(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0043524
(43) 공개일자 2022년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01B 7/02 (2006.01) *D01C 3/02* (2006.01)
D01F 4/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01B 7/02 (2013.01)
D01C 3/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0127025
(22) 출원일자 2020년09월29일
심사청구일자 2020년09월29일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
홍진기
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교
최우진
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교
(74) 대리인
특허법인 플러스

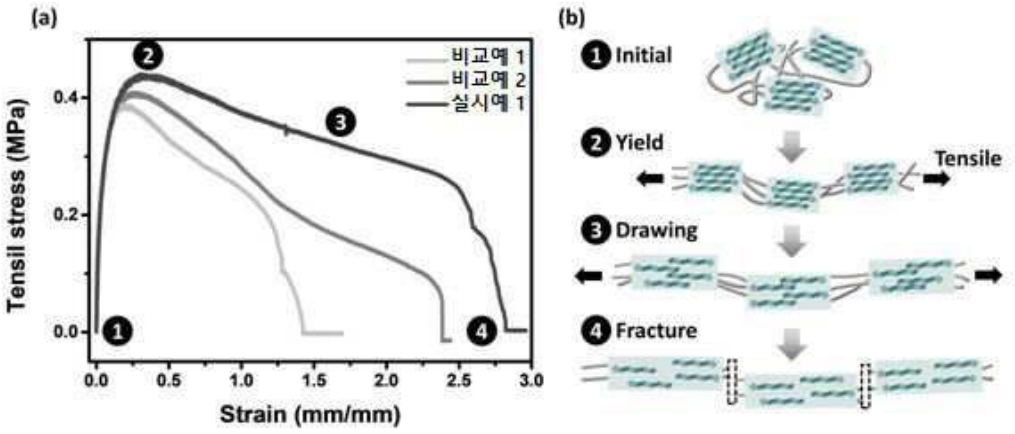
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **다당류 유래 2차원 탄소체를 포함하는 실크 피브로인 복합 소재 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 실크 피브로인, 다당류 유래 2차원 탄소체 및 코스코트로픽 염을 포함하는 실크 피브로인 복합 소재, 이의 제조방법 및 이를 활용한 기능성 섬유에 관한 것으로서, 연성 및 인성이 동시에 우수한 획기적인 소재를 제공하며, 단백질 구조의 전이를 통해 비가역적인 물성 개선의 효과를 구현한다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
D01F 4/02 (2013.01)
D10B 2211/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711109169
과제번호 2017R1E1A1A01074343
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 전략공모
연구과제명 (통합Ezbaro)피부세포의 노화억제를 위한 산화질소 나노전달체 개발에 관한 연구(4/6)(2017.11.1~2022.10.31)
기 여 율 1/1
과제수행기관명 연세대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

실크 피브로인, 다당류 유래 2차원 탄소체 및 코스모트로픽 염(kosmotropic salt)을 포함하는 실크 피브로인 복합 소재.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 셀룰로오스, 키틴 또는 키토산 유래의 탄화물인, 실크 피브로인 복합 소재.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 다당류 유래 2차원 탄소체의 장축 길이는 3 내지 20 nm인, 실크 피브로인 복합 소재.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 다당류 유래 2차원 탄소체의 Raman 분광법에 의한 I_{Dband} / I_{Gband} 의 값이 0.8 내지 1.3인, 실크 피브로인 복합 소재.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 질소 도핑된 것인, 실크 피브로인 복합 소재.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 코스모트로픽 염은 알칼리금속 이온 또는 알칼리토금속 이온과 설페이트(SO_4^{2-}), 포스페이트 (HPO_4^{2-}), 아세테이트(CH_3COO^-), 히드록사이드(OH^-), 클로라이드(Cl^-), 브로마이드(Br^-) 및 포르메이트 ($HCOO^-$)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합인, 실크 피브로인 복합 소재.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 다당류 유래 2차원 탄소체 및 실크 피브로인은 1:5 내지 1:20의 중량비로 포함되는 것인, 실크 피브로인 복합 소재.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 복합 소재의 ASTM D882 기준에 따라 측정된 최대 인장 변형률은 250% 이상인, 실크 피브로인 복합 소재.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 복합 소재의 ASTM D882 기준에 따라 측정된 인성(toughness)은 5 내지 10 MJ/m^3인, 실크 피브로인 복합 소

재.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 복합 소재의 Raman 분광법을 통해 계산된 I_{850}/I_{830} 값이 2.5 이하인, 실크 피브로인 복합 소재.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 복합 소재의 ASTM D882 기준에 따라 측정된 탄성 영역은 27 내지 35%인, 실크 피브로인 복합 소재.

청구항 12

다당류 유래 2차원 탄소체를 제조하는 단계;

산성 용매에 코스모트로픽 염 및 상기 다당류 유래 2차원 탄소체를 첨가하여 제1용액을 얻는 단계;

상기 제1용액에 실크 피브로인 단백질을 첨가하고 가온하여 용해시켜 제2용액을 얻는 단계;

상기 제2용액을 상온에서 건조시키는 단계; 및

상기 건조된 제2용액을 가온하여 추가 건조시키는 단계;를 포함하는 실크 피브로인 복합 소재 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 산성 용매 기준으로 0.5 %(w/v) 내지 5 %(w/v)로 포함되는 것인, 실크 피브로인 복합 소재 제조방법.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 다당류 유래 2차원 탄소체 및 실크 피브로인은 1:5 내지 1:20의 중량비로 포함되는 것인, 실크 피브로인 복합 소재 제조방법.

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 다당류 유래 2차원 탄소체 및 코스모트로픽 염은 1:2 내지 1:10의 중량비로 포함되는 것인, 실크 피브로인 복합 소재 제조방법.

