

전기방사를 기반으로 한 3D 나노/마이크로 구조의 제조 및 응용

Fabrication and Application of 3D Nano/Micro Structure Based on Electrospinning

문성준 · 이경진 | Seongjun Moon · Kyung Jin Lee

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University
220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
E-mail: kjlee@cnu.ac.kr

1. 서론

19세기 초, 유럽의 제 1차 산업혁명을 성공적으로 이뤄낼 수 있게 했던 주요 산업 중 하나인 섬유 산업은, 기존의 면직, 의류, 그리고 단순 멤브레인 산업에 그 응용분야가 국한되어 있던 것을 뛰어넘어, 최근에는 바이오, 촉매, 필터, 센서 등의 고부가가치 산업으로 그 응용분야가 확대되고 있다. 이러한 응용분야 확장의 주된 이유는, 기존의 섬유가 단순 자연으로부터 얻어지는 섬유의 직조를 이용하여 생산된 것과는 달리, 최근에는 건식방사, 습식방사 등의 다양한 방법을 통하여 고분자 소재 도입이 가능해졌기 때문이다. 이러한 고분자를 이용한 섬유 소재의 표면은 그 도입된 고분자의 기능기를 직접적으로 사용할 수 있기 때문에, 이를 통한 고 기능화 섬유의 구현이 가능하다. 섬유 소재의 기능성의 정도를 나타내는 척도는 섬유 소재의 표면 functional group의 수와 관련이 있다 할 수 있는데, 이를 최대화 하기 위해서는 고 비표면적의 나노 섬유가 필요 시 된다. 하지만, 전통적으로 사용되는 방사 방법들은 그 생산되는 섬유의 두께가 매우 두꺼울 뿐만 아니라, 나노 단위의 직경을 가지는 나노 섬유를 생산하기에는 그 한계가 존재한다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 전기방사(electrospinning), 용융방사(melt-blown spinning), 계면중합(interfacial polymerization) 등과 같은 새로운 방사기법들이 개발되고 있다. 최근에는 고분자 나노 섬유의 구조 및 성능을 더욱 강화하기 위하여, 보다 직관적이고, 폭넓은 고분자 소재의 도입을 위한 연구가 지속적으로 요구되고 있다. 수 많은 선행 연구들에서 전기방사 기술은 고기능성 고분자 나노 섬유 제조를 위한 새로운 가능성을 제공함을 증명하고 있다. 기존의 방사기법과는 대조적으로, 전기방사 기법은 도입할 수 있는 고분자 물질이 매우 다양하며, 보다 직관적인 방법으로 나노 단위의 고분자 섬유를 생산하는데 탁월한 성능을 발휘한다. 또한, 3D 나노/마이크로 구조를 구현할 수 있다는 큰 장점을 보유하고 있다. 본 특집에서는 전기방사 기술을 이용하여 다양한 형태의 3차원 나노/마이크로 구조를 제조하고 이를 이용한 고기능성 섬유 소재를 제조할 수 있는 접근방법들을 소개하고자 한다.

Author



문성준

2014
2014-현재
충남대학교 정밀응용화학과 (학사)
충남대학교 공업화학과
(석박통합과정)



이경진

1999
2009
2009-2012
2012-현재
서울대학교 화학공학과 (학사)
서울대학교 바이오 화학공학과
(박사)
Department of Chemical
Engineering, The University of
Michigan (Post-Doc.)
충남대학교 응용화학공학과
부교수

2. 본론

2.1 전기방사를 이용한 Nonwoven Web의 제조 및 응용

2.1.1 전기방사를 이용한 Nonwoven Web의 제조

전기방사를 이용하여, 나노 단위의 지름을 갖는 섬유 생성 시, 기본적인 형성원리는 다음의 단계를 포함하게 된다(그림 1). 가장 먼저, 고분자 용액이 포함된 주사 바늘을 통해 고분자 액적을 형성하고, 그 액적에 고 전압의 전기적 에너지가 인가됨으로 액적의 형태가 Taylor cone의 형태로 변화한다. 고분자 용액은 변화된 Taylor cone으로부터 고분자 젯의 형태로 분사되며, 용액의 whipping motion을 거친 뒤, 고형화 과정을 통하여 고분자 나노 섬유를 생성하게 된다.¹

이때, 이 Taylor cone의 형성은 전기방사를 통한 나노 섬유의 형성에 가장 중요한 역할을 한다고 할 수 있는데, 이는 인가되는 고전압의 전기적 에너지와 고분자 액적의 표면장력 사이의 밸런스 조절과 관련이 있다고 할 수 있다. 외부로부터 인가되는 고전압의 전기 에너지는 고분자 액적이 가지는 전기 전도성에 따라, 액적의 표면에 전하가 축적되는 전하 분리(charge separation)현상을 유도하게 된다. 따라서, 고전압의 전기 에너지가 계속해서 고분자 액적으로 인가된다면, 인가된 전기에너지는 점차 액적의 표면에 축적되게 되는데, 이때, 액적의 표면이 가질 수 있는 최대의 표면 전하 제한(Rayleigh limitation)을 넘어서는 전압이 인가되면, 고분자 액적은 그 표면 장력을 유지하지 못하고 축적된 전하가 최대로 분산될 수 있는 구조를 취하기 위하여 Taylor cone을 형성하면서 집전 장치(collector)를 통하여 발사된다. 그 결과, 발사된 섬유 형태의 고분자 용액은 일정 거리가 떨어진 집전 장치를 향해 날아가는 도중 용액의 신장과정(elongation)을 통해 점차 더 작은 단위의 지름을 가지게 되고 이를 통하여, 나노 섬유를 생산해낼 수 있다.

한편, 고분자 용액의 표면에 인가된 고전압의 전기적 에너지를 상쇄하기 위하여 발사된 고분자 젯은 팁으로부터 발사된 초기에는 집전체를 향해 수직방향으로 이동을 하며 집전체를 향하게 된다. 하지만, 발사된 팁으로부터의 거리가 멀어짐에 따라 그 표면에 축적된 표면 전하의 불안정성과 전하

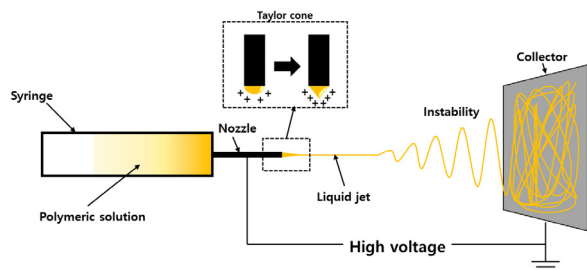


그림 1. 전기방사를 이용한 나노 섬유 제조의 모식도.

