

은나노 입자가 함유된 천연실크 제조 방법

정이연 · 강필돈 · 김기영 · 류강선 · 손봉희 · 김용순 · 김미자 · 이광길 · 채창근¹ · 고석근²
농업과학기술원 농업생물부, ¹케이피엠테크, ²피앤아이

Fabrication Process of Natural Silk Including Ag Nano-particle

I-Yeon Jung, Pil-Don Kang, Kee-Young Kim, Kang-Sun Ryu, Bong-Hee Sohn, Yong-Soon Kim,
Mi-Ja Kim, Kwang-Gill Lee, Chang-Keun Chai¹ and Seok-Keun Koh²

Department of Agricultural Biology, National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-100, Korea
¹Korea Plating Materials Technology, Ansan 816-2, Korea
²Plasma & Ionbeam, Seoul 131-220, Korea

ABSTRACT

Silkworm fed on the mulberry leaf mixed with silver nanoparticle to produce silver-nanoparticle embedded cocoon. Comparative analysis of silver content of cocoon shell, percentage of pupation and percentage of cocoon-shell weight showed that the optimum concentration and the feeding period of mulberry leaf mixed with silver nanoparticle were 500 ppm and the period from 3 day 5 instar to mounting of silkworm. The silver content of cocoon was observed variously by silkworm breedings. C212 variety makes pale yellow cocoon with the highest silver content (69%). Using the scanning electron microscope, we showed that the size of silver nanoparticles in silk was observed from 26.98 to 99.81 nm. Silver-nanoparticle embedded silk is expected to use as high valuable application owing to the different functional properties including antibiotic characteristics and mechanical and electronic properties. The applicable fields expected is antistatic and/or electronic products with biological degradable natural materials.

Key words : Silkworm, Silver nanoparticle, Cocoon filament

서 론

근래에 웰빙 내지 건강에 대한 관심이 증대되고 있고, 천연재료를 이용한 제품들이 주목받고 있다. 즉 전자제품, 일상생활용품 등 환경친화적이고 기능성이 부가된 첨단 신소재 적용분야가 날로 증가하는 추세이다(특허청 상표 의장심사국, 2004). 특히 은입자가 함유된 은나노 제품들이 경쟁적으로 소비자들의 관심을 끌고 있다. 은에는 세균, 바이러스, 곰팡이 등에 대하여 강력한 살균·항균 효과가 있는 것으로 알려져 있다(특허청 기계금속심사국, 2004). 이러한 ‘은’ 살균·항균 효과는 이미 오래 전부터 알고 있는 것이지만 이를 각 제품에 적용할 경우 원가 상승이 불가피해 실제 적용하기에는 경제성이 따르지 못했다. 하지만 나노테크놀로지를 적용함으로써 이러한 은의 효과를 적용한 제품의 경제적 생산이 가능해지게 되었다.

누에 실크는 피브로인과 세리신으로 구성된 단백질 섬유

유로서 실크고유 섬유소재 뿐만 아니라 피부보습성유지 및 주름억제효과가 우수함으로 기능성 소재로 이용되고 있다(이 등, 2001). 종래 천연 실크의 경우, 누에가 토해 낸 고치를 실크로 만드는 과정을 거치게 된다. 실크제품에 또 다른 기능을 부여하고자 할 때에는 누에가 생성한 고치로부터 얻어낸 실크에 추가적인 공정이 필요하다. 일반적으로 화학섬유와 같은 화학적 공정을 통해 제조되는 제품의 경우, 원재료에 기능성을 첨가하고자 하는 재료의 혼합과 제조공정과정에 첨가를 통해 최종제품에 기능성재료의 내재를 이루어내는 방식이 있을 수 있으나 천연실크와 같이 천연재료의 경우 천연재료가 제조되는 공정 내에 기능성재료의 첨가가 현재까지 본질적으로 이루어지지 않았기 때문에 기능성재료의 첨가는 실크 제조 이후의 공정을 통해 이루어진다(신, 2001). 은나노 입자를 실크제품에 부여하고자 한다면, 제조된 실크 원사에 은나노 입자를 코팅을 해야한다. 이것은 실크표면에 은나노 입자가

