

나노섬유기술과 응용

조성무[†] · 이화섭¹ · 천석원²

1. 서 론

섬유는 그 굵기에 따라 대체로 Figure 1과 같이 분류할 수 있다. 이에 따라 분류된 섬유에 대하여 기존기술의 특성 및 한계성을 보면 다음과 같다.

범용 합성섬유는 용융방사, 습식방사, 건식방사, 건·습식 방사법에 의해 주로 압력으로 고분자 용융체나 용액을 노즐을 통해 압출시킨 후, 응고 혹은 고화과정을 거쳐 제조되며, 일반적으로 수~수백 μm 직경의 섬유제조가 가능하다[1]. 그리고, 멜트블로우 및 플래쉬 방사기술에 의해 수~수십 μm 직경을 갖는 섬유로 구성된 부직포 및 필터가 제조되기도 한다. 세섬유(fine denier fiber)의 필라멘트는 직접방사나 복합방사에 의해 제조되며, 스테이플사의 경우 멜트블로우, 젯방사,

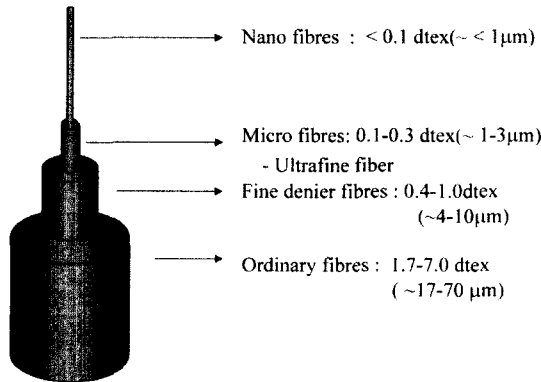


Figure 1. Classification of the fibres based on its thickness.

원심방사, 고분자혼합방사, 피브릴화, 플래쉬방사 등에 의해 제조된다. 세섬유 및 마이크로 섬유는 통상적으로 PP, nylon 6, nylon 66, PET 등으로 제조된다. 이러한 세섬유는 와이핑 천, 먼지흡입 천, 필터재료, 전지 격리막, 고감성 직물, 물이나 오일 흡수재료 등에 활용된다.

상기 부직포나 필터소재와 같이 다공성 쉬트상 패브릭은 구성 섬유의 길이와 배향 그리고 서로 걸착된 섬유들로 인해 형성된 채널에 의해 그 특성이 특징된다. 필터용 다공성 쉬트상 패브릭은 미세입자나 박테리아 등은 통과시키지 못하나 가 스나 액체에 대한 우수한 투과성을 지녀야 한다. 그러나, 높은 처리용량을 부여하면 필터에서의 압력 저하를 야기하며 치밀한 구조는 여과효율을 높이지만 투과도가 낮다. 따라서, 작은 입자를 여과하기 위해, 미세 섬유로 구성되어야 하며 입자가 통과하기 용이한 큰 채널이 없고 작은 통과 채널만이 존재하여야 한다. 현재, 제조되는 다공성 패브릭 특성을 보면, 스펀본드 패브릭은 길고 연속성 섬유로 구성되나 채널이 짧고, 멜트블로우 패브릭은 구성 섬유나 채널이 짧고, 에어레이드 패브릭은 구성 섬유길이는 짧으나 적절한 길이의 채널을 보유하고 있다. 따라서, 길고 연속적인 섬유로 구성되며 채널이 긴 최적 다공성 쉬트상 패브릭은 현재 기술로는 제조할 수 없는 한계가 있다.

초극세사는 인공피혁, 스웨이드 조직편물, 고밀도 직물, 초발수 고밀도 직물, 반도체 표면연마제, 비코팅형 고무습 방수직물(내수압 2,000 mmHg

Nanofiber Technology and Applications/Seong Mu Jo[†], Wha Seop Lee¹, and Suk Won Chun²

한국과학기술연구원 고분자하이브리드연구센터 책임연구원, (130-650) 서울 청량리 우체국 사서함 131, Phone: 02) 958-5355, e-mail: smjo@kist.re.kr

¹한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터, ²(주)삼신 크리에이션

이상, 투습성 10,000 g/m² 24hrs 이상), ULPA급의 고성능 에어필터(반도체, 원자력 공장, 무균, 무진실용), 250~4000 Hz 소음흡수용 흡음재 등에 활용되고 있다. (초)극세 섬유 제조는 단성분 방사와 다성분 방사법에 의해 제조되는데, 한가지의 고분자를 사용하는 직접 방사법은 세섬화정도 한계가 0.1 데니어이고 생산성이 낮다. 두가지 이상의 성분을 서로 다른 노즐을 통해 방사하여 합치는 복합방사법에서는 0.01 데니어 이하의 초극세 섬유는 팩(pack)장치의 한계로 인하여 제작이 불가능하다. 상용성을 갖지 않는 두가지 이상의 성분을 용융상태에서 혼합하여 하나의 노즐에서 방사하는 혼합방사법으로는 1/100 데니어 이하 즉, 1/1,000~1/10,000 데니어 수준의 초극세 섬유의 제조가 가능하나, 서로 다른 성분이 상호간에 상용성이 없어야 하며, 두 성분이 각각 다른 용제에 대한 추출성이 달라야만 세섬화가 가능하기 때문에 대상 물질의 선정이 어려우며, 극세화할 때에도 복합방사보다 추출해야 하는 성분의 양이 많은 것이 단점이다.

2. 나노섬유 개요

나노기술(nanotechnology, NT)은 물질을 분자·원자 단위에서 규명하고 제어하는 기술이다. 즉, 원자·분자들을 적절히 결합시킴으로써 기존 물질의 변형·개조와 신물질 창출을 가능하게 하는 기술을 말하며, 주로 1~100 나노미터(원자크기: 0.2 나노미터) 수준의 연구를 의미한다. 나노기술은 현재 기술수준의 장벽을 넘을 수 있는 기술적 돌파구로서 연구계 및 학계에서 많은 연구를 수행하고 있다. 1990년대 들어 여러 첨단 산업분야에서 나노기술의 급격한 부각과 함께 섬유 분야에도 나노섬유기술이 등장하였다. 본고의 섬유분야 나노기술에서는 앞에서의 섬유 형태적 분류에 따라 서브마이크론 섬유(직경 1 μm 이하)에 대하여 고찰하고자 한다.

고분자 섬유의 인장강도는 섬유 길이와 굵기에 크게 좌우된다. Griffith type 식에[2] 따른 Figure 2에서 보듯이, 필라멘트의 강도는 섬유가 가

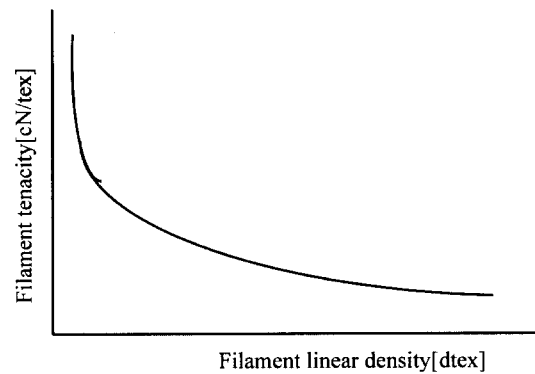


Figure 2. Filament tenacity vs. filament linear density. $\delta^{-1} = \delta_{th}^{-1} + K \text{ FLD}^{0.25}$, δ : experimental filament tenacity, δ_{th} : tenacity of a flowless filament, K: constant, FLD: filament linear density

늘수록 강해지므로 세섬유화는 고강도가 요구되는 산업용 섬유류의 제조에 있어 매우 중요한 요소가 될 것으로 예측된다. 예를 들어, 주어진 선밀도를 갖는 아라미드안의 강도는 안을 구성하는 필라멘트사의 수가 증가함에 따라 급격히 증가한다. 따라서, 섬유의 직경을 가늘게 하면 고분자 사슬이 이상적으로 완전히 펼쳐져 이상적인 물성치를 발현할 수 있는 초고성능 섬유를 제조하는 것이 가능할 것으로 기대되고 있다. 이러한 관점에서 100 nm 이하의 섬유직경을 지니면서 배향된 구조를 갖는 섬유가 산업적 측면 및 과학적 측면에서 매우 큰 관심의 대상이 되고 있다.

따라서, 현재의 기술로 제조할 수 없는 수준으로 나노섬유를 제조할 경우 섬유의 고강도화에 매우 큰 기여를 할 것으로 기대가 된다. 또한, 섬유의 직경이 가늘수록 Figure 3에서 보듯이 섬유의 표면적은 급격히 증가한다. 동일한 번수의 실에서 범용섬유와 초극세 섬유들로 이루어진 실의 형태를 비교해보면 극세섬유사는 범용 섬유사에 비해 부피 및 표면적이 대략 2배 가량 된다. 이는 극세 섬유사는 범용 섬유사 보다 4배 정도 많은 단필라멘트 섬유를 지니고 있기 때문이다. 그러므로, 극세 섬유사로 만들어진 직물이 더욱 부드럽고 좋은 드레프트성을 지니며, 경·위사밀도가 많은 직물일지라도 극세 섬유사 단위 면적당 중량이 적으며 뻣뻣한 특성을 나타내지 않는다.

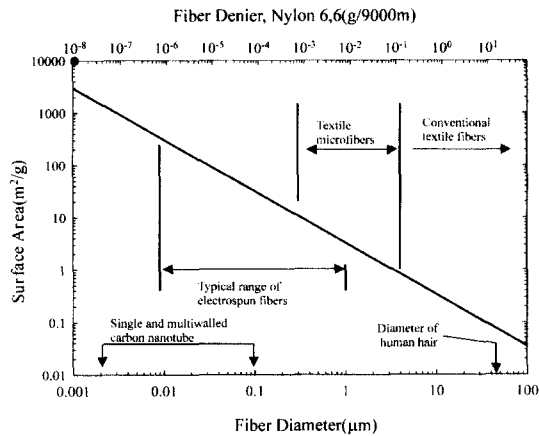


Figure 3. Surface area vs. fiber diameter.

나노섬유의 경우 기존 초극세 섬유보다 훨씬 넓은 표면적을 지니고 단위 면적당 중량이 적어 기존 소재 성능의 한계성을 극복할 수 있을 것으로 기대된다.

나노크기의 직경을 지닌 섬유로 구성된 다공성 슈트 패브릭은 매우 높은 기공도를 지니고 대단히 작은 기공크기를 지닐 것으로 기대된다. 그리고, 범용 또는 기존 초극세 섬유로 이루어진 다공성 슈트 패브릭과는 달리 나노섬유 다공성 슈트 패브릭은 우수한 기계적 특성과 수증기의 이송능, 지극히 낮은 공기투과도 그리고 우수한 에어로졸 입자 통과 억제능 등 거의 멤브레인 특성을 갖는 구조를 지닐 수 있다. 약 50 nm의 직경을 지닌 나노섬유는 1개의 나노섬유당 약 1,000 m²/g에 해당하는 매우 높은 무게대비 표면적을 지니고 있으며, 약 3 nm의 직경을 갖는 나노섬유는 섬유를 구성하는 분자의 약 50%가 그 섬유 표면에 존재한다. 이는 섬유가 가늘어질수록 부피대비 표면적이 넓어질 뿐만 아니라 고분자 사슬이 갖고 있는 기능성 작용기가 섬유표면에 노출되는 함량이 크게 증가되는 것을 의미하므로 직경이 굵은 섬유에서 기대할 수 없는 새로운 특성이 예측된다. 따라서, 나노섬유소재기술은 기존 범용섬유소재 성능 한계성을 극복하는 신기술 및 신소재 창출에 크게 기여할 것으로 기대되고 있다.

3. 나노섬유기술

나노섬유는 크게 유기나노섬유와 무기나노섬유로 그 구성 재료에 따라 분류될 수 있는데, 일반적으로 무기나노섬유란 휘스커형의 섬유를 지칭한다. 즉, 연소합성기술에 의해 제조된 70~500 nm 직경, 최대 2 mm 길이의 aluminum nitride (AlN) 나노섬유[3], Ni 촉매하에서 TiCl₄와 H₂S의 화학반응에 의해 제조된 Ti₂S 나노섬유[4], 플라즈마 CVD 법을 이용한 boron carbonitride 나노섬유[5], 탄소나노튜브 및 그래파이트 나노섬유[6] 등 많은 종류의 무기나노섬유 들이 보고되었다. 그러나, 본고에서는 유기나노섬유에 관하여 주로 논하고자 한다.

유기나노섬유는 앞에서 언급하였듯이 통상적인 고분자의 블렌드 방식나 복합방식에 의해서도 서브마이크론 직경의 섬유가 제조되지만, 과학기술계에 나노기술의 전반적 부각과 함께 유기나노섬유를 제조하는 새로운 연구가 발표되고 있다.

