

## 고분자 나노 섬유의 의학적 응용

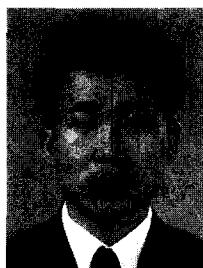
남영식 · 손원근 · 박원호

### 1. 서론

최근 미래를 선도해 갈 것으로 인정받는 최첨단 기술로 IT (Information Technology), BT (Bio Technology), NT (Nano Technology)가 있다. 나노 기술은 원자나 분자들이 적층된 정도로 미세한 크기의 물질을 다루는 기술로 형태학적인 특성에 기인한 물리적 및 화학적인 장점을 활용한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히, 나노 섬유는 현재 섬유관련 부문에서 가장 많은 연구가 이루어지고 있는 분야로 직경이 수십 나노에서 1 마이크론 수준인 섬유를 말한다. 이처럼 미세한 섬유를 부직포 형태로 만들면 부드럽고 유연하며 단위 부피에 대해서 상당히 큰 표면적을 가지게 되어 분리여과 소재로 적용이 가능하고 섬유표면에 관능기가 많이 분포하여 여러가지 유효 성분들과 쉽게 결합시킬 수 있다. 또한 타 소재

와의 혼화성이 우수하여 복합재료로 응용될 수 있다.

나노 섬유를 제조하는 방법으로 가장 많이 사용되는 것은 전기방사법 (electrospinning)이다. 전기방사는 고분자 용액이나 용융물에 높은 전하를 부여하



손원근

1983~ 충남대학교 공과대학 재료공학과  
1987 (학사)  
1987~ 충남대학교 공과대학 공업화학과  
1993 (석사)  
1993~ 충남대학교 공과대학 고분자공학과  
1996 (박사)  
1996~ 한국화학연구원 재료실  
1997 (Post-Doc.)  
1997~ 충남대학교 국책전임교수  
1999~ 2001  
1999~ 한밭대학교 전임연구원  
2001~ 충남대학교 전임연구교수  
현재



박원호

1981~ 서울대학교 공과대학 섬유공학과  
1985 (학사)  
1985~ 서울대학교 공과대학 섬유공학과  
1987 (석사)  
1987~ 서울대학교 공과대학 섬유공학과  
1993 (박사)  
1996~ 미국 University of Massachusetts at Amherst (Post-Doc.)  
1997  
1993~ 1999  
1999~ 2001  
1999~ 충남대학교 공과대학 고분자공학과  
부교수  
1999~ 충남대학교 공과대학 섬유공학과  
부교수  
현재



남영식

1986~ 서울대학교 섬유공학과 (학사)  
1990  
1990~ 서울대학교 섬유공학과 (석사)  
1992  
2000~ 충남대학교 섬유공학과 박사과정  
현재  
1992~ 삼양사 중앙연구소 선임연구원  
2000  
2000~ HUVIS 제2연구소 책임연구원  
현재

### Biomedical Applications of Polymer Nanofibers

충남대학교 섬유공학과 (Won-Keun Son, and Won-Ho Park, Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea) e-mail: parkwh@cnu.ac.kr

HUVIS 제2연구소 (Young-Sik Nam, R&D Center, HUVIS, 600 Jungja-dong, Chungan-ku, Suwon, Kyunggi-do 440-300, Korea)

충남대학교 신소재연구소 (Won-Keun Son, Advanced Material Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

여 고분자 젤 (jet)을 발생시켜 나노 섬유 집합체를 얻는 방법으로 원리적으로 거의 모든 고분자에 적용이 가능하며 비교적 간단한 장치를 이용하여 나노 섬유를 제조할 수 있다. 또 다른 방법은 멜트블로운 방사법 (melt blown)인데, 열가소성 고분자에만 적용될 수 있고 고가의 설비를 필요로 한다는 제한이 있다. 또한 방사시 얻어지는 섬유도 전기방사에 비해 굽은 직경을 가진다. 그외에 상업화되어 있는 기존의 방사법을 활용하여 극세 섬유를 얻는 방법 중에 복합방사법 (conjugate spinning)이 있다. **그림 1**에서와 같은 해도사 (islands-in-the-sea)를 제조하는 것으로 여기서는 도성분은 PP, PET 및 PA-6을 사용하였고 해성분으로는 EVOH를 사용하였다. 방사후 해성분을 제거하면 도성분은 1,120개의 미세한 섬유로 분리되는데, 이때 각각의 도성분은 약 300 nm의 직경을 가진다. 복합방사를 통해서 얻어지는 나노 섬유는 비교적 낮은 비용으로 대량 생산이 가능하다는 장점이 있지만 소재의 제한을 극복하기는 어렵다.

이러한 이유로 나노 섬유의 주된 용도인 의료용으로 전개시에는 전기방사법이 주로 사용된다. 기존의 용융방사를 통해서는 고분자가 열화되고 약물 등의 첨가제는 고온에서 분해가 일어나므로 적용이 곤란하다. 전기방사법을 이용하여 만들어진 나노 섬유는 창상피복재, 인공피부 및 조직공학용 스케폴드 (sc'affold) 등의 의학적 응용이 검토되고 있으며, 최근에는 약물을 결합시켜 DDS (drug delivery system)로 응용하려는 시도도 있다. 본고에서는 전기방사를 통한 나노 섬유의 제조 방법 및 개발 동향에 대해서 알아보고 이렇게 제조된 나노 섬유의 의학적 응용에 대해서 개략적으로 살펴보기로 하겠다.



**그림 1.** 해성분이 용출된 해도사의 전자 현미경 사진.

## 2. 고분자 나노 섬유의 제조

### 2.1 개요

전기방사란 전기적인 힘을 이용하여 초극세 섬유를 제조하는 방법으로 제조방법은 1897년에 최초로 특허화되었고 1930년대에 섬유에 적용되었다.<sup>1</sup> 이처럼 이미 오래전에 전기방사를 통하여 나노 섬유를 제조하였지만, 오랜 기간 동안 상업적으로 주목받지 못한 이유는 아이러니컬하게도 섬유직경이 너무 가늘고 강도가 약해서 일반 의류용으로 사용하기가 곤란했기 때문이다. 이처럼 개발 당시에는 전기방사로 만든 나노 섬유의 적당한 용도를 찾기가 어려워 기술의 개발이 미진하였다. 이후 약 반세기가 지난 1977년에서야 영국의 ICI에서 창상피복재용 매트 (mat)의 제조방법으로 전기방사를 이용할 수 있다는 특허가 발표되었다.<sup>2</sup> ICI에서는 여러 종류의 친수성 고분자와 소수성 고분자를 사용하여 전기방사를 수행하였으나, 전기방사에 영향을 미치는 여러 인자들에 대한 실험적 결과를 충분히 제시하지는 못하였고 다만 전기방사의 상업적 용도를 처음으로 제시하였다는 것에 그 의의가 있다. 1990년대 중반에 와서는 미국의 애크론대학교를 중심으로 활발한 연구가 이루어졌고, 모델링을 통한 전기방사의 메카니즘을 체계적으로 규명하려는 노력이 시도되었다. 현재에 와서는 미래의 과학을 이끌어나갈 중요한 학문의 주류로 인정받고 국내에서도 여러 대학교 및 기업체에서 활발히 연구가 되고 있다.

전기방사를 통해 제조된 섬유는 매우 가는 직경을 가진 섬유로 단위 질량당 표면적이 매우 크고 유연하며 섬유간 발생하는 미세공간이 많고 단위 면적당 존재하는 섬유의 수가 많아서 타 소재와의 혼화가 가능하며 외부의 응력에 대한 분산이 큰 특징을 가지고 있다. 전기방사의 또 다른 장점은 하나의 공정으로 부직포 형태를 얻을 수 있는 공정의 간편성이다. 즉 방사와 동시에 부직포 형태로 생산이 가능하며 또한 방사에 걸리는 시간이 매우 짧다. 방사에 사용되는 장비도 일반적인 방사설비에 비해 매우 간단한 장점이 있다. 또한 적은 양의 고분자를 이용해서 방사가 가능하므로 신규 고분자의 성능 평가에 간편하게 이용될 수 있다.

