

화학 개질된 실크세리신 필름의 특성

윤흥수[†] · 高橋清久¹

경일대학교 뷰티패션학부, ¹일본나고야공업대학

Properties of Silk-Sericin Films Modified by Isocyanate Compounds

Yoon Heung Soo[†] and Kiyohisa Takahashi¹

School of Beauty Fashion, Kyungil University, Gyeongsan, Korea

¹Department of Materials Science & Engineering, Nagoya Institute of Technology, Japan

(Received: January 11, 2008/Revised: February 13, 2008/Accepted: April 7, 2008)

Abstract— Polar amino groups of the waste SS(silk-sericin) were modified by two isocyanate compounds of MOI[2-(methacryloyloxy)ethyl isocyanate] and AOI [2-(acryloyloxy)ethyl isocyanate]. When the MOISS (MOI-modified silk sericin) or AOISS(AOI-modified silk sericin) was pressed hot, vinyl groups in the MOI or AOI were polymerized and then the flexible and transparent films were obtained. Tensile moduli and strengths of the MOISS films were significantly improved as the MOI contents increased. By the addition of the isocyanate compounds, silk sericin films exhibited lower solubility to the distilled water(80°C) and also lower swell ratio to the distilled water(room temperature). In the effect of tensile properties and restraining the water swelling, MOI was better than AOI. BOD(biochemical oxygen demand)/TOD(theoretical oxygen demand) of the pure sericin film was almost 100% perfect level after 10 days immersion into the activated sludge. With increasing isocyanate content reacted with polar amino groups, BOD/TOD decreased. When more than 50 mol% of polar amino groups remained unreacted, sericin films could retain more biodegradability. Comparing with MOI from the viewpoint of biodegradability, AOI was more effective.

Keywords: silk sericin, isocyanate, tensile property, solubility, biodegradability

1. 서 론

누에에 의해 만들어진 견은 단백질인 피브로인과 세리신으로 구성되어 있다. 세리신은 피브로인의 주위를 둘러싸고 있는 접착물질로서 견층의 약 30%를 차지하고 있다. 견사나 견직물로 이용하는 경우 세리신의 대부분은 정련공정에서 제거되어 폐기처분되어 왔다. 폐기처분된 세리신의 재활용에 관한 연구로는 의자, 소파, 차량의 좌석시트 등에 사용하는 폴리우레탄폼에 세리신을 분산시켜 흡·방습성과 대전방지성을 부여하는 방법¹⁾, 세리신의 유기용매용액에 폴리이소시아네이트를 반응시킨 생분해성 폴리우레탄의 제조방법²⁾ 등이 있다. 견 정련 폐

액으로부터 세리신을 분리회수하는 방법^{3,4)}이 제안됨과 더불어, 보습효과, 향산화능, 피부암억제효과 등 세리신의 기능이 확인되고 있으며 섬유가공용 원료나 화장품원료로서 상품화되고 있다^{4,5)}. 또한 세리신은 피부나 모발에 친화성이 있고, 인체에 독성이 없는 안전성이 있기 때문에 생체재료로의 응용이 기대되고 있다^{6,7)}.

세리신의 역학특성, 내수성, 보습효과, 향산화능 등은 분자량에 의존하며, 폐기 세리신에서는 분자량의 저하가 문제가 되는 것으로 알려져 있다. 이러한 천연 폐기 자원인 세리신을 고분자량 화하는 연구로서 폴리비닐알코올⁸⁾ 또는 키토산과의 복합화에 의한 방법⁹⁾과, 가교제에 의한 고분자량화법¹⁰⁾이 제안되고 있다. 한편 Miyake¹¹⁾ 등은 견 정련 폐액을

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-850-7202; Fax.: +82-850-7624; e-mail: yhsoo@kiu.ac.kr

이용하는 대신 생사로부터 직접 세리신을 분리해서 고분자량 세리신을 회수하는 방법을 제안해서 기계 특성, 내수성, 보습효과가 우수한 필름^{12,13)}을 얻고 있다. 또한 Teramoto 등¹⁴⁾은 세리신을 다량 함유한 누에고치로부터 고분자량의 세리신을 추출해서 필름을 만들고 에탄올 수용액에 침지시켜 4배로 연신하여 인장탄성률과 강도를 크게 향상시키는 방법을 보고하고 있다.

본 연구에서는 폐기물의 재활용과 환경적응형 생분해성필름의 개발을 목적으로 세리신과 MOI[2-(methacryloyloxy)ethyl isocyanate]를 반응시켜 MOISS (MOI처리 세리신)를 만들고 열 프레스에 의해 MOI 중의 메타크릴기를 중합해서 MOISS 필름을 제작하였다. 또한 메타크릴기를 가진 MOI와 비교해서 입체장애가 적을 것이라 생각되는 AOI [2-(acryloyloxy) ethylisocyanate]를 이용해서 AOISS (AOI처리 세리신) 및 그 아크릴기를 중합시킨 AOISS 필름을 만들고 제조한 필름의 역학특성, 내수성 및 생분해성을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 재료

세리신은 日本岐阜縣生物産業技術研究所에서 조제한 세리신 분말(실크용해액 동결건조가공품)을 이용하였다. 세리신의 화학처리에는 昭和電工社(日本)의 MOI(분자량 155.15) 및 AOI(분자량 141.13)를 이용하였다.(Fig. 1) DMSO(dimethyl sulfoxide)는 수소화칼슘으로 환류한 후 감압 증류하여 사용하고 그 외의 유기용매는 시판 1급을 그대로 사용하였다.