엠펜필릭 블럭 공중합체는 블럭 세그먼트를 구성하는 강직쇄/유연쇄와 같은 구조인자나 친수성/소수성 등과 같은 특성차이로 나노영역에서 실제적으로 나노크기의 상분리가 일어난다. 따라서, 적절한 화학적 성질을 갖는 블럭 세그먼트를 선택하면 나노구조의 물질을 얻을 수 있다. (A)_n-(B)_m 형태의 더블릭 공중합은 벌크상태에서 A가 과량으로 존재하면 B의 마이크로도메인은 A 매트릭스에 균일하게 분포된 질서있는 상을 형성한다. B 도메인은 각각 B 코일의 크기와 비슷한 나노미터 크기이다. B가 대략 17% 이하이면 B는 구형으로 A에 균일하게 분포되고, 60%까지 증가하게 되면 B는 구형에서 실린더로 그 형태가 바뀌게 된다. 따라서, 더블릭 공중합체 나노섬유는 더블릭 공중합체의 실린더형 집합체로 정의된다. Figure 4(a)는 polystyrene-block-poly(2-cinnamoyl ethylmethacrylate) (PS-*b*-PCEMA) 블럭 공중합체로부터 제조된 나노섬유의 TEM 사진이다. 중심 블럭을 가교결합시킨 후 외피 블럭을 용매에 용해시켜 분리한 PS-*b*-PCEMA 나노섬유를 보여주고 있다[7]. 또한, OPV-PEG 블럭 공중합체는

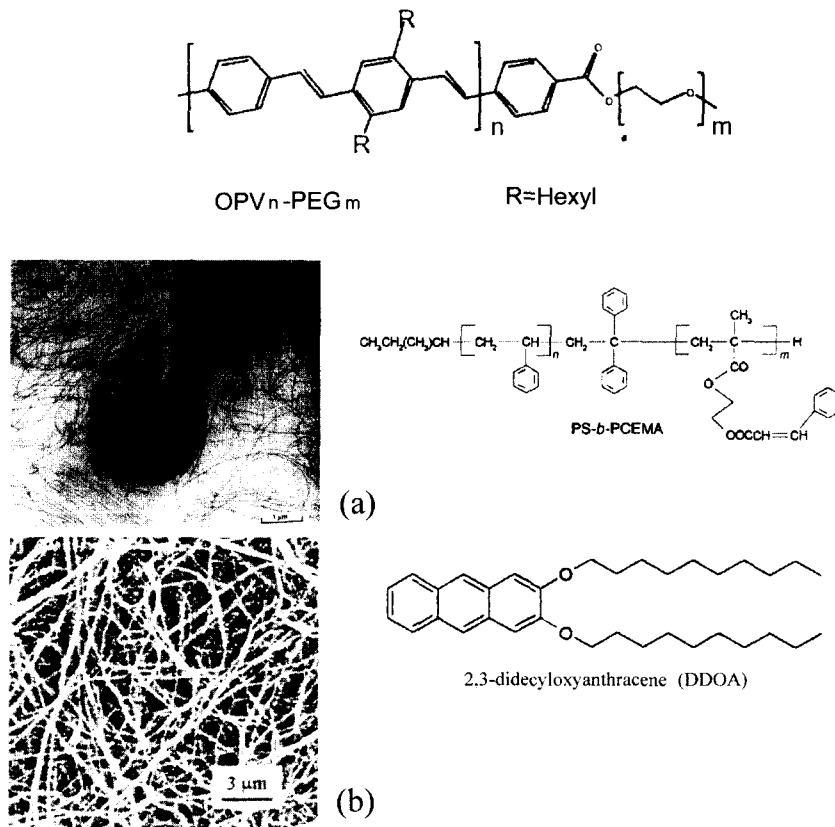


Figure 4. SEM image of (a) TEM micrograph of PS-*b*-PCEMA nanofiber[7], (b) DDOA aerogel.

강직쇄이며 소수성인 oligo(phenylenevinylene) (OPV) 세그먼트와 유연쇄이며 친수성인 poly(ethyleneglycol)(PEG) 세그먼트로 이루어진 블록 공중합체이다. OPV-PEG는 THF 같은 유기용매에서 자기조립에 의해 무한히 긴 막대형 마이셀을 형성하여 전체 반경은 7.9 nm이며 반경이 5.2 nm인 내부 중심에 OPV가 외부 외피에는 PEG로 이루어진 나노섬유를 형성한다. 이러한 나노섬유는 OPV 작용기를 지니고 있으므로 유기발광소자(OLED)나 유기광전소자분야에 응용이 가능할 것으로 기대되고 있다[8]. 초임계 CO₂에 DDOA를 용해시킨 후 제조한 DDOA aerogel은 0.2 mg/DDOAc³ 정도의 매우 낮은 밀도를 지니며, 비표면적은 10 m²/g이다. 이 aerogel은 Figure 4(b)에서 보듯이 100~200 nm 직경의 나노섬유의 그물구조로 이루어졌다.

bolaamphiphile은 초분자 튜브나 막대와 같은 단층 리피드 막(MLM)을 형성하는 특성을 지니고 있는데 M. Masuda 그룹은 Figure 5(a)에서 보듯이 diacetylenic-bolaformtetraacetyl-1-glucosamide를 이용하여 자기조립 나노섬유를 제조하고 나노섬유내 디아세틸렌기의 중합을 보고하였다. 이들은 octa-acetylated 1-glucosamine 과 5,7-dodecadienedioic acid를 반응시켜 bolaamphiphile bridge에 디아세틸렌기를 도입된 bolaform bytadiyne-1-glucosamide를 제조하였으며, 이를 에틸 아세테이트/헥산에 용해시킨 후 실온으로 냉각시켜 2~20 nm 직경의 나노섬유로 이루어진 젤을 얻었다[9]. 또한, dicarboxylic valylvaline bolaamphiphile도 수용액상에서 자기조립에 의해 나노섬유를 형성한다[10].

PE의 xylene 용액을 격렬하게 교반하면서 PE

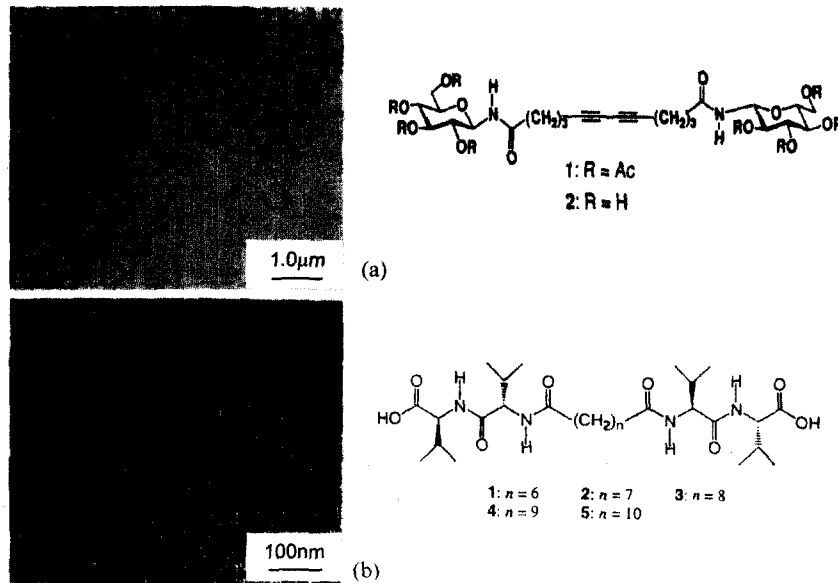


Figure 5. EF-TEM images[9] of (a) diacylenic bolaform tetraacetyl-1-glucoseamide nanofiber and (b) dicarboxylic valylvaline bolaamphiphile nanofibers.

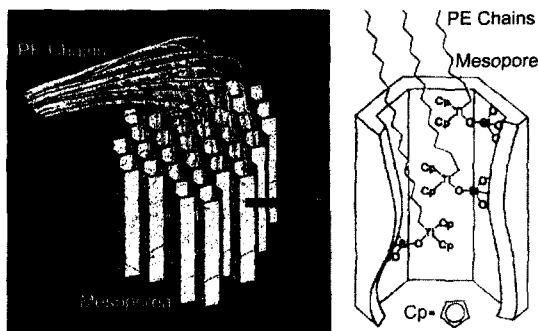


Figure 6. Conceptual scheme for the growth of crystalline fibers of polyethylene by mesoporous silica-assisted extrusion polymerization[11].

의 결정화를 유도하면 0.2~0.5 μm 직경의 섬유상 PE가 얻어진다[12] 그러나, Figure 6에 나타내었듯이, T. Aida[11]는 메조다공성 실리카 섬유 지지대 위에서 Cp₂/Ti/MAO 촉매를 사용하는 에틸렌의 중합으로부터 30~50 nm 직경의 결정성 PE 섬유를 제조하였다. 나노압출기인 메조다공성 실리카섬유(MSF)는 15~100 Å의 균일하고 제어가 가능한 기공크기를 지니고 있으며 기공이 섬유 축방향으로 평행하게 배향된 벌집구조이다.

MAO 존재하에서 Cp₂Ti-MSF 위에서 에틸렌을 중합하면 누에 고치모양의 M_v=6,200,000, d=1.01 g/cm³인 PE 나노섬유가 15 kg/mol/hr의 속도로 제조된다. 이 나노섬유는 균일한 Cp₂TiCl₂-MAO 촉매계로부터 제조된 PE보다 결정화도가 훨씬 높고 용융점도 약 10 °C 더 높은 것으로 알려지고 있다.

탄소나노튜브나 그래파이트 나노섬유 등과 같은 휘스커상 섬유와는 달리 PE 중에 분산시킨 페놀수지를 용융방사하고 이를 불용화 및 탄화공정을 거쳐 200~250 nm 직경의 극미세 탄소 섬유 장섬유 다발을 제조하는 방법이 개발되었다[13]. 페놀 수지와 PE를 혼합방사하여 해도형 이성분계 전구체 섬유를 제조하고 이를 가교반응을 거친 후 탄화시키면 0.1~10 μm의 초극세 탄소섬유가 제조된다. 이들은 인장강도 70 kg/mm², 탄성률 2,500 kg/mm²과 960 m²/g의 비표면적을 지니고 있는 것으로 알려지고 있다. 이 공정에서 PE는 기공형성 고분자이고 페놀수지는 탄소전구체 고분자인데, 대체로 50:50의 비율로 혼합되므로 기공형성 고분자의 손실이 너무 커서 기공형성 고분자를 분해하지 않고 회수

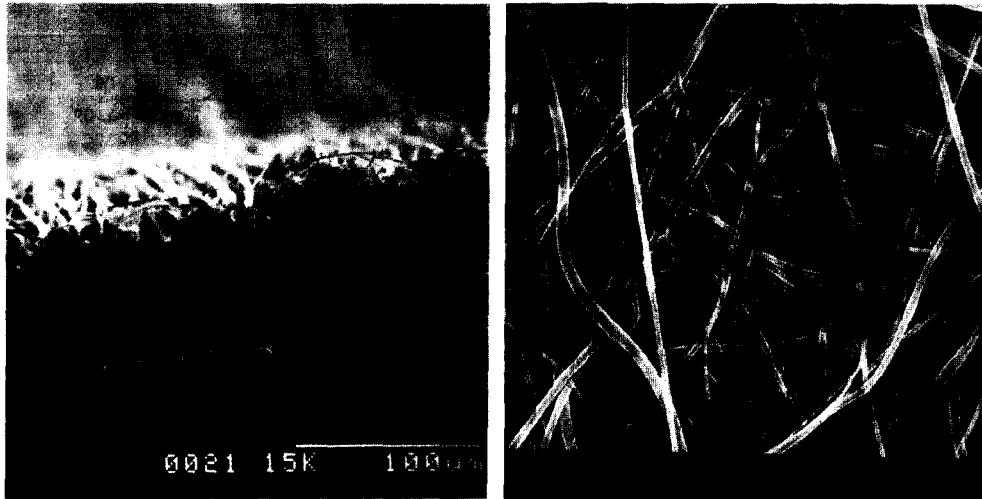


Figure 7. PVDF nanofibers obtained via electrospinning process (from KIST).

하여 재사용하는 경제적인 공정연구가 진행중에 있다.

고분자 용액의 전기방사(electrospinning)는 Figure 7에서 보듯이 수 nm~수천 nm 크기 초극세 섬유 제조가 가능하고 섬유의 생성과 동시에 3차원의 네트워크 구조로 융착되어 적층된 형태의 다공성 웹형태로 제조가 가능하다. 따라서, 이 나노섬유 웹은 초박막, 초경량이며, 기존 섬유에 비해 부피 대비 표면적 비가 지극히 높고, 높은 기공도를 지니고 있다. 따라서, 구조적으로 내부의 땀 등을 배출할 수 있는 호흡성과 방풍성을 가지고 있으며, 막의 외부에서 액체가 들어오지 못하도록 제조가 가능하다.

