

의료용 소재 활용을 위한 콜라겐/키토산 복합섬유의 제조 및 특성 분석

Manufacturing and Material Analysis of Collagen/Chitosan Conjugated Fibers for Medical Application

*Corresponding author

Sang Young Yeo
(miracle@kitech.re.kr)

곽현중^{1,2}, 안현철¹, 이원준², 여상영^{1*}

¹한국생산기술연구원, ²단국대학교 파이버시스템공학과

Hyeon Jung Gwak^{1,2}, Hyunchul Ahn¹, Won Jun Lee², and Sang Young Yeo^{1*}

¹Advanced Textile R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan, Korea

²Department of Fiber System Engineering, Dankook University, Yongin, Korea

Received_September 08, 2021

Revised_September 23, 2021

Accepted_September 24, 2021

Textile Coloration and Finishing

TCF 33-3/2021-09/131-140

© 2021 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract Collagen and chitosan are used in medical and cosmetic materials as natural polymers. In order to utilize the advantages of the materials, collagen/chitosan conjugated wet-spun fibers were prepared. The analysis of surface, optical, thermal and mechanical properties was carried out on the various composition of collagen and chitosan. As a result of images analysis, it was verified that the collagen/chitosan conjugated fibers were stably spun. In addition, the optical and thermal properties of fibers were observed to be changed by hydrogen bond. As a result, an optimized composition could be found at an appropriate content. Moreover, the optimized fibers have mechanical properties similar to chitosan fibers, while improving the structural and thermal stability by its hydrogen bond. In addition, the wet-spun collagen/chitosan conjugated fibers can be applied to medical and various fields through mechanical properties according to content control.

Keywords collagen fiber, chitosan fiber, conjugated fiber, wet-spinning, thermal analysis, mechanical analysis

1. 서 론

고기능성 섬유 개발이 활발해 지면서 생분해성, 흡수성, 항균성 등의 기능을 갖는 의료용섬유는 지지체, 임플란트, ECM (Extracellular matrix)이나 창상피복재(Wound dressing)로 활용되고 있다^{1,2}. 대표적인 의료소재용 고분자는 콜라겐, 키토산, 알지네이트 등의 천연 고분자와 Poly(ρ -dioxanone), Polyamide 등 합성 고분자 재료가 사용되고 있다³⁻⁵.

최근에는 합성 고분자를 이용하여 StratafixTM(Poly(ρ -dioxanone), Ethicon, USA)⁶, WEGO-PGA[®](Polyglycolic acid, Wegosutures, China)⁷ 같은 상용 제품들이 개발되어 있다. 그러나 합성 고분자는 생체 내에 이물로서 잔존하여, 장애를

야기할 수 있어 그 활용 범위가 제한되는 단점이 있다.

반면에 천연 고분자는 생체적합성, 생분해성 및 안전한 생체면역반응 등의 장점이 있어 다양한 응용 분야에서 각광받고 있으며, 대표적으로 콜라겐이 활용되고 있다⁸. Bio-Gide[®](Geistlich Biomaterials, Baden-Baden, Germany), Collprotect[®](Botiss Biomaterials, Italy) 및 Jason[®](Botiss Biomaterials, Italy)⁹ 같은 제품들이 콜라겐을 함유하고 있으며 차폐막, 지혈제, 창상피복재 및 치과용 멤브레인 등의 상용 제품이 개발되어 있다.

콜라겐은 동물의 피부, 힘줄, 뼈, 연골, 혈관 등에 풍부하게 존재하는 단백질 구조체이며, 건조된 포유류 중량의 약 25% 이상을 차지한다. 일반적으로 콜라겐은 부위와 역할에 따라 크게 5가지의 타입으로 나누어져 있는데, 그 중 Type- I 콜라겐은 피부를 구성하는 가장 많은 고분자로 상대적으로 높은 기계

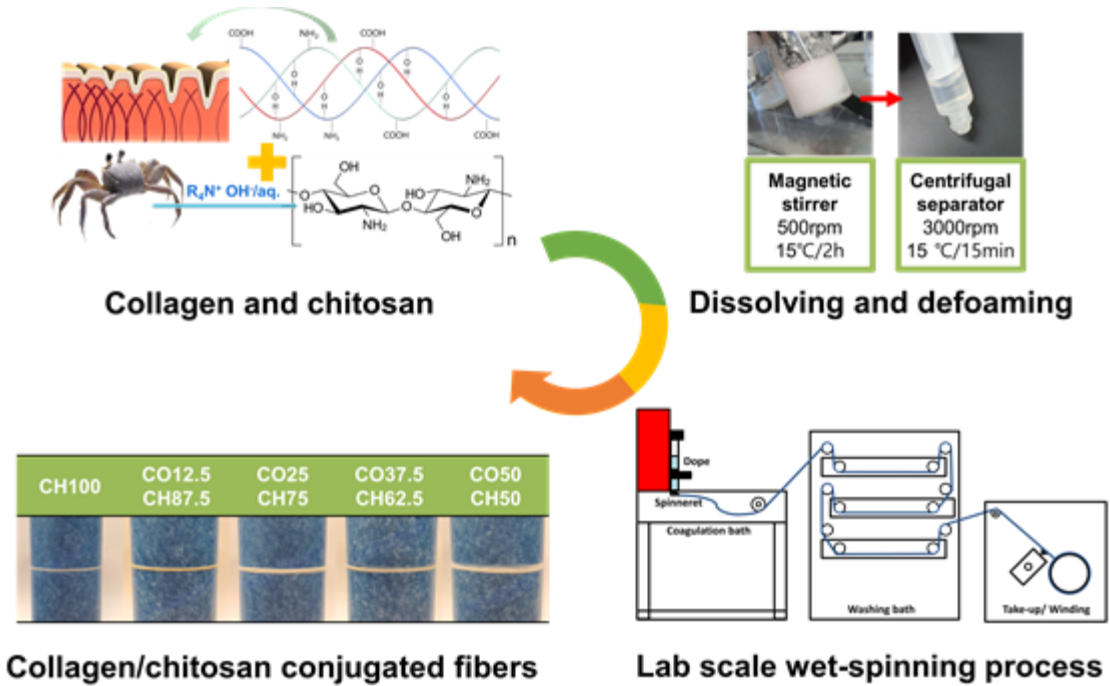


Figure 1. Schematic representation of wet-spin of collagen/chitosan conjugated fibers.

적 물성으로 인해 의료용섬유 제조에 사용된다¹⁰. 콜라겐 분자는 α -chain으로 이루어진 삼중 나선 구조로 되어 있으며, 각 체인은 Gly-X-Y 구조의 아미노산 배열로 이루어져 있다. X와 Y 위치에 주로 프롤린(Proline)과 4-하이드록시프롤린(4-Hydroxyproline)으로 구성된다¹¹. 이와 같은 콜라겐은 직물, 스펀지, 필름이나 전기방사를 이용한 나노 웹 등 다양한 형태의 의료용 소재로 개발되고 있다¹²⁻¹⁴. 순수 콜라겐섬유는 기계적 물성 향상에 한계가 있어, 이를 극복하고자 하는 연구가 수행되었다¹⁵.