2.2 시료제작

2.2.1 MOISS 및 AOISS의 합성

메타크릴기를 갖는 이소시아네이트인 MOI는 극성 세리신 잔기와 반응하면 비닐 단량체를 갖는 MOI 세리신 구조가 된다.(Fig. 2)

세리신 2g 중에는 아미노산(평균분자량 104) 잔기가 약 0.02mol이며 이 중 극성을 가진 아미노산은 아미노산 잔기 중 약 0.67배(0.013mol)가 함유되어 있다. 세리신 2g을 DMSO 30ml에 용해시키고, 11 0°C의 오일 중에서 2시간 교반하면서 세리신 중에 함유된 수분을 DMSO와 함께 끓였다. 용액을 실온으로 냉각하고, 세리신의 극성 잔기 1mol에 대해서 MOI(분자량 155)를 0.5mol의 비율(0.013×0.5×155 ≃1g)로 가하고 60°C까지 온도를 올려서 8시간 반

응시킨 것을 MOISS0.5라 하였다. 반응 종료 후 용액에 THF(tetrahydrofuran) 200ml를 가하여 용매치환을 하고 MOISS0.5를 헥산에 침전시켜서 회수하였다. DMSO를 완전히 제거하기 위하여 상기 조작을 2회 반복하여 순수한 MOISS0.5를 회수하였다. 동일한 방법으로 세리신의 극성 잔기 1mol에 대하여 MOI를 1.0, 1.5, 2.0mol의 비율로 가한 MOISS1.0, MOISS1.5, MOISS2.0도 합성하였다.

같은 방식으로 아크릴기를 가진 AOI를 이용하여 AOISS0.3을 합성하였다. 즉 세리신 2g(극성 아미노산 0.013mol)에 대해서 AOI(분자량 141)는 0.3mol (0.013×0.3×141 ≃0.55g)의 비율로 혼합해서 AOISS0.3을 합성하였다.

2.2.2 필름 제작

중합개시제 APS(Ammonium peroxodisulfate) 0.02g을 DMSO 2.0g에 용해한 용액을 MOISS 2.0g에 첨가하여 혼합하였다. 그 혼합액을 두께 0.2mm의 틀(외180mm×180mm, 내120mm×120mm)을 이용해서 140°C, 2.2MPa에서 5분간 열 프레스한 후 25°C, 1.0MPa에서 3분간 프레스하고, MOISS 필름을 제작하였다. 이 후 충분한 양의 흐르는 물로 남은 DMSO를 세정하여 건조하였다. AOISS 필름도 MOISS 필름과 같은 방법으로 제작하였다.

2.3 측정 방법

2.3.1 분자량 측정

세리신단백질의 분자량을 폴리아크릴아미드 겔 전기영동법(SDS-PAGE)에 의해서 전기영동조(AE-6530형, Atto社, 日本)를 이용하여 측정하였다.(250V, 20mA, 80min.) 영동 종료 후 겔의 염색에는 Coomassie Brilliant Blue R-250, Nagalai(日本)를 사용하였다. 또한 분자량의 비교를 위해 Venus markers, pre-

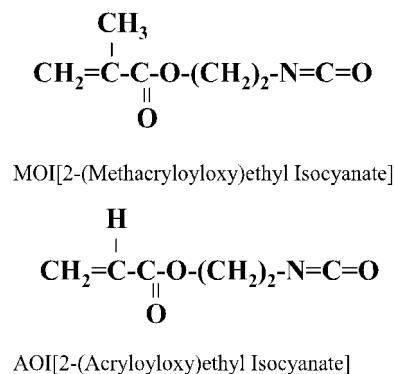


Fig. 1. Chemical structures of MOI and AOI used in this study.

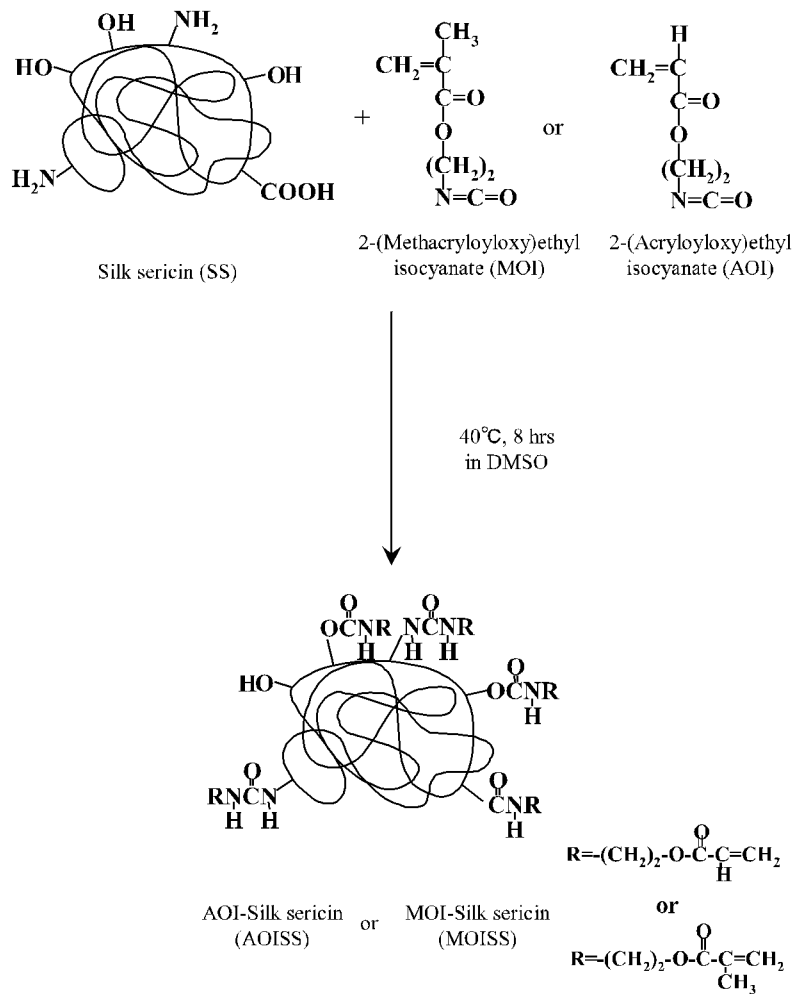


Fig. 2. Schemes of possible reactions between silk sericin and MOI or AOI.

stained protein markers(Broad Range, Code 02299-44, Nagalai, Japan)를 사용하였다. 완충액은 tri(hydroxymethyl)aminomethane(1.5g, 25mmol), sodium dodecyl sulfate(0.5g, 0.1%), glycine(7.2g, 192mmol)의 3성분으로 된 500ml 수용액을 이용하였다.