### 2.2 제조 방법

전기방사는 전기장의 힘을 이용하여 고분자 용액의 말단에서 미세한 크기의 섬유가 발생하고 이것이 반대 전하를 가지는 집적판에 모여서 부직포 형태

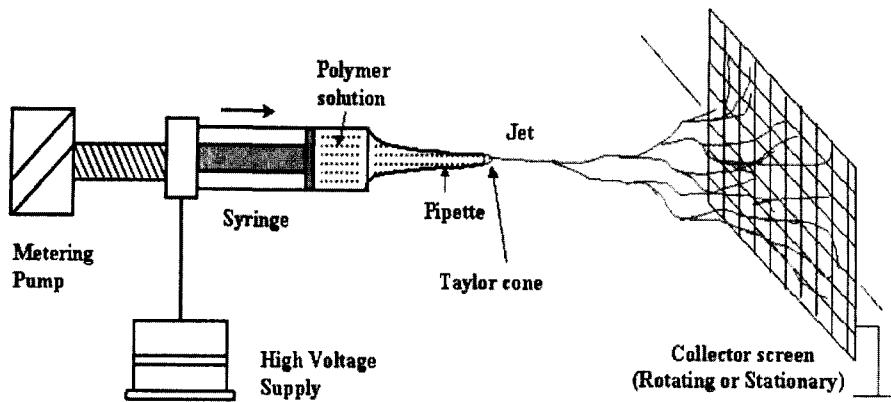


그림 2. Electrospinning device.

의 섬유를 얻는 공정을 말한다. 그림 2에 전기방사 장치의 개략도를 나타내었다. 전기방사는 고분자 용융체 또는 고분자 용액이 담겨져 있는 capillary tube 와 collecting screen 사이에 고분자 표면에서의 표면장력보다 높은 전기장을 가하여 고분자 액적에 젤을 형성시키고 이렇게 분사된 젤은 집적판으로 방출되면서 초극세사로 만드는 공정이다. 또한 이렇게 분사된 젤은 집적판에 모아지게 되고 그 과정에서 용매가 증발하거나 고화되어 섬유화하면서 부직포를 형성하게 된다. 전기방사를 이용하면 기공크기의 조절이 가능한 부피에 비해 상당히 큰 표면적을 갖는 섬유 집합체를 얻을 수 있다. 전기방사된 섬유는 직경이 일반적으로 수백 나노미터 수준이며 섬유들의 표면은 깨끗하고 매우 가볍고 촉감이 부드러운 특징이 있다. 그림 3은 전기방사된 나노 섬유와 인모를 비교한 것으로 인모는 약 50 마이크로의 직경을 가지는 것에 비해 나노 섬유는 수백분의 일 정도의 가는 섬유로 제조할 수 있다. 일반적으로 상업화되어 있는 섬유의 직경은 1 마이크로 정도인 것에 비해 전기방사를 활용하면 이보다 더욱 가는 섬유를 제조할 수 있다.

전기방사를 하기 위해서는 고분자는 유동성이 있는 상태, 즉 고전압 하에서 이동이 가능한 상태이어야 한다. 이를 위해 고분자를 적당한 용매에 용해된 용액 상태나 분산상태로 만들거나, 이것이 곤란한 경우에는 열을 가해 용융된 상태로 만들어 유동성을 부여 해야 한다. 전기방사시 고분자 용액의 농도는 점도와 밀접한 관계가 있고, 점도는 제조되는 섬유의 형태 및 분사되는 속도를 결정하는 중요한 인자이다. 용액의 점도가 너무 높은 경우는 젤의 분사가 어렵고 이와 반대의 경우는 용액이 흘러 내려 섬유상으로 만들기가 어렵고 섬유화 후의 고화에도 문제가 발생

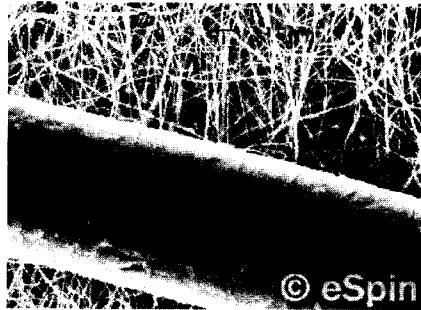


그림 3. 전기방사된 나노섬유와 인모의 전자현미경 사진.

한다. 섬유화가 가능한 점도는 고분자의 특성에 따라 차이가 있지만 0.5~50 poise 정도로 알려져 있다.<sup>2</sup> 방사후에는 섬유의 고화가 이루어지는데 이를 효과적으로 수행하기 위해서는 용액의 농도를 적당히 높이던지 아니면 휘발성이 우수한 용매를 사용한다. 빠른 고화는 섬유의 생산속도를 높일 수 있으므로 필요하다면 열을 가하여 용매의 제거를 촉진하는 경우도 있다. 전기방사에 사용되는 전압은 물질의 종류나 방사조건에 따라 다르지만 10~50 kV 범위이다. 전압의 세기에 따라 얻어지는 섬유의 형태가 달라지므로 방사조건에 따라 적정 전압을 설정해야 한다. 또한 고분자 젤에서 집적판까지의 거리도 섬유의 형태를 결정하는 하나의 요인으로 작용한다. 거리가 너무 가까우면 섬유가 충분히 신장되지 못하여 굵은 섬유가 얻어지므로 사용 소재에 따라 적정 거리를 결정하여야 한다. 전기방사시 나노 섬유를 얻기 위한 조건들이 변화하는 것은 고분자 종류에 따라 전기적인 특성이 다르기 때문이다. 즉, 동일한 전압을 가하여도 전기적인 반응은 소재마다 모두 다르기 때문에 하나의 조건을 다른 소재에 적용하기

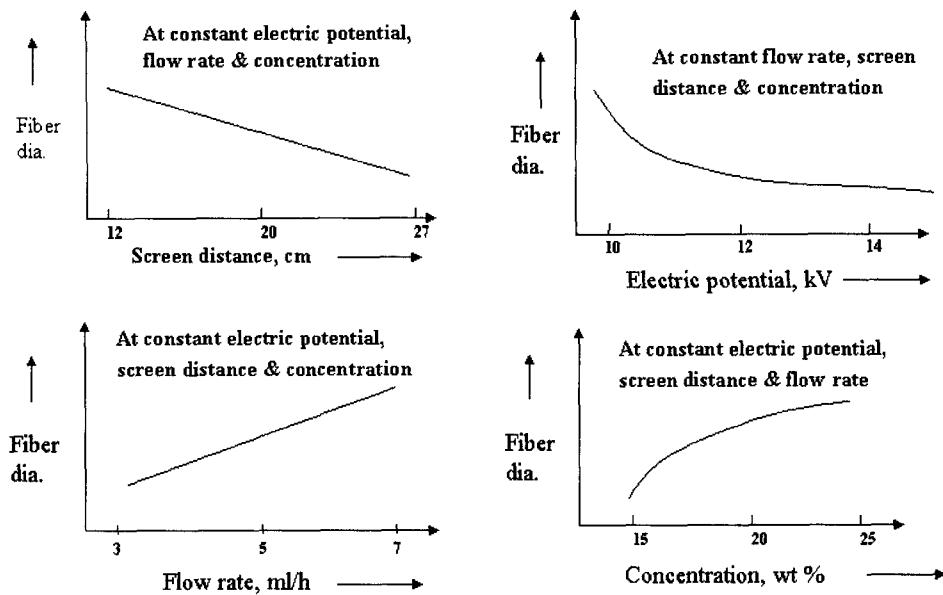


그림 4. Effect of process parameters on fiber diameter, produced by electrospinning.

어렵다. 이런 관점에서 고분자 용액의 전기전도도는 전기방사시 중요한 인자로 작용하는데, 일반적으로  $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$  mhos/cm의 전기전도도가 적당하다고 알려져 있다. 하지만 이러한 전기전도도는 염이나 기타 첨가제에 의해 변화할 수 있다.