청구항 16

제 12항에 있어서,

상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 다당류 고분자를 수열 반응 및 열적 환원을 통해 탄화하는 단계를 포함하여 제조되는 것인, 실크 피브로인 복합 소재 제조방법.

청구항 17

제 1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 실크 피브로인 복합 소재를 포함하는 기능성 섬유.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다당류 유래 2차원 탄소체를 포함하는 실크 피브로인 복합 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 실크는 셀룰로오즈 다음으로 풍부한 천연 소재이다. 일반적으로 실크는 누에고치에서 풀어낸 섬유상 단백질을 말하는 것이었으나, 그 이외에도 참나무잎을 먹는 작잠 등 야잠 고치에서 얻는 야잠사, 거미가 분비하는 거미줄 단백질인 거미 실크, 해조류가 바위에 고착할 때 분비하는 해조실크 등도 넓은 의미에서 실크로 불리고 있다. 그러나 높은 생산성을 고려할 때 누에고치(Bombyx mori)에서 추출하는 것이 보편적이다.

[0003] 누에고치실에서 풀어낸 고치실(繭絲)은 크게 실크 세리신(silk sericin)과 실크 피브로인(silk fibrion)이라는 두 가지 단백질로 구성되어 있다. 구체적으로 75% 내외의 피브로인 단백질과 25% 내외의 세리신 단백질 및 3% 내외의 무기질 및 탄수화물을 포함하는데, 실크의 실용성을 확대하기 위하여 알칼리나 비누, 효소, 표백제 등으로 불순물 및 세리신을 제거하는 정련(degumming) 과정을 거쳐 순수 피브로인 단백질을 분리해 낸다.

[0004] 실크 피브로인 소재는 우수한 인성(toughness)을 가지고 있어 다양한 소재 산업에서 활용되고 있다. 특히 β-sheet stacking으로 이루어진 중쇄(heavy chain) 구조가 실크 피브로인 소재의 높은 인성에 기여한다. 하지만 강한 β-sheet stacking은 실크 피브로인의 기능성 섬유(technical textile)로의 가능성을 제한하기도 하는데, 중쇄 함량이 증가할수록 인성은 증가하는 반면, 경쇄(light chain) 함량이 상대적으로 줄어들게 되어 연성(stretchability)은 감소하기 때문이다.

[0005] 낮은 연성은 건조 상태에서 시간의 경과에 따라 소재가 딱딱해지고 부서지기 쉽게 되는 경향을 나타내므로 기능성 섬유 소재로서 실크 피브로인을 활용하기 위해서는 인성 뿐만 아니라 연성까지 모두 우수하게 발현되도록 기계적 성질의 개선이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 기술적 과제를 해결하기 위하여, 실크 피브로인 소재의 연성을 개선하면서도 실크 피브로인의 장점인 우수한 인성을 극대화한 실크 피브로인 복합 소재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명은 기존의 유기물 처리를 통한 가역적인 기계적 물성 조절과 대비하여, 단백질 구조 전이를 통해 기계적 물성을 반영구적으로 제어할 수 있는 실크 피브로인 복합 소재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 실크의 팽창을 수반하지 않으면서 동시에 정밀한 기계적 물성 제어가 가능한 실크 피브로인 복합 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 현저히 개선된 인성 및 연성을 이용한 기능성 섬유를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상술한 목적 달성을 위하여, 실크 피브로인, 다당류 유래 2차원 탄소체 및 코스모트로픽 염(kosmotropic salt)을 포함하는 실크 피브로인 복합 소재를 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 셀룰로오스, 키틴 또는 키토산 유래의 탄화물일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체의 장축 길이는 3 내지 20 nm일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체의 Raman 분광법에 의한 I_{Dband} / I_{Gband} 의 값이 0.8 내지 1.3일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 질소 도핑된 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코스모트로픽 염은 알칼리금속 이온 또는 알칼리토금속 이온과 설페이트(SO_4^{2-}), 포스페이트 (HPO_4^{2-}), 아세테이트(CH_3COO^-), 히드록사이드(OH^-), 클로라이드(Cl^-), 브로마이드(Br^-) 및 포르메이트 ($HCOO^-$)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체 및 실크 피브로인은 1:5 내지 1:20의 중량비로 포함될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 소재의 ASTM D882 기준에 따라 측정된 최대 인장 변형률은 250% 이상일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 소재의 ASTM D882 기준에 따라 측정된 인성(toughness)은 5 내지 10 MJ/m^3일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 소재의 Raman 분광법을 통해 계산된 I_{850}/I_{830} 값이 2.5 이하일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 소재의 ASTM D882 기준에 따라 측정된 탄성 영역은 27 내지 35%일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 다당류 유래 2차원 탄소체를 제조하는 단계; 산성 용매에 코스모트로픽 염 및 상기 다당류 유래 2차원 탄소체를 첨가하여 제1용액을 얻는 단계; 상기 제1용액에 실크 피브로인 단백질을 첨가하고 가온하여 용해시켜 제2용액을 얻는 단계; 상기 제2용액을 상온에서 건조시키는 단계; 및 상기 건조된 제2용액을 가온하여 추가 건조시키는 단계;를 포함하는 실크 피브로인 복합 소재 제조방법을 제공한다.