사이에 발생하는 척력은 Raleigh instability, axisymmetric instability, bending mode instability 등의 다양한 불안정성 모드(instability)를 형성하게 되는데, 이런 불안정성들의 영향으로, 수직방향으로 이동하던 고분자 젯은 더 이상 수직방향으로 이동하지 못하고 굉장히 불규칙한 경로로 움직이며 집전체로 향하게 된다. 이를 통하여 형성된 나노 섬유 구조체는 매우 불규칙한 배열을 갖는 부직포형 나노섬유(nonwoven nanofiber web)의 구조를 가지게 된다.

형성된 부직포형 나노섬유는 방사시간을 조절하여 그 두께를 자유자재로 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 나노 섬유들의 불규칙한 배열을 통하여 형성된 기공들은 그 크기와 수량의 조절이 매우 용이하다는 특징을 가진다. 또한, 기본적으로 나노 섬유 소자를 이용하여 형성되는 구조체이므로, 나노 섬유 표면에 존재하는 기능기의 기능을 최대화할 수 있기 때문에 이를 이용하여 고부가가치를 가지는 분야로의 응용이 가능하게 해준다.

2.1.2 전기방사를 이용한 Nonwoven Web의 응용분야

전기방사를 이용하여 제조된 3D 구조체의 응용분야 중 최근 가장 많은 관심을 받는 분야는 단연 조직 공학으로의 응용이라 할 수 있다. 조직 공학은 생체 외부의 조건에서 생체 내부의 기관들을 모사하는 방법으로, 대부분 세포 외부의 다공성 매트릭스로 이루어진 구조체에 세포를 이식하고 이를 통하여 세포의 증폭 및 세포 성장(extracellular matrix, ECM)을 기반으로 진행되고 있다(그림 2). 전기방사를 이용하여 얻어진 3차원적 나노 섬유 구조는 마치 그 구조가 인체로부터 유래되는 지지체 구조와 매우 유사하고, 그 구조 또한 매우 정확한 수준으로 조절할 수 있으며, 구조 내에 존재하는 다수의 기공과 이를 통해 증가된 높은 비표면적을 보유하기 때문에, 조직공학에 이용되기에 매우 적합한 구조체라 할 수 있다.²

따라서, 콜라겐 등과 같은 생체 유래 고분자를 비롯하여,³ poly(ϵ -caprolactone)(PCL), poly(lactic-co-glycolic acid)(PLGA), poly(ethylene glycol)(PEG) 등과 같은 합성 고분자들을 이용하여 섬유 상의 매트릭스를 제조하고, 이를 세포

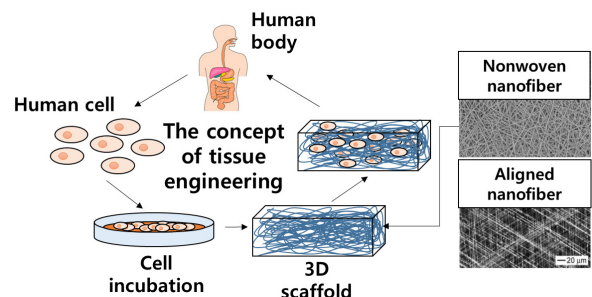


그림 2. 나노 섬유 구조체의 조직공학 분야 응용에 대한 모식도.

의 성장 및 증폭 등에 이용하고 있다.⁴

이러한 여러 종류의 고분자들을 기반으로 한 나노 섬유 구조체는 다양한 종류의 생체 물질들의 성장시키는 데에 이용될 수 있는데, PLGA 고분자를 이용하여 제조된 3차원 섬유 구조체를 이용하여 골격근을 위한 구조체를 형성한 연구가 보고 되었으며,⁵ 이외에도 근육, 혈관, 피부, 인공 골까지 다양한 분야의 조직공학에 이용되고 있다.⁶ 또한, 최근에는 고분자 구조체를 제조하는 과정에서 그치는 것이 아닌, 실제 gelatin/PCL과 collagen/PLCL을 사용하여 제조된 3차원 구조체를 이용하여 혈관을 제조하고, 실제 실험 쥐에 이식하여 성능을 확인한 내용의 응용이 보고되고 있다.⁷

한편, nonwoven 나노 섬유 구조체는 그 구조의 특이성 때문에 상처치유 분야에도 응용이 가능하다. 상처 치유는 크게 2가지 종류의 치유 과정을 가질 수 있다고 할 수 있다. 전통적인 상처 치유 유도 과정은 인체의 자연적인 상처 치유에 기반을 두기 때문에, 2차 감염을 유도할 수 있는 외부 물질의 유입을 차단하는 건식 드레싱(dry dressing)을 기본 원리로 사용해왔다. 하지만, 이 경우 상처의 2차 감염을 효과적으로 방지할 수 있었지만, 상처가 치유된 이후 흉터가 발생하는 단점이 존재하기 때문에, 많은 연구자들이 상처치유 속도가 비교적 높고, 흉터의 양을 효과적으로 감소시킬 수 있는 습윤 드레싱(wet dressing)을 상처치유에 적용하고자 하였다.⁹⁻¹¹

멤브레인을 이용하여 효과적으로 상처 치유 효과를 제공하기 위해서는, 상처 주위를 항상 습윤한 상태로 유지하면서도, 상처에서 발생하는 삼출물로 인한 박테리아의 번식과 그로 인한 이차 감염을 막기 위하여 외부 공기 환경을 수송과 동시에 외부로부터 유래되는 감염물질의 유입을 차단할 수 있는 구조를 필요 시 한다. 따라서, 다수의 기공을 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 각 기공이 막힌 기공이 아닌 서로 연결되어, 외부와 내부를 서로 연결할 수 있는 나노 섬유 구조체는 상처 치유를 효과적으로 이뤄낼 수 있는 구조체라 할 수 있다. 예를 들어, collagen/chitosan을 기반으로 하는 친수성 고분자들을 이용하여 제조된 전기방사 기반 나노 섬유 부직포는, 그 구조체를 이용한 상처치유 효과에서 일반적으로 사용되는 거즈 대비 빠른 속도와 상처 부위의 흉터를 최소화하는 효과를 얻을 수 있었다.¹²

