

견피브로인/폴리우레탄 브렌드의 구조 및 성질

엄인철, 권해용, 황창모*, 민병구**, 박영환

서울대학교 천연섬유학과, *협동과정 의용생체공학전공, **의공학교실

Structure and Properties of Silk Fibroin/Polyurethane Blend Films

In Chul Um, Hae Yong Kweon, Chang Mo Hwang*,
Byung Goo Min**, Young Hwan Park

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

**Interdisciplinary Program in Biomedical Engineering Major, Seoul National University, Seoul, Korea*

***Department of Biomedical Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea*

1. 서 론

견섬유는 광택과 촉감 등 우수한 성질을 보유하고 있어 의류용 소재로서 널리 이용되어 왔으나 최근 견피브로인의 생체적합성과 세포친화성 등의 특성이 밝혀짐에 따라 견피브로인을 이용한 생물공학 또는 의료용 소재로의 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 즉, 견피브로인은 생체적합성이 우수하고[1] 젖은 상태에서 산소투과율이 우수하여[2] 콘택트 렌즈, 창상피복제[3] 등으로의 응용가능성이 검토되었고 가교제 사용 없이 효소를 고정화할 수 있는 장점을 가지고 있으며[4] 최근에는 세포배양을 위한 matrix로 응용가능성[5]이 검토되었고 염증반응에 대한 연구[6]에서도 좋은 결과를 나타내는 등 의료용 및 생물공학용 소재로서 응용가능성을 보이고 있다.

우수한 물성과 생체적합성을 가지고 있는 폴리우레탄은 intravascular devices [7], meniscal reconstruction [8], cartilage and bone repair [9] 등 의료용분야에서 널리 이용되어 왔으나 혈액적합성이 우수하지 못한 단점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

의료용 및 생물공학 분야의 경우 단일 고분자의 성질로는 그 응용분야에서 요구하는 조건을 모두 충족시키기는 어려우므로 다른 고분자와의 브렌드를 통한 새로운 소재 개발에 많은 관심이 모아지고 있다.

따라서 본연구에서는 견피브로인의 의료용 및 생물공학 분야로의 응용가능성을 높이기 위한 연구의 일환으로 견피브로인/폴리우레탄 브렌드를 제조하였으며 함량비에 따른 브렌드 필름의 상용성 등 구조특성과 열적성질에 대하여 관찰하였다.

2. 실험

3.1 건피브로인/폴리우레탄 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. 재생건피브로인을 다시 98% 포름산에 용해하여 건피브로인 용액을 제조하였고 포름산에 용해한 폴리우레탄(Pellethane[®] 2363-80AE; Dow chemical Co)과 일정 비율로 혼합한 후 통풍건조하여 브랜드 필름을 얻었다.

3.3 분석

브랜드 필름의 형태학적 구조를 관찰하기 위하여 브랜드 필름의 파단면을 주사전자현미경(JSM 5410LV, JEOL, Japan)으로 관찰하였다. 브랜드 필름의 결정구조에 대하여 살펴보기 위하여 소각(小角)과 광각(光角) X선 산란 분석기(GADDS, BRUKER, Germany)를 이용했고 CuK_α 의 X-선을 이용하여 $2\theta = 3\sim 33^\circ$ 의 범위에서 측정하였다. 열적특성을 살펴보기 위하여 열중량분석을 행하였는데 질소기류하에서 30~700°C, 승온속도 15°C/min의 조건에서 TGA(TGA 1000, Rheometric Scientific, USA)를 이용하여 측정하였으며 브랜드의 구조특성을 살펴보기 위하여 FTIR(M series, Midac, USA)을 이용하였으며 투과법을 이용하여 4000~400 cm^{-1} 에서 적외선 분광분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

건피브로인/폴리우레탄 브랜드 필름의 형태학적 구조를 살펴보기 위하여 주사전자현미경 관찰을 행하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 모든 혼합비율에서 상분리가 관찰되지는 않았으나 대체적으로 폴리우레탄의 함량이 증가함에 따라서 보다 균일한 상을 갖는 것으로 관찰되었다.

