

## 견단백질 / Poly (Vinyl pyrrolidone)의 열특성

권해용\* · 이광길 · 여주홍 · 우순옥 · 한상미  
농촌진흥청 농업과학기술원 농업생물부

### Differential Scanning Calorimetric and Thermogravimetric Analysis of Silk Fibroin / poly (Vinyl pyrrolidone)

HaeYong Kweon\*, Kwang-Gill Lee, Joo-Hong Yeo, SoonOk Woo and SangMi Han

Department of Agricultural Biology, NIAST, RDA, Suwon, 441-853, Korea

#### ABSTRACT

Silk fibroin/poly (vinyl pyrrolidone) conjugates were prepared and characterized through differential thermal calorimeter and thermogravimetry. The glass transition temperature (Tg) of poly (vinyl pyrrolidone) was not changed by reaction with silk fibroin. However, abnormal exothermic peak was observed at the silk fibroin/poly (vinyl pyrrolidone) conjugates. Thermogravimetric analysis showed that thermal stability of silk fibroin was relatively increased by reaction with PVP.

**Key words :** Silk fibroin, Poly (vinyl pyrrolidone), Differential scanning calorimetry, Thermogravimetric analysis

#### 서 론

최근 인체독성이 없는 합성고분자를 비롯한 새로운 생체재료의 개발이 활발하게 진행되고 있으나 자연계에서 재생산되는 천연고분자인 견단백질을 이용한 생명공학 소재화 연구는 미흡한 실정이다.

또한 21세기의 연금술로 각광받고 있는 나노기술은 생활용품에서부터 첨단 생명공학, 환경공학까지 다양한 분야에서 그 응용이 검토되고 있다. 특히 주로 합성고분자를 중심으로 이루어지고 있는 고분자 소재를 이용한 나노기술은 진단용 나노입자, 약물전달용 나노입자, 유전자 전달용 나노입자 등 다양한 응용 가능성이 검토되고 있다(Zhang *et al.*, 2006, Kim and Martin, 2006).

견단백질은 18종의 아미노산이 축합되어 있는 폴리펩타이드로서 친수성을 가지는 랜덤구조의 비결정성 영역과 소수성을 띠는 결정영역으로 구성되어 있어(Fraser and MacRae, 1973) 거시 구조 측면에서는 양친성 블록공중합체와 유사한 특성을 나타내고 있다. 그러나 실크 단백질 그 자체만으로 나노입자화 하기에는 친수성이 충분하지 못하다.

따라서, 친수성 생체재료로 널리 사용되고 있는 poly(vinyl

pyrrolidone)(PVP)를 도입하여 견단백질 나노입자를 제조하고자 한다. PVP는 독성과 면역성이 없어서 혈장 대체물, 약물전달용 소재 등 생물공학용 소재로 활용되기도 한 대표적인 친수성 생체재료 중의 하나이다(Ravin *et al.*, 1952; Ricketts, 1973; Azori *et al.*, 1986). 본 연구에서는 우선 견단백질의 친수성을 보완하기 위하여 PVP를 반응시켜 제조한 실크 단백질/PVP의 열 특성을 살펴보았다.

#### 재료 및 방법

##### 1. 실험 재료

가잠(*Bombyx mori*) 누에고치를 비누소다법으로 정련하여 얻은 견피브로인을 실험재료로 사용하였다. 누에고치의 정련은 마르세이유 비누 0.5%(o.w.f), sodium carbonate 0.3%(o.w.f) 수용액으로 용비 1 : 50의 조건하에서 95°C에서 1시간 동안 2회에 걸쳐서 행하고 따뜻한 물과 찬물로 반복 수세하여 정련제를 제거하는 비누소다법으로 행하였다. 정련한 누에고치를 CaCl<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O : EtOH = (1 : 8 : 2) mol 비의 혼합용매에 용해, 투석하여 제조한 피브로인 용액을 실험재료로 사용하였다.

