

실크단백질 블렌드의 응용

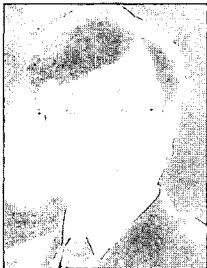
박영환 · 엄인철 · 기창석 · 백두현

1. 서론

기술의 진보와 더불어 점차 새롭고 유용한 소재의 개발이 요구되고 있으나 단일 고분자만으로는 더 이상 다양한 성질을 요구하는 분야로의 응용에 한계가 있다. 이와 같은 새로운 요구에 대응하기 위하여 화학적 또는 물리적 방법에 의해 두 가지 이상의 고분자 물질을 적절히 혼합하여 보다 유용한 성질의 블렌드

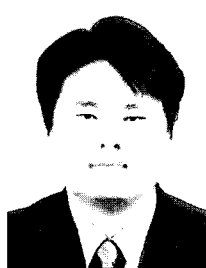
(blend) 또는 복합체(complex) 소재를 얻는 방법에 관한 연구가 주목받고 있다.

실크는 보통 누에로부터 얻을 수 있는 섬유상의 단백질 소재를 말하는데 인류 최고의 의류용 소재로 널리 이용되어 왔으며(그림 1) 최근에는 새로운 천연고분자 자원으로서 실크를 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 예로 실크피브로인의 경우 생체적합성과 젖은 상태에서 산소투과율이 우수하여 콘택트렌즈,



박영환

1975 서울대학교 섬유공학과(학사)
1980 Univ. of Massachusetts at North Dartmouth 섬유화학파(석사)
1986 North Carolina State Univ. 섬유고분자학과(박사)
2000~ North Carolina State Univ.
2001 섬유대학 연구교수
1987~ 서울대학교 바이오시스템-소재학부 교수
현재



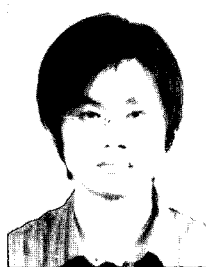
기창석

2003 서울대학교 생물자원공학부(학사)
2003~ 서울대학교 바이오시스템-소재학부
현재 (박사과정)



엄인철

1996 서울대학교 천연섬유학과(학사)
1998 서울대학교 천연섬유학과(석사)
2002 서울대학교 천연섬유학과(박사)
2002~ 뉴욕주립대(스토니부룩) 화학과
2003 Post-Doc Research Associate
2003~ 삼성정밀화학 제품개발연구소 책임연구원
현재



백두현

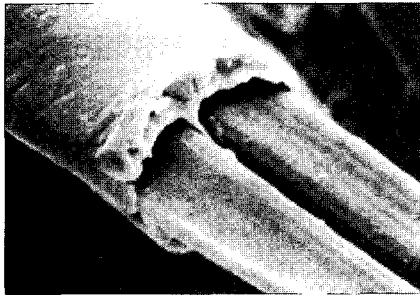
2004 서울대학교 생물자원공학부(학사)
2004~ 서울대학교 바이오시스템-소재학부
현재 (석사과정)

Applications of Silk Protein Blends

서울대학교 바이오시스템 · 소재학부 (Young Hwan Park, Chang Seok Ki, and Doo Hyun Baek, Department of Biosystems and Biomaterials Science and Engineering, Seoul National University, San 56-1, Sillim 9-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea) e-mail: nfchemf@snu.ac.kr
삼성정밀화학 제품개발연구소 메셀로스연구팀 (In Chul Um, Mecellose Research Team, R & D center, Samsung Fine Chemicals. Co. Ltd., 103-1 Moonji-Dong, Yusung-Ku, Daejeon 305-380, Korea)



(a)



(b)

그림 1. (a) 누에가 실크를 토사해 고치를 만들고 있는 모습, (b) 두 가닥의 피브로인 섬유와 세리신 단백질이 피복된 실크 섬유의 전자현미경 사진.

창상피복제로의 응용가능성이 검토되었고 가교제 사용없이 효소를 고정화할 수 있음이 보고되었다.¹⁻⁴ 또한, 최근에는 세포배양을 위한 지지체로서의 응용가능성과 염증반응에 대한 연구에서도 좋은 결과가 보고되는 등 의료용 및 생명공학용 소재로서의 큰 응용가능성을 지니고 있다.⁵⁻⁷ 그러나 실크피브로인을 이용하여 성형화한 소재는 건조 상태에서 유연하지 못한 성질을 지니고 있어 응용분야에 따라 기계적 성질의 개선이 요구되고 있으며 특히 의료용 및 생명공학 분야로 이용되는 경우 단일고분자가 가진 성질로는 그것이 요구하는 조건을 모두 충족시키기는 어려우므로 기존의 실크피브로인의 우수한 성질을 그대로 유지하면서 피브로인 단백질의 단점을 보완하거나 새로운 성질 부여 또는 기능을 도입하는 것이 필요하다.

최근 실크피브로인과 제 2의 고분자 물질을 혼합하여 다양한 형태로 성형화시킨 실크피브로인 블렌드 및 복합체에 대하여 많은 관심이 모아지고 있으며 이들의 구조와 응용에 대한 많은 연구결과가 보고되고 있는 상황이다. 따라서 본보에서는 실크단백질 블렌드의 성형화와 성형제품의 응용에 대하여 최근 발표된 논문을 중심으로 연구동향을 살펴보고 연구결과를 소개함으로써 이들 소재의 미래 첨단 분야로의 응용 가능성을

제시하고자 한다.

2. 실크단백질 블렌드의 혼화성

고분자 블렌드에 있어서 혼화성(compatibility)의 유무는 성형성 뿐만 아니라 기계적 성질, 열적 성질, 광학 성질 등 여러 가지 물성에 큰 영향을 끼친다. 특히, 기계적 성질의 경우 혼화성의 차이에 따라 상분리가 일어나면 형태학적 구조가 달라지며 상분리된 영역간에 접착력의 정도가 달라짐으로써 기계적 거동에 큰 영향을 미치게 되는데 혼화성이 좋을수록 기계적 성질이 향상되는 것이 일반적이다. **그림 2**는 혼화성이 있는 고분자 블렌드의 경우 적당한 신도값을 유지하면서 각각의 고분자보다도 높은 강도를 나타내고 있다. 이러한 기계적 물성의 향상을 위하여 혼화성이 있는 고분자 블렌드에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으나 반드시 혼화성이 좋은 블렌드만이 항상 응용에 적합한 것은 아니다. 충격강도의 경우 상분리된 형태학적 구조를 지닐 때 향상될 수 있으며 특히 상분리되어 준결정 담체(matrix) 위에 고무상이 분포되어 있는 경우 효과가 있다. 따라서 응용하고자 하는 분야에 따라 요구되어지는 성질이 다르므로 혼화성의 유무를 파악하고 혼화성의 정도를 정확히 규명하여 혼화성을 의도하는 방향으로 조절할 수 있는 것이 중요한 과제라 할 수 있다.

상분리를 측정하고 고분자 블렌드의 혼화성을 결정하는 방법에는 여러 가지 방법이 있다. **표 1**에서 보는 바와 같이 분석방법에 따라 서로 다른 크기 수준에서의 고분자 물질의 혼화성 결정이 가능하며 대표적인 방법으로는 현미경분석과 열분석을 이용한 방법이 있다. 현미경적 방법으로는 주사전자현미경, 투과전자현미경, 광학현미경을 이용하여 상분리를 관찰할 수 있는데 최

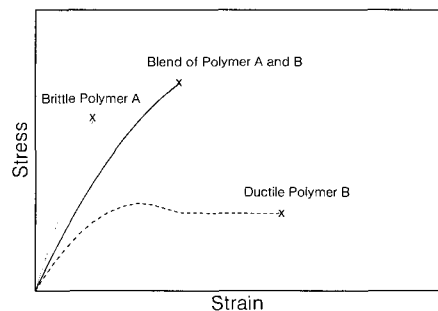
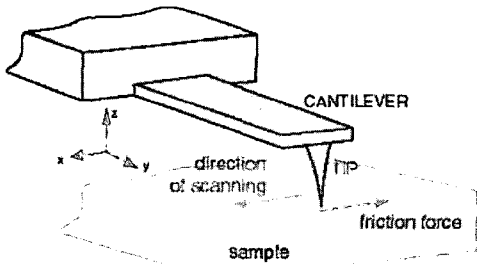
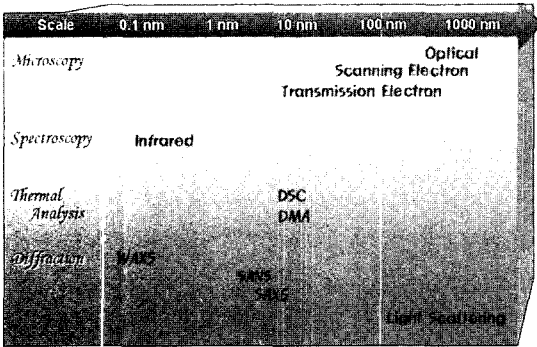


그림 2. 기계적 성질이 다른 두 가지 고분자와 혼화성이 있는 고분자 블렌드의 응력-변형을 곡선.

