

〈연구논문(학술)〉

전기방사 조건이 셀룰로오스 웹 형상에 미치는 영향

정연수 · 정영진<sup>†</sup>

송실대학교 유기신소재파이버공학과

Parametric Study on the Morphology of Electrospun Cellulose Web

Yeonsu Jung and Youngjin Jeong<sup>†</sup>

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received: January 25, 2012/Revised: February 23, 2012/Accepted: March 15, 2012)

Abstract: Cellulose was electrospun over water collector and the cellulose solution was prepared using N-methyl-morpholine N-oxide/water(nNMMO/H<sub>2</sub>O). The morphology of electrospun cellulose was investigated by scanning electron microscopy (SEM). SEM images showed that the fiber formation depended on processing parameters such as solution concentration, applied electric field strength, solution feeding rate and temperature of water in coagulation bath. High concentration, low temperature of water bath, and low feeding rate were more favorable to obtain fiber morphology. All the variables affected on the fluidity of the cellulose solution and diffusion of NMMO. Low fluidity and fast diffusion of NMMO was critical for obtaining fiber morphology.

Keywords: cellulose, electrospinning, nano fiber, water collector, morphology

1. 서 론

전기방사는 고분자 용액 또는 용융된 고분자에 고전압을 걸어서, 섬유를 받아주는 컬렉터(collector)와 방사되는 노즐 팁(nozzle tip) 사이에 전자기장을 형성시켜 직경이 수십 마이크로에서 수십 나노미터 직경의 섬유를 제조하는 방법이다<sup>1-4)</sup>. 전기방사는 고분자 용액으로부터 직접적으로 섬유를 만드는 매우 단순하면서도 효과적인 방법이어서 많은 연구자들의 관심을 받아온 분야이기도 하나, 분자수준의 이해와 공정을 이해해야하는 다소 복잡한 측면도 함께 가지고 있다. 전기방사를 통하여 제조된 섬유들은 작은 직경과 높은 비표면적으로 인하여 필터, 의료, 센서 및 촉매 등의 분야에서 활발한 연구가 이루어지고 있으나, 전기방사된 나노섬유는 기계적 강도가 사용하기에 충분하지 않아 이에 대한 연구도 요구되고 있는 상황이다.

셀룰로오스는 다당류 중에서 분자량이 가장 큰 물질의 하나로서 열적·기계적 성질이 우수하여 섬유용 재료로 많이 사용되어 왔다<sup>5,6)</sup>. 셀룰로오스는 또한 자연에서 나오는 환경 친화적인 재료로서 생체적합성이 우수하여 나노섬유로 제조하려는 연구가

있어왔다. 그러나 셀룰로오스는 결정화도가 높아서 이를 녹일 수 있는 용매가 많지 않다. 셀룰로오스 용해가 가능한 용매의 경우에도 전기방사에서 요구되는 조건들 즉, 적당한 전하를 충전할 정도의 전도성, 용해된 고분자를 고화시킬 수 있을 정도의 휘발성 등을 갖춘 경우가 많지 않다. 셀룰로오스를 섬유로 방사하기 위한 용매들에 대한 연구가 있어 왔으며<sup>7)</sup>, 그 중에서 전기방사에 사용된 직접용매로는 N-methyl-morpholine N-oxide/water (nNMMO/H<sub>2</sub>O)<sup>8-11)</sup>와 lithium chloride/dimethyl acetamide (LiCl/DMAc)<sup>10,12,13)</sup> 등이 있으며, 이외에 이온성 액체 (ionic liquids)<sup>14)</sup>와 ethylene diamine/salt<sup>15,16)</sup>를 이용한 전기방사에 대한 연구도 이루어지고 있다. 이러한 용매를 사용한 셀룰로오스 전기방사는 셀룰로오스를 직접 방사하는 것과 셀룰로오스 유도체를 만들어서 전기방사 하는 것으로 나누어질 수 있다. 셀룰로오스를 유도체로 만들지 않고 직접 방사하는 경우는 주로 NMMO/H<sub>2</sub>O와 ionic liquid를 용매로 사용하나, 이들은 방사노즐과 컬렉터 사이에서 휘발이 잘되지 않는 문제가 있다. 초기의 NMMO/H<sub>2</sub>O 시스템으로 전기방사된 셀룰로오스 섬유의 직경은 3~10 $\mu$ m 정도였으며, 이후에 용액공급부에 가열장치를 설치하여 온도를 70~110°C

