실크 피브로인의 복합 소재 개발 및 응용

Chung-Ang University, Da Vinci College of General Education
OK JA Yoon

CHERIC
Chemical Engineering and Materials Research Information Center
국가지정
화학공학소재연구정보센터

1. 서론

✓ 실크 피브로인의 복합소재 개발 및 응용[1,2]

- 4차 산업 혁명 시대에서 요구되는 첨단 기술이 개발되면서 복합 소재의 기술의 중요성이 부각되고 있음.
- 복합 재료에 첨단 기술이 접목되고, 특히 환경에 대한 규제와 사회적 관심이 더욱 높아지면서 바이오 복합 재료는 여러 선진국에서 많은 관심을 가지고 투자하고 있는 분야이며 바이오 복합 재료의 연구가 활발해 짐.
- 환경 문제에 따른 환경법규들이 강화되면서 새로운 친환경 소재의 개발에 대한 요구가 증가하고 있어 석유 기반의 소재 공급원을 천연소재 및 농작물 자원 기반의 친환경 소재로 대체하려는 연구가 개발되고 있음.
- 복합 소재로 사용하는 천연섬유 중 동물성 섬유는 누에 실크(Worm Silk)와 거미 실크(Spider Silk), 양모(Wool) 등이 있으며 탄성률과 기계적 특성이 우수함.

2. 연구 동향

✓ **Bioinspired Fabrication of Polyurethane/Regenerated Silk Fibroin Composite Fibres with Tubuliform Silk-Like Flat Stress–Strain Behaviour[3]**

- 7가지의 거미줄 중의 하나인 tubliform silk는 비등방성의 beta-sheet로 인해 Flat Tensile Stress–Strain (FTSS) curve의 독특한 특징을 가지는 걸로 잘 알려져 있는데, 이를 polyurethane(PU)와 regenerated silk fibroin(RSF)를 합성하여 만듦.

- RSF의 2차 구조와 결정배열이 FTSS curve 특징을 결정짓는 중요한 요소이며 methanol을 사용한 wet spinning을 통해 RSF의 alpha- helix가 beta- sheet로 구조를 바꿈.

- PU/RSF의 여러 비율로 만들어 본 결과, 75/25가 FTSS curve 특징을 가짐. Transmission Electron Microscopy(TEM)을 통해 본 결과, PU/RSF 화합물이 A. diadematus 거미가 알 주머니의 바깥층에 쓰는 silk와 비등방성 구조와 비슷함.

- 거미가 만드는 dragline silk와 tubuliform silk deformation model은 PU/RSF의 화합물의 구조 배열과 물리적 특징의 연관성을 설명하는데, macromolecular assembly이 fiber properties를 결정하는데 중요하다는 것을 확인하였음.

- FTSS curve 특징은 몸에 맞는 의류나 압박 스타킹 등 지속적인 압력에 따른 신장성을 필요로 하는 직물분야에 유용하게 사용될 뿐만 아니라, 조절 가능한 물리적인 특징을 이용해서 의료 분야의 환자 맞춤형 재료로써의 가능성을 확인함.

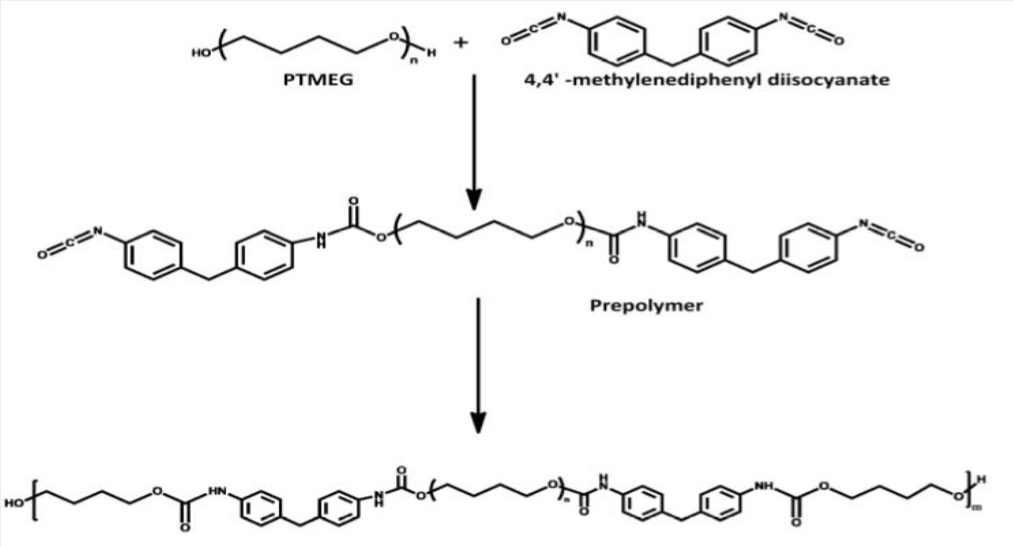

Figure 1. Schematic for synthesis of polyurethane.