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

## 2. PVP-COOH 합성

Park *et al.*(2003)의 방법에 따라 PVP-COOH를 합성하였다. 간단히 정리하면, N-vinyl pyrrolidone을 dimethylformamide 7 ml에 라디칼 개시제 AIBN(1.2 mmol)과 chain transfer인 3-mercaptopropionic acid(2.7 mmol)을 함께 넣어 60°C에서 24시간동안 반응시킨 후 4일동안 증류수로 투석(MWCO = 3500)하였다. MALDI-TOF으로 분자량을 측정 한 결과 5500이었다.

## 3. SFPVP 제조

PVP-COOH 증류수 용액에 NHS/EDC를 넣어 교반하여 녹였다. 그 후 전단백질 용액을 첨가하여 24시간 반응시킨 후 투석하여 동결건조하였다.

## 4. 열분석

SFPVP의 열 특성을 시차열분석기와 열중량분석기를 이용하여 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 시차열분석

일반적으로 문헌에 보고되어 있는 PVP의 유리전이온도 (glass transition temperature, Tg)는 175°C 부근으로 보고되고 있으며, 아세트산 등 유기산을 용매로하여 PVP를 다른 고분자와 브렌드에서는 20°C 정도 낮은 150°C 부근의 온도에서 Tg가 관찰되는 것으로 보고되고 있다(Sakurai *et al.*, 2000). SF/PVP 시료의 시차열분석 곡선을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 175°C 부근에서 PVP의 유리전이온도가 관찰되었다.

고분자간의 브렌드에서는 두 고분자사이에 상용성이 있을 경우 두 고분자간의 함량비에 따라 유리전이온도가 이동하는 것으로 보고되고 있으나 전단백질과 PVP간에는 함량비 변화에 따른 유리전이온도의 이동은 관찰되지 않았다.

전단백질과 PVP 반응에 의하여 생산된 특이한 현상은 SFPVP11에서 관찰되는 228°C 부근의 발열피크이다. 이 피크는 SFPVP15, SFPVP110에서도 관찰되나 PVP의 함량이 5배 이상 많은 경우에는 저온측으로 이동하여 215°C 부근에서 가우시안 형태의 발열피크를 나타내었다. 이 발열피크는 실크 단백질과 PVP간의 반응에 의한 것으로 생각되어지나 구체적으로 어디에 기인한 것인지에 대하여서는 보다 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

### 2. 열중량분석

실크 피브로인/PVP의 열중량 분석 곡선을 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 100°C 부근의

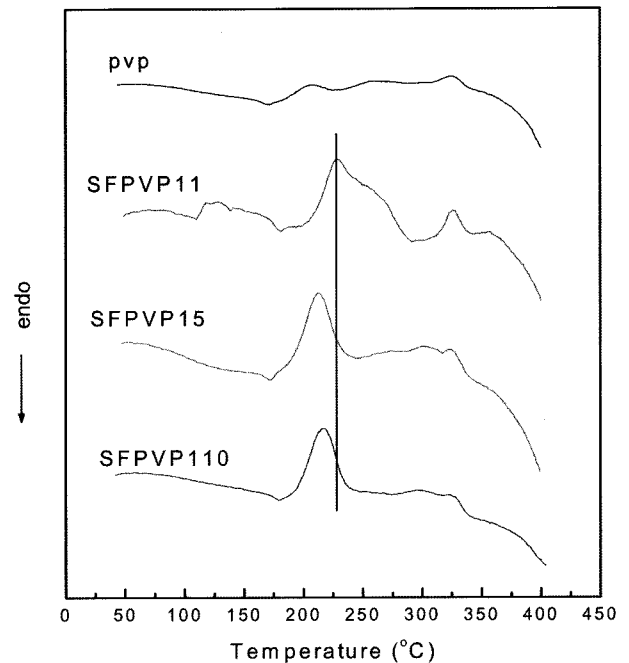


Fig. 1. DSC thermograms of silk fibroin/PVP.