또한, 자연계로부터 유래된 친수성 고분자를 기반으로 한 나노 섬유 구조체를 제조하는 것이 아닌, 합성 고분자와 고 흡습성 나노 입자가 함께 존재하는 콜로이드 용액을 이용하여 방사된 나노 섬유 구조체를 상처 치유효과에 적용한 사례(그림 3c, d)도 존재한다. 예를 들어, thermoplastic polyurethane (TPU)를 기반으로 제조된 나노 섬유의 내부에, 고 흡습성 특징을 보유하고 있는 sodium carboxymethyl cellulose (S.CMC)를 입자의 형태로 분산하여 섬유상의 멤브레인을 제조한 경우, 기존 거즈 대비 빠른 상처 치유 속도와 비교적

작은 크기의 치료 후 흉터를 확보할 수 있을 뿐만 아니라, TPU 고유의 고 유연성 특징을 이용해 나노 섬유 소자를 상처부위에 더 밀착시켜 구동의 용이성을 확보할 수 있었다.⁸

한편, 나노 섬유가 가진 전기적인 저항은 화학적 혹은 생물학적 물질과의 상호작용을 통하여 변경될 수 있기 때문에, 이를 이용하여 특정 물질을 감지하는 전기적 센서로의 응용이 가능하다. 기존의 센서분야 연구들은 얇은 필름 상의 구조체를 기반으로 연구가 진행되어 왔지만, 단순한 나노 필름의 구조체는 감지하고자 하는 물질과의 접촉을 용이하게 하는 비표면적을 증가시키는 데에는 그 한계가 존재하기 때문에, 매우 낮은 농도의 물질을 감지하기에는 적합하지 않다고 할 수 있다. 하지만, 나노 필름과 비교하여 나노 섬유 구조를 이용한 센서는, 그 표면에 노출된 비표면적이 매우 클 뿐만 아니라, 표면에 노출된 기능기의 수가 매우 많고, 그 기능기의 개질이 선택적으로 가능하기 때문에, 매우 적은 양의 물질을 감지하는 데에 최적의 구조를 취하고 있다고 할 수 있다.

예를 들어, polyaniline와 같은 고분자 소재를 주 재료로 방사된 나노 섬유 부직포를 이용하여 암모니아와 이산화질소 가스를 감지하는 경우, 기존 센서에 비하여 매우 높은 선택도와 빠른 반응 속도를 얻어낼 수 있었다.¹⁴ 이러한 비교적 간단한 형태의 고분자 물질 이외에도, poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): poly(styrene-sulfonate)/polyvinylpyrrolidone의 공방사와 같이 두 가지 이상의 고분자 물질을 함께 전기 방사하여 나노 섬유 구조체를 형성하고, 이를 이용하여 일산화 탄소 가스를 감지하는 등의 다양한 고분자를 이용한 가스 센서로의 응용이 보고되었다.¹⁵

또한, 전기방사로부터 생산되는 고분자 기반 나노 섬유 구조체는 표면 기능기의 개수가 기존 나노 필름 대비 기하급수

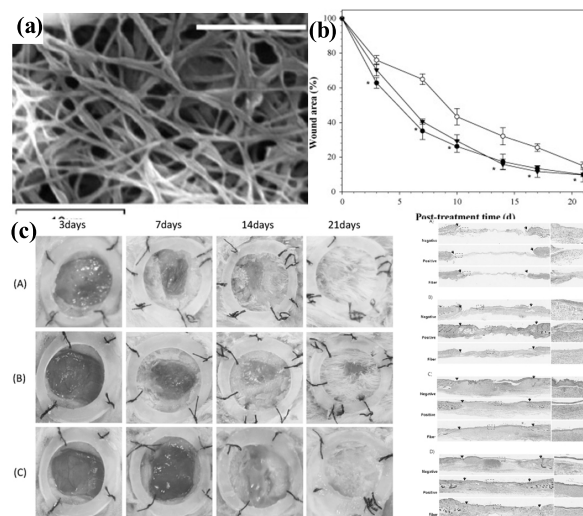


그림 3. 나노 섬유 구조체의 상처 치유 분야 응용: (a) collagen/chitosan을 이용하여 생성된 나노섬유, (b) collagen/chitosan을 이용한 상처 치유 효과, (c, d) TPU/S.CMC 나노 섬유 구조체를 이용한 상처 치유 효과.⁸

적으로 증가하고, 표면 기능기의 개질을 통해 생물학적 물질 또한 선택적으로 결합할 수 있다는 점은 생물학 센서로의 응용을 가능하게 한다.¹⁶ Poly(lactic acid) 고분자를 기반으로 제조된 나노 섬유 구조체를 그 예시로 들 수 있다. Poly(lactic acid)를 이용하여 제조된 나노 섬유 구조체는 플라즈마 처리 혹은 화학적 처리를 통하여, 그 섬유 형상은 유지하면서 표면의 기능기를 carboxylic acid 그룹으로 변화시킬 수 있다. 따라서, 변화된 나노 섬유의 표면에 EDC/NHs 커플링 방법을 통하여 특정 항원에 선택적으로 결합하는 항체를 결합하고, 이를 이용하여 특정 항원을 감지해내는 생물학적 센서로의 응용이 보고되었다.¹⁷

앞서 언급된 응용분야 이외에도, nonwoven 나노 섬유를 기반으로 한 3차원 나노/마이크로 구조체는 다양한 분야의 응용이 가능하다. 전기방사를 기반으로 한 구조체의 경우, 기존의 섬유산업에서 응용 가능하였던 필터 분야에도 많은 연구가 진행되고 있는데, 이 경우, 나노 섬유의 높은 비표면적과 그 표면의 기능기가 원하는 물질로 개질이 가능하기 때문에, 기존의 섬유 산업에 비하여 보다 고기능성의 필터로의 응용이 가능하다.¹⁸

한편, 전기방사 기법은 매우 다양한 종류의 물질들을 이용하여 3차원 나노/마이크로 구조체의 제조가 가능하기 때문에, 이를 이용한 약물 전달 시스템에도 이용이 가능하다. 약물 전달 시스템의 일반적인 메커니즘은 약물이 도입된 물질의 특정 조건에서의 고분자 팽창 혹은 고분자 분해로부터 유래되므로, 다양한 물질을 구조화 할 수 있는 전기방사 기법은 매우 좋은 약물전달 구조체 제조 기법이라 할 수 있다. 예를 들어, ϵ -caprolactone과 ethyl ethylene phosphate의 공중합체를 이용한 나노 섬유 구조체를 통하여, β -nerve growth factor(NGF)를 방출한 연구¹⁹와 polylactic acid와 poly(ethylene-co-vinyl acetate)(PEVA)의 공방사를 통하여 tetracycline hydrochloride를 전달하는 약물전달 방법 등의 다수의 연구가 보고되고 있다.²⁰

