

# Casting Solvent가 견피브로인/PVA 블렌드의 구조에 미치는 효과

엄인철, 권해용, 박영환

서울대학교 천연섬유학과

## Effect of Casting Solvent on the Structure of Silk Fibroin/PVA Blend Films

In Chul Um, HaeYong Kweon, Young Hwan Park

Department of Natural Fiber Sciences, Seoul National University, Suwon, Korea

### 1. 서 론

견피브로인은 최근에 들어 생체적합성, 효소고정화능 등이 우수한 것으로 밝혀져 섬유용 소재 이외에도 효소고정화 담체, 세포의 기질, 창상피복제용 소재 등으로의 생물공학 또는 의용고분자 소재로서의 응용가능성이 검토되고 있다[1,2]. 그러나 견피브로인 필름은 물성이 좋지 못한 단점이 있으므로 여러 연구자들이 견피브로인의 응용가능성을 높이기 위하여 poly(vinyl alcohol) (PVA), 키토산 등 다른 고분자 소재와 견피브로인간의 블렌드 제조에 많은 관심을 가지고 있다.

견피브로인/PVA 블렌드는 혼합비율, 분자량 등 제조조건에 따른 형태학적 구조 및 상용성 [3,4], biosensor로의 응용가능성 [5,6] 등 견피브로인 블렌드 중에서 가장 활발하게 연구되어 왔다. 그러나 견피브로인은 수용액상에서의 용액안정성이 좋지 못하여 시간이 경과에 따라 견피브로인간의 응집, 침전되는 현상이 나타나며 이러한 특성은 견피브로인 블렌드의 형태학적 특성, 구조적 특성 및 물성 등에 많은 영향을 미칠 것으로 생각된다. 한편 재생견피브로인을 포름산에 용해한 경우에는 견피브로인이 안정된 상태의 용액상태를 나타내고 있으며 필름 등을 제조할 경우에도 유용한 것으로 보고되고 있다. [7]

따라서 본 연구에서는 용매의 차이에 따른 견피브로인/PVA 블렌드의 특성을 관찰하기 위하여 물과 포름산 등의 공용매를 사용하여 제조한 견피브로인/PVA 블렌드의 용액 특성과 제조된 블렌드 필름의 형태학적 구조를 비롯한 구조특성을 측정하고 비교 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 3.1 건피브로인/PVA 브랜드 필름의 제조

실험재료로 누에고치를 사용하였으며 누에고치를 마르세이유 비누 0.5 % (o.w.f), sodium carbonate 0.3 % (o.w.f) 수용액으로 95°C에서 1시간 동안 2회에 걸쳐서 정련하여 건피브로인을 얻었다. 이를  $\text{CaCl}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} = (1 : 8 : 2)$  mol 비의 혼합용매로 용해 후 셀룰로오스 투석막 (molecular weight cut-off =12,000~14,000)을 이용하여 4일 동안 투석한 후 재생 건피브로인 수용액을 얻었고 이를 건조하여 재생건피브로인을 얻었다.

물을 공용매로 하는 브랜드의 경우 1.5%(w/v)의 건피브로인 수용액과 Polyvinyl alcohol(PVA(Mv=66,000)) 수용액을 70:30, 50:50, 30:70의 비율로 혼합한 후 오븐에서 건조하여 브랜드를 제조하였으며 포름산을 공용매로 하는 경우는 재생건피브로인과 PVA를 각각 98% 포름산에 용해하여 1.5%(w/v)의 포름산용액을 각각 얻은 후 이를 혼합하여 실온에서 통풍 건조하여 필름을 제조하였다.

### 3.2 물/포름산 혼합용매를 이용한 브랜드 용액의 제조

포름산과 물이 브랜드 용액의 안정성에 미치는 효과를 살펴보기 위하여 포름산/물 혼합용매의 비를 달리하여 건피브로인/PVA (50:50) 브랜드 용액을 제조하였다.

### 3.3 분석

브랜드 필름의 형태학적 구조를 관찰하기 위하여 브랜드 필름의 파단면을 주사전자현미경(JSM 5410LV, JEOL, Japan)으로 관찰하였다. 용액안정성을 살펴보기 위하여 path(p) 1cm인 셀을 이용하여 700nm에서 Transmittance(T)를 UV-VIS(UVIKON 923, Kontron instrument, Italy)으로 측정을 행하여 다음 식에 의해 탁도( $\tau$ )를 구하였고 pH는 pH 측정기(PH526, WTW, Germany)를 이용하여 15°C에서 측정하였다.

$$\tau = -\frac{\ln T}{p}$$

## 3. 결과 및 고찰

건피브로인/PVA 브랜드 필름의 형태학적 구조에 미치는 용매의 효과를 살펴보기 위하여 물과 포름산을 각각 공용매로 사용하여 제조한 브랜드 필름의 파단면을 SEM으로 관찰하여 Figure 1에 나타내었다. 물을 공용매로하여 제조한 브랜드 필름의 경우에는 혼합비율에 관계없이 브랜드 필름은 dispersed phase/continuous phase로 상분리되는 것으로 나타났으며 특히 건피브로인 함량이 감소함에 따라 dispersed phase가 감소함으로써 이 부분이 건피브로인 성분으로 이루어져 있음을 확인 할 수 있었다. 한편 포름산을 공용매로 이용한 경우(Figure 2)에는 모든 혼합비율에서 건피브로인과 PVA간의 미세 상분리 현상이 관찰되지 않았으므로 브랜드를 제조하는 용매의 종류에 따라 건피브로인/PVA 브랜드의 상용성에 차이가 있음을 알 수 있었다.