그림 4는 전기방사시 여러 변수에 따른 일반적인 섬유의 직경변화를 나타낸 것이다. 여기에 따르면 동일 조건에서 젤 분사구에서 집적판까지 거리가 멀수록 더욱 가는 섬유가 얻어지며 전기방사시 가해지는 전압의 세기가 높을수록 섬유가 가늘어진다. 또한 토출량이 높으면 섬유의 직경이 커지고 마찬가지로 용액의 농도가 올라가면 굵은 섬유가 얻어지는 것을 알 수 있다. Deitzel 등은 전기방사시에 부가되는 전압의 세기에 따른 젤의 형상과 섬유상의 형태 변화를 연구하였다.<sup>3</sup> 여기에 따르면 PEO를 물을 용매로 전기방사를 행할 때 전압이 낮은 경우는 노즐 선단부의 방울에서 젤이 발생하나 전압이 올라갈수록 선단부의 방울이나 원추형 형태가 사라지게 됨을 확인하였다. 또한 전압이 올라감에 따라 생성되는 섬유에서의 비드형태 부분도 증가함을 알 수 있었다. 전기방사시 젤 부분을 분석한 결과 정상적인 상태에서는 고분자 방울의 하단부에 생기는 원추의 각도는  $50^\circ$ 로 전기장에서의 점성유체의 각도로 Taylor가 계산한 이론치인  $49.3^\circ$ 와 잘 일치된다.<sup>4</sup> 하지만 전압이 올라가면서 원추형태가 사라지고 젤도 고분자 방

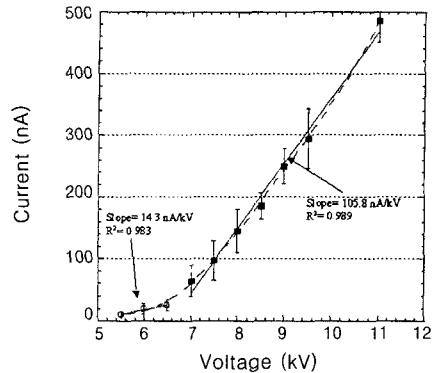


그림 5. Electrospinning current measured as a function of spinning voltage.

울의 표면이 아닌 내부에서부터 발생하는 것을 확인하였다. 그림 5는 전기방사시에 집적판에 발생하는 전류의 세기와 전압과의 관계를 나타낸 것으로 전압이 올라감에 따라 전류치의 기울기가 바뀜을 알 수 있다. 각각의 조건에서 얻은 섬유를 분석한 결과, 전류치의 기울기가 변화하는 부분부터 비드의 생성이 많았다. 전류의 세기는 집적판에 도달하는 젤의 양과 관계가 있으므로 전기방사시의 전류치를 측정하는 것으로 생성되는 섬유의 형태를 예측할 수 있다.

전기방사시에 고분자 용액에 첨가제를 넣어 방사를 하는 실험도 많이 행하여 졌는데, 첨가제의 전기

적 특성 및 물리적 특성에 의해 만들어지는 섬유의 직경 및 물성에도 많은 영향을 미친다. 첨가제를 투입하는 경우는 나노 섬유에 또 다른 기능성을 부여하기 위한 것으로 탄소 나노튜브 등과 같이 전도성 물질을 첨가하여 전도성을 향상시키거나 약물 등을 투입하여 의료용도로의 전개를 모색하는 것이 대부분이다. 특히, 약물의 경우는 대부분 수용성으로 수증에서 전하를 띤 이온형태로 존재하며 이러한 전하를 띤 염들이 전기방사시에 고분자 용액에 첨가되었을 때 섬유의 형성에 어떤 영향을 미치는지 파악하는 것이 전기방사에 있어서 중요한 과제이다. 지금까지의 연구결과는 염의 첨가는 전기방사시 젤의 표면의 전하밀도를 높이게 되고 그 결과 전체적으로 젤에 부여되는 전장의 세기가 높아져 비드의 형성이 줄어들고 더욱 미세한 직경의 섬유를 얻을 수 있다.<sup>5</sup> 그림 6은 1 wt%의 NaCl과 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>를 첨가한 PDLA 용액을 동일조건에서 전기방사했을 때 생성되는 섬유의 직경을 나타낸 것으로 NaCl을 첨가한 경우에서 더욱 미세한 섬유를 얻을 수 있었다. 이는 염을 첨가할 때도 염의 조성에 따라 방사에 미치는 영향이 다르다는 것을 알려주는 것으로 염에서 생성되는 이온의 크기에 따라 젤에 가해지는 전하의 세기가 달라지기 때문이다. 원자의 직경이 작은 이온은 높은 전하밀도를 가져서 외부의 전장에 대해 높은 유동성을 나타낸다. 즉 NaCl에서 나오는 이온은 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>에서 발생하는 이온보다 크기가 작아서 젤에 더 많은 신장을 가할 수 있게 된다. 그 결과 동일한 조건에서 방사를 하였지만 더욱 미세한 직경을 가지는 섬유를 얻을 수 있다. 첨가제의 영향을 좀 더 자세히 알기 위해 Bognitzki 등은 PLA를 이염화 메탄에 용해시켜 전기방사하면서 TEBAC (tetraethyl benzylammonium chloride)을 함량별로 첨

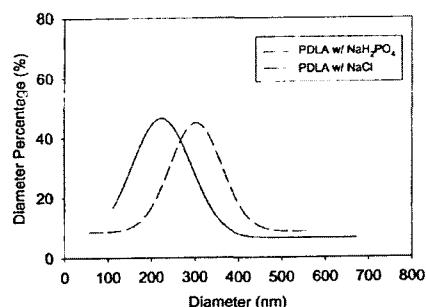


그림 6. Fiber diameter distributions of PDLA membranes electrospun with 1 wt% of NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaCl.

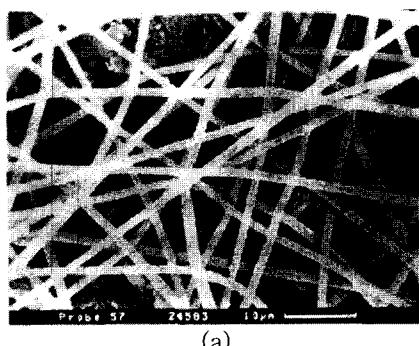
가하면서 물성을 측정하여 표 1과 같은 결과를 얻었다.

TEBAC 첨가에 따라 표면장력이 증가하였으며 전기전도도도 증가하였다. 용액의 점도는 조금 줄어드는 것처럼 보이나 크게 줄지는 않았다. 하지만 그림 7에 나타나 있듯이 TEBAC를 첨가한 경우 직경이 200 nm 수준의 미세한 섬유를 얻을 수 있었다.

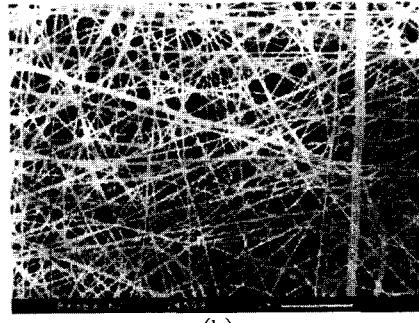
전기방사에 대한 보다 깊이 있는 연구들이 행해지면서 다양한 분석기법들도 부수적으로 개발되었다. 1999년의 미국의 NTC(National Textile Center)의 지원으로 UMD(Univ. of Mass. Dartmouth)와

표 1. Variation of Surface Tension, Electrical Conductivity, Solution Viscosity by Addition of TEBAC

PLA (%)	TEBAC (%)	Surface Tens. (mN/m)	Electrical Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Viscosity (Pas)
5	0.00	24.45	$<10^{-7}$	399
5	0.05	32.73	2	368
5	0.50	31.50	149	366
5	1.00	37.91	247	311
5	1.50	41.22	411	337



(a)



(b)

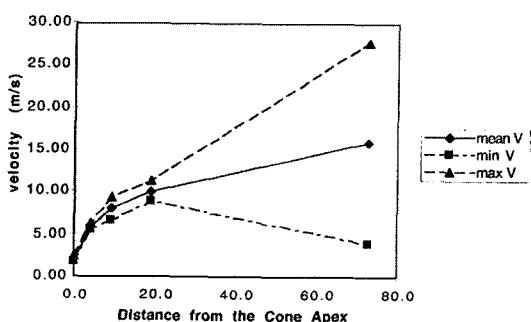
그림 7. SEM of PLA fibers obtained by electrospinning without TEBAC(a) and with 1.0% TEBAC (b).

MIT에서 공동으로 이루어진 연간보고서를 보면 전기방사의 기본원리와 섬유 형성 메카니즘을 규명하기 위해 여러 기법들이 도입되었음을 알 수 있다. 기존에 주로 사용되던 SEM이나 TEM 뿐만 아니라 용액의 흐름을 연속적으로 촬영할 수 있는 on-line photography가 MIT에서 개발되었고 전기방사 분사되는 젤의 속도를 측정할 수 있는 장치는 UMD에서 개발되어 실험에 적용되었다. **그림 8**은 이러한 장치를 활용하여 PAN의 전기방사시 방사 노즐에서의 거리에 따른 젤의 속도를 나타낸 것으로 방사 노즐에서 멀어질수록 평균속도는 증가하지만 젤의 whipping에 따른 최고속도와 최저속도가 넓게 분포하는 것을 알 수 있다.<sup>6</sup> 이처럼 다양한 기법들이 적용될 수 있었던 것은 2개의 대학에서 공동연구를 통하여 활발한 의견들이 제시되었고 학교내의 다른 학과들과의 교류가 활발했기 때문으로 판단된다.