*Corresponding author. E-mail: iyjung@rda.go.kr

단순히 부착되어 있는 방식이기 때문에 제품의 사용에 따른 기능성의 소실이 발생할 수 있고 은 나노 입자의 단순 부착은 마찰 및 세탁과 같은 과정에서 은나노 입자의 소실이 발생되어 부여하고자 하는 기능성이 확보되지 못하는 단점이 있다. 그러므로 마찰 및 세탁을 통한 표면층의 소실이 발생하더라도 기능을 지속적으로 확보하기 위해서는 실크섬유 표면만이 아닌 실크섬유 체적 내에 은나노 입자가 균일하게 분포하는 것이 요구된다. 기능을 부여하기 위해 인위적으로 첨가물질들을 천연섬유에 함침 시키고자 할 경우는 누에가 토해낸 고치실 피브로인(fibroin)을 용해시키고 이 과정에서 첨가물질과 혼합하여, 소위 재생견사를 제조하는 방법이 있으나, 섬유단면의 형태나 굵기가 천연방법의 제품과 같이 고르지 못하여 실크섬유의 특유한 광택이나 촉감이 다르게 되는 문제점을 가지고 있다(신, 2001). 천연섬유에 기능성 물질의 함유는 인공적인 합성 공정방법의 추가공정을 통해서서는 원래 실크섬유의 장점을 유지하며 제조하는 것이 어렵다.

은나노 입자가 함유된 사료로 사육된 누에의 번데기, 누에고치 추출액과 같은 부산물 내에 기능성 은나노 입자가 균일하게 분포된다면 부산물의 건강식품, 화장품 등으로 활용할 수 있다(이 등, 1998). 따라서 본 연구에서는 은나노 입자가 함유된 누에사료를 제조하여, 본 사료로 사육한 누에가 배출한 고치를 이용함으로써 실크섬유 체적 내에 은나노 입자가 균일하게 분포하는 실크섬유를 제조하는 방법에 관하여 수행하였다.

재료 및 방법

1. 은나노 용액 제조

은나노 용액 제조는 은나노 입자가 붙은 용해성 파우더를 증류수에 용해시킨 후 준비된 용액을 교반용 임펠러가 장착된 교반기를 이용하여 100~1000 rpm 범위의 회전조건에서 10 여분간 교반을 수행한다. 정제과정(Purification process)은 제조하는 은 나노용액의 농도에 따라 발생할 수 있는 침전물을 제거하는 과정을 거친다. 침전물의 제거는 Mesh No. 500의 Sieve를 이용하여 Mesh 공극보다 큰 침전물을 제거한다. 상기 과정을 통해 완성된 은나노 용액을 농도별로 제조하고 배합단계는 농도별로 제조된 은나노 용액을 5분간 교반기(Flange Agitator, Dimension SMFA-004, SMC)를 통해 충분히 섞어준다.

2. 은나노 입자가 붙어 있는 파우더를 제조

누에의 사육 시 사료로 사용해도 문제가 없는 물질의 파우더(설탕)를 진공펌프를 이용하여 진공을 형성하여, 진공 증착법으로 파우더에 은 나노입자의 증착과정을 진행

한다. 진공증착법은 이온건을 이용한 이온빔 스퍼터링, 물리적증착법(Physical Vapor Deposition; PVD)을 사용하였다. 증착공정이 이루어지는 과정에서 모재인 파우더를 담고 있는 용기는 지속적인 파우더의 교반을 이루며 진행된다.