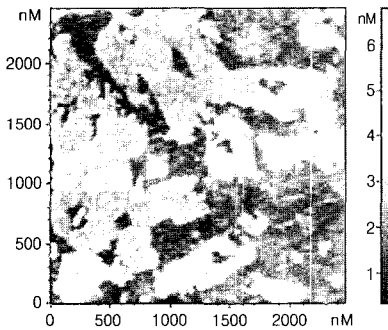
근 들어서는 주사탐침현미경을 이용하여 상분리를 관찰하는 방법도 시도되고 있다. 탐침(probe tip)을 이용하여 접촉되는 블렌드 표면의 마찰력이나 점성의 차이를 측정함으로써 서로 다른 고분자의 상분리 현상을 관찰할 수 있으며 상분리된 고분자 블렌드의 표면 영상을 **그림 3**과 같이 얻을 수 있다.

열분석 방법의 경우 전이온도를 측정하여 혼화성을 결정하는데 특히 유리전이온도(T_g)의 변화를 살펴보면 쉽게 혼화성 유무를 관찰할 수 있다. 혼화성이 있는 블렌드의 경우 T_g 가 각 고분자의 고유 T_g 의 중간지점에서 하나로 나타나며 혼화성이 없는 경우는 각 고분자

표 1. 분석 영역의 크기 범위와 고분자 특성 분석 방법



(a) 측정원리



(b) 표면영상

그림 3. 주사탐침현미경(SPM)을 이용한 고분자 블렌드의 상분리 관찰.

의 고유 T_g 부분에서 각각의 T_g 를 나타내게 된다. 동점탄성 분석을 이용하면 분자 수준의 혼화성뿐만 아니라 부분적 혼화성까지도 측정이 가능하지만 두 고분자의 T_g 가 50 °C 이내 범위에 존재하는 경우 열분석만을 이용하여 혼화성을 결정하는데 어려움이 있으므로 적외선분광법, 핵자기공명 분광법 등을 동시에 이용하여 고분자 상호간의 물리·화학적 작용을 분석함으로써 정확한 상분리 현상을 해석할 수 있다.

일반적으로 블렌드의 혼화성은 고분자의 종류 및 분자량, 블렌드 비율, 사용되는 용매의 종류, 혼합방법 및 조건, 성형방법, 후처리 등 많은 인자들에 의해 영향을 받는다고 알려져 있으며 실크단백질의 경우는 어떤 고분자와 혼합을 하였느냐에 따라 상분리 거동의 차이가 명확히 나타난다. 기존 연구 보고에 의하면 키토산, 젤라틴, 셀룰로오스 등 대부분의 천연고분자들은 실크단백질과 혼화성이 있는 고분자 블렌드를 형성하는 반면 합성 고분자인 Poly(vinyl alcohol) (PVA), Polyacrylamide, Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (HEMA), Polyurethane 등은 실크단백질과 혼합하면 상분리가 일어나는 것으로 보고되었다.

그림 4는 실크피브로인/키토산 블렌드 필름의 SEM 단면 사진이다. 혼합비율에 관계없이 모든 블렌드가 하나의 T_g 를 나타내므로 상분리가 일어나지 않고 분자수준에서도 혼화성이 있으며 키토산 함량이 증가함에 따라 T_g 가 높은 온도로 이동한다고 보고하였다.^{8,9} 또한 실크피브로인/키토산 블렌드는 키토산의 수산기와 실크피브로인의 아마이드기 간의 강력한 수소결합으로 인하여 우수한 혼화성을 띄게 되고 실크피브로인의 β -sheet conformation 형성이 촉진됨으로써 블렌드의 결정성이 증가하고 기계적 물성 또한 향상되는 결과를 나타냈다.^{10,11} 특히 적정 혼합 비율에서는 블렌드 필름의 산소투과성이 우수하고⁸ pH와 이온 세기

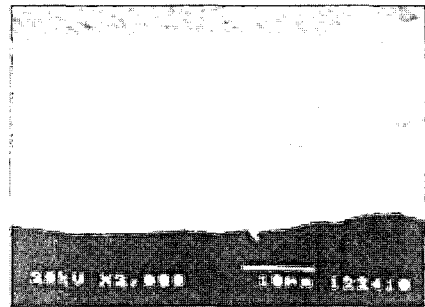


그림 4. 실크피브로인/키토산 블렌드 필름 단면의 주사전자현미경 사진.

에 민감하여 가역적으로 외부조건에 변화하는 특성을 나타내므로 인공근육 및 약물전달체로서의 가능성이 제시되기도 하였다.^{12,13}

실크단백질/셀룰로오스 블렌드의 경우 재생셀룰로오스 섬유에 단백질의 아마이드기를 도입하는 방법으로 cuprammonium을 공용매로 하여 아세트산/초산 용액에서 블렌드 필름을 제조하였고 적외선 분광분석을 통하여 셀룰로오스의 수산기와 실크피브로인의 아마이드기 간의 수소결합으로 인해 두 고분자간에 혼화성이 존재하며 상분리가 일어나지 않음을 확인하였다. 또한 실크피브로인/셀룰로오스 블렌드 섬유도 제조하여 혼화성의 유무를 확인하였으며 블렌드 섬유의 기계적 성질이 실크 섬유에 비해서는 다소 떨어지나 재생 셀룰로오스 섬유보다는 강신도 값이 월등히 뛰어난 것으로 보고되었다.¹⁴

PVA는 생체적합성이 우수한 생분해성 합성고분자이며 기계적 물성이 뛰어나므로 여러 가지 천연고분자들의 성질을 보완하기 위하여 자주 천연고분자들과 혼합하여 사용된다. 특히 PVA의 유연성과 신장성을 재생 실크피브로인에 부여하면 건조상태에서 부러지기 쉬운 재생 실크단백질의 성질을 개선할 수 있으며 수소결합의 가능성으로 인하여 상분리가 일어나지 않을 것으로 기대할 수 있다. 그러나 실제로는 혼화성과 상용성이 없는 것으로 나타났으며^{15,16} 단지 실크피브로인 단백질의 분자량을 감소시키거나 적절한 공용매를 사용하는 경우 상분리를 최소화하여 상용성을 증진할 수 있다. 개미산(formic acid)을 공용매로 사용하고 저분자량의 실크피브로인을 PVA와 혼합한 실크피브로인/PVA 블렌드 필름의 공초점레이저주사 현미경 사진을 보면 상분리가 일어나지 않았음을 확인할 수 있다(그림 5).¹⁶ 그러나 상분리 유무에 관계없이 블렌드 필름의 기계적 물성은 큰 차이가 없었으며 다만 습윤 상태에서 PVA의 친수성으로 인하여 블렌드의 유연성과 신장성이 향상되는 것으로 보고되었다.

그밖에 의료용 및 생명공학용 소재로 응용하기 위해 poly(arylamide)(PAAm), poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA), poly(ethylene glycol)(PEG) 등을 사용한 실크단백질 블렌드의 경우에도 광학 및 전자현미경 관찰 결과 상분리가 확인되었고 X-선 회절 분석 결과에서도 각각의 특정 피크가 중첩되는 결과를 보여 혼화성이 없는 것으로 보고되었다.¹⁷⁻¹⁹ 때에 따라서는 상분리가 일어나고 혼화성이 없는 블렌드에 있어서 두 고분자를 혼합함으로써 특정한 성질을 부여

할 수 있는데 실크피브로인/PHEMA 블렌드의 경우 열분해온도를 증가시켜 열안정성의 향상을 꾀할 수 있다.¹⁸ 최근에는 실크섬유를 구성하고 있는 피브로인 단백질과 세리신 단백질을 혼합하였을 때 두 단백질의 혼화성에 대한 연구결과를 보고하고 있다. 그림 6에 나타난 바와 같이 피브로인과 세리신을 용해하여 제조한 블렌드 필름의 경우 상분리가 일어남을 확인할 수 있다. 용해성, 결정성, 아미노산 조성 및 배열 등에 차이가 있는 두 단백질 사이에 작용하는 수소결합의 가능성을 살펴보고(그림 7) 결정화 거동의 변화를 측정함으로써 혼화성이 없는 두 단백질이 자연계에서 어떤 메커니즘에 의해 누에 실샘으로부터 실크섬유로 형성되는가를 밝혀내고자 하였다.²⁰

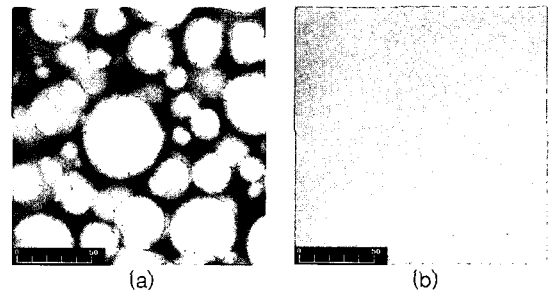


그림 5. 실크피브로인/PVA 블렌드 필름의 공초점레이저주사 현미경 사진; (a) 고분자량의 실크피브로인, (b) 저분자량의 실크피브로인.