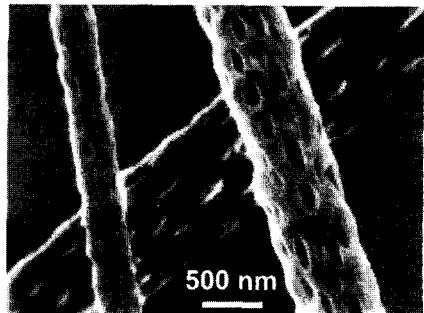
### 2.3 개발 동향

나노 섬유는 그 자체 특성으로도 여러 가지 장점이 있으나 최근에는 표면에 요철이나 미세한 기공을 부여하여 기능을 향상시키거나 다른 소재와의 혼합방사를 한 후 하나의 성분을 제거함으로써 독특한 형상을 가지는 섬유를 얻는 등 여러 방향으로 응용하는 기술들이 개발되고 있다. 마치 기존의 상업적으로 사용되는 여러 용융방사형 섬유에서처럼 이러한 표면 효과 및 복합방사를 통한 다양한 용도 전개는 전기방사에 의한 나노 섬유에 있어서의 최근 개발의 특징이라 하겠다.

Wendorff 등은 고분자에 휘발성이 높은 용매를 사용하여 만든 고분자 용액을 전기방사하였다.<sup>7</sup> 이 경우 방사시 용매의 휘발이 급속히 일어나게 되어 제조된 나노 섬유의 표면에 나노미터 정도로 작은 구멍과 움푹 패인 곳이 생기게 된다. **그림 9**는 PLA를



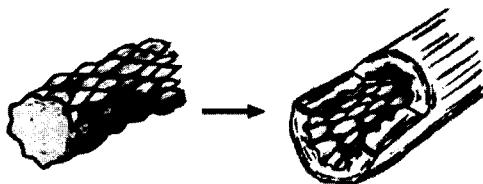
**그림 8.** Velocity of electrospinning jet of PAN/DMF(15:85) at 12 kV.



**그림 9.** Porous PLA fibers obtained by electrospinning from solution.

전기방사하여 용매의 급속한 휘발로 인해 표면에 이러한 구조를 가지게 한 것으로 이렇게 제조된 나노섬유는 수분 등의 용액과의 젖음성이 우수하며 섬유간의 접착력이 우수하여 전기방사로 제조된 부직포의 물리적 성질이 향상될 수 있고 외부물질에 대한 흡착성이 개선된 여과분리 재료로 사용이 가능하다. 서로 잘 섞이지 않는 두 종류의 고분자를 공용매를 사용하여 용해시킨 후 동시에 전기방사하면 용매의 휘발에 따라 고화되면서 섬유상에서 상분리가 일어난다. 이와 같이 복합된 섬유를 열처리나 적정 용매의 사용을 통해 한 성분만을 제거하거나 자외선을 사용하여 한 성분을 광분해하면 표면의 기공이 섬유의 내부까지 관통된 형태의 나노섬유를 얻을 수 있다. 이러한 섬유는 분리 및 센서용 소재로 사용시 높은 효율을 나타낼 수 있다. 또한 분리용 소재는 아니지만 견 피브로인 (silk fibroin)의 공정성과 수용성을 높이기 위하여 PEO를 첨가하여 혼합방사를 하거나,<sup>8</sup> 공용매를 사용하여 생사와 야잠을 혼합방사하였다 보고도 있다.<sup>9</sup>

또 다른 개발방향으로 나노 튜브로의 전개가 있다. 즉, 전기방사된 나노 섬유를 얇게 코팅한 후 여러가지 방법으로 나노 섬유만을 선택적으로 제거하면 나노 크기의 중공을 가진 튜브가 만들어진다.<sup>10</sup> 나노 섬유에 코팅하는 방법은 화학적이나 물리적으로 중기를 흡착시키거나 코팅용액에 침지하는 방법을 사용한다. 나노 섬유의 제거에는 혼합방사에서와 같이 용매로 추출하거나 열이나 광에 의해 분해시키는 방법을 사용한다. **그림 10**은 나노 섬유에 코팅을 한 후 나노 섬유를 제거하는 공정을 간략하게 나타낸 것으로 특징적인 것은 나노 섬유의 표면효과가 나노 튜브의 내부 형태에 그대로 반영이 된다는 것이다. 즉, 나노 섬유의 표면에 요철이 있으면 이를 사용하여 만

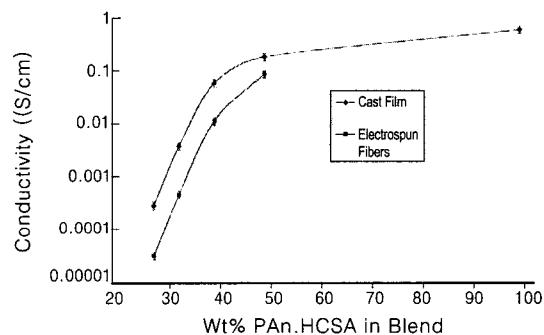


**그림 10.** Coating of structured template fibers and their selective removal yield structured tubes.

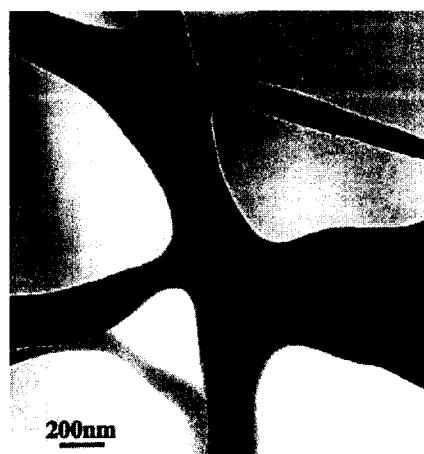
들어진 나노 튜브의 내부에도 동일한 요철이 음각으로 나타나는 것을 의미한다. 이러한 나노 튜브를 만드는 물질로는 고분자, 금속 또는 금속산화물, 유리 등이 사용 가능하다. 그 외에 여러 가지 첨가제를 사용하여 나노 섬유의 물성을 개선한 예가 있다. 즉, 미세한 불용성 입자를 고분자 용액에 첨가하여 전기 방사한 후 용매를 제거하면 섬유내부에 입자를 첨가할 수 있다. 적용 가능한 첨가제로는 산화아연, 금 입자, 탄소 나노 섬유와 살아 있는 세포 등이 있다. 또한, 액정 고분자에 전도성 나노 튜브를 첨가하여 전기방사로 나노 섬유를 제조하면 전도성 나노 섬유를 얻는데 이 섬유는 항공기나 우주선에 사용될 새로운 소재로 활용될 전망이다.

