



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0014618
(43) 공개일자 2020년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) C08L 5/08 (2006.01)
C08L 89/00 (2006.01) G01N 33/66 (2006.01)
G02C 7/04 (2006.01) G06F 3/041 (2006.01)
H05B 3/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)
C08L 5/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0090014

(22) 출원일자 2018년08월01일

심사청구일자 2018년08월01일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

진정호

울산광역시 남구 남부순환도로106번길 10, 303호
(무거동)

홍무석

울산광역시 동구 등대4길 26, 201동 502호(방어동, 대왕암 엘크루)

(74) 대리인

남건필, 박종수, 차상윤

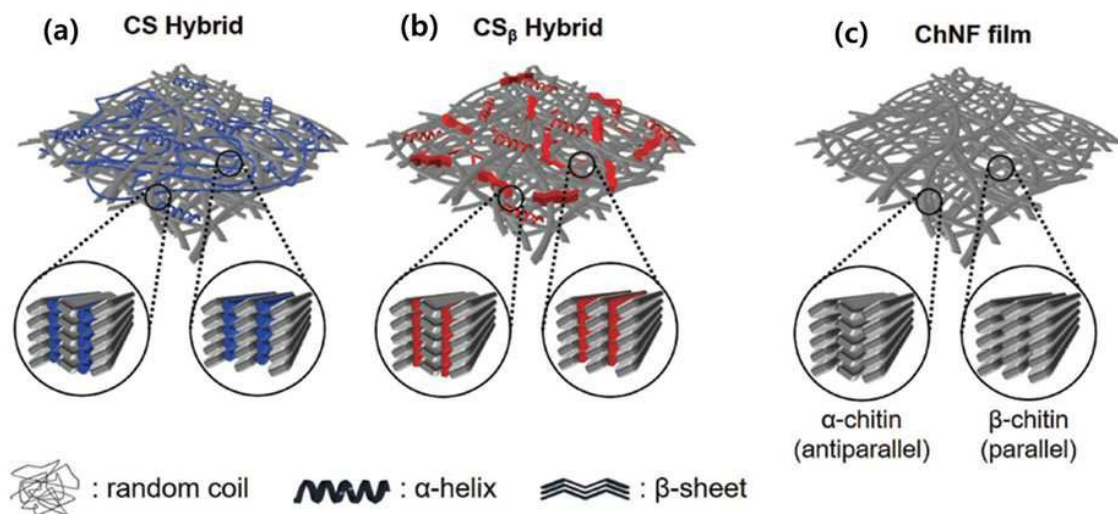
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 키틴-실크 하이브리드 필름, 이의 제조 방법 및 이의 응용

(57) 요약

본 발명의 키틴-실크 하이브리드 필름, 이의 제조 방법 및 이의 응용에서, 키틴-실크 하이브리드 필름은 키틴 나노섬유들이 형성하는 3차원 구조체의 표면 및 내부에서, 키틴 나노섬유들과 혼성화된 실크 피브로인을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 89/00 (2013.01)

G01N 33/66 (2013.01)

G02C 7/04 (2013.01)

G06F 3/041 (2013.01)

H05B 3/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711058286

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발

연구과제명 1 mm 이하의 접합굴곡반경 및 90% 이상의 광투과도를 갖는 바이오나노섬유 기반 초고유연 생체친화성 투명나노복합체 기관필름 제작 원천기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

키틴 나노섬유들이 형성하는 3차원 구조체의 표면 및 내부에서, 키틴 나노섬유들과 혼성화된 실크 피브로인을 포함하는,

키틴-실크 하이브리드 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

실크 피브로인은, 실크 I 구조(Silk I structure) 및 실크 II 구조(Silk II structure) 중 적어도 어느 하나의 구조로 키틴 나노섬유들과 혼성화된 것을 특징으로 하는,

키틴-실크 하이브리드 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 3차원 구조체는 키틴 나노섬유들이 얹혀 형성하는 나노섬유질인 것을 특징으로 하는,

키틴-실크 하이브리드 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3차원 구조체는 평탄면을 갖는 판형이거나, 곡면을 갖는 렌즈형인 것을 특징으로 하는,

키틴-실크 하이브리드 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

가시광선 및 자외선 파장 범위에서 광투과도가 90% 이상인 것을 특징으로 하는,

키틴-실크 하이브리드 필름.

청구항 6

키틴 나노섬유와 실크 피브로인을 포함하는 투명 용액을 준비하는 단계; 및

상기 투명 용액을 캐스팅하여, 키틴 나노섬유들이 형성하는 3차원 구조체의 표면 및 내부에서, 키틴 나노섬유들과 혼성화된 실크 피브로인을 포함하는 프리-스탠딩 필름을 제조하는 단계를 포함하는,

키틴-실크 하이브리드 필름의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 프리-스탠딩 필름을 제조하는 단계 후, 프리-스탠딩 필름을 수계 어닐링하는 단계를 더 포함하고,

상기 수계 어닐링하는 단계에서는, 프리-스탠딩 필름에 포함된 랜덤코일(random coil) 구조 및 α -헬릭스(α -helix) 구조의 실크 피브로인의 적어도 일부가 β 시트(β -sheet)로 구조 전이되는 것을 특징으로 하는,

키티-실크 하이브리드 필름의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 수계 어닐링하는 단계는 알코올계 화합물을 이용하여 수행함을 포함하는 것을 특징으로 하는,

키티-실크 하이브리드 필름의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 투명 용액은 평탄화를 위한 원심 캐스팅 공정 또는 폴리디메틸실록산(PDMS)-기반 마이크로몰딩 공정을 통해 캐스팅하여 프리-스탠딩 필름을 제조하는 것을 특징으로 하는,

키티-실크 하이브리드 필름의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 프리-스탠딩 필름은 랜덤코일 구조 및 α -헬릭스 구조 중 적어도 어느 하나의 구조를 갖는 실크 피브로인을 포함하는 것을 특징으로 하는,

키티-실크 하이브리드 필름의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 키티-실크 하이브리드 필름을 포함하는 당뇨병 진단을 위한 콘택트 렌즈형 글루코스 센서.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 키티-실크 하이브리드 필름을 포함하는 필름형 무선 히터.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 키티-실크 하이브리드 필름을 포함하는 스크래치 저항성 투명 디스플레이 커버 윈도우를 포함하는 플렉시블 디스플레이용 기관 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 키틴-실크 하이브리드 필름, 이의 제조 방법 및 이의 응용에 관한 것으로 보다 구체적으로는, 고강도 경량 고분자 구조재료 개발을 위한 전통적인 공학적 모방대상인 키틴 함유 생체복합체 구조에 기반한 키틴-실크 하이브리드 필름, 이의 제조 방법 및 이의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자연에 존재하는 많은 생체(biogetic) 재료들이 첨단 구조 재료 및 복합체의 개발을 위해 관심 받고 있다. 대부분의 인공 구조 재료들(예를 들면, 케블라(Kevlar) 및 강화 유리)은 다양한 합성 성분들의 정교한 조율, 화학, 및 가공에 의존하는 반면, 천연 구조 재료 및 바이오복합체들은 환경적으로 무해하고, 풍부하며, 적절한 조건 하에서 정교하게 계층 구조로 자기 조립되는 자연적인 빌딩 블록들(단백질, 바이오미네랄, 탄수화물 등)을 이용한다. 많은 생물학적 구조 재료들이 뛰어난 거시적 기계적 특징들을 갖고, 심지어 다기능성, 경량 및 지속 가능하다.

[0003] 생체 재료에 기반한, 종종 논의되는 모델들 중에는 갑각류 외골격, 곤충 큐티클, 및 연체동물 껍질(예를 들면, 진주층(nacre))이 있다. 대부분의 곤충 큐티클이 바이오미네랄이 없음에도 불구하고, 이러한 생물학적 구조들은 모두 공통적으로 주요 구조적 요소로서 키틴성 복합체를 갖는다(즉, 단백질성 매트릭스에 박힌(embedded) 키틴 나노섬유(chitin nanofiber, ChNF)); 예를 들어, 진주층의 브릭-및-모르타르(brick-and mortar) 구조에서 키틴성 복합체는 유기 '모르타르'로서 발견된다. 구조 다양류인 키틴은 셀룰로오스 다음으로 두 번째로 풍부한 바이오폴리머로, 기계적으로 견고하고 경량이며 무독성이고 생분해가능하다. 키틴은 자연적으로 초분자 결정성 나노섬유(-20 키틴 분자들의 집합체)로서 발생하지만, 독자적으로 발견되지는 않는다. 상기 언급한 모델 생물학적 구조들에서, 이러한 키틴 나노섬유는 필연적으로 실크 피브로인과 같은 구조 단백질들에서 풍부한 전형적인 구조적 모티프인 β -시트와 연관된 키틴 결합 단백질들(이러한 이유로 종종 키틴-결합 단백질을 실크-유사 단백질이라 함)에 박힌 결합 빌딩블록으로서 존재한다. Vincent 및 Wegst는 키틴 나노섬유 및 실크-유사 단백질(ChNF-단백질) 사이의 이러한 결합이 둘 사이의 분자 수준 치수 부합성(dimensional conformity)에 기인하고 그들의 상호작용은 수소결합에 의해 주로 발생한다; 이것은 많은 실험 증거들에 의해 뒷받침된다. ChNF-단백질 복합체가 전적으로 유기물임에도 불구하고, 전반적인 기계강도, 인장 강도 및 구조적 견고함에 기인하여 바이오복합체로서 중요한 역할을 한다. 게다가, 기계적 특성 외의 기능적 관점에서, 나노 크기의 ChNF-단백질 복합체들은 가시광 산란을 최소화함에 의해 광학적 투명성을 제공할 수 있고, 이것은 참자리 날개와 같은 비구조 투명 곤충 큐티클에서 입증된 바와 같이 사실이다.

[0004] ChNF-단백질 복합체의 다른 중요한 기능은 그들이 생광화작용(biomineralization)을 위한 주형으로서 제공되는 것을 포함한다. 지금까지, ChNF-실크 피브로인 복합체들은 복수의 연구자들에 의해 다양한 공학적 어플리케이션을 위한 생체모방 재료를 개발하기 위해 이의 생물학적 형태발색학적 측면 외의 재료 관점에서 연구되었다. 그러나 연구의 대다수는 생의학 어플리케이션(예를 들면, 조직 스캐폴드)에 초점을 맞추거나 키토산(탈아세틸화(deacetylated) 키토산)에 기반한 것에 불과하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 목적은 광학적으로 투명성을 확보하면서도 생체적합성도 높고, 기계적 강도도 높은, 키틴-실크 하이브리드 필름을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 키틴-실크 하이브리드 필름의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 키틴-실크 하이브리드 필름의 응용을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 목적을 위한 키틴-실크 하이브리드 필름은, 키틴 나노섬유들이 형성하는 3차원 구조체의 표면 및 내부에서, 키틴 나노섬유들과 혼성화된 실크 피브로인을 포함한다.

[0009] 일 실시예에서, 실크 피브로인은, 실크 I 구조(Silk I structure) 및 실크 II 구조(Silk II structure) 중 적어도 어느 하나의 구조로 키틴 나노섬유들과 혼성화될 수 있다.