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-2-817-8346; Fax.: +82-2-820-0667; e-mail: yjeong@ssu.ac.kr

©2012 The Korean Society of Dyers and Finishers 1229-0033/2012-03/62-68

까지 유지함으로써 250~750nm 크기의 직경을 얻는 것이 가능하게 되었다<sup>10)</sup>. Kim 등의 연구에서는 전기방사된 섬유를 모으는 컬렉터로서 회전하는 원판을 사용하였으며<sup>10)</sup>, 원판에 모아진 셀룰로오스 섬유를 물을 통과하게 함으로서 나노크기의 섬유를 얻었다. 또한 Khil 등은 NMMO/H<sub>2</sub>O로 용해된 셀룰로오스를 보통의 고분자 전기방사처럼 회전하는 드럼에 전기방사하여 나노섬유를 얻었다고 보고하였으나, 셀룰로오스 용액의 가열여부 등에 대해서는 구체적으로 언급하고 있지 않다<sup>9)</sup>.

본 연구에서는 셀룰로오스 유도체가 아닌, 순수 셀룰로오스를 NMMO/H<sub>2</sub>O로 용해하여 이를 전기방사하였다. NMMO/H<sub>2</sub>O는 다른 용매와 비교하여 높은 반수 치사량(Lethal Dose 50, LD50) 값을 갖는 친환경 용매이나 낮은 휘발성과 셀룰로오스 용액의 높은 점도로 인하여 전기방사가 매우 까다로우며, 이로 인하여 셀룰로오스/NMMO 시스템으로 전기방사를 보고한 연구는 많지 않다<sup>8-11)</sup>. Quan은 물을 collector로 사용한 셀룰로오스/NMMO 시스템으로 전기방사를 하여 나노섬유를 제조하였으며, NMMO의 낮은 휘발성으로 인한 문제점을 물을 collector로 사용하여 이를 해결하고자 하였다<sup>17)</sup>. 그러나 Quan은 셀룰로오스의 농도만을 공정변수로 하여 전기방사를 연구하여 물 collector가 가지는 장점을 충분히 활용하지 못하였다. 이에 본 연구에서는 NMMO/H<sub>2</sub>O 시스템에서 여러 가지 전기방사 조건이 셀룰로오스 나노섬유의 모폴로지에 미치는 영향을 연구하였다. 전기방사 시, 섬유를 모으는 컬렉터로서 Quan처럼 금속판이 아닌 물을 사용하였으며, 셀룰로오스의 농도와 응고욕의 온도, 전기장의 세기와 용액의 feeding rate에 따른 셀룰로오스 나노섬유의 모폴로지 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 방사용액

본 연구에서 전기방사에 사용한 셀룰로오스 (DP: 800)와 87 wt% N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) monohydrate, N-propyl gallate를 효성(주)으로부터 공급받아 사용하였다. 셀룰로오스와 NMMO, 그리고 gallate를 혼합하여 100 °C에서 30 분간 교반하여 셀룰로오스 용액을 제조하였으며, 셀룰로오스의 농도는 2~6 wt%로 조절하였으며, gallate는 항산화제로서 0.5 wt% 첨가하여 방사용액을 제조하였다.

### 2.2 전기방사

방사용액을 히팅밴드로 감겨진 syringe에 담고, syringe의 온도를 100 °C로 유지하였다. 가열된 syringe의 입

구에 공기압력조절기를 설치하고, 압축공기를 이용하여 방사용액의 토출량을 제어하였다. 사용한 power supply는 최대 60 kV의 고전압을 발생할 수 있는 MATSUSADA Precision Inc.의 AU-50R2-L 모델을 사용하였다. Power supply의 방전용 (+) 전극을 직경이 0.21 mm (27 GA)인 모세관 팁(capillary tip)에 연결하고, collector는 접지하여 (-) 전극으로 하였다. 전기방사에 적용한 전압은 15~25 kV 범위에서 설정하였으며, 노즐과 컬렉트 사이의 거리는 15 cm, syringe에 가한 공기압력은 30~90 kPa 범위에서 설정하여 실험하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 전기방사장치의 도식도를 보여주는 것이다.

