

# 전기방사에 의한 이중구조, 중공구조 및 다공성 나노섬유의 제조 및 응용

이가형 · 정인태 · 심상헌 · 윤근병

## 1. 서론

나노섬유를 제조하는 방법은 나노 구조의 제어를 이용한 템플레이 트법, 자기 조립성을 이용한 방법, 상분리 현상을 이용하는 방법과 직 접방사에 해당하는 레이저 고속연신법과 전기방사법으로 나눌 수 있 다. 이러한 방법 중에서 전기방사법은 균일하고 연속적이며, 조성비 에 따라 다양한 특성을 발휘할 수 있는 단일섬유, 이중구조 및 중공 구조 나노섬유를 가장 쉽게 제조할 수 있는 방법이다. 전기방사법은 1930년대 이미 제안되었지만,<sup>1</sup> 제한된 용도로 인해 상업화에 이르지 못하였다. 1970년대 후반 영국 ICI사는 폴리에틸렌-테레프탈레이트 (PET)를 이용해 극세섬유를 제조하였지만, 이 역시 경제성 및 안정 성이 떨어져 상업화에 이르지 못하였다. 90년 중반에 Reneker 교수 는 전기방사 장치를 간소화하여 다양한 고분자의 나노섬유 제조에 성 공하였으며, 이를 바탕으로 전기방사법에 대한 관심이 커지게 되었 다.<sup>2,3</sup> 전기방사법은 다른 제조 기술에 비해 장치가 간편하며 대부분의 고분자 용액이나 용융물을 소량 사용하여도 방사가 가능하기 때문에 다양한 구조 및 기능을 부여하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

전기방사를 통해 얻어진 나노섬유는 유연하고, 부피에 대한 표면적 이 매우 크며, 부직포를 구성하는 나노섬유 간의 미세한 기공 크기를 자유롭게 조절할 수 있고, 서로 다른 소재의 복합화가 가능하다는 점 등 많은 장점을 가진다. 이러한 특성으로 나노섬유 또는 수  $\mu\text{m}$ 의 마이크 론섬유는 분리용 및 필터,<sup>4</sup> 생화학 물질에 대한 방호용,<sup>5</sup> 생체조직 공 학,<sup>6</sup> 전자 소자,<sup>7,8</sup> 전도성 나노섬유,<sup>9-13</sup> 센서,<sup>14-16</sup> 촉매, 탄소나노섬유,<sup>17</sup> 복합재료용 보강재 등<sup>18</sup> 다양한 분야에 응용이 검토되고 있다.

본 총설에서는 전기방사법으로 고분자, 세라믹, 복합물 등의 이중구 조, 중공구조 및 다공성 구조 섬유를 제조한 연구 결과를 총괄적으 로 고찰하였으며, 전기방사법을 이용하여 제조한 나노섬유의 다양한 응용성에 대해서도 현재까지 발표된 논문을 중심으로 요약 정리하 였다.

## 2. 이중구조 섬유의 제조

전기방사법을 이용한 이중구조(core/sheath 또는 core/shell) 섬



**이가형**  
2006 경북대학교 화학공학과(학사)  
2006~ 경북대학교 고분자공학과(석사과정)  
현재



**심상헌**  
2007 경북대학교 고분자공학과(학사)  
2007~ 경북대학교 고분자공학과(석사과정)  
현재



**정인태**  
2007 경북대학교 고분자공학과(학사)  
2007~ 경북대학교 고분자공학과(석사과정)  
현재



**윤근병**  
1992 경북대학교 고분자공학과(학사)  
1994 경북대학교 고분자공학과(석사)  
1997 경북대학교 고분자공학과(박사)  
1997~ 삼성종합기술원, e-Polymer Lab. 책임연구원  
2001 한국전자통신연구원, 기반기술연구소, 선임연구원  
2002~ 2004 경북대학교 고분자공학과 조교수  
2005~ 현재

### Fabrications and Applications of Core/Sheath, Hollow and Nanoporous Structured Nanofibers by Electrospinning

경북대학교 고분자공학과(Ga Hyung Lee, In Tae Jung, Shang Hun Shim, and Keun-byoung Yoon, Department of Polymer Science, Kyungpook National University, 1370 Sangeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea) e-mail: kbyoon@knu.ac.kr

유 제조는 Loscertales가 제안한 이중구조 노즐에 대한 실험 결과가 최초로 발표되면서 주목받기 시작하였다(그림 1).<sup>19</sup> 하지만 불안정한 컷 형성으로 이중구조 섬유 제조에는 실패하였으며, 이중구조의 나노입자 형성에 대한 결과만 보고되었다. 이후 많은 연구가 진행되었고, 전기방사법을 이용한 이중구조 섬유의 제조에 대한 다양한 연구 결과가 보고되었다. Xia 등은 비상용성 용액을 이용하여 이중구조의 나노섬유를 제조하였으며, 섬유의 직경과 외벽의 두께를 조절할 수 있다고 보고하였다.<sup>20</sup>

이중노즐을 이용함으로써 용매의 휘발에 의해 상분리가 가능한 두 고분자 용액에서는 이중구조 섬유의 제조가 가능하게 되었다. 이를 토대로 전기방사법에 대한 연구가 지속적으로 진행되었으며, 이중구조 섬유의 제조와 응용에 대한 많은 연구 결과가 발표되었다. 그림 2와 같이 동일한 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 사용하여 bromophenol 함량 조절을 통한 이중구조 섬유제조 및 폴리설폰(PSU)과 PEO 두 고분자용액을 사용한 이중구조 섬유제조에 대한 연구 결과가 발표되었고,<sup>21</sup> Sung 등도 직경이 100 nm 이하인 폴리카보네이트(PC)/ 폴리부타디엔 이중구조 섬유제조를 발표하였다.<sup>22</sup>

Mead와 Ishihara 등은 전도성이 우수한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT)과 폴리아닐린(PANI)을 내부에 사용하고, 외부는 전도성이 없는 PC, PS 등을 사용하여 전선과 같은 이중구조 섬유를 제조하여 전도성을 측정하여 나노 전자소자로의 적용 가능성을 검토하였다(그림 3).<sup>11,23</sup>

폴리카프로락톤(PCL)과 젤라틴으로 이루어진 이중구조 섬유 제조에 있어서 다양한 응용과 가능성을 부여하기 위해서는 외벽의 두께 조절이 중요하기 때문에 이에 대한 실험이 진행되었으며, 외벽 물질로 사용한 젤라틴의 농도 변화로 외벽의 두께를 조절할 수 있다는 결과를 발표하였다.<sup>24</sup> 이러한 이중구조 섬유는 생리활성 물질의 도포가 용이하기 때문에 서방용 약물제조에 유용할 것이라고 하였다.

Sun 등은 고분자 용액의 농도, 공급속도, 용매의 극성이 제조된

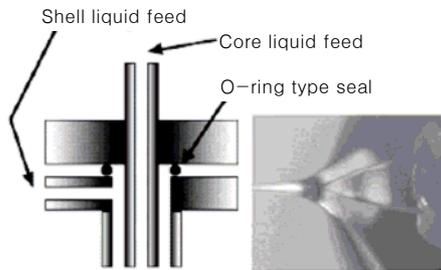


그림 1. 이중구조의 노즐과 올리브오일과 물의 혼합 Taylor 콘.

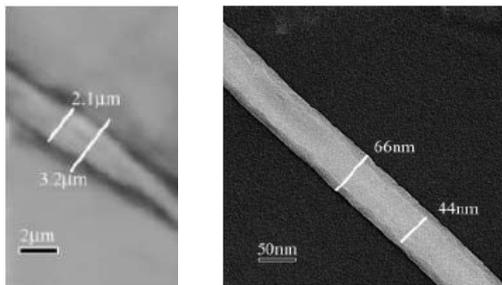
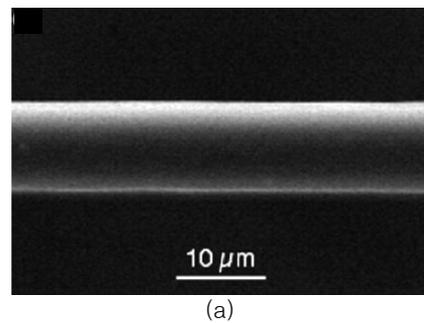


그림 2. PEO/PEO-bromophenol 첨가 및 PSU/PEO 이중구조 섬유의 TEM 사진.

