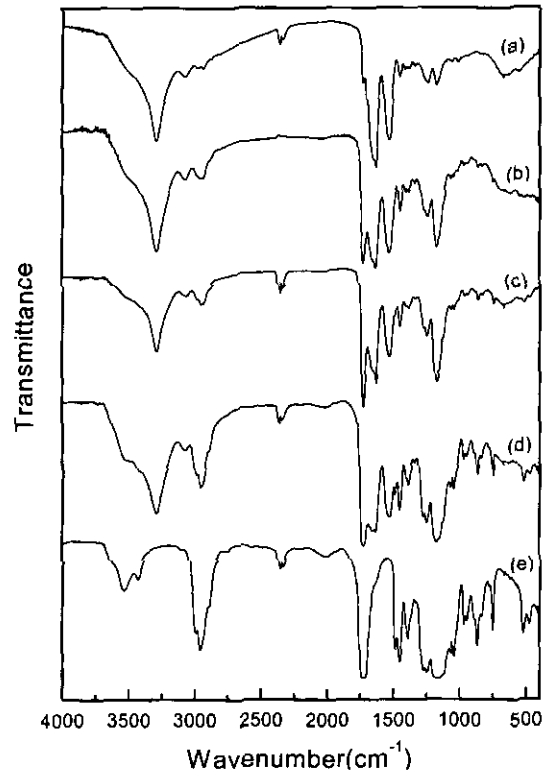


Fig. 1. FT-IR spectra of silk fibroin/PHEMA blend film with various blend ratios; (a) 100:0, (b) 70:30, (c) 50:50, (d) 30:70, (e) 0:100.

1(b)~(d))은 견피브로인의 β -sheet conformation에 기인한 특성피크와 PHEMA의 특성피크가 모두 나타났으며 두 고분자를 블렌드함으로 인한 적외선 분광곡선상의 큰 변화는 관찰되지 않았다.

견피브로인의 β -sheet 구조는 화학적 안정성이 높고 배향성이 높은 매우 안정된 구조이다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 포름산으로부터 제조한 견피브로인 필름은 피브로인 분자간에 강한 수소결합력을 갖는 β -sheet 구조를 이루고 있으며 이는 매우 안정된 형태의 구조이므로 PHEMA와 같은 다른 고분자 재료와 혼합하여도 견피브로인의 2차 구조의 변화는 나타나지 않았다.

Fig. 2는 견피브로인과 PHEMA의 조성비에 따른 블렌드 필름의 결정구조를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석을 행한 결과이다. 포름산에 용해하여 제조한 견피브로인 필름의 경우(Fig. 2 (a)) $2\theta = 8.7, 19.6, 23.3^\circ$ 에서 각각 10.1, 4.5, 3.8 Å의 면간격을 갖는 [001], [201], [300]면에 해당하는 전형적인 β -sheet 결정의 특성피크를 보였다(Marsh *et al.* 1955). PHEMA(Fig. 2(e))는 $2\theta = 8.5, 11.7, 18.0^\circ$ 에서 면간격 10.4, 7.6, 4.9 Å에 해당하는 결정 피크를 나타내었다. 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 경우 견피브로인과 PHEMA의 피크가 혼합비율에 따라 중첩되는 회절곡선을 나타내었다.

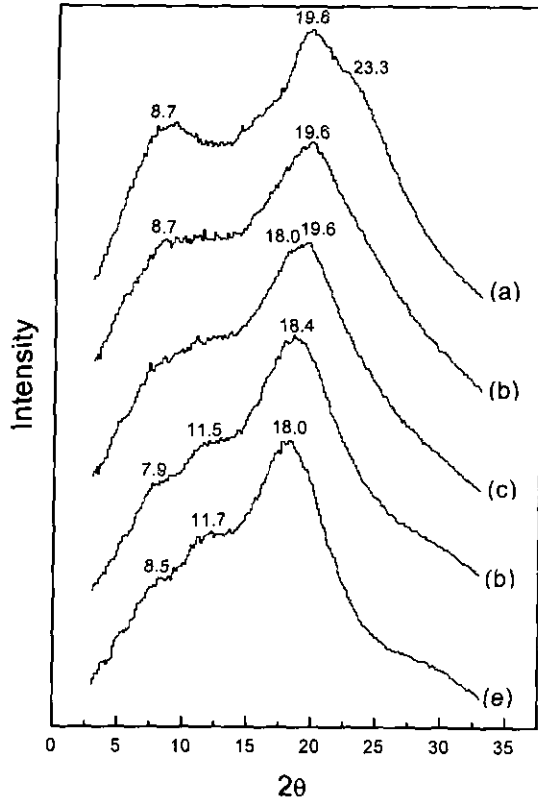


Fig. 2. X-ray diffractograms of silk fibroin/PHEMA blend film with various blend ratios; (a) 100:0, (b) 70:30, (c) 50:50, (d) 30:70, (e) 0:100.