[0022] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 산성 용매 기준으로 0.5 %(w/v) 내지 5 %(w/v)로 포함될 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체 및 실크 피브로인은 1:5 내지 1:20의 중량비로 포함될 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체 및 코스모트로픽 염은 1:2 내지 1:10의 중량비로 포함될 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 다당류 고분자를 수열 합성 및 열 환원을 통해 탄화하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명은 상술한 실크 피브로인 복합 소재의 기술적 특징을 포함하는 기능성 섬유를 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 실크 피브로인 복합 소재는 다당류 유래 2차원 탄소체를 이용하여 실크 기반 소재의 기계적 물성을 획기적으로 개선하였으며, 구체적으로 인성과 연성이 동시에 우수한 소재를 제공한다.

[0028] 본 발명에 따른 실크 피브로인 복합 소재는 실크 피브로인의 핵심적 아미노산의 주변 환경을 제어하여 기계적 물성을 조절함에 따라 비가역적으로 우수한 연성 및 인성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 다당류 유래 2차원 탄소체가 다당류 고분자로부터 탄화되어 제조되는 과정을 나타낸 모식도이다.

도 2는 다당류 유래 2차원 탄소체로의 탄화 과정이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있는 그래프로서, (a)는 Raman 분광법, (b)는 X선 광전자 분광법으로 검증한 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 실크 피브로인 복합 소재 중쇄 구조의 규칙성을 분석한 것으로서, (a)는 Raman 분광법을 이용하여 아마이드 III결합 피크를 통한 분석 그래프이며, (b)는 다당류 유래 2차원 탄소체의 함유에 따른 중쇄 구조의 규칙성 개념도 및 (c)는 규칙적 중쇄(ordered heavy chain)의 비율을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1. 비교예 1 및 비교예 2에 따른 실크 피브로인 복합 소재의 티로신 주변 환경의 변화를 분석한 것으로서, (a)는 Raman 분광법을 통한 티로신 페놀 작용기의 이동성을 확인한 그래프이며, (b)는 다당류 유래 2차원 탄소체 처리시 티로신의 주변 환경의 변화(Buried->Exposed)를 나타낸 개념도를 나타낸 것이고, (c)는 Raman 분광법에 의해 분석한 I_{850}/I_{830}의 값을 그래프로 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 실크 피브로인 복합 소재의 인장 실험 결과를 나타낸 것으로서, (a)는 응력-변형도 선도를 나타낸 것이고, (b)는 응력-변형도 선도를 내부 구조 관점에서 본 해석도를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 본 발명에 따른 실크 피브로인 복합 소재, 이의 제조방법 및 실크 피브로인 복합 소재를 포함하는 기능성 섬유에 대하여 상세히 설명한다. 이때, 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 본 발명의 설명에서 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0031] 또한, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 효과 및 구성에 대한 설명은 생략한다. 이하 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미한다.

[0032] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제1, 제2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.

[0033] 또한 본 발명의 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도될 수 있다.

[0034] 이하 본 발명에 따른 실크 피브로인 복합 소재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 기능성 섬유에 대해 상세히 설명한다.

[0035] 본 발명은 실크 피브로인, 다당류 유래 2차원 탄소체 및 코스모트로픽 염(kosmotropic salt)을 포함하는 실크 피브로인 복합 소재를 제공한다.

[0036] 다당류 유래 2차원 탄소체를 이용하여 실크 피브로인 단백질의 소수성 아미노산을 소수성 환경에 놓이도록 하여 결정 구조의 규칙성을 증대시킬 수 있다. 구체적으로 상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 셀룰로오스, 키틴 또는 키토산 유래의 탄화물일 수 있다. 바람직한 일 구현예에 있어서, 다당류 유래 2차원 탄소체는 β-키틴의 수열반응 및 열적 환원 결과, β-키틴 내 존재하던 질소가 일부 도핑된 형태의 탄소체 구조일 수 있다. 이러한 질소 도핑된 2차원 탄소체는 그래파이트와 유사하게 기계적 물성이 뛰어나며, 우수한 전기적 성질을 발휘한다. 이때, 질소는 상기 탄소체에 대하여 0.5 내지 6.0 at%, 바람직하게는 1.0 내지 5.0 at%로 함유된 것일 수 있다.

[0037] 상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 장축 길이가 3 내지 20 nm 범위에 해당하는 것일 수 있다. 바람직하게는 4 내지 15 nm의 장축을 가질 수 있다. 일반적인 실크 피브로인 단백질의 β-시트의 크기는 7 nm × 5 nm로서, 상기 2차원 탄소체의 장축 길이는 β-sheet stacking에 영향을 줄 수 있을 범위인 것이 좋다. 구체적으로 예를 들면, 도 3(b)에 도시된 바와 같이, 2차원 탄소체는 β-시트의 사이에 존재할 수 있고, 소수성 상호작용에 따라 β-시트가 규칙적으로 정렬할 수 있도록 할 수 있다. 이는 β-시트의 정렬도를 높임에 따라 우수한 인성을 확보할 수 있는 이점을 제공한다.

[0038] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 있어서, 다당류 유래 2차원 탄소체는 Raman 분광법에 의한 I_{Dband} / I_{Gband} 의 값이 0.8 내지 1.3인 것일 수 있다. 바람직하게는 0.9 내지 1.2, 보다 바람직하게는 0.95 내지 1.15일 수 있다.

[0039] Raman 스펙트럼의 파수 1360±50 cm^{-1} 영역에 존재하는 피크를 D 밴드라고 하며, sp^3결합 피크로서 구조 결함을 함유하는 탄소에 해당한다. 또한 파수 1580±50 cm^{-1} 영역에 존재하는 피크를 G 밴드라고 하며, sp^2결합 피크로서 구조 결함이 없는 탄소 결정에 해당한다. 상기 D밴드 및 G 밴드의 피크 적분치를 각각 I_{Dband} 및 I_{Gband} 로 표시하는데, 상술한 범위의 값을 가지는 경우 이차원 탄소구조체의 특성을 가지는 것으로, 본 발명에 따른 다당류로부터 균일한 탄화가 진행된 것으로 판단할 수 있다. 상기 D 밴드 및 G 밴드의 피크는 다당류로부터 발견할 수 없는 피크에 해당하므로, 탄화 과정을 통하여 상이한 물질로 변화하였음을 확인할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체는 질소 도핑된 것일 수 있다. 상기 질소는 다당류로부터 유래된 것으로서, 질소 도핑된 2차원 탄소체는 기계적 물성에 더하여 복합 소재에 우수한 전기적 성질을 부여할 수 있다.