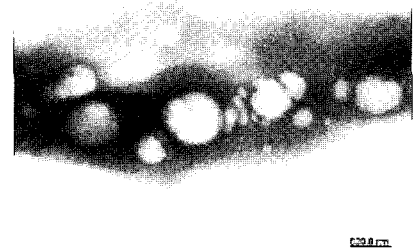


그림 6. 실크피브로인/실크세리신 블렌드 필름 단면의 투과 전자현미경 사진.

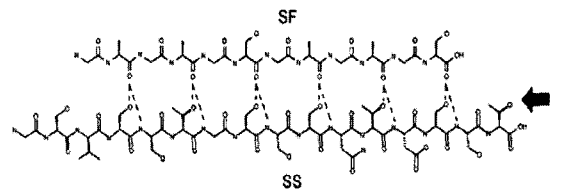


그림 7. 상분리된 실크피브로인(SF)과 실크세리신(SS)의 경계에서 분자쇄 사이에 작용하는 수소결합의 모식도.

3. 실크단백질 블렌드의 성형화

3.1 필름

천연 실크섬유는 단백질 분자쇄가 잘 배향되어 결정성이 높으며 분자쇄간 강한 수소결합에 기인한 β -sheet conformation을 지니고 있기 때문에 우수한 기계적 물성을 갖는다. 하지만 일반적으로 실크단백질을 용해하여 다양한 형태로 재생시키는 경우 conformation의 변화뿐만 아니라 분자쇄 절단에 따른 분자량 감소로 인하여 기계적 성질의 저하를 가져오게 된다. 따라서 재생 필름(regenerated film)을 제조하는 경우에도 적절한 용매의 선택과 응고 조건에 따라서 물성에 차이를 나타내며 대부분 부서지기 쉬운(brittle) 성질 때문에 다양한 분야로의 응용이 제한되므로 이러한 실크피브로인 필름의 기계적 성질을 향상시키기 위하여 다양한 연구들이 시도되고 있다. 가장 간단하고 쉽게 물성을 향상시키는 방법으로 실크피브로인과 나일론, 키토산, PVA, PEO, 셀룰로오스 등을 혼합한 블렌드 필름에 대한 연구결과들이 보고되고 있다.²¹⁻²⁸

Liu 등은 실크피브로인과 나일론 66과의 블렌드를 시도하였는데 나일론 66은 기계적 성질이 우수하여 다른 고분자의 물성 향상을 위하여 많이 쓰이고 있다. 실크피브로인과 같이 아마이드 결합을 가지고 있어 화학적 구조가 매우 유사하므로 두 물질 간에 혼화성을 기대할 수 있고 각 고분자의 복합체 형성에 의해 새로운 결정구조가 형성될 수 있다. 일반적인 고분자의 필름 성형은 용융된 고분자를 응고하여 제조되지만 실크피브로인/나일론 66 블렌드 필름 성형의 경우 실크피브로인이 용융되지 않기 때문에 공용매에 의해 용해하여 solvent casting이나 응고욕을 이용한 방법에 의해 제조된다. 실크피브로인을 5 °C에서 LiCl/개미산 용매에 먼저 용해하고 나일론 66을 60 °C에서 개미산에 용해한 후 상온에서 두 용액을 혼합한 용액을 다시 5 °C에서 하루 동안 저장한 후 아세톤에 침지하게 되면 침전이 생기게 된다. 이 침전물을 건조했다가 다시 개미산에 용해한 후 casting 하여 필름을 제조하게 된다. 이렇게 하여 제조된 필름은 나일론 66의 결정화 거동이 실크피브로인의 함량에 크게 영향을 받는 것으로 나타났고 특히 실크피브로인의 함량이 50%일 때는 상분리 현상을 나타냈다.²¹

Kweon 등은 실크피브로인과 키토산과의 블렌드 필름을 제조하였는데 실크피브로인 필름의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 키토산을 혼합하였다. 실크피브로인은 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$ (mole ratio = 1/8/2) 혼합

용매에 용해하고 투석하여 수용액으로 제조하고 키토산을 개미산에 용해하여 고분자 블렌드를 제조하였다. Solvent casting에 의해 필름을 제조하고 메탄올로 처리함으로써 실크피브로인의 구조를 random coil에서 β -sheet conformation으로 전이시킨 결과 두 고분자 상호간의 혼화성이 있는 것으로 관찰되었고 키토산의 함량 증가에 따라 기계적 물성뿐만 아니라 수분율과 산소투과성도 함께 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 특성을 갖게 되는 실크피브로인/키토산 블렌드 필름은 창상피복재나 인공피부의 응용 가능성이 있다고 보고하고 있다.²²

일반적으로 널리 연구되는 가잠실크(*Bombyx mori*) 외에도 야잠실크(wild silk)를 이용한 블렌드도 시도되었는데 *Antheraea pernyi*(*A. pernyi*) 실크단백질은 세포유착 기능을 지니는 Arg-Gly-Asp 아미노산 서열을 단백질 분자 내에 함유하고 있어 조직공학용 지지체로 사용할 수 있는 가능성이 큰 물질이다. 필름으로 성형하기 위하여 *A. pernyi* 실크 섬유를 효소정련법에 의해 세리신을 제거하고 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 용액에 용해하고 투석하여 수용액을 만든다. 제조된 수용액과 초산에 용해된 키토산 용액을 혼합한 후 상온에서 용매를 휘발시켜 블렌드 필름을 제조하였다. 야잠실크단백질의 경우에는 가잠의 경우와 달리 그림 8에서처럼 키토산의 함량이 40% 이상일 때 상분리 현상이 관찰되었는데 이것은 *A. pernyi* 실크단백질의 결정영역이 가잠 실크단백질의 결정영역보다 간단한 아미노산 서열로 이루어져 치밀한 결정구조를 형성하기 때문인 것으로 해석하고 있다.⁸

Jin 등은 실크피브로인 필름의 탄성을 증진시키기 위해서 고농도의 실크피브로인 수용액을 이용하여 필름을 제조하였으며 수용성 고분자로서 생체적합성이 우수한 PEO를 혼합하여 블렌드 필름을 제조하였다. PEO를 블렌드할 경우(PEG를 블렌드 했을 때 큰 영역에서 상분리가 발견되는 것과는 달리) 그림 9에서 나타나듯이 미세 수준에서 상분리가 일어나 혼화성이 향상되는 결과를 확인하였으며 필름 제조 후 PEO를 추출하여 필름 표면의 거친 정도(roughness)를 조절할 수 있는 특성이 보고되었다.²³

셀룰로오스는 마이크로피브릴(microfibril) 결정을 형성하는데 산 처리를 하게 되면 이 결정이 붕괴되고 막대형태의 결정(whiskers)을 형성하게 된다. 이로 인하여 높은 탄성계수를 갖게 되고 이러한 셀룰로오스 결정(cellulose whiskers)을 이용하여 기계적 성질을 향상시키는 연구가 널리 이루어지고 있다. Noishiki 등

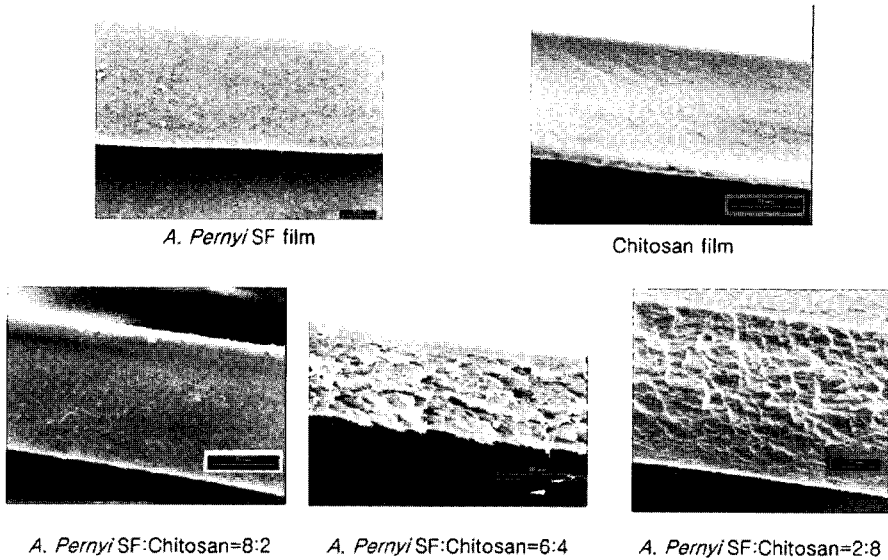


그림 8. *Antheraea pernyi* 실크단백질/키토산 블렌드 필름의 단면 사진.