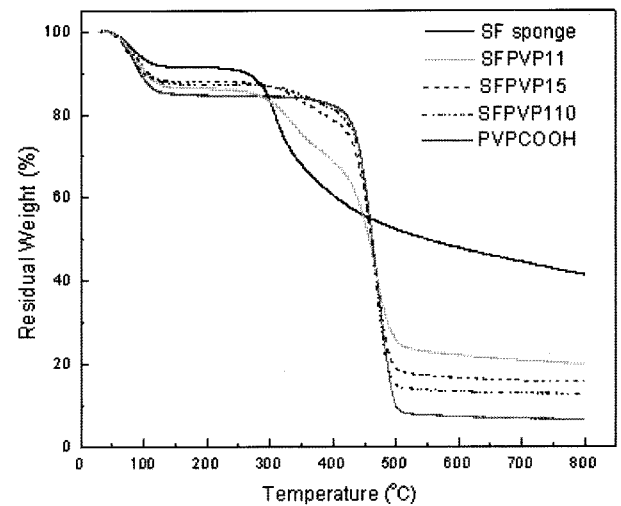


Fig. 2. Thermogravimetric curves of silk fibroin/PVP.

무게감소는 수분의 증발에 기인하며 친수성이 강한 PVP가 가장 많은 무게감소를 보였으며 실크 피브로인은 5% 정도의 무게 감소를 보였다. 또한 실크 피브로인/PVP는 그 중간 값을 보였다. 또한 실크 단백질/PVP의 열분해 거동은 그 함량비에 따라 실크 단백질과 PVP의 열분해 거동과 유사하였다. 열분해거동을 조금 더 자세하게 살펴보기 위하여 그림 3과 같이 DTG 곡선을 살펴보았다. PVP는 465°C 부근에서 최대 열분해가 일어나며 420°C 부근에서 본격적인 열분해 현상을 보였다. SFPVP110은 실크