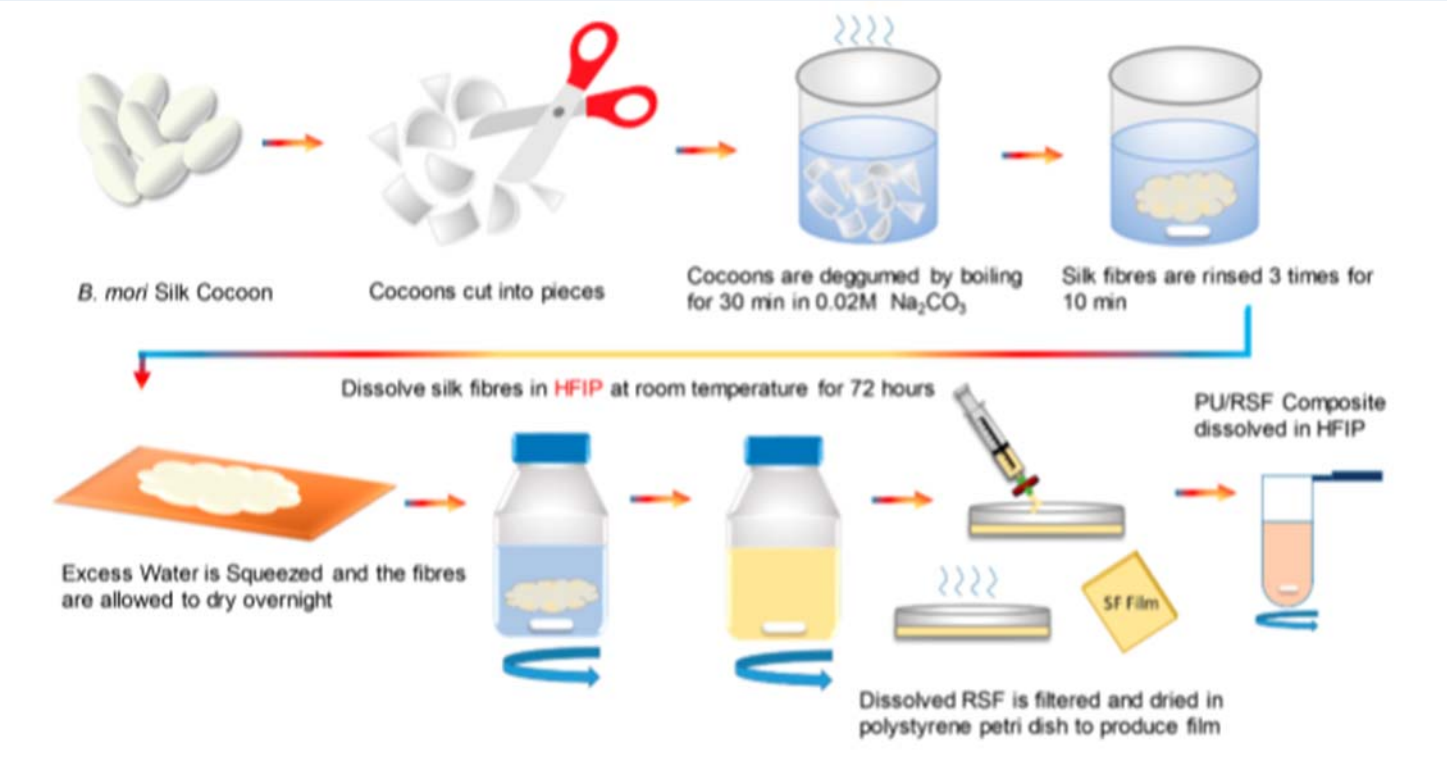

Figure 2. Schematic for PU/RSF polymer composite preparation procedure. Stages involved from cocoons to PU/RSF composite spinning dope

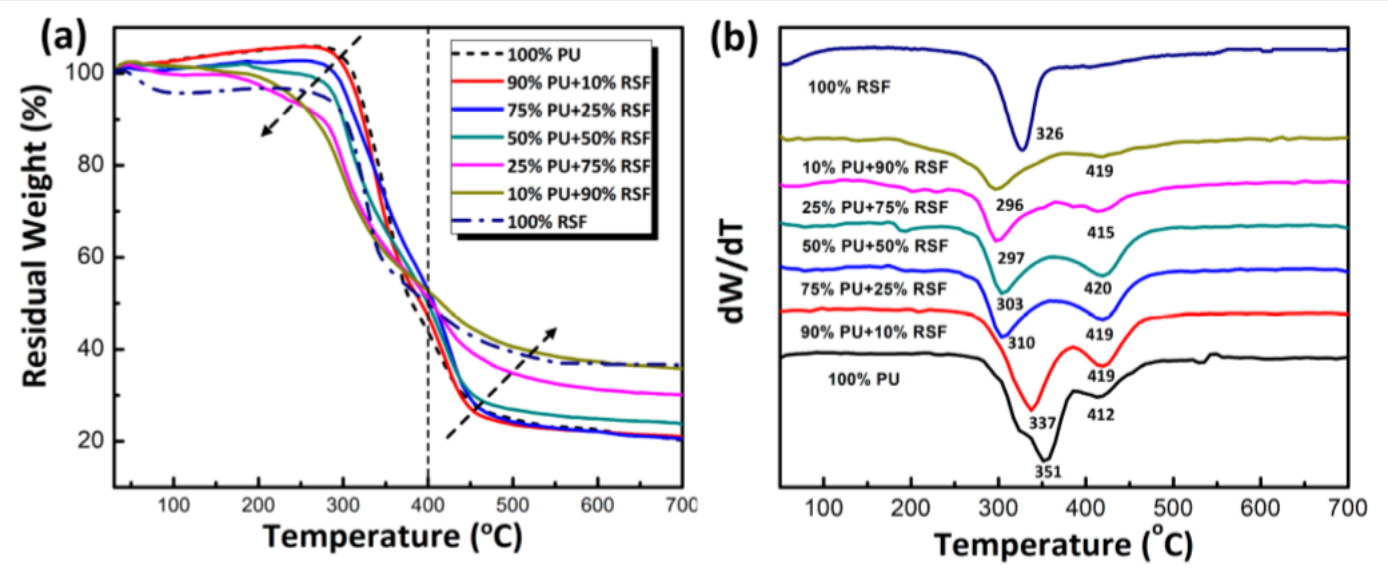

Figure 3. (a) Thermogravimetric Analysis (TGA) of PU/RSF blended fibres with different blend ratios; and (b) differential thermogravimetric (DTG) curves of PU/RSF blended fibres with different blend ratios.

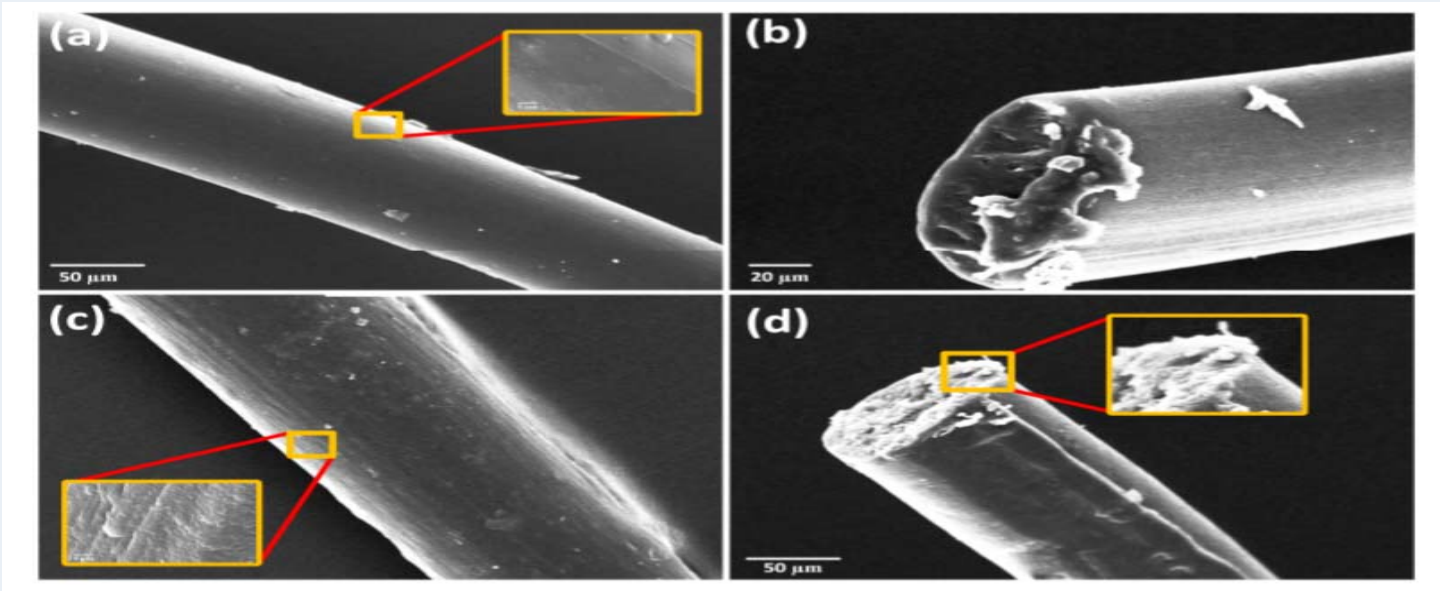

Figure 6. SEM images of PU and PU/RSF composite fibres: (a) longitudinal view of PU fibres; (b) fractured section of PU fibres; (c) longitudinal view PU/RSF (75/25) composite fibres; and (d) fractured section view PU/RSF (75/25) composite fibres.