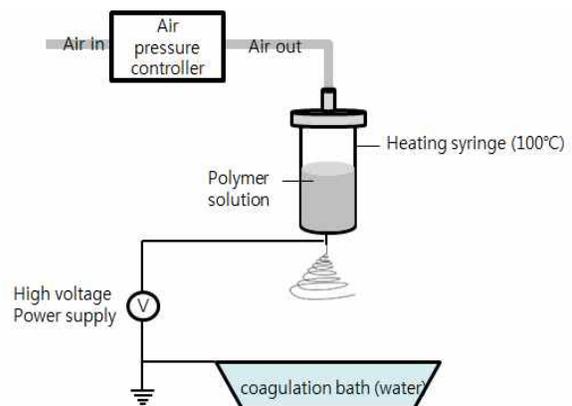


Fig. 1. Set-up for electrospinning of cellulose/NMMO.

### 2.3 분석

전기방사를 통해 제조된 셀룰로오스 웹의 표면과 모폴로지(morphology)는 주사전자현미경(JEOLJSM-6360)을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 셀룰로오스 농도의 영향

Fig. 2는 셀룰로오스 용액을 알루미늄 호일 위에 전기방사 한 후의 SEM 사진을 보여주는 것으로서 섬유가 전혀 형성되어 있지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 용매로 사용한 NMMO의 vapor pressure가 높기 때문이다. 전기방사하는 동안에 NMMO가 휘발이 되지 않아, 컬렉트에 모인 셀룰로오스는 NMMO에 용해된 그대로의 모폴로지를 형성하기 때문이다.

Fig. 3은 셀룰로오스의 농도를 2~6 wt% 범위에서 변화시키면서 물위로 전기 방사한 셀룰로오스의 SEM 사진을 보여주는 것이다. 이 때 전기방사에 적용한 전압은 15 kV, 노즐과 컬렉트 사이의 거리는 15 cm, syringe에 가한 공기압력은 30 kPa로 하였으며, collector로 사용한 물의 온도는 20 °C로 유지하여 실험하였다. 그림에서 보는 바와 같이 낮은 농도 (2 wt%)에

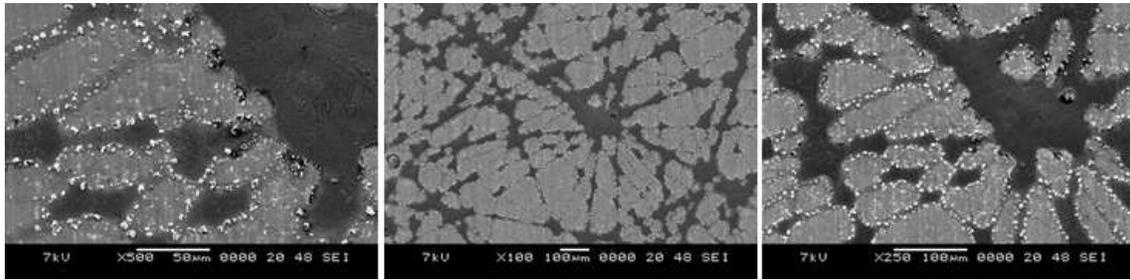


Fig. 2. SEM images of electrospun cellulose collected on Al foil collector.