브랜드 필름의 결정구조에 대하여 살펴보기 위하여 X-선 회절 분석을 행하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 건피브로인의 경우 $2\theta = 8.7, 19.6, 23.3^\circ$ 에서 β -sheet 구조에 기인하는 특성피크가 관찰되어 포름산에 의해 β -sheet 구조가 발견되었음을 확인할 수 있었고 폴리우레탄의 경우 $2\theta = 18.7^\circ$ 에서 MDI와 BDO로부터 형성된 우레탄 블록을 포함하는 폴리우레탄의 triclinic unit cell의 b 축에 해당하는 피크[10]를 나타내었다. 브랜드 필름의 경우 두 물질의 특성 피크가 중복되어 나타남으로써 혼합에 따른 새로운 결정의 형성은 없으며 두 물질의 결정 영역이 혼재하고 있는 것으로 나타났다.

브랜드의 미세구조 변화를 살펴보기 위하여 적외선 분광분석을 행하여 Figure 3에 나타내었다. 건피브로인의 경우 1628 (amide I), 1533 (amide II), 1235 cm^{-1} (amide III)에서 β -sheet conformation에 해당하는 특성 피크를 나타내었고 폴리우레탄의 경

견피브로인/폴리우레탄 블렌드의 구조 및 성질

우 3320(ν (N-H), H bonded), 1700(ν (C=O), H-bonded carbonyl from urethane), 1591(ν (C=C), benzen ring), 1109(ν (C-O-C), ether) cm^{-1} 에서 각각 폴리우레탄 특성 피크를 나타내었다. 블렌드의 경우 두 물질의 특성 피크가 중첩되어 나타났으며 새로운 피크나 기존 피크의 이동이 관찰되지 않았다.

블렌드의 열적거동을 살펴보기 위하여 열중량 분석을 행하여 *Figure 4*에 나타내었다. 견피브로인, 폴리우레탄의 경우 각각 최대열분해 온도가 312°C와 336°C에서 나타났으나 블렌드의 경우 이들보다도 최대열분해 온도가 낮은 것으로 나타났다. 특히 30/70 블렌드의 경우 30%의 견피브로인 첨가에 따라 최대열분해 온도가 24°C가 감소하였다. 이러한 열분해 온도의 감소는 견피브로인의 분해산물이 폴리우레탄의 열분해를 촉진 시키는데 기인되는 것으로 생각된다.

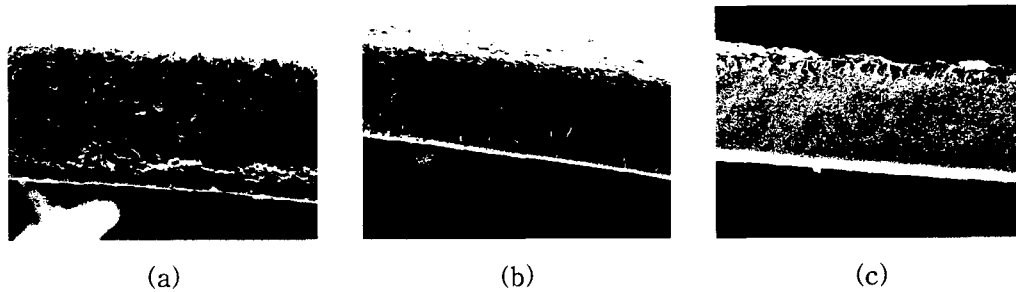


Figure 1. SEM micrographs of silk fibroin/polyurethane blend films with various blend ratio; (a) 70/30, (b) 50/50, (c) 30/70.