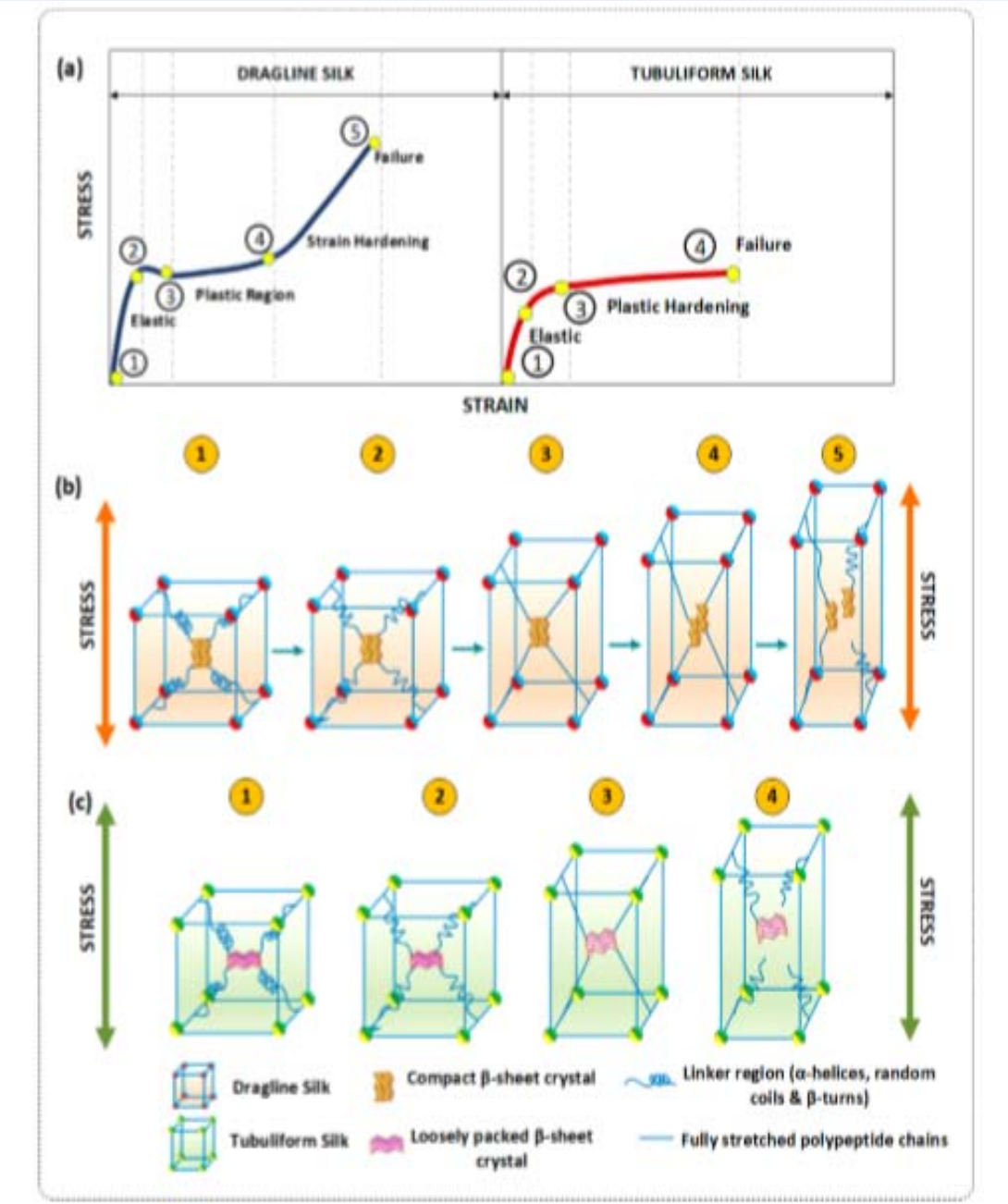

Figure 8. (a) Schematic for different stages of deformation in dragline silk and tubuliform silk (Reproduced with permission from [7], 2006 Sage Publications); (b) deformation model of dragline silks; and (c) deformation model of tubuliform silks.

✓ The Silk Textile Embedded in Silk Fibroin Composite: Preparation and Properties[4]

- Silk textile과 regenerated silk fibroin(RSF)를 합친 화합물, RT/RSF composite는 homogeneous하고 투명함. 90%의 투과성을 가진 RT/RSF composite를 평행 방향으로 늘인 composite를 composite-0°라고 하며, 45° 각도에서 늘인 composite를 composite-45°라고 명명함.

- Silk textile의 beta-sheet는 물에 영향을 받지 않고 부착력이 좋기 때문에 95%의 높은 습도에서도 RT/RSF composite의 breaking stress와 strain의 특징이 우수함. 특히, composite-45°는 95%의 습도에서 37.7 MPa의 breaking stress와 71.1%의 breaking strain을 보임.

- Thermo-Gravimetric Analysis(TGA), Differential Thermal Gravity(DTG)에서 RST film과 silk textile, RT/RSF composite를 비교했을 때, composite의 maximum thermal degradation rate는 RSF film(295℃)와 silk textile(325℃)의 사이에 있는 300℃이고, RSF film과 composite는 40℃에서 150℃에서 점진적인 무게 감소가 있었지만 silk textile은 변화가 없음을 보고함.

- 물질의 안정성을 보기 위한 분해성 테스트에서 RSF film과 composite를 비교했을 때, PBS 용액에서 72시간 동안 두 가지 물질 다 변화가 없었으나, 효소 용액에 넣었을 땐 RSF film의 breaking strain이 180%에서 80%로 줄어드는 반면, composite는 변화가 없음을 확인함.

- **RSF film은 72시간 때 산산조각 났지만, Composite의 breaking stress는 72시간 때, 50% 떨어지고. 서서히 무게 감소가 일어나서 168시간 때 70%의 무게가 감소됨.**