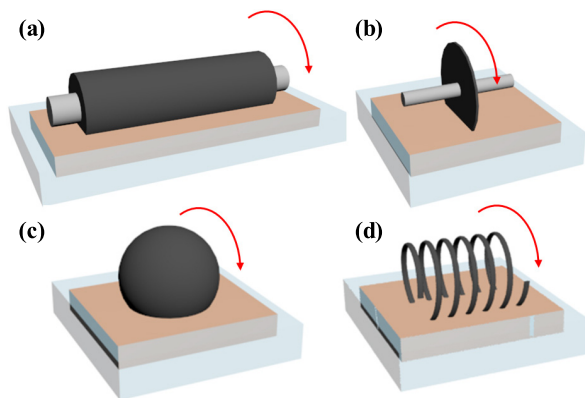


그림 4. Needleless 전기방사 방법들의 모식도: (a) rotating cylinder, (b) rotating disk, (c) rotating ball, (d) rotating spiral coil.

2.1.3 전기방사를 이용한 Nonwoven Web의 대량생산

이처럼 다양한 응용분야를 가능케 하는 전기방사 기법은 매우 직관적이고, 간단한 방법을 통하여 대부분의 고분자 물질들을 나노 섬유화 할 수 있다는 장점이 있지만, 전기방사를 이용한 섬유 생산량이 기존의 섬유 산업 생산량에 대비 낮고, 그 생산 비용이 높은 단점이 존재하기 때문에, 실제 산업에서는 사용되는 몇 가지 예시를 제외하고는 그 응용 수가 극히 드물다.^{21,22} 이러한 단점을 넘어서기 위한 가장 간단한 방법으로 제시되는 방법은 전기 방사를 위한 노즐을 증가시키는 방법(multi-needle)일 것이라 생각될 것이다. 하지만, 노즐에 인가되는 고전압의 전기 에너지로부터 생성되는 전기장은 인접한 노즐에서부터 생성되는 전기장과의 전기적 간섭을 유도하게 되는데, 그 결과, 노즐로부터 분사되는 고분자 용액의 Taylor cone 형성을 불안정하게 하며, 그 영향으로 나노 섬유의 모폴로지가 무너지는 현상이 일어나게 된다.²³⁻²⁵

따라서, 많은 연구자들이 이러한 현상의 원인이 노즐에 있다고 판단하여, 단순한 노즐의 증가가 아닌, 반대로 노즐이 제거된 형태(needleless)의 전기 방사 방법을 고안해 내었다(그림 4).²⁶⁻²⁸ 예를 들어, 실린더형 구조체(그림 4a)를 사용한 전기방사 방법의 경우, 고분자 용액에 실린더 구조체의 한 면을 담지시킨 후, 실린더 구조체의 회전을 통하여 고분자 용액을 구조체의 위쪽으로 이동시키게 된다. 그 과정에서 옮겨진 고분자 용액들은, 용액의 표면장력에 의해 droplet의 형태를 띄게 되며, 형성된 droplet은 고전압의 전기적 에너지가 인가됨에 따라 Taylor cone을 형성하면서 매우 높은 생산 속도

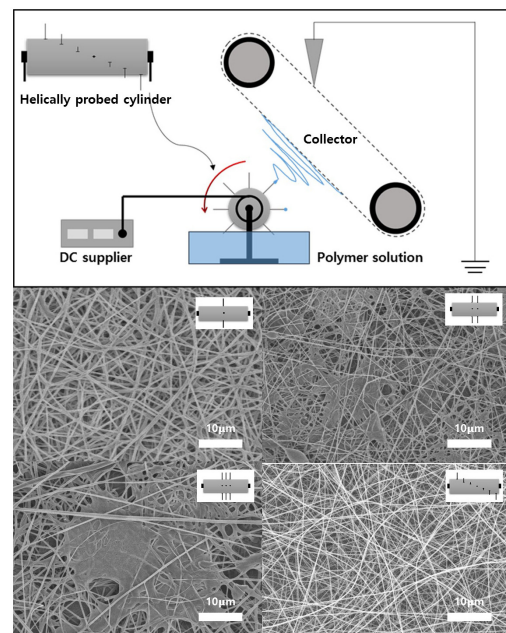


그림 5. (a) 전기방사의 대량 생산을 위한 나선형 탐침봉의 모식도 및 실제 장비, (b) 탐침 개수에 따른 섬유 모폴로지와 나선형 탐침봉을 이용한 나노 섬유의 모폴로지.

로 나노 섬유를 생산할 수 있었다. 실린더형 구조체 이외에도 coil, disk, droplet 등의 구조체를 이용하여서도 나노 섬유를 매우 빠른 속도로 생산해낼 수 있었다.

이러한 needleless 시스템은 높은 생산속도로 나노 섬유를 생산할 수 있었지만, 구조체와 고분자 용액 사이의 표면 상호작용을 이용하기 때문에 기존 전기방사 대비 고전압의 전기적 에너지가 인가 되어야 하고, 표면 친화도가 떨어지면 이를 이용한 나노 섬유 생산에는 한계가 있다는 단점이 존재한다.

따라서, 최근 충남대학교 연구팀에서는 이러한 단점을 뛰어넘기 위한 방법으로 나선형 탐침봉을 이용한 전기방사 기법을 개발하였다(그림 5). 개발된 나선형 탐침봉은 부도체의 실린더 구조체에 전도성 금속 봉을 나선형으로 탐침한 구조로써, 기존의 multi-needle의 단점으로 지적되었던 노즐 사이의 전기적 상호관계를 탐침봉의 나선형 배열을 통해 최소화할 수 있었으며, 고분자 용액을 구조체의 회전을 통하여 droplet을 제조한다는 방법에서는 기존의 needleless 구조와 유사하지만, 탐침봉을 통하여 용액의 표면에너지 제어할 수 있고, 이를 통하여 다양한 종류의 고분자를 섬유화할 수 있으며, 더 낮은 전기적 에너지를 통하여 고분자 용액을 보다 높은 속도로 나노 섬유화할 수 있었다.

2.2 전기방사를 이용한 Woven Nanofiber Mat 기반 3차원 나노/마이크로 구조

한편, 앞서 소개한 부직포형(nonwoven nanofiber mat)와는 달리, 나노 섬유의 형태를 보다 정렬되고, 규칙성 있는 구조로 제조하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 정렬된 형태의 섬유 매트체는 기존의 무배향성의 섬유 매트체에 비하여, 빠른 시간 동안 나노 섬유 구조체의 높이를 크게 상승시킬 수 있으며, 기공의 구조를 사용자의 의도대로 조절할 수 있고, 그 모양 또한 조절할 수 있기 때문에, 이에 대한 생산 방법에 대한 연구가 점차 증가되고 있다.