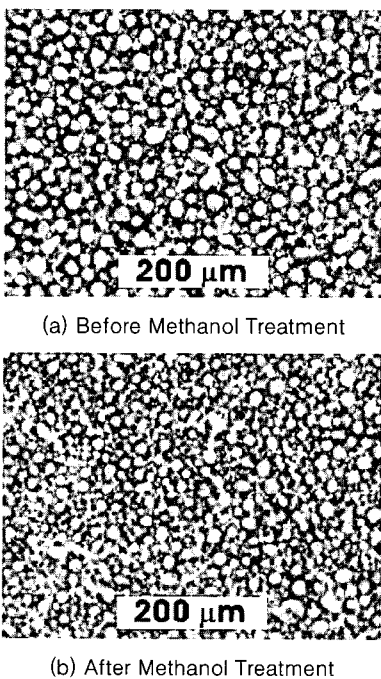


그림 9. 실크피브로인/PEO 블렌드 필름 표면의 광학 현미경 사진: 두 고분자가 서로 상분리되어 실크피브로인 과립을 관찰할 수 있다.

은 셀룰로오스 결정과 실크피브로인을 블렌드하여 필름을 제조하고 필름의 구조특성을 분석하였다. 실크피브로인을 10 M LiSCN 수용액에 용해하고 정제된 셀

룰로오스를 64% 황산에 가수분해하고 원심분리하여 얻은 미세결정과 혼합하여 필름을 제조한 결과 실크피브로인의 함량이 20~30 wt%일때 블렌드 필름의 절단강도와 절단신도가 실크피브로인 필름보다 5배가량 향상된 결과를 나타낸 것으로 보고되었다.²⁴

Arai 등은 실크피브로인 필름의 물성 향상을 위해 polyallyamine(PAA)와의 복합체 필름을 제조하여 그 물성을 분석하였다. PAA는 높은 친수성을 지니지만 그로 인하여 가공성이 떨어지고 필름, 섬유, 젤 등으로 제조하기 어렵다는 단점이 있으나 실크피브로인과 혼합할 경우 가공성이 향상되는 결과를 나타낸다. 3% PAA 용액을 같은 농도의 실크피브로인 수용액과 혼합하고 25 °C에서 12시간 동안 casting하여 블렌드 필름을 제조하였다. 그 결과 실크피브로인과 PAA는 우수한 혼화성을 나타내었으며 투명하고 우수한 물성을 가지는 블렌드 필름이 제조되었다. 또한 각 고분자 단독으로 제조한 필름의 경우보다 우수한 부착능 및 세포생장능을 보였다.²⁵

PVA는 분자내에 무수히 많은 수산기(-OH)를 함유하고 있어 친수성이 매우 높은 성질을 나타내고 이로 인해 수분율이 높고 유연성이 크므로 실크피브로인과의 블렌드를 통해 재생 실크피브로인의 부러지기 쉬운 성질을 개선하는 목적으로 널리 연구되고 있다. PVA는 수용성이기 때문에 실크 피브로인 수용액과 쉽게 혼합될 수 있어 필름 제조에 용이하다. Li 등은 실크피브로인/PVA 블렌드 필름을 동결건조법에 의해 제조하

고 혼합 비율과 동결건조 조건을 조절함으로써 필름의 공극도와 공극의 크기를 조절할 수 있음을 보이고 생체재료로서의 응용가능성을 제시하기도 하였다.²⁶

단순히 고분자들을 혼합하여 제조하는 방법 외에도 고분자의 혼합용액에 첨가제를 넣거나 성형된 필름을 후처리하여 최종 제조된 필름의 물성을 향상시키거나 조절할 수 있다. 가장 널리 사용되는 것은 가교제 처리 방법으로 알데히드(aldehyde)계 가교제가 많이 이용된다. 가교제로 처리할 경우 기계적 물성이 향상되고 수분율 및 생분해성 등과 같은 다른 물리적 성질에도 영향을 주게 된다. Rujiravanit 등은 실크피브로인/키토산 블렌드 용액을 제조하고 글루타알데히드(glutaraldehyde)를 첨가하여 가교반응을 시킨 후 약물을 0.1%로 혼합용액에 첨가하고 casting하여 약물을 함유한 필름을 제조하였다. 실험 결과 키토산의 함량과 가교도를 조절함에 따라 약물 방출량과 속도를 조절할 수 있음을 보였다.²⁷ Dai 등은 PVA, 실크피브로인과 같은 수산기를 지니는 글리세린을 실크피브로인/PVA 블렌드 필름 제조 시 첨가제로 사용하였을 경우 실크피브로인과 PVA의 상분리 현상이 감소하였으며 이런 현상은 적외선 분광분석으로 글리세린의 수산기가 PVA의 수산기와 실크피브로인의 아마이드기 사이에 강한 수소결합을 형성할 수 있는 매개체 역할을 하여 혼화성을 증진시키고 물성의 향상 또한 일어나는 것으로 보고되었다.²⁸

3.2 스펀지

스펀지(sponge)는 창상피복제, 약물전달체 및 조직공학용 지지체 등 다양한 분야에 이용될 수 있는 형태로서 실크단백질을 이용한 성형화가 주로 많이 연구되고 있다. 그러나 실크단백질 필름과 마찬가지로 기계적 물성의 문제점을 보완하고 기능성을 부여하기 위해 다양한 고분자와 혼합하여 블렌드 또는 복합체 형태의 스펀지로 제조된다. 실크단백질 블렌드의 스펀지 제조는 일반적으로 동결건조를 이용하여 이루어지는데 이는 실크단백질을 적절한 용매에 용해하고 용매를 휘발하여 응고시키는 방법에서만 성형될 수 있기 때문이다.

Lee 등은 알긴산과 실크피브로인을 혼합하여 블렌드를 제조함으로써 기존의 실크피브로인 스펀지가 가지고 있던 기계적 물성의 문제점을 해결하고 생체적합성 등과 같은 알긴산의 우수한 성질을 부여하고자 하였다. 실크피브로인 수용액과 알긴산 수용액을 다양한 블렌드 비율로 혼합한 후 동결건조하여 스펀지를 제조하고 블렌드 스펀지의 압축강도를 측정해본 결과 **그림 10**과 같이 블렌드 스펀지의 경우 최대 30 kPa로 4배 이

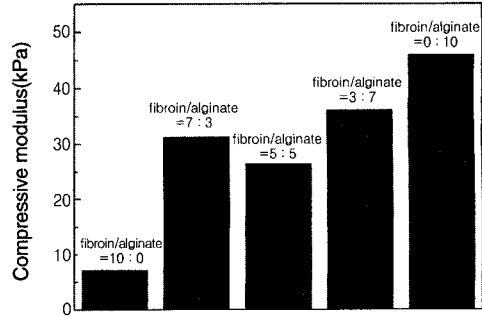


그림 10. 실크피브로인/알긴산 블렌드 스펀지의 혼합비율에 따른 압축강도.

상 향상된 결과를 나타냈다. 이러한 기계적 물성의 향상과 실크피브로인과 알긴산의 우수한 생체적합성으로 인해 실크피브로인/알긴산 블렌드 스펀지는 창상피복제로 응용이 가능할 것으로 기대된다.²⁹ Kweon 등은 PEG를 이용하여 semi-interpenetrating polymer networks (SIPNs)를 형성한다는 연구 결과를 보고하였으며 실크피브로인/PEG 블렌드 SIPNs는 동결건조를 통하여 스펀지 형태로 제조하게 되면 물성이 향상된 결과를 얻을 수 있으며 이를 이용한 인공피부 또는 창상피복제로의 응용가능성을 제시하고 있다.³⁰ 또한 poloxamer와의 블렌드를 통한 SIPNs 스펀지를 제조하는 연구도 보고되었다.³¹

3.3 젤

실크피브로인 수용액은 상온에서 보관할 때 수일 내에 젤(gel)이 되는 특성이 있다. 이는 분자간 수소결합에 의해 분자들이 응집되기 때문이다. 하지만 실크피브로인 단독으로는 젤이 되는데 많은 시간이 걸리고 비가역적인 젤화 반응으로 인하여 다양한 소재로 응용하는데 한계가 있다. 이를 보완하기 위해 Kang 등은 생체적합성이 우수하고 독성이 적으며 특히 빠르게 가역적인 졸(sol)-젤(gel) 전이가 일어나는 poloxamer를 첨가하여 실크피브로인의 젤화 거동을 살펴보았다. 실크피브로인/poloxamer 블렌드 수용액은 poloxamer와 실크피브로인의 농도가 증가하고 온도가 증가할수록 젤화 시간은 감소하였고 비가역적인 실크피브로인 젤화 거동과 달리 가역적인 반응을 보여 약물전달체로서의 응용에 적합하다고 보고하고 있다.³²