대표적으로 방사 후처리 공정에서 글루타르알데히드(Glutaraldehyde)를 활용한 가교공정을 통해 기계적 물성을 향상시킨다. 그러나 알데히드 계열을 이용한 가교는 가교제의 농도가 높아질수록 독성을 나타내기 때문에 활용 용도에 따라 의료용 섬유로의 사용이 제한될 수 있다¹⁶. 이를 대신하여 키토산이나 알지네이트, 실크 같은 다른 천연 고분자를 혼합시켜 섬유의 기계적, 기능적 특성을 향상시키는 연구가 진행되었다^{17,18}. 그중 키토산은 자연에서 셀룰로오스 다음으로 풍부한 키틴을 탈아세틸화하여 얻어진 천연 고분자로 생체적합성이 뛰어나 다양하게 활용되고 있다.

키토산은 생분해성, 항균성, 생체적합성을 가지며, 콜라겐의 합성을 촉진시켜 상처 치유를 돕는 장점이 있다¹⁹. 또한 기계적 강도와 흡습성이 우수해 부직포, 필름이나 스펀지 형태의 상처 드레싱이나 창상피복재로 개발되어 있다^{20,21}. 그러나 키토산은 산성 조건에서만 이온화가 되어 항균성과 흡습성을 가지는데, 이는 세포독성을 나타낼 수 있어 다양한 부위에 사용하기 어려운 부분이 있다.

콜라겐과 키토산의 단점을 보완하기 위해 소재를 혼합하는 연구가 진행되어 있으며, Taravel²²의 연구에서는 콜라겐과 키토산이 혼합되면서 분자에 존재하는 Polycation과 Polyanion이 정전기적 인력에 의해 상호작용하는 것을 규명하였다. 콜라겐과 키토산이 혼합되면서 수소결합을 형성하고, 이를 바탕으로 콜라겐/키토산 복합물을 만드는 연구가 진행되었으며, 약물 전달 기능이 개선되고 상처 치유 촉진에 도움이 된다고 연구되었다^{23,24}. 그리고 혼합성과 방사성을 개선하여 콜라겐/키토산 복합섬유를 방사할 수 있음을 발견하였다^{25,26}.

그러나 섬유상의 복합소재는 콜라겐을 미량 첨가하는 것으로 제한되어 있으며, 콜라겐/키토산 복합섬유는 주로 전기방사를 이용하여 나노 웹으로 형성하거나 습식방사 공정을 이용하여 섬유를 제조한다^{13,27}.

본 연구에서는 습식방사를 이용하여 콜라겐/키토산 복합섬유를 제조하기 위해 콜라겐과 키토산의 구성 비율을 달리하여 물성 변화를 살펴보고, 키토산의 기계적 물성을 가지면서 콜라겐의 특성을 동시에 발현할 수 있는 최적의 구성 비율을 찾는 연구를 진행하였다(Figure 1).

특히 고함량의 콜라겐을 포함하는 복합섬유를 방사하여 제조 가능성을 살펴보았다. 이를 위해 콜라겐이 변형이 되지 않도록 저온에서 콜라겐/키토산 방사용액을 제조하고, 습식방사 공정을 활용하여 콜라겐과 키토산이 비용매에서 섬유상을 형성하도록 응고욕을 조성하였다. 또한 방사된 콜라겐/키토산 복합섬유를 분석하여, 균일한 방사 가능성을 살펴보고, 그 기계적 물성을 측정하여, 의료용 및 미용섬유로 활용 가능한지를 검토하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

방사용액 제조에 사용된 Type- I 콜라겐(Atelocollagen, Theracol®, Athena, Korea)은 돈피로부터 정제된 의료용 고순도 콜라겐이다. 사용한 콜라겐의 Hydroxyproline의 함량은 10.9 %이고 백색 또는 옅은 노란빛을 띠는 파우더형태로 제조되었다. 키토산(Zhejiang Aoxing Biotechnology, China)은 탈아세틸화도 93.3 %로 습식방사에 적합한 제품을 구매하여 사용하였다. 사용된 콜라겐은 300 kDa, 키토산은 20-50 kDa의 분자량을 가지고 있다. 방사용액의 용매로는 아세트산(EP, 99.5 %, Daejung, Korea)을 사용했다. 응고육은 수산화나트륨(97.0 %, Junsei, Japan), 아세톤(99.5 %, Samchun, Korea)과 에탄올(95.0 %, Samchun, Korea) 혼합액을 1:9 비율로 제조하여 사용하였다.

2.2 콜라겐/키토산 복합섬유의 습식방사

콜라겐과 키토산의 구성 비율에 따른 방사성과 물성 변화를 확인하기 위해, 키토산에 콜라겐의 함량을 증가시키면서 방사용액을 제조했다. 방사용액은 파우더 형태의 콜라겐과 키토산을 2 wt% 아세트산 수용액과 함께 콜라겐의 변성을 방지하고 균일한 용액 제조를 위해 15 °C에서 2 시간 동안 500 rpm으로 교반하였다. 4 wt%의 농도로 제조된 방사용액은 10 ml 주사기(Henke-ject, Luer-lock tip, Germany)에 옮겨 담은 후, 기포 제거를 위해 저온 원심분리기(Combi 514R, Hanil Science Industrial, Korea)로 15 °C에서 15분간 3000 rpm으로 탈포하였다. 콜라겐과 키토산의 구성비율을 달리한 방사용액 제조 조건을 Table 1에 나타냈다.

제조된 방사용액은 Lab-scale wet-spinning 장비를 활용하여 방사하였으며, 주사기를 시린지 펌프(NE-4000, New Era Pump Systems, Inc., USA)를 활용하여 23G Mono-hole 니들로 방사를 진행하였다. 응고육은 에탄올/아세톤 혼합액에 5 wt% NaOH를 첨가하여 사용하였으며, 수세육은 에탄올/아세톤 혼합액을 사용했다²⁸⁾. 이때, 방사용액의 토출량은 0.03 ml/min

이었으며, 방사된 섬유를 0.5 m/min 속도로 권취하고 상온에서 건조하였다.

2.3 콜라겐/키토산 복합섬유의 물성 및 특성 평가

2.3.1 표면 관찰

제조된 콜라겐/키토산 복합섬유들의 단면과 표면의 형태를 관찰하기 위하여 Scanning electron microscope(SEM, SU8000, Hitachi, Japan)을 사용하여 이미지를 분석하였다. 방사된 섬유의 형태 및 균일성을 확인하고 이미지 분석을 통해 섬유 직경을 측정하였다.

2.3.2 구조 분석

콜라겐과 키토산의 복합화에 따른 분자구조 변화를 알아보기 위하여 FT-IR spectrometer(FT-IR, Nicolet, NEXUS, Thermo scientific Co., USA)을 사용하여 600-4000 cm⁻¹까지 콜라겐/키토산 복합섬유들을 Attenuated total reflection (ATR)방법으로 분석하였다.