2.3.2 아미노산 분석

세리신 단백질의 아미노산 조성을 표준분석(Ninhydrin법)을 이용하여 아미노산을 분석(JHC/500, 日本電子社)하였다. 끓은 점이 낮은 염산 중에서 고진공 탈기하고 110°C, 24시간 가수분해한 세리신 단백질을 회석 완충액에 용해시켜 측정하였다.

2.3.3 FT-IR 측정

MOI 및 AOI에 의한 세리신의 반응, 필름 성형할 때의 중합반응의 확인을 위해서 FT-IR측정(AVATAR 320-FT-IR, Nicolet, U.S.A.)을 하였다. 측정은 KBr법, 분해능 4cm⁻¹, 16회 누적하여 측정하였다.

2.3.4 열중량 분석

MOISS 중의 MOI량 및 AOISS 중의 AOI의 량을 구하기 위해 열중량분석기(TG/DTA 200, Seiko電子工業社, 日本)를 사용하여 세리신, MOISS, AOISS의 열중량분석을 하였다. 알루미늄을 표준시료로 사용하여 분말시료와 함께 각각 약 10mg을 가열한 후 시료잔사를 측정하였다. 측정온도는 25~600°C, 승온속도는 10°C/min., N₂ 분위기, 200ml/min 기류 하에서 측정하였다.

2.3.5 용해도 측정

MOISS, AOISS의 분말 약 0.5g, 그리고 소정의 크기(10mm×10mm)로 절단한 세리신, MOISS 필름, AOISS 필름(두께 0.2mm)을 50°C의 진공건조기 중에서 24시간 건조시켜 건조중량(W₀)을 측정하였다. 각 시료편을 80°C의 온수에서 1시간 침지교반하고, 여과 후 시료의 불용부분을 회수하였다. 그 회수시료를 100°C의 진공건조기 중에서 2시간 건조시켜

건조 후의 중량(W_1)을 측정하여 아래의 식에 의거 각 시료의 용해도(S)를 계산하였다.

$$S(\%) = \{(W_0 - W_1) / W_0\} \times 100$$

2.3.6 팽윤도 측정

두께 약 0.2mm의 MOISS 필름 및 AOISS 필름을 소정의 크기(10mm×10mm)로 절단해서 50℃의 진공건조기 중에서 24시간 건조시켜 건조중량(W_0)을 측정하였다. 각 시료편을 실온에서 증류수에 24시간 침지 팽윤시킨 후 표면의 수분을 제거하고 팽윤 후의 중량(W)을 측정하였으며 아래의 식에 의거 각 시료의 팽윤도(S_w)를 계산하였다.

$$S_w(\%) = \{(W - W_0) / W_0\} \times 100$$

2.3.7 인장 시험

두께 0.2mm의 필름을 40×5mm로 절단하고 파지거리 20mm, 인장속도 20mm/min에서 절단하여 얻어진 응력-변형곡선으로부터 초기영률, 인장강도 및 신도를 구하였다. 인장시험은 만능시험기(TENSILON/UTM-4-100, Orientec社, 日本)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 인장시험은 시험편 5~7개를 사용하였으며 습윤상태에서의 인장시험은 측정 전에 시험편을 20℃의 증류수에 24시간 침지하고 그 후 건조상태와 같은 조건에서 인장시험을 하였다.

MOISS 필름의 인장시험에서는 MOI첨가량의 영향도 조사하였다. 즉, 세리신 중의 극성아미노산 1mol에 대하여 MOI를 0.5~2.0mol 첨가한 MOISS0.5~MOISS2.0을 열프레스에 의해서 필름화한 시료의 인장특성을 비교하였다.

2.3.8 보습 시험

MOISS 필름 및 AOISS 필름을 소정의 크기(10mm×10mm)로 절단해서 50℃의 진공건조기 중에서 24시간 건조시켜 건조중량(W_0)을 측정하였다. 각 시료편을 증류수에 24시간 침지 팽윤시킨 후 표면의 수분을 제거하고 팽윤 후의 중량(W)을 측정하였다. 그 후 시험편을 온도 25℃, 습도 45%의 조건하에서 놓고 일정 시간 간격으로 시험편의 중량(W_H)을 측정하여 아래의 식에 의거 각 필름의 보습도(S_H)를 계산하였다.

$$S_H(\%) = \{(W_H - W_0) / (W - W_0)\} \times 100$$

2.3.9 생물화학적 산소요구량(biochemical oxygen demand : BOD) 시험

호기성 조건 하에서 활성슬러지에 의한 생물화학적 산소요구량의 값은 BOD시험기(200F, Taitec,

Japan)를 이용하여 측정된 산소소비량에 의해서 계산하였다. BOD시험은 JIS K 6959-2000에 준하여 하였으며 활성슬러지는 일본 名古屋 시내의 하수처리 시설에 의해 받았다. 기초배양기의 조성은 [K_2HPO_4 , 217.5mg/l ; KH_2PO_4 , 85mg/l ; $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, 334mg/l ; NH_4Cl , 5mg/l ; $CaCl_2$, 27.5mg/l ; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 22.5mg/l ; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 0.25mg/l (pH=7.4±0.2)]로 해서 25℃에서 시험하였다.