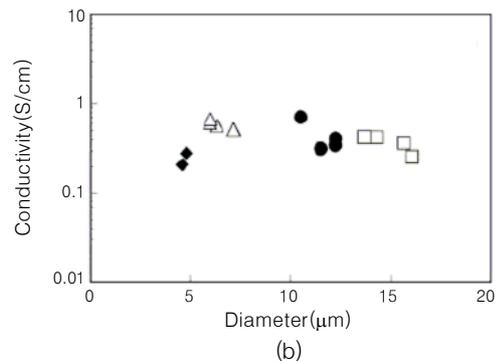
이중구조 섬유의 형상에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. PVP/PLA 이중구조 섬유제조 시 내부 물질인 PVP의 점도가 100 cP 이상일 때 직경이 170 nm인 비드가 없는 섬유가 형성되었으며, 농도가 증가할수록 직경이 균일한 섬유가 제조되었다. 용액의 공급속도가 너무 늦을 경우는 이중구조의 섬유가 형성되지 못하고 두 용액이 혼합되어 단일 섬유가 제조된다고 보고하였다(그림 4).<sup>25</sup> 이러한 이중구조의 생성은 전기방사 과정에서 두 고분자 사슬의 낮은 확산성으로 인해 두 용액이 혼합되기 전에 고형화가 일어나기 때문에 가능하다.

최근 Jing 등은<sup>26</sup> 이중구조 섬유제조 방법으로 유화 전기 방사법을 제안하여 PEO/PEG-*b*-PLA 이중구조 섬유제조를 발표하였다. 이 방법은 두 고분자용액을 이중노즐을 통해 제조하는 것이 아니라 유화 용액을 일반 노즐로 직접 방사함으로써 수용성인 PEO는 코어로 형성되고, 트리클로로메탄에 용해된 PEG-*b*-PLA는 외벽을 형성하여, 직경 1 μm 정도의 이중구조 섬유제조를 가능하게 하는 것이다. 이처럼 균일하고 직경 및 외벽 두께 조절이 가능한 이중구조 섬유를 제조하기 위해, 적절한 방사 조건을 확립하는 연구와 새로운 방사장치를 개발하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 하지만 이중구조 나노 섬유의 구조는 대부분이 TEM으로 확인하기 때문에 아주 짧은 섬유 구간만 나타내어 긴 섬유의 균일성에 대한 정보는 아직 보고되지 않고 있다. 그래서 본 연구실에서는 이중구조 섬유제조 시에 내부에 형광물질을 소량 첨가한 PC를 사용하고, 외부는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 사용하여 이중노즐을 통한 이중구조 섬유를 제조하였다.

그림 5의 이중구조 섬유에서 형광 물질이 첨가된 내부는 밝은 색을 나타내고 외부는 형광을 나타내지 않기 때문에 어둡게 나타났다. 이러한 형광사진을 이용하면 수백 μm 길이의 이중구조 섬유의 균일성을 알 수 있고, 내부 직경 및 외부 두께도 쉽게 관찰이 가능하기 때문에 이중구조 섬유의 구조 확인에 유용한 방법으로 사료된다.



(a)



(b)

그림 3. PEDOT/PSS 이중섬유 SEM 사진 및 섬유 직경 변화에 따른 전도성.

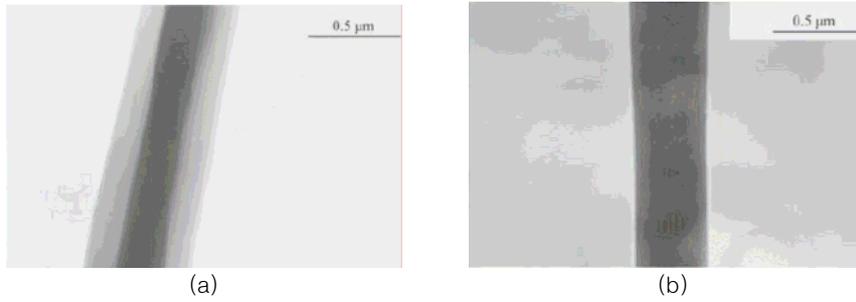


그림 4. PVP/PLA 이중구조 섬유 TEM 사진. (a) 공급속도(0.05/0.1 mL/h) 및 (b) 공급속도(0.025/0.05 mL/h).

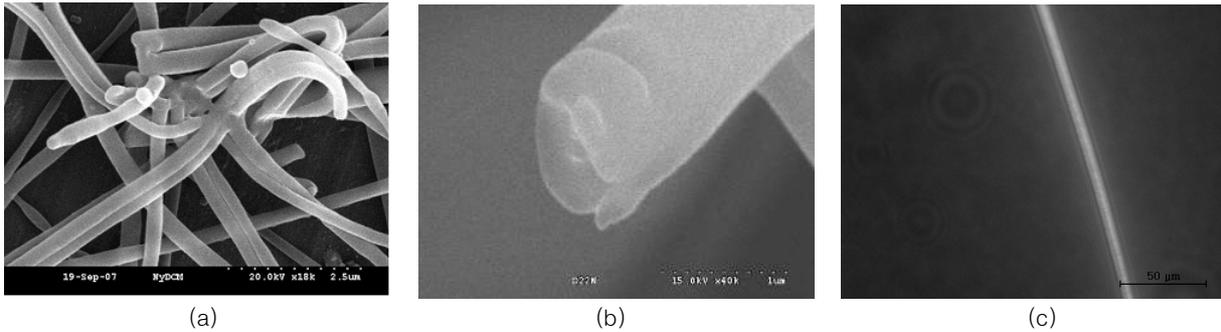


그림 5. 형광 물질을 첨가한 PC/PMMA 이중구조 섬유의 SEM과 형광 사진.

### 3. 중공섬유의 제조

내부가 비어있는 중공구조 섬유는 약물전달체계, 연료전지멤브레인, 촉매, 센서 등 많은 분야에 응용이 가능하여 다양한 제조 방법이 검토되고 있다. 튜브형 섬유제조를 위해 전기방사로 제조된 섬유가 템플레이트로 사용되어 왔으며, 코팅과 에칭 공정을 수반하는 튜브형 섬유 제조 방법(tubes by fiber templates, TUFT)은 긴 섬유 또는 균일한 중공 섬유제조에는 한계가 있다. 그렇기 때문에 장치가 간단하고 공정이 비교적 단순한 전기방사법을 이용한 중공(hollow) 섬유를 제조하기 위한 요구가 증대되고 있다.

최근 중공섬유를 직접 제조할 수 있는 전기방사법이 제안되었다. 이중 노즐을 제안한 Loscertales 등은<sup>27</sup> 졸-겔 화학을 접목시켜 그림 6과 같이 코어 물질로 글리세린을 사용하고 외부물질로는 테트라에틸오소실리케이트(TEOS) 졸을 사용하여 전기방사 후 소성시켜 얻어진 실리카 중공섬유를 최초로 보고하였다.

또한 ZrO<sub>2</sub>도 동일한 방법으로 제조하여 직경이 500 nm이고 두께가 70 nm인 중공구조 섬유를 제조하였으며, 전기장 세기 및 용액의 공급 속도 조절에 의해 섬유의 직경 및 두께 조절이 가능하다고 하였다.