- [0010] 일 실시예에서, 상기 3차원 구조체는 키틴 나노섬유들이 얹혀 형성하는 나노섬유질일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에서, 상기 키틴-실크 하이브리드 필름은, 평탄면을 갖는 판형이거나, 곡면을 갖는 렌즈형일 수 있다.
- [0012] 일 실시예에서, 상기 키틴-실크 하이브리드 필름은, 가시광선 및 자외선 파장 범위에서 광투과도가 90% 이상일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적을 위한 키틴-실크 하이브리드 필름의 제조 방법은, 키틴 나노섬유와 실크 피브로인을 포함하는 투명 용액을 준비하는 단계; 및 상기 투명 용액을 캐스팅하여, 키틴 나노섬유들이 형성하는 3차원 구조체의 표면 및 내부에서, 키틴 나노섬유들과 혼성화된 실크 피브로인을 포함하는 프리-스탠딩 필름을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0014] 일 실시예에서, 상기 방법은 상기 프리-스탠딩 필름을 제조하는 단계 후, 프리-스탠딩 필름을 수계 어닐링하는 단계를 더 포함하고, 상기 수계 어닐링하는 단계에서는, 프리-스탠딩 필름에 포함된 랜덤코일(random coil) 구조 및 α -헬릭스(α -helix) 구조의 실크 피브로인의 적어도 일부가 β 시트(β -sheet)로 구조 전이된다. 이때, 상기 수계 어닐링하는 단계는 알코올계 화합물을 이용하여 수행할 수 있다.
- [0015] 일 실시예에서, 상기 투명 용액은 평탄화를 위한 원심 캐스팅 공정 또는 폴리디메틸실록산(PDMS)-기반 마이크로 몰딩 공정을 통해 캐스팅하여 프리-스탠딩 필름을 제조할 수 있다.
- [0016] 일 실시예에서, 상기 프리-스탠딩 필름은 랜덤코일(random coil) 구조 및 α -헬릭스(α -helix) 구조 중 적어도 어느 하나의 구조를 갖는 실크 피브로인을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적을 위한 키틴-실크 하이브리드 필름은, 당뇨병 진단을 위한 콘택트 렌즈형 글루코스 센서, 필름형 무선 히터 및 스크래치 저항성 투명 디스플레이 커버 윈도우, 상기 커버 윈도우를 포함하는 플렉시블 디스플레이용 기판 필름 중 어느 하나로 이용될 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 키틴-실크 하이브리드 필름, 이의 제조 방법 및 이의 응용에 따르면, 고강도 경량 고분자 구조재료 개발을 위한 전통적인 공학적 모방대상인 키틴 함유 생체복합체 구조(게 껍질 등)를 모사하는 투명필름으로서 용액공정을 통해 키틴 나노섬유와 함께 실크 II 구조(베타-결정상 등)를 함유하는 실크 피브로인의 혼성(hybridization)을 통해서, 광학적으로 투명하면서도 생체적합성이 높고, 기계적 강도 또한 확보될 수 있다. 특히, 이러한 본 발명에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름은 다양한 포맷으로 이러한 형식의 천연 빌딩 블록을 재창조하면(예를 들면, 투명 나노페이퍼, 섬유) 신흥 녹색 전자 기기뿐만 아니라 다른 기능 디바이스를 위한 중요한 재료 옵션을 제공할 수 있다. 특히, 스케일러블 용매 캐스팅 기술과 결합된 용이한 용액 공정에 의해 대면적 필름과 3D 곡면적 구조로도 제조될 수 있으며, 웨어러블 디바이스 및 첨단 전자기기용 생체적합 구조 플랫폼으로서 이용 가능하다. 구체적으로, 콘택트 렌즈형 각막 센서, 필름형 무선 히터, 투명 디스플레이 커버 플라스틱 등에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름을 제조하는 방법을 설명하기 위한 사진들을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름의 다양한 형태를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예들에 따른 필름들과 비교샘플 1 및 2의 원자력현미경 이미지들을 나타낸 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예들에 따른 필름들과 비교샘플 1 내지 3의 FR-IR, XRD, 및 고상 CD 분석 결과들을 나타낸 도면이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 샘플들과 비교샘플 1 내지 5 각각의 UV-vis 분석 결과와 총(T_{tot}) 및 평행 투과도(T_{par})를 나타낸 도면이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 샘플들과 비교샘플 1 내지 4 각각의 인장 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명에 따른 샘플들과 비교샘플 1 내지 5 각각의 TMA, DMA 및 TGA 결과를 나타낸 도면들이다.

도 10은 본 발명에 따른 샘플들과 비교샘플 1 내지 3 각각의 가수분해 효소 생분해 특성 평가 결과를 나타낸 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 글루코스 검출을 위한 센서의 구조 및 메카니즘과, 특성 평가 결과를 나타낸 도면이다.

도 12는 무선 CS_β 하이브리드 필름 히터를 설명하기 위한 도면이다.

도 13은 본 발명의 EHL-CS_β 하이브리드 필름에 대해서 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0022] 본 출원의 발명자들은, 절지동물 큐티클의 키틴성 단백질에 의해 영감을 받은, 키틴 나노섬유 및 실크 피브로인(β -시트)가 혼성화된 광학적으로 투명한 생체모방 복합체가 소개되고, 엔지니어링 웨어러블 디바이스(예를 들면, 스마트 콘택트 렌즈) 및 첨단 디스플레이(예를 들면, 투명 플라스틱 커버 윈도우)을 위한 생체적합성 구조 플랫폼으로서 이의 가능성을 입증한다. 특허청구범위에서 사용된 "프리-스탠딩 필름"은 수계 어닐링 처리를 하기 전에 성막된 필름 형태의 구조체를 의미하는 것으로, 본 발명의 키틴-실크 하이브리드 필름은 프리-스탠딩 필름과, 이에 대해서 수계 어닐링 처리한 결과물인 필름을 모두 포함하는 의미로 사용한다. 이하에서, 구분이 필요한 경우, β -시트구조를 갖는 실크 피브로인을 포함할 때에는 " β "를 함께 표기하는 것으로 한다.
- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름을 설명하기 위한 도면이다.
- [0024] 도 1에서, (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름을 설명하기 위한 것이고, (b)는 본 발명의 다른 실시예에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름을 설명하기 위한 것이며, (c)는 키틴 나노섬유로만 이루어진 키틴 필름을 설명하기 위한 것이다. 도 1의 (a)와 (b)에서는 필름을 구성하는 실크 피브로인의 형태가 서로 다른 것이고, 이하, 이에 대해서 도 1을 참조하여 구체적으로 설명한다.
- [0025] 도 1의 (a)와 (b)를 참조하면, 본 발명에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름은 키틴 나노섬유들이 형성하는 3차원 구조체와, 상기 3차원 구조체의 표면과 내부에서 키틴 나노섬유들과 혼성화된 실크 피브로인을 포함한다.
- [0026] 본 발명에서의 키틴 나노섬유는 결정성의 키틴(chitin) 단백질로 이루어지되, 그 형태가 지름이 수십에서 수백 나노미터인 초극세사와 같은 형태를 갖는 나노섬유이다. 키틴 나노섬유들은 상하방향으로 적층되는 동시에 서로 규칙적으로 또는 불규칙적으로 교차하여 박막 형태의 3차원 구조를 갖는 3차원 구조체를 구성한다. 도 1의 (c)가 키틴 나노섬유로만 이루어진 키틴 필름을 나타낸 것이다.
- [0027] 본 발명에서의 실크 피브로인은 소수성을 갖는 단백질로서, 상기 3차원 구조체의 표면과 내부에서 키틴 나노섬유들과 혼성화된다. 일례로, 실크 피브로인은, 키틴 나노섬유들 사이에서 랜덤하게 교차하면서 개재되는 랜덤코일(random coil) 구조, 키틴 나노섬유들의 표면을 나선형으로 감싸는 α -헬릭스(α -helix) 구조와 같은 구조를 포함하는 실크 I 구조(Silk I structure) 및 키틴 나노섬유들 사이에서 개재된 β 시트(β -sheet) 구조를 포함하는 실크 II 구조(Silk II structure) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 구조로 키틴 나노섬유들과 혼성화될 수 있다.
- [0028] 구체적으로, 도 1의 (a)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름에서는 키틴 나노

섬유로 이루어진 3차원 구조체에 혼성화된 실크 피브로인은 랜덤코일 구조와 α -헬릭스 구조를 가질 수 있다.

- [0029] 이와 달리, 도 1의 (b)와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름에서는 키틴 나노섬유로 이루어진 3차원 구조체에 혼성화된 실크 피브로인은 α -헬릭스 구조와 β 시트 구조를 가질 수 있다. β 시트 구조는, 랜덤코일 구조 및/또는 α -헬릭스를 이루는 실크 피브로인 사슬의 구조전이가 발생하면서 만들어진 결과물인데, 본 발명에서는 도 1의 (a)와 같은 구조의 키틴-실크 하이브리드 필름에 대해서 수계 어닐링(water annealing) 처리함으로써 실크 피브로인에 대해 구조전이를 일으켜 도 1의 (b)에서와 같이 나타난 구조의 키틴-실크 하이브리드 필름을 제조할 수 있다. 수계 어닐링의 일 방법으로는, 알코올계 화합물을 처리하는 방법을 이용할 수 있으며, 이때 알코올계 화합물로서는 메탄올을 이용할 수 있다.
- [0030] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름을 제조하는 방법을 설명하기 위한 사진들을 나타낸 도면이다.
- [0031] 도 2에서, (a)는 순수 오징어 뼈와 누에나방(*Bombyx mori*) 고치를 나타낸 사진이고, (b)는 용매로서 HFIP를 이용하여 제조한 용액들을 나타낸 사진이며, (c)는 키틴 나노섬유와 실크 피브로인의 중량비를 1:1로 하여 HFIP에 용해시킨 용액을 이용하여 제조한 필름의 투명성을 확인한 사진이다.
- [0032] 도 2의 (a)에 나타난 것과 같이, 본 발명에서의 키틴 나노섬유는 순수 오징어 뼈로부터 추출된 β -키틴으로부터 얻을 수 있고, 실크 피브로인은 누에나방(*Bombyx mori*) 고치로부터 추출될 수 있다.
- [0033] 본 발명에서의 키틴 나노섬유와 실크 피브로인을 혼합한 용액의 제조를 위해 이용하는 용매는, 헥사플루오로 이소프로판올(hexafluoro isopropanol, HFIP)을 포함한다.
- [0034] 도 2의 (b)에서, HFIP는 순수한 용매 그 자체로 존재하는 용액이고, "Chitin/HFIP"는 HFIP에 키틴 나노섬유를 용해시킨 용액을, "CS11/HFIP"는 키틴 나노섬유와 실크 피브로인의 중량비를 1:1로 하여 HFIP에 용해시킨 용액을 의미하는 것이며, "silk/HFIP"는 실크 피브로인을 HFIP에 용해시킨 용액을 의미하는 것이다. 이들을 보면, 모두 HFIP의 투명성의 큰 변화 없이 키틴 나노섬유 및/또는 실크 피브로인이 모두 HFIP에 용해된 것을 확인할 수 있다. 이는, HFIP는 키틴 나노섬유와 실크 피브로인에 대한 모두 용해성이 높은 용매로서, CS11/HFIP를 통해서도 확인할 수 있듯이 투명 용액을 형성하도록 2종의 물질을 균일하게 용해시킬 수 있는 장점이 있다. 즉, 본 발명에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름의 제조를 위한 용액이 그 자체가 투명한 것으로, 고투명성을 갖는 필름을 제조하는데 적합한 것을 확인할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서는 투명 용액으로 용매 캐스팅(solvent casting) 공정에서 키틴 나노섬유와 실크의 수소결합유도 공자기조립(hydrogen-bond-mediated co-self-assembly)을 유도함으로써, 최종 생성물로서 프리-스탠딩 필름(free-standing)이 형성할 수 있다. HFIP가 고휘발성을 갖는 용매이기 때문에 건조 공정에서 발생하는 모세관 응력(capillary stress)으로 인해 구겨지거나 수축될 수 있으나, 본 발명에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름의 제조 방법에서 원심 캐스팅을 이용하기 때문에, 원심력이 효과적으로 모세관 응력을 상쇄시킬 수 있으므로, 비록 용매로서 HFIP를 이용하더라도 수축되는 정도를 최소화시키면서 평탄화를 최대화시키면서 잔여 용매를 제거하여 키틴-실크 하이브리드 필름을 제조할 수 있다.
- [0036] 실제로, 도 2의 (c)에서와 같이 CS11/HFIP 용액을 이용하여 키틴-실크 하이브리드 필름을 본 발명에 따라 제조한 경우, 대면적 필름의 제조가 가능하고, 이러한 대면적 필름을 통해서 피사체가 구조나 컬러의 왜곡됨 없이 실제와 실질적으로 유사하게 관찰자의 육안으로 볼 수 있다는 것을 확인할 수 있다.
- [0037] 도 2의 (b)에 나타난 CS11/HFIP 용액을 이용하여 제조한 도 2의 (c)에 나타난 키틴-실크 하이브리드 필름이, 도 1의 (a)에서 설명한 랜덤코일 구조와 α -헬릭스 구조의 실크 피브로인이 키틴 나노섬유들과 혼성화된 구조를 갖는다.
- [0038] 이하에서는, 도 3을 참조하여, 도 1의 (b)에서 설명한 α -헬릭스 구조와 β 시트 구조의 실크 피브로인이 키틴 나노섬유들과 혼성화된 구조를 갖는 키틴-실크 하이브리드 필름의 제조에 대해서 설명하기로 한다.
- [0039] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [0040] 도 3에서, (a)는 CS11/HFIP 용액을 이용하여 제조된 필름("before")에 대해서 알코올계 화합물 처리("MeOH-treatment")를 수행하고, 그 결과("after")를 왼쪽에서 오른쪽으로 순차적으로 나타낸 사진들이고, (b)는 왼쪽에서 오른쪽으로 순차적으로 키틴 나노섬유로만 이루어진 키틴 필름("ChNF"), 랜덤코일 구조와 α -헬릭스 구조의 실크 피브로인이 키틴 나노섬유들과 혼성화된 구조를 갖는 키틴-실크 하이브리드 필름("CS11", 이하 CS11 필

름으로 지칭함) 및 이를 알코올계 화합물 처리하여 얻은 키틴-실크 하이브리드 필름("CS_β11", 이하, CS_β11 필름으로 지칭함) 각각의 수 접촉각(water contact angle) 측정 결과를 나타낸 사진들이다.