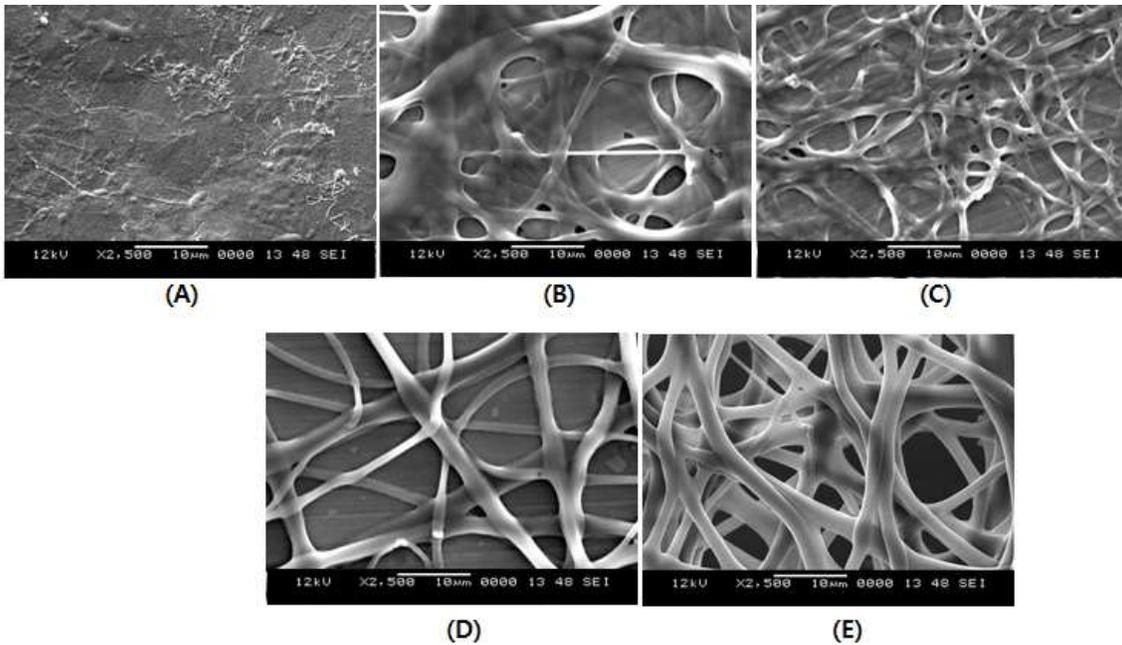


Fig. 3. SEM images of electrospun cellulose over 20 °C water in coagulation bath : (A) 2 wt%, (B) 3 wt%, (C) 4 wt%, (D) 5 wt%, (E) 6 wt%.

서는 셀룰로오스가 필름형상으로 만들어지는 반면에 농도가 6 wt%까지 증가함에 따라 점차 섬유형상으로 만들어지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 용매로 사용된 NMMO monohydrate의 낮은 휘발성 때문인데, 즉 cellulose/NMMO monohydrate 용액을 전기방사하게 되면 용매인 NMMO monohydrate가 증발되지 않고 cellulose와 함께 collector인 물위에 모여 진다. 이때 용매는 물로 확산되어나가면서 cellulose는 고화된다. 낮은 농도에서는 용매의 양이 상대적으로 많기 때문에, 높은 농도의 용액에 비해서 낮은 점도로 인하여 Jet의 원래 형태가 유지되지 못하고 물위에서 퍼진 형태로 얻어지는 것으로 생각된다. 또한 응고가 되기 전에 전기방사에 의해서 지속적으로 공급되는 cellulose/NMMO monohydrate 용액도 축적되면서, 전기방사된 셀룰로오스의 고화시간이 길어지는 것도 필름과 같은 형상을 가지게 하는 하나의 원인으로 생각된다.

반면에 농도가 높은 경우에는 용매가 상대적으로 적기 때문에 낮은 농도에 비해서 비교적 빠른 시간에 용매가 빠져나가고, 높은 점도로 인하여 Jet 원형이 비교적 그대로 보존되는 것으로 생각된다.

### 3.2 응고욕 온도의 영향

Fig. 4는 컬렉터로 사용한 물의 온도를 5~50 °C 까지 변화시키면서 전기방사한 cellulose의 모폴로지를 보여주는 SEM 사진이다. 전기방사조건은 20 °C의 물 컬렉터에서 비교적 섬유형상이 얻어지는 5 wt% 용액으로 하였으며, 전압은 15 kV, 노즐과 컬렉터 사이의 거리는 15 cm, syringe에 가한 공기압력은 30 kPa로 설정하여 전기방사 하였다. 그림에서 보는바와 같이, 물의 온도가 높을수록 셀룰로오스가 용해된 형태의 모폴로지가 얻어진다. 높은 물의 온도는 NMMO의 확산속도를 빠르게 하고, 셀룰로오스 용액의 점도를 낮추는 효과를 발휘한다.