이러한 나노 섬유의 정렬된 구조는 크게 두 가지 방법으로 얻어낼 수 있는데, 먼저, 용액상의 고분자 물질을 이용한 방사 과정 중, 일정한 거리를 가지고 있는 collector를 이용하여 정렬된 형태의 나노 섬유 구조체를 제조할 수 있다(그림 6a, b). 예를 들어, 일정한 간격이 존재하는 2개의 평행한 전극봉을 향하여 방사된 고분자 젯은, 그 표면에 존재하는 불안정성 때문에 무작위적인 모션을 취하던 도중, 첫 번째 전극봉과 접촉하게 된다. 이때, 접촉된 나노 섬유를 뒤따르던 고분자 젯의 나머지 부분은 그 하전된 표면전위에 의해 인접한 다른 전극봉으로 연신 과정을 포함하며 이동하게 된다. 따라서, 두 평행한 전극봉의 사이에는 다수의 배향성이 높은 나노 섬유가 위치하게 된다.²⁹

또 다른 방법은, 섬유의 불규칙성 모션이 일어나기 이전의 거리에서 섬유를 포집하는 방법이다. 앞서 설명한 나노 섬유

의 형성 과정에서, 인가된 고전압의 전기적 에너지를 상쇄하기 위해 고분자 젯의 형태로 분출되는 고분자 용액은, 불안정성이 형성되기 이전의 초기 단계에는 집전체를 향하여 수직으로 이동하게 된다. 따라서, 나노 섬유의 불안정성이 형성되기 이전에 나노 섬유를 포집하면, 집전체의 원하는 위치에 정확하게 나노 섬유를 위치할 수 있으며, 이를 통하여 정렬된 형태(aligned)의 나노 섬유의 3차원 구조체를 형성할 수 있다.³⁰

하지만, 잘 정렬된 나노 섬유 구조체를 형성하기 위하여, 고분자 물질이 용매에 용해되어 있는 고분자 용액을 이용하는 경우, 고분자 용액을 이용한 나노 섬유 구조를 형성하는 과정에 있어 필수적인 고형화 과정을 충분하게 얻어낼 수 없게 된다. 그 결과, collector의 표면에는 용매가 증발되지 못한 상태의 섬유들이 형성되며, 원하는 형태의 섬유를 얻어내기 매우 어렵다.

이에 따라, Queensland university 연구팀에서는, melt electrospinning을 기반으로 한 나노 섬유의 direct writing 기법을 발표하였다(그림 6c, d).³¹ 고분자를 용매에 녹여서 방사 과정을 거치는 용액기반 전기방사 기법과 달리, 용융점 이상의 온도를 고분자에 주어 생성된 용융액을 사용하여 나노 섬유를 제조하는 용융전기방사 기법은 별도의 용매증발과정을 필요로 하지 않기 때문에 노즐과 collector의 사이 거리를 최소화하여 고분자 젯의 불안정성을 최소화할 수 있다. 불안정성이 최소화된 고분자 젯은, 용액의 방출 속도와 collector의 이동 속도를 정밀하게 조절하여, collector의 표면 나노 섬유의 위치를 정확하게 지정한 위치에 방사할 수 있었다. 또한, Queensland 대학 연구팀은 PCL을 이용하여, 매우 정렬

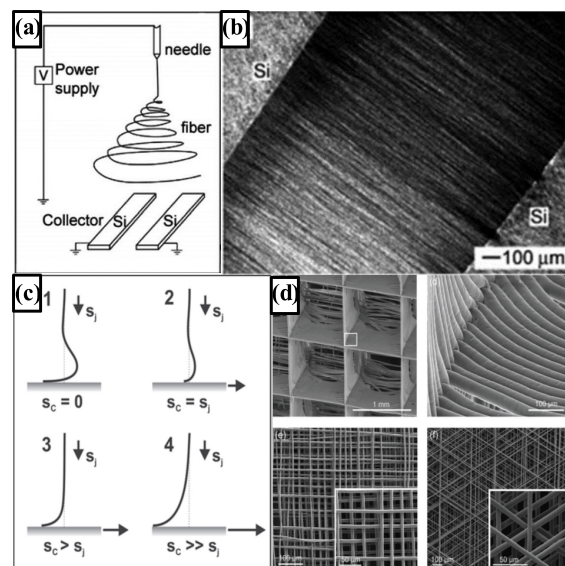


그림 6. 정렬된 나노 섬유 구조를 형성하는 방법: (a) 평행한 전극을 이용한 방사, (b) 정렬된 나노 섬유 구조. Reproduced with permission from *Nano Lett.* Copyright (2003) American Chemical Society. (c) 가까운 거리에서 용액을 방사하는 방법, (d, e) 가까운 거리에서 방사된 나노 섬유.³¹

된 구조의 나노 섬유 구조체를 형성할 수 있었으며, 이를 이용하여 3차원적 구조를 형성할 수 있었다.

한편, 포항공대 연구팀에서는 direct writing 기법을 이용하여, 3차원 나노 섬유 구조체를 제조하고, 나노 섬유 패턴을 이용한 섬유 마스크 기반 대면적 리소그래피 방법과 나노 섬유 패턴을 기반으로 대면적의 그래핀 나노 리본을 제조하는 등의 나노 섬유 기반의 전자소자 분야 응용사례들을 발표하였다.^{32,37}

그 중에서도 가장 최근에 발표된 논문에서는 전도성 고분자 나노 섬유를 기반으로, 핸드폰, 디지털 카메라, MP3 등의 모바일 기기에 사용되는 ferroelectric-gate field effect transistor(Fe-FET)를 제조하였는데(그림 7), 연구팀은 direct writing 기법을 사용하여 source electrode와 drain electrode 사이의 공간에 P3HT 나노 섬유를 매우 정확한 위치와 개수로 조절해내었고, 제조된 디바이스는 높은 수준의 데이터 retention 속도와 안전성을 확보할 수 있었다. 게다가 얻어진 디바이스는 나노 섬유를 기반으로 제조되었기 때문에, 높은 유연성을 보유했으며 약 1,000번 이상의 굽힘 테스트에서도 높은 안전성을 보유했을 수 있었다.³⁸

2.3 나노 섬유를 기반으로 한 다양한 형태의 마이크로 구조체의 형성

앞서 언급된 단일 물질 기반 나노 섬유 구조 이외에도, 많은 연구자들은 단일 섬유에 다양한 기능을 부여하기 위하여, 두 가지 종류 이상의 물질로 이루어진 나노/마이크로 섬유를 제조하고자 하는 연구가 다수 진행되었다. 다실구조체(compartmentalized structure)는 하나의 구조체 안에 그

구조체를 구성하는 구성성분이 두 가지 종류 이상의 물질로 나뉘어져 있는 형태로써, 단일 물질 기반 나노 섬유 구조에 비해 하나의 나노 섬유를 통하여 두 가지 이상의 기능을 이용하고 두 가지 이상의 반응을 구현할 수 있다는 구조적 특이성을 가질 수 있다.