[0041] 도 3의 (a)를 참조하면, 수계 어닐링으로서 알코올계 화합물로 처리하는 방법을 이용하는데, 간단한 알코올계 화합물 처리를 통해서 실크 피브로인은 랜덤코일에서 용이하게 β시트로 구조전이가 유도된다. 도 3에서는, 알코올계 화합물을 처리하는 방법을 수계 어닐링 처리의 일례로 들었으나, 다른 프로토콜 또한 가능하다. 도 3의 (a)에서 나타낸 바와 같이, CS11 필름은 "before" 단계에서 그 자체로서 투명한 상태이다가, 알코올계 화합물로서 메탄올에 침지되면 흐릿한 상태로 변화한 후, "after" 단계에서 다시 투명해지는 것을 확인할 수 있다. 이는, CS11 필름에서의 실크 피브로인의 랜덤코일 구조 및/또는 α-헬릭스 구조가 β시트로 구조전이된 것을 의미한다고 볼 수 있다.

[0042] 키틴-실크 하이브리드 필름에서, β시트의 형성은 더욱 더 소수성이 향상되었음을 의미하는 것으로, 이를 도 3의 (b)에 나타낸 수 접촉각 측정 결과를 통해서 확인할 수 있다. 도 3의 (b)를 참조하면, β시트 구조를 포함하는 CS_β11 필름의 수 접촉각이 69°로, 키틴 나노섬유로만 이루어진 키틴 필름에서 50°인 것과, β시트로 구조전이 되지 않은 상태의 CS11 필름에서 57°로 나타나는 것과 비교하여 소수성이 높아지는 것을 확인할 수 있다. 도 3의 (b)의 결과는, Phoenix 300 (SEO, Korea)를 이용하여 얻은 것으로 각 필름의 구체적인 제조는, 구체적인 제조예들을 통해서 후술되는 것과 실질적으로 동일하므로, 여기서는 구체적인 설명은 생략한다.

[0043] 한편, β시트구조의 실크 피브로인을 포함하는 키틴-실크 하이브리드 필름의 제조 방법은, 수계 어닐링 처리 후에 추가적으로 진공 고온 캘린더링 공정(vacuum hot calendering process)을 수행할 수 있고, 평탄화를 위한 원심 캐스팅 공정 대신에 폴리디메틸실록산(PDMS)-기반 마이크로몰딩 공정을 수행하여 입체 구조체 및/또는 곡면을 갖는 구조체를 제조할 수 있다. 키틴 나노섬유와 실크 피브로인의 중량비를 3:1로 하여 β시트 구조의 실크 피브로인을 포함하는 키틴-실크 하이브리드 필름(CS_β31 필름, 40 μm 두께)을 제조하는 공정에서 진공 고온 캘린더링 공정을 이용하여 도 4의 (a)와 같이 육안으로 확인할 수 있는 결과물을 얻을 수 있다. 또한, 랜덤코일 구조의 실크 피브로인을 포함하는 키틴-실크 하이브리드 필름(CS31 필름)을 도 4의 (b)와 같이 곡면을 갖는 구조체인 콘택트렌즈로도 얻을 수 있다.

[0044] 본 발명에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름은, 유기물인 키틴 나노섬유와 실크 피브로인으로 모두 유기물로 이루어진 재료이기 때문에 생체적합성이 높을 뿐만 아니라, 유기물 각각의 특성인 높은 광학적 투과성을 가지는 동시에, 유기물이지만 기계적 강도 또한 높은 특성을 갖는다. 이러한 키틴-실크 하이브리드 필름은, 하이브리드 물질인 거시적 특성들을 최대한 활용하여, 웨어러블 디바이스 및 첨단 전자기기에 대한 구조적/기능적 플랫폼으로 용이하게 적용될 수 있다.

[0045] 상기에서 설명한 키틴-실크 하이브리드 필름이 콘택트렌즈 플랫폼에 적용되어, 본 발명의 일 실시예로서 글루코스-모니터링을 위한 무선 각막 센서가 제공될 수 있다. 지속적인 글루코스 모니터링을 통해서 당뇨병의 치료 효능을 향상시키고 합병증을 감소시킬 수 있는데, 본 발명에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름을 포함하는 콘택트렌즈형 글루코스 센서는 루액으로부터 비침습적이고 지속적인 글루코스-모니터링 기기로서 제공될 수 있다.

[0046] 또한, 상기에서 설명한 키틴-실크 하이브리드 필름은 생체적합성 뿐만 아니라 기계적 강도와 열 특성이 우수하기 때문에 이들 특성을 필수적으로 요구하는 웨어러블 전자 장치에 적용될 수 있다.

[0047] 이하에서는, 구체적인 필름의 제조예들과, 제조된 필름들의 구조 및 특성 향상을 실제로 확인하고, 그 활용으로서 콘택트렌즈 플랫폼으로서 글루코스-모니터링을 위한 무선 각막 센서, 은 나노섬유(AgNF)-기반 도체(conductor)와 결합된 무선, 웨어러블 히터, 스크래치-저항성 투명 라미네이트 복합체 필름, 및 경량 파손방지(shatterproof) 디스플레이에 적합한 강화 유리로서의 구체적인 응용에 대해서도 설명하기로 한다.

[0048] 재료의 준비

[0049] 오징어 뼈(Squid pen) β-키틴, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol, HFIP) (Halocarbon, USA), 동결건조 실크 피브로인 생성물(production of freeze-dried silk fibroin), 메탄올(Sigma-Aldrich, Korea(South)), 트리클로로(옥타데실)실레인(trichloro(octadecyl)silane) (Sigma-Aldrich, USA), PDMS (Sylgard 184 kit, K1solution, Korea (South)), 프로테아제 XIV (3.5 UN mg⁻¹, 스트렙토미세스 그리세우스(Streptomyces griseus), Sigma-Aldrich, USA), 키틴나아제(chitinase) (200 UN g⁻¹, 스트렙토미세스 그리세우스, Sigma-Aldrich, USA), 인산 완충 생리식염수(phosphate buffered saline) (Sigma-Aldrich, USA),

Ag 나노입자 현탁액(suspension) (NPK, Korea(South)), 은 에폭시(silver epoxy) (ELCOAT A-200, Japan), 1-피렌부탄산(1-pyrenebutanoic acid) (Sigma-Aldrich, Korea(South), 숙신이미딜 에스테르(succinimidyl ester) (Sigma-Aldrich, USA), 글루코스 옥시다아제(GOx) (Sigma-Aldrich, USA), 비스[1-에틸(3-옥세타닐)]메틸 에테르(bis[1-ethyl(3-oxetanyl)]methyl ether) (Toagosei, Japan), 50 wt%로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)와 혼합된 헥사플루오로안티모네이트염(hexafluoroantimonate salts) (Sigma-Aldrich, USA), 및 (2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸)트리메톡시실레인(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl)trimethoxysilane (Sigma-Aldrich, USA)은 각각은 구입 및 얻어진 그대로 사용하였다.

[0050] (1) 키틴-실크 하이브리드 용액의 제조(CS31, CS11 및 CS13 용액)

[0051] β -키틴과 실크 피브로인 스폰지의 중량비가 각각 3:1, 1:1 및 1:3이 되도록 적절한 양의 β -키틴 및 실크 피브로인 스폰지를 HFIP에 실온에서 교반 하에 3일 동안 용해하여(0.4% w/v), 3종의 키틴-실크 하이브리드 용액을 준비하였다. 이하에서는, β -키틴과 실크 피브로인의 중량비가 3:1인 용액을 CS31 용액으로, 1:1인 경우를 CS11 용액이라 하고, 중량비가 1:3인 경우를 CS13 용액이라고 지칭한다.

[0052] 상기에서 준비된 CS31, CS11 및 CS13 용액들 각각에서, 용해되지 않은 불순물들과 잔류물의 제거를 위해서 시린지 필터 셋업(syringe filter setup)을 사용하여 여과 공정을 수행하였다.

[0053] (2) CS 하이브리드 필름의 제조(CS31, CS11 및 CS13 필름)

[0054] 여과 공정을 통해서 불순물과 잔류물을 제거한 후, 120 mL의 CS31, CS11 및 CS13 용액들 각각을 사각형의 폴리프로필렌 디쉬(polypropylene dish)에 부은 후, 알루미늄 포일로 덮고 환기 후드(fume hood)에서 3일 동안 건조하여, 키틴-실크/HFIP 알코겔(alcogel)(2.4% w/v)을 제조하였다.

[0055] 제조된 알코겔을 포함하는 플레이트를, 원심분리기(Cobi-514R, 한일과학사, 한국)를 사용하여 2100 rpm의 회전 속도로 3시간 동안, 온도는 20℃를 유지하면서 원심 캐스트(centrifugal-casted)하여, CS 하이브리드 필름을 얻었다. CS31 용액을 이용하여 제조한 CS 하이브리드 필름을 CS31 필름으로, CS11 용액을 이용하여 제조한 CS 하이브리드 필름을 CS11 필름으로 지칭하며, CS13 용액을 이용하여 제조한 CS 하이브리드 필름을 CS13 필름으로 지칭한다.

[0056] (3) CS β 하이브리드 필름의 제조(CS31, CS11 및 CS13 필름)

[0057] 상기와 같이 준비된 CS31, CS11 및 CS13 필름들 각각을 수성 메탄올 용액에서 90% (v/v)의 농도로 10분 동안 침지시키고, 건조한 다음, 2개의 트리클로로(옥타데실)실레인(OTS)-처리된 유리 사이에 배치하고 캘린더링(calendering)을 위해 진공 핫 프레스 머신(vacuum hot press machine)에서 처리하였다. 이때 CS31 필름, CS11 필름 및 CS13 필름을 수성 메탄올 용액으로 처리하여 얻은 필름들을 각각 순서대로 CS β 31 필름, CS β 11 필름 및 CS β 13 필름으로 지칭한다.

[0058] (4) 비교예: 비교샘플 1, 2 및 3의 제조

[0059] 키틴 나노섬유를 HFIP를 이용하여 용액을 제조한 후, 캐스팅하여 필름을 제조하여 비교샘플 1(ChNF)을 준비하였다. 실크 피브로인을 이용하지 않은 것을 제외하고는 CS11 필름을 제조하는 공정과 실질적으로 동일한 공정을 수행하였다.

[0060] 또한, 실크 피브로인을 HFIP를 이용하여 용액을 제조한 후, 캐스팅하여 필름을 제조하고, 이에 대해서 메탄올을 처리하는 공정을 수행하여 비교샘플 2(silk(MeOH))를 준비하였다. 키틴 나노섬유를 이용하지 않은 것을 제외하고는 CS β 11 필름을 제조하는 공정과 실질적으로 동일한 공정을 수행하였다.

[0061] 또한, 메탄올을 처리하지 않은 것을 제외하고는 비교샘플 2를 준비하는 공정과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 비교샘플 3(silk)을 준비하였다.

[0062] AFM 분석 및 결과

[0063] 상기와 같이 얻어진 CS β 31 필름, CS β 11 필름 및 CS β 13 필름 각각과, 비교샘플 1 및 2의 분석을 위해서 상(phase) 및 지형적(topographic) 원자력 현미경(atomic force microscopy, AFM) 이미지를 PPP-NCHR 비접촉 캔틸레버(cantilevers) (Park Systems, Korea)를 사용하는 XE-100 (Park Systems, Korea)을 이용하여 얻었다. 그 결과를 도 5에 나타낸다.