상기와 같이 나노섬유를 제조할 수 있는 여러 방법들이 있으나, 상용화 가능성, 적용 고분자의 다양성, 제조공정의 단순성, 다양한 제품기술 응용성을 고려할 때 전기방사에 의한 나노섬유제조가 가장 기대되는 기술로 예상된다. 따라서, 이하에서는 이에 대하여 보다 상세히 기술하고자 한다.

4. 전기방사

4.1. 원리

1795년 Bose는 표면장력에 의해 모세관 끝에

매달려 있는 물방울에 고전압을 부여할 때 물방울 표면에 미세 필라멘트가 방출되는 현상을 발견하였고, 1914년 Zeleny는 고전기장하에서 액체 방울은 불안정해져 cone을 형성하게 되고 임계 전압이상에서는 방울의 여러 곳에서 스프레이 되는 현상을 발견하였다. 이러한 정전 스프레이는 좁은 크기 분포의 서브마이크론 방울로 이루어진 에어로졸을 얻을 수 있으므로 학술적으로 그리고 산업적으로 많은 관심의 대상이 되어 왔으며, 이 공정에 대하여는 많은 연구가 이루어졌다. 따라서 현재, 정전 스프레이는 액상 에어로졸, 잉크젯 프린팅, 페인팅, 금속입자제조 등 산업현장에 요긴하게 활용되고 있다.

충분한 점도(약 1-200 poise)를 지닌 고분자용액이나 용융체가 정전기력을 부여 받을 때 섬유가 형성되는 현상(electrostatic spinning or electrospinning)은 100년 전부터 알려져 왔다[14]. 그러나, 전기방사 기술은 새로운 기술이 아닐지라도 최근 과학기술계 전반에 걸쳐 큰 이슈가 되고 있는 나노기술의 대두와 함께 수 nm~수 μm 의 섬유를 제조할 수 있는 방법으로 매우 큰 관심을 모으고 있다. 전기방사과정은 정전 스프레이과정의 변형된 모습이다. Figure 8에서는 정전스프레이와 전기방사의 차이를 보여 주고 있다. Figure

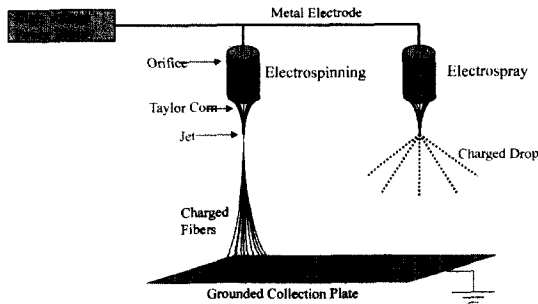


Figure 8. Schematic diagram of the electrospinning and electrospray processes.

9(a)에서 보듯이, 수직으로 위치한 모세관 끝에 고분자 용액은 중력과 표면장력 사이에 평형을 이루며 반구형 방울을 형성하며 매달려 있게 되는데, 전기장이 부여될 때 이 반구형 방울 표면에 전하 또는 쌍극자 배향이 공기층과 용액의 계면에 유도되고, 전하 또는 쌍극자 반발로 표면장력과 반대되는 힘을 발생시킨다. 따라서, 모세관 끝에 매달려 있는 용액의 반구형 표면은 Taylor cone[15]으로 알려진 원추형 모양으로 늘어나게

되고, 어떤 임계 전기장세기(V_c)에서 이 반발정 전기력이 표면장력을 극복하게 되면서 하전된 고분자 용액의 jet가 Taylor cone 끝에서 방출된다 (Figure 9(b)). 이 jet는 점도가 낮은 용액의 경우 표면장력 때문에 미세 방울로 붕괴된다. 그러나, 점도가 높은 용액의 경우 jet는 붕괴되지 않고 집전판을 향하여 공기 중을 날아가면서 용매가 증발하게 되고 집전판에는 하전된 고분자 연속상 섬유가 쌓이게 된다. jet가 집전판을 향해 날아가는 과정에서 jet의 탄도는 굵어지거나 방향이 바뀌기도 한다. 또한, jet는 비행중에 가늘어지게 되고 표면에 전하가 밀집되면서 전하반발력에 의해 초기 하나의 jet는 더욱 작은 여러 필라멘트로 분열된다(Figure 9(d)). 이러한 과정을 splaying이라 불리 운다. Baumgarten[16]은 Figure 10에서 보듯이 농도에 따른 PAN계 공중합체의 전기방사로 부터 jet의 splaying 현상을 관찰하였다. 또한, 정전스프레이에서 액체 방울이 미세 방울로 쪼개지는 원리와 비슷하게 전기방사에서 고분자 용액의 한 개 jet가 집전판을 향해 날아가는 과정에서 발

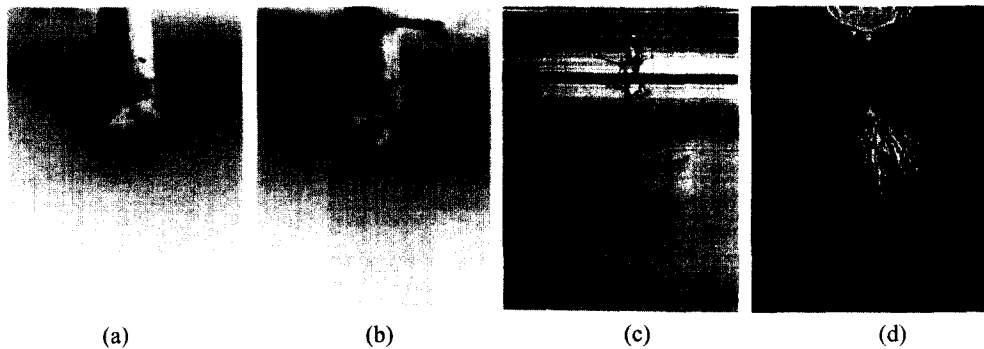


Figure 9. (a) Unperturbed droplet, (b) electrohydrodynamic con-jet, (c) electrostatic spray droplet, and (d) splaying of jet observed in electrospinning.

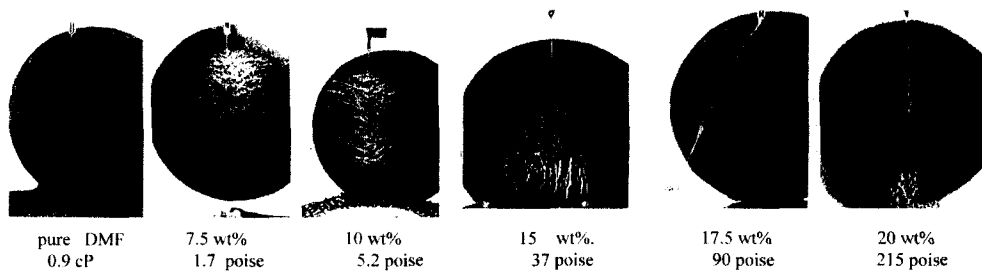


Figure 10. Microflash photographs of electrospinning of PAN solution[16].

생되는 splaying 현상은 Figure 11에서 보듯이 최근 Renecker 그룹에 의해서도 관찰되었다[17]. 전기방사에 의해 매우 가는 섬유가 제조되는 원인은 jet가 집전판을 향해 날아가는 과정에서 jet

의 신장과 splaying 현상에 의해 가늘어지기 때문이다. 그러나, 전기방사에서 작용되는 가장 중요한 요인은 jet의 굽힘과 신장을 야기하는 whipping 불안정성이 급격히 증대되기 때문이다[18].

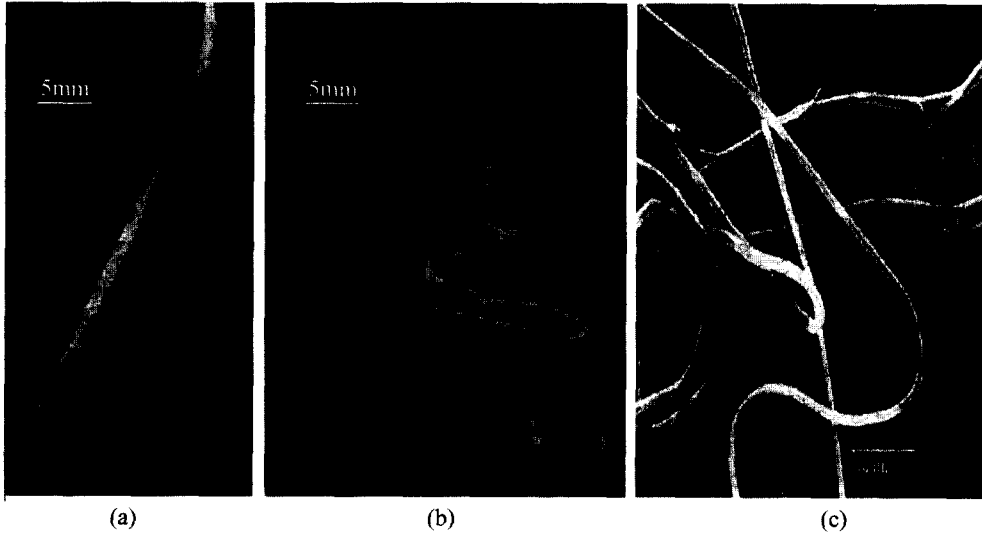


Figure 11. (a) Branches on a straight jet, (b) branches on a bending jet, and (c) branched fibers[17].

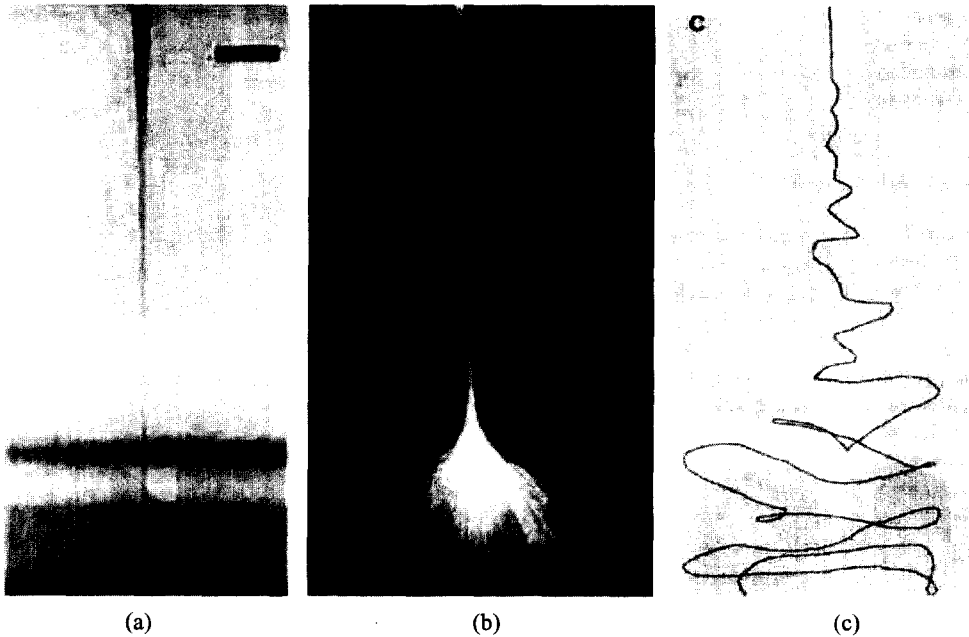


Figure 12. Jet images of 2 wt% solution of PEO in water during electrospinning. (a) Stable jet ($E_{\infty}=0.5$ kV/cm, $Q=4$ ml/min), (b) instability region ($E_{\infty}=0.67$ kV/cm, $Q=0.1$ ml/min, 1/ms exposure), (c) close-up of the onset of instability ($E_{\infty}=0.67$ kV/cm, $Q=0.1$ ml/min, scale bar=1 mm, 18 ns exposure)[18].

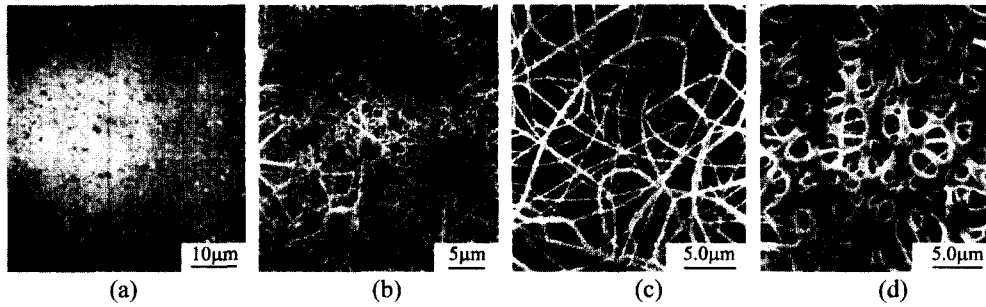


Figure 13. The changes of morphology in the electrospinning of polymer solution[19].