- **Composite의 이러한 특징을 이용하여 세포 실험이나 의료 분야에서 유용하게 사용할 수 있는 가능성을 확인함.**

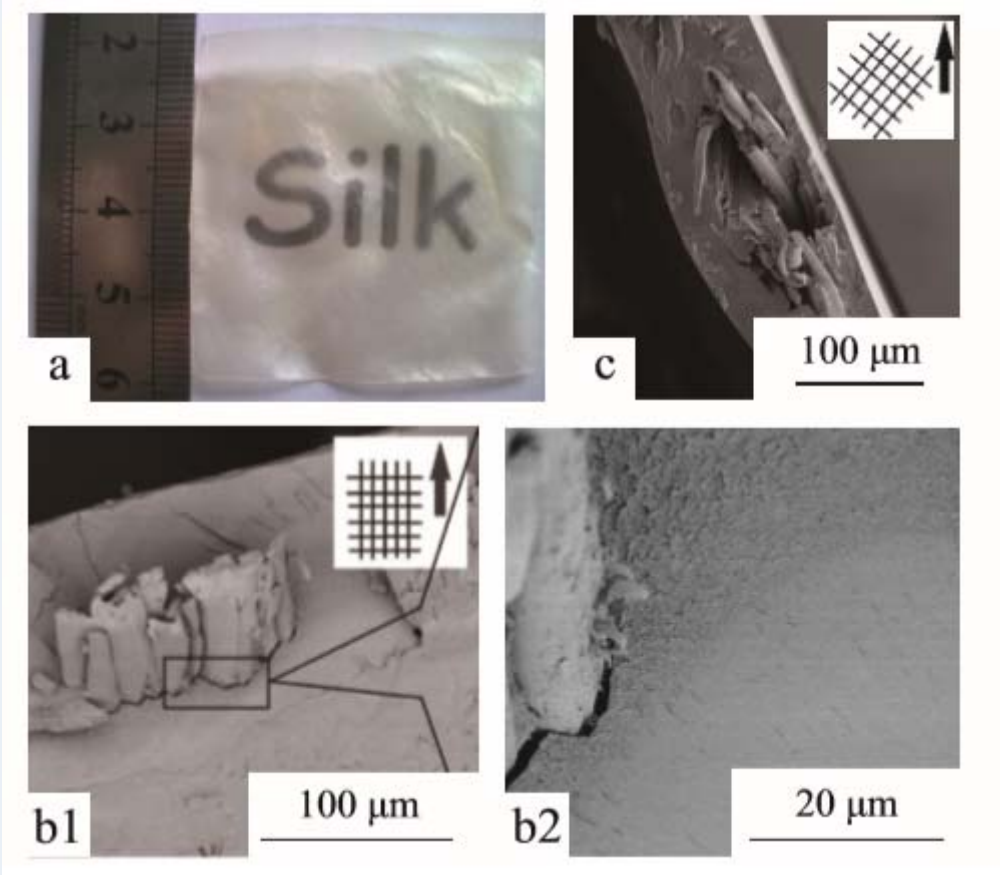

Fig. 1 Photograph of ST/RSF composite (a), SEM images of the Composite-0° (b1, b2) and Composite-45° (c) for the fracture surface after tensile test. In the inserted schemes the arrow points out the stretching direction and crossed grid represents silk textile.

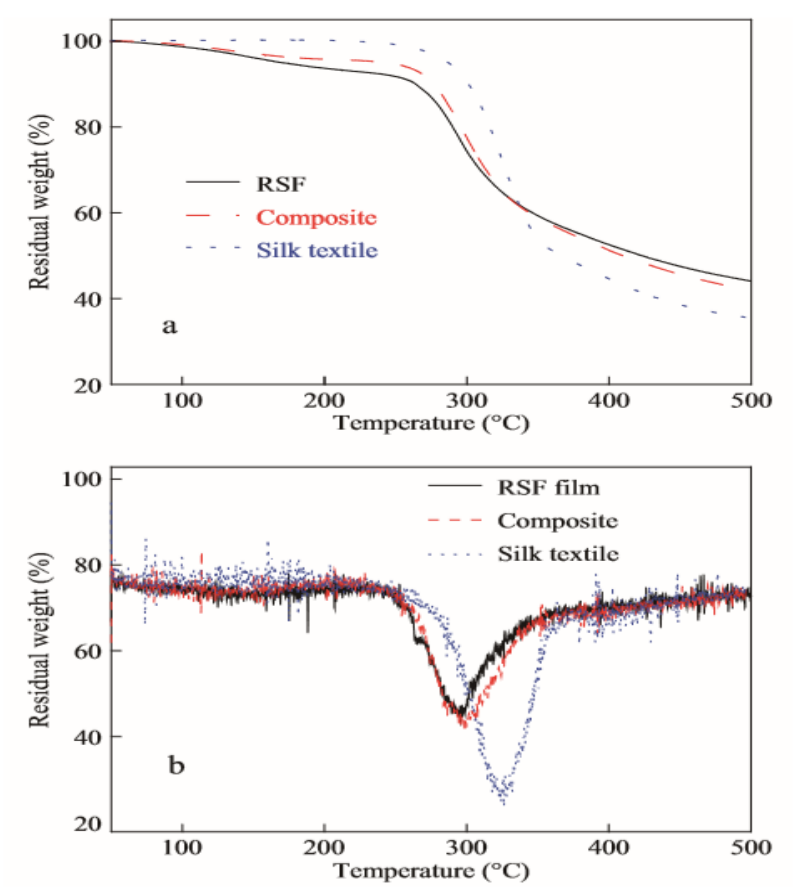

Fig. 2 The TGA (a) and DTG (b) curves of RSF film, silk textile and composite

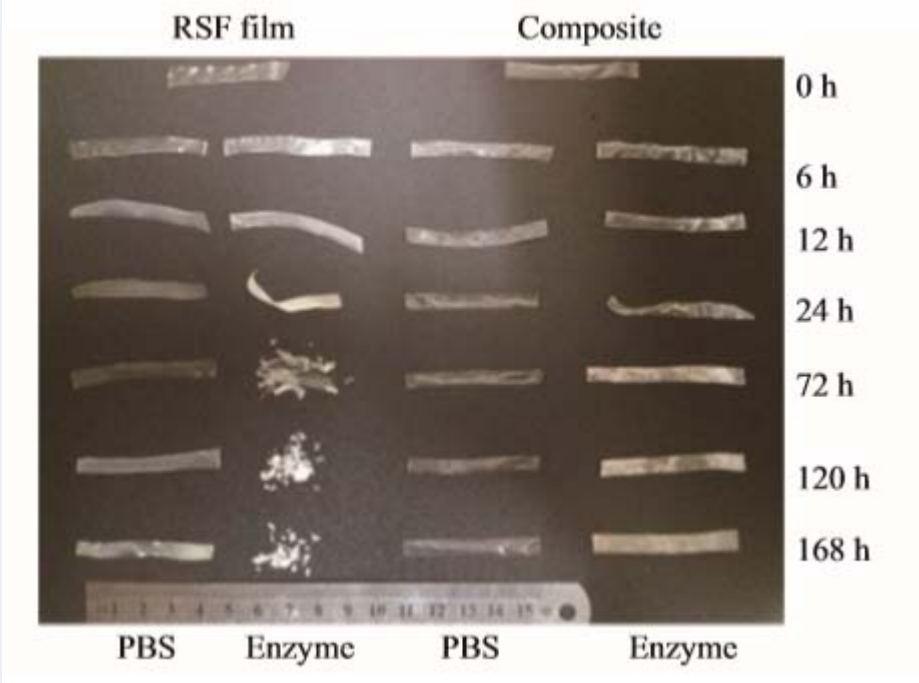

Fig. 3 Change of shapes of materials during a degradation period of 168 h

✓ Engineering of Fluorescent Emission of Silk Fibroin Composite Materials by Material Assembly [5]

- 복합 소재의 기능화의 기능은 designated materials에 의해 분자적으로 인식되고 수용되는 장점이 있음.
- 실크 섬유 및 필름을 기능화하기 위하여 two-photon fluorescence (TPF) organic molecules와 CdTe quantum dots (QDs)을 이용함.
- 2, 7-bis[2-(4-nitrophenyl) ethenyl]-9,9-dibutylfluorene (NM)와 같은 TPF 유기분자는 고체 형태로 응집되면서 분자 적층때문에 TPF 방출 quenching을 나타냄.
-
- 어닐링 된 형광 분자의 -NO2와 실크 섬유소 분자의 -NH 기 간의 특이적인 인식은 응집 된 분자를 분리시키고 이것은 실크 섬유의 TPF 양자 수율을 현저하게 증가시킴.
- 기능화 된 실크 재료의 형광 특성은 실온에서 긴 안정성을 보임.
- 기능성 재료가 생체 적합성 실크안에 잘 분산됐기 때문에 TPF-silk scaffold에서 실시간으로 3D 고해상도 이미징이 가능함.