- [0064] 도 5는 본 발명의 실시예들에 따른 필름들과 비교샘플 1 및 2의 원자력현미경 이미지들을 나타낸 도면이다.
- [0065] 도 5에서, (a) 내지 (e) 순서대로 각각 비교샘플 1, CS_β31 필름, CS_β11 필름, CS_β13 필름 및 비교샘플 2에 대한 것이고(스케일 바 = 600 nm), (a) 내지 (e) 각각에서 왼쪽 사진은 AFM 지형적 이미지이며, 오른쪽 사진은 AFM 상(phase) 이미지를 나타낸다.
- [0066] 도 5의 (b), (c) 및 (d)를 참조하면, 메탄올 처리하지 않은 비교샘플 1(ChNF)의 (a)나 키틴 나노섬유를 포함하지 않는 비교샘플 2(silk(MeOH))의 (e)와 달리, 지형학적 및 상 이미지들은 모두 명확하게 공통적으로 실크 피브로인과, 공자기조립된 키틴 나노섬유로 구성된 3차원 구조체로서 랜덤하게 얽힌(randomly entangled) 나노섬유질(nanofibrous) 형태를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이러한 나노섬유질 형태는 메탄올 처리에 의해 강하게 영향을 받는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 5의 (b) 내지 (d)의 결과를 통해서 제곱평균제곱근 표면 거칠기(root-mean-square surface roughness)가 2.5 nm 미만임을 확인할 수 있었다.
- [0067] **구조 분석: FR-IR 스펙트럼, CD 스펙트럼 및 XRD**
- [0068] β 시트구조의 형성 및 결정 구조를 확인하기 위해, FT-IR 스펙트럼, 고상 원편광 이색성(solid-state circular dichroism, CD), 및 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 수행하였다. XRD 및 FT-IR 스펙트럼은 각각 Ultima 4 (Rigaku, Japan) 및 FTIR Nicolet iS50 (Thermo Scientific, USA)로 기록하였고, CD 스펙트럼은 JASCO-815 분광기 (JASCO, Japan)로 기록하였다. 그 결과를 도 6에 나타낸다.
- [0069] 도 6은 본 발명의 실시예들에 따른 필름들과 비교샘플 1 내지 3의 FR-IR, XRD, 및 고상 CD 분석 결과들을 나타낸 도면이다. 도 6에서, (a)가 FR-IR 분석 결과이고, (b)는 XRD 분석 결과이며, (c)는 고상 CD 분석 결과이다.
- [0070] 도 6의 (a)를 참조하면, 전형적으로, 랜덤코일(1640 cm⁻¹) 및 α-헬릭스(1656-1662 cm⁻¹)의 넓은 혼합 밴드에서의 감소는 β 시트(1620 cm⁻¹)에서의 증가를 의미하는 것으로, 비교샘플 2(Silk(MeOH))와 비교샘플 3(Silk)의 결과에서 명확하게 나타나는 것과 같다.
- [0071] 실제로, 예상한 것과 같이, CS_β31 필름, CS_β11 필름 및 CS_β13 필름 각각에서는 1620 cm⁻¹에서 나타나는 피크의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. FT-IR 데이터가 CS_β31 필름, CS_β11 필름, CS_β13 필름에서의 β 시트구조의 존재를 증명하는 것에도 불구하고, 상대적인 β 시트 구조의 함량 증가는 키틴 나노섬유에 포함된 아마이드 작용기들의 중첩에 의해서 어려움이 있으나, 이는 도 6의 (c)와 같은 CD 분석 결과를 통해서 확인할 수 있다.
- [0072] 도 6의 (b)를 참조하면, 비교샘플 1(ChNF)에서는 두 개의 키틴 다형체(polymorphs) (α- 및 β- 키틴)의 중간 또는 혼합 결정 상태를 갖는 것을 확인할 수 있다. 즉, 2θ = 8.5° 에서의 키틴 나노섬유의 결정학적인 시트간 반사(intersheet reflection)는 β-키틴 (2θ = 8.1°)과 α-키틴 (2θ = 9.2°)의 사이에서 나타난다. 참조 포인트로서 키틴 나노섬유 필름을 세팅하면(2θ = 8.5°), 하기의 2가지 주요 변화들이 키틴-실크 하이브리드 필름들의 XRD 패턴들과 비교하여 분명하게 나타난다: (i) 키틴-실크 하이브리드 필름에 대해, 결정학적인 시트간 반사가 일어나는 2θ 포인트에서 실크 함량이 증감함에 따라 더 낮은 값들로 점진적으로 이동한다(예를 들면, CS13에 대해 2θ = 5.9°). 반면, (ii) 키틴-실크 하이브리드 필름들에서는, 2θ 포인트가 오히려 더 높은 값들로 이동한다(예를 들면, CS_β13에 대해 2θ = 8.9°). (i)에서 더 낮은 값들(즉, 증가된 시트간 간격(spacing))로의 2θ의 이동은 공조립 공정 중 키틴 나노섬유로의 실크 α-헬릭스의 인터칼레이션(intercalation) 때문이다(도 1 참조). 이 결과를 고려하면, (ii)는 메탄올 처리 중 α-헬릭스로부터 변형된 β 시트가 아마도 키틴 나노섬유의 비정질 영역에 있는 키틴 분자를 어느 정도 α-키틴의 역평행 형태(conformation)로 재정렬하도록 촉진할 수 있음을 제안한다. 이것은 β-키틴보다 α-키틴은 열역학적으로 더 안정하다는 것뿐만 아니라 β 시트 구조의 실크 피브로인 및 키틴 나노섬유 사이에 이의 시트간 면(plane)을 따라 치수 부합성(dimensional conformity)에 기인될 수 있다.
- [0073] 도 6의 (c)를 참조하면, 참조 HFIP-매개(HFIP-borne) 실크 필름의 CD 분석 결과, 초기에 α-헬릭스(208 nm에서 네거티브(negative) 피크 및 220 nm에서 숄더(shoulder)) 및 랜덤코일 (195 nm에서 네거티브 피크)이 풍부한 것을 확인할 수 있다. 대조적으로, 비교샘플 2(Silk(MeOH))는 196 nm에서 강한 포지티브(positive) 피크 및 217 nm 중심으로 넓은 네거티브를 갖는 것을 확인할 수 있으며, 이는 모두 전형적인 β 시트로부터의 나타나는 특징적 신호이다. 또한, 이와 유사한 경향이 메탄올 처리 전 본래 α-헬릭스가 풍부했던 본 발명의 CS_β31 필름, CS_β11 필름, CS_β13 필름, 모두 공통적으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 본 발명에 따라 랜덤

코일 및 α -헬릭스를 희생하여 $CS_{\beta}31$ 필름, $CS_{\beta}11$ 필름, $CS_{\beta}13$ 필름 각각에서는 β 시트가 형성됨을 확인할 수 있는 것이다. 다만, 일부의 랜덤코일 및/또는 α -헬릭스 구조는 β 시트로 전이되지 않고 잔류하여 덜 정렬된 구조로서 본 발명에 따른 $CS_{\beta}31$ 필름, $CS_{\beta}11$ 필름, $CS_{\beta}13$ 필름 각각에 잔류할 수도 있다.

[0074] 도 6의 (a), (b) 및 (c)의 분석 결과를 토대로 하여, 도 1을 참조하면, 실제로 도 1에서 구체적으로 도시되지는 않았으나 도 1의 (a)나 (b)에 나타난 키틴-실크 하이브리드 필름 구조 모두에서 키틴 나노섬유-실크 수소 결합 네트워크는 '키틴 내'에 존재하지 않을 뿐만 아니라 '키틴 사이에'도 존재하지 않고, 이에 의해 생체모방 복합체의 향상된 기계적 특성들에 기여할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0075] **특성 평가: UV-vis 스펙트럼 및 투과도**

[0076] 본 발명에 따른 $CS31$ 필름, $CS11$ 필름, $CS13$ 필름, $CS_{\beta}31$ 필름, $CS_{\beta}11$ 필름 및 $CS_{\beta}13$ 필름과, 비교샘플 1 내지 3, 그리고 비교샘플 4로서 무색 폴리이미드(colorless polyimide, CPI)와 비교샘플 5로서 폴리이미드(polyimide, PI) 각각에 대해서, UV-vis 분광 광도계, 인장 테스트, 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA), 열기계 분석(thermomechanical analysis, TMA), 및 동적 기계 분석(dynamic mechanical analysis, DMA)을 이용하여 구조-특성 관계를 확인하였다. 먼저, 모든 샘플들에 대한 UV-vis 스펙트럼을 확인하였고, 총 및 평행 투과도를 측정하였으며, 총 및 평행 투과도는 Solidspec-3700 (Shimadzu, Japan)로 측정하였고, 헤이즈 값($T_{tot}-T_{par}$)은 550 nm에서 결정하였다. 그 결과를 도 7의 (A) 및 (B)에 각각 나타낸다.

[0077] 도 7은 본 발명에 따른 샘플들과 비교샘플 1 내지 5 각각의 UV-vis 분석 결과와 총(T_{tot}) 및 평행 투과도(T_{par})를 나타낸 도면이다.

[0078] 도 7의 (A)와 (B)를 참조하면, $CS_{\beta}31$ 필름, $CS_{\beta}11$ 필름 및 $CS_{\beta}13$ 필름에서 가시광 및 심지어 UVA 영역에서 높은 광학적 투과성(>90%)을 갖는 것을 확인할 수 있다(cf. PI 및 CPI). 또한 $CS_{\beta}31$ 필름, $CS_{\beta}11$ 필름 및 $CS_{\beta}13$ 필름은 낮은 헤이즈 레벨(<1.5%)을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0079] 베이스 기재로 이용되는 필름에 대해서, 낮은 헤이즈와 결합된 높은 광학적 투과성은 디스플레이 어플리케이션에 대한 특히 중요한 파라미터인데, $CS_{\beta}31$ 필름, $CS_{\beta}11$ 필름 및 $CS_{\beta}13$ 필름의 결과를 보면 메탄올 처리 후에도(즉, $CS \rightarrow CS_{\beta}$) 높은 광학적 투명성을 유지했다는 것이고, 이것은 비교샘플 2로서 메탄올 처리 실크 필름의 광학적 투명성이 상당히 저하되는 것과 대조된다. 이러한 결과는 키틴 나노섬유-실크 하이브리드 네트워크가 실크의 2차 구조가 빛 산란을 방지하는데 충분히 작은 최소한의 사이즈를 균일하게 분포되도록 허용하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0080] **특성 평가: 인장 테스트**

[0081] 인장 테스트(tensile test)는 ASTM D882-12 표준에 기반하여 AGS-X (Shimadzu, Japan)를 사용하여 수행하였다(0.3 mm min^{-1} 속도(rate)). 응력-변형률(Stress-strain) 데이터는 3개의 사각형 샘플들($6 \times 50 \text{ mm}$)에 대해 기록하였다. 그 결과를 도 8의 (C) 및 (D)에 나타낸다.

[0082] 도 8은 본 발명에 따른 샘플들과 비교샘플 1 내지 4 각각의 인장 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

[0083] 도 8의 (C) 및 (D)를 참조하면, 인장 테스트 결과 키틴 나노섬유 및 실크 β 시트 사이의 극적인 시너지 효과를 확인할 수 있다. 구체적으로, 먼저, β 시트의 형성은 실크 함량에 상관없이 모든 샘플들에 대해 증가된 탄성 모듈러스(elastic modulus) 결과를 가져오는 것을 확인할 수 있다. 모든 샘플들 중, 특히, $CS_{\beta}11$ 필름이 가장 높은 모듈러스(6.5 GPa)를 가졌으며, 이것은 비교샘플 4의 CPI(6.1 GPa)와 비견할 만한 값이다. 이 결과는 $CS_{\beta}11$ (6.5 GPa)가 키틴 나노섬유(ChNF) (3.6 GPa) 및 메탄올 처리 실크(2.2 GPa)의 반반 혼합물로서 간주될 수 있음을 고려할 때, 일반적인 '혼합물의 규칙'으로부터 크게 벗어나기 때문에 주목할 만하다. 이러한 시너지적 편차는 $CS_{\beta}31$ 필름에서 기계적 인성(toughness) 면에서 오히려 훨씬 더 발견되고, 균열 시 강도 및 변형률이 키틴 나노섬유 및 메탄올 처리 실크의 것을 훨씬 초과한다. 이러한 예측하지 못한 시너지에 대한 가능한 설명은 키틴 나노섬유 내에 또는 키틴 나노섬유 사이에 혼성화된 β 시트 구조가 추가적인 수소결합된 가교결합을 제공하면서 무작위적으로 얽힌 키틴 나노섬유 네트워크의 결함을 감소시킨다는 것이다(도 1 참조).