[0041] 코스모트로픽 염은 수계 환경에서 물 분자 안정화에 기여하며, 단백질 등의 거대분자에서 분자 내 상호작용의 안정화에도 기여하는 것으로 알려져 있다. 상기 코스모트로픽 염은 알칼리금속 이온 또는 알칼리토금속 이온과

설페이트(SO_4^{2-}), 포스페이트 (HPO_4^{2-}), 아세테이트(CH_3COO^-), 히드록사이드(OH^-), 클로라이드(Cl^-), 브로마이드(Br^-) 및 포르메이트 ($HCOO^-$)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합으로 이루어지는 것일 수 있다.

[0042] 바람직하게는 염화칼슘, 브롬화리튬, 염화칼륨, 염화나트륨 및 아세트산나트륨에서 선택되는 어느 하나 이상 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다당류 유래 2차원 탄소체 및 실크 피브로인은 1:5 내지 1:20의 중량비로 포함될 수 있다. 바람직하게는 1:7 내지 1:15, 보다 바람직하게는 1:9 내지 1:12의 중량비로 포함되는 것이 좋다.

[0044] 실크 피브로인 단백질은 비정형구조의 매트릭스에 결정구조가 첨가되어 있는 형태로서, 상기 결정구조는 β-시트(β-sheet)가 수소 결합에 의해 층상 형태로 쌓여 형성된다. 누에고치에서 추출한 실크 피브로인의 대표적인 염기서열은 GAGAGS가 약 53%, GAGAGY가 약 18%를 차지한다. 이처럼 많은 부분을 글리신(glycine: G) 및 알라닌(alanine: A) 등의 소수성 아미노산이 차지하며, 티로신(tyrosine: Y) 등의 친수성 아미노산은 상기 결정구조에 불규칙적으로 함유된다.

[0045] Raman 스펙트럼에서 830 cm^{-1}와 850 cm^{-1}는 티로신의 페놀 진동 피크에 해당하는 값으로서, 티로신이 실크 피브로인 단백질 내 2차 구조인 β-시트 내부에 존재하는 경우 주변 환경과 약하게 상호작용함에 따라 이동성이 높고 850 cm^{-1} 피크가 강하게 나타난다. 반대로 티로신의 페놀 작용기가 주변 환경과 견고하게 상호작용하는 경우 이동성이 적고 830 cm^{-1} 피크가 강하게 나타난다. 이러한 관찰 결과에 따라 Raman 분광법을 통해 계산된 I_{850}/I_{830} 값이 2.5 이상인 경우 티로신이 β-시트 결정구조 내부에 존재하는 것으로, 2.5 이하이면 표면에 노출된 것으로 판단할 수 있다(*Biopolymers*, 2004, 75, 314-324).

[0046] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 있어서, 상기 복합 소재의 Raman 분광법을 통해 계산된 I_{850}/I_{830} 값은 2.5 이하일 수 있다. 즉, β-시트 내 티로신이 중쇄 표면에 노출된 것으로 바람직하게는 1.25 내지 2.5의 값을 가질 수 있다. 구체적으로 티로신의 주변 환경에 따른 수소 결합에의 관여도를 살펴보면, 티로신이 α-헬릭스 또는 랜덤 코일과 같은 비정형 매트릭스에 분포하는 경우 수소 결합에의 관여도가 상당히 높은 수준이다. 예를 들면, 이때 I_{850}/I_{830} 값은 1.25 미만으로 나타날 수 있다. 티로신이 결정구조 표면에 분포하는 경우는 수소 결합에 일정 수준 이상 관여하는 것으로 볼 수 있고, 이때 I_{850}/I_{830} 값은 2.5 이하를 나타낸다. 구체적으로 1.25 이상 2.5 이하일 수 있다. 티로신이 결정구조 내부에 분포하면 수소 결합에 관여하기 어렵고, 높은 이동성에 따라 I_{850}/I_{830} 값은 2.5를 초과한 값으로 측정될 수 있다.

[0047] 본 발명에 의할 때, β-시트 내 티로신의 중쇄 표면으로의 노출은 다당류 유래 2차원 탄소체가 β-시트 사이에서의 소수성 상호작용에 따라 친수성인 티로신과 친화도가 떨어진다는 점으로부터 기인한다. 또한, 복합 소재 내 코스모트로픽 염은 티로신의 중쇄 표면으로의 노출에 보다 기여함으로써, 노출된 티로신은 경쇄와 수소 결합을 이룰 수 있고, 이를 통해 실크 피브로인 복합 소재는 현저히 향상된 연성을 제공할 수 있다.

[0048] 본 발명에 따른 실크 피브로인 복합 소재는 다당류 유래 2차원 탄소체를 이용하여 실크 피브로인 단백질의 핵심 아미노산의 주변 환경을 제어함에 따라 기계적 물성의 개선된 효과를 제공한다. 예를 들어, 본 발명에 따른 실크 피브로인 복합 소재는 ASTM D882 기준에 따라 측정된 최대 인장 변형률은 250% 이상일 수 있다. 바람직하게는 260% 이상, 보다 바람직하게는 270% 이상일 수 있다.