이러한 현상은 포름산, 물 등 용매에 대한 건피브로인의 용액 안정성 차이에 기인되는 것으로 생각되므로 용매로 사용된 물과 포름산의 혼합비율을 달리하여 제조한

건피브로인/PVA 블렌드의 용액 안정성을 관찰하기 위하여 용매중 포름산의 함량비 변화에 따른 블렌드 용액의 탁도를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. 아주 적은 양의 포름산이 포함된 용매의 경우(0.01%)에는 블렌드 용액의 탁도값이 매우 높게 나타나 블렌드 용액이 불안정한 것으로 나타났으나 포름산의 함량이 25% 이상인 경우에는 블렌드 용액의 탁도 값이 크게 감소하여 건피브로인 수용액(0%)보다 더 안정된 상태의 블렌드 용액을 얻을 수 있었다. 이러한 블렌드 용액의 탁도의 변화는 건피브로인의 특성에 기인한다. 아미노산으로 이루어진 단백질 고분자인 건피브로인은 수용액상에서는 전하를 띄게 되며 pH가 등전점(pH 3.8~3.9)에 가까워질수록 고분자내에 양전하와 음전하의 수가 비슷해지 때문에 피브로인 분자간의 인력이 증가하여 분자간에 응집현상이 촉진되어 겔을 형성하는 것으로 알려져 있다. 또한 등전점에서 멀어질수록 음전하 또는 양전하의 숫자가 많아지므로 분자간의 척력이 발생하여 피브로인 분자들이 응집되지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서 포름산의 함량이 증가함에 따라 용액내의 건피브로인 분자들이 안정된 상태로 존재하기 때문에 건피브로인/PVA 블렌드가 상분리 되지 않은 것으로 생각된다.

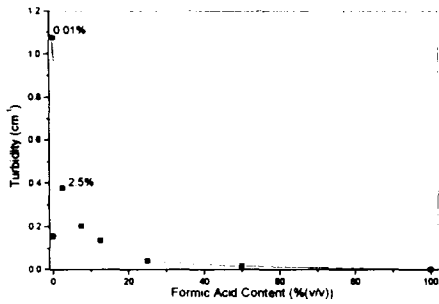
건피브로인/PVA 블렌드는 사용되는 용매의 종류에 따라서 미세 상분리 현상이 달라지는 것을 알 수 있었다. 특히 수용액상에서 불안정한 건피브로인은 물을 공용매로 사용하였을 경우 *disperse phase*를 이루는 것으로 나타나 건피브로인/PVA 블렌드가 명백한 상분리 현상을 보였다. 그러나 포름산을 공용매로 사용한 경우에는 블렌드 필름의 상분리 현상이 관찰되지 않았다. 이러한 이유를 살펴보기 위하여 물/포름산 혼합 용매의 비에 따른 피브로인/PVA 블렌드 용액의 pH 변화와 용액안정성 (탁도)를 살펴본 결과 포름산의 함량비가 증가함에 따라 블렌드 용액의 용액안정성이 증가하여 건피브로인/PVA 블렌드 필름은 미세 상분리 현상을 나타내지 않았으므로 이 두 고분자간의 상용성이 증대되는 결과를 보였다.

#### 4. 참고문헌

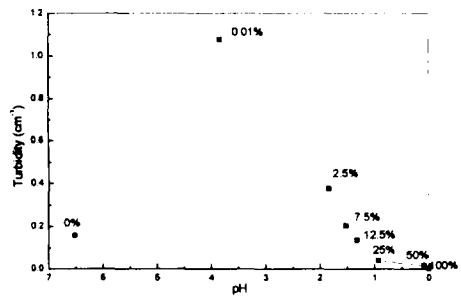
- 1) J. Qian, Y. Liu, H. Liu, T. Yu, and J. Deng, *Analytical Biochemistry* **236**, 208 (1996)
- 2) N. Minoura, S. Aiba, Y. Gotoh, M. Tsukada and Y. Imai, *J. Biomed. Mater. Res.* **29**, 1215 (1995)
- 3) I. C. Um and Y. H. Park, *Korean J. Seric. Sci.*, **40**, 169 (1998)
- 4) T. Tanaka, M. Suzuki, T. Tanigami and K. Yamaura, *Polymer International*, **42** 107 (1997)
- 5) H. Liu, Z. Zhang, D. Qi, Y. Liu, T. Yu, J. Deng and Z. Zhang, *Electrochimica Acta*, **42**, 349 (1997)
- 6) Y. Liu, X. Chen, J. Qian, H. Liu, Z. Shao, J. Deng and T. Yu, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **62**, 105 (1997)
- 7) 엄인철, 권해용, 박영환, "한국섬유공학회 추계학술발표회 논문집", p. 407, 전남대학교, 1999.

**Figure 1.** SEM photographs of Silk fibroin/PVA blend films prepared from aqueous solution:  
(a) 70/30, (b) 50/50, (c) 30/70

**Figure 2.** SEM photographs of Silk fibroin/PVA blend films prepared from formic acid solution:  
(a) 70/30, (b) 50/50, (c) 30/70



**Figure 3.** Effect of formic acid content on the turbidity of fibroin/PVA blend solution in water/formic acid.



**Figure 4.** Effect of pH on the turbidity of fibroin/PVA blend solution in water/formic acid.