상용성이 뛰어난 고분자 블렌드에서는 새로운 결정이 형성되기도 하는 것으로 알려져 있으나 일반적으로는 두 고분자 재료를 혼합하는 경우 각각 그 고분자의 결정면에 해당하는 특성피크를 나타내는 것으로 알려져 있다. 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 경우에 있어서도 견피브로인의 결정 피크와 PHEMA의 결정 피크가 각각 나타나 중첩되는 회절곡선을 보여주고 있으므로 이들 두 고분자의 블렌드에 의한 결정구조의 변화와 새로운 결정의 형성은 없는 것으로 판단된다.

2. 열 분석

견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 열 특성을 살펴보기 위하여 시차열분석을 행하여 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 견피브로인 필름(Fig. 3(a))은 275°C 부근에서 배향되지 않은 β -sheet 구조의 열분해 흡열피크를 나타내었으며 PHEMA(Fig. 3(e))는 297°C와 356°C에서 열분해 흡열피크를 나타내었다. 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 경우 PHEMA가 첨가됨에 따라 블렌드 필름의 열분해에 기인하는 흡열피크는 282°C 부근으로 이동하였으며 PHEMA의 함량이 70%인 경우(Fig. 3 (d))에는 283°C와 327°C에서 두 개의 열분해 흡열피크가 나타났다.

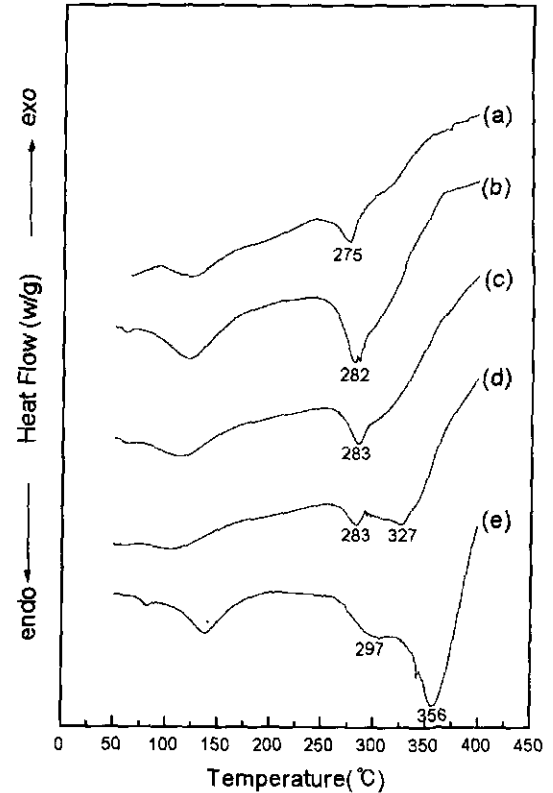


Fig. 3. DSC thermograms of silk fibroin/PHEMA blend film with various blend ratios; (a) 100:0, (b) 70:30, (c) 50:50, (d) 30:70, (e) 0:100.

견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 열안정성을 평가하기 위하여 열중량분석을 행하여 Fig. 4에 나타내었다. 견피브로인은 200°C 이상의 온도에서부터 열분해가 일어나서 800°C에서는 75% 정도가 분해된 반면 PHEMA는 260°C 부근에서 열분해를 시작되어 450°C 이후에는 98% 이상 열분해되었다. 한편 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름은 두 단계에 걸쳐 열분해 반응이 진행되었으므로 이를 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 DTG 곡선을 그려 Fig. 5에 나타내었다. 블렌드 필름의 1차 최대 열분해는 326~353°C에서, 2차 최대 열분해는 442~450°C에서 일어났으며 PHEMA의 함량이 증가할수록 2차 열분해에 기인한 블렌드의 무게감량이 늘어났다. Fig. 4와 5로부터 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 초기 열분해온도(T_i , initial thermal decomposition temperature)와 열분해 무게감량을 계산하여 Table 1에 나타내었다. 견피브로인과 PHEMA의 초기 열분해온도는 각각 278°C, 260°C이었으나 이들 두 고분자를 블렌드한 견피브로인/PHEMA의 초기 열분해온도는 각각의 초기열분해온도보다 높은 온도에서 나타났으며 특히 20/80의 함량비에서는 293°C에서 열분해가 시작되었다. PHEMA 함량 증가에 따른 열분해거동을 살펴보면 견피브로인/PHEMA 블렌드의 1차 열분해 무게감량