낮은 전기장에서는 하나의 jet가 형성되어 균일하게 가늘어지면서 모세관 끝에서 집전판으로 날아간다(Figure 12(a)). 그러나, 높은 전기장에서 jet는 짧은 거리만 비행한 후 곧 불안정하게 되는데, 1 ms의 노출시간으로 촬영한 jet의 불안정 영역은 초기 하나의 jet이 분열되어 수많은 jet이 형성된 것처럼 보이는 뒤집힌 cone 모양을 보여주고 있다(Figure 12(b)). 그러나, Figure 12(b)의 불안정 영역을 고속 촬영한 결과 뒤집힌 cone은 하나의 jet가 매우 빠른 whipping의 결과로 나타났다(Figure 12(c)). 이러한 whipping의 진동수는 너무 빠르기 때문에 정전스프레이에서 관찰된 현상처럼 하나의 jet이 마치 수많은 필라멘트로 분열된 것처럼 보이는 것이다.

4.2. 섬유형태

전기방사에서 주 공정변수는 용액특성(농도, 점도, 표면장력 등), 모세관 끝에서 집전판까지의 거리, 전기장 세기, 방사시간, 방사환경 등이다. 이러한 공정변수의 변화에 따라 형성된 섬유의 형태가 달라진다.

전기방사에서 용액의 농도가 낮으면 고분자는 방울형태로 축적되고(Figure 13(a)), 점차 농도가 높아짐에 따라 털이 달린 구슬형태(Figure 13(b))를 거쳐 안정된 섬유상을 형성한다. 용액의 점도가 높아질수록 고분자 사슬의 얽힘 정도는 증가되어 jet의 붕괴를 방해하므로 jet는 섬유상으로 늘어나게 된다(Figure 13(c)). 클리세롤같이 높은 점성을 지닌 유체의 경우도 jet는 길게 늘어나지만 고분자 용액과 달리 고체상 섬유를 생성시키

지는 못한다. 전기방사과정에서는 통상 섬유방사에서는 존재하지 않는 Figure 13에서와 같은 형태의 변화가 농도가 감소함에 따라 나타난다. 모세관 끝에서 집전판까지의 거리가 너무 짧을 경우, 용매가 함유된 섬유가 집전판에 도달되기때문에 Figure 13(d)와 같은 형태가 얻어지게 된다. 즉, 모세관 끝에서 집전판까지의 거리가 짧아질수록 구형 방울형태는 코인형태로, 실린더형상(섬유상)은 리본형상으로 집전판에 축적되며, 집전판 표면에서 건조되는 과정에서 서로간에 접촉이 일어난다. 이러한 효과는 부직포의 열 또는 용제결합 효과와 비슷하므로 전기방사에 의해 제조된 웹에서 섬유간, 층간 결합력을 강화시키는 역할을 한다. 또한, 전기장의 세기를 증대시키면 jet의 전체 전하밀도가 증대하게 되어 가는 섬유가 얻어진다. 이와 같은 전기방사과정에서 주요 공정변수의 변화에 따른 형태의 변화를 Figure 14에 나타내었다.

구슬형태의 나노섬유는 전기장하에서 변형된 표면장력에 의해 jet가 붕괴된 결과이며, 이와 같은 구슬형태의 나노섬유 형성에 미치는 주된 인자는 용액 점도, jet가 지닌 전체 전하밀도, 그리고 용액의 표면장력이다.

Figure 15에서 보듯이, 점도가 높으면 구슬형태가 없는 섬유가 제조된다. 점도가 높을수록 구슬상 사이의 거리가 길어지고 구슬은 커지게 되나 그 모양은 구형에서 방추형태로 변하게 된다. 전체 전하밀도가 높을수록 구슬상이 없는 섬유가 제조될 뿐만 아니라 가는 섬유를 얻을 수 있다. 용액에 염을 첨가하면 용액이 모세관을 통과할





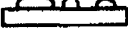
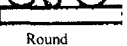
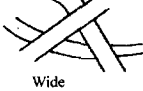


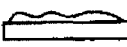

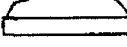
Parameter	Low	Normalized magnitude average	High
Solution concentration top view	 Bead		 Filament
Deposition distance side view	 Flat		 Round
Applied Field strength top view	 Wide		 Narrow
Deposition time side view	 Thin		 Thick

Figure 14. Schematic of the effect of process parameters on film morphology[19].

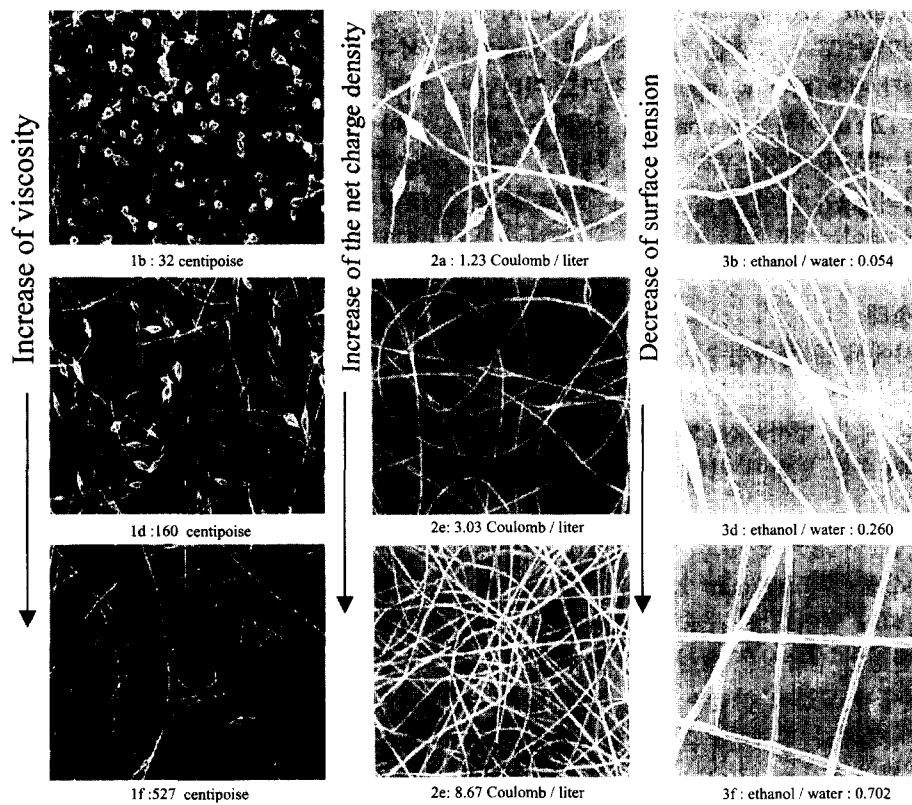


Figure 15. The morphology of beaded fibers versus solution viscosity, the net charge density, and surface tension [20].

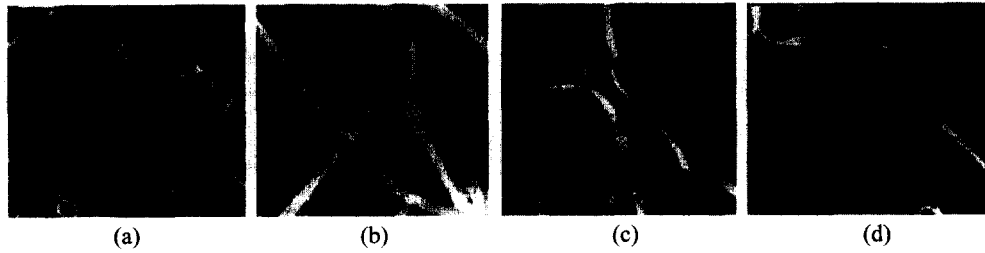


Figure 16. SEM micrographs of elastin-mimetic peptide fiber [15]. (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt%, (d) 20 wt%.

때 jet로 흘러 들어간 전체 전하를 증가시키므로 jet가 갖는 전체 전하밀도가 증가되고 이는 용액 점도증가 효과와 비슷한 효과를 나타낸다. 구슬상은 표면장력에 의해 유발되므로 용액의 표면장력을 감소시키면 구슬상이 없는 섬유를 제조할 수 있다. 표면장력은 고분자와 용매의 특성이므로 용액조성의 변화로 제어가 가능하다. PEO/물/에탄올 용액의 전기방사에서 동일한 PEO 농도에서 에탄올의 양을 증가시키면 용액의 점도는 증가되고 표면장력도 낮아져 구슬상의 형성이 억제된다. 또한, 에탄올 함량의 증가는 jet의 전체 전하밀도가 감소되어 섬유가 굵어지게 되나, 용매의 휘발이 더욱 용이하게 되므로 점도가 증가하여 구슬상의 형성이 억제된다. jet의 전체 전하밀도는 정전기장의 세기에 의해 주로 영향을 받으나 용액의 전도도에는 훨씬 적은 영향을 받는다. 전기방사과정에서 전체 전하는 jet 전체에 균일하게 분포된 것이 아니며 대부분은 jet의 표면에 존재하게 된다. 이러한 전체 전하밀도는 공기중에서 코로나 방전에 의해 jet에 갖고 있는 전하와 반대로 하전된 이온에 의해 낮은 값으로 감소될 수 있다. 따라서, 이 경우 jet의 전체 전하밀도가 낮아져 구슬상의 형성이 증가된다.

Chaikof 등은[21] 전기방사에 의해 매우 흥미로운 형태를 갖는 elastin 유사형 단백질 나노섬유를 제조하였다. elastin 모방 펩타이드섬유의 형태를 결정하는 주 인자는 용액농도와 용액 토출속도인데, 5 wt% 용액의 전기방사에서는 삼각형 또는 방추형의 형태를 나타내었으며(Figure 16(a)), 10 wt% 이상의 농도(25 cP)에서는 형태의 변화는 거의 없이 300~400 nm의 섬유가 제조되었다

(Figure 16(b)). 그러나, 15~20 wt%에서는 새로운 형태의 섬유가 관찰되는데, 250~600 nm의 가는 섬유와 함께 폭이 약 3 μm 정도인 리본 모양의 섬유가 제조되었다(Figure 16(c)~(d)). 앞에서 Fong 등에 의하면, PEO의 경우 농도가 낮을수록 구슬상 섬유가 관찰되는데, elastin 펩타이드의 경우에는 상대적으로 낮은 농도(25 cP)에서 균일한 직경을 지닌 섬유가 제조되었다. 이러한 현상은 펩타이드 고분자의 분자 자기조직화 현상과 관련이 있는 것으로 추정되고 있다. 이러한 리본 형태는 Renecker 그룹에 의해서도 관찰되었다[22]. 고분자 용액을 방사하여 섬유를 제조할 때 스킨구조의 형성은 비스코스로부터 레이온 섬유 제조시 발견된 잘 알려진 현상이다[23]. 전기방사과정에서도 액상 jet에 얇은 스킨구조가 발달될 수 있다. Figure 17에서 보듯이 jet에 스킨구조가 형성된 후, 내부의 용매가 빠져나가면 대기압력에 의해 튜브형 구조는 붕괴되어 평평한 섬유를 형성하거나, Figure 17(c) 구조에서 대기압력이 양방향에서 가운데로 작용하여 Figure 17(e) 구조와 같이 hollow 형 구조 또는 리본구조를 형성한다. 이러한 구조는 붕괴가 일어날 때 jet에 균일하게 분포된 전하가 리본 양끝으로 모이므로 더욱 촉진된다. 또한, 이와 같은 리본이 전기장하에서

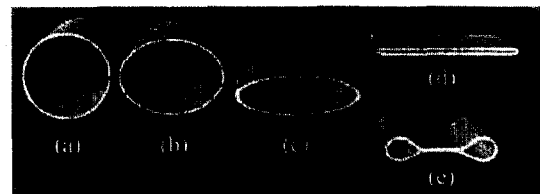


Figure 17. Collapse of the skin on a jet.

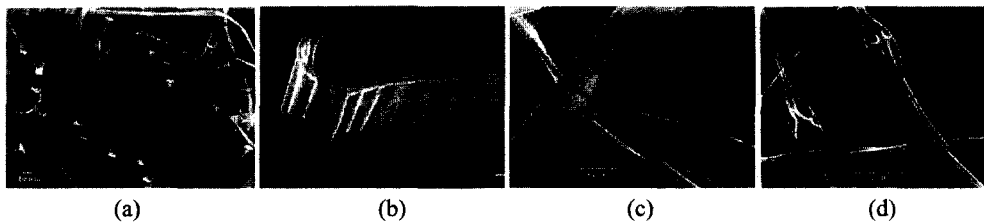


Figure 18. (a) Ribbons, (b) winkle bend, and (c) flat fiber from poly(ether imide), and (d) collapsed beads from HEMA[22].

bending 불안정성에 의해 Figure 18(a)와 같이 규칙적으로 굵은 구조를 나타내며, Figure 18(b)와 같이 스킨구조가 불규칙하게 주름진 형태를 나타내기도 한다. 또한, jet가 길게 늘어나고 용매가 증발됨에 따라 jet가 갖는 단위 면적당 전하와 그 모양이 달라지게 된다. 그러므로 jet의 모양이 불안정하게 됨에 따라 jet에서 표면장력과 전기적 반발력사이의 균형은 이동하게 된다. 이러한 jet의 불안정성은 jet가 더 작은 jet들로 분열하므로써 단위 면적당 전하를 감소시킬 수 있다. Figure 19는 이러한 원리로 형성된 가지구조의 섬유를 보여주는 것으로 이는 전기방사공정에서 whipping 불안정성과 함께 나노섬유가 형성되는 원인이 된다.