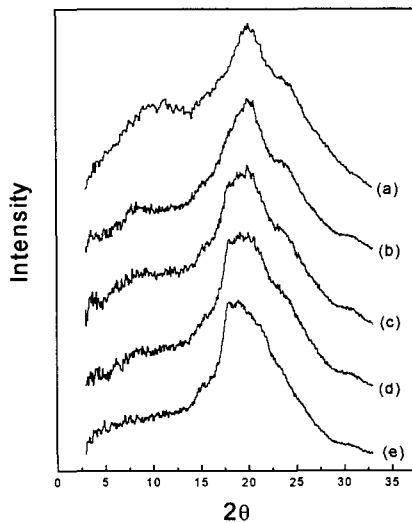


Figure 2. X-ray diffractograms of silk fibroin/polyurethane blend films; (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 0/100.

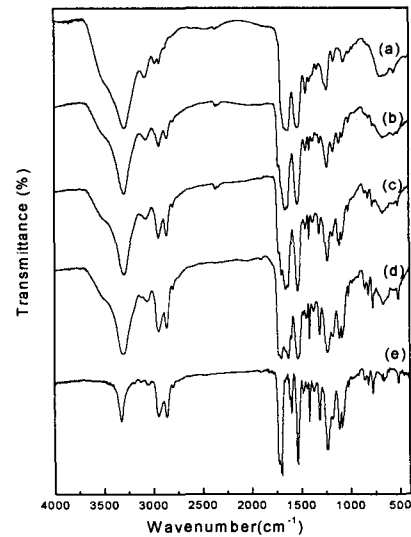


Figure 3. FTIR spectra of silk fibroin/polyurethane blend films; (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 0/100.

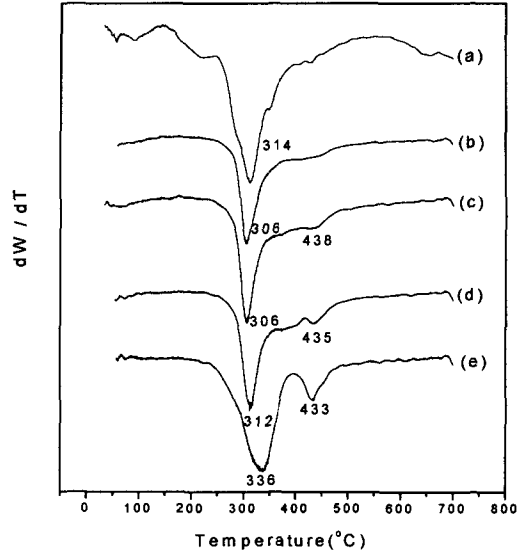


Figure 4. Derivative TGA curves of silk fibroin/ polyurethane blend films; (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, (e) 0/100.

4. 참고문헌

- 1) Sakabe, H., H. Ito, T. Miyamoto, Y. Noishiki, and W. S. Ha, *Sen-i Gakkaish* **45**, 487 (1989)
- 2) Minoura, N., M. Tsukada, and M. Nagura, *Polymer*, **31**, 265. (1990)
- 3) Minoura, N., M. Tsukada, and M. Nagura, *Biomaterials*, **11**, 430. (1990)
- 4) Yoshimizu, H. and T. Asakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 127. (1990)
- 5) Minoura, N., S. Aiba, Y. Gotoh, M. Tsukada, and Y. Imai, *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**, 1215. (1995)
- 6) Santin, M., A. Motta, G. Freddi, and M. Cannas, *J. Biomed. Mater. Res.*, **46**, 382. (1999)
- 7) Francois P., P. Vaudaux, A. Nurdin, H. J. Mathieu, and P. Descouts, *Biomaterials*, **17**, 667. (1996)
- 8) Messner, K. and J. Gillquist, *J. Biomed. Mater. Res.*, **27**, 1165. (1999)
- 9) Radder, A. M., H. Leenders, and C. A. van Blitterswijk, *J. Biomed. Mater. Res.*, **30**, 341. (1999)
- 10) L. D'Orazio, G. Gentile, C. Mancarella, E. Martuscelli, and V. Massa, *Polymer Testing*, **20**, 227 (2001)