Xia 등도 그림 7과 같이 내경과 외경이 각각 75와 200 μm인 이중 노즐을 이용하고 코어물질로 점성이 높은 미네랄오일, 외부 물질로는 PVP 에탄올 용액에 Ti(OiPr)<sub>4</sub>를 혼합하여 중공구조의 나노섬유를 제조하였다. 순수한 티타니아 중공섬유는 옥탄으로 미네랄 오일을 제거하고, 500 °C에서 1시간 동안 소성시켜 제조하였다(그림 7).

이 중공섬유의 직경과 외벽의 두께는 각각 200과 50 nm 이었으며, 코어물질인 미네랄오일의 공급속도는 중공구조와 섬유직경에 대한 중요한 인자로서, 적어도 0.05 mL/h 이상에서 중공구조의 섬유가 형성되고, 그 이하에서는 부분적인 중공섬유가 형성된다고 보고하였다.

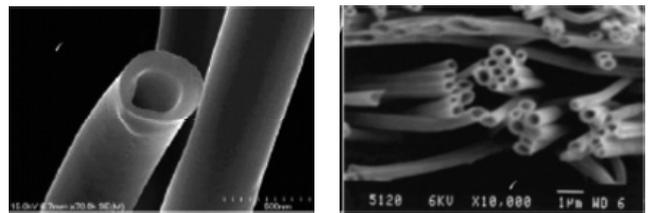
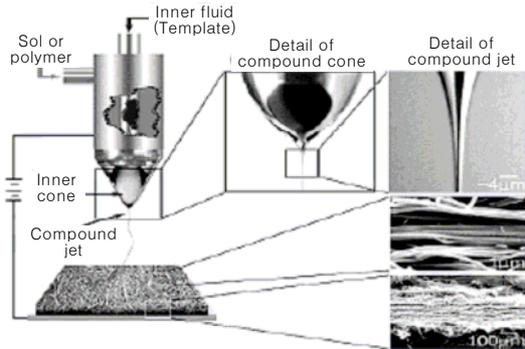


그림 6. 중공구조 섬유 제조를 위한 전기방사법 장치 개략도와 이를 이용하여 제조한 실리카 중공섬유의 단면 SEM 사진.

또한 공급속도가 0.1 mL/h 이상에서 균일한 직경을 가지는 중공섬유가 형성되었으며, 공급속도가 증가할수록 외벽 두께가 감소하고, 단일 섬유의 제조와 마찬가지로 인가전압이 증가할수록 중공섬유 직경 및 외벽 두께가 감소한다고 하였다.<sup>20,28</sup>

중공섬유는 내부와 외부에 기능성 부위가 가능하여 다양한 용도로의 응용이 기대되고 있다. Xia 등은 중공섬유의 구조를 확인하기 위해 중공구조 섬유제조 시 코어물질로 사용되는 오일에 형광 염료를 첨가하는 간단하고 유용한 방법을 제안하였다(그림 8). 이러한 형광

염료가 첨가된 중공섬유는 염료 기반의 레이저 응용도 기대할 수 있으며, 중공섬유 제조에서 코어물질인 오일에 옥타도데실트리클로로실란(OTS)을 혼합하면 내부에 긴 사슬의 실록산 도입이 가능하여 극소수성을 만들 수도 있는 등 다양한 기능 부가가 가능하다.<sup>28</sup>

LiNiO<sub>2</sub><sup>29</sup> 및 SiO<sub>2</sub> xerogel<sup>30</sup> 중공구조 섬유제조 등 다양한 무기물을 이용한 전기방사에 관한 연구가 진행되고 있다.

이러한 무기 중공섬유 이외에도 전기방사법을 적용하여 탄소나노섬유제조가 가능하게 되었다. 탄소나노섬유 제조 방법으로 두 가지 방법이 제안되었는데, 코어물질로서 PMMA를 사용하고 외부물질로 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 사용하여 이중구조 섬유를 제조하고 질소분위기 하에서 탄화시켜 제조된 중공 탄소나노섬유 제조에 대해 보고하였다(그림 9).<sup>31</sup>

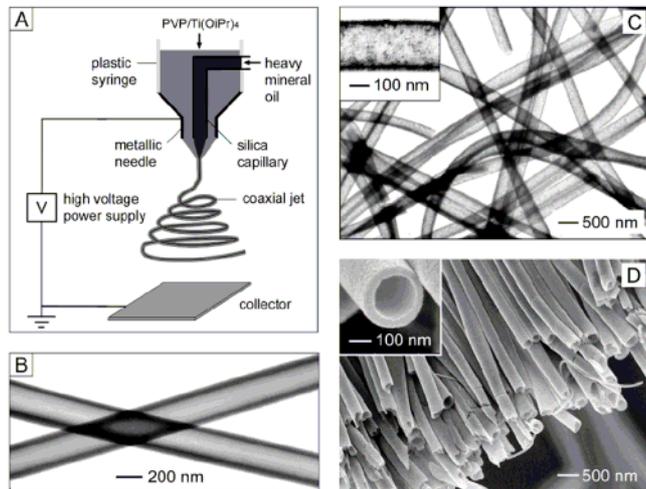


그림 7. (a) 중공섬유 제작을 위한 전기방사 장치 개략도, (b) 소성 전 TiO<sub>2</sub>/PVP 중공섬유의 TEM 사진, (c) 소성 후 티타니아 중공섬유의 TEM 사진 및 (d) 일축 배향된 티타니아 중공섬유의 단면 SEM 사진.

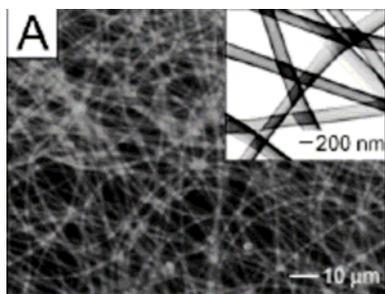


그림 8. 형광 염료가 첨가된 티타니아 중공섬유의 형광 사진과 TEM 사진.

또 다른 방법으로는 바인더 폴리머를 사용하지 않고 알셀 리그린(Alcell Lignin) 에탄올 용액을 외부물질로 사용하고 글리세린을 코어물질로 사용하여 이중방사 방식의 중공 탄소나노섬유 제조에 관한 연구도 발표되었다(그림 10).<sup>32</sup>

중공 탄소나노섬유를 제외한 거의 대부분 연구들은 무기물로 이루어진 중공섬유 제조에 관한 것이다. 최근 Zussman에 의해 고분자 중공 나노섬유 제조에 관한 연구가 발표되었지만, 현재까지 그 이상의 연구결과는 거의 없는 실정이다.

Zussman 등은 폴리카프로락톤(PCL)을 외부물질로 사용하고, 코어물질로 PEO 또는 PVA로 이루어진 수용액을 사용하여 이중구조 섬유와 동일한 방법으로 제조된 중공구조 섬유에 대해 발표하였다.<sup>33</sup> 하지만 이 방법을 사용한 경우, 외부용액과 코어용액의 증발 차이에

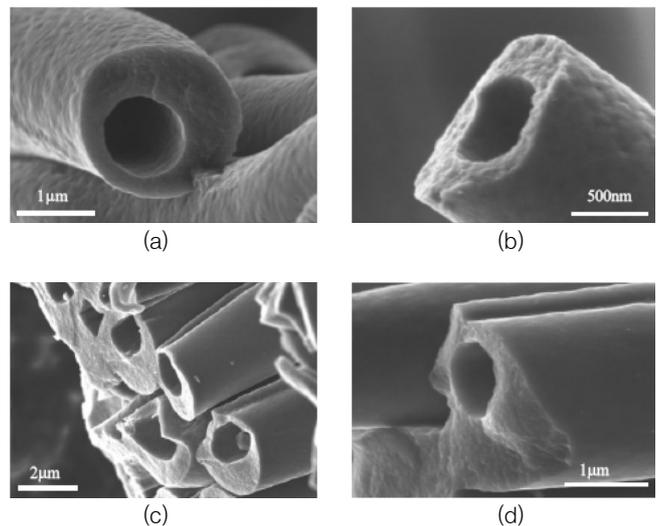


그림 9. (a), (b) 중공구조의 탄소나노섬유 단면 SEM 사진 및 (c), (d) 배향된 중공구조의 탄소나노섬유 단면 SEM 사진.