3. 은나노 천연실크 제조용 누에사육

누에씨를 항온항습실에서 최청하여 표준누에 사육법에 따라 사육한다(농촌진흥청, 2000). 소독은 누에사육 1주일 전에 포르말린(2~3%)으로 잠실, 잠구류에 평당 3 l 정도 충분히 뿌려준 다음 24시간 후 환기를 하고 표준누에사육법으로 사육된 5령3일 누에에 은나노 입자가 함유된 용액을 뽕잎에 묻혀 아침, 점심 및 저녁 1일 3회 급상하였다. 표준누에사육조건은 습도 65%~75%, 온도 22~23°C를 유지하고 적당한 환기조건으로 사육하였다. 은나노 침식 방법은 농도별로 제조된 은나노 용액을 뽕잎에 흘러 내리지 않을 정도로 분무하고 분무된 뽕잎을 누에 5령 3일부터 상숙시까지 농촌진흥청 잠상시험사업 편람에 준하여 사육한다. 이와 같은 과정을 통해 은나노 입자가 함유된 고치로부터 일반적인 실크섬유 제조 공정을 통해 은나노 입자가 함유된 실크섬유를 제조한다.

Table 1. Standard temperature and humidity of silkworm rearing

Instar	Temperature (°C)	Humidity (%)
1	29~30	90
2	27~28	90
3	25~26	85
4	23~24	75~85
5	22~23	65~75

4. 실크 내 은나노 함량 측정

은나노 입자가 함유된 사료(뽕잎)를 5령3일부터 누에올리기 전단계까지 1일 3회 급상 후 누에올리기 1일 1회 백년 쉼에 익은 누에를 올리고 7일 경과한 다음 완숙된 고치를 수거하여 60°C에 2일간 건조기(Plant drying oven, Dimension HB503SF, 한백과학)에서 건조한 고치 및 번데기를 산분해한 후 유도결합플라즈마 광학발광기로 은함량을 측정하였다. 또한 은나노 침식 기간별 역시 상기 방법으로 측정하였다. 은나노 입자가 함유된 실샘 관찰은 광학현미경 또는 주사전자현미경(LEO 440, 1420VP)로 시료를 0.5 cm × 0.5 cm 크기로 절단하여 2.5% Glutaraldehyde (0.1 M Milongig's phosphate) 고정하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

1. 은나노 입자가 붙어 있는 파우더 제조

은나노 입자가 붙은 파우더 제조의 증착공정이 이루어

지는 과정에서, 모재인 파우더를 담고 있는 용기는 지속적인 파우더의 교반을 이루며 진행된다. 파우더를 교반하는 목적은 증착과정 중에 투입된 원재료 파우더 표면을 지속적으로 균일하게 증착 면으로 노출하는 것을 확보하는 것이다. 이를 통해 원재료 파우더 표면에는 균일하고, 일정수준의 나노크기의 은 입자가 증착되어진다.

2. 은나노 입자의 크기 및 현미경관찰

일반 사료로 키운 누에고치로 제조한 실크내의 은 함량이 거의 0임을 알 수 있으며, 은나노 입자를 이용하여 사육한 누에고치의 경우 실크 내 은나노 입자의

함량이 10 ppm에서 45 ppm까지 분포함을 알 수 있다 (Fig. 2). 은 입자 함유량이 수 ppm 이상의 정도에서는 항균 및 살균특성을 나타낼 수 있으므로, 은나노 입자 함유 천연실크를 이용한 다양한 실크제품들은 항균성 및 살균성의 기능이 부여된 제품으로 활용될 것으로 기대된다.

은나노 입자가 함유된 실크에 있어서 은나노 입자의 크기가 다양하게 관찰되었으나 대체로 26.98 nm에서 99.81 nm 크기로 존재한다는 것을 주사전자현미경으로 관찰되었다(Fig. 3).