[0049] 도 5(a)를 통해 보다 상세히 설명하면, 본 발명에 따른 복합 소재의 경우 상당히 넓은 drawing 영역을 나타내는데, 여기서 drawing 영역은 ③ 영역으로서, 항복점(Yield point)과 파절 사이를 지칭하는 영역이다. drawing 영역은 중쇄의 sliding 및 경쇄의 stretching이 발생할 수 있다. 본 발명에 따른 복합 소재는 상기 경쇄 파절을 효과적으로 억제함에 따라 drawing 영역을 극대화함으로써, 우수한 연성을 나타낼 수 있다.

[0050] 즉, 다당류 유래 2차원 탄소체는 티로신을 중쇄 외부로 노출시키고 경쇄와 긴밀한 수소 결합 네트워크를 형성하도록 함으로써 중쇄 및 경쇄의 연결이 월등히 강해져 연성 및 인성이 동시에 증가하는 것이 가능하다. 재료역학적인 측면에서 재료의 연성 및 인성은 반비례적인 특성을 나타내는 것이 통상적임에 반해, 본 발명의 연성 및 인성의 동시 개선 효과는 신규하며, 기능성 섬유로의 다양한 활용에 유리할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 구현예에 따를 때, 상기 복합 소재의 ASTM D882 기준에 따라 측정된 인성(toughness)은 5 내지 10 MJ/m^3일 수 있다.

[0052] 또한 탄성 영역은 27 내지 35%일 수 있다. 바람직하게는 29% 이상, 보다 바람직하게는 30% 이상인 경우 신체의 변형률과 유사하여, 기능성 섬유 소재로 다양하게 활용될 수 있어 좋다.

[0053] 또한, 본 발명은 실크 피브로인, 다당류 유래 2차원 탄소체 및 코스모트로픽염을 포함하는 실크 피브로인 복합 소재를 제조하는 방법을 제공한다. 구체적으로 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0054] 다당류 유래 2차원 탄소체를 제조하는 단계; 산성 용매에 코스모트로픽 염 및 상기 다당류 유래 2차원 탄소체를 첨가하여 제1용액을 얻는 단계; 상기 제1용액에 실크 피브로인 단백질을 첨가하고 가온하여 용해시켜 제2용액을 얻는 단계; 상기 제2용액을 상온에서 건조시키는 단계; 및 상기 건조된 제2용액을 가온하여 추가 건조시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 다당류 유래 2차원 탄소체는 탄소 비율이 90 at% 이상인 것일 수 있다. 구체적으로 다당류 유래 2차원 탄소체는 다당류 고분자를 수열 합성 및 열 환원을 통해 탄화하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 셀룰로오스, 키토산 또는 키틴과 같은 다당류 고분자는 용이하게 소수성화가 진행될 수 있고, 수열 반응 및 열 환원 단계를 거쳐 탄소 비율이 90 at% 이상인 2차원 탄소체를 얻을 수 있다. 다당류 유래 2차원 탄소체가 준비되면, 산성 용매에 코스코트로픽 염을 분산시키고, 준비된 다당류 유래의 2차원 탄소체를 혼합한다. 이들을 혼합한 후, 초음파 분해를 통해 균질한 제1용액을 얻는다. 제1용액에 정련된 실크 피브로인 단백질을 넣고 50 ℃ 이상으로 가온하여 용해시켜 제2용액을 얻는다. 제2용액을 기판에 캐스팅하여 상온에서 건조시킨다. 건조된 상기 결과물을 다시 50 ℃ 이상으로 가온하여 완전히 건조시킴으로써 실크 피브로인 복합 소재를 수득할 수 있다.

[0056] 실크 피브로인 내부는 결정 구조에 따라 실크 I과 실크 II로 구분할 수 있다. 실크 I 구조는 α-헬릭스 또는 랜덤 코일 형태의 비정형 구조가 우세한데 비정형 구조가 우세할수록 불안정하여 β-시트로 이루어지는 결정 구조인 실크 II로 자발적으로 변화한다. 실크 II 구조는 글리신 또는 알라닌 등의 소수성 아미노산 비율이 높은데, 이들은 작용기가 작고 소수성이며 동시에 수소 결합이 가능하여 층상 구조를 용이하게 형성한다. 본 발명에 따른 복합 소재는 상기 층상 구조를 더욱 견고히 하여 소재의 인성을 극대화하고, 내부 친수성 아미노산의 주변 환경을 변화시킴에 따라 소재의 연성을 증대시킬 수 있다. 구체적으로 소수성 상호작용을 더한 다당류 유래 2차원 탄소체와의 반발력 및 코스모트로픽 염의 작용에 따라 친수성 아미노산은 중쇄 외부로 노출되고, 노출된 친수성 아미노산이 경쇄와 수소 결합을 형성하여 연성을 향상시키는 결과를 낳는 것이다.

[0057] 본 발명이 목적하는 효과를 구현하기 위하여 상기 다당류 유래 2차원 탄소체 및 실크 피브로인은 1:5 내지 1:20의 중량비로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1:7 내지 1:15, 보다 바람직하게는 1:9 내지 1:12의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 다당류 유래 2차원 탄소체 및 코스모트로픽 염은 1:2 내지 1:10의 중량비로 포함될 수 있다. 바람직하게는 1:4 내지 1:8로 포함되는 것이 복합 소재의 연성 및 인성이 모두 우수하게 구현될 수 있어 좋다.