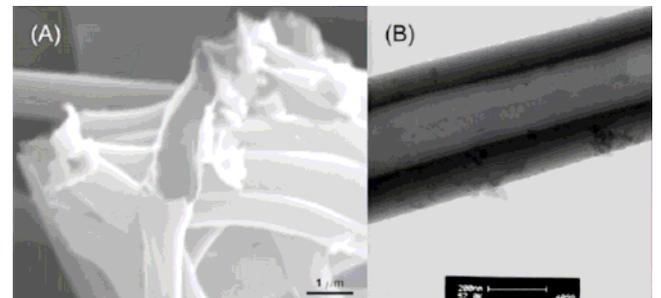


그림 10. 중공 탄소나노섬유의 단면 SEM과 TEM 사진.

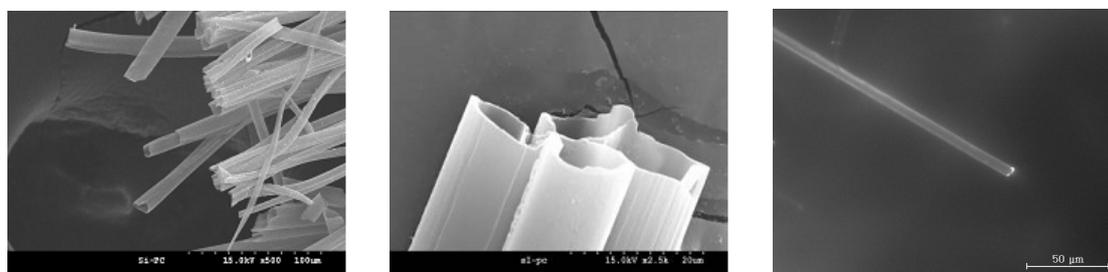


그림 11. PC 중공섬유 SEM 사진과 형광 사진.

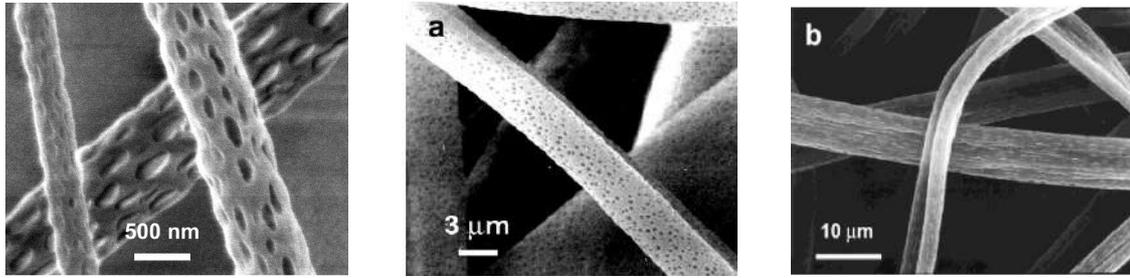


그림 12. PLA, PC, PVK 다공성 섬유의 표면 SEM 사진.

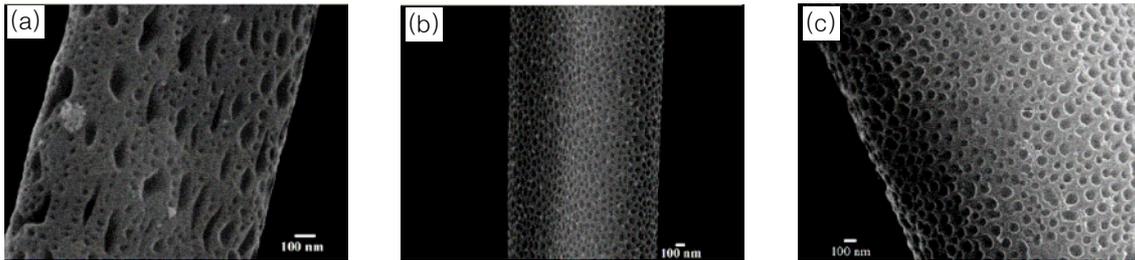


그림 13. 폴리스티렌/THF 용액의 농도변화에 따른 전기방사된 나노섬유의 표면형상 SEM 사진. (a) 18, (b) 25, and (c) 28 wt%.

의해 코어물질이 외부로 확산되어 중공구조 마이크론 섬유가 형성 되는 것을 확인하였다. 그 결과 중공구조 섬유가 형성되기는 하였지만, 코어 고분자용액이 외부 고분자용액과 상용성을 가지고 있어야 할 뿐만 아니라 확산 또한 잘 일어나는 경우에만 중공구조 섬유 제조가 가능하기 때문에 다양한 고분자 적용은 한계가 있다.

본 연구실에서는 고분자 중공섬유를 직접 전기방사하기 위해서 점성이 높은 오일을 코어물질로 사용하고 외부용액으로 다양한 고분자 용액을 이용하여 이중구조 노즐로 직접 방사를 통하여 직경이 균일한 중공섬유를 용이하게 제조하였다(그림 11).

이러한 중공구조 섬유는 내부에 다양한 기능성기의 도입 및 나노 물질의 담지가 가능한 물론 넓은 표면적을 가지고 있어 표면 개질을 통해 센서나 연료전지멤브레인으로 응용이 가능하여 매우 유용한 물질로 각광받고 있다. 이로 인해 지속적인 연구가 이루어지고 있으며, 2개 이상의 공급 축이 있는 노즐을 사용할 경우 다층 벽 중공구조 섬유의 제조도 가능할 것이라 사료된다.

#### 4. 다공성 나노섬유 제조

고분자용액의 전기방사 과정에서는 용매의 증발이 수반되고 초당 수 미터의 섬유가 형성된다. 젖은 전기장의 방향으로 가속화되어 강한 연신이 일어나는데, 이때 젖 표면은 수 밀리초(millisecond) 이내에 급격히 증가하게 된다. 그래서 용매의 증발은 초 범위 내에 일어나게 된다. 그 결과로 상분리에 의한 구조 형성이 일어나게 되므로, 나노섬유 형성 시 섬유의 구조는 용매의 빠른 증발에 의해 발생하는 고분자용액의 고형화를 조절함으로써 섬유의 구조 제어가 가능하다.<sup>34-36</sup> 이러한 과정으로 생성되는 다공성 나노섬유는 용매 종류, 고분자용액 농도, 분자량, 수분, 상분리 성질 등 다양한 인자에 영향을 받는다. 최근 기공의 분포가 균일하면서도 세밀한 다공성 구조를 가지는 섬유를 제조하기 위한 연구가 지속적으로 이루어지

고 있다.

Wendorff 등은 PLA, PC, 폴리비닐카바졸(PVK)을 이용하여 전기방사시 용매의 종류에 따른 섬유의 표면 형상에 관한 연구를 발표하였다.<sup>35</sup> 휘발성이 강한 용매를 사용하였을 때, 젖 형성에 의한 연신 가속화로 용매가 빠르게 증발되면서 상분리 현상이 발생하여 그림 12와 같이 다공성 섬유의 생성이 가능하다고 보고하였다.

Rabolt 등은<sup>37</sup> 전기방사에서 고분자용액의 용매 종류와 농도 변화가 나노섬유의 표면 형상에 미치는 영향을 조사하였다. 폴리스티렌/THF 용액의 농도가 증가할수록 비드가 없는 균일한 섬유가 생성되었으며, 섬유의 직경은 증가하였지만 기공의 크기가 50~100 nm로 작고 균일하다는 것을 보고하였다. 또한 낮은 농도의 용액을 방사한 경우에는 작고 둥근 형태의 기공이 생성되었지만, 섬유의 연신 방향으로 길이가 긴 타원형의 기공이 동시에 생성되었다(그림 13).