실크피브로인 수용액이 젤이 되는 것과 마찬가지로 PVA 또한 freeze-thaw 처리를 반복함으로써 강한 고무와 같은 젤을 형성한다. 이러한 특성을 이용하여 Li 등은 실크피브로인/PVA 블렌드 젤을 혼합 비율, 동결 온도, freeze-thaw 처리 등을 조절하여 제조하고 구

조와 성질의 변화를 관찰하였다. 실크피브로인/PVA 젤의 기계적 물성은 PVA의 함량이 증가하고 동결온도가 낮아질수록 향상되었고 freeze-thaw 횟수를 조절함으로써 블렌드 젤의 공극의 크기와 공극도를 조절할 수 있는 것으로 나타났다.³³

3.4 필라멘트 및 나노섬유

높은 경제성과 다양한 응용성의 장점을 지닌 재생 실크 필라멘트를 제조하려는 시도는 과거로부터 널리 이루어져 왔으나 적절한 용매/응고욕 시스템의 부재와 제조된 재생 실크 필라멘트의 물성의 한계로 인해 문제점이 많았다. 따라서 다른 고분자와의 블렌드를 통하여 방사성 및 물성의 향상을 위한 연구가 시도되고 있다. 셀룰로오스는 다양한 제조공정을 통하여 대표적 재생 섬유로 널리 생산되고 있다. 셀룰로오스의 우수한 물성을 실크 필라멘트에 부여하기 위한 블렌드 필라멘트 제조가 시도되었는데 Hirano 등은 9% 셀룰로오스 크산테이트(cellulose xanthate)용액, 8%의 알칼리 키틴 용액에 정련된 실크피브로인을 10 M LiBr에 용해한 수용액과 혼합하여 방사원액을 제조하고 40~43% 황산암모늄을 함유한 10% 황산 응고욕에 방사하여 섬유를 제조하였다. 제조된 섬유는 충분히 응고시킨 후 메탄올 처리를 통하여 최종 섬유를 제조하였다. 제조된 블렌드 섬유는 고분자 혼합비에 따라 다양한 기계적 물성을 나타내었다.³⁴ 또한 실크피브로인/PVA 블렌드 섬유도 제조되었는데 PVA와의 블렌드를 통해 재생 실크피브로인 필라멘트의 절단신도와 유연성이 증가하여 매듭강도의 향상이 있었음을 보고하고 있다.

최근 나노섬유(nanofiber)를 제조하는 기술의 하나로 전기방사방법이 각광을 받고 있다. **그림 11**과 같이 방

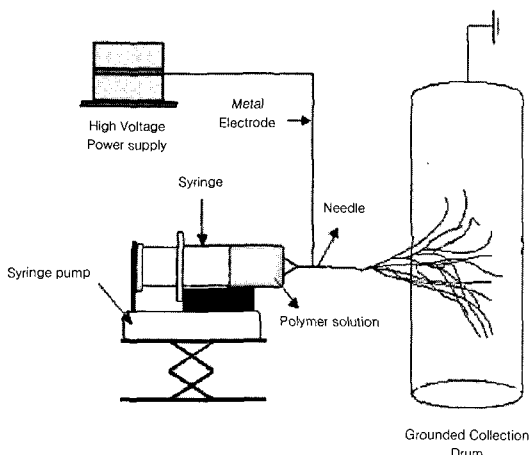


그림 11. 전기방사 장치의 모식도.

사원액에 고전압을 걸어주면 집적체와 방사구 사이에 강한 전기장이 형성되고 전기적 반발력과 인력의 상호작용에 의해 나노섬유가 형성된다. 이미 다양한 고분자의 전기방사를 통한 나노섬유화 방법이 보고되었으며 실크단백질 블렌드의 경우에도 나노섬유로 성형하고자 하는 연구가 시도되었다. Park 등은 실크피브로인 필름의 물성을 향상시키기 위해 도입한 키토산과의 블렌드에 착안하여 실크피브로인/키토산 블렌드 나노섬유를 전기방사에 의해 제조하고 제조된 나노섬유의 구조를 분석하였다. 방사원액은 실크피브로인과 키토산을 개미산에 용해한 후 다양한 블렌드 비율로 혼합하여 제조되었고 전기방사를 통해 130~780 nm의 나노섬유를 제조하였다. 그리고 NMR과 ATR-IR 분석을 통하여 실크피브로인과 키토산 사이에 수소결합이 형성됨을 확인하였다.³⁵

Jin 등은 실크피브로인을 가공하여 새로운 섬유나 필름을 제조할 때 발생하는 구조전이 문제를 해결하고 생체적합성을 향상시키기 위하여 유기용매를 사용하지 않고 실크 나노섬유를 제조할 수 있는 방법으로 PEO와의 블렌드를 연구하였다. 실크피브로인은 수용액 상태에서의 방사성이 현저히 떨어져 나노섬유를 제조하기 어렵지만 PEO의 블렌드를 통해 방사원액의 방사성이 월등히 향상되어 안정적으로 800 nm 크기의 실크피브로인/PEO 블렌드 나노섬유를 제조하였다.³⁶

3.5 기타

최근 환경친화적인 복합체의 개발이 요구되면서 천연섬유가 관심을 받게 되었다. 천연섬유는 기존의 보강제 섬유로 쓰이던 유리, 탄소섬유보다 가격이 저렴하고 낮은 밀도, 재활용성, 생분해성이 뛰어난 장점을 가지고 있다. 따라서 복합체의 무게는 줄이면서 강도는 향상시키는 보강제로 천연섬유가 큰 기대를 모으고 있다. Lee 등은 실크섬유와 생분해성이 뛰어난 poly(butylene succinate) (PBS)를 이용하여 생체복합재료(biocomposite)을 제조하고 그 물질 및 구조를 분석하는 연구를 하였다. 일정한 길이로 짧게 자른 실크섬유와 PBS 파우더를 혼합한 후 금형에 넣고 프레스를 이용하여 1000 psi, 135 °C에서 15분 동안 가공하여 복합체를 제조하였다. 기계적 물성 평가 결과, 실크섬유의 함량이 증가할수록 강도가 향상된 결과를 보였고 열적 특성도 실크섬유가 들어감으로써 향상된 결과를 나타냈다. 형태학적 구조 분석 결과 **그림 12**와 같이 실크섬유와 PBS matrix 사이의 계면에서 물리적인 결합이 잘 일어난 것을 알 수 있었다.³⁷

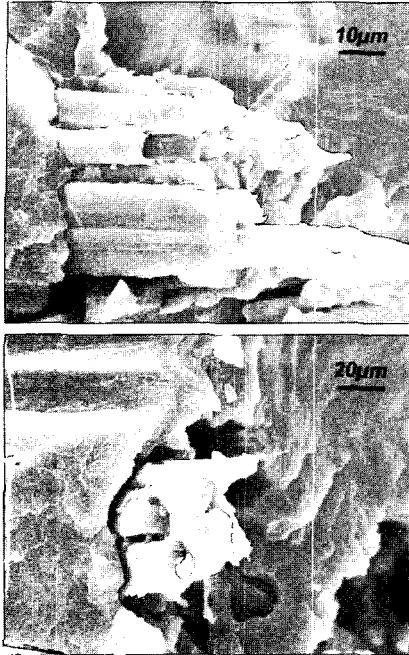


그림 12. 실크 섬유/PBS 복합체 파단면의 주사전자현미경 사진.

4. 실크단백질 블렌드의 응용

4.1 의료용소재 분야

4.1.1 창상피복제

피부가 화상과 같은 상처로 인해 결손될 경우 2차 감염을 방지하고 피부조직 형성을 돕기 위하여 창상피복제(wound dressing)가 사용되는데 이를 위해서는 수증기투과성 및 산소투과성이 우수하고 생체와의 친화성이 있어야 하며 상처부위의 움직임에 따른 신축성이 있어야 한다. 실크피브로인은 생체 및 혈액적합성이 우수하고 염증반응을 거의 일으키지 않으며 습윤 상태에서의 산소투과성이 우수하여 창상피복제로서의 응용 가능성이 크기 때문에 실크피브로인 및 블렌드를 창상피복제로 응용하고자 하는 연구가 널리 수행되어 왔다.