또한 화학물질이 완전히 산화되기 위해서 필요로 하는 최대 이론 산소요구량(theoretical oxygen demand : TOD)은 아래 식에 의해 계산하였다.

$$TOD = W \times 16 \times (2C/12 + 0.5H - 1.5N/14 - O/16) / 100$$

where,

W : weight of sample

C, H, N, O : elemental analysis of carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen(%)

최대 이론적 산소요구량(TOD값)을 계산하기 위하여 원소분석기(PE-2400II, Perkin-Elmer, U.S.A.)를 사용해서 MOISS 필름, AOISS 필름의 원소분석을 하였다. 세리신을 구성하고 있는 원소로서 C, H, N, O 이외에 S가 포함되어 있지만 아미노산분석 결과 미량이기 때문에 무시하고 TOD값을 계산하였다. 또한 BOD시험은 각 시험편 3개를 시험하고 생분해도와 평가시간의 관계에는 평균치를 사용하였다. 생분해도는 BOD/TOD(%)에 의해 평가하였다.

2.3.10 주사 전자 현미경(SEM : scanning electron microscope)

SEM(S-2150, 日立製作所, 日本)을 사용하여 BOD 시험 후의 시료 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 세리신의 화학 개질

3.1.1 세리신의 분자량과 아미노산분석

전기영동법에 의해 측정된 세리신의 분자량은 38~110kDa이었다. 아미노산 분석 결과, 본 연구에서 사용한 세리신은 15종류의 아미노산으로 구성되어 있고, 세리신의 구성 아미노산의 평균 분자량은 104이었다. 수산기를 가진 아미노산(세린 31.65mol%, 트레오닌 8.02mol%, 티로신 2.73mol%)이 전체의 42.41mol%로 친수성이 높았다. 그 외 극성 아미노산으로서 카르복시기를 가진 산성 아미노산(아스파라긴산 14.97mol%, 글루타민산 3.79mol%)과 아미

노기를 가진 염기성 아미노산(아르기닌 2.55mol%, 리신 2.42mol%, 히스티딘 0.97mol%)을 포함하고 있다. 또한 비극성 아미노산으로는 글리신 14.15mol%, 알라닌 4.59mol%, 발린 2.86mol% 등이 함유되어 있다. 본 연구에 사용된 세리신은 극성 아미노산 잔기를 67.1mol%를 함유하고 있어 이소시아네이트화합물에 의해서 용이하게 화학 개질할 수 있을 것으로 사료된다.

3.1.2 반응율

Fig. 3은 세리신, AOISS0.3 및 MOISS0.5의 열중량손실 측정 결과이다. 600°C에서의 중량잔존율은 세리신이 31.88%인데 반하여 AOISS0.3은 26.96%, MOISS0.5는 25.87%이었다. 이것은 세리신과 반응한 AOI 및 MOI가 600°C에서 완전히 열분해하였기 때문이다. 600°C에서의 중량잔존률로부터 시료 중에 존재하는 MOI 또는 AOI의 중량비율(x)과 mol수를 구하였다. 이것을 시료 중에 존재하는 극성 아미노산잔기의 mol수((1-x)/104×0.671)로 나누어서 극성 아미노산의 MOI 또는 AOI에 의한 반응율을 구하였다. MOISS0.5, 1.0, 1.5, 2.0의 반응율은 각각 23.2%, 39.4%, 60.5%, 69.1%이었다. 또한 AOISS0.3의 반응율은 20.0%이었다. AOISS0.3에서는 시료 중에 존재하는 극성 아미노산 1mol에 대해서 AOI를 0.3mol 포함하고 있다. 그 중 0.2mol이 반응하게 되어 AOI자체의 반응율은 20/30(>0.5)이다. 한편 MOISS0.5에서는 MOI의 반응율은 23/50(<0.5)이다. AOI 쪽이 MOI보다 반응율이 높게 되는 원인으로 입체장해가 적기 때문이라 추정된다. 실험에 사용한 세리신은 극성 아미노산을 67.1mol%를 가지고 있고, MOISS0.5의 경우, 그 23.2%가 MOI와 반응하였다.

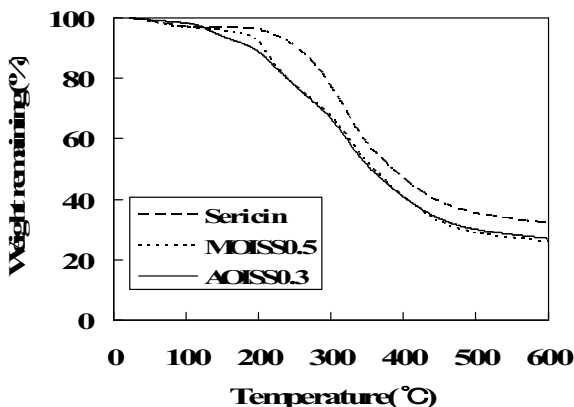


Fig. 3. Thermo-gravimetric analysis of sericin, AOISS0.3 and MOISS0.5.

즉 MOISS0.5 중에 미반응으로 남아있는 극성 아미노산의 양은 $67.1 \times (1 - 0.232) = 51.5 \text{ mol\%}$ 가 된다. 또한 AOISS0.3의 경우는 미반응으로 남은 극성 아미노산이 53.7mol%이다. 생분해성의 실험 결과를 참고하면 50mol% 이상의 극성 아미노산 잔기가 미반응으로 남아 있는 것이 세리신의 생분해성을 유지하는데 필요함을 알 수 있다.

3.1.3 구조 해석

Fig. 4는 세리신, MOI, AOI, MOISS0.5 및 AOISS0.3의 FT-IR이다. 세리신과 비교해서 MOISS0.5는 MOI의 메타크릴산에스테르의 C=O 신축진동이 1160cm⁻¹에 AOISS0.3에서는 아크릴산에스테르의 C=O 신축진동이 1190cm⁻¹에 또한 MOISS와 AOISS 모두 비닐기의 면외변각진동이 820cm⁻¹에 새로운 피크가 관측되었다. 따라서 MOISS에는 MOI가, AOISS에는 AOI가 포함되어 있음을 확인할 수 있었다.