[0058] 상기 산성 용매는 탄소수 1 내지 7개를 포함하는 유기산일 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 뷰티르산(butyric acid), 젖산(Lactic acid), 푸마르산(fumaric acid), 말린산(Malic acid), 구연산(citric acid) 또는 이들의 혼합 용매일 수 있다. 다만, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0059] 이때, 다당류 유래 2차원 탄소체는 산성 용매 기준으로 0.5 %(w/v) 내지 5 %(w/v)로 포함되는 것이 연성 및 인성을 동시에 증가시킬 수 있는 최적화된 농도일 수 있다.

[0060] 본 발명은 상술한 실크 피브로인 복합 소재를 포함하는 기능성 섬유를 제공한다.

[0061] 여기서 기능성 섬유(technical textile)는 섬유 제품에 본래 필요한 기능이 아닌 관련된 부가 기능을 부여한 것으로서, 산업용 섬유, 특수 섬유, 고성능 섬유, 또는 엔지니어링 섬유로 이해될 수 있으며, 난연성, 도전성, 보온성, 항균성, 방취 효과, 방수, 방풍, 자외선 차단 등 특수한 기능을 가진 섬유를 의미할 수 있다. 본 발명에 따른 기능성 섬유는 우수한 연성 및 인성을 바탕으로 스포츠 및 레저 섬유, 메디컬 및 헬스케어 섬유, 환경 섬유, 또는 디지털 섬유에 이용될 수 있다.

[0062] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 실크 피브로인 복합소재 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것

은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0063] [제조예 1] 다당류 유래 2차원 탄소체 제조

[0064] β-키틴(β-chitin)을 20 ㎖ 증류수에 분산시키고, 200 ℃에서 6시간 동안 수열 합성을 진행하였다. 합성이 종료된 후, 9000 rpm으로 원심분리하여 불순물 및 미반응물을 제거하였다. 이후, -70 ℃에서 24시간 동안 완전히 얼리고, 48시간 동결건조하여 고운 파우더 형태를 입자를 수득하였다. 이를 10 ℃/min의 승온 속도로 가온하여 850 ℃ 전기로에서 2시간 동안 환원을 진행하였으며, 이를 통해 β-키틴 유래 탄소체(β-chitin derived carbon: CDC)를 제조하였다.

[0065] [실험예 1] 다당류 유래 2차원 탄소체의 확인

[0066] Raman 분광법을 이용하여 제조예 1을 통해 제조한 β-키틴 탄소체의 1200~2000 cm^{-1} 구간을 분석하였다. 도 2(a)에 도시된 바와 같이, 1369 cm^{-1}에서 D 밴드, 1573 cm^{-1}에서 G 밴드 피크를 얻을 수 있었다. β-키틴에서 나타나지 않는 D 밴드 및 G 밴드의 피크를 통해 β-키틴의 탄화가 성공적으로 진행되었음을 확인할 수 있다. 또한, I_{Dband}/I_{Gband}는 1.04로 계산되어 균일한 탄화가 이루어진 것을 추측할 수 있다.

[0067] X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)에 의한 다당류 유래 탄소체의 분석을 실시하였다. 도 2(b)에 도시된 바와 같이, β-키틴에서는 방향족 고리와 관련된 피크가 전혀 나타나지 않지만, CDC에서는 284.8 eV(방향족 고리), 531.1 eV(방향족 C=O), 401.1 eV(그래파이트 N)에서 나타나는 피크가 관찰되었고, 탄소 원소 비율이 59.8 at%에서 93.1 at%로 큰 폭 증가함을 확인하였는바, 이를 통해 성공적인 탄소체가 제조되었음을 알 수 있다.

[0068] [실시예 1]

[0069] 누에고치 5 g을 1 cm 크기로 자른 후, 2 ℓ 증류수에 4.24 g 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 용해시키고, 85 ℃로 가열한 알칼리성 비누 용액(0.02 M Na_2CO_3)에 담지하여 1시간 동안 정련(degumming)하였다. 이후, 증류수로 20분간 세척하는 과정을 2회 거친 후, 상온에서 건조시켜 정련된 실크 피브로인 3.7 g을 수득하였다(수율 75%). 이후, 폼산(formic acid) 10 ㎖에 염화칼슘($CaCl_2$) 0.6 g을 분산시킨 후, 제조예 1에서 제조한 CDC를 폼산 대비 1.0 %(w/v)가 되도록 혼합하여 분산액을 1시간 동안 초음파로 분해하여 균질한 용액을 얻었다. 상기 용액에 정련된 실크 피브로인을 1 g 첨가하고 60 ℃에서 2시간 동안 용해시켰다. 이를 적절한 크기의 기판에 캐스팅하여, 24시간 동안 상온에서 건조시킨 후, 다시 60 ℃에서 2시간 동안 추가 건조시켰다. 건조된 샘플을 기판으로부터 탈착시켜 실크 피브로인 복합 소재를 수득하였다.

[0070] [비교예 1]

[0071] 상기 실시예 1에서, CDC를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실크 피브로인 소재를 제조하였다.

[0072] [비교예 2]

[0073] 상시 실시예 1에서. CDC를 0.1 %(w/v)를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실크 피브로인 소재를 제조하였다.

[0074] [실험예 2] 실크 피브로인 복합 소재의 구조 변화 관찰

[0075] 2-1. β-시트의 정렬구조 분석

[0076] 중쇄 내부 풍부한 수소 결합 및 소수성 상호작용은 강한 외력에 의한 파절에 견디는 힘을 제공하므로 중쇄가 틀어짐 없이 규칙적으로 쌓인 형태로부터 높은 인성을 간접적으로 확인할 수 있다.