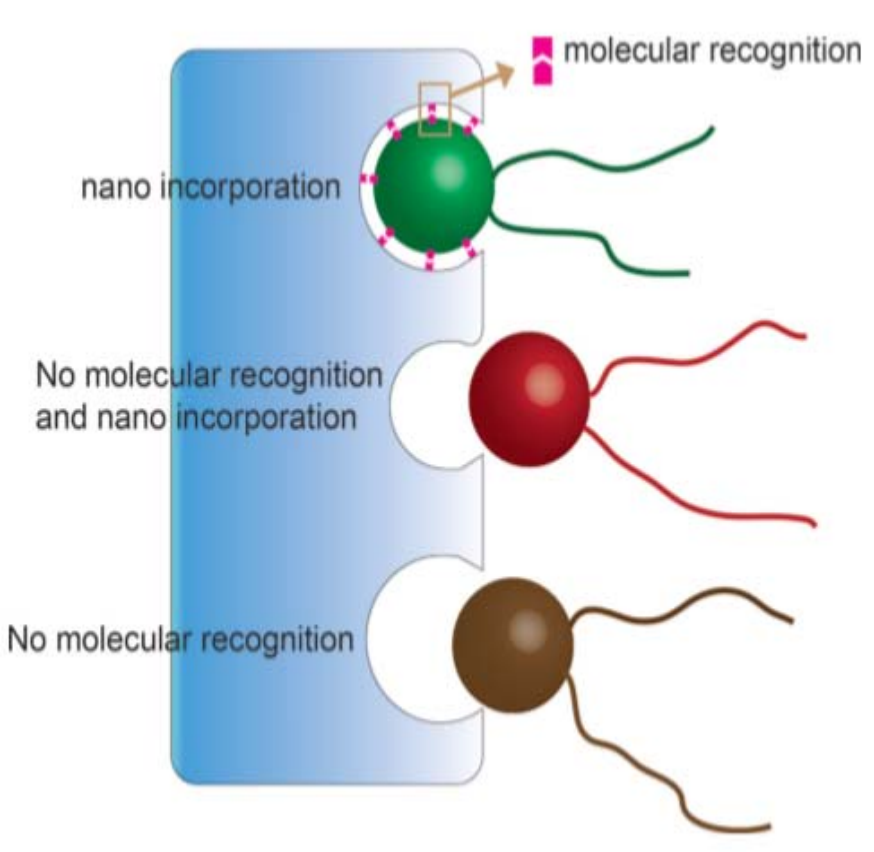

Figure 1. Scheme to illustrate "device materials": functional nanoparticles/molecules are incorporated into the "substrate" materials. Two key technical elements in the materials assembly are molecular recognition and nano-incorporation.

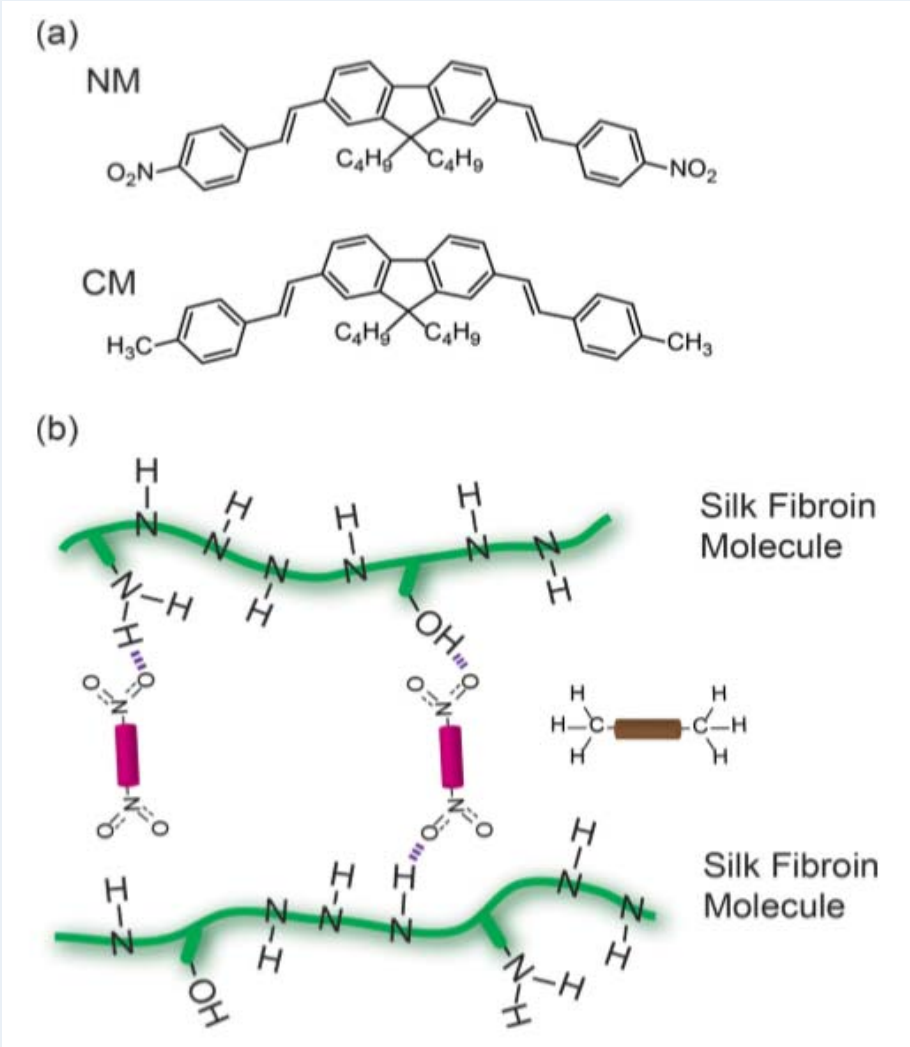

Figure 2. a) The chromophore structures of NM and CM . b) The proposed model for the molecular recognition between the NM molecules and the silk fi broin in terms of hydrogen bonds, molecular recognition between the CM molecules and the silk fi broin is not possible.