MOISS0.5 및 AOISS0.3에는 1720cm⁻¹에서 우레탄 결합의 C=O 신축진동에 기인하는 피크가 나타나고 있으며, 한편 1070cm⁻¹의 세리신의 수산기에 기인하는 C-OH 신축진동이 소실하는 것으로부터 우레탄 결합의 형성을 확인할 수 있었다. 또한 세리신의 아미노기가 MOI 혹은 AOI와 반응해서 우레아결합을 동시에 형성하고 있을 것이라 생각된다. 우레아결합의 피크는 아마이드결합(1650cm⁻¹부근)의 피크와 중첩되어 있기 때문에 확인이 어렵지만 1640cm⁻¹에 가깝게 우레아결합의 C=O 신축진동 피크가 관측되었다.

이들 FT-IR 측정 결과 세리신과 MOI와의 반응은 주로 우레탄결합과 우레아결합으로 이루어져 있다. Fig. 5는 세리신과 이소시아네이트화합물과의 반응으로 생각할 수 있는 결합모델이다.

Fig. 6은 MOISS0.5, AOISS0.3, 열프레스 중합시킨 MOISS0.5 필름과 AOISS0.3 필름의 FT-IR이다. 필름 성형할 때의 중합에 의해서 비닐기의 면외변각진동에 기인하는 820cm⁻¹ 부근의 피크가 감소하고 있기 때문에 중합반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 예상된 MOISS의 중합반응 모델을 Fig. 7에 표시한다. 반응모델에 표시한 가교결합이 MOISS의 분자내 또는 분자간에 형성되어 있다고 사료된다.

3.2 필름의 특성

3.2.1 용해도

세리신은 온수에 대해 거의 100% 용해성을 나타내고 있지만 MOISS0.5의 용해도는 약 48%, AOISS0.3

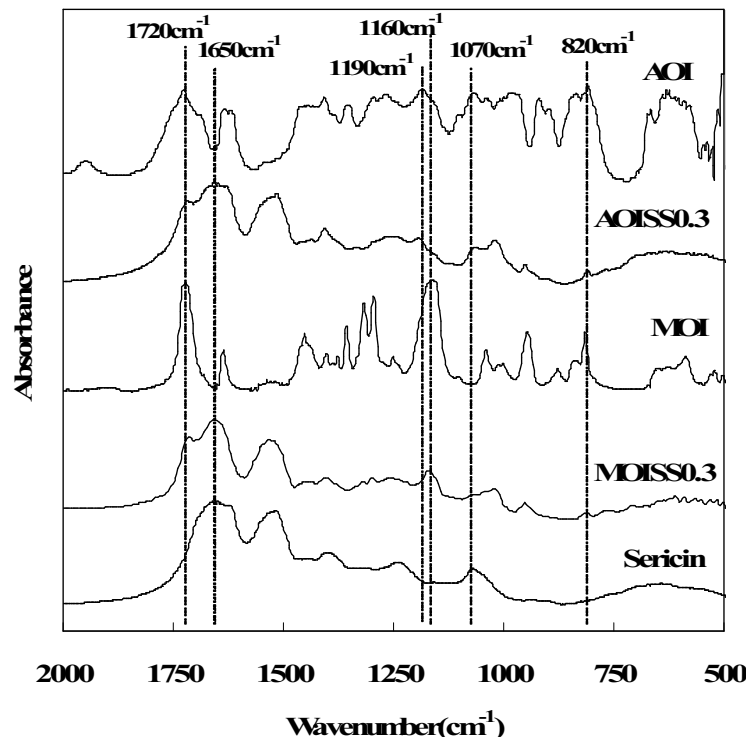


Fig. 4. FT-IR spectra of AOI, AOISS0.3, MOI, MOISS0.5 and sericin.

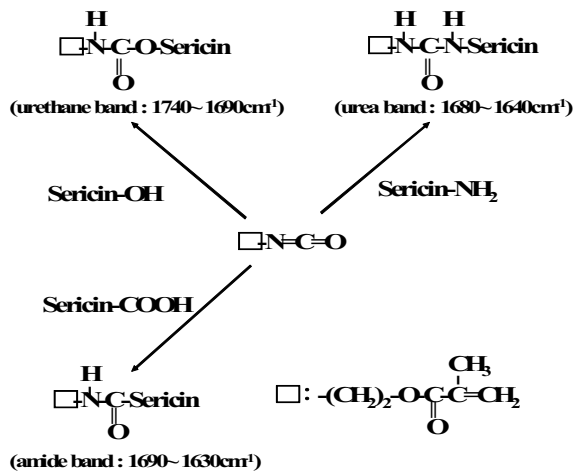


Fig. 5. Reactions schemes of isocyanate compound □-N=C=O with polar groups of silk sericin.

은 약 36%이었다. 세리신 중의 극성 아미노산 1mol 에 대하여 MOI 첨가량을 0.5에서 1.0으로 증가하면 MOISS0.5의 경우, 48%이었던 온수에 대한 용해도가 MOISS1.0의 경우, 약20%로 감소하였다. 기본적으로 세리신은 극성아미노산 잔기를 많이 가지고 있기 때문에 온수에 쉽게 용해하지만 세리신이 화학 개질됨으로서 용해성이 감소한 것으로 해석된다. 마찬가지로 각각을 중합시킨 필름의 경우에도 용해도가 현격하게 감소하였다. MOISS0.5 필름의

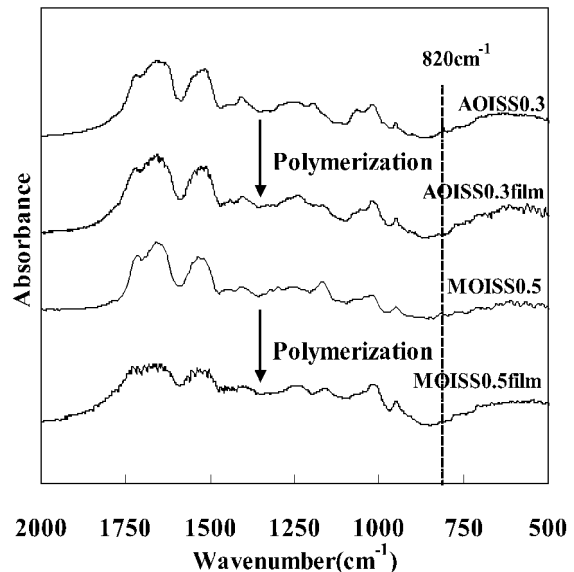


Fig. 6. FT-IR spectra of AOISS0.3, AOISS0.3 film, MOISS0.5 and MOISS0.5 film.