[0077] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 실크 피브로인 복합 소재에 대하여 Raman 분광법을 이용하여 중쇄 구조의 규칙성을 정량화 하였다. 도 3(a)에 도시된 바와 같이 아마이드 III 결합은 3가지의 유의미한 피크로 세분화될 수 있다. 1270 cm^{-1} 피크는 규칙적인 중쇄를 대표하며, 1230 cm^{-1} 및 1250 cm^{-1} 피크는 비규칙적인 중쇄를 대표한다. 도 3(b)는 CDC 함량이 증가하는 경우 β-sheet stacking이 규칙적으로 이루어져 정렬도가 높아지는 모습을 도식화하여 나타낸 것으로, 비교예 1의 경우 규칙적 중쇄 비율 0.118이지만, CDC 1%(w/v)가 함유된 실시예 1의 경우 규칙적 중쇄 비율은 이보다 훨씬 증가하여 0.270 수치를 나타내는 결과를 도 3(c)를 통해 확인할 수

있다.

[0078] 2-2. β-시트 티로신의 표면 노출도 분석

[0079] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 실크 피브로인 복합 소재에 대하여 Raman 분광법을 이용하여 티로신 페놀 작용기의 이동성을 평가하였다. 도 4는 800~900 cm^{-1} 영역의 스펙트럼 결과를 나타낸 것으로서, I_{850}/I_{830}을 계산한 값을 도 4(c)에 나타내었다. 사전연구를 통해 티로신은 β-시트 결정구조 내부에서 이동성이 높으나, 표면에 위치하는 경우 비정형 구조와 결합이 가능하여 이동성이 낮아져 I_{850}/I_{830} 수치가 감소됨이 밝혀졌다. 구체적으로 I_{850}/I_{830}가 2.5 이상이면 티로신이 β-시트 결정구조 내부에 존재하고, 2.5 이하이면 표면에 노출된 것으로 볼 수 있다. 도 4(c)는 CDC를 첨가함에 따라 I_{850}/I_{830} 수치가 감소된 것을 확인할 수 있고, 특히 2.5 이하 값을 나타내어 티로신이 중쇄 외부로 노출된 것으로 판단가능하다. 티로신은 친수성 아미노산으로서 CDC와는 친화력이 높지 않고, 소수성인 CDC의 첨가에 따라 반발력에 의하여 중쇄 외부로 노출되며, 노출된 티로신이 경쇄와 수소 결합하여 연성을 높일 수 있음을 시사한다.

[0080] [실험예 3] 실크 피브로인 복합 소재의 기계적 물성 평가

[0081] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 실크 피브로인 복합 소재에 대하여 ASTM D882를 기준으로 한 인장 실험 평가를 수행하였다. 도 5에 그 결과를 도시하였다. 구체적으로 도 5(a)는 응력-변형도 선도(engineering strain-stress curve)를 나타낸 것으로, 응력-변형도 선도를 내부 구조 관점에서 해석하면 도 5(b)에 기재된 바와 같다. ① Initial 단계는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 인장력이 가해지기 전 중쇄 및 경쇄가 공존하는 반결정(semi-crystal) 구조를 의미한다. ② Yield 단계는 항복점에 도달하여 중쇄 및 경쇄가 모두 인장력 방향(in-plane)으로 배열한다. ③ Drawing 단계는 항복점 이후에 지속적인 인장력이 가해지면 소성 변형이 일어나는 것을 보여준다. ④ Fracture 단계는 소성 변형 이후에도 계속 인장력이 가해지면 주로 경쇄 부위에서 파절이 발생할 수 있음을 보여준다.

[0082] 하기 표 1은 응력-변형도 선도에서 탄성 영역, 최대 인장 변형률 및 인성을 산출한 결과를 나타낸 것이다. 실시예 1의 경우 최대 인장 변형률이 비교예 1 대비 200% 가까이 증가하였다. 이는 다당류 유래 2차원 탄소체에 의해 소재의 연성이 증가하였음을 나타내는 것이다. 또한 비교예 1 대비 인성의 증가율 역시 약 240 %로 나타났음을 확인할 수 있다. 이는 다당류 유래 2차원 탄소체에 따라 중쇄의 규칙성 증가 및 노출된 티로신에 의해 경쇄와의 수소 결합의 증가에 따른 파절 억제 효과에 기인한 것으로 보여진다.

[0083] 일상에서의 신체 변형률이 30 %인 점을 고려하면, 31.6 %를 나타낸 실시예 1의 탄성 영역 결과를 볼 때 다양한 기능성 섬유 소재로 활용하기 매우 적합한 물성을 나타냄을 확인할 수 있다.

표 1

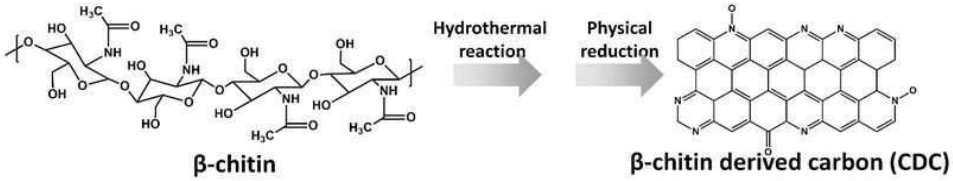
[0084]

	탄성 영역(%)	최대 인장 변형률(%)	인성(MJ/m^3)
비교예 1	20.9	143	3.79
비교예 2	26.9	238	5.82
실시예 1	31.6	280	9.15