Yeo 등은 실크피브로인/키토산/PVA 블렌드 스펀지를 제조하여 창상치유 효과를 살펴본 결과 창상 후 12일 경과시 생성된 콜라겐의 양이 블렌드 스펀지의 경우가 각 고분자의 그것보다 높은 수치를 나타내어 블렌드 형성에 따라 창상치유능의 주목할 만한 향상을 보고하고 있다.³⁸ 또한 실크피브로인/알긴산(그림 13) 및 실크피브로인/히아론산 블렌드 스펀지(그림 14)의 경우에도 창상치유능이 일반 거즈를 사용한 대조군에 비해 창상치유 속도가 2배 이상 증가하는 것으로 나타

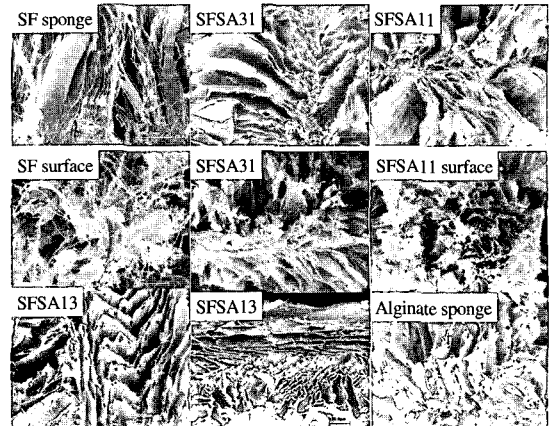


그림 13. 다양한 혼합 비율에 의해 제조된 실크피브로인/알긴산 블렌드 스펀지 표면의 전자현미경 사진.

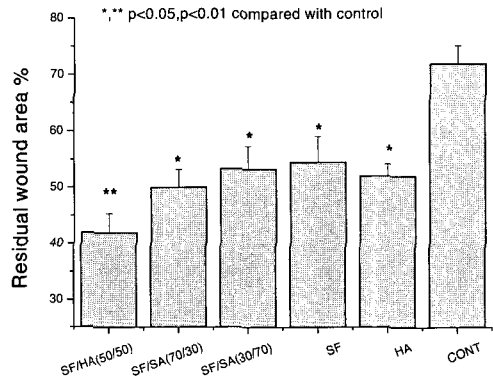


그림 14. 실크피브로인/히아론산 및 실크피브로인/알긴산 블렌드 스펀지의 창상치유 능력(창상피복 후 7일째 남아있는 창상 치유면적).

났다. 그리고 피부의 신생 상피세포 표지인자인 PCNA 단백질의 발현 정도와 교원질(콜라겐) 형성량을 살펴본 결과 블렌드의 경우 가장 우수한 창상치유능력을 보이는 것으로 나타나서 이후 다양한 소재와의 블렌드를 이용한다면 보다 우수한 창상피복제의 제조가 가능할 것으로 기대된다.

4.1.2 수술용 봉합사

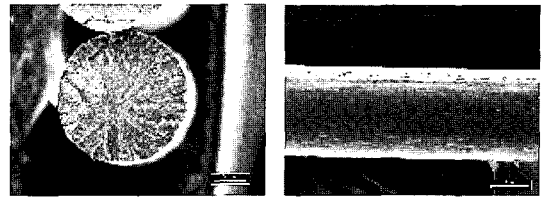
실크섬유는 오래전부터 외과 수술용 봉합사(suture)로 사용되었으나 소재개발 기술이 진보함에 따라 이를 대체하는 봉합사 소재가 다양하게 개발됨에 따라 현재는 극히 제한적으로 사용되고 있다. 기존의 실크 봉합사는 상처의 봉합에 적합한 굵기를 만들기 위해 여러 가닥을 연사하여 제조되는데 multi-filament 봉합사는 굴곡진 표면에 의해 시술시 조직을 통과함에 있어 상당한 저항을 발생하고 심지어는 조직에 손상을

입힐 수도 있다. 또한 섬유가닥으로 이루어진 봉합사 표면의 공간으로 인해 염증이 발생할 수 있는 단점이 있기 때문에 널리 이용되지 못하고 이러한 단점이 없는 monofilament 형태의 봉합사가 사용되고 있다. 그러나 현재 이용되고 있는 봉합사는 Nylon, PLGA, PDS 등 합성 고분자를 이용하여 제조된 것으로 조직 내에서 염증을 일으키는 등 실크에 비해 생체적합성이 우수하지 못하다. 따라서 실크를 이용한 monofilament 봉합사를 개발하여 실용화 할 경우 그 가치는 매우 클 것으로 기대된다.

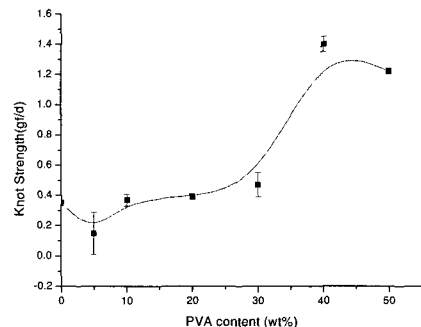
Monofilament 실크 봉합사를 제조하기 위해서는 실크피브로인을 적절한 용매에 용해하여 습식방사법에 의해 재생하는 시스템의 개발이 가장 중요하다. 그러나 많은 연구자들에 의해 재생 실크섬유의 제조 및 물성에 대한 연구가 이루어져 왔지만 실크피브로인 단독으로는 부러지기 쉬운 특성 때문에 매듭강도가 매우 약해 봉합사로 사용하기 어려운 단점이 있었다. 이를 보완하기 위해 PVA와 블렌드하고 공용매로서 개미산을 사용하여 메탄올 용고육에 방사하여 제조한 실크피브로인/PVA 블렌드 섬유는 **그림 15(a)**과 같이 표면이 매끄러워 봉합사로 응용하기 적합한 구조를 나타낸다. 실크피브로인 만을 단독으로 하여 제조한 재생 섬유에 비해서 강도는 다소 약하지만 PVA의 함량이 증가할수록 신장성과 유연성이 증가하여 재생 실크피브로인 섬유의 매듭강도를 향상키며 PVA의 함량이 40%일 때 최대의 매듭강도를 나타낸다(**그림 15(b)**). 또한, 조직 내에서도 기존의 다른 봉합사에 비해 조직적합성이 우수하고 염증반응이 현저히 감소하는 것으로 나타나 앞으로 봉합사로서의 가능성이 있을 것으로 기대된다.

4.1.3 약물전달계

실크피브로인은 알코올과 같은 유기용매에 의해 결정화되는 특성을 나타낸다. 일반적으로 재생하여 얻은 실크피브로인은 random coil conformation을 나타내는데 알코올에 의해서 β -sheet conformation으로 구조전이가 일어나 결정을 형성한다. 이러한 성질을 이용해서 실크피브로인 용액에 약물을 혼합하여 함유 (loading) 시키거나 제조된 실크피브로인 필름을 약물이 용해되어 있는 용액에 침지하여 약물을 흡수시킬 수 있으며 약물을 흡수시킨 후 메탄올에 처리하여 결정화를 조절함으로써 약물의 방출량이나 속도를 조절할 수 있다. 이와 유사하게 블렌드를 이용해서도 약물의 방출속도를 조절할 수 있는데 Rujiravanit 등은 실크피브로인/키토산 블렌드의 각 고분자 함량을 조



(a)



(b)

그림 15. (a) 실크피브로인/PVA 블렌드 필라멘트의 단면 및 표면을 나타내는 주사전자현미경 사진, (b) 블렌드 비율에 따른 매듭강도의 변화.

절함으로써 약물의 방출속도를 조절할 수 있음을 보고하였다.²⁷ 키토산을 블렌드함으로써 담체 (matrix)의 전기적 성질을 변화시킬 수 있고 이를 이용하여 양이온성 및 음이온성 약물 등 다양한 약물의 특성에 맞게 약물전달체 (drug delivery system, DDS)를 제조하여 방출속도를 조절할 수 있다. 또한 부가적인 실크피브로인의 결정화 처리나 가교처리를 통해서 일정한 속도로 약물을 방출시킬 수 있어 실크피브로인 블렌드의 약물방출 거동을 조절할 수 있음을 보였다.

4.2 생명공학용소재 분야

4.2.1 조직공학용 지지체

최근 들어 조직공학 분야는 많은 연구자들의 뜨거운 관심을 받고 있다. 조직공학은 생체가 필요로 하는 조직이나 장기를 인공적으로 재생하는 기술로서 크게 세 가지 핵심 요소를 포함한다. 세포, signaling molecule, 지지체 (scaffold)가 바로 그것인데 성공적인 조직의 재생을 위해서는 우수한 성능의 지지체의 개발이 중요하다. 실크피브로인은 세포에 대한 부착과 증식 정도가 뛰어나 콜라겐의 그것과 비슷한 정도를 보이고 있고 세포와의 강한 상호작용을 가지고 있기 때문에 세포배양판이나 조직배양 시 지지체의 재료로 응용될 수 있는 가능성을 지니고 있다. 더욱이 생분해성을 지니고 있어 생체 내에서 조직을 재생하는데 필요한 지지

체의 소재로 적합하다. 따라서 실크피브로인 단독으로 필름, 스펀지, 수화겔(hydrogel) 등 다양한 형태로 성형하여 지지체로 응용하고자 하는 연구가 수행되어 왔으며 세포가 유착되어 증식하는 데에 우수한 성능을 지닌다는 것이 밝혀졌다(그림 16). 그러나 다양한 종류의 세포와 용도에 적합한 지지체를 제조하기 위해서는 목적에 맞는 고분자와 블렌드하여 성질을 개질함으로써 조직재생에 유리한 성질을 부여할 수 있는 방법을 개발하는 것이 요구된다.

Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)은 생분해성과 연조직에 대한 적합성이 우수하지만 세포부착성 및 증식성이 부족하여 그대로 지지체로 응용하기에 부적합하여 이를 보완하기 위해 실크피브로인과 블렌드하여 지지체를 제조하고 섬유아세포를 배양한 결과 PCL 지지체의 세포 부착 및 증식성이 향상된 결과(그림 17)가 보고되었으며 poly(carbonate)-urethane(PCU)와 블렌드한 지지체는 조직의 장기 배양시 지지체의 구조 안정성을 향상시키면서 세포의 증식을 효과적으로 유도하는 것으로 나타났다.^{39,40}

또한 실크피브로인은 혈액접합성이 우수한 것으로 알려져 있는데 이러한 특성을 이용하여 항혈전성을 향상시키기 위한 연구가 보고되었다. 즉, 대표적인 혈액

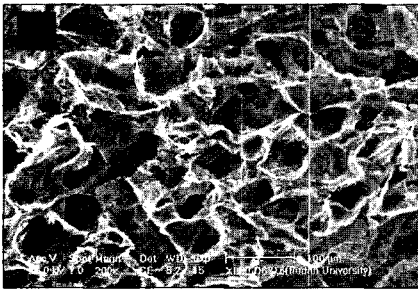


그림 16. 실크피브로인 블렌드 조직공학용 지지체의 다공성 구조.

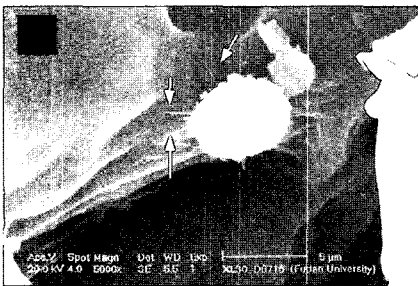


그림 17. 스펀지 형태의 실크피브로인/PCL 지지체 공극 내부에 섬유아세포가 부착되어 있는 모습.

응고 저해제로 알려진 헤파린의 황산기가 혈액응고 저해작용을 하는 것을 이용하여 실크피브로인을 진한황산이나 chlorosulfuric acid로 처리하여 황산기를 도입하는 방법으로 혈액의 응고저해능을 향상시킬 수 있다.⁴¹ 이렇게 생체적합성을 증진시킬 수 있는 개질 방법의 도입과 조직배양에 적합한 성질을 지니는 소재를 개발하여 실크피브로인과 블렌드하여 지지체를 개발할 수 있는 여지는 아직 크기 때문에 앞으로 지지체로의 응용이 큰 기대를 모으고 있다.

4.2.2 효소고정 지지체

효소고정화(enzyme immobilization) 방법으로는 물리적인 흡착, 가교, 정전기적 인력, entrapment 등이 있다. 보통의 고분자의 경우 가교 방법을 주로 이용하는 데 화학적 가교제나 radiation을 이용하는 경우 효소의 활성저하를 초래할 수 있는 단점을 가지고 있다. 반면 실크피브로인은 가교제를 사용하지 않고도 인장, 열, 또는 알코올과 같은 유기용매를 이용하여 random coil에서 β -sheet conformation으로 분자구조를 전이시킴으로써 그림 18(a)와 같은 방법으로 효소를 고정화할 수 있는 장점이 있고 대부분의 용매에 대한 안정성과 생물적합성(biological compatibility)을 지니고 있으며 고정화된 효소가 효소활성 증가와 안정성을 확보할 수 있다. 이러한 장점을 이용하여 수용성 고분자인 PVA와 혼합하여 실크피브로인/PVA 블렌드를 제조한 후 이를 효소고정화용 지지체로 이용하여 바이오센서의 응용가능성이 검토되었다. 실크피브로인/PVA 블렌드의 경우 PVA에 의해 수분율이 향상됨으로써 효소의 활성이 유지되어 실크피브로인의 함량이 16.7%인 경우 가장 높은 수분율을 보이고 이 때 효소의 활성

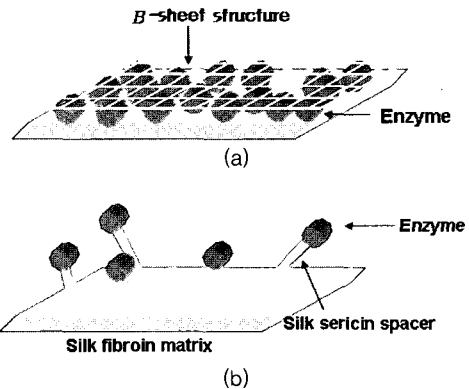


그림 18. 실크피브로인 지지체에 효소를 고정화하는 방법: (a) 실크피브로인의 구조전이를 이용한 효소의 entrapment, (b) 실크 세리신을 spacer로 이용하여 효소를 고정화하는 방법.

도 가장 잘 유지됨이 보고되었다.⁴²⁻⁴⁴ 또한 Lee 등은 효소의 활성을 유지하기 위해 수분율이 높은 실크 세리신을 지지체와 효소와의 사이에 spacer로 사용하여 높은 효소활성을 유지할 수 있는 고정화 방법이 보고되기도 하였다(그림 18(b)).⁴⁵ 이런 효소고정화 기술은 바이오센서로서 응용가능성이 높아 차후 다양한 효소나 생리활성 물질 검출을 위한 센서로 이용이 가능할 것으로 생각된다.

4.3. 기타 응용 분야

현재 합성고분자는 다양성과 활용성, 대량생산의 용이성으로 널리 이용되고 있으나 분해성의 문제로 인하여 환경오염을 일으키는 주된 물질로 알려져 있다. 이를 해결하기 위하여 PHB, PHV, PHBV 공중합체 등 생분해성 합성고분자의 합성과 이용에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔으며 대량생산을 통한 산업화가 이루어져 온 것 또한 사실이다. 그러나 환경친화적인 천연고분자를 이용하면 합성고분자의 생분해성을 증진시켜 합성고분자의 대체 소재로 사용될 수 있다. 실크피브로인은 18종의 아미노산으로 이루어진 단백질 소재로서 미생물과 효소에 의해서 생분해됨으로 합성고분자와의 블렌드를 통해 생분해성 플라스틱으로 응용하고자 하였다. 농업용 필름, 벽지 등으로 이용되고 있는 poly(vinyl chloride) (PVC)와 실크피브로인을 혼합하여 블렌드를 제조하고 물성 및 생분해성을 측정하여 결과 플라스틱의 강도 저하가 있기는 하지만 PVC의 생분해성이 증진되었음을 보고하고 있다.⁴⁶

또한 분리막으로 응용하고자 하는 시도도 있었는데 분리막은 물질을 분리하는데 있어 에너지의 효율을 극대화하고 장치를 간단하게 제작할 수 있어 각광 받고 있는 소재이다. 실크피브로인/키토산 블렌드의 경우 가교제를 이용하여 처리된 블렌드 분리막은 기존 키토산 분리막의 경우보다 높은 분리효율을 나타냈고 99% 이상의 물을 분리해 내는 등 매우 우수한 분리능을 보였다. 이는 실크피브로인과 키토산간의 강한 분자간 수소결합의 형성에 따른 분리막의 자유부피(free volume) 감소에 기인하는 것으로 보고되었다.⁴⁷

5. 결론

지금까지 실크단백질 블렌드의 최근 연구 동향에 대하여 살펴보았다. 실크피브로인 단백질은 우수한 물성과 특별한 기능성뿐만 아니라 생체재료로서의 뛰어난 성능을 갖고 있으므로 그 자체만으로도 훌륭한 의료용

및 생명공학용 소재로 응용이 가능하다. 그러나 성형화 과정에서 물성의 저하가 일어날 수 있으므로 여러 가지 개질 방법을 통하여 문제점을 해결하는 것이 필요하다. 실크피브로인 블렌드 또는 복합체 형성은 실크피브로인 자체의 물성 증진을 피할 수 있을 뿐만 아니라 다른 고분자들과의 물리적, 화학적 혼합에 의해 새로운 성질의 도입, 성능의 변화 및 조절이 가능하여 좀 더 넓은 분야로 실크단백질의 응용을 확대 발전시킬 수 있다. 본보에서는 창상피복제, 봉합사 등의 의료용 소재 그리고 조직공학용 지지체, 효소고정 지지체 등의 생명공학용 소재, 그 외에도 분리막, 생분해성 플라스틱 등 실크단백질 블렌드의 다양한 응용 가능성을 살펴보고 있다.