용해도는 약 7%, AOISS 필름의 용해도는 약 2%를 나타내어 필름 형태의 경우, 용해도가 전반적으로 낮아진 것을 볼 수 있는데 이는 필름을 형성할 때의 중합에 의해 세리신 사이에 가교구조가 형성되었기 때문이라고 사료된다.

또한 AOISS0.3의 용해도(약 36%), AOISS0.3 필름의 용해도(약 2%)보다 MOISS0.5의 용해도(약 48%),

MOISS 필름의 용해도(약 7%)가 높게 나타나고 있다. 그 이유로는 메틸기의 입체장애로 고분자 쇄의 충전효율이(packing efficiency) 저하하여 용해도가 높게 나타났다고 해석된다.

3.2.2 팽윤성과 보습성

팽윤도 측정의 결과, MOISS0.5 필름은 $46 \pm 1.3\%$, AOISS0.3 필름은 $89 \pm 0.8\%$ 이었다. MOISS0.5 또는 AOISS0.3 중에 세리신과 반응한 MOI 또는 AOI의 비율(반응율)이 MOI(23%)의 쪽이 AOI(20%)보다 높기 때문에 MOISS0.5 필름의 팽윤은 AOISS 필름의 팽윤에 비해서 약 1/2로 억제되었다.

세리신 단일 필름은 물에 침지했을 경우, 현저하게 팽윤해서 형상이 헝클어져서 정확한 중량 측정이 불가능하였다. 또한 세리신 중의 극성아미노산 1mol에 대한 MOI의 배합비율을 0.5mol에서 2mol 까지 증대시키면 팽윤도는 46%에서 39.5%로 서서히 감소하였다. 이 결과는 세리신의 물 침지에 의한 형상 유지에 MOI 첨가가 효과적임을 암시하고 있다.

그리고 MOISS0.5 필름 및 AOISS0.3 필름을 증류수에 24시간 침지·팽윤시킨 후 온도 25°C, 습도 45%에서 경과시간에 따른 보습도와외의 관계를 측정 한 결과, 초기에 100%였던 보습도가 2시간 경과 후 MOISS0.5 필름은 약 20%, AOISS0.3 필름은 약 4%로 저하하였으며 그 후 24시간 경과하여도 대개 일정하게 유지되었다.

3.2.3 인장 특성

세리신 단독으로는 취약하기 때문에 인장시험편을 만들기 어려웠다. MOISS 필름의 인장특성에 영향을 주는 MOI 첨가량의 영향을 Fig. 8에 표시하였다. 그림은 세리신 중의 극성아미노산 1mol에 대해서 MOI을 0.5~2.0mol 첨가해서 성형한 필름의 응력-변형곡선이다. 건조상태, 습윤상태 모두 MOI 첨가량이 증가함과 더불어 인장탄성률, 강도가 모두 증가하고 있다. MOI의 배합비율을 0.5에서 2.0mol 까지 증가시키에 따라서 MOISS 필름의 건조 시의 인장탄성률은 1.7GPa에서 2.2GPa, 인장강도는 48MPa에서 56MPa로 향상하였다. 그러나 신도는 7.8%에서 6.3%로 저하하였다. Miyake 등¹²⁾은 분자량 23,000의 세리신에 몰비 0.5의 디메틸롤우레아를 가해서 가교 세리신 필름을 만들어 인장탄성률 1.67GPa, 강도 42.8MPa, 신도 3.7%를 얻었다. 이것과 비교해서 본 연구의 MOISS0.5 필름은 인장탄성률과 강도는 비슷하고 신도는 약 2배이다.

MOISS0.5 필름과 AOISS0.3 필름의 건조상태 및 습윤상태의 응력-변형곡선을 Fig. 9에 표시하였다.

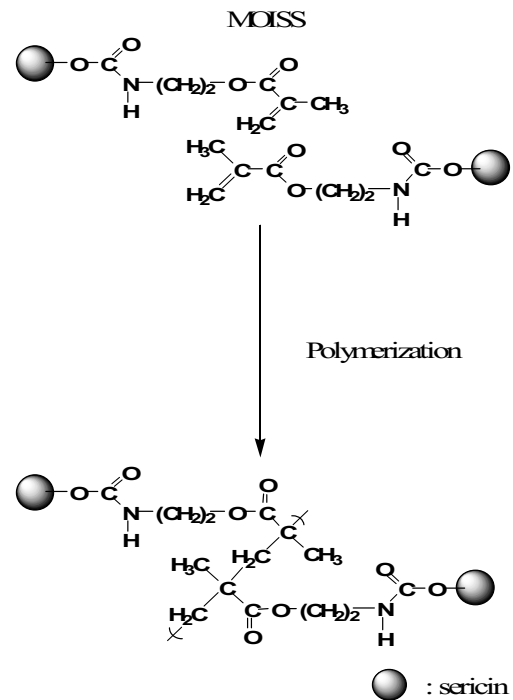


Fig. 7. Polymerization model of MOISS.