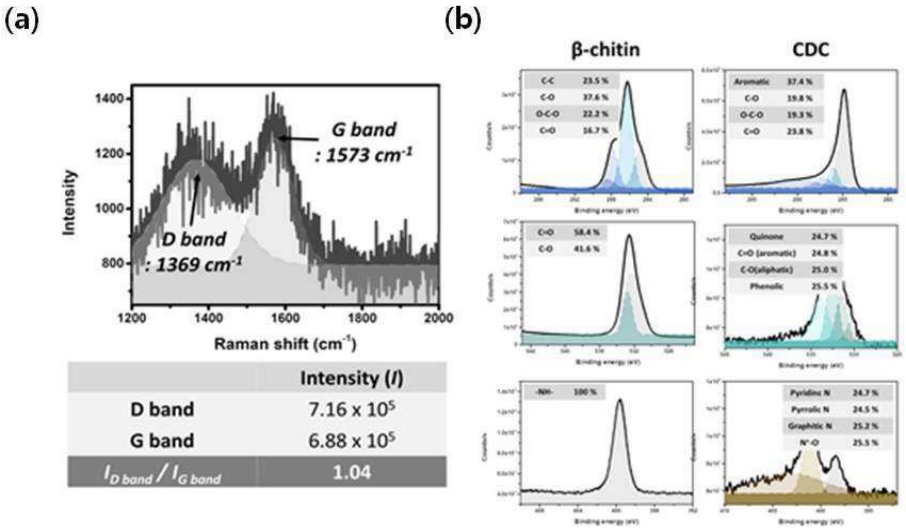
[0085] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위와 발명의 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고, 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

도면1

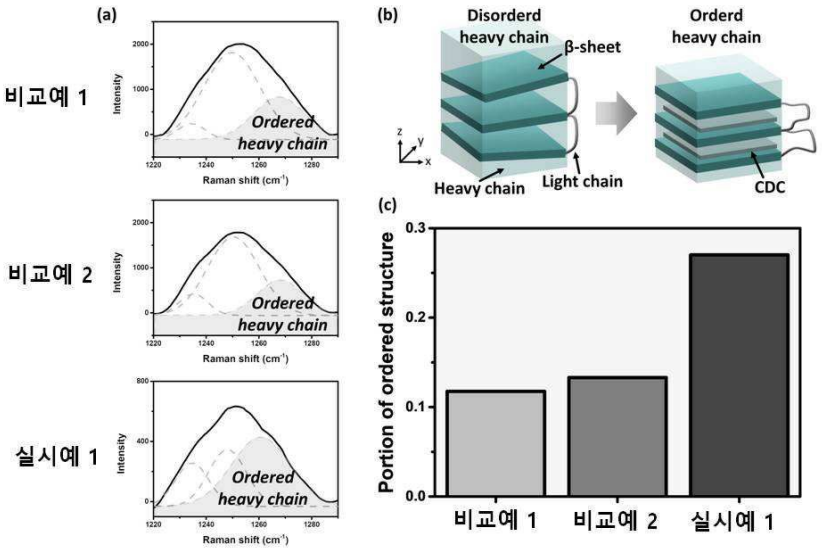


도면2

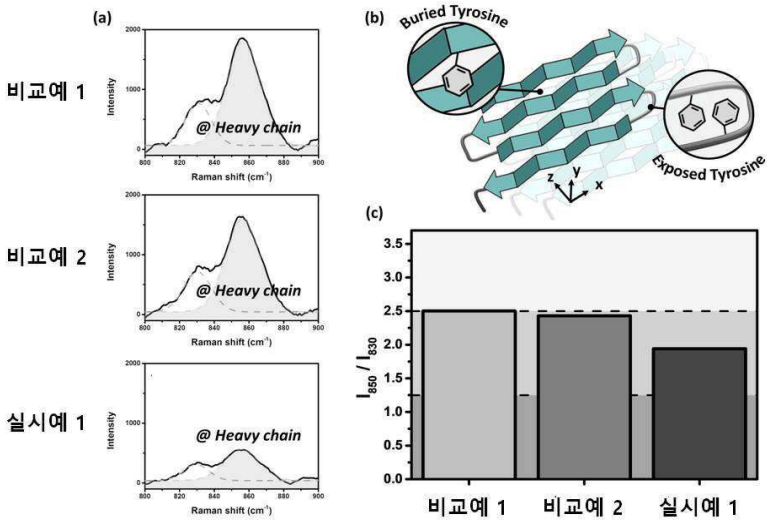


	Intensity (*I*)
D band	7.16 x 10^5
G band	6.88 x 10^5
$I_{D\ band}$ / $I_{G\ band}$	1.04

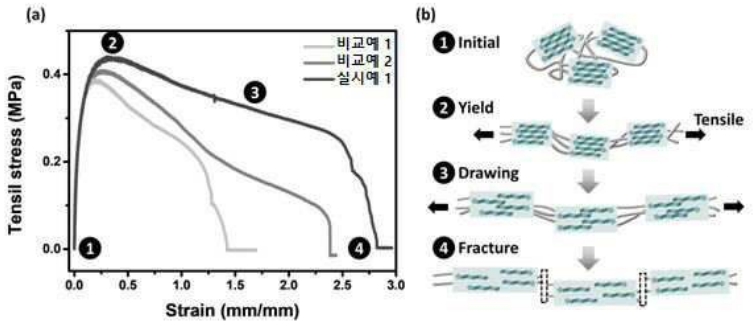
도면3



도면4


(a)
비교예 1
비교예 2
실시예 1
Intensity
@ Heavy chain
Raman shift (cm⁻¹)
(b)
Buried Tyrosine
Exposed Tyrosine
(c)
I850 / I830
비교예 1
비교예 2
실시예 1

도면5


(a)
Tensil stress (MPa)
Strain (mm/mm)
비교예 1
비교예 2
실시예 1
(b)
1 Initial
2 Yield
Tensile
3 Drawing
4 Fracture