전기방사를 사용하여 제조한 나노 섬유의 가장 큰 용도로는 전기적 특성, 즉 전도성을 가지는 섬유용 시장이다. 최근 IT 산업이 발달하면서 전도성 섬유에 대한 수요가 급격히 늘고 있고 용도도 다양하게 전개되고 있다. 기존의 전도성 섬유는 대부분 금속이나 탄소와 같은 도전체를 섬유내부에 혼합하여 전도성을 부여한 것으로 느낌이 뻣뻣하여 일반 생활 의복으로 사용하기에는 무리가 있다. 하지만 나노 섬유에 이러한 전도성을 부여한다면 가볍고 유연하여 의복 및 항공기나 우주선 등으로의 응용이 가능할 것이다. 전기방사를 통해 전도성 섬유를 제조하는 방법은 여러 가지가 제시되고 있으나 대표적인 것은 전도성 고분자를 직접 전기방사하는 것이다. Norris 등은 polyaniline을 PEO와 혼합한 뒤 camphorsulfonic acid에 용해시켜 전기방사를 하여 직경이 950 nm~2.1 μm인 부직포를 얻었다.<sup>11</sup> 방사용액에 PEO를 첨가한 것은 전기방사에 적합한 점도로 맞추기 위함이다. 전기방사로 제조된 섬유와 동일한 조성을 필름상으로 만든 것과의 전기전도도를 **그림 11**에 나타내었다. 필름에 비해 전기방사된 섬유의 전기전도도가 조금 낮게 나타났는데, 이는 섬유상에 존재하는 기공이 많아서 전기전도도를 낮추기 때문에 섬유자체의 전도도는 동일할 것으로 예상할 수

있다. 또한 두 가지 상의 물질을 암모니아 증기로 처리할 경우를 비교하면 섬유형태의 polyaniline이 필름상보다 훨씬 짧은 시간에 처리가 가능하다. 이는 섬유상일 경우가 polyaniline의 단위 부피당 표면적의 비율이 커서 암모니아가 접촉하는 면적이 많기 때문이다. 전도성 섬유로의 또 다른 흥미로운 접근은 탄소나노 튜브를 나노 섬유의 내부에 첨가하는 방법이다. Sung 등은 탄소나노 튜브를 고분자 용액에 첨가하여 전기방사를 하여 나노 섬유 내부에 탄소나노 튜브가 분산되어 있는 전도성 섬유를 제조하였다. 이렇게 제조된 섬유는 가볍고 유연하여 의류용에 사용되는 태양전지로 전개가 가능하다. 이러한 공정은 마치 탄소나노 튜브를 고분자로 캡슐화시킨 것과 같은 것으로 섬유내에 탄소나노 튜브의 분산상태와 배열상태가 전도도에 있어서 중요한 인자로 작용한다. **그림 12**는 Dow Chemical 사에서 제조되는 열가소성 폴



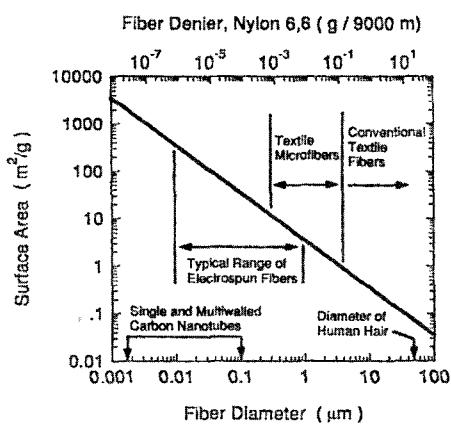
**그림 11.** Electrical conductivity of the PA.HCSA/PEO blend electrospun fibers and Cast films prepared from the same solution.



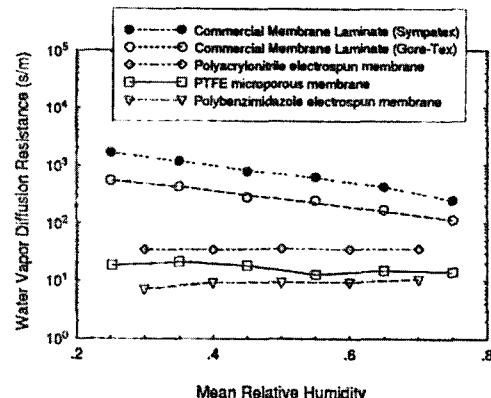
**그림 12.** TEM of electrospun fCNT in Pellethane.

리우레탄 수지인 Pellethane (상품명)에 10%의 탄소 나노 튜브 (fCNT)를 첨가하고 전기방사한 섬유의 TEM 사진이다. 사진의 중심부에 있는 섬유 내부에 검은 띠처럼 탄소 나노 튜브가 존재하고 있음을 보여준다. 이처럼 전체 중량의 10%의 탄소 나노 튜브를 섬유내부에 분산시킬 경우 고분자 블렌드의 전기전도도는 약 200배 정도 향상된다.

나노 섬유는 부피에 비해 표면적이 매우 크기 때문에 필터용으로 사용시 탁월한 효과를 얻을 수 있다. 예를 들면 섬유의 직경이 10분의 1로 가늘어질 경우 단위 중량당 표면적은 100배로 증가하며 이에 따라 기공도도 높아지게 된다. **그림 13**은 섬유의 직경에 따른 표면적의 변화를 Nylon 6,6을 기준으로 나타낸 것이다. 이처럼 전기방사를 통해 나노 섬유를 만들면 부직포 형태가 되므로 표면적도 커지지만 표면에 생성되는 기공으로 인해 물리적 강도가 높고 수증기의 배출이 빠르며 aerosol 입자에 대한 저항도 높아서 외부로부터의 물리적 화학적 침투에 강한 저항력을 가진다.<sup>12</sup> **그림 14**는 상대습도에 따른 여러 종류의 섬유의 대기차폐성을 나타낸 그림이다. PAN과 PBI(polybenzimidazole)의 2가지 고분자의 전기방사된 멤브레인과 여러 종류의 상용화된 섬유들을 비교한 것으로 상대습도별로 측정을 한 것은 면과 같은 친수성 섬유에 적용할 경우 습도가 중요한 인자로 작용하기 때문이다. 전기방사된 섬유의 대기의 대류에 대한 대기차폐성은 일반적인 의류용 소재에 비해서 대단히 높은 수치를 가지나 이러한 대기차폐성이 높다고 섬유내부의 다공질 구조로의 수분의 확산능력이 저하되지는 않는다. 이처럼 수증기의 확산이 빠르고 공기의 투과



**그림 13.** Electrospun nanofibers have high surface area.



**그림 14.** Microporous membranes and electrospun nonwovens have high convective gas flow resistance.

도가 낮은 특성은 군복과 같은 방호복에 적합한 용도이다. 실제로 나노섬유 상용화가 가장 구체화되고 있는 분야는 생화학 방어복 제조 분야이다. 화학적, 생물학적, 환경적인 측면에서의 군사적인 용도나 일반 의복에 사용하는 것으로 전기방사로 얻어진 멤브레인을 사용시 가볍고 통기성이 있으며 액체나 바람에 대해 투과성이 적으며 쉽게 3차원 구조로 만들 수 있어 의복으로 적용하기 쉽다는 점과 섬유에 고체나 액체성분을 첨가하기 쉬워 해독기능을 의복에 추가할 수 있다는 것이다. 현재 미국 국방부는 생화학테러 대응용으로 이러한 방호복을 개발하고 있는 중이다. 일반적으로 투습방수포로 외의류에 사용되는 것으로 테프론 멤브레인을 활용한 Gore-Tex가 있는데 경량성 및 우수한 통기성 등으로 널리 사용되고 있다. 하지만 Gore-Tex는 이러한 장점들에도 불구하고 제조하기가 어려워 고가에 거래되고 있어 범용으로 사용되기는 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 최근에는 전기방사를 이용한 멤브레인 제조방법이 개발되고 있다. 전기방사는 용액상태나 용융상태의 고분자에 높은 전하를 부여하여 섬유를 제조하는 방법으로 전기방사를 통해 제조된 섬유는 일반 섬유에 비해 수십배에서 수백배나 가는 섬유로 부직포 형태의 적층된 상태로 얻는다. 이러한 미세한 섬유는 필터소재나 높은 기공도를 활용하여 통기성이 있고 가볍지만 높은 표면적으로 인해 멤브레인으로 사용시 해독성분을 도포할 수 있다. **그림 15**는 PTFE 멤브레인과 전기방사된 섬유의 수증기 확산에 대한 차폐성을 비교한 것으로 PBI의 전기방사한 섬유의 경우는 PTFE 멤브레인보다 수증기의 확산이 더 용이하게

일어나는 것을 알 수 있다. 제조 공정상에서도 테프론 멤브레인은 사용하고자 하는 섬유에 접착을 하는 공정이 별도로 필요한 불편함이 있으나 전기방사법을 사용하면 원하는 섬유표면에 멤브레인을 직접 도포 할 수 있는 장점이 있다.