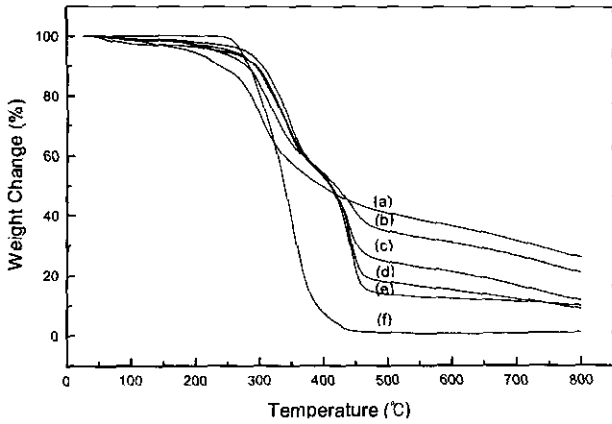


Fig. 4. TGA thermograms of silk fibroin/PHEMA blend film with various blend ratios; (a) 100:0, (b) 70:30, (c) 50:50, (d) 30:70, (e) 20:80, (f) 0:100.

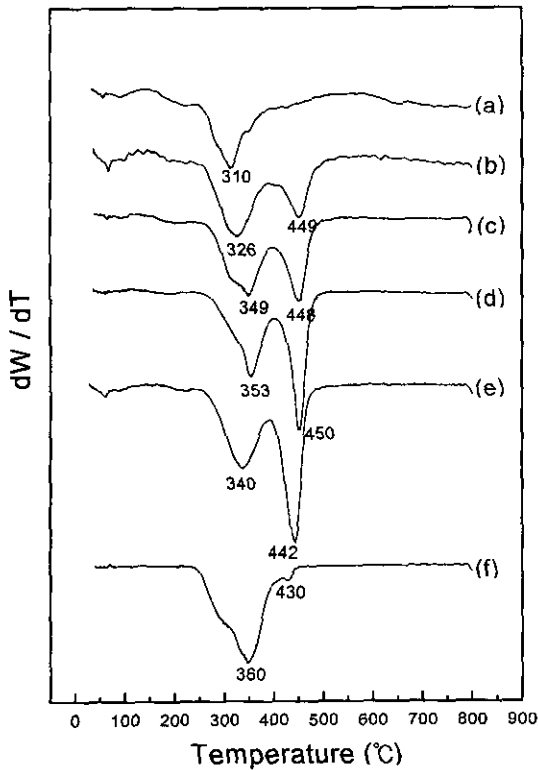


Fig. 5. Derivative TGA Curves of fibroin/PHEMA blend film with various blend ratios; (a) 100:0, (b) 70:30, (c) 50:50, (d) 30:70 (e) 20:80 (f) 0:100.

은 PHEMA의 함량과 무관하게 일정한 값 (45 wt% 부근)을 나타내었다. 이러한 결과는 견피브로인/PHEMA 블렌드의 1차 열분해 반응은 견피브로인 뿐만 아니라 PHEMA의 열분해도 포함된다는 것을 의미한다. 또한 견피브로인/PHEMA 블렌드에서 PHEMA는 매우 흥미로운 열분해거동을 보여준다. PHEMA는 1차 열분해과정에서 95% 정도의 무게감량을 나타내고 2차 열분해과정에서 4% 정도의 무게감량을 나타내지만 견피브로인과 혼합하면

Table 1. Initial thermal decomposition temperature(T_i) and weight loss for 1st and 2nd thermal decomposition of silk fibroin/PHEMA blend films with various blend ratios

Fibroin/PHEMA blend ratio	T_i (°C)	Weight loss(%) at 1st thermal decomposition	Weight loss(%) at 2nd thermal decomposition
100:0	278	48.5	-
70:30	278	45	17
50:50	288	45	27
30:70	292	45	35
20:80	293	44	41
0:100	260	95	4

PHEMA 성분의 50% 이상이 430°C 부근에서 열분해를 보임으로서 견피브로인과의 블렌드에 의하여 PHEMA 성분의 열적안정성이 현저히 증가됨을 알 수 있었다.