[0084] **특성 평가: TMA, DMA, TGA**

- [0085] TMA, DMA, TGA 곡선은 각각 TMA/SS 6100 (Seiko Instruments, Japan), DMA/Q-800 (TA-Instrument, USA), TGA/Pyris 1 TGA (PerkinElmer, USA)를 이용하여 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 램프(ramp) 수집하였다. 그 결과를 도 9의 (E) 내지 (G)에 나타낸다.
- [0086] 도 9는 본 발명에 따른 샘플들과 비교샘플 1 내지 5 각각의 TMA, DMA 및 TGA 결과를 나타낸 도면들이다.
- [0087] 도 9의 (E), (F) 및 (G)를 참조하면, TMA, DMA 및 TGA로부터의 결과는 도 8의 인장 테스트 결과에서 나타난 것과 유사한 경향을 나타냄을 확인할 수 있다. 구체적으로, 도 9의 (E)에서는 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 나타내는 TMA 결과를 나타내는데, 예측한 바와 같이, CS31 필름, CS11 필름 및 CS13 필름보다 더 낮은 CTE를 갖는 것을 확인할 수 있다. 특히, CS β 31 필름은 PI (17.5 ppm K^{-1})에 비견될만 한 CTE 17 ppm K^{-1} 를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0088] 또한, DMA 결과를 나타내는 도 9의 (F)를 참조하면, 모든 CS β 31 필름, CS β 11 필름 및 CS β 13 필름은, CS31 필름, CS11 필름 및 CS13 필름과 비교하여 특히 실크 상이 점탄성 유리 전이(viscoelastic glass transition)를 겪는 고온 범위($>160^{\circ}\text{C}$)에서 더 높은 저장 모듈러스(storage modulus)를 갖는 것을 확인할 수 있다. 메탄올 처리 실크가 현저히 높은 $\tan \delta$ 를 나타내지만 CS β 31 필름, CS β 11 필름 및 CS β 13 필름은 이러한 댐핑(damping)으로부터 자유롭다는 것에 주목할 만하다. 이러한 DMA 결과는 또한 키틴 나노섬유(ChNF) 및 실크 상의 완전한 혼성화(hybridization)를 지시하고, 여기서 실크 상의 협조적 열이완(cooperative thermal relaxation)가 효과적으로 키틴 나노섬유(ChNF)에 의해 방해됨을 나타낸다.
- [0089] 이와 달리, TGA 결과를 나타내는 도 9의 (G)를 참조하면, CS β 31 필름, CS β 11 필름 및 CS β 13 필름에서 키틴 나노섬유(ChNF)-실크 혼성화가 키틴 나노섬유(ChNF)와 비교하여 열 분해에 대한 약간 악화된 저항성을 야기하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 실크의 상대적으로 낮은 열적 안정성으로 인한 것으로 생각될 수 있다.
- [0090] **특성 평가: 생분해성**
- [0091] 키틴 및 실크 피브로인 둘 다에 대한 전형적인 가수분해 효소(각각 키틴나아제 및 프로테아제 XIV)를 이용하여 생분해를 확인하기 위해, 모든 샘플들은 pH 7.4의 1 mg mL^{-1} 프로테아제 XIV 및 키틴나아제 $1 \text{ UN } 10 \text{ mL}^{-1}$ (Sigma-Aldrich, USA)의 PBS 10 mL 용액에서 37°C 로 배양하였다. 필름이 분해됨에 따른, 잔여 필름의 건조 중량을 24시간 마다 측정하였다. 음성 대조군으로 효소 비포함 필름을 준비하고 이의 테스트하였다. 그 결과를 도 10의 (H) 및 (I)에 나타낸다.
- [0092] 도 10은 본 발명에 따른 샘플들과 비교샘플 1 내지 3 각각의 가수분해 효소 생분해 특성 평가 결과를 나타낸 도면이다.
- [0093] 도 10의 (H)는, CS11 하이브리드의 가수분해 효소 조건 및 음성 대조군에서의 생분해를 설명하기 위한 도면이고, (I)는 시간에 따른 필름의 중량 변화를 설명하기 위한 도면이다.
- [0094] 합성 폴리머(예를 들면, CPI)와 비교할 때, 천연 빌딩 블록으로 형성된 물질들 중 가장 유망한 특성들 중 하나는 독성 화학 잔여물들을 방출하지 않고 더 짧은 시간 내에 생분해될 수 있다는 것이다. 이를 확인하기 위해서 수행한 결과인 도 10을 참조하면, 가수분해 효소 존재 조건 및 음성 대조군 조건에서 CS11 하이브리드 필름을 비교하였을 때, CS 하이브리드가 가수분해 효소 존재 조건에서 시간에 따라 생분해됨을 명확하게 확인할 수 있다. 또한, 도 10의 (I)에서와 같이, 동일한 효소 환경 하에서 CS β 31 필름, CS β 11 필름 및 CS β 13 필름이 생분해됨을 확인할 수 있다. 다만, CS β 31 필름, CS β 11 필름 및 CS β 13 필름의 분해는 CS31 필름, CS11 필름 및 CS13 필름 각각 보다는 느렸고, 이것은 β 시트의 존재에 의한 것으로 예상할 수 있다.
- [0095] 이와 같이, CS β 31 필름, CS β 11 필름 및 CS β 13 필름, 그리고 CS31 필름, CS11 필름 및 CS13 필름은 키틴 나노섬유(ChNF)와 유사하게 효소 환경에 노출되지 않는 한 장기간 손상되지 않을 수 있고, 특히, CS β 31 필름, CS β 11 필름 및 CS β 13 필름은 β 시트의 존재로 인해 분해를 더욱 억제할 수 있으며, 이는 단기 생분해성 보다는 제대로 된 서비스 시간을 요구하는 전자 디바이스에서 중요한 요인으로서, 즉, 본 발명의 하이브리드가 전자 디바이스에 사용하는데 적합함을 예상할 수 있다.
- [0096] **응용예 1: CS 하이브리드 렌즈 센서의 제조 및 특성 평가**

[0097] **(1) 렌즈 센서의 제조**

[0098] CS 하이브리드 용액 (0.4% w/v)을 모든 용해되지 않은 불순물들 및 잔류할 수 있는 청크들을 제거하기 위해 시린지 필터 셋업을 사용하여 여과하고, 20 mL의 CS 하이브리드 용액을 사각형의 폴리프로필렌 PDMS 렌즈 몰드에 부었다. 그 다음, 알코겔-포함 플레이트를 원심분리기 (Cobi-514R, Hanil Science Inc., Korea)를 사용하여 2100 rpm의 회전속도로 30분 동안 온도는 25℃를 유지하면서 원심 주조하여, CS 하이브리드 렌즈를 제조하였다.

[0099] 그 다음, 그래핀-전계 트랜지스터(FET)를 사용하여, 루액(tear fluids) 중 글루코스 농도를 모니터링하는 CS 하이브리드 콘택트 렌즈 기반의 무선 센서를 제조하였다. 센서의 글루코스에 대한 선택적 검출을 위해, 효소 글루코스 옥시다아제(GOx)를 FET 채널인 그래핀 표면에 파이렌(pyrene) 링커를 사용하여 π - π 스택킹(stackings)을 통해 비공유결합적으로 도입하였다. 구체적으로, 글루코스 옥시다아제(GOx)의 고정을 위해, 센서를 2시간 동안 실온에서 메탄올 중 1-피렌부탄산, 숙신아미드 에스테르(Sigma-Aldrich, USA)의 1 mg mL⁻¹ 용액에 두었고, 추가로 메탄올로 세척하였다. 그 다음 센서를 18시간 동안 실온에서 탈이온수(DI water) 중 10 mg mL⁻¹ GOx (Sigma-Aldrich, USA)에 침지시켰고, 탈이온수로 세척한 다음, 질소 가스로 건조하였다.

[0100] 본 발명의 일 실시예에 따른 렌즈 센서의 구조 및 메카니즘은 도 11의 (A) 및 (B)와 같이 나타낼 수 있다.

[0101] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 글루코스 검출을 위한 센서의 구조 및 메카니즘과, 특성 평가 결과를 나타낸 도면이다.

[0102] 먼저, 도 11의 (A)는 구조와 메카니즘을 설명하기 위한 것이고, (B)는 CS 하이브리드(CS31) 콘택트 렌즈 기반 센서의 실제 사진이다.

[0103] 도 11의 (A) 및 (B)를 참조하면, 그래핀 채널은 글루코스의 글루콘산(gluconic acid)으로의 산화를 촉진할 수 있고 과산화수소를 생성할 수 있는 GOx로 고정된다. 환원제인 과산화수소는 그 다음 그래핀 표면에서 산화되어 산소, 양성자 및 전자를 생성한다. 이 결과로서, FET 전류는 루액 중 글루코스 농도가 증가함에 따라 상승한다.

[0104] **(2) 렌즈 센서의 특성 평가**

[0105] 무선 작동 특성 평가를 위해, 안테나의 헬릭스 코일(helix coils)을 500 μ m 폭을 갖는 외부 코일에서 3 턴 헬릭스(three turn helixes) 그리고 120 μ m 폭을 갖는 내부 코일에서 단일 턴 헬릭스(single turn helixes)를 포함하는 그래핀-은(graphene-silver) 나노와이어 하이브리드 구조체로 제조하고, 그래핀-은 나노와이어 네트워크의 하이브리드 나노구조체 기반의 전극 및 투명한 스트레처블 안테나(stretchable antenna)를 센서에 통합시켰으며, 이는 그래핀 채널의 저항(R), 안테나의 인덕턴스(L), 그리고 전극들의 커패시턴스(C)로 구성된 RLC 공진 회로를 갖는다. 무선 센서는 네트워크 분석기 (ROHDE&SCHWARZ, ZNB 8)로 테스트하였다. 무선 글루코스 센서의 1×10^{-3} 내지 10×10^{-3} M의 범위에서 글루코스 농도에 따른 반사 값(S11)을 측정하였다. 그 결과는 도 11의 (C)에 나타낸다.

[0106] *in vivo* 테스트를 위해, 토끼 실험을 수행하였고, 토끼 실험은 뉴질랜드 흰토끼를 사용하였다. 테스트는 실험실 동물의 관리 및 사용에 대한 국립 조건원의 지침에 따라, 그리고 UNIST의 동물 관리 및 사용 위원회의 승인 (UNISTACUC-14-024)을 받아 수행하였다. 그 결과는 도 11의 (E)에 나타낸다.

[0107] 도 11에서, (C)는 센서의 글루코스 농도에 따른 무선 글루코스 센서의 반사 값을 나타낸 그래프이고, (D)는 무선 콘택트 렌즈 센서를 착용한 토끼의 사진이며, (E)는 토끼에서 무선 콘택트 렌즈 착용 전 및 후의 반사 값을 나타낸다.

[0108] 도 11의 (C)를 참조하면, 무선 글루코스 센서의 반사 값(S11)은 공명 주파수 4.7 GHz에서 측정되고, S11은 그래핀 채널의 R의 감소로 인해 글루코스 농도에 따라 증가함을 확인할 수 있다.

[0109] 도 11의 (D)를 (E)와 함께 참조하면, 토끼 착용 5시간 후 센서의 S11이 감지되었고, 무선 콘택트 렌즈 센서가 착용 5시간 후까지 기계적 손상 없이 계속해서 작동됨을 확인할 수 있다.

[0110] 즉, 도 11에서 설명한 바에 따르면, 콘택트렌즈형 글루코스 센서는 루액으로부터 비침습적이고 지속적인 글루코스-모니터링 기기로서 제공될 수 있다.