고분자용액의 농도뿐만 아니라 용매의 밀도와 같은 물리적 성질에 의해서도 폴리스티렌 멤브레인의 기공 조절이 가능하며,<sup>38,39</sup> 나노섬유의 형상 및 표면 특성이 용매의 휘발성에 의해 조절된다고 발표하였다.<sup>37</sup>

휘발성이 높은 이산화탄소(CS<sub>2</sub>)는 증기압이 매우 높기 때문에 고형화가 너무 빨리 일어나서 리본형태의 섬유가 생성되며, 휘발성에 의해 기공은 생성되지만, 그 크기가 100~750 nm로 불균일하며 비교적 큰 기공이 형성되고, 그림 14에서 보듯이 THF를 용매로 사용한 경우에는 원형의 섬유상 표면에 균일한 기공이 형성된 것을 알 수 있다. 하지만 DMF를 첨가하면서 제조한 나노섬유에서는 DMF의 양이 증가할수록 불균일한 섬유상과 함께 기공의 크기가 증가하다가 50 wt% 이상의 DMF를 첨가한 경우는 기공이 형성되지 않는다고 하였다. 또한 PS 용액의 공급속도가 증가할수록 기공의 크기는 커진다고 하였다. 고분자의 분자량도 기공 형성에 영향을 미치는데, 분자량이 증가할수록 기공의 크기는 커지는 경향을 보고하였다.<sup>36</sup>

용매의 물리적 성질을 조절하여 나노섬유의 표면 조절이 가능하므로 실리카 겔의 표면적(400 m<sup>2</sup>/g) 보다 더 넓은 표면적(100~1,000

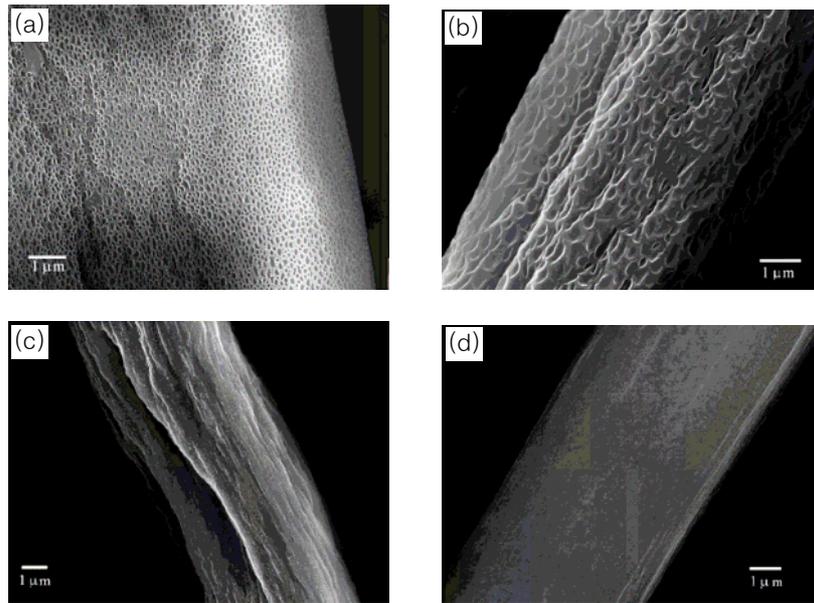
$m^2/g$ )을 가지는 나노섬유의 제조가 가능할 것으로 기대된다. 이러한 섬유는 향후 촉매, 필터, 연료전지의 멤브레인 등의 응용이 가능할 것으로 기대된다.

고분자용액의 농도와 용매의 종류뿐만 아니라 공정환경도 제조된 섬유의 형상과 표면에 영향을 미친다. Robolt 등은 전기방사 환경 중 습도가 나노섬유의 표면 형상에 미치는 영향을 발표하였다.<sup>36</sup> 폴리스티렌/THF 용액을 이용한 전기방사에서 습도를 변화시켜 제조한 폴리스티렌 나노섬유의 형상을 **그림 15**에 나타내었다.

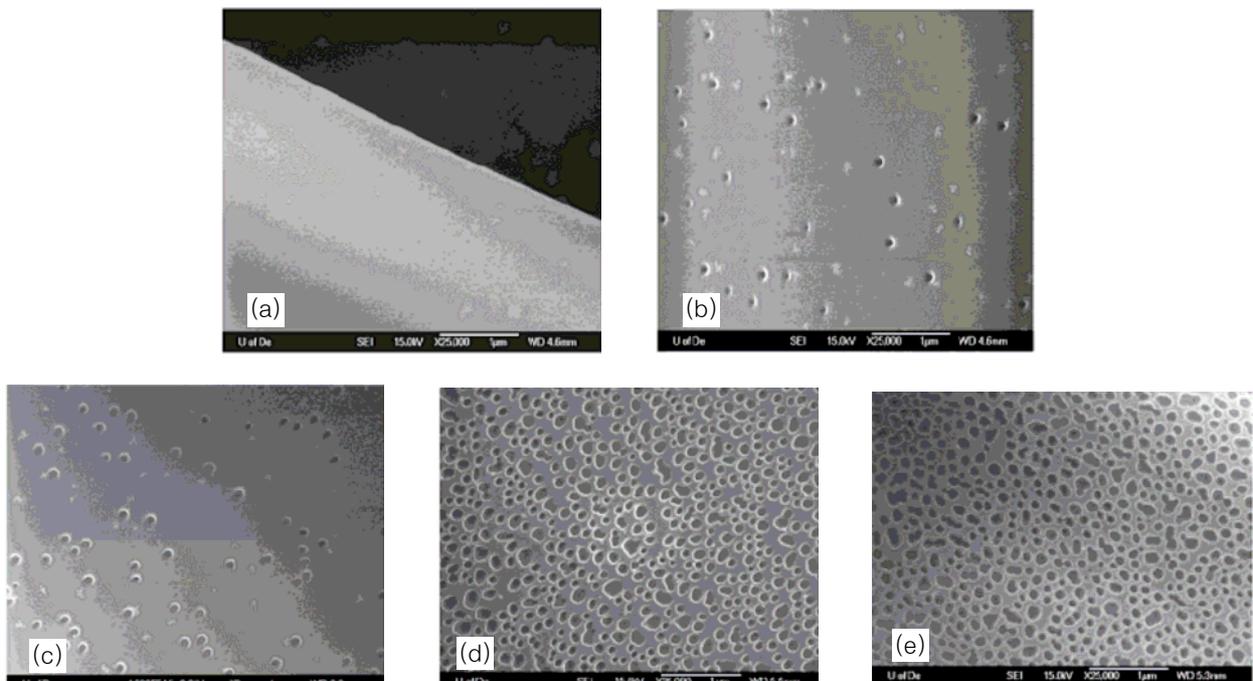
습도가 25% 이하인 조건에서는 표면에 기공이 없는 깨끗한 나노

섬유가 제조되었지만, 습도가 30% 이상으로 증가하였을 때는 둥근 형태의 기공이 생성되기 시작하였다. 습도가 50% 이상으로 증가함에 따라 기공이 많이 생성되고, 인접한 작은 기공들이 연결된 불균일한 형태로 생성되었고, 그 크기도 증가하였다. 즉, 습도가 증가할수록 기공의 생성도 증가하지만 기공의 크기 분포도 증가하였다. 하지만 생성된 섬유의 형태나 직경에는 영향을 주지 않았다.

다공성 구조를 가진 나노섬유는 기공의 크기뿐만 아니라 표면적의 조절도 가능하므로, 센서나 필터 등 많은 분야에 효율성을 높일 수 있을 것으로 기대된다.