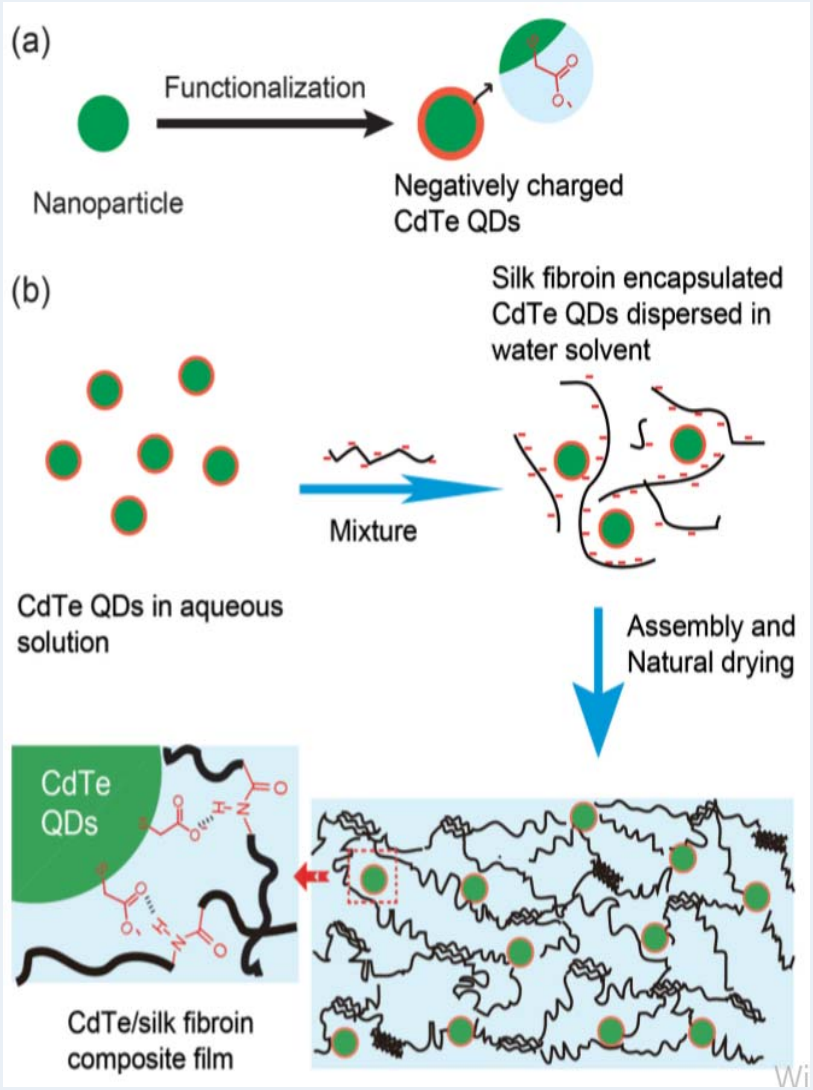

Figure 4. Illustration of the fabrication process and the structural model of the TPF CdTe QDs/silk fibroin nanocomposite fi lm. Evaporation-induced enrichment of the silk fibroin leads to agglutination and fusion of the protein (with the adsorbed CdTe QDs), and promotes cooperative assembly of silk fibroin and CdTe QDs by hydrogen bonds.

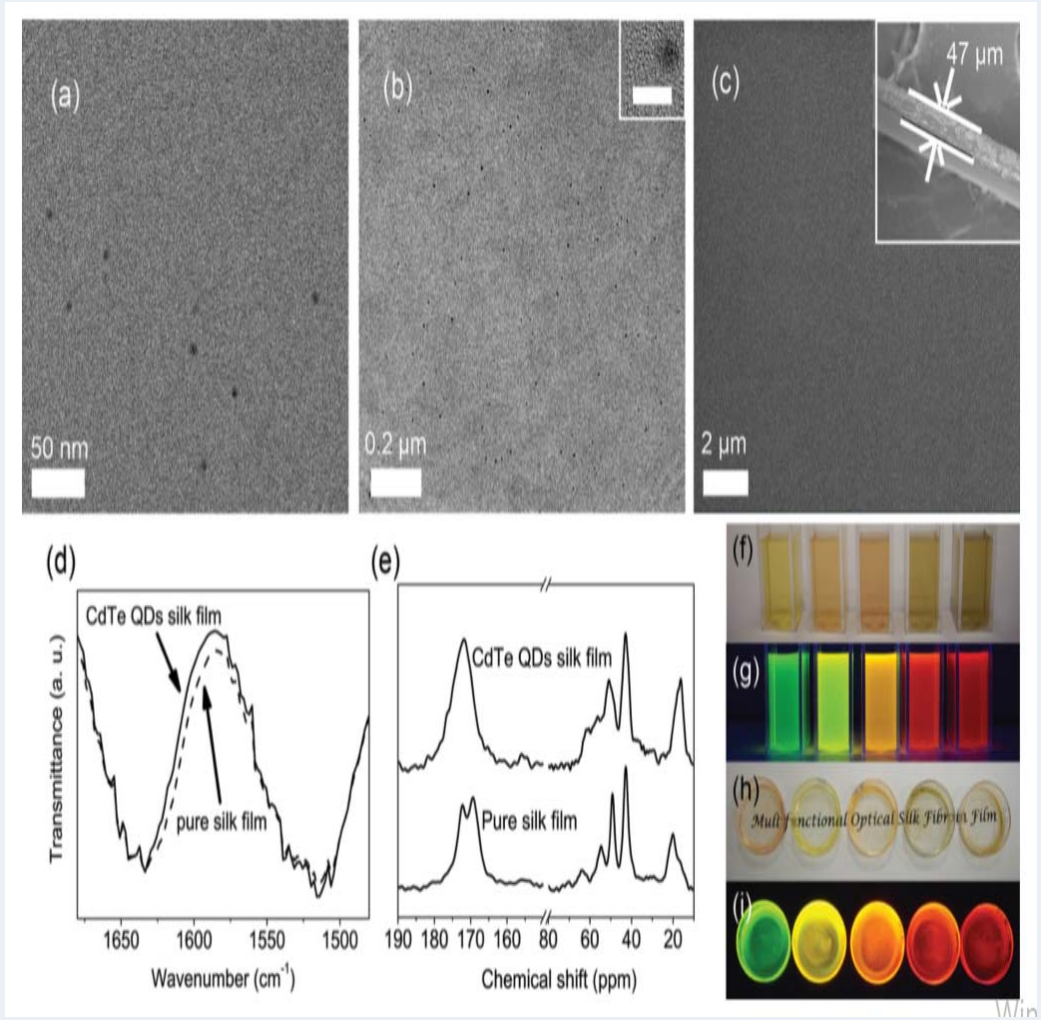

Figure 5. (a, b) High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images obtained from (a) Q4 and (b) ultrathin sections (50–70 nm) of the transparent sample of QF4. Inset: Magnified image of the QDs. Scale bar corresponds to 10 nm. c) Field-emission scanning electron microscopy (FSEM) images of QF4. Inset: cross-sectional image of QF4. (d) FTIR spectra of pure silk fibroin films and QF4 composite films. (e) 13 C CP/MAS NMR spectra of silk fibroin fibers from pure silk fibroin films and QF4 composite films. (f, g) Photographs of Q1 – Q5 (f) under ambient light and under UV light (g). (h, i) Photographs of QF1 – QF5 under ambient light (h) and under UV light (i).