[0111] **응용예 2: 무선 작동하는 CS_β 하이브리드 필름 히터(heater)의 제조 및 특성**

[0112] **(1) 필름 히터의 제조**

- [0113] CS_β31 하이브리드 필름 상에 전기방사 공정을 이용하여 은 나노섬유(AgNFs)의 무작위적 네트워크를 형성하여 웨어러블, 무선 히터를 제조하였다. 이때, CS_β 하이브리드 필름의 두께는 40 μm이고, AgNF의 평균 직경은 338 ± 35 nm였다. 구체적으로 은 나노입자 현탁액(평균 직경: 40 ± 5 nm, 용매: 에틸렌 글리콜, 농도 = 50 wt%)을 제조 공정에서 잉크로 사용하였고, 전기방사 공정에서 높이 및 적용된 전압은 각각 15 cm 및 11.5 kV였다. 전기방사된 AgNF는 공기(상대 습도: -10%) 중 120 °C에서 50분 동안 어닐링하였다. AgNF 랜덤 네트워크(random network)에 기반한 CS_β 하이브리드 필름 히터를 제조하기 위해, 구리 와이어 인터커넥션(copper wire interconnects)을 CS_β 하이브리드 필름 상에 형성된 AgNF 랜덤 네트워크의 양단에 은 에폭시 (ELCOAT A-200)를 사용하여 부착하였고, 이어서, 에폭시를 공기(상대 습도: -25%) 중 60 °C에서 1시간 동안 경화하였다. 무선 온도 작동을 위한 컨트롤러 디바이스(controller device)는 오픈 소스 전자 모듈(open source electronic modules) 및 홈-빌트 코딩(home-built coding)으로 설계하였다. 컨트롤러 디바이스는 마이크로-제어 유닛, 블루투스 모듈 및 배터리(240 mAh)로 구성된다.
- [0114] 본 발명의 일 실시예에 따른 필름 히터의 구조 및 메카니즘은 도 12의 (A) 및 (B)와 같이 나타낼 수 있다.
- [0115] 도 12는 무선 CS_β 하이브리드 필름 히터를 설명하기 위한 도면이다.
- [0116] 먼저, 도 12에서 (A)는 AgNF 네트워크의 광학 현미경 사진을 나타내고, (B)는 플렉서블 및 투명 무선 CS_β 하이브리드 필름 히터의 사진 및 이의 모식도를 나타낸다.
- [0117] 도 12의 (A)를 참조하면, 히터에서 AgNF 네트워크의 밀도 (또는 면적율(area fraction))이 증가할수록 시트 저항(R_s) 및 광학 투명성은 감소한다. 전기방사 때문에, 개별적인 은 나노섬유는 기관의 일 가장자리로부터 반대쪽 가장자리까지 연결되기에 충분히 길고, 이 전기적 도전성 네트워크의 낮은 퍼콜레이션 역치(percolation threshold)는 상대적으로 높은 투과도(가시광 파장 범위에서 90%)와 함께 상당히 낮은 R_s ($\sim 1.3 \Omega \text{ sq}^{-1}$)를 야기할 수 있으며, 저항성 히터의 어플리케이션에서, 전도성 필름의 낮은 R_s 는 작동 전압을 낮추는데 유리할 수 있다.
- [0118] 한편, 도 12의 (B)를 참조하면, 본 발명의 필름 히터는 무선 컨트롤러(배터리 포함)에 연결되면서 사람 손가락의 피부 표면에 상응하게 감쌀 수 있다. 무선 컨트롤러에서 블루투스 모듈은 홈-빌트 스마트폰 어플리케이션과 커뮤니케이션할 수 있고 그래서 사용자는 직접적으로 그들 소유의 디바이스를 이용하여 히터의 온도를 조절할 수 있다.
- [0119] **(2) 필름 히터의 특성 평가**
- [0120] CS_β 하이브리드 필름 히터의 열적 특성 평가를 위해, 무선 제어 디바이스를 사용하여 DC 전압을 공급하였고, 온도는 IR 카메라 (T650sc, FLIR Systems, USA)를 사용하여 측정하였다. 그 결과를 도 12의 (C) 내지 (E)에 나타낸다.
- [0121] 도 12의 (C)는 CS_β 하이브리드 필름 히터의 무선 작동 중 적외선 이미지를 나타내고, (D)는 무선 작동 중 시간 의존적 온도 변화를 나타내며, 도 (E)는 곡률 반경에 따른 상대적인 온도 변화를 나타낸다.
- [0122] 도 12의 (C)를 참조하면, 손의 파지 운동(Grasping motions) 또는 움직임은 이의 온도를 상당히 감소시키지 않음을 확인할 수 있다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 및 PI와 같은 종래의 플라스틱과 비교하여 본 발명의 CS_β 하이브리드 필름 히터의 상대적으로 낮은 열 팽창은 더 나은 신뢰성을 위해 가열 필름의 열 변형을 지연시키는데 유리할 수 있다.
- [0123] 도 12의 (D)를 참조하면, 온도는 입력 바이어스(bias)에 의해 조절될 수 있고, 예를 들어, 1.2 V의 입력 전압은 이의 평균 온도를 42°C로 상승시킨다. 도 12의 (E)에 나타난 바와 같이, 무시할만한 온도 변화가 가열 필름을 3 mm 만큼 작은 곡률 반경으로 구부릴 때도 감지되는 것을 확인할 수 있다.
- [0124] **응용예 3: EHL CS_β 하이브리드의 제조 및 특성**
- [0125] **(1) 녹색 광전자(green optoelectronics)용 커버 윈도우 필름의 제조**
- [0126] 녹색 광전자(green optoelectronics)용 커버 윈도우 필름에서 CS_β 하이브리드의 성능을 평가하기 위해, CS_β31

하이브리드 필름의 양 사이트에 CEOS, DOX, 및 UV-개시제로 구성된 레진의 UV 경화로 형성된, 에폭시 하이브리머(hybrimer)를 라미네이트하여, 디스플레이 커버 윈도우 기반 CS_β 하이브리드 필름을 제조하였다. 본 발명에 따른 에폭시 하이브리머 라미네이트 CS_β (EHL-CS_β) 하이브리드 필름의 전반적인 제조 절차는 도 13의 (A)와 같이 나타낼 수 있다.

[0127] 도 13은 본 발명의 EHL-CS_β 하이브리드 필름에 대해서 설명하기 위한 도면이다.

[0128] 도 13의 (A)를 참조하면, 먼저, CEOS, DOX 및 UV 개시제로 구성된 UV 경화 가능한 레진을 준비하고, 이를 OTS-처리 유리 플레이트의 상부(top) 상에 에 적가하였다(I). 이때, CEOS는 (2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸) 트리메톡시실레인의 졸-겔(sol-gel) 반응을 사용하여 합성하였고, UV 경화 가능한 레진을 제조하기 위해, CEOS, DOX (Toagosei) 및 UV 개시제로서 50 wt%로 프로필렌 카보네이트와 혼합된 헥사플로오로안티모네이트염 (Sigma-Aldrich)을 100:20:2의 중량비로 기계적으로 혼합하였다. 그 다음, 35 μm 두께 CS_β 하이브리드 필름, 레진, 및 OTS-처리 유리 플레이트를 연속하여 적층시켰다(II). 두 개의 유리 플레이트는 불균일하게 주문 제작한 진공백 프레스(custom-made vacuum bag press)를 사용하여 60℃에서 2분 동안 레진층의 적절한 두께를 위해 압축하였고, 그 다음 UV-A 영역에서 2 J cm⁻²의 UV 선량(UV dose)으로 조사하여, 레진을 에폭시 하이브리머로 변화시켰다(III). 이어서, 80℃에서 4시간 동안 포스트 어닐링(post annealing)하였다. 경화 공정 후, 유리 플레이트들을 제거하여 EHL CS_β 하이브리드 필름을 얻었다(IV).

[0129] EHL CS_β 하이브리드 필름의 구조는 도 13의 (B)에서 나타내고, 본 발명에 다른 EHL CS_β 하이브리드 필름의 단면적을 SEM 이미지로 확인하였으며, 이는 도 13의 (C)에서 나타낸다.

[0130] 도 13에서, (B)는 본 발명에 따른 EHL CS_β 하이브리드 필름의 구조를 설명하기 위한 도면이고, (C)는 본 발명에 따른 EHL CS_β 하이브리드 필름의 단면적 SEM 이미지이며, 이들을 참조하면, 두 개의 에폭시 하이브리머 층이 제조되고 CS_β 하이브리드 필름의 양 사이트에 거의 동일한 두께 -12 μm로 잘 부착되어 있음을 확인할 수 있다.

[0131] (2) 특성평가-1

[0132] 제조된 EHL CS_β 하이브리드 및 참조 샘플들은 하기와 같이 특성 평가하였다. 가시 스펙트럼에서 CS_β 하이브리드 및 EHL CS_β 하이브리드의 총/평행 투과도와 헤이즈(haze)는 ASTM D1003에 따라 Haze meter (NIPPON DENSHOKU NDH 2000N)를 사용하여 측정하였다. 모든 데이터는 N = 5인 평균 ± 표준편차(SD)로 도 13의 (D)에 나타낸다.

[0133] 연필 경도 테스트(pencil hardness tests)는 KS M ISO 15184에 따라 -1 kgf의 일정한 수직 하중 및 6B 내지 9H의 Mitsubishi 연필 세트에 수행하였다. 연필 경도 테스트에 기인한 스크래치는 육안 검사를 통해 체크하였다. 그 결과를 도 13의 (E)에 나타낸다.

[0134] 도 13에서, (D)는 CS_β 하이브리드와 EHL CS_β 하이브리드의 광학 투명성을 설명하기 위한 도면으로서, 이를 통해 CS_β 하이브리드의 우수한 광학 특성들이 사실상 유지됨을 확인할 수 있다.

[0135] 도 13에서, (E)는 EHL CS_β 하이브리드 필름의 연필 경도 테스트 결과를 설명하기 위한 도면으로서, EHL CS_β 하이브리드 필름은 동일한 에폭시 하이브리머 층들이 라미네이트된 다른 플라스틱 필름들과 비교하여 8H의 높은 연필 경도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0136] (3) 특성평가-2

[0137] EHL CS_β 하이브리드 필름의 스크래치 거동을 면밀히 확인하기 위해, 표준 시료인 강화 유리 강화 유리, EHL CS_β 하이브리드 및 CS_β 하이브리드에서 반경이 약 2 μm인 구형-원뿔 다이아몬드 팁이 장착된 Ultra Nanoindentation Tester (Anton Paar)를 사용하여 나노스크래치 특성을 확인하였다. 구체적으로, 1 mm의 길이를 갖는 스크래치 트랙(tracks)을 2 mm min⁻¹의 스피드로 10 Hz의 획득률(acquisition rate)로 스캔하였다. 초기 스크래치 트랙들에 대한 기준점 데이터를 얻기 위해, 프리스캔(prescans)을 0.5 mN의 일정한 하중으로 수행하였다. 다음, 0.5 내지 100 mN의 선형적으로 램프된 노멀 하중(linearly ramped normal load)으로 스크래치 스캔을 수행하였다. 최종적으로, 포스트스크래치 스캔(postscratch scans)을 0.5 mN의 일정한 하중으로 잔류 깊이 프로파일(residual depth profiles)을 측정하기 위해 수행하였고 파노라믹 포스트스크래치 OM 이미지

(panoramic postscratch OM images)는 자동 광학 검사 시스템을 사용하여 캡처하였다. 그 결과를 도 13의 (F)에 나타낸다.

[0138] 도 13의 (F)는 EHL CS_β 하이브리드 필름의 나노스크래치 특성을 설명하기 위한 도면으로, 포스트스크래치 깊이 프로파일/광학 현미경 이미지 및 스크래치 거리와 F_n (노멀 스크래치 력(normal scratch force) 대한 측면 스크래치 력(lateral scratch force (F_l)) 대 노멀 스크래치 력(F_n) 비율을 나타낸다.

[0139] 도 13의 (F)를 참조하면, 마찰 계수와 관련된 F_l/F_n 값의 빠른 증가는 마이크로크랙 형성의 좋은 표지자이고, 이의 상응하는 하중은 임계 하중(critical load, L_c)이라 한다. 강화 유리는 가장 높은 값의 L_c 28.6 mN를 나타냈고 이에 이어 EHL CS_β 하이브리드 필름이 14.7 mN, 그리고 CS_β 하이브리드 필름이 0.5 mN (초기 하중)를 나타냈다. 그러나, L_c 이하에서, 포스트스크래치 OM 이미지에서 나타난 바와 같이, 강화 유리에서는 갈라진(plowing) 스크래치 손상이 뚜렷하게 보이는 반면 EHL CS_β 하이브리드 필름은 보이지 않음을 확인할 수 있다. 게다가, EHL CS_β 하이브리드 필름에 대해 L_c 이후, 오직 다른 샘플들에서 반대로 스크래치 트랙의 측면에 쌓임이 없고 어떠한 부스러기 입자도 없는 반지름(radial) 크랙만 발견되고, 이것은 스크래치의 끝에서 가장 낮은 마찰계수 값을 가져온다.

[0140] (4) 특성평가-3

[0141] 거시적 스크래치 저항을 평가하기 위해, 약 1 cm² 면적의 강모 등급 0000의 원형 패드를 장착한 산업 마모 테스터를 사용하여 강모 마모 테스트(steel-wool wear tests)를 수행하였다. 패드에 1 kg의 수직 중량 하중(kgfcmm⁻²)을 적용하고, 40회 min⁻¹의 스피드로 마찰시켰다. 그 결과를 도 13의 (G)에 나타낸다.