또다른 용도로 광화학 센서로의 전개도 기대되는데 일반적으로 광화학센서는 표면에서의 분자간의 반응에 의해 작용하므로 센서의 감도를 높이기 위해서는 단위중량에 대한 표면적의 비율을 높이는 것이 정설로 알려져 있다. 전기방사로 만들어진 섬유는 동일한 조성의 필름상에 비해 표면적이 수십배에서 수백배 넓기 때문에 이를 광화학 센서에 적용시 센서의 감도가 뛰어난다. 그 외에 전기방사를 통해 봉제선 없는 의복을 제조하고자 하는 연구가 SBCCOM에 의해 이루어지고 있다. **그림 16**은 이러한 방법으로 마네킹의 외부에 의복형태로 전기방사를 실시하는 것을 개략도로 나타낸 것이다. 이러한 설비를 사용한다면 의복의 제조뿐만 아니라 의복에 내연소성 및 내화학성 등의 특수기능을 전기방사시에 고분자 코팅을 통해 간단히 부여할 수도 있을 것이다. 만

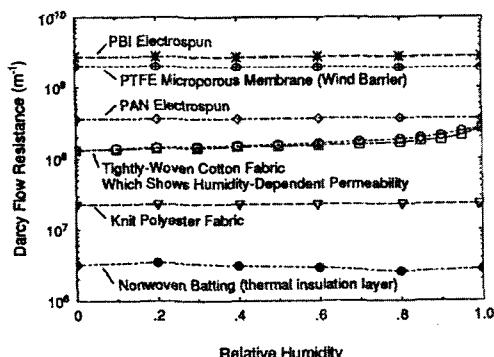


그림 15. Electrospun nonwovens have excellent water vapor transport properties.

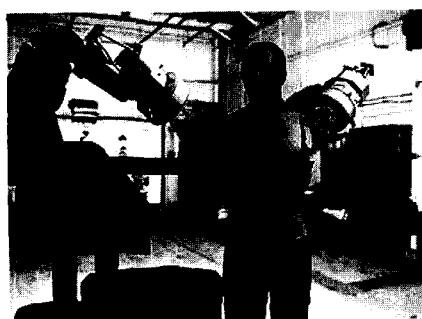


그림 16. Method of manufacturing clothings by electrospinning technology.

약 3차원적으로 인간의 신체를 스캐닝하는 기술이 개발된다면 이러한 의복은 머지 않은 장래에 상용화 될 것으로 기대된다.

### 3. 나노 섬유의 의학적 응용

#### 3.1 생체의학용 고분자 나노 섬유

생체의학용 고분자 나노 섬유는 의료용 고분자 재료의 일종으로 질병을 치료하는데 사용되거나 사고로 손상된 신체의 부위를 대체하는 목적으로 사용된다. 생체의학용 고분자 나노 섬유는 하나의 활발한 연구영역이다. 고분자 재료가 생체에 사용되기 위해서는 일반적으로 신체와 접촉할 때에 혈액응고, 면역체계 활성화 및 조직으로부터의 부작용을 일으키지 않는 특성, 즉 생체적합성이 우수하여야 한다. 최근의 논문에서 생체의학용의 생체흡수성 PLA(poly (lactic acid))의 부직포를 제조하기 위해 Xinhua 등은 전기방사 방법을 사용하였다.<sup>13</sup> 이들은 섬유의 직경과 나노구조 형태가 용액 점도(농도, 고분자의 분자량), 전기장의 세기, 용액의 분출속도와 이온성 염의 첨가와 같은 공정 변수에 의존한다는 것을 보여주었다. 농도와 염첨가는 다른 변수들보다 섬유의 직경에 대하여 상대적으로 큰 영향을 준다는 것을 확인하였다.

최근에 고분자 섬유의 국제학술회의에서 생체의학용 나노 섬유의 전기방사가 광범위하게 발표되고 있다. Bowling 등은 PLA, poly(glycolic acid), poly(ethylene-co-vinyl acetate) (PEVA), 폴리에틸렌 등과 같은 생체재료들을 전기방사를 통해서 스캐폴드로 사용하기 위한 기초 연구결과를 발표하였다.<sup>14</sup> Fang 등은 유착방지용 나노 구조로서 전기방사된 PLGA (poly-D,L-lactide-co-glycolide) 막을 소개하였다.<sup>15</sup> 또한 Reneker 등은 전기방사된 고분자 나노 섬유 내에 입자들의 캡슐화 (encapsulation)에 관해 보고한 바 있다.<sup>16</sup> 이는 고분자 용액에 불용성 입자들을 첨가함으로써 가능하였다. 또한 상처치유를 위한 생체재료나 혹은 용해성 약물, 항균성 약품 등을 부가하기도 한다. 전기방사의 의약적인 응용은 또한 Reneker 등에 의해 주장된 특허의 주제들이다.<sup>17</sup> 이들은 상처보호 또는 치료를 위해 표면에 섬유를 직접적으로 전기방사함으로써 피부 마스크를 만들었다. 다른 하나는 상처를 치료하거나 오염물로부터 보호하기 위한 봉대로 사용하기 위해 적당한 pH의 혼합

물을 함유시켜 전기방사 하였다.<sup>18</sup> 전기방사된 섬유  
매트는 더 나아가 약물 전달 매개물로의 응용연구가  
발표되기도 하였다.<sup>19</sup>

### 3.2 조직공학 (Tissue Engineering)용 고분자 나노 섬유

조직공학 분야는 전기방사에 의해 제조된 고분자 나노 섬유의 응용 중에서 또 하나의 흥미있는 분야이다. 조직공학용 고분자 나노 섬유는 인체조직을 대체 혹은 보완할 목적으로 사용되며 강도, 생체적합성, 유연성, 멸균성, 생분해성 등의 물성이 보다 엄격하게 요구된다. 조직배양을 위한 스케폴드에 나노 섬유를 응용하는 것은 매우 매력적인 것으로 알려지고 있다. 대부분의 논문들은 전기방사된 나노 섬유 구조가 세포부착과 증식을 촉진한다는 사실을 보여준다. 이는 전기방사에 의해 제조되는 나노 섬유 부직포의 입체적인 구조가 **그림 17**에 나타낸 바와 같이 콜라겐 나노 섬유들이 3차원적으로 형성된 세포외기질 (extracellular matrix; ECM)과 구조적으로 매우 유사하기 때문인 것으로 판단된다. 전기 방사한 섬유의 물리적 특성 또한 **표 2**와 같이 피부와 비교한 결과, 유사한 수치를 가져 세포배양에 사용 가능함을 확인할 수 있다.<sup>20</sup>

Li 등은 조직공학적 응용을 위해 전기방사에 의해 PLGA 섭유로 구성된 구조체를 제조하였다.<sup>20</sup> 직경이 500~800 nm 범위의 구조체는 기공의 직경 분포가 넓고, 높은 기공도와 효과적인 기계적 특성들

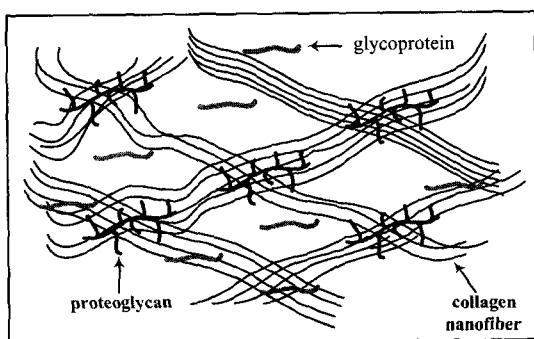


그림 17. 세포외기질 (ECM)의 모식도.

## **# 2. Comparison of Tensile Property**

	Electrospun Structure		Skin
	Cartilage		
Tensile Modulus (MPa)	323	130	15~150
Ultimate Tensile Stress (MPa)	23	19	5~30
Ultimate Tensile Strain (%)	96	20~120	35~115