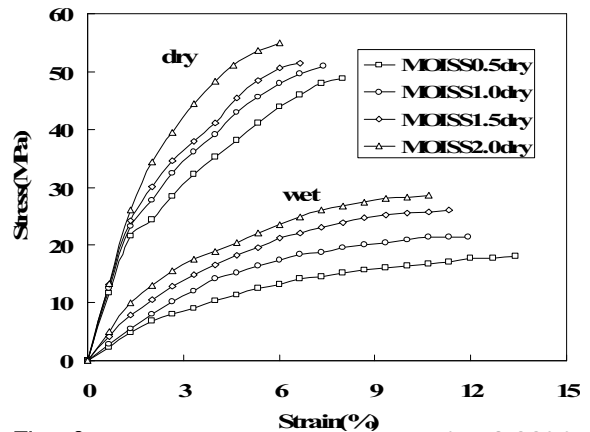


Fig. 8. Tensile stress-strain curves of MOISS2.0, MOISS1.5, MOISS1.0 and MOISS0.5.

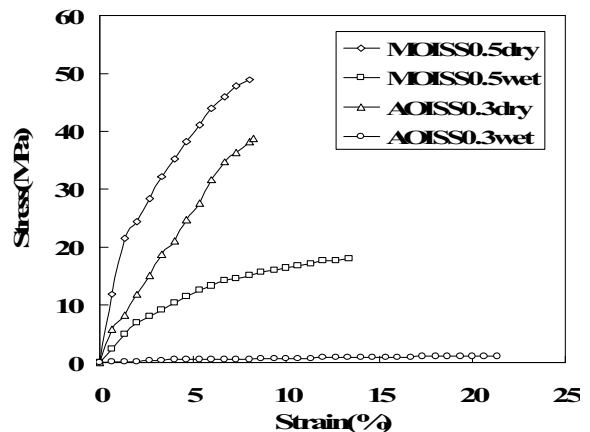


Fig. 9. Tensile stress-strain curves of MOISS0.5 and AOISS0.3.

AOISS0.3 필름의 건조 시 인장탄성률은 1.5GPa, 인장강도는 39MPa이고 MOISS0.5 필름이 초기영률 및 인장강도가 높게 나타났다. 이것은 극성 아미노산의 반응율이 AOISS0.3(20%)보다 MOISS0.5(23%)가 높기 때문이라고 생각된다. MOISS0.5 필름 및 AOISS0.3 필름은 일반적으로 사용되고 있는 플라스틱에 비해서 건조시의 인장탄성률(E), 인장강도(T)는 고밀도 폴리에틸렌(E=0.42~1.05GPa, T=21~35MPa)과 나일론66(E=1.2~2.9GPa, T=62~83MPa)의 중간값을 나타나고 있다¹⁵⁾. 단 신도는 고밀도 폴리에틸렌(15~100%), 나일론66(60~300%)과 비교해서 현저하게 낮다.

습윤상태의 경우, 건조상태의 경우와 비교하여 AOISS0.3 필름은 초기영률, 인장강도 모두 현저하게 저하하였지만 신도는 약 2.5배 증가하였다. MOISS0.5 필름에서는 초기영률은 약 1/5, 인장강도는 약 1/3으로 저하하였지만 신도는 1.6배 향상하고 필름으로서 충분한 유연성을 나타내었다.

3.2.4 생분해성

BOD시험에 사용한 MOISS0.5 및 AOISS0.3 필름의 원소분석 결과를 Table 1에 표시하였다. 이 원소 분석치로 TOD치를 산출하고 생분해도를 구하였다.

세리신, AOISS0.3 필름, MOISS0.5 필름의 생분해성과 평가시간과의 관계를 Fig. 10에 표시하였다.

AOISS0.3 필름의 생분해성은 10일에 60%로 나타났고, 약 65%에서 포화상태가 되었다. MOISS0.5 필름의 생분해도는 15일에서 약 50%를 나타내었고 26일 후에 약 70%에 달하였다. AOISS0.3 필름의 경우, MOISS0.5보다 분해가 빠르게 진행하였던 이유는 세리신 중의 극성 아미노산의 반응율이 AOISS0.3(20%)가 MOISS0.5(23%)보다 낮기 때문이라고 해석할 수 있다. 또한 AOI 혹은 MOI에 의한 화학반응율이 거의 같다는 것으로부터 생분해도는 비슷한 경향(65%~70%)을 나타내고 있다. 그림에 표시하지는 않았지만 MOISS 필름의 생분해성은 MOI 배합비율의 증가와 함께 급격하게 저하하고, MOISS1.0 필름의 생분해도는 50일 경과하여도 약 6%로 현저하게 낮은 값을 표시하였다. MOISS1.0의 경우 극성 아미노산의 MOI에 의한 반응율이 39.4%이고, MOISS1.0 중에 미반응으로 남아있는 극성 아미노

산의 량은 $67.1 \times (1 - 0.395) = 40.7 \text{ mol\%}$ 이다. 본 실험에서는 미반응 극성 아미노산이 50%이하가 되면 생분해도는 현저하게 저하하는 경향을 보였다.

AOISS0.3 필름 및 MOISS0.5 필름의 BOD시험 28일 후의 SEM 관찰 결과를 Fig. 11에 표시하였다. 사진 (d)의 중앙 부근에 직경이 약 0.5 μm 의 입자(세균)가 약 10개 정도 모여 있는 부분이 활성슬러지 중의 세균이 저분자량의 분해물(아미노산)을 먹고 증식한 군체라고 사료된다. Fig. 11의 사진에서 관찰된 거친 요철과 세균의 군체 그리고 Fig. 10의 결과로부터 MOISS0.5 필름과 AOISS0.3 필름에서는 생분해가 진행되고 있음을 알 수 있다.

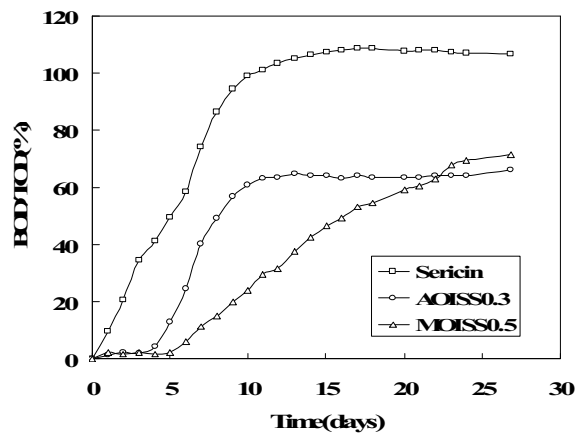


Fig. 10. Biodegradability(BOD/TOD) of the sericin, AOISS0.3 and MOISS0.5.