일반적인 고분자 블렌드와 마찬가지로 실크피브로인 블렌드는 제조 조건에 따라서 성질에 큰 차이를 나타내는데 구성하고 있는 고분자들 사이의 혼화성이 중요한 역할을 한다. 특히, 실크단백질은 다른 고분자들과 상용성이 떨어지고 혼합하였을 경우 대부분 상분리가 일어나게 되어 응용의 한계를 가져올 수 있으므로 실크피브로인, 실크세리신, 그리고 혼합되는 고분자들 사이에 존재하는 상분리 현상을 좀 더 명확히 해석하고 혼화성에 영향을 끼치는 인자들, 혼합비율, 분자량, 용매의 선택, 용해조건 등을 고려하여 혼화성과 물성변화에 관한 상호관계를 정확히 규명하여야 할 필요가 있다.

또한, 실크피브로인 단백질은 용융이 불가능하여 성형화 시킬 수 있는 방법이 제한적으로 사용될 수밖에 없으며 대부분 solvent casting 방법을 이용하여 재생시킨다. 더욱이 실크피브로인은 안정된 용액상태를 유지할 수 있는 용매가 거의 없기 때문에 용해시켜 성형화하는 과정에서 문제점을 야기시킬 수 있으므로 제한된 고분자들만이 실제 실크피브로인 블렌드 제조에 이용된다. 따라서 다양한 실크피브로인 블렌드의 제조를 용이하게 하기 위해서는 안정된 공용매 시스템을 개발하는 것이 중요하며 이를 통해서 만이 블렌드의 혼화성 및 상용성을 높일 수 있고 제조된 성형제품의 우수한 물성을 기대할 수 있다.

결론적으로 실크단백질과 실크단백질 블렌드는 성형화 과정의 제한적 요인으로 인하여 아직까지 본격적인 제품 개발을 위한 실용화 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이나 실크단백질 자체가 생체재료로서 우수한 성능을 갖고 있으므로 그 응용가능성은 매우 높다고 볼 수 있다. 실크단백질의 용해 메카니즘과 용액 특성을 명확히 규명하고 용매 시스템과 성형화 기술을 개발함으로써 보다 다양한 고분자들과의 블렌드 및 복

합체 형성을 촉진시킬 수 있으며 새로운 성능이 부여된 이들 소재의 새로운 응용분야를 개척할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. H. Sakabe, H. Ito, T. Miyamoto, Y. Noishiki, and W. S. Ha, *Sen-i Gakkaish*, **45**, 487 (1989).
2. N. Minoura, M. Tsukada, and M. Nagura, *Polymer*, **31**, 265 (1990).
3. N. Minoura, M. Tsukada, and M. Nagura, *Biomaterials*, **11**, 430 (1990).
4. H. Yoshimizu and T. Asakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 127 (1990).
5. N. Minoura, S. Aiba, M. Higuch, Y. Gotoh, M. Tsukada and Y. Imai, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **17**, 511 (1995).
6. M. Santin, A. Motta, G. Freddi, and M. Cannas, *J. Biomed. Mater. Res.*, **46**, 382 (1999).
7. G. H. Altman, F. Diaz, C. Jakuba, T. Calabro, R. L. Horan, J. Chen, H. Lu, J. Richmond, and D. L. Kaplan, *Biomaterials*, **24**, 401 (2003).
8. H. Y. Kweon, I. C. Um, and Y. H. Park, *Polymer*, **42**, 6651 (2001).
9. S. J. Park, K. Y. Lee, W. S. Ha, and S. Y. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2571 (1999).
10. C. X. Liang and K. Hirabayashi, *Sen-i Gakkaishi*, **47**, 334 (1991).
11. X. Chen, W. Li, and T. Yu, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **35**, 2293 (1997).
12. X. Chen, W. Li, Z. Shao, W. Zhong, and T. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2257 (1997).
13. X. Chen, W. Li, W. Zhong, and T. Yu, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A34**, 2451 (1997).
14. G. Freddi, M. Romano, M. R. Massafra, and M. Tsukada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1537 (1995).
15. M. Tsukada, G. Freddi, and J. S. Crighton, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **32**, 243 (1994).
16. I. C. Um and Y. H. Park, *Korean J. Seric. Sci.*, **40**, 169 (1998).
17. G. Freddi, M. Tsukada, and S. Beretta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1563 (1999).
18. I. C. Um, H. Y. Kweon, and Y. H. Park, *Korean J. Seric. Sci.*, **42**, 42 (2000).
19. Y. Gotoh, M. Tsukada, T. Baba, and N. Minoura, *Polymer*, **32**, 487 (1997).
20. K. H. Lee, *Macromol. Rapid Comm.*, **25**, 1792 (2004).
21. Y. Liu, Z. Shao, P. Zhou, and X. Chen, *Polymer*, **45**, 7705 (2004).
22. H. Y. Kweon, H. C. Ha, I. C. Um, and Y. H. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 928 (2001).
23. H. J. Jin, J. H. Park, R. Valluzzi, P. Cebe, and D. L. Kaplan, *Biomacromolecules*, **5**, 711 (2004).
24. Y. Noishiki, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, and J. Magoshi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3425 (2002).
25. T. Arai, D. L. Wilson, N. Kasai, G. Freddi, S. Hayasaka, and M. Tsukada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1963 (2002).
26. M. Li, N. Minoura, L. Dai, and L. Zhang, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 529 (2001).
27. R. Rujiravanit, S. Kruaykitanon, A. M. Jamieson, and S. Tokura, *Macromol. Biosci.*, **3**, 604 (2003).
28. L. Dai, J. Li, and E. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2342 (2002).
29. K. G. Lee, H. Y. Kweon, J. H. Yeo, S. O. Woo, J. H. Lee, and Y. H. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2174 (2004).
30. H. Y. Kweon, S. H. Park, J. H. Yeo, Y. W. Lee, and C. S. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1848 (2001).
31. M. K. Yoo, H. Y. Kweon, K. G. Lee, H. C. Lee, and C. S. Cho, *Int. J. Biol. Macromol.*, **34**, 263 (2004).
32. G. D. Kang, J. H. Nahm, J. S. Park, J. Y. Moon, C. S. Cho, and J. H. Yeo, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 788 (2000).
33. M. Li, S. Lu, Z. Wu, K. Tan, N. Minoura, and S. Kuga, *Int. J. Biol. Macromol.*, **30**, 89 (2002).
34. S. Hirano, T. Nakahira, M. Zhang, M. Nakagawa, M. Yoshikawa, and T. Midorikawa, *Carbohydr. Polym.*, **47**, 121 (2002).
35. W. H. Park, L. Jeong, D. I. Yoo, and S. Hudson, *Polymer*, **45**, 7151 (2004).
36. H. J. Jin, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, and D. L. Kaplan, *Biomacromolecules*, **3**, 1233 (2002).
37. S. M. Lee, D. H. Cho, W. H. Park, S. G. Lee, S. O. Han, and L. T. Drzal, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 647 (2005).
38. J. H. Yeo, K. G. Lee, H. S. Lee, Y. W. Lee, and S. Y. Kim, *Int. J. Indust. Entomol.*, **1**, 59 (2000).
39. G. Chen, P. Zhou, N. Mei, X. Chen, and Z. Shao, *J. Mater. Sci.*, **15**, 671 (2004).
40. A. Chiarini, P. Petrini, S. Bozzini, I. D. Pra, and U. Armato, *Biomaterials*, **24**, 789 (2003).
41. K. Y. Lee, S. J. Kong, W. H. Park, W. S. Ha, and

- I. C. Kweon, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, **9**, 905 (1998).
42. H. Liu, Z. Zhang, X. Zhang, D. Qi, Y. Liu, T. Yu, and J. Deng, *Electrochimica Acta*, **42**, 349 (1997).
43. H. Liu, H. Deng, K. Sun, D. Qi, J. Deng, Y. Liu, and T. Yu, *Fresenius, J. Anal. Chem.*, **457**, 812 (1997).
44. J. Qian, H. Liu, Y. Liu, and J. Deng, *Electroanalysis*, **8**, 480 (1996).
45. K. H. Lee, G. D. Kang, B. S. Shin, and Y. H. Park, *Fiber. Polym.*, **6**, 1 (2005).
46. X. Lu, M. Takahashi and K. Hirabayashi, *J. Seric. Sci. Jpn.*, **64**, 509 (1995).
47. X. Chen, W. Li, Z. Shao, W. Zhong, and T. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 975 (1999).