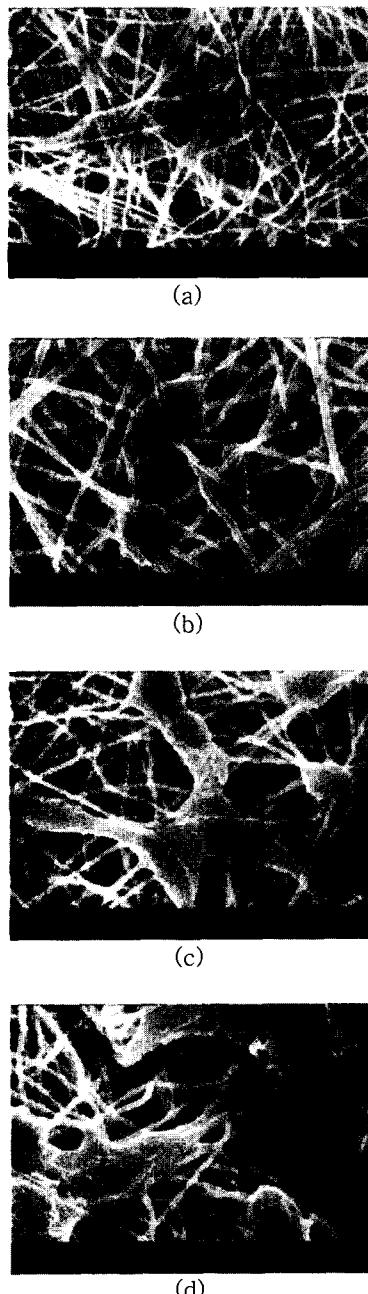
을 가지고 있으며, 앞서 설명한 바와 같이 세포를 둘러싸고 있는 천연조직의 EMC과 형태학적으로 매우 유사한 특징을 나타낸다. 따라서, 나노 섬유 구조에 주입된 세포들은 phenotypic 형태를 유지하며 나노 섬유 배향에 따라 성장한다 (**그림 18**). Matthews 등은 콜라겐 나노 섬유 (100 nm 섬유로 구성된 기질)로 구성된 조직공학용 스캐폴드를 제조하기 위해 어떻게 전기방사가 적용될 수 있는지를 연구하였다.<sup>21,22</sup> 이들은 전기방사된 콜라겐의 구조적인 특성이 본래의 조직, 동위체 및 섬유방사를 위해 사용된 콜라겐 용액의 농도와 함께 변화된다는 것을 확인하였다. 또한 콜라겐 및 콜라겐 함유 블렌드물은 세포외기질을 모방하려는 목적에서 전기방사에 일부 사용되어 왔다.<sup>23</sup> 한 예로, 콜라겐-PEO 블렌드 나노 섬유 및 부직포는 상온과 상압 하에서 정제된 콜라겐의 약산 수용액을 전기방사함으로써 제조되었다. Huang 등에 의해 제시된 전기방사 공정은 상처치유, 조직공학, 지혈성 약제로서 잠재적인 응용성을 갖고 있고, 콜라겐을 함유하고 있는 나노 섬유와 부직포의 제조를 위한 접근 방법으로 편리하고, 독성 및 변질이 없는 특성을 나타낸다.<sup>24</sup>

다른 전개방향으로 창상피복재 (wound dressing)로의 용도가 있다. 창상피복재는 화상이나 자상에 의해 피부가 손상을 받았을 때 세포를 재생시키고 이차 감염을 막는 역할을 하기 위한 것으로 상처 부위를 직접 감싸게 된다. 전기방사에 의해 얻어진 나노 섬유는 다공성이면서 기공이 미세하여 상처표면에서의 수분의 증발과 산소의 교환이 용이하게 일어난다. 또한, 세균으로부터 상처를 보호하고 체액이 스며들지 않으므로 제거에도 용이하기 때문에 창상피복재로의 응용에 적합할 것으로 보인다.

### 3.3 DDS용 고분자 나노 섬유

약물전달을 시간에 따라 조절할 수 있다면 약물의 효과를 지속적으로 유지하고 치료기간을 길게 하면서 치료효과를 높이고 아울러 약물이 한꺼번에 대량으로 방출되는 것을 막아서 안전성을 높일 수 있다. 약물전달 체제에 사용되는 고분자 물질은 생분해성 물질과 비생분해성 물질 모두 사용이 가능하나 생체적 합성을 가져 부작용이 없어야 한다. 이러한 고분자 물질을 약물전달 체제에 간단히 적용할 수 있는 방법으로 전기분사법 (electrospraying)과 전기방사법 (electrospinning)이 있다. 전기분사법은 고분자 용액에 전하를 가하여 미세한 방울처럼 분사시켜 집적판에 모으는 방법으로 Steroid의 마

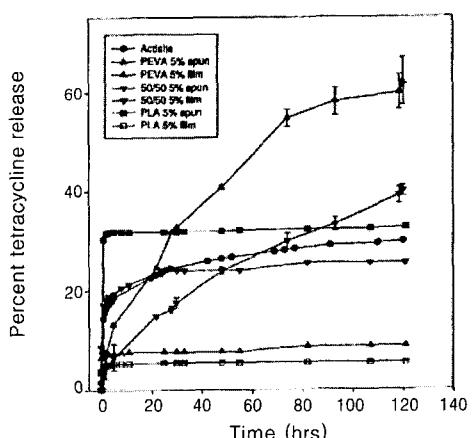
이크로스피어 (microsphere)를 제조할 때 이 방법을 사용한다.<sup>25</sup> 전기방사된 섬유 매트들 또한 약물을



**그림 18.** SEM micrographs of the interaction between cells and an electrospun nanofibrous structure after 3 days of culture. (a) original magnification  $\times 1500$ , (b) original magnification  $\times 2500$ , (c) original magnification  $\times 2500$ , and (d) original magnification  $\times 3000$ , Bar,  $10 \mu\text{m}$ .

전달 매개물로 검토되었다.<sup>19</sup> 전기방사법을 사용하면 생체적합성 고분자의 섬유화가 용이하고 방사시에 온도를 높이지 않아도 되므로 약물의 분해가 일어나지 않는 장점이 있다.

**그림 19**는 PLA와 PEVA 및 이들의 50:50 혼합성분을 클로로포름에 용해시킨 후 전기방사를 했을 때와 필름상으로 만들었을 때의 약물방출 거동을 비교한 그림이다. 여기서 사용된 약물은 tetracycline hydrochloride로 각각의 고분자 용액에 5%씩 첨가되었다. 약물의 방출거동은 가시-자외 분광광도계를 사용하여 관찰하였다. 또한 비교를 위하여 Alza corp.에서 시판하고 있는 DDS 물질인 Actisite를 같이 실험하였다. Actisite는 0.5 mm 직경의 PEVA 성분의 섬유로 25%의 tetracycline hydrochloride를 포함하고 있다. 그림에서 필름상에서 보다 전기방사된 섬유의 매트상에서 약물의 방출량이 더 높은 것을 알 수 있고, 이것은 섬유 매트상의 표면적이 필름에 비해 월등히 넓기 때문이다. 약물 방출거동이 가장 우수한 것은 PEVA를 전기방사한 것으로 나타났다. 5일이 경과했을 때 Actisite와 비교해 보면 PEVA의 약물방출 비율이 2배정도 높게 나타났다. Actisite의 섬유 직경은 0.5 mm로 PEVA가  $5 \mu\text{m}$ 인 것에 비하면 100배 정도 굵어 Actisite와 PEVA의 섬유 표면적의 차이는 대단히 커서 Actisite의 약물방출량은 낮게 나타나야 하는데 예상과 달리 높게 나타났다. 이에 대한 설명은 Actisite의 제조시 tetracycline hydrochloride를 혼합하는 과정에서 약물이 일부 분리되어 Actisite 섬유의 표면에 기공이 발생하여 Actisite의 표면적을 넓혔기 때문이다. 이처



**그림 19.** Percentage release of tetracycline HCl from films and electrospun mats vs. time.

럼 약물전달 체계의 효율은 사용되는 고분자의 표면적과 밀접하게 관계되므로 나노 섬유의 적용이 기대되는 분야이다.

### 3.4 기타

효소는 여러 가지 생물공학 분야에 사용되며 효소의 활성을 높이기 위하여 나노 입자에 효소를 결합시키기도 한다. 최근에 효소를 전기 방사한 나노 섬유에 함유시켜 효소의 활성을 월등히 높인 결과가 있다. Jia 등은 PS (polystyrene)을 전기방사하여 나노 섬유로 만든 후 효소를 결합시켜 효소의 활성도를 높였다.<sup>26</sup> PS 섬유에 결합시킨 효소로는 chymotrypsin을 사용하였다. 그림 20은 PS 섬유에 효소를 결합시키는 과정을 나타내었다. 먼저 스티렌 단량체를 수산기를 함유하는 개시제를 사용하여 중합한다. 그리고 효소와의 결합을 용이하게 하기 위해 PS에 nitro-phenyl 말단기를 결합시키고 메탄올에 침지시킨 후 건조한다. 이렇게 만든 고분자를 MEK (methyl ethyl ketone) 와 DMF의 혼합용매에 용해시키고 전기방사하여 섬유상 부직포를 얻는다. 효소의 고정화는 섬유를 효소가 함유된 완충용액에 침지하고 상온에서 36시간 처리함으로써 이루어진다. 표 3은 천연상태의 효소와 PS 나노 섬유에 결합시킨 효소의 활성도를 비교한 것이다. 헥산과 이소옥тан에서의 활성도를 각각 비교하였는데, 나노 섬유에 결합시킨 경우, 최소 1,000배 이상 활성도가 향상되었음을 알 수 있다. 이는 미세한 나노 섬유의 표면에 효소가 균일하게 결합되어 효소의 기능을 할 수 있는 영역이 증가되었기 때문이다.