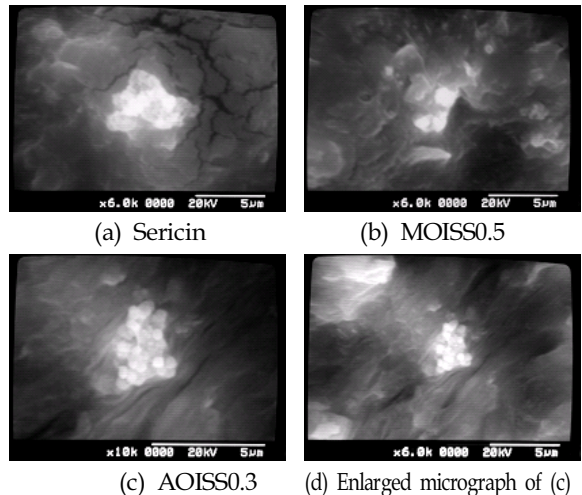


Fig. 11. Scanning electron micrographs of surfaces of the specimen after the biodegradation.

Table 1. Elemental analysis of sericin, MOISS0.5 and AOISS0.3

	C	H	N	O
Sericin	42.97	6.53	15.36	35.15
MOISS0.5	44.73	6.01	14.35	3.12
AOISS0.3	44.35	6.73	14.39	3.08

4. 결 론

본 연구에서는 폐기세리신을 이소시아네이트 화합물로 개질하고 생분해 필름을 제작하여 얻어진 필름의 인장시험, 생물화학적산소요구량시험 등을 거쳐 그 특성을 고찰하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 세리신 중에 포함된 극성 아미노산 잔기 1mol에 대해서 MOI는 0.5mol, AOI는 0.3mol의 배합비율로 반응시키면 세리신 중의 극성기의 MOI 또는 AOI에 의한 반응율이 비슷한(23%, 20%) MOISS와 AOISS를 얻을 수 있었으며 세리신과 MOI 혹은 AOI와의 반응은 주로 우레탄결합과 우레아결합으로 구성되었음을 확인하였다.
2. MOISS와 AOISS 비닐기의 중합에 의해서 인장시험이 가능한 투명한 필름을 얻을 수 있었다.
3. MOISS 필름의 인장탄성률과 강도는 MOI 첨가량의 증가와 함께 증가하였다. 그러나 생분해도는 MOI 첨가량을 0.5(극성 아미노산의 반응율 23%)에서 1.0(반응율 39%)으로 증가시키면 급격하게 저하하였다. 시료 중의 미반응으로 남아있는 극성 아미노산 잔기량이 40mol% 이하이면 생분해도가 현격하게 저하하였다.
4. 세리신 중의 극성 아미노산의 반응율이 MOISS0.5와 비슷한 AOISS0.3으로 만들어진 필름은 MOISS0.5 필름에 비해서 인장특성은 약간 낮았지만 생분해도는 개선되었다.
5. MOI 또는 AOI로 개질한 세리신 필름을 제작하여 특성을 비교 관찰한 결과, 인장특성 향상의 관점에서는 MOI가 효과적이고, 생분해성의 관점에서는 AOI가 다소 효과적이었다.

참고문헌

1. 野村正和, 岩佐陽一, 新家英正, 特許公開平 07-292241(1995).
2. 畠山兵衛, 廣瀬重雄, 中村邦雄, 特許公開平 08-012738(1995).
3. 浜岡容子, 小林 哲, 淺田 滄, 山崎正夫, 早川 潔,

特許公開平 11-131318(1999).

4. 野村正和, 山田英幸, 不破順清, セリシンの再発見と繊維への応用, 日本繊維學會誌(繊維と工業), **57**, 279-283(2001).
5. 中川百樹, 特許公開 2002-69848(2002).
6. 野形明廣, 山田英幸, 野村正和, 特許公開 2003-239174(2003).
7. Kongdee, A., Bechtold, T. and Teufel, L., Modification of Cellulose Fiber with Silk Sericin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1421-1428(2005).
8. Miyake, H., Wakisaka, H. and Nagura, M., Structures and Physical Properties of Poly(vinyl alcohol)/Sericin Blended Plastic, *J. Insect Biotechnol. Sericol.*, **71**, 85-89(2002).
9. 永田謙二, 竹内孝行, 伊藤美和, 高橋清久, 尹興洙, セルロース/キトサンおよびセリシン/キトサン系複合化フィルムの力学特性, 接着, **47**, 257-264(2003).
10. Nagura, M., Onishi, R., Gotoh, Y. and Ohkoshi, Y., Structures and Physical Properties of Cross-Linked Sericin Membranes, *J. Insect Biotechnol. Sericol.*, **70**, 149-153(2001).
11. 大津晉三, 三宅肇, 脇坂博之, 特許公開 2002-265498, 265499(2002).
12. Miyake, H., Wakisaka, H., Yamashita, H. and Nagura, M., Moisture Characteristic and Structure of High Molecular Weight Sericin Film, *Polym. J.*, **35**, 683-687(2003).
13. Miyake H., Yamashita S., Wakisaka H., Shimizu Y., and Nagura M., Fiber Processing by High Molecular Weight Sericin and its Basic Properties, *SENI GAKKAISHI*, **60**, 271-275(2004).
14. Teramoto, H. and Miyazawa, M., Molecular Orientation Behavior of Silk Sericin Film as Revealed by ATR Infrared Spectroscopy, *Biomacromolecules*, **6**, 2049-2057(2005).
15. 栗原福次, 大石不二夫, “活用ガイド高分子材料”, オーム社, p.188, 1978.