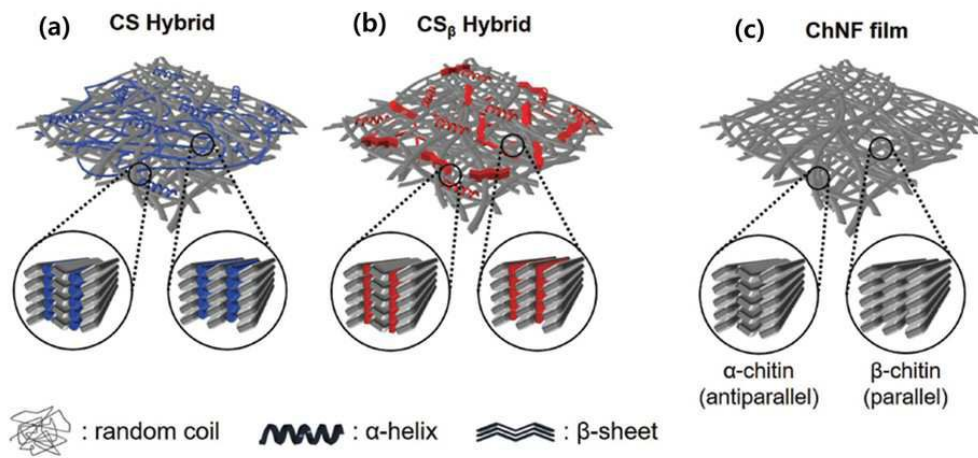
[0142] 도 13의 (G)는 강모 마모 테스트 결과를 설명하기 위한 도면으로, 200회의 테스트 후, EHL CS_β 하이브리드 필름에서 가시적인 스크래치가 없는 반면, CS_β 하이브리드 필름에서는 1회 후 스크래치가 발생하였다. 즉, 요약하면, EHL CS_β 하이브리드 필름은 보호 커버 윈도우와 같은 우수한 마찰 공학적 특성들을 나타내고, 이것은 CS_β 하이브리드가 바이오-광전자용 구조 플랫폼으로서 적절한 기관임을 의미한다.

[0143] 상기에서 설명한 바에 따르면, 본 발명의 키틴-실크 하이브리드 필름은 용액 공정, 원심 주조, 마이크로몰딩의 용이하고 스케일러블한(scalable) 제조 기술을 이용하여 대면적 필름 및 콘택트 렌즈(contact lens)로 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 키틴-실크 하이브리드 필름에 대한 결정성 마이크로구조들에서의 표면 및 분광 분석은 본 발명에서 공-자기조립된(co-self-assembled) 초미세(ultrafine) 키틴 나노섬유 및 실크 β-시트로 구성된 균일한 나노섬유 형태를 갖고, 절지동물 큐티클(cuticles)의 유기 복합체 상과 유사하게 모방함을 나타낸다. 또한, CS 하이브리드의 거시적 특성들은 하이브리드 물질의 기계적 강도(toughness)가 광학적 투명도 손실 없이도 상당히 향상된 것과 같은, 키틴 나노섬유 및 실크 β시트 사이의 시너지를 입증한다. 또한, 본 발명의 CS 하이브리드는 효소적으로 생분해될 수 있음을 확인할 수 있다. 아울러, 본 발명의 키틴-실크 하이브리드 필름이 성공적으로 콘택트 렌즈형 글루코스 센서, 필름형 무선 히터, 및 스크래치 저항성 투명 디스플레이 커버 윈도우(display cover window)로 사용 가능함을 확인할 수 있다. 생체적합성, 생분해성, 및 기계적 견고함(robustness)과 같은 본 발명의 키틴-실크 하이브리드 필름의 유망 특성들을 감안하면, 본 발명의 키틴-실크 하이브리드 필름이 향후 웨어러블 디바이스들 및 첨단 전자기기들의 구조적/기능적 플랫폼으로서 가능함을 예상할 수 있다.

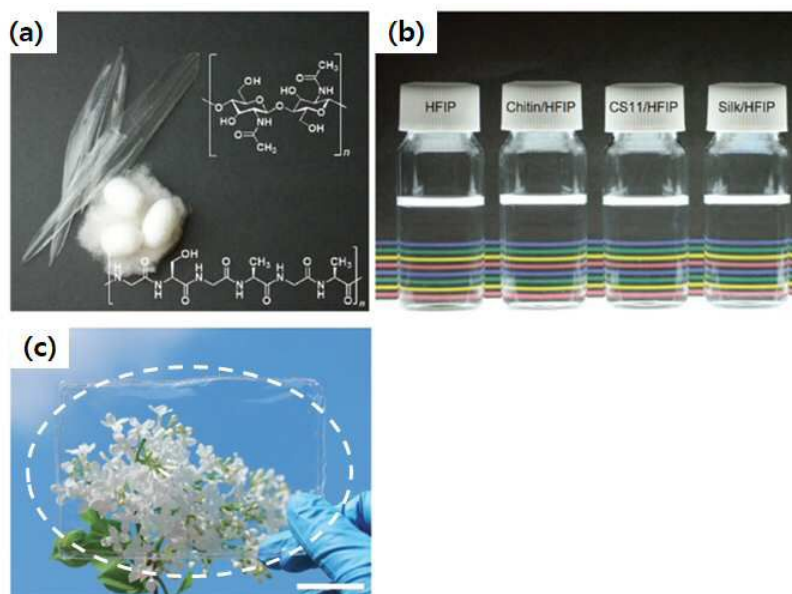
[0144] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