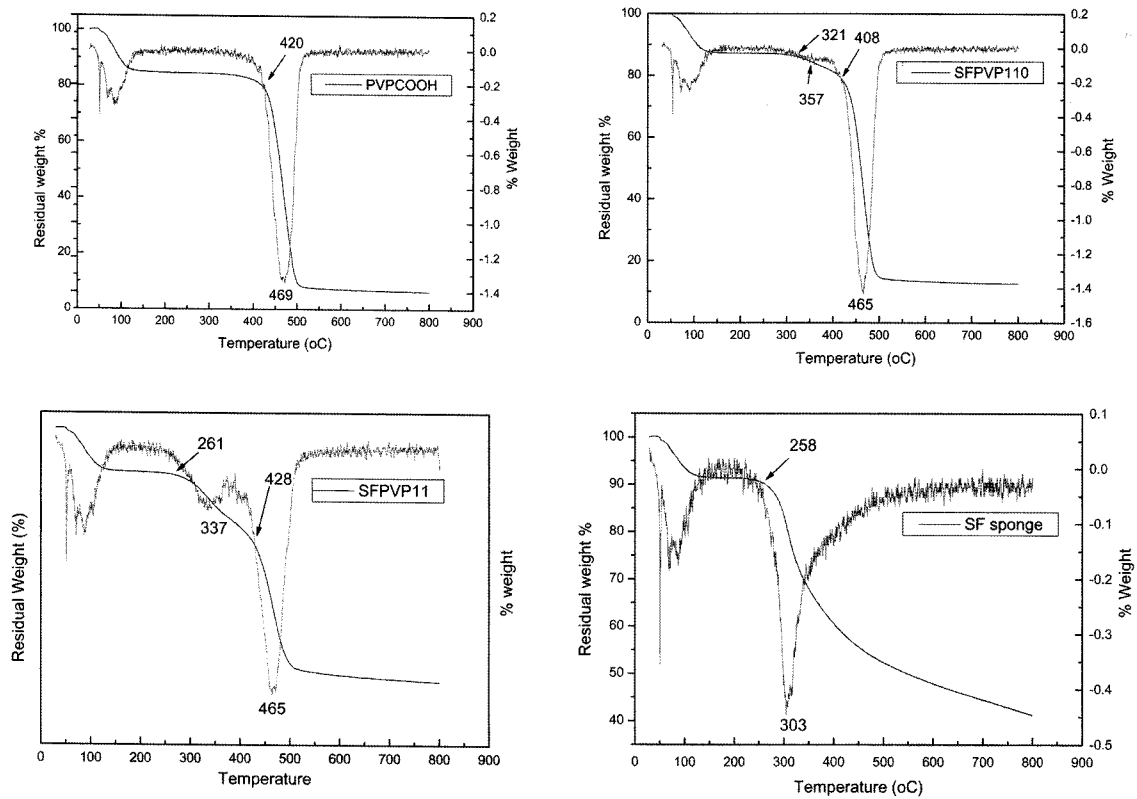


Fig. 3. TG and DTG curves of PVP, silk fibroin/PVP and silk fibroin (a) PVP, (b) SFPVP110, (c) SFPVP11, and (d) SF.

단백질이 소량 첨가되어 열중량 곡선의 기울기가 320°C 부근에서 기울기 시작하여 357°C 부근에서 일차로 주로 실크 단백질의 열분해에 기인한 무게감소에 이어 PVP가 열분해되는 현상을 보였다. 또한 SFPVP11에서는 열분해 시작온도가 260°C 부근으로 빨라졌으며 337°C 부근에서 1차 열분해되고 이어 2차 열분해가 진행되어 확실한 2단계 열분해 거동을 보였다. 한편 실크 단백질은 260°C 부근에서 본격적인 열분해가 시작되어 303°C 부근에서 최대 열분해 현상을 보였다.

시차열분석과 열중량분석 결과 실크 피브로인과 PVP간에 유리전이온도의 이동에 따른 상용성을 확인할 수는 없었으나 PVP와의 혼합에 따라 실크 피브로인의 열분해 안정성이 상대적으로 높아진 것을 알 수 있었다. 이러한 현상이 시차열분석 상에 나타난 발열반응과의 상관관계에 대한 연구가 추후에 진행되어야 할 것으로 생각된다.

### 적 요

실크단백질을 이용한 나노화 소재개발을 위한 기초연구의 일환으로 실크 피브로인과 PVP를 반응시켜 제조한 견단백질/PVP의 열 특성을 살펴보기 위하여 시차열분석 및

열중량분석을 행하였다.

1. PVP의 유리전이온도는 175°C 부근에서 관찰되었으며 실크 단백질과 반응에 의하여 영향을 받지 않았으나 견단백질/PVP는 220°C 부근에서 미지의 발열피크를 나타내었다.

2. 열중량 분석 결과 PVP의 함량이 증가함에 따라 실크 단백질에 기인한 열분해시작온도가 상대적으로 증가하는 것으로 관찰되었다.

### 인용문헌

Azori, M., Szinai, I., Veres, Z., Pato, J., Otvos, L. and Tudos, F. (1986) *Makromol. Chem.*, **187**: 297.  
 Fraser, R. D. B. and MacRae, T. P. (1973) *Conformation in Fibrous Proteins*, Academic Press, New York and London, p. 301.  
 Kim, D. and Martin, D. C. (2006) Sustained release of dexamethasone from hydrophilic matrices using PLGA nanoparticles for neural drug delivery. *Biomaterials*, **27**: 3031-3037.  
 Park, I. K., Ihm, J. E., Park, Y. H., Choi, Y. J., Kim, S. I., Kim, W. J., Akaike, T. and Cho, C. S. (2003) Galactosylated chitosan (GC)-graft-poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) as hepatocyte-

- targeting DNA carrier; Preparation and physicochemical characterization of GC-grafted-PVP/DNA complex (1). *J. Control. Release*, **86**: 349-359
- Ravin, H. A., Seligman, A. M. and Fine, J. (1952) *N. Engl. J. Med.*, **247** 921.
- Ricketts, C. R. (1973) *Br. J. Anaesth*, **45**: 958.
- Sakuri, K., Maegawa, T. and Takahashi, T. (2000) Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/ppoly(N-vinyl pyrrolidone) blends, *Polymer*, **41**: 7051-7056.
- Zhang, X., Song, H., Yu, L., Wang, T., Ren, X., Kong, X., Xie, Y. and Wang, X. (2006) Surface states and its influence on luminescence in ZnS nanocrystallite. *J. Luminescence*, **118**: 251-256.