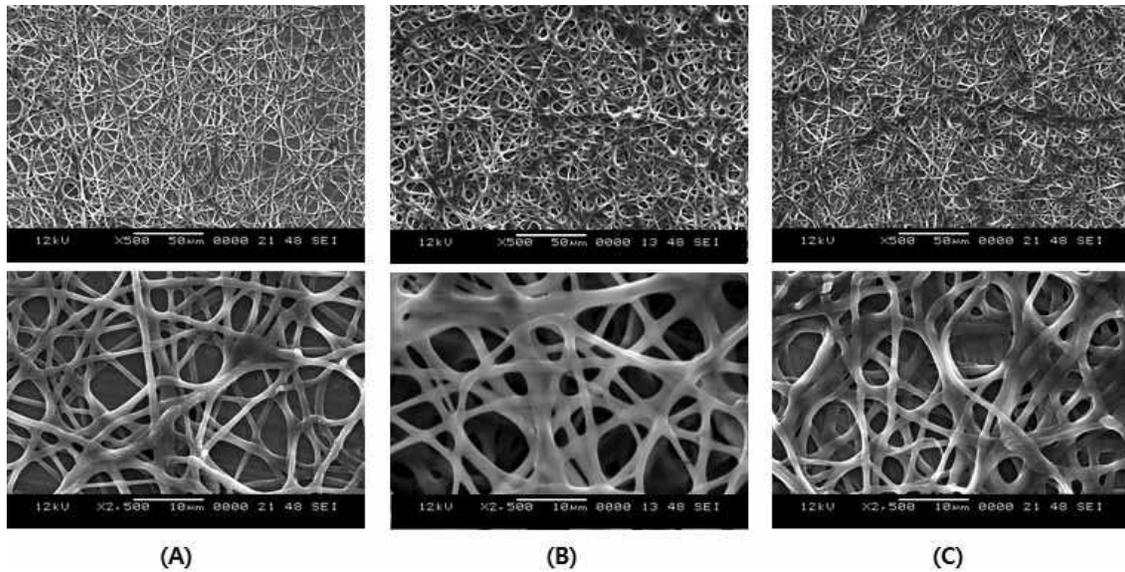


Fig. 4. SEM images of electrospun cellulose web (5 wt%) over the (A) 5 °C, (B) 20 °C, (C) 50 °C water in coagulation bath.

NMMO의 빠른 확산은 고화를 촉진시키나 낮아진 점도는 Jet의 원형을 유지하기 어렵게 만든다. Fig. 4는 컬렉터 물의 온도가 낮을수록 셀룰로오스가 섬유형상을 잘 유지되고 있는 것을 보여준다. 이는 낮은 온도에서 NMMO의 물속으로의 확산속도는 낮아졌지만, 낮은 온도로 인하여 셀룰로오스 용액의 점도가 증가하고 NMMO의 용해력을 떨어뜨려 Jet의 원형이 잘 유지되는 것으로 여겨진다. 본 연구에서 용매로 사용한 NMMO monohydrate는 상온에서는 고체로 존재하는 것을 고려하면 합리적인 결과로 여겨진다. 상온에서의 고상으로 존재하는 NMMO monohydrate 성질로 인하여, 전기방사시에 syringe 뿐만 아니라 노즐과 컬렉터 사이에도 적절한 온도가 유지되어야만 cellulose는 전기방사가 된다.

또한 컬렉터의 물 온도가 높은 경우에는 전기방사된 용액의 유동과 고화가 동시에 일어나면서 섬유와 필름의 중간형태의 모폴로지가 형성되는 것으로 여겨진다.

### 3.3 전기장 영향

본 연구에서는 전기장의 세기가 전기방사된 셀룰로오스의 모폴로지에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 전기장의 세기를 15에서 25 kV까지 변화하면서 전기방사를 하였다. 이때 사용한 셀룰로오스의 농도는 5 wt% 였으며, 노즐과 컬렉터 사이의 거리는 15 cm, syringe에 가한 공기압력은 30 kPa, collector 물의 온도는 20 °C로 하였다. 전기방사에서 전기장의 크기는 섬유직경에 상반되는 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 전압의 크기가 커지면 Jet의 내부로 더 많은 고분자를 공급하여 Jet의 굵기를 증가시키는 영향이 있는 것으로 알려져 있다. 식 (1)은 전기방사되는 Jet의 가속도와 전기장의 관계를 보여주는 식으로서 전기장이 가속도에 비례함을 알 수 있다<sup>18)</sup>. 전기장이 Jet의 굵기를 감소시키는 경우는, 고분자 용액에 NaCl과 같은 salt가 첨가되어서, 증가된 전압에 의해 Jet의 표면에 더 높은 전하밀도가 형성되고, 이것이 Jet 내에 더 높은 정전기적 반발력을 야기하는 경우이다. 전기장의 크기가 섬유 굵기에 미치는 영향은 전기방사하는 고분자의 기계적 및 전기적 특성에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다<sup>19)</sup>. 본 연구의 경우에는 Fig. 5를 보면 전기장이 세어질수록 셀룰로오스의 모폴로지가 용해된 섬유형태를 가지게 된다. 이러한 이유는 전기장이 셀룰로오스 Jet 굵기에 미치는 영향을 고려해보면 간접적으로 유추할 수 있다. 일반적으로 원통형 모양의 섬유내부에서 외부로의 물질의 이동시간은 식 (2)에서 보는 바와 같이 반지름의 제곱에 비례한다<sup>20)</sup>. 더 굵은 셀룰로오스 Jet의 경우 내부에 존재하는 용매가 물속으로 확산되기 위해서는 더 많은 시간이 필요하며, 즉 전기방사된 셀룰로오스가 고화되는데 더 많은 시간이 걸리게 되고 셀룰로오스 용액은 유동이 일어나게 된다. 이러한 관계로부터 유추해보면, Fig. 5에서 높은 전기장에서 용해된 섬유상의 모폴로지가 얻어지는 이유는 전기장에 의해 증가된 셀룰로오스 Jet 굵기에 기인하는 것으로 여겨진다.