Figure 20(a)는 휘발성이 강한 용매인 이염화메탄을 사용한 PLLA의 전기방사에 의해 제조된 섬유의 모습을 보여 주는 것으로 섬유 표면에 규칙적인 기공구조를 지니고 있다. 이 가공의 평균 크기는 폭이 100 nm, 길이가 250 nm이며 섬유축

방향으로 길게 배향되어 있다. 이러한 형태는 전기방사과정에서 매우 빠르게 상 분리가 일어났기 때문이며, 용매가 많은 영역이 기공으로 변환된 것이다. 용매를 휘발도가 보다 낮은 클로로포름으로 대체하면 기공형성 경향은 현저히 저하된다. 이염화메탄을 사용한 PC의 전기방사에 의해 제조된 섬유(Figure 20(b))에서 기공은 구형이며 매우 균일한 크기분포를 지니고 있으며, 크기는 대략 200 nm이다. 이와 같은 나노구조의 형성은 용매의 휘발과 빠른 상분리 그리고 이어지는 빠른 섬유의 고화 과정 때문에 일어난다. 이러한 형태를 갖는 섬유는 무게대비 매우 높은 표면적을 지니므로 센서나 필터소재, 섬유 템플레이트에 의한 기능성 나노튜브 제조[25] 그리고 웨팅과정이나 흡착과정을 제어하는데 활용이 기대된다.

4.3. 응용분야

전기방사는 3 nm~1 μm 이상의 섬유를 간단하

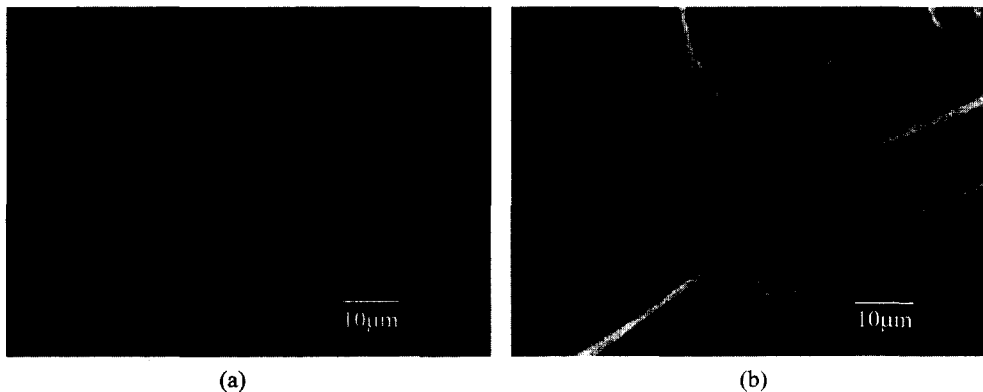


Figure 19. SEM of branched fibers obtained via electrospinning.

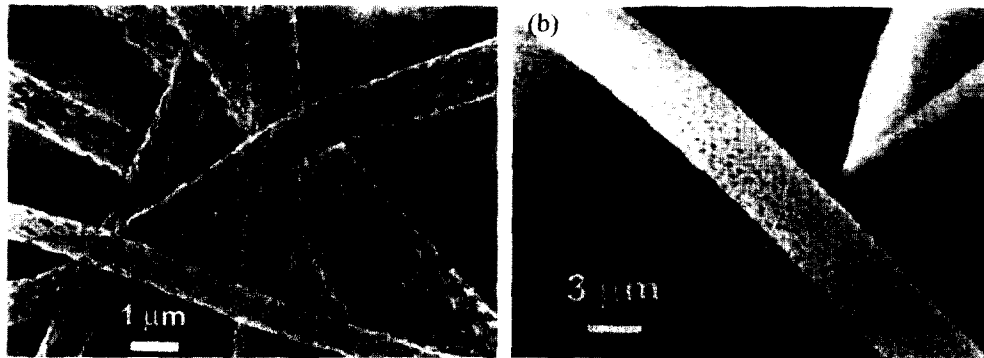


Figure 20. SEM micrographs of (a) porous PLLA fibers and (b) PC fibers with regular surface and pore structure obtained by electrospinning[24].

고 경제적으로 제조할 수 있으므로 여러 첨단 제품에 응용될 수 있다. 이러한 고분자 나노섬유는 작은 기공크기, 높은 표면적을 지니므로 균인들의 방호복이나 필터소재[26], 생체조직배양[19], 상처보호치유 및 피부조직의 균일 재생, 인공혈관[27], 약물전달시스템, 태양돛, 우주용 거울, 식물살충제, 강화복합재 등에 활용될 수 있다. 유연성을 갖는 섬유는 micro 또는 nanoelectrical mechanical system(MEMS, NEMS) 또는 광학시스템[28]에 필요하다. 나노섬유의 경우 MEMS에서 구동벨트와 지극히 얇고 우수한 성능의 강화네트로 사용될 수 있다. 고온 초전도체로 만들어진 나노섬유 또는 나노전선은 MEMS나 마이크로일렉트로닉스에서, 그리고 나노광학 분야에서 많은 새로운 소자를 창출시킬 수 있다. 그리고, 전도성 나노섬유는 micro-thermocouple에 활용될 수 있다.

생체 모방성 단백질 섬유 : 일반적으로 동맥혈관 벽 및 생체조직은 단백질 섬유의 3차원 구조물로 형성된 섬유강화 복합물 구조이며, 동물세포는 대체로 마이크로 크기이나 생체단백질 섬유는 나노 크기의 섬유들이다. 단백질 섬유의 인공적인 제조는 습식 혹은 건식 방사에 의해 제조되나, 습식방사의 경우 묽은 암모늄설페이트, 초산, 이소프로판올, 아세톤을 함유하는 산-염 용액속으로 단백질 용액을 노즐을 통해 압출시켜 제조한다. 습식방사나 건식방사 모두 단백질 섬

유의 직경은 매우 굵고 천연 단백질 섬유의 형태적 특성을 지니지 못하므로 생체조직에 친화성을 갖지 못한다. 그리고, 생물학적으로 독특한 용매를 사용하는 문제와 단백질과 세포의 복합구조물을 실시간으로 제작하는 것이 불가능한 문제가 있다. 전기방사는 상온과 상압하에서 방사하는 과정에서 섬유가 부피에 비하여 넓은 표면적을 지니게 되어 용매의 휘발이 잘 일어나므로 묽은 용액으로부터 생체모방성 나노섬유를 제조할 수 있는 효율적인 방법이다. Anderson 등[29]은 고형 지지체에 생체세포의 점착력을 개선하기 위하여 전기방사에 의해 제조한 silk-like 단백질 섬유의 특성을 조사하였으며, Zarkoob 등[30]은 전기방사에 의해 재생 B. mori와 N. clavipes silk 섬유의 구조와 형태상을 조사하였다.

Chaikof 등은[21] 전기방사에 의해 elastin 모방 단백질 섬유를 제조하였다. Renecker 그룹도[31] DNA 섬유 및 silk 나노섬유를 제조하였다. Buchko 등[19,32]은 Figure 21에서 보듯이 중앙신경계(central nervous system, CNS)에 주입되도록 설계된 치과의 의치용 디바이스에 fibronectin 작용기를 갖는 silk-like polymer(SLPF)의 박막 코팅을 하기 위하여 전기방사에 의한 SLPF 섬유 형성에 관하여 조사하였다.

동맥과 같은 혈관의 조직은 단백질 섬유의 섬유강화복합체 구조이다. Chaikof 등[21]은 동맥혈관을 설계하기 위하여 합성 elastin-모방 섬유를

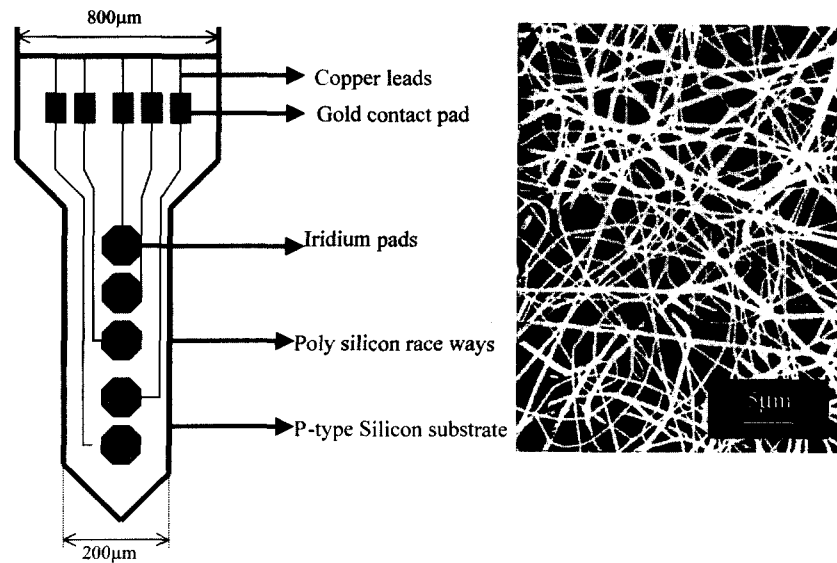


Figure 21. (a) Schematic diagram of a typical neuro prosthetic device. (b) SEM image of electrospun SLPF filament on a silicon wafer.

전기방사에 의해 제조하는 연구를 하였다. ICI에서는 오래 전부터 고분자 용액의 전기방사에 의해 인공혈관을 제조하기 위한 연구를 수행하여 왔으며, Figure 22에 나타낸 방법으로 튜브형 섬유상 제품으로 제조하는 방법을 특허로 주장하였다[33].

조직공학(Tissue Engineering) 기술 : 인공피부, 인대 등 현재의 피하삽입용 생체적합물의 중요한 한계는 최종적으로 삽입물이 상처조직을 덮어버리는데 있다. 즉, 벽을 둘러싸서 천연조직과 통합되는 것을 제한하고 있다. 봉합물은 신체조직을 고정 혹은 보수에 사용되며, 강도, 생체적합성, 유연성, 멸균성, 생분해성 등의 물성이 보다 엄격하게 요구된다. 특히, 생물학적, 화학적,

혹은 생합성적인 혈관이식 등과 같은 특별한 봉합물에 요망되는 물성은 기존의 물성외에 기공도를 가져 봉합물의 외부표면을 확장시키고 조직의 내부확장을 촉진시켜 내피세포화를 용이하게 해주어야 한다.

구조물 혹은 삽입물을 다공성 표면으로 하는 것은 균체화를 촉진시키고 신체조직과 다공성 물체간의 접합을 제공하기 위해 인접 신체조직으로부터 다공성 표면의 내부로 성장을 촉진시키고자 함이다. 조직배양을 위한 scaffolds에 전기방사 기술의 활용은 매우 매력적인 것으로 알려지고 있다. 따라서, 이러한 연구를 목적으로 전기방사에 의해 poly(lactic-co-glycolic acid) (PLA/PGA), poly(glycolic acid) (PGA), collagen, elastin 등의 생분해성 고분자들의 나노섬유들이 제조되었으며[34], 이들에 대한 세포배양실험이 진행중이다.

그리고, wound dress는 출혈을 멈추게 하는 응급용으로 피나 혈청이 상처로부터 나와 wound dress를 투과하고 넓은 표면적은 상처보호를 촉진하는 기능을 한다. 이들이 직경이 작은 섬유로 구성되면, 피와 같은 체액은 붕대를 투과하지 못하여 혈류는 dress 내에 머물게 되어 응고된다. 따

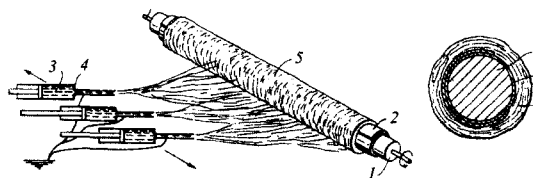


Figure 22. Tubular fibrous product by electrospinning technology.