2.3.3 열적 특성 분석

제조한 콜라겐/키토산 복합섬유들의 열적 특성을 알아보기 위해 Differential scanning calorimetry(DSC, Q100, TA Instruments Co., USA)분석을 N₂ 분위기 하에서 측정하였다. 시료는 샘플마다 약 1.0 mg을 사용하였고, 0 °C에서 200 °C까지 5 °C/min의 승온속도로 측정하여 흡열거동을 관찰하였다. 또한 콜라겐/키토산 복합섬유의 열분해 거동을 알아보기 위해 Thermo gravimetric analyzer(TGA, Q500, TA Instruments Co., USA)의 측정은 N₂ 분위기 하에서 각 시료마다 약 5.0 mg을 사용하였다. 25 °C에서 700 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 분석하였다.

2.3.4 인장강도 특성

기계적 물성은 단섬유 인장시험기(FAVIMAT, Textechno Co., Germany)를 20 mm gauge length에서 20 mm/min 속

Table 1. Dope composition and spinnability according to the collagen content

Samples	Weight ratio		Spinnability
	Collagen	Chitosan	
CH100	0	100	Good
CO12.5CH87.5	12.5	87.5	Good
CO25CH75	25	75	Excellent
CO37.5CH62.5	37.5	62.5	Excellent
CO50CH50	50	50	Good

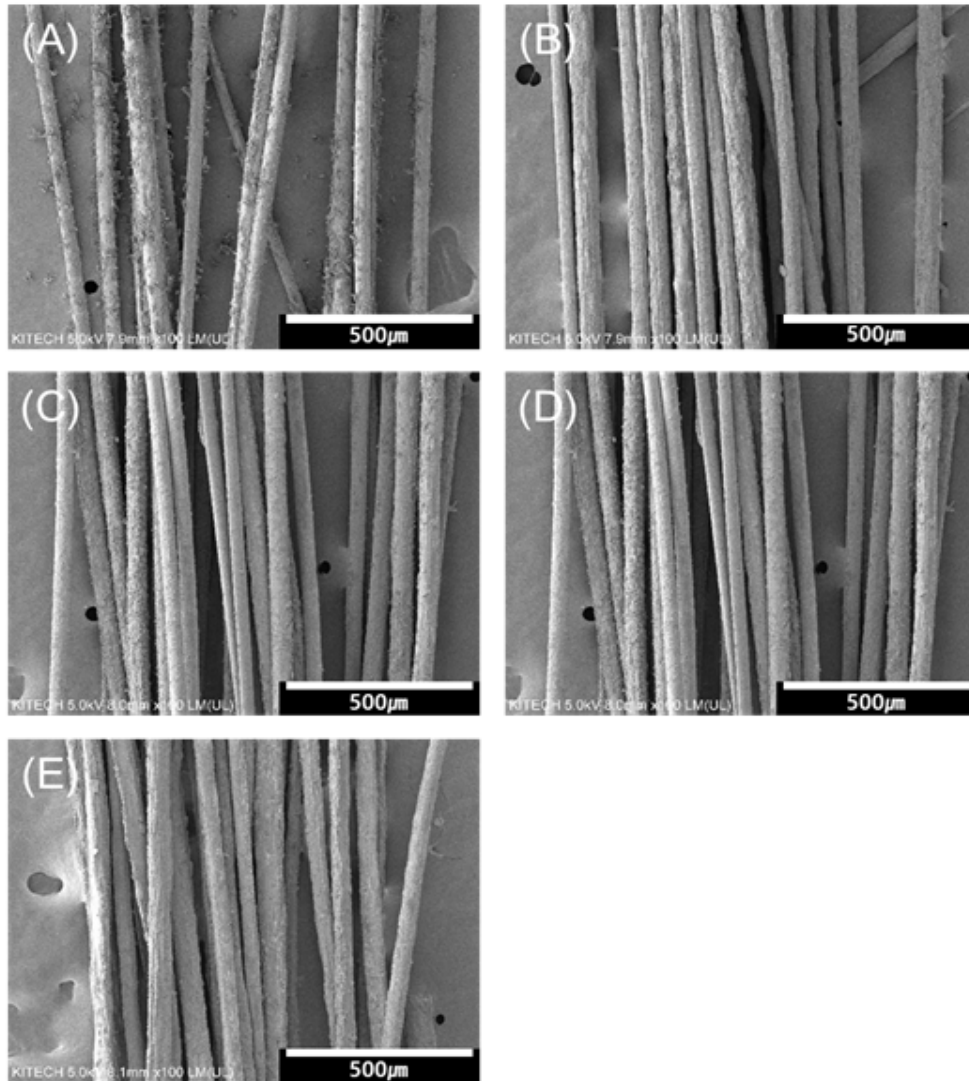


Figure 2. SEM images of surface of collagen/chitosan conjugated fibers; (A) CH100, (B) CO12.5CH87.5, (C) CO25CH75, (D) CO37.5CH62.5, (E) CO50CH50.

도로 인장하여 섬유 인장강도(Tenacity, cN/tex)와 섬유 (Linear density, Denier)를 측정하였다. 인장실험은 각 시료마다 20회 이상 실시하였고, 그 중 10개의 데이터를 선택하여 평균을 내어 인장특성을 결정하였다. 각 시료들의 섬유는 ASTM D1577 규격을 따르는 FAVIMAT을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 콜라겐/키토산 복합섬유의 표면 및 단면 관찰

콜라겐/키토산 복합섬유가 균일하게 방사되었는지 확인하기 위하여 콜라겐/키토산 복합섬유의 단면적과 표면을 이미지 분석을 통하여 확인하였다.

Figure 2는 콜라겐/키토산 복합섬유의 표면 이미지이다. 콜

라겐/키토산 복합섬유에서 콜라겐의 함량이 증가할수록 표면에 결정이 감소하고 균일도가 증가하는 것으로 보인다. 이는 키토산의 함량이 줄어들면서, 키토산에서 토출되는 결정이 적어지고, 동시에 콜라겐의 함량이 증가하면서 콜라겐/키토산 복합섬유가 콜라겐섬유와 유사한 형태를 나타내는 것이라고 사료된다²⁹⁾. 이와 같은 표면의 차이는 키토산의 전처리와 정제를 통해 향상시킬 수 있을 것으로 보이나, 콜라겐과의 결합에 의해 콜라겐 함량에 따른 변화는 동일하게 발현될 것으로 사료된다. 콜라겐/키토산 복합섬유의 표면 이미지를 통해 직경을 측정하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다.