**그림 14.** 용매의 휘발성에 따른 폴리스티렌 나노섬유의 FESEM 사진. (a) THF, (b) 75/25 wt% THF/DMF, (c) 50/50 wt% THF/DMF, and (d) DMF.



**그림 15.** 습도에 따른 폴리스티렌 나노섬유의 FESEM 사진. (a) <25%, (b) 31–38% (c) 40–45%, (d) 50–59%, and (e) 60–72%.

## 5. 전기방사된 섬유의 응용

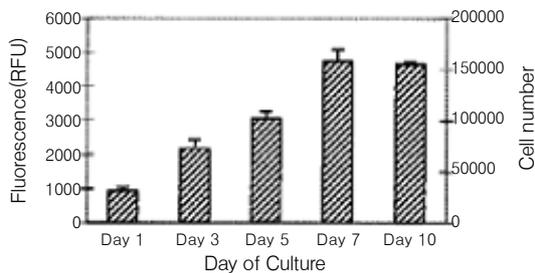
### 5.1 나노섬유가 보강된 복합재료

섬유로 보강된 복합재료는 강도를 향상시키는데 가장 효율적인 방법 중 하나로서, 나노섬유의 높은 면적대 부피비는 매트릭스 물질과의 상호작용을 증가시키기 때문에 일반적인 섬유들보다 보강효과가 크다. Reneker 등은 전기방사된 poly(benzimidazole) 나노섬유를 SBR 필름과 혼합하였을 때, 영률(Young's modulus)이 6배 정도 증가하는 것을 보고하였다.<sup>40</sup> 또한 에폭시 수지에 전기방사된 폴리아미드 나노섬유를 첨가하면 복합재료의 강직성이 10배 이상 증가한다고 보고하였다.<sup>41</sup> 이러한 전기방사된 나노섬유는 횡단면이 작기 때문에 복합재료의 보강 효과 뿐만 아니라 그들의 광학특성을 유지할 수 있다는 장점도 있다.

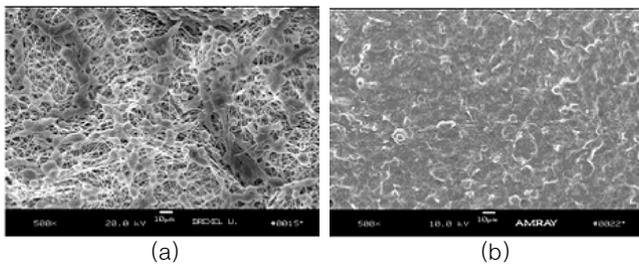
### 5.2 생의학적 응용

전기방사된 나노섬유는 그 독특한 구조로 인해서 생체조직공학에 관한 연구가 가장 많이 진행되고 있다. 조직 성장을 위한 천연 골격은 다양한 단백질로부터 만들어진 나노미터 크기 섬유들의 3차원적 구조를 가지고 있는데,<sup>42</sup> 전기방사된 나노섬유가 조직공학에 적용되기 위해서는 조직과 유사한 화학적 조성, 형상, 표면 작용기들을 가져야 한다. 전기방사된 나노섬유 부직포는 3차원적 다공성 구조로 매우 큰 표면적을 가지고 있기 때문에 조직공학에서 필요로 하는 천연의 세포외기질을 모방하는 이상적인 물질이 될 수 있다. 이로 인해 생체조직 공학 분야에서는 전기방사된 생체고분자와 생분해성 고분자 부직포를 골격으로 사용하려는 연구가 시도되고 있다.<sup>43</sup> **그림 16**과 **17**에 전기방사된 생분해성 고분자 나노섬유에 배양된 셀의 수 변화와 시간 경과에 따른 SEM 사진을 나타내었다.

전기방사된 다공성 매트가 통기성을 제공하는 반면, 에어로졸 입자를 흡착하는 원리를 이용하여 상처에 침입하는 박테리아를 막아주기 때문에 창상피복제의 응용과<sup>44</sup> 보호기능 뿐만 아니라, 높은 비표면적으로 인한 약물전달체나 지지체로서의 사용 가능성에 대한 연구도 진행되고 있다.<sup>45</sup>



**그림 16.** PLGA 나노섬유에 배양된 골수아세포 수의 변화.



**그림 17.** PLGA 나노섬유에 배양된 BALB/c C7 mouse fibroblast cell의 SEM 사진. (a) 3일 경과 후 및 (b) 7일 경과 후.

### 5.3 효소 및 촉매 지지체

고분자 및 세라믹 나노섬유는 넓은 표면적과 다양한 기능성기의 부여가 용이하기 때문에 효소 및 촉매 지지체의 사용에 대한 관심을 불러 일으키고 있다. Wang 등은 전기방사된 폴리스티렌 나노섬유의 표면개질을 통하여 효소 고정화에 대한 연구를 발표하였다.<sup>5</sup> 이러한 효소 고정화 나노섬유는 수용액 및 유기용매에서 높은 활성을 나타내었으며, 가용화되거나 나노입자에 삽입된 효소들과는 달리 반응계 내에서 쉽게 회수될 수 있는 장점을 가지고 있다. Xie 또한 효소를 포함한 PEO와 PVA 용액을 전기방사함으로써 효소 고정화 나노섬유는 멤브레인 필름에 도포한 경우에 비해 여섯 배의 높은 활성을 나타낸다고 하였다.<sup>46</sup> 나노섬유는 효소 이외에도 촉매 지지체로서의 응용이 연구되어져, dehydrolinalool의 선택적인 수소화를 위한 팔라듐 촉매를 포함한 담지나노섬유의 촉매활성이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용한 상업적 촉매에 비해서 4.5배 높은 활성을 가진다고 보고하였다.<sup>47</sup>

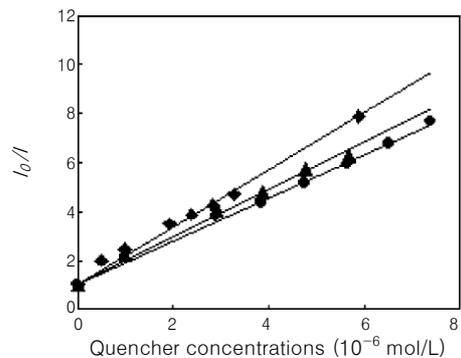
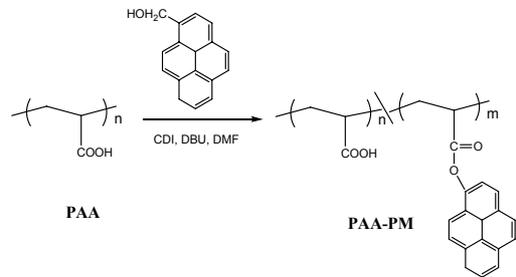
### 5.4 센서

폴리아크릴산에 피렌계 형광지시자를 도입하고 전기방사로 나노섬유를 제조하여 형광 기반 센서를 발표하였다(**그림 18**).<sup>48</sup> 이 나노섬유 센서는 금속이온(Fe<sup>3+</sup> 또는 Hg<sup>2+</sup>)과 2,4-디니트로톨루엔(DNT)에 대한 감도가 기존의 박막 형태의 센서에 비해 100~1,000배 정도 더 높은 효율을 가진다고 보고되었다.

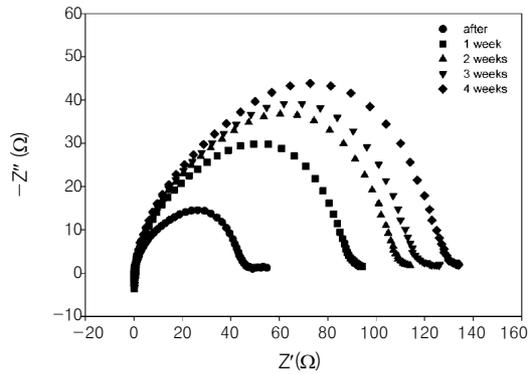
이러한 향상은 넓은 표면적으로 인하여 반응물이 각각의 나노섬유에 위치한 반응사이트로 비교적 쉽게 이동할 수 있기 때문이다. 또한 폴리아닐린으로 제조된 가스센서용 나노섬유는 섬유의 직경과 감응시간과의 관계에서 필름기반의 폴리아닐린 센서에 비해 감도가 크게 향상된다고 하였다.<sup>49</sup> 이러한 연구들은 전기방사된 나노섬유와 그들의 조립체들이 센싱 기술에서의 핵심적인 요소가 될 것이라는 가능성을 제시하였다.