이러한 나노 섬유의 다실구조화는 이미 생성되어 있는 나노 섬유의 표면에, 특이적 기능을 갖는 화학물질을 처리하는 선택적 표면처리법 등의 방법 이외에도, 나노 섬유를 방사하는 노즐을 정교하게 설계함으로써 다실 구조체를 얻는 electrohydrodynamic(EHD) electrospinning 기법을 통하여, 정확하게 디자인된 구조를 단일 나노 섬유에 부여할 수 있다. EHD electrospinning은 기존의 단순 나노 섬유 제조가 단일 고분자 용액을 노즐을 통해 방출하는 방식을 통하여 나노 섬유를 제조했던 것과는 다르게, 두 가지 이상의 서로 다른 특성을 가지는 고분자 용액을 하나의 노즐 안에서 laminar flow의 형태로 흘려준 뒤, 그 노즐의 끝에서 형성되는 액적을 통하여 섬유를 방사한다. 두 가지 이상의 용액이 laminar flow를 통해 제조한 액적은 그 표면에 고압의 전기적 에너지가 인가되었을 때, 가지고 있던 Laminar flow를 유지하면서 Taylor cone을 형성하고, 고분자 젯을 제조하게 된다. 따라서, 제조된 나노 섬유는 노즐 안에서의 Laminar flow 형태를 그대로 유지하면서 나노 단위의 직경을 갖는 섬유 구조체로 얻어 질 수 있다.³⁹

예를 들어, 그림 8a에서 확인할 수 있듯, 하나의 고분자 용액 주위에 마치 껍질을 쓴듯한 구조로 또 다른 고분자 용액을 laminar flow를 통하여 흘려주는 경우, core/shell 구조를 가지는 고분자 나노 섬유를 형성할 수 있다. 일반적으로 전기방사에서 전기적 에너지의 축적에 따른 Taylor cone의 형성은 분사되는 고분자 젯의 표면 전하와 관련이 있다고 할 수 있는데, core/shell 나노 섬유 구조를 형성하는데 있어, 인가되는 고전압의 전기적 에너지와 고분자 용액의 상관관계는 shell에 존재하는 고분자의 특성이 큰 기인을 한다고 할 수 있다. 따라서, core/shell 구조의 노즐을 이용하면, 기존의 전기방사 기법을 통하여 방사하기 어려웠던 물질들을 나노 섬유상으로 구현해낼 수 있는데, 예를 들어, 고분자가 가진 높은 결정성에 의해 형성되는 노즐 막힘 현상 때문에, 전기방사가 어려운 PVDF와 같은 물질을 core에 위치하고, 전기방사를 이용한 나노 섬유 구조화가 비교적 손쉬운 PVP, PLGA 등과 같은 물질을 shell에 위치함으로써, 섬유화가 어려운 물질들을 매우 정확한 구조의 core/shell 나노 섬유로 구조화할 수 있다.

한편, 하나의 나노 섬유 구조체의 양면이 서로 다른 물질로 평행하게 구조화되어 있는 야누스 나노 섬유 또한 정확한 노즐 디자인을 바탕으로 하는 EHD electrospinning 기법을 이용하여 제조할 수 있다(그림 8b). EHD co-jetting 방법을

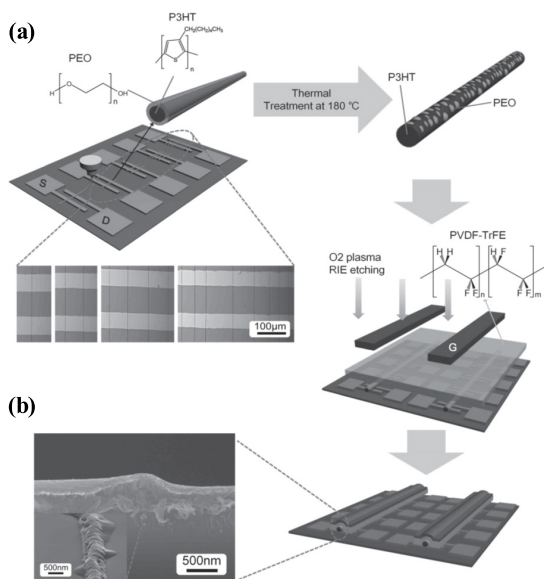


그림 7. 전도성 고분자 나노 섬유기반 direct writing을 이용하여 제조된 ferroelectric-gate field effect transistor(Fe-FET).³⁸

이용한 야누스 나노 섬유의 제조에서, 서로 다른 주사기를 통하여 주입되는 두 종류의 고분자 용액은 하나의 노즐에서 접촉한 뒤, 노즐 안에서 서로 섞이지 않은 상태로 laminar flow를 형성하게 된다. 이렇게 laminar flow를 통해 형성된 평행한 고분자 용액들은 노즐의 끝 부분에서 그 구조를 유지하면서, 액적을 형성하게 되며, 형성된 액적은 외부로부터 인가된 전기 에너지를 통하여 야누스 나노 섬유의 형태로 변화하게 된다. 형성된 야누스 나노 섬유는 서로 다른 두 가지의 기능이 양 표면에 노출되어 있는 특징을 가지기 때문에, 각 기능을 이용한 개별의 화학적 반응은 물론, 두 기능이 모두 참여하는 화학반응으로의 응용을 통하여, 나노 섬유 기반 촉매 분야 혹은 약물 전달 등의 응용분야에 이용할 수 있었다.