콜라겐/키토산 복합섬유들의 평균직경은 표준편차 이내로 균일하게 측정되었으나, CH100섬유의 직경은 복합섬유들의 평균직경인 51 μm보다 약 18 % 낮은 42 μm로 측정되었다. 콜라겐/키토산 복합섬유는 키토산보다 밀도가 낮은 콜라겐을 함유하고 있어 섬유 내 분자 사슬의 밀도가 낮아지고, 이와 반대로

Table 2. Mechanical properties of collagen/chitosan conjugated fibers

Samples	Linear density(den)	Diameter(μm)
CH100	25.81 \pm 2.44	41.81 \pm 4.58
CO12.5CH87.5	26.17 \pm 2.63	53.34 \pm 7.19
CO25CH75	24.20 \pm 3.11	49.89 \pm 4.00
CO37.5CH62.5	22.51 \pm 1.89	48.00 \pm 2.73
CO50CH50	22.26 \pm 1.51	52.49 \pm 5.84

CH100섬유는 키토산만으로 구성되어 상대적으로 섬유 내 분자 사슬의 밀도가 높아지게 된다. 이러한 밀도 차이 때문에 콜라겐/키토산 복합섬유들의 직경이 CH100섬유보다 증가했다고 사

료된다.

Figure 3는 구성 비율을 달리한 콜라겐/키토산 복합섬유의 단면이다. 콜라겐/키토산 복합섬유는 콜라겐의 함량이 증가하

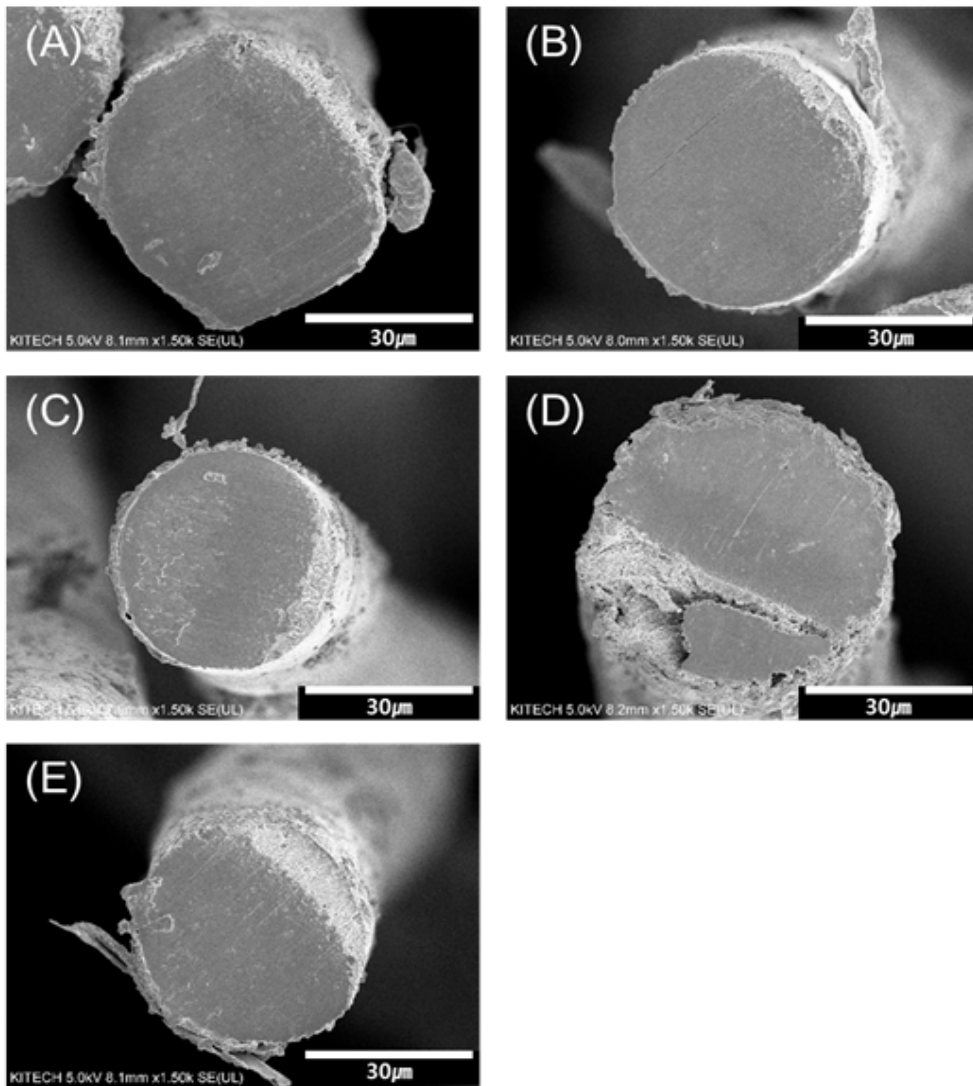


Figure 3. SEM images of cross-section of collagen/chitosan conjugated fibers; (A) CH100, (B) CO12.5CH87.5, (C) CO25CH75, (D) CO37.5CH62.5, (E) CO50CH50.

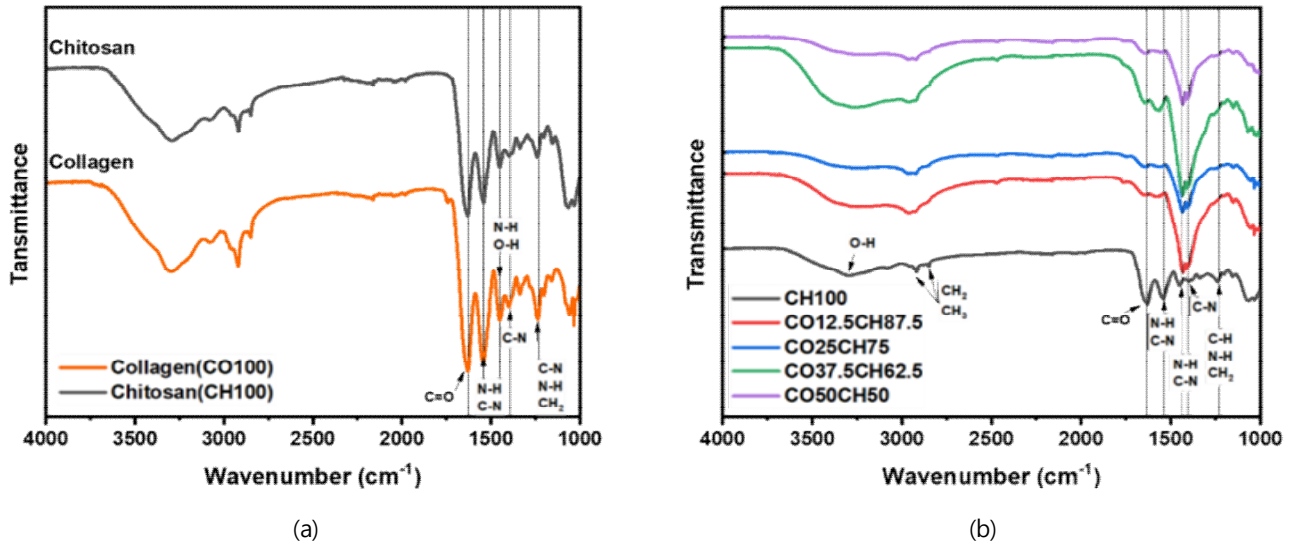


Figure 4. FT-IR spectra of collagen, chitosan and collagen/chitosan conjugated fibers; (a) CH100 and CO100, and (b) collagen/chitosan conjugated fibers.