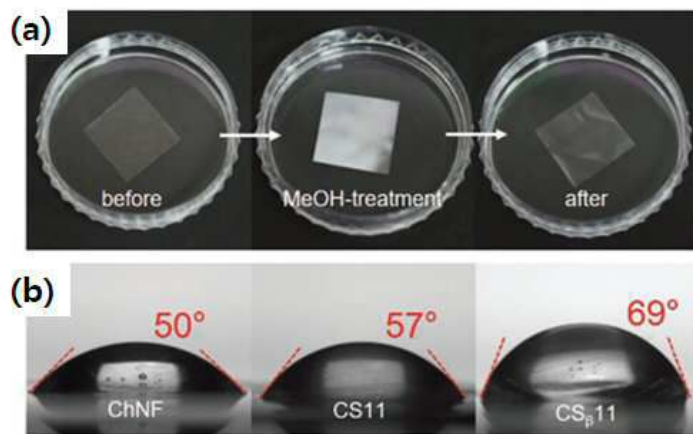
도면1



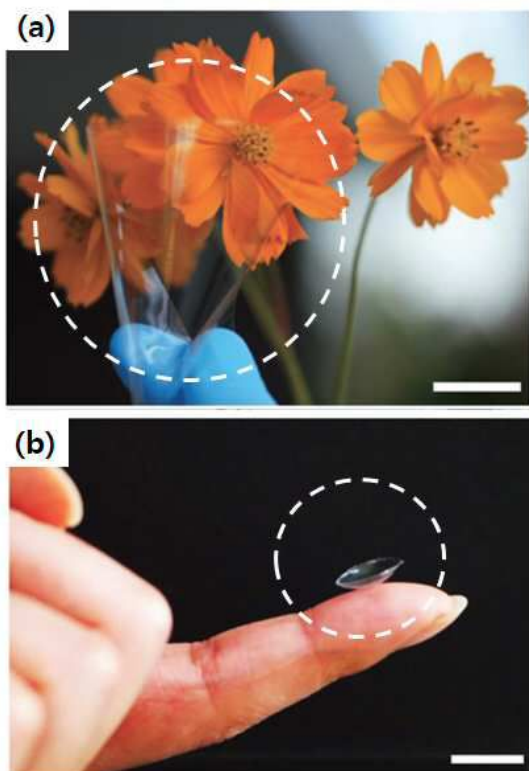
도면2



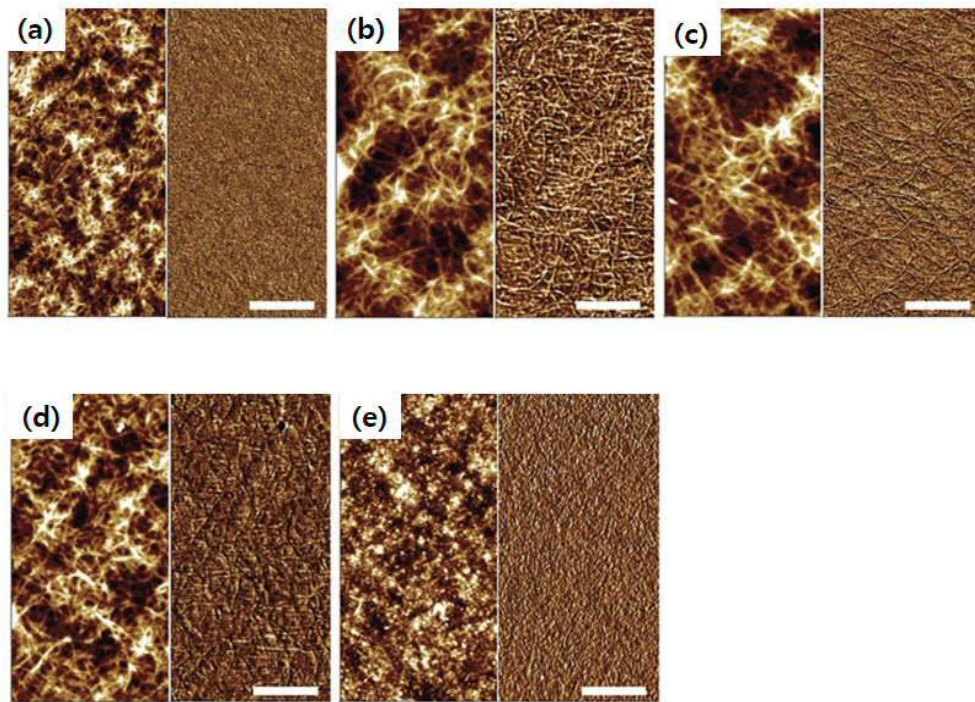
도면3



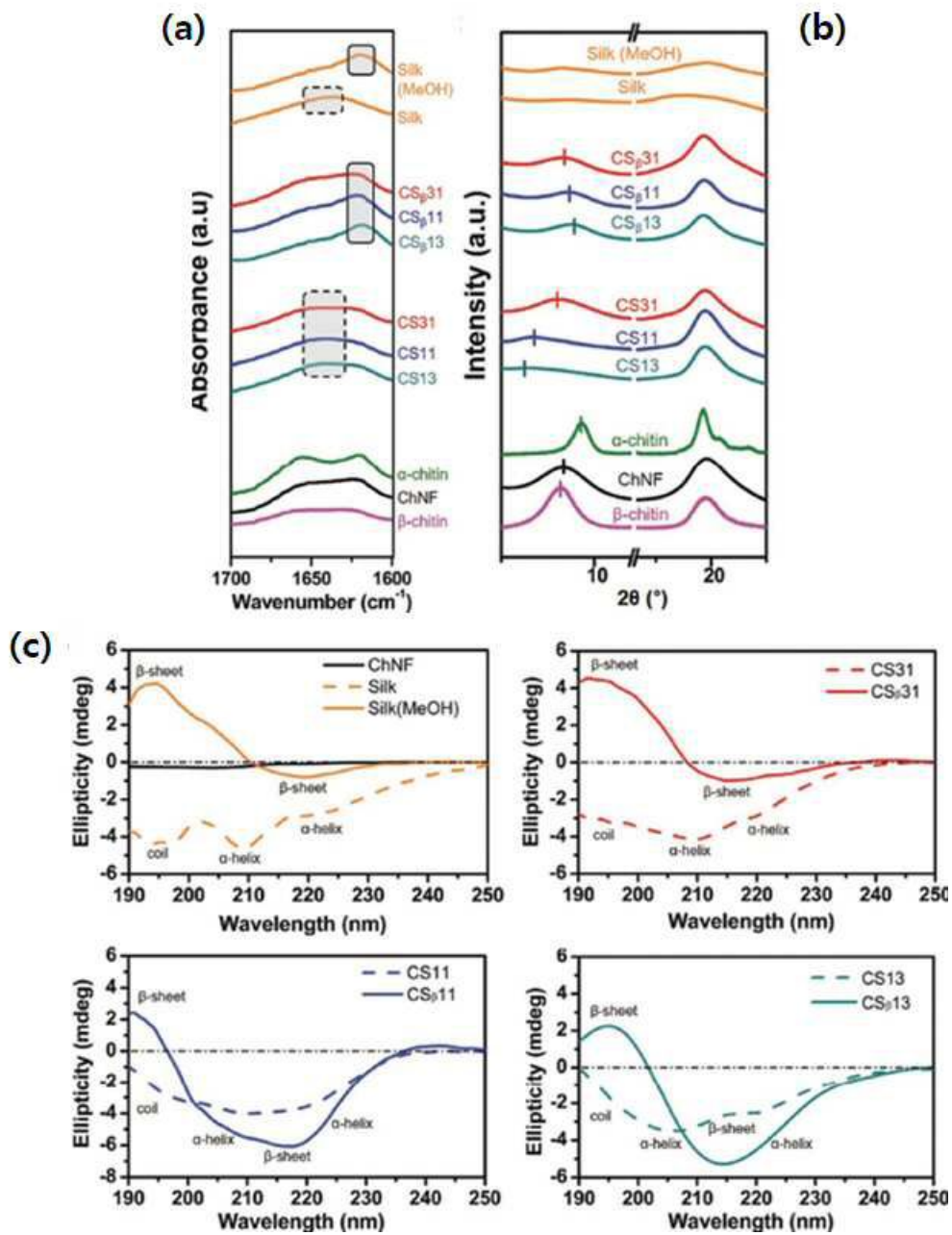
도면4



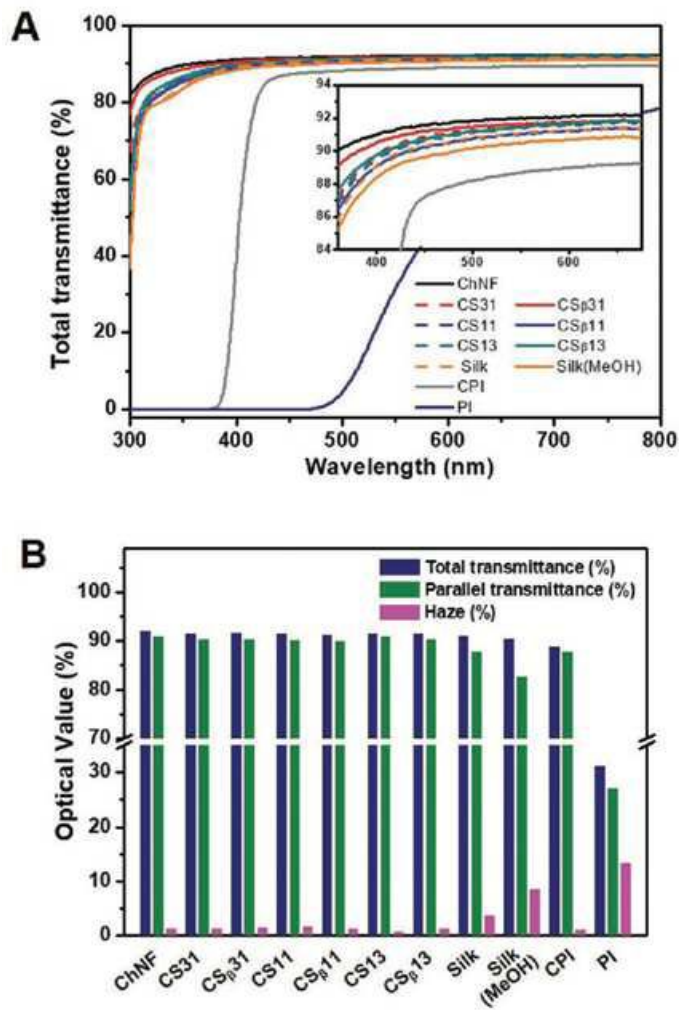
도면5



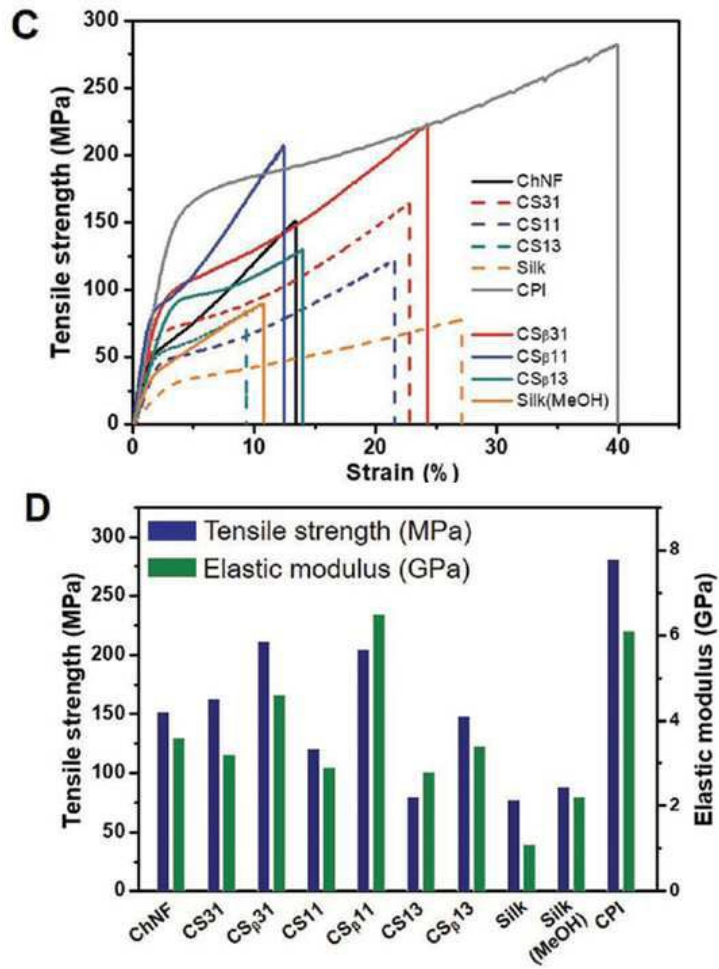
도면6



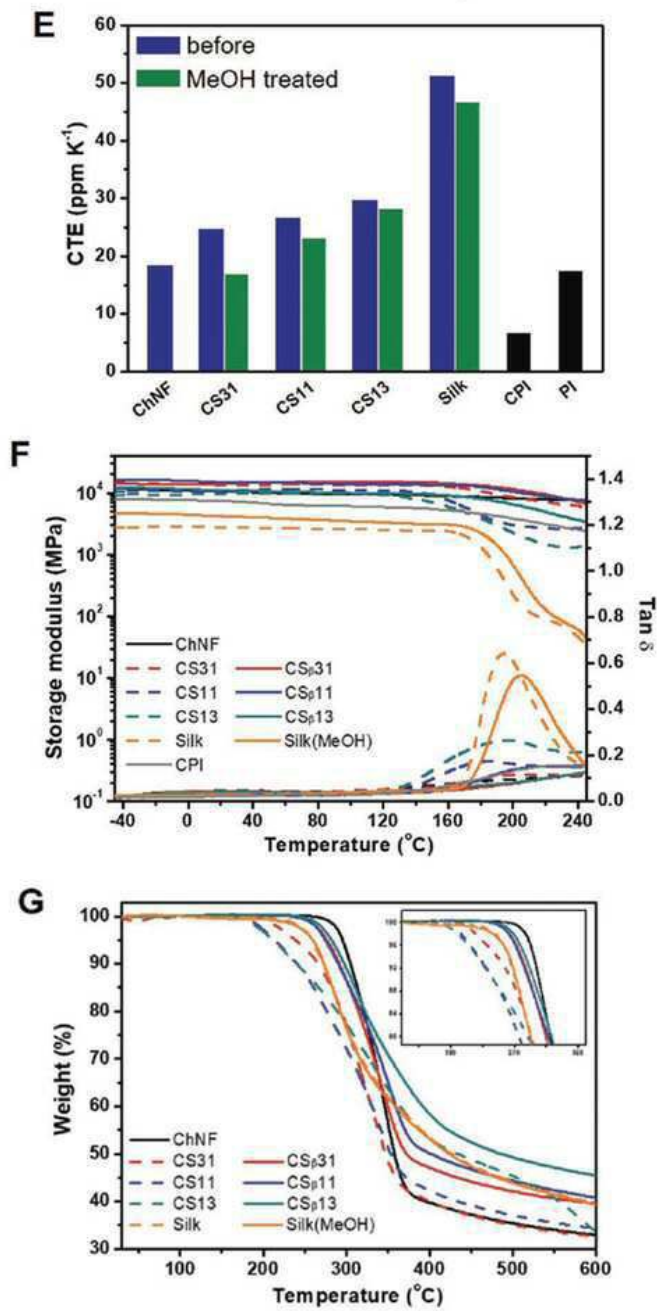
도면7



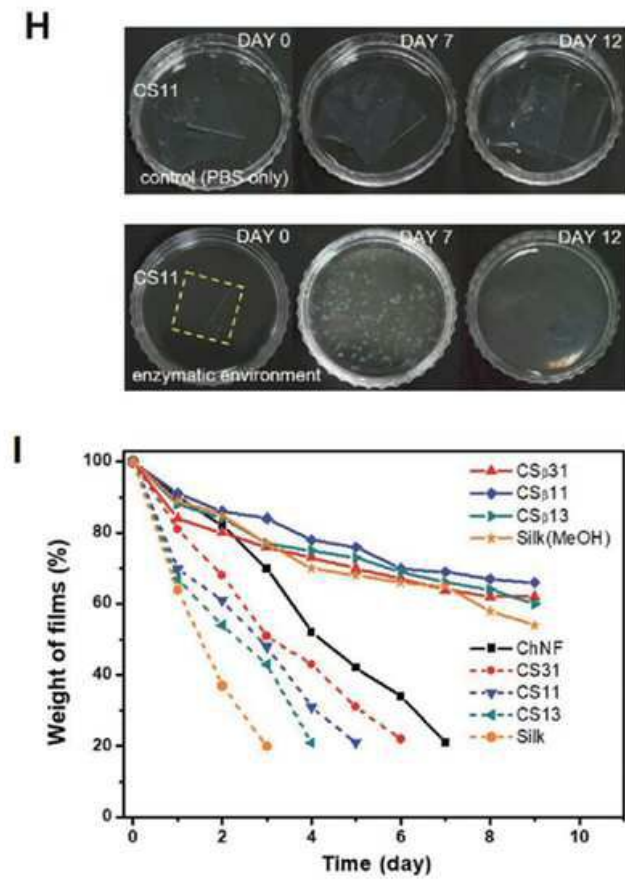
도면8



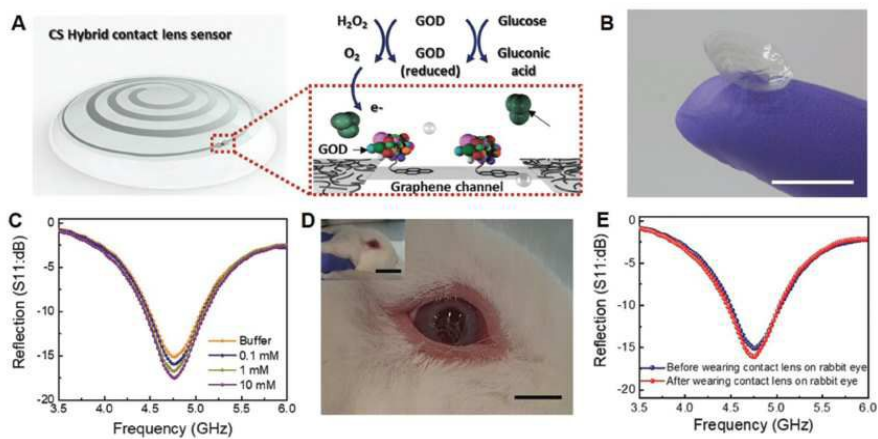
도면9



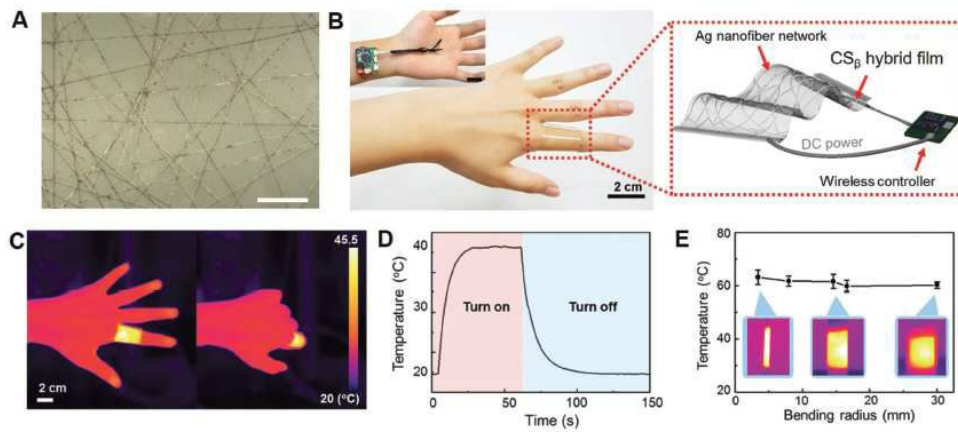
도면10



도면11



도면12



도면13