이러한 EHD electrospinning을 이용한 단일 나노 섬유의 구조화 이외에도, 최근, Michigan university의 Joerg Lahann 교수 연구팀에서는 이렇게 제조된 다실 구조화된 나노 섬유를 일정 길이로 절단하는 방법으로, 야누스 실린더, 야누스 입자 등의 마이크로 구조체들을 제조한 내용의 연구를 다수

보고하였다.^{39,41,42} 예를 들어, 연구팀은 야누스 나노 섬유의 한쪽 면에 외부 자극에 반응하여 수축 및 팽창이 가능한 PVCi 고분자를 도입하고, 그 반대편에 PLGA 고분자를 도입하여 야누스 나노 섬유를 제조하였다. 제조된 야누스 섬유는 섬유의 절단과정을 통해 야누스 실린더 구조를 형성할 수 있었는데, 제조된 야누스 실린더의 구조가 다실 구조체를 이루고 있기 때문에 발생하는 이방성 자극 반응에 대한 특성을 분석하였다. 또한, 각 고분자의 수축/팽창 정도를 열, 용매 등을 이용하여 선택적으로 조절할 수 있었기 때문에, 이러한 특성을 이용하여 soft robotics로의 응용을 가능하게 하였다.⁴⁰

한편, 충남대학교 연구팀에서도 EHD electrospinning 기법을 이용하여 제조된 야누스 나노 섬유 및 Core/shell 나노 섬유 구조를 이용하여 다양한 구조체를 제조해내었다. 제조된 야누스 나노 섬유는 후처리 공정(twisting)을 통하여 그림 10a와 같이 나선형의 내부 구조를 포함하는 마이크로 섬유로 제조될 수 있었으며, 제조된 나노 섬유의 절단을 통하여, 특이적인 구조를 가지는 마이크로 입자를 제조해 낼 수 있었다. 또한, P(NIPA-co-GMA)/PLGA 이용하여 제조된 core/shell 나노 섬유의 경우, 제조된 core/shell 나노 섬유를 잘라 core/shell 구조의 마이크로 구조체를 제조할 수 있었으며, 구성 물질의 특이적인 팽창/수축 매커니즘을 활용하여 구조체의 특정 부위의 모양을 선택적으로 조절할 수 있었다(그림 10c).⁴³

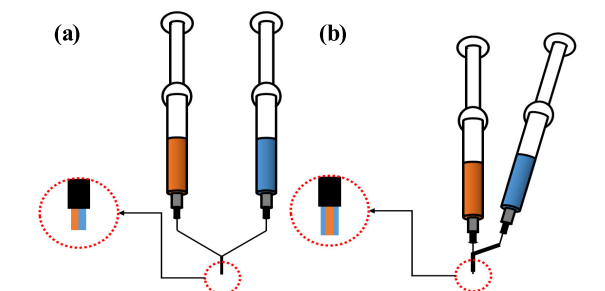


그림 8. 다실구조화된 나노 섬유 구조체를 형성하기 위한 EHD-co jetting 방법의 모식도 (a) 야누스 나노 섬유 (b) core/shell 나노 섬유.

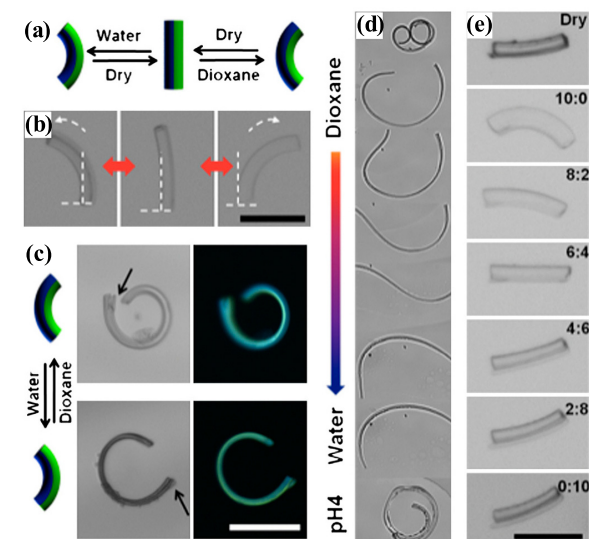


그림 9. 야누스 나노 섬유 구조의 절단을 통해 제조된 야누스 실린더의 구조에 따라 나타나는 자극 반응성에 대한 (a) 모식도, (b) 현미경사진, (c) CLSM 이미지, (d) 길이가 긴 야누스 실린더의 자극 반응 변화, (e) 용액 비율에 따른 자극 반응도 차이.⁴⁰

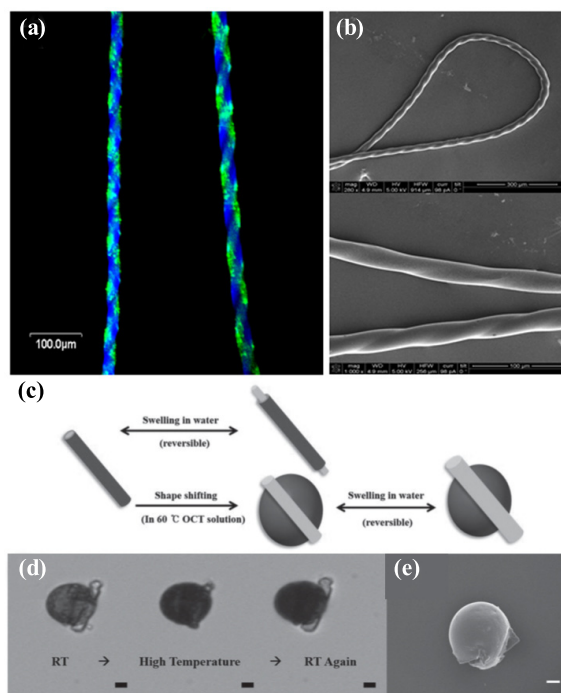


그림 10. (a) 야누스 섬유를 이용한 나선형 섬유의 형광 현미경 사진, (b) 나선형 섬유의 SEM 이미지, (c) core/shell 실린더 구조체의 용매에 따른 팽창 모식도, (d) 온도에 따른 팽창 가역 가능성, (e) 형성된 구조의 SEM 이미지.

3. 결론

본 기고지에서는 전기방사를 기반으로 한 3차원 나노/마이크로 구조체를 형성하기 위한 방법들에 대하여 서술하였다. 기존의 방사 기법들에 비하여 전기방사 기법은 매우 작은 단위의 나노 섬유까지 생산이 가능하였으며, 섬유를 이용하여 형성하는 나노 섬유 구조체는 그 기공 및 표면적을 최대화할 수 있으며, 고분자 물질을 자유롭게 나노 섬유화할 수 있다는 특징이 있었다. 또한, 생성된 고분자 섬유의 표면이 가지는 기능기는 향상된 표면적에 의하여 그 효과가 최대화되므로, 조직공학 및 상처치유 분야, 그리고 물질 센서 분야 등의 다양한 분야로의 응용이 가능하며, 이에 대한 많은 연구가 진행 중이다. 따라서, 전기방사 기법은 섬유 기술의 발전을 가져왔으며, 이를 통해 산업의 발전 또한 가져올 수 있을 것이라 사료된다.