여도 섬유 단면적의 형태가 모두 균일한 원형으로 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한 단면에서 상분리나 기공(Void)이 관찰되지 않아, 콜라겐/키토산 복합섬유들이 안정적으로 형성되었다고 판단된다.

3.2 콜라겐/키토산 복합섬유의 FT-IR 분석

콜라겐 함량에 따른 콜라겐/키토산 복합섬유의 분자구조를 확인하기 위해 이번 실험에서 방사한 복합섬유와 함께 콜라겐 함량이 100%인 CO100섬유의 FT-IR 분석을 진행하였으며 그 결과는 Figure 4와 같다. 또한 콜라겐, 키토산 그리고 콜라겐/키토산 복합섬유들의 특징적인 IR 흡수파장을 Table 3에 정리하였다²⁹⁾.

키토산섬유(CH100)의 특징적인 IR 흡수대(Absorption bands)는 3292, 2962와 2918 cm^{-1} 에서 -OH, -CH₂와 CH₃ 작용기가 나타난다²⁴⁾. 1541과 1451 cm^{-1} 에서는 -NH 그룹, -OH 그룹이 관찰된다. 그리고 키토산이 키틴으로부터 탈아세틸화되어 제조되었다는 것을 1632 cm^{-1} 에서 나타나는 C=O의 흡수파장으로 확인할 수 있다³⁰⁾. 아마이드 I과 아마이드 II의 흡수파장은 1632와 1541 cm^{-1} 에서 관찰되고³¹⁾, 아마이드 III는 1239와 1202 cm^{-1} 에서 아마이드 I, II보다 상대적으로 약한 흡수파장이 나타난다.

콜라겐섬유(CO100)은 1629, 1541와 1236 cm^{-1} 에서의 흡수파장은 아마이드 I, II와 III의 IR 흡수대를 잘 나타내고 있다^{32,33)}. 아마이드 I의 흡수파장은 대부분 단백질 아마이드 그룹의 C=O의 신축 진동때문에 발생하고, 아마이드 II는 N-H의

Table 3. FT-IR absorption bands(cm^{-1}) of collagen/chitosan conjugated fibers

Samples	Aliphatic group		Amide I	Amide II		Amide III	
	O-H	CH ₂ CH ₃	C=O	N-H C-N	N-H O-H	C-N (CO-NH)	C-N N-H CH ₂
CO100	3292	2960	1630	1541	1451	1405	1238
CH100		2920					1202
CO12.5CH87.5	3260	2960	1645	1560	1435	1405	1250
CO25CH75		2920					1205
CO37.5CH62.5							
CO50CH50							

굽힘 진동과 C-N의 신축 진동에 의해 흡수파장이 관찰된다^{34,35}. 아마이드 III의 흡수파장은 다양한 작용기에 의해 복합적으로 나타난다²⁵.

콜라겐/키토산 복합섬유의 IR 흡수대는 콜라겐과 키토산 사이의 이차결합이 형성되어 분자구조에 영향을 주는 것을 확인할 수 있다. 특히 콜라겐과 키토산이 혼합되는 과정에서 아마이드 I과 아마이드 II의 피크가 변화되는 것을 관찰할 수 있다³⁶. 콜라겐과 키토산에서 나타난 아마이드 I의 흡수파장은 콜라겐과 키토산이 혼합되면서 이동(Shift)되며, 약해지는 것이 관찰된다. 또한 아마이드 II는 콜라겐/키토산 복합섬유에서 그 위치가 이동되며 순수한 콜라겐과 키토산섬유보다 뚜렷한 피크를 나타내고 있다. 콜라겐과 키토산의 1632 cm⁻¹에서 관찰되는 C=O 그룹은 콜라겐과 키토산이 수소결합을 형성하는 자리이다^{37,38}. 콜라겐과 키토산이 혼합되면서 콜라겐/키토산 복합섬유들의 IR 흡수대에서 특징적인 변화가 관찰되었으며, 수소결합에 의해 안정적인 결합 상태를 유지하고 있음을 확인하였다. 콜라겐/키토산 복합섬유들은 구성 비율이 달라지더라도 같은 흡수 파장대에서 피크를 관찰할 수 있으며, 안정적인 구조를 가지고 있음을 볼 수 있다.

3.3 콜라겐/키토산 복합섬유의 열적 특성

콜라겐/키토산 복합섬유의 IR 흡수대 분석에서 관찰되는 이차결합은 분자결합의 안정에 중요한 영향을 미친다³⁹. 특히 콜라겐의 삼중 나선 구조를 연결하는 수소결합이 분해되면, 삼중 나선 구조가 파괴되어 단백질을 변성시킨다⁴⁰.

DSC와 TGA 분석은 콜라겐/키토산 복합섬유들의 열에 의한 비공유결합의 분해 거동을 확인할 수 있으며, 수소결합을 안정적으로 형성하는 콜라겐과 키토산의 구성 비율을 찾는 단서가 된다. 구조체의 형태로 존재하는 키토산은 63~168 °C, 콜라겐은 63~166 °C에서 열에 의한 물 분자의 분해가 시작된다고

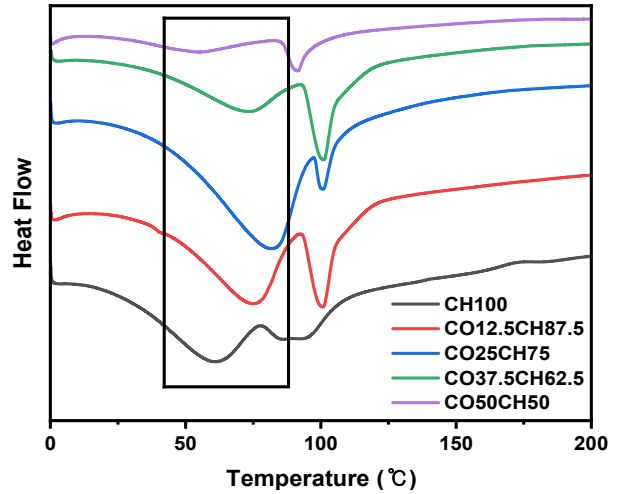


Figure 5. DSC analysis curves of collagen/chitosan conjugated fibers.

보고되었다.

콜라겐/키토산 복합섬유들의 구성 비율에 따른 DSC 분석 결과는 Figure 5에 나타냈으며, 0~200 °C 사이에서 흡열반응을 관찰할 수 있다. 콜라겐/키토산 복합섬유들은 DSC에서 두 개의 피크가 관찰되는데, 첫 번째 피크는 비공유결합들의 열분해 피크를 나타낸다. 두 번째 피크는 콜라겐/키토산 복합섬유들이 함유하고 있는 수분의 피크이다.