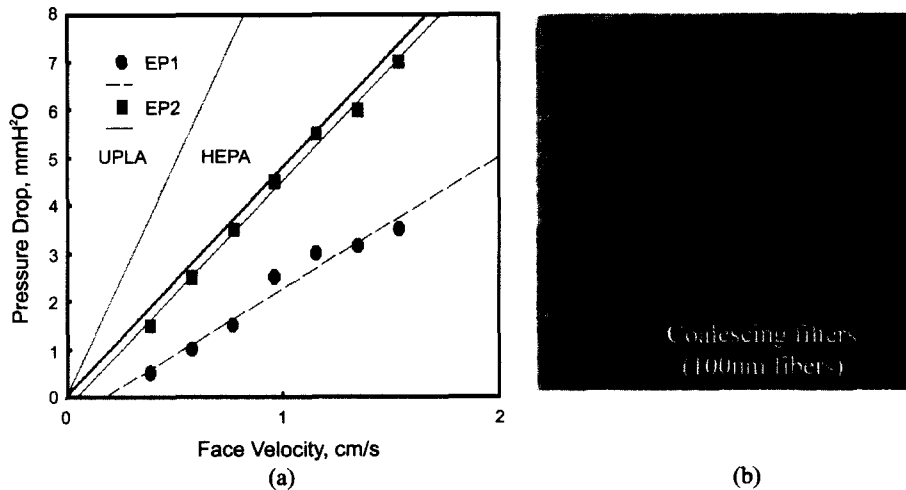


Figure 23. (a) Pressure drop of electrospun nanofibers mat (from KIST) and (b) coalescing filters from electrospun nanofibers (from Coalescence Research Consortium).

라서, 붕대물질로의 혈액응고가 없기 때문에 붕대제거가 용이하며, 특히 다공성이어서 대기와 상처표면사이에서 산소의 교환과 수증기의 증발이 용이하게 일어난다. 전기방사에 의한 나노섬유는 매우 작은 직경을 가지며 작은 기공을 갖고 높은 비표면적을 갖는 매트이므로 수분 및 통기성이 좋고, 세균으로부터 상처를 보호하고 체액이 스며들지 않기 때문에 제거가 용이하므로 wound dress로의 응용이 기대된다.

고효율 필터 : 필터에서 작은 입자를 여과하는 여과효율을 높이는 한가지 방법은 필터매체중에 적절한 직경의 섬유를 사용하는 것으로, 나노섬유는 이러한 용도에 최적이다. 나노섬유는 무게 대비 지극히 넓은 표면을 갖는 특성이 있으므로 이를 기체나 액체중의 입자를 분리하는데 사용할 수 있다. 전기방사는 10~1000 nm의 크기의 섬유를 제조할 수 있다. 전기방사로 제조된 나노섬유로 구성된 필터는 표면적이 넓어 여과 효율이 높고 공극률이 매우 높아 필터중에 발생하는 압력강하가 적다(Figure 23(a)). 일반적으로 0.1~1 μm 크기 액적의 제거는 가장 어려우며, coalescing 필터는 기체/액체 중의 이러한 미세 액적을 분리하는 산업용 필터이다. 유체중의 입자의 이동을 멈추게 하는 일차적 기능을 가진 필터매체

와는 달리 coalescing 필터매체는 더 큰 입자로 응집을 시켜 이를 매체 밖으로 배출하는 기능이 추가로 요구되며 이는 필터매체의 구조에 크게 의존하게 된다. 전기방사에 의한 나노섬유는 기존 기술에 의한 초극세 섬유보다 훨씬 큰 표면적을 지니므로 coalescing 필터소재로 활용하기 위한 연구가 진행중이다(Figure 23(b)).

Figure 24에 나타낸 바와 같이, 전기방사에 의한 다공성 슈트의 제조는 1978년 ICI[35]에 의해 특허로 주장된 바 있다. 전지의 격리막 등으로 사용하기 위하여 PEO나 PVA 등의 고분자와 PTFE의 혼합용액을 전기방사하여 다공성 슈트가 제조되었다.

현재, 이차전지산업은 국내산업중 세계 시장에서 경쟁우위의 확보가 가능한 10대 전략품목으로 2004년에 약 40억불 수출을 목표로 하고 있다. 그러나, 리튬이차전지의 주시장인 리튬이온전지(LIB)는 일본에서 개발되어 전세계 시장의 90%를 장악하고 있으며, 국내에서는 격리막을 비롯한 부품소재 역시 거의 대부분 수입되고 있다. 전자제품의 디지털화와 고성능화 등으로 소비자의 요구가 바뀜에 따라 이차 전지에 대한 시장 요구도 박형 경량화와 고에너지 밀도에 의한 고용량을 지니는 전지가 요구되어 리튬 폴리머 전지

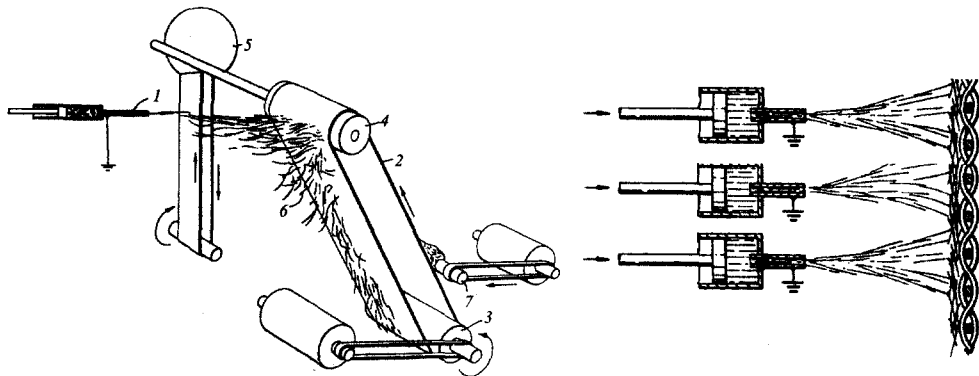


Figure 24. Method of manufacture of porous fluoropolymeric fibrous sheet by electrospinning[35].

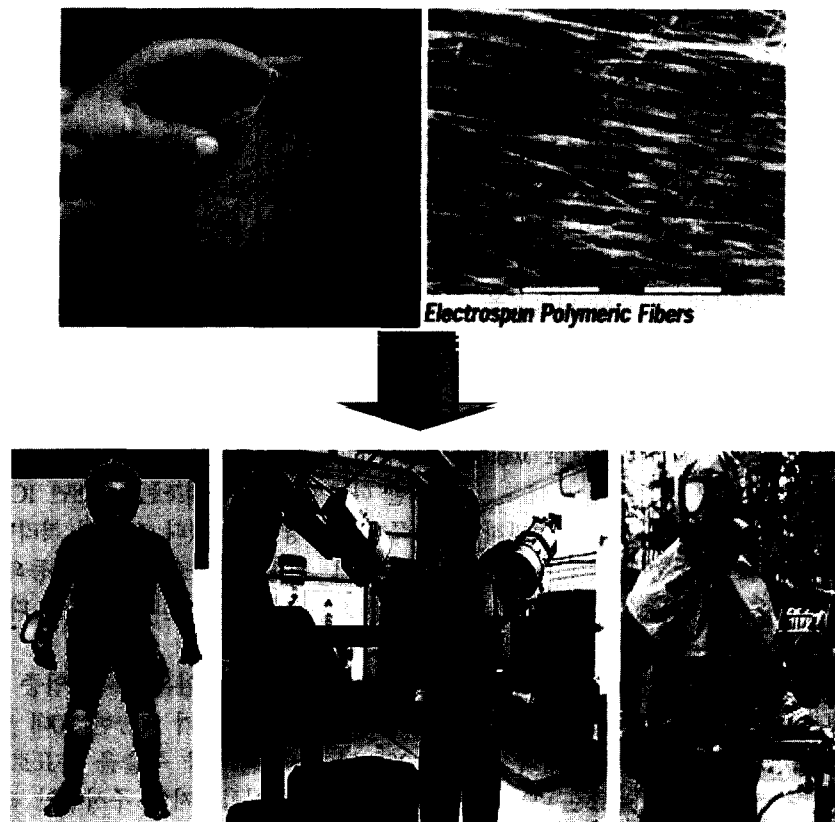


Figure 25. Warrior protection system and chemical/biological protection system by electrospinning technology.

(LIPB)가 개발중에 있다. 전기방사로 제조된 다공성 슈트는 고에너지 밀도의 고효율 전지를 위한 고분자 전해질이나 격리막으로 사용될 수 있으므로 이에 대한 연구가 산자부 지원하에 진행 중이다.

극한환경 방호 소재 : 나노섬유 패브릭은 미세 입자나 박테리아 등은 통과시키지 못하며, 구조적으로 내부의 땀 등을 배출할 수 있는 호흡성을 가지며, 막의 외부에서 액체가 들어오지 못하도록 제조가 가능하며 방풍성을 가지고 있다. 따라

서, 전기방사에 의한 나노섬유를 생화학 물질의 방호기능을 갖는 시스템 구축에 활용될 수 있다. 미 국방성에서는 전장에서 병사를 보호하는 방호복 체계에 전자방사기술을 활용하는 연구를 활발히 진행하고 있으며, 현재 시제품이 개발되어 그 성능을 평가중인 것으로 알려지고 있다.

전도성 나노섬유, 탄소나노섬유, 복합소재 : 일반적으로 나노기술은 100 nm 이하 크기의 물질 세계를 다루고 있다. 전도성 고분자 또는 전도성 고분자와 범용고분자 혼합용액의 전기방사기술은 매우 간단한 방법으로 미래 첨단 나노 광 및 전자 디바이스에 적용될 수 있다. 이러한 목적으로 사용하기 위하여는 100 nm 이하의 직경을 지닌 전도성 고분자 나노섬유가 요구된다. Figure 26(a)에서 보듯이, 물을 용매로 사용하는 20 wt% PANi/98% 황산 수용액의 전기방사에서는 평균 139 nm, 최대 275 nm, 최소 96 nm의 직경을 지닌 PANi 나노섬유가 제조되었으며[17(b)], 나노섬유 하나의 전도도는 약 0.1 S/cm를 지니고 있는 것으로 나타났다. 또한, Figure 26(b)와 같이, 100 nm 이하의 전도성 나노섬유가 PEO, PS, PAN과 같은 범용 고분자와 PANi/HCSA 혼합용액의 전기방사에 의해 제조되었다[36]. 20 wt% PAN.HCSA/polystyrene의 전기방사에서는 평균 85.8 nm, 최대 100 nm, 최소 72 nm의 전도성 나노섬유가 제조되었다. 전기방사로부터 제조되는 나노섬유의 직경은 대체로 50~800 nm 정도이다.

고분자 나노섬유는 매우 높은 표면적을 지니고 있으므로 서로 다른 재료들이 증착되어 코팅된

나노섬유를 제조하는데 활용될 수 있다. 따라서, 금속이나 전도성 고분자, 촉매 등이 화학적, 전기 화학적인 방법이나 용매에 의해서 또는 화학증착법 등 다양한 방법에 의해 나노섬유에 코팅될 수 있다. 또한, 유기섬유의 전도성을 증대시키기 위하여 탄소나노튜브를 함유한 고분자 나노섬유가 제조되기도 하였다. Figure 26(c)는 PAN 나노섬유를 폴리피롤 중합수용액에 침지시켜 20~25 nm 두께로 전도성 폴리피롤이 균일하게 코팅된 나노섬유를 보여주고 있다. 또한, AuS₂O₃/ascorbic acid 수용액에 PAN 나노섬유를 침지시켜 금이 균일하게 코팅된 나노섬유가 제조되기도 하였다[37]. 이와 같이 전도성 고분자나 금속이 코팅된 나노섬유는 p/n junction이나 여러 유용한 나노전자소자에 활용이 가능하다.

전도성 고분자는 가시광선을 흡수하여 흡광도에 변화가 일어나는 전기 변색 특성(electrochromism)을 나타내고 있는 바, 전도성 나노섬유 코팅은 태양광의 양을 감지하여 창문의 색조 조절 기능을 부여하는 기능성 창문, 전자파 차폐와 대전방지 코팅에 활용이 기대되고 있다.

PANi나 폴리피롤 같은 전도성 고분자는 대기 중의 여러 기체들을 탐지하는 생화학 센서의 전극으로 활용될 수 있는데, 이러한 센서에서 전도성 고분자의 유효표면적의 증가는 센서 감도증대에 매우 중요하다. 대부분의 전도성 고분자는 용해도가 매우 낮기 때문에 표면적 증대를 위한 전도성 고분자 나노섬유 제조에 있어 전기방사기술은 매우 요긴하게 사용될 수 있다. Figure 26(b)의 emeraldine salt 상인 녹색의 PAN.HCSA/PEO

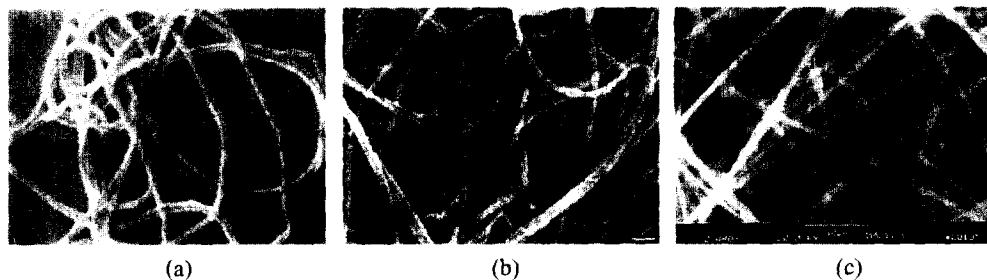


Figure 26. (a) 100% PANi fiber with an av. diameter of 139 nm, (b) PAN.HCSA/PEO nanofiber, and (c) conducting polypyrrol coated polyacrylonitrile nanofiber.