일반적으로 고분자 블렌드의 열분해 거동은 크게 3가지로 나누어 볼 수 있다(Hale and Bair 1997). 첫째, 두 고분자의 혼합비율에 비례하여 열분해거동을 보이는 것으로 혼합법칙(mixture rule)에 의하여 예측할 수 있는 경우이며 대표적인 예로는 PS/PMMA 블렌드가 있다. 둘째, 블렌드에 의하여 각각의 열분해 온도가 감소하는 예로서 PVC/PMMA의 경우가 보고되어 있다. 그리고 세 번째로는 블렌드함으로써 각각의 열분해온도가 증가하는 예로서 PVC/PS 블렌드가 보고되어 있다. 견피브로인/PHEMA 블렌드는 열중량분석 곡선(Fig. 4와 5)에서 보는 바와 같이 블렌드를 함으로써 각각의 열안정성이 증가하였으며 이는 견피브로인의 분해산물이 PHEMA의 열분해를 지연시키는 데에서 기인하는 것으로 생각된다.

3. Morphology

견피브로인/PHEMA 블렌드의 형태학적 구조 및 상용성을 살펴보기 위하여 주사전자현미경 관찰을 행한 결과(Fig. 6) 블렌드 필름은 연속상(continuous phase)을 이루고 있는 밝은 부분의 fibroin phase와 어두운 분산상(dispersed phase)인 PHEMA phase로 상분리가 되어 있으며 PHEMA의 함량이 증가함에 따라 분산된 PHEMA phase의 크기가 증가하는 경향을 보였다.

일반적으로 고분자 블렌드의 상분리 현상은 두 고분자의 점도가 비슷한 경우 혼합비율이 달라짐에 따라 함량이 많은 쪽이 연속상이 되고 적은 쪽이 분산상으로 되는 것이 일반적인 현상이다(Hietaoja *et al.* 1994). 견피브로인/PHEMA 블렌드의 경우 두 고분자의 shear viscosity는 100 s⁻¹에 각각 0.00362, 0.00446 Pa·s로 비슷한 값(Um *et al.* 1999)을 가짐에도 불구하고 두 고분자의 혼합비율과 관계없이 견피브로인은 연속상이 되고 PHEMA는 분산상이 되었다.

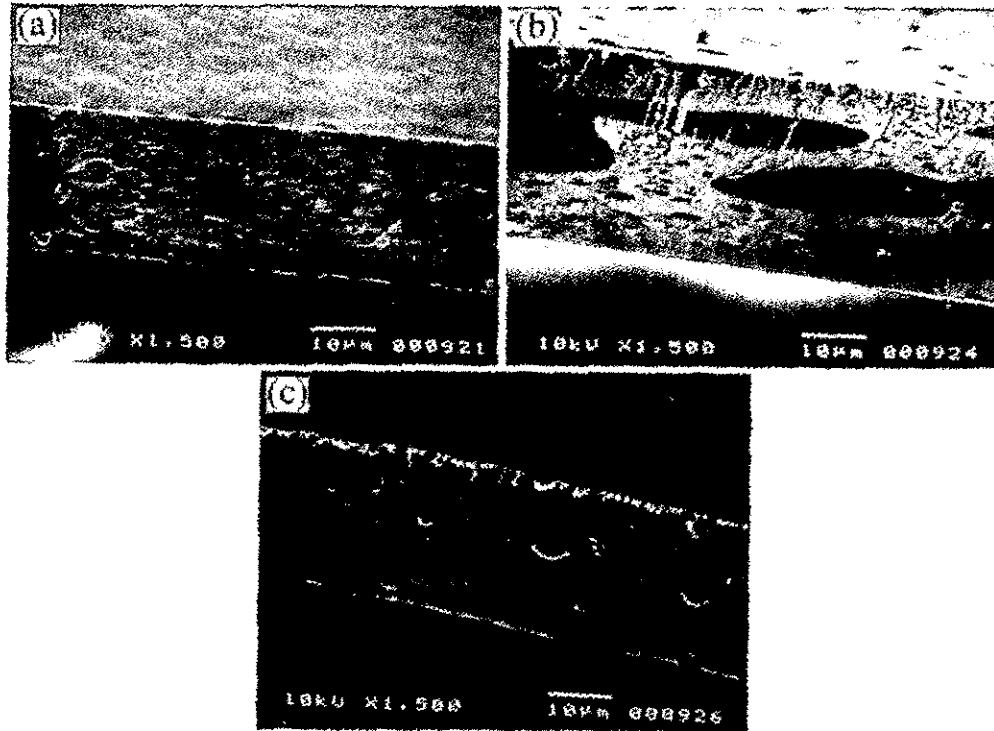


Fig. 6. SEM photographs of silk fibroin/PHEMA blend film with various blend ratios; (a) 70:30, (b) 50:50, (c) 30:70.