콜라겐/키토산 복합섬유들의 첫 번째 피크를 비교해보면, CH100섬유는 61 °C에서 흡열피크를 나타냈으며 콜라겐이 첨가되면서 흡열피크의 온도는 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. CO25CH75섬유에서 가장 높은 온도인 82 °C에서 흡열피크를

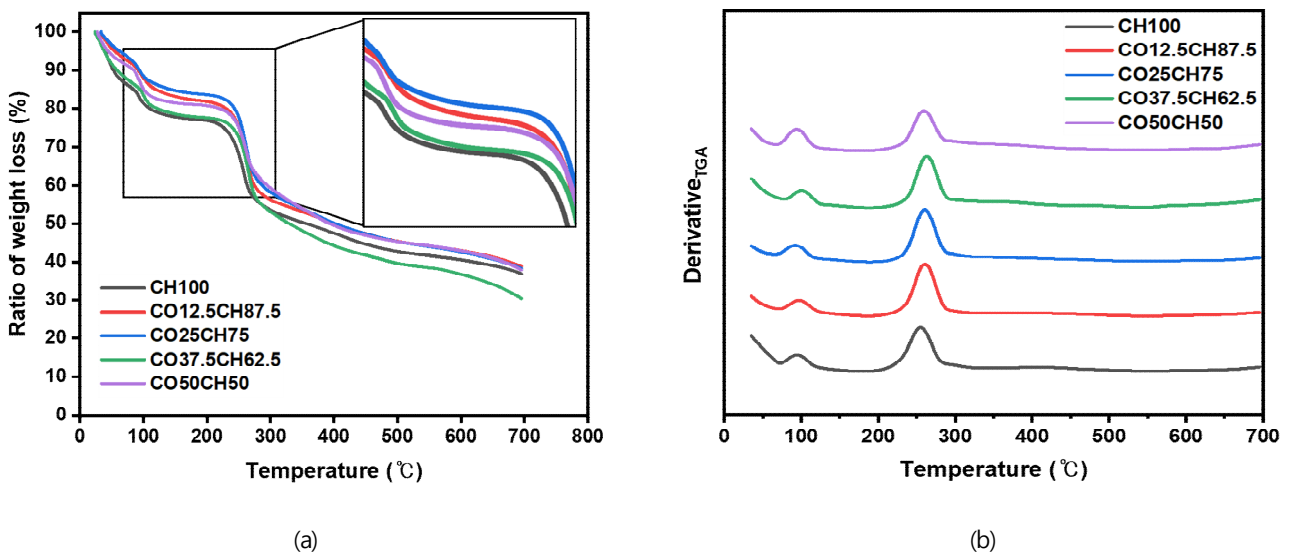


Figure 6. TG analysis curves of collagen/chitosan conjugated fibers; (a) normalized TGA curves and (b) derivative TGA curves.

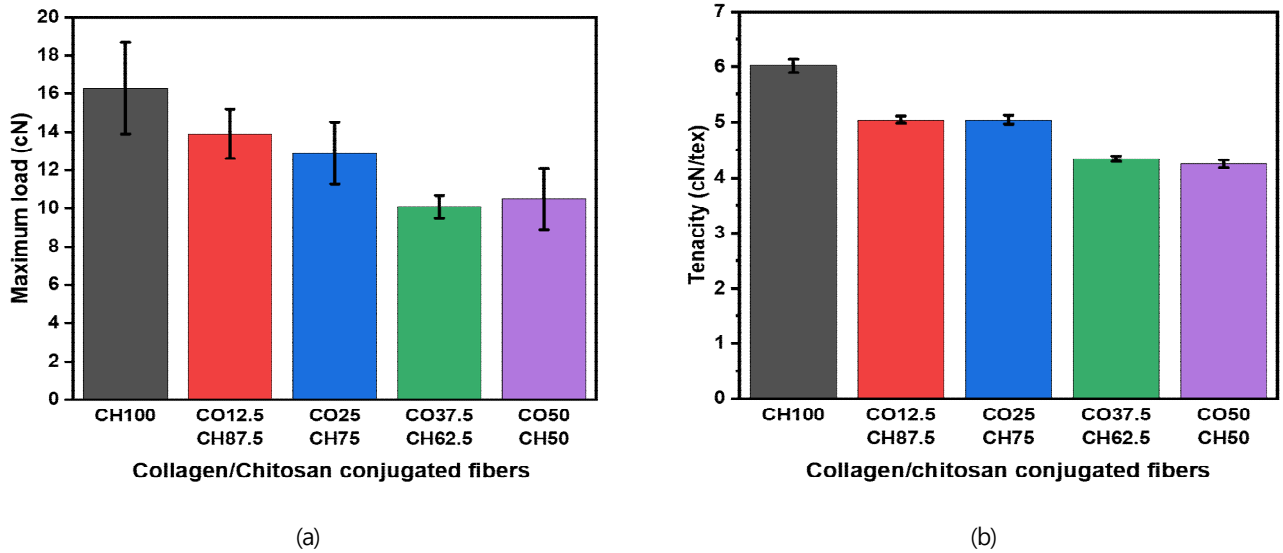


Figure 7. Tensile properties of collagen/chitosan conjugated fibers; (a) maximum of load and (b) tenacity.

보이고, CO37.5CH62.5에서 73 °C로 흡열피크가 감소하면서 CO50CH50섬유는 CH100섬유와 비슷하게 62 °C에서 흡열피크가 나타났다. 두 번째 피크 역시 첫 번째 피크와 같은 경향을 보이고 있으며, 이는 콜라겐이 가지고 있는 풍부한 하이드록시기와 콜라겐과 키토산이 혼합되면서 생긴 수소결합 때문에 물 분자의 결합이 강해졌기 때문이다¹⁷⁾.

TGA를 이용한 열에 의한 콜라겐/키토산 복합섬유의 중량변화 분석은 DSC분석과 비슷한 경향을 보인다. 키토산과 콜라겐/키토산 복합섬유의 중량 감소는 Figure 6와 같이 세 단계에 걸쳐서 나타난다. 첫 번째 단계는 섬유가 함유하고 있는 수분, 두 번째 단계는 물 분자의 결합, 마지막으로 세 번째 단계는 고분자 사슬의 분해 단계로 구별된다²³⁾. 콜라겐의 함량이 높아 질수록 콜라겐/키토산 복합섬유들은 두 번째, 세 번째 단계의 분해 시작온도가 CH100섬유보다 증가하는데, CO37.5CH62.5 섬유는 가장 높은 온도에서 열분해가 시작된다. 반면에 콜라겐의 함량이 가장 많은 CO50CH50섬유는 CH100섬유와 비슷한 온도에서 열분해피크를 나타내고 있다.

콜라겐/키토산 복합섬유는 DSC, TGA 분석에서도 안전한 상태로 비공유결합을 형성하고 있었다. 그러나 콜라겐의 함량이 가장 높은 CO50CH50섬유는 화학적, 열적 특성이 다른 콜라겐/키토산 복합섬유들보다 안정하지 못한 것은 콜라겐과 수소결합을 형성하는 키토산이 충분하지 않기 때문으로 보인다²²⁾. 따라서 본 연구의 방사조건에서 특정 함량 이상의 콜라겐 함량은 콜라겐/키토산 복합섬유 내 분자 간의 결합에 영향을 미쳐 물성을 저하시키는 것으로 사료된다.