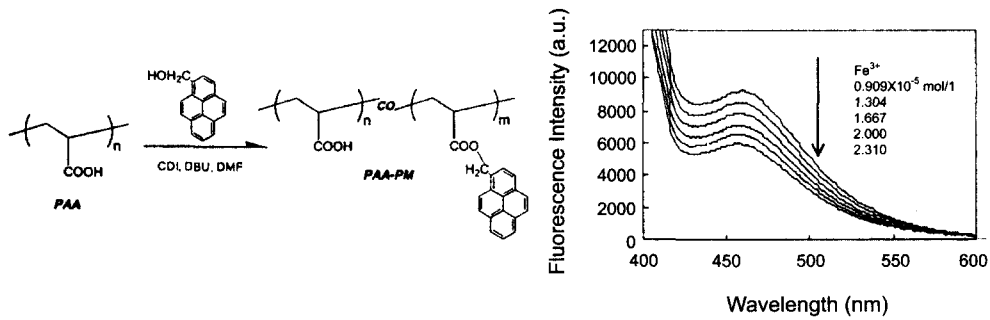


Figure 27. Fluorescence emission spectra of PAA-PM/PAH electrospun membrane with Fe^{3+} concentration.

나노섬유는 NH_3 증기에 노출될 때 탈도핑되어 청색의 emeraldine base로 변환되며, 이를 공기중이 방치하게 되면 다시 녹색의 emeraldine salt로 되돌아 오게 되는데, 이 변환속도는 필름상에 비하여 월등히 빠르다. 이것은 NH_3 증기가 PANi 섬유로 들어가고 나오는 확산속도가 매우 빠르기 때문인데 이러한 원인은 나노섬유의 매우 높은 부피대비 표면적 때문이다. 또한, 전도성 폴리피롤이 코팅된 통상 직물은 암모니아, HCl , NO_2 , 화학전 자극제, dimethyl methylphosphonate (DMMP) 등과 같은 여러 기체들에 대한 탐지능력을 갖는 것으로 알려지고 있다. Figure 26(b)와 같이, 400 nm 직경의 PAN 나노섬유에 약 25 nm 두께로 폴리피롤이 코팅된 나노섬유는 종래의 섬유에 비하여 부피대비 표면적이 월등히 높다. 따라서, 이러한 나노섬유로 센서 디바이스를 만들 경우, 탐지감도가 저하됨이 없이 신호응답 시간이나 표면 전기특성을 매우 향상시킬 수 있다. 이와 같이 전기방사에 의한 나노섬유는 높은 표면적을 지니므로 높은 감도와 빠른 응답시간을 갖는 센서에 응용 가능성이 매우 높다.

형광성 공액 고분자는 고분자 골격을 따라 에너지 전달이 매우 빠르다. 따라서, 수용기를 갖는 공액고분자 유도체는 용액중에 여러 화학물질에 대하여 매우 민감한 반응을 보이므로 최근 chemosensor 재료로 많은 관심을 모으고 있다. 그러나, 실제응용에서 고상 필름으로 가공할 경우 필름 표면에 존재하는 수용기의 양이 제한되고 공액구조가 변하게 되므로 실질적으로 감도가

매우 낮다. 따라서, 부피대비 표면적을 크게 높여 주면 이러한 문제가 해결되므로 MacDiarmid 등은 우수한 형광성 공액고분자인 poly[*p*-(phenylene-ethylene)-*alt*-(thienylene ethylene)] (PPETE)를 PEO와 혼합하여 전기방사로 나노섬유의 제조를 시도하였다[38].

또한, Figure 27에서 보듯이 Fe^{3+} 이온 선택성 광학센서에 활용하고자 polyacrylic acid(PAA)에 형광성 지시제인 pyrene methanol(PM)이 공유 결합된 PAA-PM 고분자와 poly(allylamine hydrochloride)(PAH)를 전기방사로 혼합방사하여 150~300 nm 섬유직경의 가교결합된 PAA-PM/PAH 섬유 막이 제조되었다[39]. PAA-PM/PAH 섬유막의 Fe^{3+} 이온수용액에서 형광세기는 Fe^{3+} 이온의 농도가 증가함에 감소하고 있는데 이는 Fe^{3+} 이온에 의한 PM 지시제가 퀸칭되기 때문이다. 이러한 퀸칭은 “Stern-Volmer 식 : $I_0/I=1+K_{sv}[Q]$ ”에 의해 표현되는데 전기방사에 의한 섬유막의 Stern-Volmer 상수인 K_{sv} 는 ELBL(electrostatically layer-by-layer) 자기조립 박막 센서보다 훨씬 크다. 이와 같이 센서의 감도에 있어 큰 향상은 전기방사 섬유막의 매우 큰 표면적 때문인 것으로 생각된다.

PAN이나 피치 같은 탄소섬유 전구체 고분자들로부터 제조된 나노섬유는 탄화과정을 거쳐 탄소 나노섬유로 변환시킬 수 있다. 탄소나노튜브나 그래파이트 나노섬유와 같은 휘스커상 나노섬유 제조기술, 고분자의 블랜드 방사와 탄화과정을 거쳐 나노미터 크기의 초극세 탄소섬유를 제조하는 방법과 함께 전기방사기술은 탄소나노섬유를 제

조하는 또 다른 경로를 제공하고 있다. 전기방사에 의해 제조된 PAN 섬유(직경 750 nm)를 200 °C 공기 중에서 약 20분 동안 가열하여 산화에 의해 가교결합을 형성시킨 후, 800 °C의 불활성 가스 분위기하에서 약 2시간 가열하면 Figure 28(a)에서 보는 바와 같은 탄소나노섬유를 제조할 수 있다. 또한, 탄소나노섬유를 수증기가 함유된 질소 분위기하에서 650 °C와 800 °C에서 약 1시간동안 활성화시키면 Figure 28(b)에서 보듯이 나노섬유에 나노기공을 형성시킬 수 있다[40]. 또한, Figure 29(a)에서 보듯이, 약 450 °C에서 용

융시킨 용융 피치의 전기방사에 의해 메조상 피치 나노섬유를 제조할 수 있으며 이를 탄화시켜 피치계 탄소나노섬유가 제조된다. Figure 29(b)는 피치 나노섬유와 이를 탄화시켜 제조한 탄소섬유의 광각 X-선 회절곡선을 보여주고 있는데 (002)면의 면간격은 0.349 nm로 통상의 탄소섬유와 비슷하다. 또한, 이 피크로부터 계산된 탄소나노섬유의 결정크기는 1.68 nm인데, 보통 1300 °C에서 탄화시킨 탄소섬유의 3.5-4.5 nm 보다 작다. 이는 훨씬 낮은 온도인 800 °C에서 탄화를 시켰기 때문이다. Figure 30에서는 polyimide 나노섬유와 이를 탄화시켜 제조한 탄소나노섬유를 보여주고 있다. 800~1200 °C까지 탄화시켜 얻은 탄소나노섬유의(002)면간격은 0.346 nm에서 0.343 nm로 감소하였으며, 이 값은 turbostratic carbon과 유사하였다. 이 polyimide 탄소나노섬유는 Figure 30(c)에서 보듯이 그래파이트 결정구조가 관찰되었다.

전기방사에 의한 나노섬유는 고분자, 금속 그리고 이들의 혼성 나노 또는 메조튜브를 제조하기 위한 템플레이트로 매우 유용하게 사용될 수 있다. 먼저 매우 가는 템플레이트 섬유를 제조하고 다양한 형태의 축적기술을 활용하여 이 템플레이트 섬유 표면에 목적으로 하는 재료를 코팅한 다음에 템플레이트 섬유를 열분해하여 제거하면 나노 또는 메조튜브가 제조된다. Figure 31은 전기방사에 의해 제조된 PLA 섬유를 템플레이트(TUFT)로 사용하여 제조한 hollow형 튜브를 보여주고 있다[41]. Figure 31(a)는 화학증착법에 의해 poly(*p*-xylene)(PPX)를 코팅하여 PPX/PLA core/shell 섬유를 제조한 다음에, 250 °C로 가열하여 PLA core를 제거하여 제조한 길이가 100 μm 이상이고, 내부직경 0.05~3.5 μm, 튜브의 벽 두께 0.1~1 μm인 PPX 튜브형 섬유이다. Figure 31(b)는 PLA 섬유에 physical vapor deposit(PVP) 방법으로 알루미늄과 CVD 방법으로 PPX를 차례로 코팅하여 PPPX/Al/PLA 섬유를 제조한 후, 템플레이트 PLA 섬유를 열분해로 제거한 PPX/알루미늄 복합튜브이다. Figure 31(c)는 PLA 템플레이트 섬유에 알루미늄만 코팅한 후 PLA를

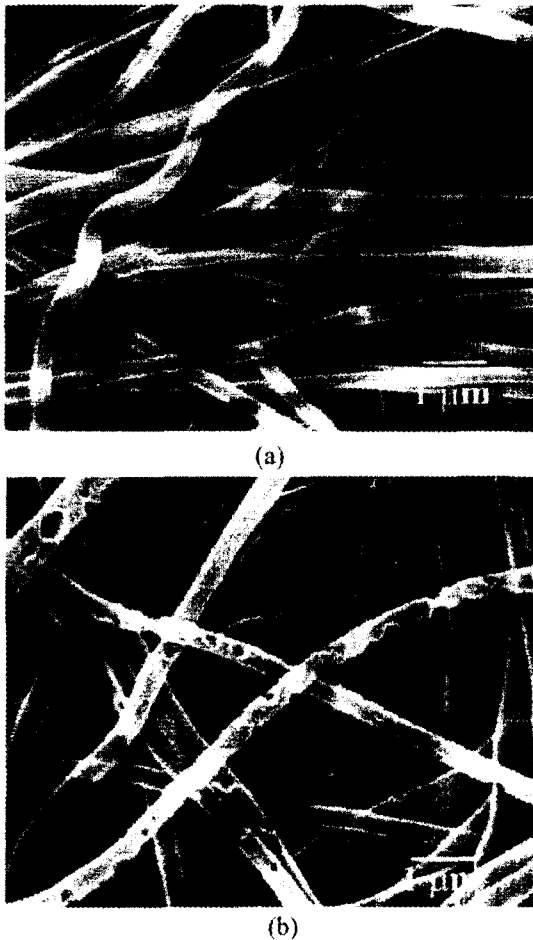


Figure 28. (a) Carbonized PAN nanofibers and (b) PAN based carbon nanofibers activated with water vapor[40].

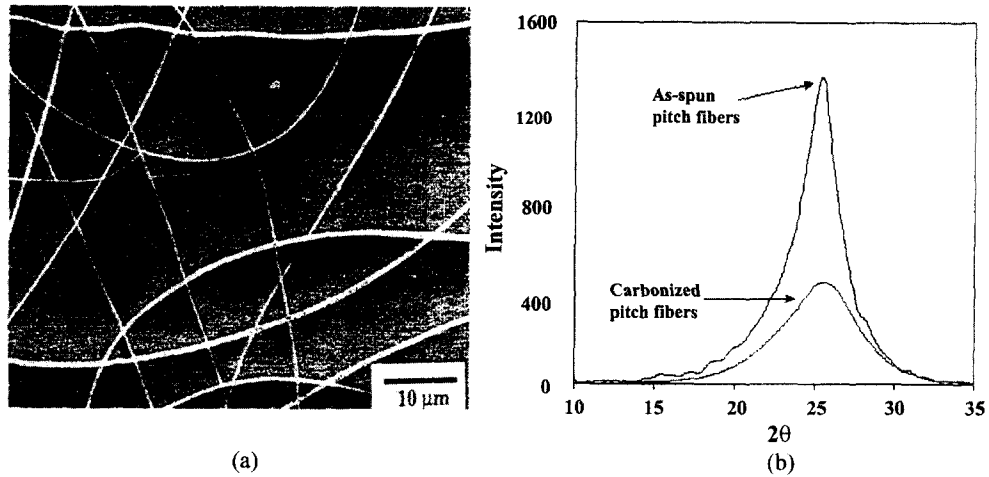


Figure 29. (a) As-spun mesophase pitch fibers and (b) wide angle x-ray diffraction peak for as-spun and carbonized mesophase pitch fibers[40].