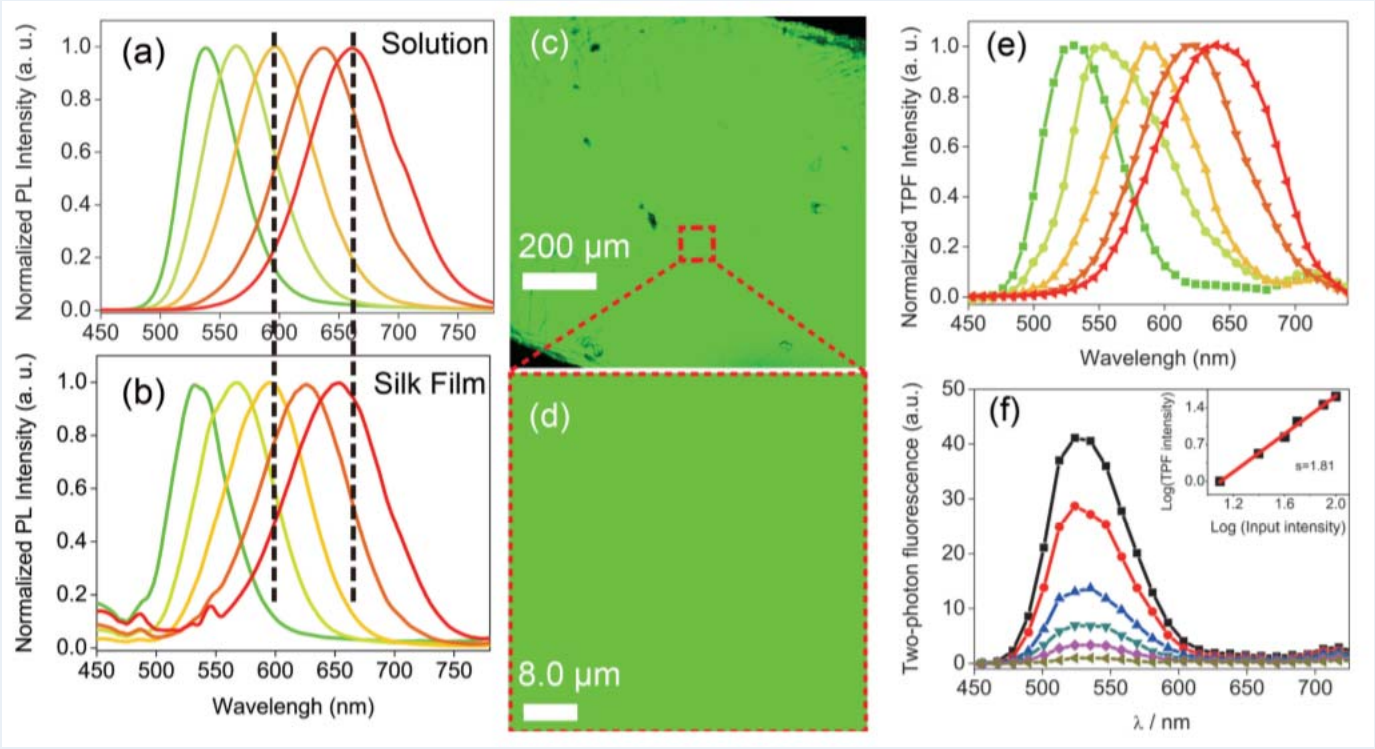

Figure 6. (a,b) Normalized photoluminescence spectra of Q1 – Q5 (a) and QF1 – QF5 (b). (c) TPF microscopic image of QF1 and d) its magnified image. e) Normalized TPF spectra of QF1 – QF5. (f) TPF spectra of QF1 at different excitation intensities. The insets show the log–log plots of the detected TPF intensity versus the excitation intensity.

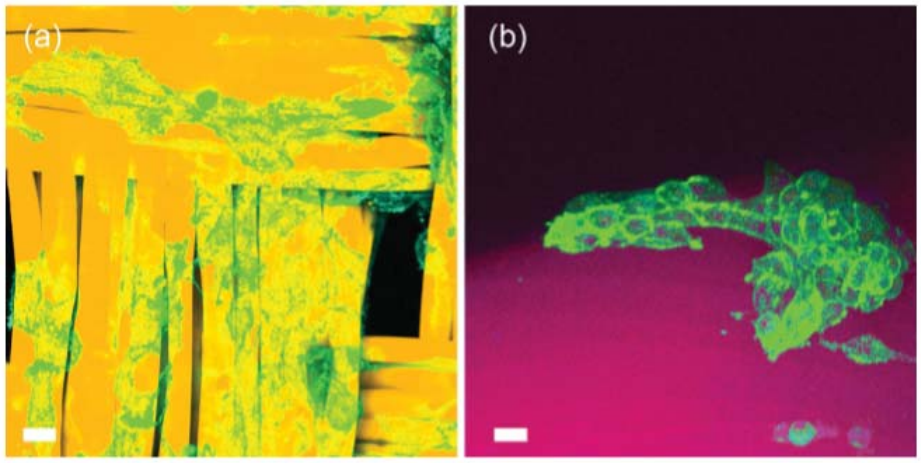

Figure 7. A TPF microscope image showing a three-dimensional view of (a) the NM silk scaffold, (b) the QF5 silk fi lm scaffold and 3T3 fibroblast cells stained with Alexa Fluor® 488 phalloidin after culturing for ten days. Scale bar: 15 μm.

✓ **Regenerated silk matrix composite materials reinforced by silk fibres: Relationship between processing and mechanical properties [6]**

- 실크는 뛰어난 기계적 성질을 지닌 생체 적합 물질로 실크를 매트릭스로 사용하거나 보강하기 위한 다양한 복합 재료가 많은 생물학적 응용에 적용되고 있음.
- 그러나, 재생 실크의 기계적 성질인 강도가 30-50 Mpa로 비교적 약하여 이 연구에서는 천연 실크 섬유의 최고 극한 강도 (최대 1GPa)와 재생 실크의 화학적 특성을 결합한 복합 물질을 개발함.
- 재생 실크의 기계적 거동은 증발 온도와 용액 여과에 따라 달라짐을 확인함.
- Silk fiber나 silk matrix로의 응용성이 최적화 되도록 강도(strength)> 100MPa, 영계수(Young's modulus) ≥2.5GPa의 기계적 성질의 생체 적합성 복합재료 (biocompatible composite)를 만들어 보고함.