### 5.5 전극물질

전기방사된 나노섬유로 만들어진 다공성 멤브레인은 PVDF 겔로



**그림 18.** PAA-PM 폴리머와 농도에 따른 Stern-Volmer plots (◆, Fe<sup>3+</sup>; ●, Hg<sup>2+</sup>; ▲, DNT).



**그림 19.** 전기방사된 PVDF 멤브레인을 사용한 고분자 전극의 cole-cole plot.

만들어진 고분자 필름보다도 고분자전극을 고정하는 좋은 매트릭스가 되며, 이온전도도를 향상시킨다는 결과로부터 고성능 리튬전지에 사용될 수 있다는 연구결과를 발표하였다(그림 19).<sup>50</sup>

이러한 연구결과는 전기방사된 나노섬유로 구성된 멤브레인이 3차원적으로 연결된 기공구조와 나노섬유의 매트릭스가 결합되어 만들어진 높은 다공성으로 인해 이온들의 이동을 용이하게 하고, 높은 표면적은 전극용액에 의한 섬유들의 젖음성을 향상시킬 뿐만 아니라 두 가지 다른 구성물질 간의 친화성을 향상시키기 때문이다.

대용량 축전지의 전극물질로 전기방사한 탄소나노섬유를 적용한 결과도 보고되었다.<sup>51</sup> 전기방사된 폴리아크릴로니트릴 섬유를 탄화시켜 만든 탄소나노섬유는 높은 전류밀도 하에서 섬유의 기공밀도와 구조를 조절함으로써 175 F/g의 최대 정전용량 값을 얻을 수 있었다고 보고하였다.<sup>52</sup>

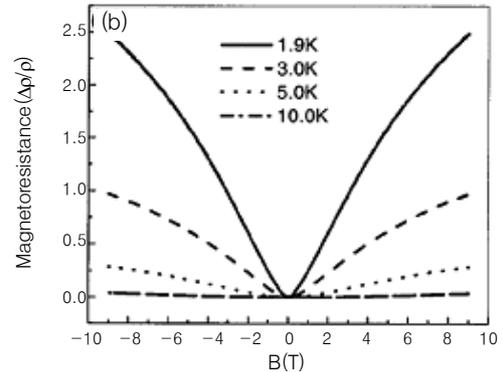
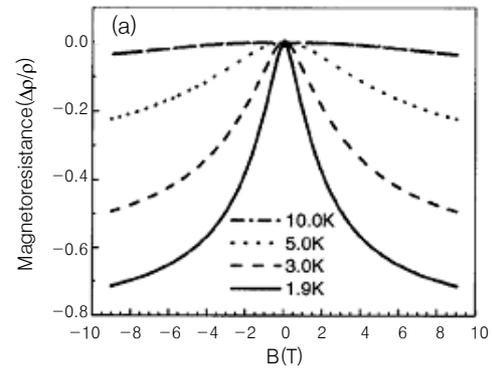
### 5.6 전자 및 광학소자

반도체 또는 금속 나노와이어처럼 전기적 및 전기광학적 활성을 가지는 나노섬유 또한 최근 몇 년간 많은 흥미를 끌고 있는데, 이는 나노섬유가 나노전자 및 전기-광학적 소자들을 제조하는데 있어서 잠재적인 응용 가능성을 가지고 있기 때문이다. Wang 등은 전기방사된 PAN 나노섬유로부터 만들어진 탄소나노섬유들의 전기적 특성들을 측정하였고, 1.9 K의 온도, 9T의 자기장 하에서 큰 음의 자기저항값(-75%)을 관찰하였다(그림 20).<sup>52</sup>

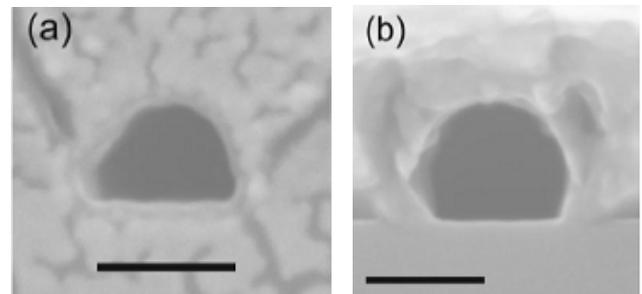
MacDiarmid 등은 100 nm 이하의 직경을 가지는 PAN/PEO 블렌드 나노섬유를 제조하고, 전도도가 섬유의 직경에 의존한다는 것을 발견했다.<sup>53</sup> 15 nm 이하의 직경을 가지는 섬유의 경우에는 전기적으로 절연성을 나타내지만, 한쪽 끝이 다른 쪽 끝보다 가는 비대칭의 섬유에서는 I-V 커브가 변하는 특성을 관찰하였다. 또한 탄소나노섬유를 사용하여 Field Emission Transistor의 제조도 가능하다고 보고하였다.<sup>54</sup> 일축 배향된 나노섬유로부터 산란된 빛의 강도가 빛의 편광 방향에 의존한다는 것을 확인하고, 저가의 광학 편광자로서의 사용이 가능성을 제시함으로써 나노섬유를 이용한 나노광학소자의 응용도 기대된다.<sup>55</sup>

### 5.7 템플레이트로서의 나노섬유

다른 1차원의 나노구조들과 같이 전기방사된 나노섬유들은 나노튜브를 만들기 위한 템플레이트로 사용될 수 있다. 고분자, 금속, 세라믹들은 선택적인 제거가 가능한 물질들로 전기방사된 나노섬유를 이용해 코팅함으로써 나노튜브의 제조가 가능하다.<sup>56-58</sup> 최근 Czaplewski 등은 전기방사된 섬유들이 나노유체 채널로 만들기 위한 템플



**그림 20.** 온도에 따른 (a) 자기저항값 및 (b) 자기전도도 : 자기장 범위 -9T~9T.



**그림 21.** 100 nm 직경의 나노유체 채널 단면 SEM 사진. (a) 실리카 및 (b) 알루미늄.

레이트로 사용 가능하다는 연구결과를 발표했다.<sup>59</sup> PC로 만들어진 나노섬유를 기판에 증착하고, 여기에 실리카나 알루미늄을 코팅하고 열처리를 통하여 PC를 선택적으로 제거하면 나노유체 채널을 얻을 수 있다. 상업적인 리소그래피 기술들에 의해 만들어진 채널들과는 다르게, 이들은 타원형의 형태를 가진다. 이러한 구조는 채널을 통해 보다 부드러운 액체유동을 촉진시킬 수 있어 나노유체역학에 큰 기대가 되고 있다(그림 21).

## 6. 결론

지난 수년 동안 전기방사 기술이 발전함에 따라 고분자, 세라믹, 복합재료 등 수십 나노 직경의 나노섬유 제조 뿐만 아니라 직경 조절이

가능하게 되었다. 또한 직접 전기방사법으로도 이중구조, 중공구조 나노섬유 뿐만 아니라 초극세 기공을 가지는 다공성 나노섬유와 단순한 부직포 형상이 아닌 한 방향으로 배향된 섬유 다발의 제조도 가능하게 되었다. 하지만 나노섬유의 직경과 형상을 조절하기 위해서는 더 많은 실험과 이론적인 모델이 필요하며, 전기방사된 나노섬유의 형상과 공정 인자와의 상관관계에 대한 체계적인 연구가 요구된다. 또한 대부분의 고분자는 전기방사에 의해 나노섬유의 제조가 가능하지만, 분자량과 용해성이 낮은 공역구조 고분자에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다.