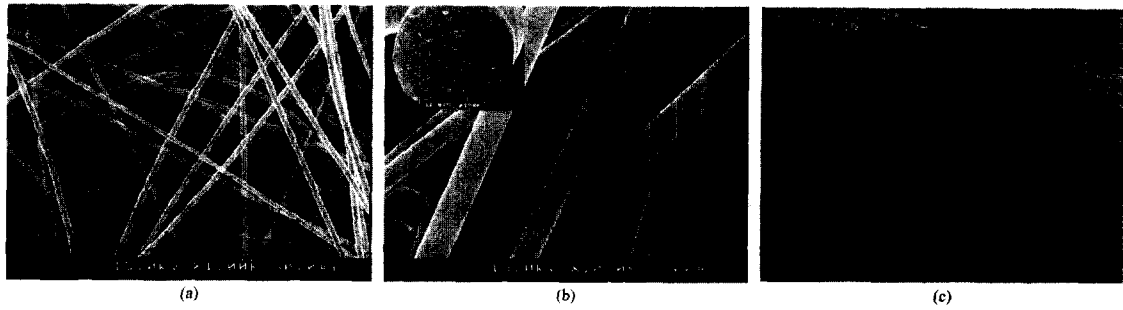


Figure 30. (a) Electrospun polyimide nanofibers, (b) carbonized polyimide nanofibers, and (c) graphite structure of carbonized polyimide nanofibers (from KIST).

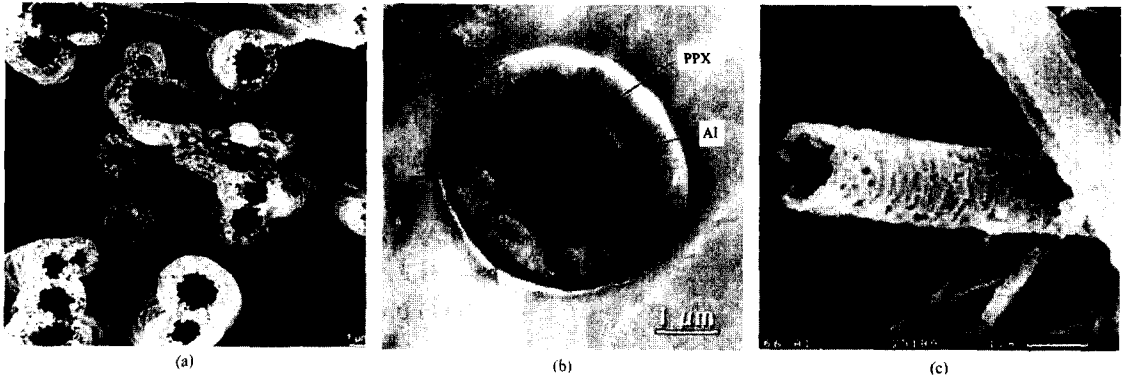


Figure 31. SEM micrographs of (a) PPX tubes, (b) PPX/aluminium composite tubes, and (c) aluminium tubes[41].

제거하여 제조한 내부직경이 0.8 μm인 알루미늄 튜브이다. 따라서 이와 같은 전기방사 섬유 템플레이트를 이용하는 TUFT 공정은 우수한 튜브형

소자를 설계하는데 매우 유용할 것으로 생각된다. 섬유를 여러 산업분야에 응용하기 위하여는 배향도가 높고 섬유가 가늘수록 좋다. 즉, 섬유의

강도는 섬유가 가늘수록 증가한다. 또한, 섬유강화 복합체를 제조할 때 섬유와 매트릭스 사이에 굴절률 차이가 있어 제조된 섬유강화 복합체는 불투명하게 된다. 그러나, 가시광선 파장보다 작은 직경의 섬유를 사용하면 투명한 복합체를 제조할 수 있다. 아주 가는 섬유는 부피대비 표면적이 매우 높고, 섬유내 모든 분자사슬 결정이 완전히 배향된 섬유의 제조가능성을 제시하고 있다. 따라서, 전기방사에 의해 100 nm 보다 가는 섬유의 제조는 산업적 측면 및 섬유과학적 측면에서 매우 의미가 있다. Vansco 등은[42] 30~200 nm의 직경을 지닌 nylon 46 섬유를 전기방사로 제조하고, 이성분 페놀계 에폭시 수지를 사용하여 100 μm 두께의 복합체 필름을 제조하였다. 이 나노섬유강화 복합체 필름은 400~700 nm 가시광선 영역의 모든 파장의 빛을 완전히 투과시키는 투명한 필름이었으며, 나노섬유강화 필름은 강도나 탄성률이 훨씬 향상된 결과를 나타내었다.

5. 결 론

전기방사 기술은 최근에 등장된 새로운 기술은 아니다. 그럼에도 최근 나노기술에 대한 폭발적인 관심과 함께 전기방사기술은 나노섬유를 제조할 수 있는 강력한 수단을 평가되고 있으며, 지금까지 거의 30 종류 이상의 고분자들에 대한 나노섬유가 제조되었다. 또한, 앞에서 간략히 언급하였듯이 나노섬유기술은 전통적인 섬유분야를 초월하여 매우 다양한 산업분야에 응용가능성이 있다. 즉, 나노섬유기술은 기존 범용섬유 소재 한계성을 극복하고, IT & Electronic 산업, ET 산업 및 BT 분야의 차세대 신기술 및 신소재 창출에 크게 기여할 것으로 기대되고 있다. 따라서, 국외에서 뿐만이 아니라 국내에서도 점차 나노섬유기술에 대한 관심이 급증하고 있다. 그러나, 보다 다양한 분야에서 나노섬유를 활용하는 응용연구결과가 국내에서도 발표되고, 이에 대한 상용화기술이 곧 개발되어 나노섬유분야에서 세계를 선도하는 기술 축적이 이루어져야 할 것이다.

참고문헌

1. A. Ziabiki, "Fundamentals of Fibre Formation: the Science of Fiber Spinning and Drawing", Wiley, New York, 1976.
2. (a) J. P. Penning, A. A. de Vrie, J. Van der Ven, A. J. Penning, and H. W. Hoogstraten, *Phil. Mas Ga.*, **69**(2), 267(1994). (b) J. Smook, W. Harmersma, and A. J. Pennings, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1359(1984). (c) C. Galiotis, R. T. Read, P. H. J. Yeung, R. J. Young, I. F. Chalmers, and D. Bloor, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1589(1984).
3. H. Chen, Y. Cao, and X. Xiang, *J. Cryst. Growth*, **224**(304), 187(2001).
4. C. H. Liang, G. W. Meng, G. Z. Wang, L. D. Zhang, and S. Y. Zhang, *Chem. Mater.*, **13**(6), 2150(2001).
5. X. D. Bai, C. Y. Zhi, and E. G. Wang, *J. Nanosci. Nanotechno.*, **1**(1), 55(2001).
6. N. Krishnankutty, C. Park, N. M. Rodriguez, and R. T. K. Baker, *Catalysis Today*, **37**, 295(1997).
7. (a) G. Liu, L. Qiao, and A. Guo, *Macromolecules*, **29**, 5508(1996). (b) G. Liu, J. Ding, L. Qiao, A. Guo, B. P. Dymov, J. T. Gleeson, T. Hashimoto, and K. Saijo, *Chem. Eur. J.*, **5**(9), 2740(1999).
8. H. H. Wang, H. Wang, L. Yu, and P. Thiagarajan, *Polym. Mat.; Sci. & Eng.*, **85**, 20(2001).
9. (a) M. Masuda, T. Hanada, Y. Okada, K. Yase, and T. Shimizu, *Macromolecules*, **33**, 9233(2000). (b) M. Masuda, T. Hanada, K. Yase, and T. Shimizu, *Macromolecules*, **31**, 9403(1998).
10. T. Shimizu, R. Iwaura, M. Masuda, T. Hanada, and K. Yase, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5947(2001).
11. K. Kageyama, J-I. Tamazawa, and T. Aida, *Science*, **285**, 24, Sep. (1999).
12. A. J. Pennings, C. J. H. Schouteten, and A. M. Kiel, *J. Polym. Sci.*, **C38**, 167(1972).
13. Jpn Kokai Tokko Koho, *Japan Patent*, 2001073226 A2(2001).
14. Zeleny, *J. Phys. Rev.*, **10**, 1(1917).
15. G. Taylor, *Proc. Roy. Soc. London A*, **313**, 453(1969).
16. P. K. Baumgarten, *J. Colloid and Interface Science*, **36**(1), 71(1971).
17. (a) D. H. Renecker, A. L. Yarine, H. Fong, and S. Koombhongse, *J. Applied Physics*, **876**(19), 909(2000). (b) D. H. Renecker and I. Chun, *Nanotechnology*, **7**, 216(1996). (c) G. Srinivasen and

- D. H. Renecker, *Polym. Int.*, **36**, 195(1995). (d) J. Doshi and D. H. Renecker, *J. Electrostatics*, **35**, 151(1995).
18. Y. M. Shin, M. M. Hohman, and G. C. Rutledge, *Applied Physic Letters*, **78**(8), 149(2001).
 19. C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen, and D. C. Martin, *Polymer*, **40**, 7397(1999).
 20. H. Fong, I. Chun, and D. H. Renecker, *ibid*, **40**, 4585(1999)
 21. L. Huang, R. A. McMillan, R. P. Apkarian, B. Pourdeyhimi, V. P. Conticello, and E. L. Chaikof, *Macromolecules*, **33**, 2989(2000).
 22. S. Koombhongse, W. Liu, and D. H. Renecker, *J. Polym. Sci., Part. B.: Polymer Physics*, **39**, 2598(2001).
 23. (a) R. J. E. Cumberbirch, J. E. Ford, and Z. E. Gee, *Inst. Mem.*, **34**, 9(1964). (b) G. J. Capone, "Acrylic Fiber Technology and Applications", Marcel Dekker, New York, 1995.
 24. M. Bognizki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, and J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, **13**(1), 70(2001).
 25. M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, and A. Greiner, *Adv. Mater.*, **12**, 637(2000).
 26. P. W. Gibson, H. L. Shreuder-Gibson, and D. Rivin, *AIChE J.*, **45**, 190(1999).
 27. (a) T. V. How, *USP*, 4,552,707(1985). (b) G. E. Martin, *USP*, 3,876,738(1977).
 28. (a) I. D. Norrius, M. M. Shaker, F. K. Ko, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **114**, 109(2000). (b) M. M. Bergshoef and G. J. Vancso, *Adv. Mater.*, **16**(11), 1362(1999).
 29. J. P. Anderson, S. C. Nilsson, R. M. Rajachar, R. Logan, N. A. Weissman, and D. C. Marti in "Bioactive Silk-Like Protein Polymer Films on Silicon Devices" (M. Alper, H. Bayby, D. Kaplan and M. Navia Eds.), Mater. Research Society, Pittsburgh, PA, 330, 171(1994).
 30. S. Zarkoob, D. H. Renecker, R. Eby, S. D. Hudson, D. Ertley, and W. W. Adams, *Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **39**, 244(1998).
 31. (a) X. Fang and D. H. Renecker, *J. Macromol. Sci., -Phys.*, **B36**(2), 169(1997). (b) S. Zarkoob, D. H. Renecker, D. Ertley, R. K. Eby, and S. D. Hudson, *USP*, 6,110,590(2000).
 32. S. A. Athreya and D. C. Martin, *Sensors and Actuator*, **72**, 203(1999).
 33. (a) A. Bomat, *USP*, 4,323,525(1982). (b) T. V. How, *USP*, 4,552,707(1985).
 34. E. D. Boland, G. L. Bowlin, D. G. Simpson, and G. E. Wnek, *Polym. Mater. Sci. & Eng.*, **85**, 51(2001).
 35. G. E. Martin, I. D. Cockshott, and K. T. McAloon, *USP*, 4,127,706(1978).
 36. (a) X. Drew, K. Waqng, H. Senecal, J. H. Schreuder-Gibson, S. Tripathy, and L. Samuelson, *ANTEC 2000*, 1477. (b) I. D. Norris, M. M. Shaker, F. K. Ko, and A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, **114**, 109(2000).
 37. A. M. Sullivan and P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(7), 2250(1995).
 38. Y. Zhang, H. Dong, I. D. Norris, A. G. MacDiarmid, and W. E. Johnes, Jr., *Polym. Mater.: Sci. & Eng.*, **85**, 622(2001).
 39. X. Wang, S. H. Lee, C. Drew, K. J. Senecal, J. Kumar, and L. A. Samuelson, *Polym. Mater. Sci. & Eng.*, **85**, 617(2001).
 40. I. Chun, D. H. Renecker, H. Fong, X. Fang, J. Deitzel, N. B. Tan, and K. Kearns, *J. Adv. Mater.*, **31**(1), 36(1999).
 41. M. Bognizki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, and A. Greiner, *Adv. Mater.*, **12**(9), 637(2000).
 42. M. M. Bergshoef and G. J. Vancso, *ibid*, **11**(6), 1362(1999).