3.4 콜라겐/키토산 복합섬유의 인장강도 특성

콜라겐과 키토산의 구성 비율에 따른 콜라겐/키토산 복합섬유들의 물리적 특성 변화를 단섬유 인장시험기로 측정하였으며, 각 시료들의 최대 응력(Maximum load, cN), 인장강도(Tenacity,

cN/tex)와 섬도(Linear density, Denier) 측정 결과를 Figure 7와 Table 2에 나타냈다.

콜라겐/키토산 복합섬유들의 최대 응력은 콜라겐 함량에 따라 감소하는 것으로 보이나, 섬도를 고려한 인장강도의 경우, 각 섬유들의 섬도 차이로 인해 특정 조성에서 더 크게 감소하는 경향을 보인다. CH100섬유의 경우 가장 인장강도가 낮은 CO50CH50섬유보다 약 15 % 이상의 높은 강도를 보인다. 그러나 키토산 함량이 다른 CO12.5CH87.5와 CO25CH75섬유, CO37.5CH62.5와 CO50CH50섬유는 흡사한 인장강도를 나타내며, 이는 콜라겐과 키토산 분자 내에 존재하는 수소결합 때문에 특정 함량 범위에서 동일한 기계적 강도를 갖는다고 사료된다. 이와 마찬가지로 콜라겐/키토산 복합섬유의 섬도 측정 결과도 비슷한 경향을 보이고 있다(Table 2). 이러한 경향은 콜라겐/키토산 복합섬유의 직경과 콜라겐과 키토산의 분자 내 존재하는 비공유결합이 영향을 준 것이라고 판단된다. 지금까지의 분석들로 콜라겐과 키토산의 구성 비율의 변화는 콜라겐/키토산 복합섬유 내의 분자 결합의 안정성뿐만 아니라 기계적 물성에도 영향을 주는 것을 확인하였다.

4. 결 론

콜라겐/키토산 복합섬유들을 제조하기 위해 콜라겐과 키토산의 구성 비율을 달리하여 습식방사 공정으로 섬유를 제조하였다. 제조된 콜라겐/키토산 복합섬유들의 표면 형태, 분자 결합의 변화, 열적 특성과 기계적 물성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 복합섬유는 균일하게 방사되었으며, CH100섬유와 콜라겐/키토산 복합섬유 모두 섬유가 안정적으로 형성된 것을 확인

하였다.

2. 콜라겐/키토산 복합섬유들은 콜라겐과 키토산의 중요한 작용기에서 동일한 IR 흡수 파장을 나타냈다. 또한 수소결합에 관여하는 작용기의 흡수 영역은 이동이 나타나면서 흡수 영역이 약해지는 것을 확인하였으며, 수소결합이 형성되면서 균일한 복합섬유가 제조된 것으로 보인다.
3. 콜라겐/키토산 복합섬유들은 콜라겐의 함량이 증가하면서 열적 안정성이 증가하였으며, 콜라겐/키토산 복합섬유의 열적 안정성은 수소결합의 영향이 지배적이라고 판단된다.
4. 콜라겐의 함량이 증가하면서 콜라겐/키토산의 기계적 강도가 감소하고 특정 범위에서 일정한 강도를 가지는 것을 확인하였으며, 이는 콜라겐/키토산의 기본 물성뿐만 아니라 콜라겐의 함량에 따른 수소결합의 변화 때문인 것으로 사료된다.

결론적으로 본 연구의 방사 공정을 통해 콜라겐/키토산 복합섬유의 구성 비율에 따른 물성 조절이 가능하다는 것을 확인하였다. 특히 25 % 이하의 콜라겐 함량에서는 키토산과 유사한 기계적 강도를 가지면서 구조의 안정성과 열적 특성이 개선되어 각 소재의 장점을 모두 나타내는 최적화된 콜라겐/키토산 복합섬유를 제조할 수 있었다. 이는 봉합사나 지혈제와 같은 기계적 물성을 필요로 하는 의료 및 미용 제품에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 산업통상자원부의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 20000519).

References

1. R. Kamiya, B. A. Cheeseman, P. Popper, and T. W. Chou, Some Recent Advances in the Fabrication and Design of Three-dimensional Textile Preforms: a Review, *Composites Science and Technology*, **60**(1), 33(2000).
2. A. Getu and O. Sahu, Technical Fabric as Health Care Material, *Biomedical Science and Engineering*, **2**(2), 35(2014).
3. K. Y. Seong, E. K. Koh, S. H. Lee, M. H. Kwak, H. J. Son, H. S. Lee, D. Y. Hwang, and Y. J. Jung, Preparation and Characterization of High Absorptive Cellulose Film Derived from *Styela Clava tunic* for Wound Dressing, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(1), 70(2015).
4. H. J. Choi, Y. H. Bae, H. H. Lee, and S. Y. Yeo, Preparation and Characterization of Alginate-gelatin/silk Wet-laid Nonwoven Fabric, *Textile Coloration and Finishing*, **32**(1), 57(2020).
5. C. Chang, B. Ginn, N. K. Livingston, Z. Yao, B. Slavin, M.

- W. King, S. Chung, and H. Q. Mao, 1.4.6-Medical Fibers and Biotextiles, "Biomaterials Science, 4th ed.", Academic Press, USA, pp.575-600, 2020.
6. <https://www.jnjmedicaldevices.com/en-US/product/stratafix-barbed-suture>, 2021.09.08.
7. <http://www.wegosuture.com/fusenphotoEn/show-9.aspx>, 2021.09.08.
8. R. P. Bareil, R. Gauvin, and F. Berthod, Collagen-Based Biomaterials for Tissue Engineering Applications, *Materials*, **3**(3), 1863(2010).
9. E. Ortolani, F. Quadrini, D. Bellisario, L. Santo, A. Polimeni, and A. Santarsiero, Mechanical Qualification of Collagen Membranes used in Dentistry, *Annali Dell'Istituto Superiore di Sanita*, **51**, 229(2015).
10. A. Gautieri, S. Vesentini, A. Redaelli, and M. J. Buehler, Hierarchical Structure and Nanomechanics of Collagen Microfibrils from the Atomistic Scale Up, *Nano Letters*, **11**(2), 757(2011).
11. D. Prokop and K. Kivirikko, Collagens: Molecular Biology, Diseases and Potentials for Therapy, *Ann Rev Biochem*, **64**, 403(1995).
12. E. Gentleman, A. N. Lay, D. A. Dickerson, E. A. Nauman, G. A. Livesay, and K. C. Dee, Mechanical Characterization of Collagen Fibers and Scaffolds for Tissue Engineering, *Biomaterials*, **24**(21), 3805(2003).
13. R. Tonndorf, D. Aibibu, and C. Cherif, Collagen Multifilament Spinning, *Materials Science and Engineering: C*, **106**, 110105(2020).
14. J. A. Matthews, G. E. Wnek, D. G. Simpson, and G. L. Bowlin, Electrospinning of Collagen Nanofibers, *Biomacromolecules*, **3**(2), 232(2002).
15. L. O. Damink, P. Dijkstra, M. V. Luyn, P. V. Wachem, P. Nieuwenhuis, and J. Feijen, Glutaraldehyde as a Crosslinking Agent for Collagen-based Biomaterials, *J. of Materials Science: Materials in Medicine*, **6**(8), 460(1995).
16. A. Lynn, I. Yannas, and W. Bonfield, Antigenicity and Immunogenicity of Collagen, *J. of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **71**(2), 343(2004).
17. Y. Hua, C. Ma, T. Wei, L. Zhang, and J. Shen, Collagen/Chitosan Complexes: Preparation, Antioxidant Activity, Tyrosinase Inhibition Activity, and Melanin Synthesis, *International J. of Molecular Sciences*, **21**(1), 313(2020).
18. S. R. Moxon, N. J. Corbett, K. Fisher, G. Potjewyd, M. Domingos, and N. M. Hooper, Blended Alginate/collagen Hydrogels Promote Neurogenesis and Neuronal Maturation, *Materials Science and Engineering: C*, **104**, 109904(2019).
19. M. Bodnar, J. F. Hartmann, and J. Borbely, Preparation and Characterization of Chitosan-based Nanoparticles, *Biomacromolecules*, **6**(5), 2521(2005).