DNA는 유전자 정보를 가지고 있는 물질로 이전부터 구조해석 및 여러 가지 작용기에 대한 반응을

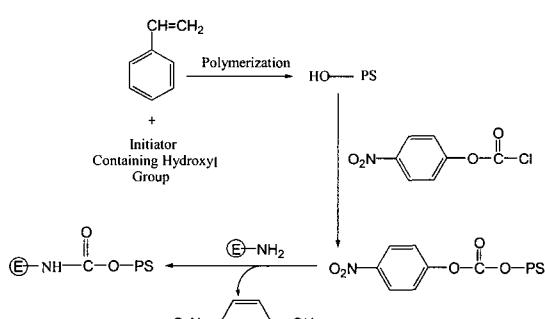


그림 20. Chemical route for synthesis of functionalized polystyrene and subsequent attachment of enzyme<sup>a</sup>.

표 3. Nonaqueous Catalytic Activities of  $\alpha$ -Chymotrypsin in Hexane and Isooctane

Solvent	[APEE] (mM)	V/[E] (M/h M <sup>-1</sup> )		Enhancement
		Native Enzyme	Nanofibrous Enzyme	
Hexane <sup>a</sup>	2.5	0.026	78	3000
Hexane <sup>b</sup>	2.5	10.3	22100	2150
Hexane <sup>b</sup>	30	40.9	56150	1370
Isooctane <sup>a</sup>	2.5	0.036	204	5670
Isooctane <sup>b</sup>	2.5	14.9	22300	1500
Isooctane <sup>b</sup>	30	37.7	45900	1220

<sup>a</sup>Anhydrous hexane and isooctane conditioned with 3 Å molecular sieves. <sup>b</sup>Water (0.1 % v/v) was added to the reaction medium.

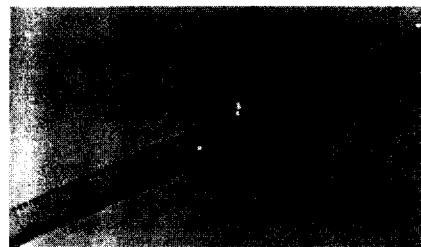


그림 21. TEM of a DNA fiber from a 1% solution in water.

확인하기 위하여 섬유화하려는 노력들이 있었다. DNA를 습식방사한 후 연신한 결과, 직경이 0.5~0.6 mm인 DNA 섬유를 얻기도 하였지만 DNA 자체의 분자 사슬에 비해서는 너무 굵은 섬유이다.<sup>27</sup> Fang 등은 전기방사를 이용해 DNA를 섬유화하였다.<sup>28</sup> DNA를 물과 에탄올 혼합용액에 용해시킨 후 전기방사 장치를 이용하여 직경이 50~80 nm인 DNA 섬유를 얻었다. 그림 21은 1% 수용액으로 전기방사한 DNA의 TEM 사진이다. 평균직경은 62 nm이며 섬유축에 세로로 나타나 있는 줄의 간격은 3~6 nm로 DNA의 이중 나선구조에 의한 것이다. 이처럼 DNA를 분자단위 정도로 가늘게 만들 수 있어서 DNA의 여러 가지 특성을 보다 더 깊이 연구할 수 있을 것이다. 또 하나 중요한 사실은 DNA 섬유를 만드는데 있어 연구자들은 1 mg 정도로 적은 양을 가지고 방사가 가능했다는 점이다.

### 4. 맷음말

전기방사를 통해 나노 섬유를 제조하는 기술은 새롭게 개발된 것이 아니라 이전에 개발된 것을 최근

에 새로운 용도로 전개하고 있는 기술이다. 개발 초기에는 미세한 섬유의 특성상 강도 등이 약하여 적합한 용도를 찾지 못하면서 관심을 끌지 못하였지만 최근에 나노 섬유에 대한 관심과 수요가 높아감에 따라 새롭게 부각되고 있다. 특히, 의료용으로 많은 연구가 이루어지고 있는데, 이는 섬유화하기 어려운 고분자들을 비교적 간단한 공정을 통해 섬유상으로 제조할 수 있다는 전기방사의 장점 때문이다. 그 외에도 나노 섬유로 제조시의 넓은 표면적과 섬유사이에 존재하는 미세기공의 존재는 약물의 부착 및 세포배양에 적용될 경우 다양한 활용 가능성을 가지고 있다.

국내에서도 많은 업체 및 대학교에서 나노 섬유에 대한 연구가 활발히 이루어져 학문적 수준이 높아지고 있다. 이러한 분위기를 더욱 고무시키고 나노 섬유의 응용분야를 확대시키기 위해서는 다른 분야도 마찬가지겠지만 BT 영역과의 접목이 필수적이다. 특히 의료용 분야로의 적용은 개발 완료시 높은 부가가치화가 가능하므로 보다 많은 관심과 집중적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

## 참고문헌

1. A. Formhals, USP 1,975,504 (1934).
2. G. E. Martin, I. D. Cockshott, and J. T. Fields, USP 4,044,404 (1977).
3. J. M. Deitzel *et al.*, *Polymer*, **42**, 261 (2001).
4. G. I. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, **280**, 383 (1964).
5. X. Zong *et al.*, *Polymer*, **43**, 4403 (2002).
6. S. B. Warner *et al.*, M98-D01 (1998).
7. M. Bongnitzki, W. Czado, T. H. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, and J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, **13**, 70 (2001).
8. H. J. Jin, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, and D. L. Kaplan, *Biomacromolecules*, **13**(6), 1233 (2002).
9. K. Ohgo, C. Zhao, M. Kobayashi, and T. Asakura, *Polymer*, **44**, 841 (2003).
10. M. Bongnitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. H. Frese, M. Hellwig, C. H. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, and A. Greiner, *Adv. Mater.*, **12**, 637 (2000).
11. I. D. Norris, M. M. Shaker, F. K. Ko, and A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, **114**, 109 (2000).
12. P. Gibson, H. Schreuder-Gibson, and D. Rivin, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **187-188**, 469 (2001).
13. Z. Xinhua, K. Kim, R. Shaofeng, B. S. Hsiao, and B. Chu, *Polymer*, **43** 4403 (2002).
14. G. L. Bowling, J. A. Matthews, D. G. Simpson, E. R. Kenawy, and G. E. Wnek, *The Fiber Society Spring 2001 Conference*, Raleigh NC, 2001.
15. D. Fang, X. Zong, W. Chen, S. Cruz, B. Hsiao, and B. Chu, *The Fiber Society Spring 2001 Conference*, Raleigh NC, 2001.
16. W. Kataphinan, S. Dabney, D. Smith, and D. H. Reneker, *The Fiber Society Spring 2001 Conference*, Raleigh NC, 2001.
17. USP WO 0,126,610 (2001).
18. USP WO 0,127,365 (2001).
19. E. R. Kenawy, G. L. Bowlin, and K. Mansfield, *J. Cont. Rel.*, **81**, 57 (2002).
20. W. J. Li, C. T. Laurencin, E. J. Caterson, R. S. Tuan, and F. K. Ko, *J. Biomed. Mater. Res.*, **60**, 613 (2002).
21. J. A. Matthews, G. E. Wnek, D. G. Simpson, and G. L. Bowlin, *Biomacromolecules*, **3**, 232 (2002).
22. L. Huang, R. P. Apkarian, and E. L. Chaikof, *Scanning*, **23**, 372 (2001).
23. L. Huang, K. Nagapundi, and E. L. Chaikof, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **12**, 979 (2001).
24. L. Huang, R. A. McMillan, R. P. Apkarian, B. Pourdeyhimi, V. P. Conticello, and E. L. Chaikof, *Macromolecules*, **33**, 2989 (2000).
25. L. Reyderman and S. Stavdzhansky, *Int. J. Pharm.*, **124**, 75 (1995).
26. H. Jia, G. Zhu, B. Vurkinovich, W. Kataphinan, D. H. Reneker, and P. Wang, *Biotechnol. Prog.*, **18**, 1027 (2002).
27. A. Rupprecht, *Biopolymers*, **9**, 825 (1970).
28. Z. Fang and D. H. Reneker, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B36**(2), 169 (1997).