견피브로인/PHEMA 블렌드의 경우 분산상과 연속상이 혼합비율에 따라 변화하지 않는다는 점에서 견피브로인/PVA와 비슷한 반면 이들 phase을 이루는 고분자는 서로 반대의 결과를 보였다. Um and Park(1998)은 견피브로인/PVA 블렌드의 경우 혼합비율과 무관하게 PVA는 연속상을 이루고 견피브로인은 분산상을 이루고 있으며 이는 견피브로인이 용매(물)에 대하여 PVA에 비하여 불안정하기 때문에 생겨난 견피브로인 분자간 응집에 기인한다고 하였다. 본 실험의 경우에는 견피브로인/PVA 블렌드와는 달리 견피브로인과 PHEMA의 공용체인 포름산을 이용하여 블렌드를 제조함으로써 morphology에 대한 용매효과는 제거되었다고 생각된다. 따라서 이러한 결과는 상용성이 없는 두 고분자가 혼합될 때 분자량 ($M_n = 300,000$)이 큰 PHEMA가 분자량이 작은 견피브로인 분자보다는 분자들끼리 응집하려는 성향이 강하여 블렌드에서 dispersed phase를 이루는 것으로 생각된다.

적 요

견피브로인의 용용가능성을 높이기 위하여 생체적합성이 우수한 PHEMA를 이용하여 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름을 제조하였으며 그 구조 및 열적 특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 적외선 분광분석 결과 견피브로인의 conformation은

PHEMA와의 혼합여부와는 관계없이 β -sheet 구조로 이루어져 있었다. 또한 X선 회절 분석 결과 두 고분자의 혼합에 의한 결정구조상의 변화도 관찰되지 않았다.

2. 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 초기 열분해 안정성은 견피브로인, PHEMA에 비하여 높은 경향을 보였으며, 견피브로인과 PHEMA 각각의 열 안정성은 두 고분자를 혼합함으로써 현저하게 향상되었다.

3. 견피브로인/PHEMA 블렌드 필름의 morphology를 관찰한 결과 두 고분자는 블렌드의 함량비에 관계없이 연속상은 견피브로인으로 그리고 분산상은 PHEMA로 상분리되었다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 농업특정연구개발사업 과제의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

- Arica, M. Y. and V. Hastrel (1993) Bioreactor applications of glucose oxidase covalently bonded on PHEMA membranes. *Biomaterials* 14 : 803-808.
- Hale, A. and H. E. Bair (1997) Polymer Blends and Block Copolymers. In "Thermal Characterization of Polymeric Materials" 2nd ed (E.A. Turi ed.). Acade-

- mic Press Inc., New York, pp 864-866.
- Hietaoja, P. T., R. M. Holsti-Miettinen, J. V. Seppälä, and O. T. Ikkala (1994) The effect of viscosity ratio on the phase inversion of polyamide-66 polypropylene blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **54** : 1613-1623.
- Marsh, R. E., R. B. Corey, and L. Pauling (1955) *Biochim. Biophys. Acta.* **16** : 1.
- Minoura, N., M. Tsukada, and M. Nagura (1990) Fine structure and oxygen permeability of silk fibroin membrane treated with methanol. *Polymer.* **31** : 265-269.
- Miyazawa, T. and E. R. Blout (1961) The Infrared Spectra of Polypeptides in Various Conformations : Amide I and II bands. *J. Am. Chem. Soc.* **83** : 712-719.
- Nathan, P. Law, E. J., MacMillan, B. G., Murphy, D. F., Ronel, S. H., D'Andrea, M. J., and Abrahams, R. A. (1996) A new biomaterial (Hydron) for the control of infection in the burn wound. *Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs.* **22** : 30.
- Perova, T. S., J. K. Vij, and H. Xu (1997) Fourier transform infrared study of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA. *Colloid & Polymer Science.* **275** : 323-332.
- Sakabe, H., H. Ito, T. Miyamoto, Y. Noishiki, and W. S. Ha (1989) In vivo blood compatibility of regenerated silk fibroin. *Sen-i Gakkaishi.* **45** : 487-490.
- Singh, J., K. Agrawal, A. R. Ray, J. P. Singhal, H. Singh, V. K. Dada, and Manoj R. Mehta (1992) Polymeric hydrogels for soft contact lenses. *J. Biomed. Mater. Res.* **26** : 1253-1257.
- Um, I. C. and Y. H. Park (1998) Morphology of Silk Fibroin/Poly(vinyl alcohol) Blend Film. *Korean J. Seric. Sci.* **40** : 169-175.
- Um, I. C., Kweon, H. Y. and Y. H. Park (1999) unpublished data.