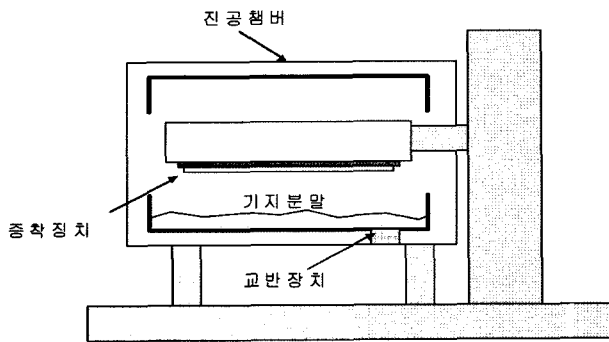


Fig. 1. Schematic of preparation apparatus for silver nanoparticle evaporation.

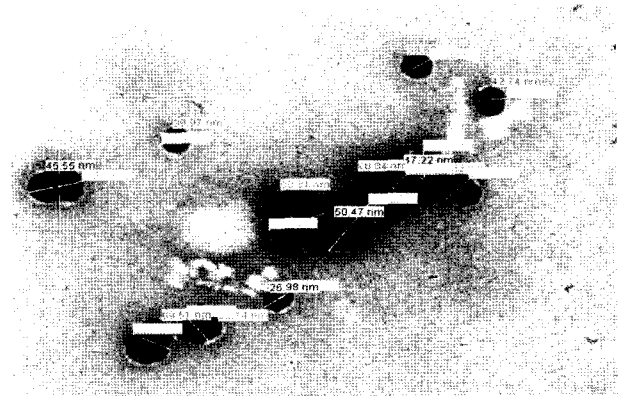
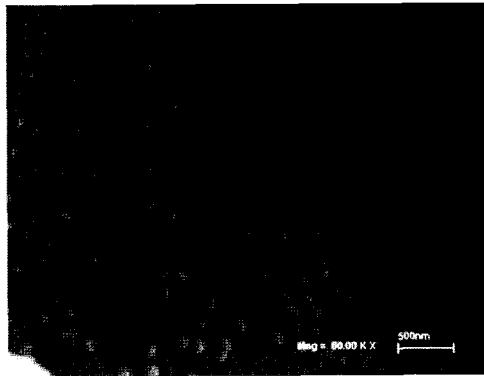
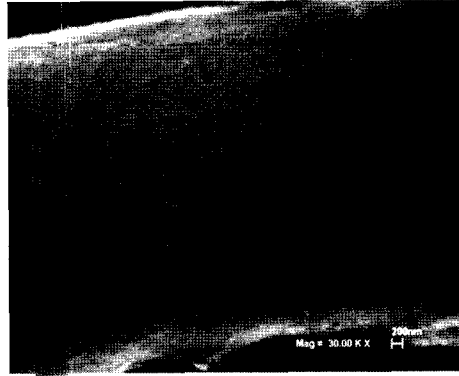


Fig. 3. Particle size of silver nanoparticles.



(A)



(B)

Fig. 2. Scanning electron photomicrographs of silk fiber; normal (A) and treated (B).

Table 2. Effect of silver nanoparticle feed concentration on silkworm rearing

Division	Fed concentration (ppm) of Ag nanoparticle solution					
	A	B	C	D	E	F
Ag (mg/kg)	—	12.7	14.2	21.6	25.2	25.4
Percentage of pupation (%)	86.8	86.8	84.1	80.5	55.6	49.4
Percentage of cocoon shell weight (%)	23.8	23.1	22.6	22.4	18.6	18.9

※ Concentration : A, Control (Kumokjam); B, 200 ppm; C, 300 ppm; D, 500 ppm; E, 800 ppm; F, 1000 ppm

Table 3. Silver content in cocoon and pupae according to silkworm varieties (Unit : mg/kg)

Division	Kumokjam (Jam125 × 140)	C032	C031	C212	C021
Cocoons	21.4(100)	25.5(119)	25.8(121)	36.1((169)	19.9(93)
Pupae	15.1(100)	18.6(123)	26.4((175)	14.5(96)	13.8(91)