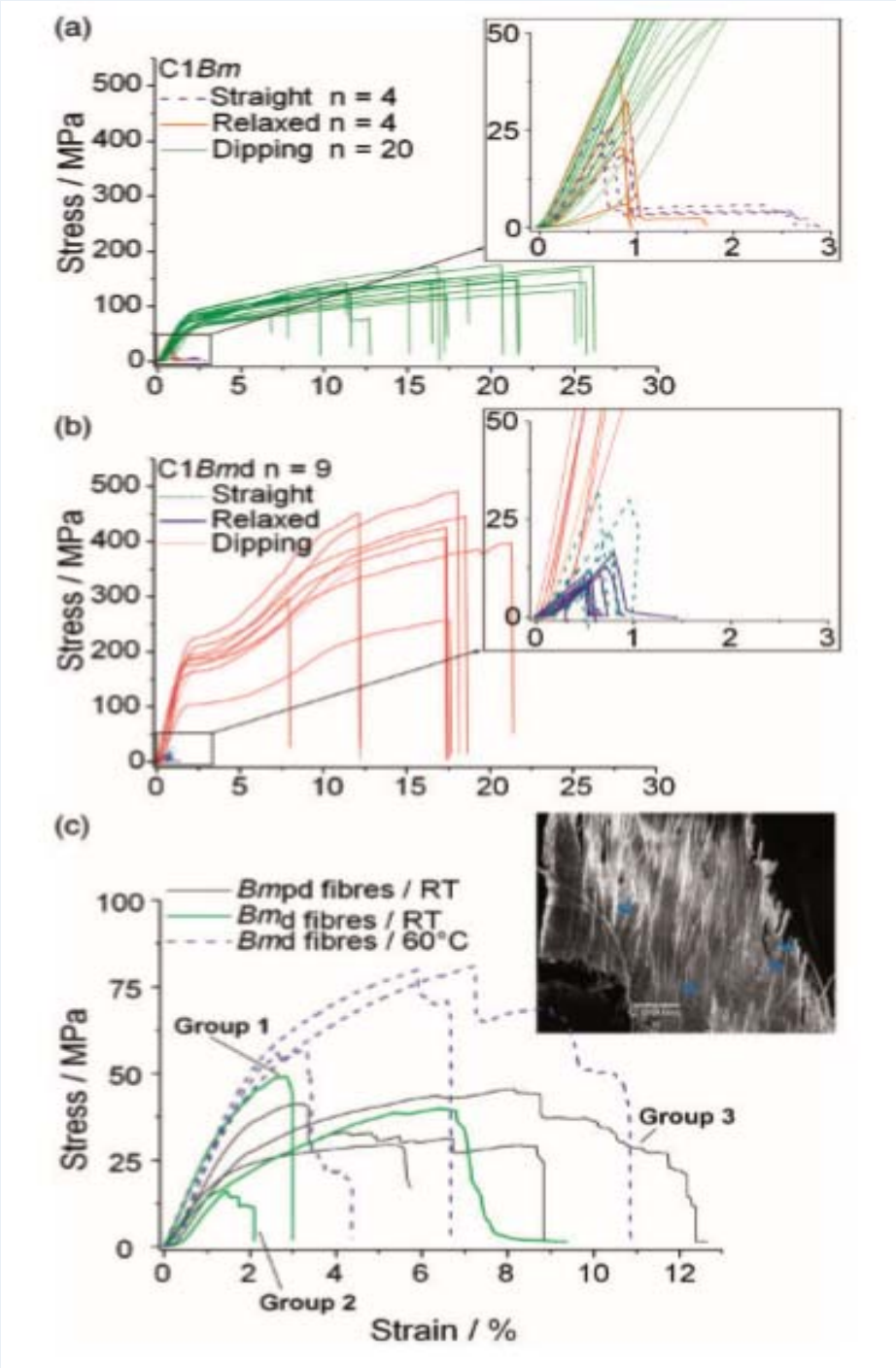

Figure 2. Influence of the manufacture method and the type of fibre inserted on the tensile curves of composite materials – (a) C1Bm: mono-reinforced composite material with natural fibre; (b) C1Bmd: mono-reinforced composite material with degummed fibre – insert: zoomed view of the curves obtained for straight and relaxed fibres; n: number of tests – (c) Multireinforced composite materials – insert: SEM image (accelerating voltage of 5kV under 105Torr) showing cracks in the matrix near the breaking zone (see blue arrows) for composite material 5

Table 3. Mechanical properties of mono-reinforced composite materials.

Mono-reinforced composites		Straight		Relaxed		Dipping	
		C1*Bm*	C1*Bmd*	C1*Bm*	C1*Bmd*	C1*Bm*	C1*Bmd*
n		4	9	4	9	20	9
Young's modulus (GPa)	a	3.8	3	4.1	2.1	4.8	12.9
	k	2.7	1.8	1.04	7.6	–	–
	σ	1.5	1.8	4	0.3	0.4	1.1
Strength (MPa)	a	24.4	17.9	22.2	10.3	131	384
	k	5	1.7	0.94	3.2	–	–
	σ	5.6	10.9	35.8	3.5	21	36
Ultimate strain (%)	a	0.78	0.79	0.87	0.59	17.6	15.8
	k	4.2	2.1	12.8	2.5	–	–
	σ	0.2	0.4	0.08	0.25	3.1	2

n: number of tests; a: average; k: Weibull's parameter; σ: standard deviation.

Table 4. Multi-reinforced composite materials manufacturing settings and mechanical properties.

Multi-reinforced composite materials (C∞)		1	2	3	4	5	6	7
Bombyx mori fibres		*Bmpd*	*Bmpd*	*Bmd*	*Bmd*	*Bmd*	*Bmd*	*Bmd*
Porosity (%)		70 ± 6	45 ± 13	40 ± 15	20 ± 16	40 ± 23	50 ± 13	40 ± 17
Evaporating temperature (°C)		RT	RT	RT	RT	60	60	60
Number of tests		3	6	6	7	6	8	6
Young's modulus (GPa)	a	3	2.5	2.4	1.9	1.9	3.1	3.3
	k	2.5	1.8	3.2	5.2	5.5	4.7	4.2
	Σ	1.3	1.4	0.8	0.4	0.4	0.75	0.9
Strength (MPa)	a	89	35	34.9	37.5	25.8	72.9	74
	k	1.4	2.7	2.2	4.2	2.2	3.5	2.1
	Σ	66	13.9	16.6	10.2	12.4	23.2	37
Ultimate strain (%)	a	13.4	4.8	2.9	9.2	4.7	7.7	7.1
	k	2	3.8	2.1	2.1	1.4	3.4	1.8
	Σ	7.1	1.4	1.4	4.6	3.3	2.5	4.1

RT: room temperature; a: average; k: Weibull's parameter; σ: standard deviation.

3. 결론

- ✓ 복합 재료로 사용되는 천연섬유 중 동물성 섬유는 식물성 천연 섬유에 비해 생산량이 적어 섬유 수급에 어려움이 있고 가격 경쟁력도 떨어지므로 산업용으로 사용하기 위한 단점을 보완해야 함.[2]

- ✓ 국내 기술 동향은 천연 섬유를 이용한 바이오 복합 재료에 대한 활발한 연구를 통해 요소 기술을 축적하고 있으나, 선진국 수준에 비해서는 산업기반이 매우 취약함.[2]

- ✓ 실크 피브로인과 같은 천연 섬유는 산업 기술의 발전, 친환경에 대한 인식의 변화, 환경 규제 그리고 다양한 바이오 복합 재료의 개발 필요성이 중요시 되면서 새로운 소재 개발에 적용되고 있음.[2]

4. 참고 문헌

1. 조동환, 천연섬유강화 플라스틱 - 바이오복합재료(上), 화학소재정보은행(www.matcenter.org)/산업뉴스, 2017

2. 실크 단백질을 기반으로 한 복합재료, ReSEAT 분석리스

3. H. Venkatesan, J. Hu and J. Chen, Bioinspired Fabrication of Polyurethane/Regenerated Silk Fibroin Composite Fibres with Tubuliform Silk-Like Flat Stress–Strain Behaviour, *Polymers* ,**10**, 1(2018)

4. Y. Duan, X. Chen and Z.-Z. Shao, The Silk Textile Embedded in Silk Fibroin Composite: Preparation and Properties, *Chinese J. Polym. Sci.,* **36**, 1043(2018)

5. N. Lin, Z. Meng, G. W. Toh, Y. Zhen, Y. Diao, H. Xu and X. Y. Liu, Engineering of Fluorescent Emission of Silk Fibroin Composite Materials by Material Assembly, small, **11**, 1205(2015)

6. M. Wojcieszak, A. Percot and P. Colomban, Regenerated silk matrix composite materials reinforced by silk fibres: Relationship between processing and mechanical properties, *Journal of Composite Materials,* **52**, 23019(2017)