20. S. H. Lee, Immobilization of Lysozyme from Hen Egg by Crosslinking Method onto Chitosan Non-woven, *Textile Coloration and Finishing*, **30**(4), 264(2018).
21. H. Liu, C. Wang, C. Li, Y. Qin, Z. Wang, F. Yang, Z. Li, and J. Wang, A Functional Chitosan-based Hydrogel as a Wound Dressing and Drug Delivery System in the Treatment of Wound Healing, *RSC Advances*, **8**(14), 7533(2018).
22. M. Taravel and A. Domard, Collagen and its Interaction with Chitosan II, Influence of the Physicochemical Characteristics of Collagen, *Biomaterials*, **16**(11), 865(1995).
23. L. L. Fernandes, C. X. Resende, D. S. Tavares, G. A. Soares, L. O. Castro, and J. M. Granjeiro, Cytocompatibility of Chitosan and Collagen-chitosan Scaffolds for Tissue Engineering, *Polímeros*, **21**, 1(2011).
24. N. Shanmugasundaram, P. Ravichandran, P. Reddy, N. Ramamurty, S. Pal, and K. Rao, Collagen-chitosan Polymeric Scaffolds for the in vitro Culture of Human Epidermoid Carcinoma Cells, *Biomaterials*, **22**(14), 1943(2001).
25. A. Sionkowska, M. Wisniewski, J. Skopinska, C. J. Kennedy, and T. J. Wess, Molecular Interactions in Collagen and Chitosan Blends, *Biomaterials*, **25**(5), 795(2004).
26. S. Hirano, M. Zhang, M. Nakagawa, and T. Miyata, Wet Spun Chitosan-collagen Fibers, their Chemical N-modifications and Blood Compatibility, *Biomaterials*, **21**(10), 997(2000).
27. J. X. Law, L. L. Liao, A. Saim, Y. Yang, and R. Idrus, Electrospun Collagen Nanofibers and their Applications in Skin Tissue Engineering, *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, **14**(6), 699(2017).
28. M. Meyer, H. Baltzer, and K. Schwikal, Collagen Fibres by Thermoplastic and Wet Spinning, *Materials Science and Engineering: C*, **30**(8), 1266(2010).
29. H. Ahn, D. J. Gong, H. H. Lee, J. Y. Seo, K. M. Song, S. J. Eom, and S. Y. Yeo, Mechanical Properties of Porcine and Fish Skin-Based Collagen and Conjugated Collagen Fibers, *Polymers*, **13**(13), 2151(2021).
30. L. S. Guinesi and É. T. G. Cavalheiro, The Use of DSC Curves to Determine the Acetylation Degree of Chitin/chitosan Samples, *Thermochimica Acta*, **444**(2), 128(2006).
31. C. Y. Choi, S. B. Kim, P. K. Pak, D. I. Yoo, and Y. S. Chung, Effect of N-acylation on Structure and Properties of Chitosan Fibers, *Carbohydrate Polymers*, **68**(1), 122(2007).
32. M. Jackson, P. H. Watson, W. C. Halliday, and H. H. Mantsch, Beware of Connective Tissue Proteins: Assignment and Implications of Collagen Absorptions in Infrared Spectra of Human Tissues, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Basis of Disease*, **1270**(1), 1(1995).
33. V. Renugopalakrishnan, G. Chandrakasan, S. Moore, T. Hutson, C. Berney, and R. S. Bhatnagar, Bound Water in Collagen: Evidence from Fourier Transform Infrared and Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopic Study, *Macromolecules*, **22**(10), 4121(1989).
34. A. Sionkowska, M. Wisniewski, J. Skopinska, C. J. Kennedy, and T. J. Wess, Molecular Interactions in Collagen and Chitosan Blends, *Biomaterials*, **25**(5), 795(2004).
35. H. Cui, M. Nowicki, J. P. Fisher, and L. G. Zhang, 3D Bioprinting for Organ Regeneration, *Advanced Healthcare Materials*, **6**(1), 1601118(2017).
36. Z. Chen, X. Mo, and F. Qing, Electrospinning of Collagen-chitosan Complex, *Materials Letters*, **61**(16), 3490(2007).
37. Z. Chen, X. Mo, C. He, and H. Wang, Intermolecular Interactions in Electrospun Collagen-chitosan Complex Nanofibers, *Carbohydrate Polymers*, **72**(3), 410(2008).
38. M. Andonegi, K. L. Heras, E. S. Vizcaíno, M. Igartua, R. M. Hernandez, K. Caba, and P. Guerrero, Structure-properties Relationship of Chitosan/collagen Films with Potential for Biomedical Applications, *Carbohydrate Polymers*, **237**, 116159(2020).
39. C. Lima, R. D. Oliveira, S. Figueiro, C. Wehmann, J. Goes, and A. Sombra, DC Conductivity and Dielectric Permittivity of Collagen-chitosan Films, *Materials Chemistry and Physics*, **99**(2-3), 284(2006).
40. L. Bozec and M. Odlyha, Thermal Denaturation Studies of Collagen by Microthermal Analysis and Atomic Force Microscopy, *Biophysical J.*, **101**(1), 228(2011).

Authors

- 곽현중** 한국생산기술연구원 연구원
 단국대학교 파이버시스템공학과 석사과정 학생
- 안현철** 한국생산기술연구원 박사후 연구원
- 이원준** 단국대학교 파이버시스템공학과 교수
- 여상영** 한국생산기술연구원 수석연구원