※ Analysis Center : Friend of Industry Technology Information Testing & Research Institute
 ※ Analysis Method : ICP-OES
 ※ Treatment Concentration & Period : 500 ppm, from 5 th three larvae to before mounting

Table 4. Effect of treatment period on the silver content of spring cocoon (Unit : mg/kg)

Division	5 th three larvae~Mounting	5 th five larvae~Mounting	5 th six larvae~Mounting	5 th three larvae & 5th five larvae
Ag	23.5(100)	11.1(47)	4.8(20)	4.2(18)

※ Testing variety & Concentration : Kumokjam, 500 ppm

3. 실크내 은나노 입자 함량 비교분석

은나노 입자가 함유된 용액의 적정 침식농도는 500 ppm 처리구가 은함량이 21.6 mg/kg, 화용비율 80.5%, 견충비율 22.4%로 모든 조사 항목에서 우수하였다. 침식농도가 500 ppm보다 낮은 농도(100 ppm과 300 ppm)에서는 은 함유량은 낮으나 견충비율과 화용비율이 높게 조사되었으며 높은 농도(800 ppm과 1000 ppm)에서는 은 함유량 높으나 화용비율과 견충비율이 저조하였다. 500 ppm 처리시 종합적인 비교 분석에서 적정농도로 판단되었다(Table 2).

누에 품종별 은 함량 조사에서는 흰고치(금옥잠)를 짓는 품종에 비하여 유색고치를 짓는 품종이 높게 조사되었으며 특히 연녹견(C212) 품종이 흰고치 품종 대비 69% 많았다(Table 3). 은나노침식 처리기간별 조사에서는 5령 3일부터 상족전(18회 급상)까지 침식한 처리구가 가장 우수 하였다(Table 4).

적 요

본 연구는 은나노 입자가 함유된 용액을 이용하여 기능성 천연실크를 생산하고자 수행하였다.

1. 은나노 적정농도는 500 ppm 처리구가 은함량, 화용비율 및 견충비율을 종합적인 비교 분석에서 적정농도로 조사되었다.

2. 일반 품종별 은함량 측정에서 흰고치(금옥잠) 품종 대비 연녹고치(C212) 품종이 69% 많았다.

3. 은나노 침식 처리기간별 조사에서는 5령3일부터 상족전(18회 급상)까지 침식한 처리구가 가장 우수 하였다.

4. 실크에 함유된 은나노 입자의 크기는 26.98 nm에서 99.81 nm임을 주사전자현미경으로 관찰되었다.

5. 그리고, 은나노 입자가 함유된 사료로 사육된 누에의 번데기, 누에고치 추출액과 같은 부산물 내에 기능성 은나노 입자가 균일하게 분포하게 됨을 확인하였다.

인용문헌

남중희, 심봉섭 (2000) 실크과학. 서울대학교출판부, 230~245.
 신인수 (2001) 신비한 실크. 경춘사.
 잠업시험연구소사업편람 (2000) 농촌진흥청.
 이광길, 여주홍, 이용우, 권해용, 김중호 (2001) 세리신 단백질의 생리활성과 피부친화성 탐색. 한국잠사 학회지 45: 109~115.
 이용우, 이광길, 여주홍 (1998) 입고. 먹고. 마르고. 마시는 실크건강법. 중앙출판사, 112~125.
 이완주, 이용우, 김선여 (1999) 뽕잎.누에.실크 건강법. 도서출판 서원, 111~117.
 日本絹業協會. Silk guide book, 20~25.
 특허청 상표의장심사국 (2004). 21C생활의 디자인 (보도자료).
 특허청 기계금속심사국 (2004). 은나노 건강을 지킨다 (보도자료).
 「특허실용」 이근휘 (2005) 은나노가 함유된 실크의 제조방법.