졸-겔 방법에 의한 세라믹 나노섬유와 다양한 구조의 고분자 나노섬유는 촉매, 태양전지, 이차전지, 대용량축전지, 센서, MEMS, 전자소자, 광학소자와 같은 영역에서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다. 특히 이중구조, 중공구조, 다공성의 나노섬유는 전극물질, 촉매담체, 센싱소자 등에 적용이 유용할 것이며, 이상적인 채널 구조를 가진 중공구조 나노섬유는 나노유체 소자에 적합할 것이다. 향후 전기방사법으로 제조된 나노섬유가 다양한 산업에 응용되기 위해서는 목적에 따라 단일섬유 뿐만 아니라 중공구조 또는 이중구조 섬유의 표면 및 내부에 기능화에 관한 연구가 활발히 이루어져야 할 것이다.

## 참고문헌

1. A. Formhals, US Patent 1,975,504 (1934).
2. D. H. Reneker and I. Chun, *Nanotechnology*, **7**, 216 (1996).
3. J. Doshi and D. H. Reneker, *J. Electrostatics*, **35**, 151 (1995).
4. P. P. Tsai, H. Schreuder-Gibson, and P. Gibson, *J. Electrostatics*, **54**, 333 (2002).
5. H. Jia, G. Zhu, B. Vugrinovich, W. Kataphinan, D. H. Reneker, and P. Wang, *Biotechnol. Prog.*, **18**, 1027 (2002).
6. X. Wang, Y. G. Kim, C. Drew, B. C. Ku, J. Kumar, and L. A. Samuelson, *Nano Lett.*, **4**, 331 (2004).
7. A. Babel, D. Li, Y. Xia, and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **38**, 4705 (2005).
8. H. Liu, C. H. Reccius, and H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 253106-1 (2005).
9. I. S. Chronakis, S. Grapenson, and A. Jakob, *Polymer*, **47**, 1597 (2006).
10. S. Nair, S. Natarajan, and S. H. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1599 (2005).
11. H. Okuzaki and M. Ishihara, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 261 (2003).
12. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
13. R. J. O. M. Hoofman, M. P. de Haas, L. D. A. Siebbeles, and J. M. Warman, *Nature*, **392**, 54 (1998).
14. D. Aussawasathien, J. H. Dong, and L. Dai, *J. Synth. Met.*, **154**, 37 (2005).
15. N. Tomczak, S. Gu, M. Han, N. F. van Hulst, and G. J. Vancso, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2205 (2006).
16. C. Fan, K. W. Plaxco, and A. J. Heeger, *Am. Chem. Soc.*, **124**, 5642 (2002).
17. J. Macossay, J. H. Leal, A. Kuang, and R. E. Jones, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 391 (2006).
18. R. Sen, B. Zhao, D. Perea, M. E. Itkis, H. Hu, J. Love, E. Bekyarova, and R. C. Haddon, *Nano Lett.*, **4**, 459 (2004).
19. G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, and I. G. Loscertales, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1154 (2003).
20. D. Li and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **16**, 1151 (2004).
21. Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, and A. Greiner, *Adv. Mater.*, **15**, 1929 (2003).
22. M. Wei, J. Mead, and C. Sung, *Polym. Prep.*, **44**, 79 (2003).
23. M. Wei, J. Lee, B. Kang, and J. Mead, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1127 (2005).
24. Y. Zhang, Z. M. Huang, X. Xu, C. T. Lim, and S. Ramakrishna, *Chem. Mater.*, **16**, 3406 (2004).
25. B. Sun, B. Duan, and X. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 39 (2006).
26. X. Xu, X. Zhuang, X. Chen, X. Wang, L. Yang, and X. Jing, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1637 (2006).
27. I. G. Loscertales, A. Barrero, M. Márquez, R. Spretz, R. Velarde-Ortiz, and G. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5376 (2004).
28. D. Li and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**, 555 (2003).
29. Y. Gu, D. Chen, and X. Jiao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **43**, 245 (2007).
30. S. Zhan, D. Chen, and X. Jiao, *Colloid Interface Sci.*, **318**, 331 (2008).
31. E. Zussman, A. L. Yarin, A. V. Bazilevsky, R. Avrahami, and M. Feldman, *Adv. Mater.*, **18**, 348 (2006).
32. M. Lallave, J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J. C. Otero, M. Marquez, A. Barrero, and I. G. Loscertales, *Adv. Mater.*, **19**, 4292 (2007).
33. Y. Dror, W. Salalha, R. Avrahami, E. Zussman, A. L. Yarin, R. Dersch, A. Greiner, and J. H. Wendorff, *Small*, **3**, 1064 (2007).
34. P. K. Baumgarten, *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 71 (1971).
35. M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, and J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, **13**, 70 (2001).
36. C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **37**, 573 (2004).
37. S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **35**, 8456 (2002).
38. M. Srinivasarao, D. Collings, A. Phillips, and S. Patel, *Science*, **292**, 79 (2001).
39. G. Gao, A. Li, X. Yi, and J. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3523 (2001).
40. J. S. Kim and D. H. Reneker, *Polym. Compos.*, **20**, 124 (1999).
41. M. M. Bergshoef and G. J. Vancso, *Adv. Mater.*, **11**, 1362 (1999).
42. K. E. Kadler, D. F. Holmes, J. A. Trotter, and J. A. Chapman, *Biochem. J.*, **316**, 1 (1996).
43. W. J. Li, C. T. Laurencin, E. J. Caterson, R. S. Tuan, and F. K. Ko, *J. Bio. Mater. Res.*, **60**, 613 (2002).
44. M. S. Khil, D. I. Cha, H. Y. Kim, I. S. Lim, and N. Bhattarai, *J. Biomed. Mater. Res., Part B*, **67B**, 675 (2003).
45. Y. K. Luu, K. Kim, B. S. Hsiao, B. Chu, and M. Hadjiargyrou, *J. Control. Release*, **89**, 341 (2003).
46. J. Xie and Y. L. Hsieh, *J. Mater. Sci.*, **38**, 2125 (2003).
47. M. M. Demir, M. A. Gulgun, Y. Z. Menciloglu, B. Erman, S. S.

- Abramchuk, E. E. Makhaeva, A. R. Khokhlov, V. G. Matveeva, and M. G. Sulman, *Macromolecules*, **37**, 1787 (2004).
48. X. Wang, C. Drew, S. H. Lee, K. J. Senecal, J. Kumar, and L. A. Samuelson, *Nano Lett.*, **2**, 1273 (2002).
49. H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, and H. G. Craighead, *Nano Lett.*, **4**, 671 (2004).
50. S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and Y. R. Kim, *Adv. Mater.*, **15**, 2027 (2003).
51. C. Kim and K. S. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1216 (2003).
52. Y. Wang and J. J. Santiago-Aviles, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1721 (2003).
53. Y. Zhou, M. Freitag, J. Hone, C. Staii, A. T. Johnson, Jr., N. J. Pinto, and A. G. MacDiarmid, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3800 (2003).
54. N. J. Pinto, A. T. Johnson, Jr., A. G. MacDiarmid, C. H. Mueller, N. Theofylaktos, D. C. Robinson, and F. A. Miranda, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4244 (2003).
55. D. Li, Y. Wang, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**, 1167 (2003).
56. H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. H. Wendorff, and A. Greiner, *Macromolecules*, **35**, 2429 (2002).
57. D. Li, J. T. McCann, M. Gratt, and Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.*, **394**, 387 (2004).
58. M. Bognitzki, T. Frese, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, A. Schaper, and M. Hellwig, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 982 (2001).
59. D. A. Czaplewski, J. Kameoka, R. Mathers, G. W. Coates, and H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4836 (2003).