참고문헌

1. A. L. Andradý, *Science and technology of polymer nanofibers*, John Wiley & Sons, New York, 2008.
2. W.-J. Li, R. M. Shanti, and R. S. Tuan, *Nanotechnologies for the Life Sciences*, Wiley, New York, 2007.
3. L. Buttafoco, N. G., Kolkman, P. Engbers-Buijtenhuijs, A. A. Poot, P. J. Dijkstra, I. Vermes, and J. Feijen, *Biomaterials*, **27**, 724 (2006).
4. X. Wang, B. Ding, and B. Li, *Materials Today*, **16**, 229 (2013).
5. K. Aviss, J. Gough, and S. Downes, *Eur. Cell Mater.*, **19**, 193 (2010).
6. J. Lannutti, D. Reneker, T. Ma, D. Tomasko, and D. Farson, *Mater. Sci. and Eng. C*, **27**, 504 (2007).
7. W. Fu, Z. Liu, B. Feng, R. Hu, X. He, H. Wang, M. Yin, H. Huang, H. Zhang, and W. Wang, *Int. J. Nanomedicine*, **9**, 2335 (2014).
8. S. Kim, S.-G. Park, S.-W. Kang, and K. J. Lee, *Macromol. Mater. Eng.*, **301**, 818 (2016).
9. M. J. Waring and D. Parsons, *Biomaterials*, **22**, 903 (2001).
10. K. Sung Eun, H. Dong Nyoung, L. Jung Bok, K. Jong Ryul, P. Sang Hyuk, J. Seong Ho, and K. Il Keun, *Biomed. Mater.*, **4**, 044106 (2009).
11. S.-Y. Gu, Z.-M. Wang, J. Ren, and C.-Y. Zhang, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 1822 (2009).
12. J.-P. Chen, G.-Y. Chang, and J.-K. Chen, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **313-314**, 183 (2008).
13. X. Wang, Y. Li, and B. Ding, *Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications*, Springer, Berlin Heidelberg, 2014.
14. Y. Zhang, J. J. Kim, D. Chen, H. L. Tuller, and G. C. Rutledge, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 4005 (2014).
15. H.-D. Zhang, X. Yan, Z.-H. Zhang, G.-F. Yu, W.-P. Han, J.-C. Zhang, and Y.-Z. Long, *Int. J. Polym. Sci.*, 2016 (2016).
16. M. Kumar, R. Rahikainen, D. Unruh, V. P. Hytönen, C. Delbrück, R. Sindelar, and F. Renz, *J. Biomed. Mater. Res. A* (2016).
17. L. Dolci, A. Liguori, A. Merlettini, L. Calzà, M. Castellucci, M. Gherardi, V. Colombo, and M. Focarete, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 274003 (2016).
18. S. Sundarrajan, K. L. Tan, S. H. Lim, and S. Ramakrishna, *Procedia Eng.*, **75**, 159 (2014).
19. S. Y. Chew, J. Wen, E. K. F. Yim, and K. W. Leong, *Biomacromolecules*, **6**, 2017 (2005).
20. E.-R. Kenawy, G. L. Bowlin, K. Mansfield, J. Layman, D. G. Simpson, E. H. Sanders, and G. E. Wnek, *J. Control. Release*, **81**, 57 (2002).
21. D. Petras, M. Maly, J. Pozner, J. Trdlicka, and M. Kovac, U.S. Patent US8157554 B2 (2012).
22. O. Jirsak, F. Sanetnik, D. Lukas, V. Kotek, L. Martinova, and J. Chaloupek, U.S. Patent US7585437 B2 (2009).
23. C. J. Angammana and S. H. Jayaram, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **47**, 1028 (2011).
24. S. Xie and Y. Zeng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 5336 (2012).
25. Y. Zheng, R. H. Gong, and Y. Zeng, *RSC Adv.*, **5**, 48533 (2015).
26. H. Niu, X. Wang, and T. Lin, *J. Textile Institute*, **103**, 787 (2012).
27. F. Cengiz, T. A. Dao, and O. Jirsak, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 936 (2010).
28. H. Niu, T. Lin, and X. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 3524 (2009).
29. D. Li, Y. Wang, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**, 1167 (2003).
30. D. Sun, C. Chang, S. Li, and L. Lin, *Nano Lett.*, **6**, 839 (2006).
31. T. D. Brown, P. D. Dalton, and D. W. Huttmacher, *Adv. Mater.*, **23**, 5651 (2011).
32. H. Cho, S. Y. Min, and T. W. Lee, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 475 (2013).
33. S.-Y. Min, T.-S. Kim, B. J. Kim, H. Cho, Y.-Y. Noh, H. Yang, J. H. Cho, and T.-W. Lee, *Nat. Commun.*, **4**, 1773 (2013).
34. W. Xu, H. K. Seo, S. Y. Min, H. Cho, T. S. Lim, C. y. Oh, Y. Lee, and T. W. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 3459 (2014).
35. Y. Lee, T. S. Kim, S. Y. Min, W. Xu, S. H. Jeong, H. K. Seo, and T. W. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 8010 (2014).
36. S. Y. Min, T. S. Kim, Y. Lee, H. Cho, W. Xu, and T. W. Lee, *Small*, **11**, 45 (2015).
37. H. Cho, S. H. Jeong, S. Y. Min, T. H. Han, M. H. Park, Y. H. Kim, W. Xu, and T. W. Lee, *Adv. Opt. Mater.*, **4**, 967 (2016).
38. S. K. Hwang, S. Y. Min, I. Bae, S. M. Cho, K. L. Kim, T. W. Lee, and C. Park, *Small*, **10**, 1976 (2014).
39. J. Lahann, *Small*, **7**, 1149 (2011).
40. K. J. Lee, J. Yoon, S. Rahmani, S. Hwang, S. Bhaskar, S. Mitragotri, and J. Lahann, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **109**, 16057 (2012).
41. S. Bhaskar and J. Lahann, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6650 (2009).
42. K. J. Lee, S. Hwang, J. Yoon, S. Bhaskar, T. H. Park, and J. Lahann, *Macromol. Rapid Commun.*, **32**, 431 (2011).
43. J. Lee, T. H. Park, K. J. Lee, and J. Lahann, *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 73 (2016).