$$a = E(q/m) \dots\dots\dots (1)$$

여기서,  $a$ 는 Jet의 방사 가속도,  $E$ 는 전기장의 세기,  $q$ 는 jet의 전하량,  $m$ 은 jet의 질량

$$t \approx \frac{r^2}{2D} \dots\dots\dots (2)$$

여기서,  $t$ 는 확산시간,  $r$ 은 섬유 반지름,  $D$ 는 확산계수

### 3.4 토출량(feeding rate)의 영향

본 연구에서는 feeding rate에 따른 셀룰로오스의 모폴로지를 관찰하였다. Feeding rate는 syringe에 연결된 공기압으로 조절되며 30에서 90 kPa 범위에서 전기방사를 하였다. 전기방사는 5 wt%의 셀룰로오스 용액으로 하였으며, 컬렉터의 물의 온도는 20 °C, 전압은 15 kV, 노즐과 컬렉트 사이의 거리는 15 cm로 설정하여 실험하였다. Fig. 6은 feeding rate에 따른

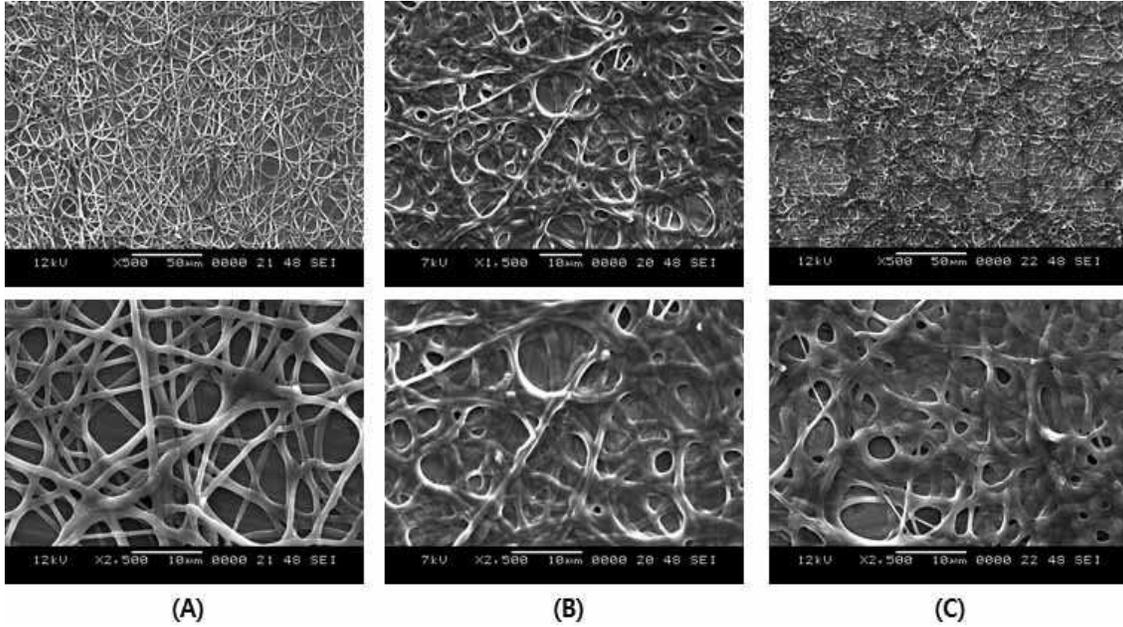


Fig. 5. SEM images of electrospun cellulose web (5 wt%) at (A) 15 kV, (B) 20 kV, (C) 25 kV electrospun directly onto the water.

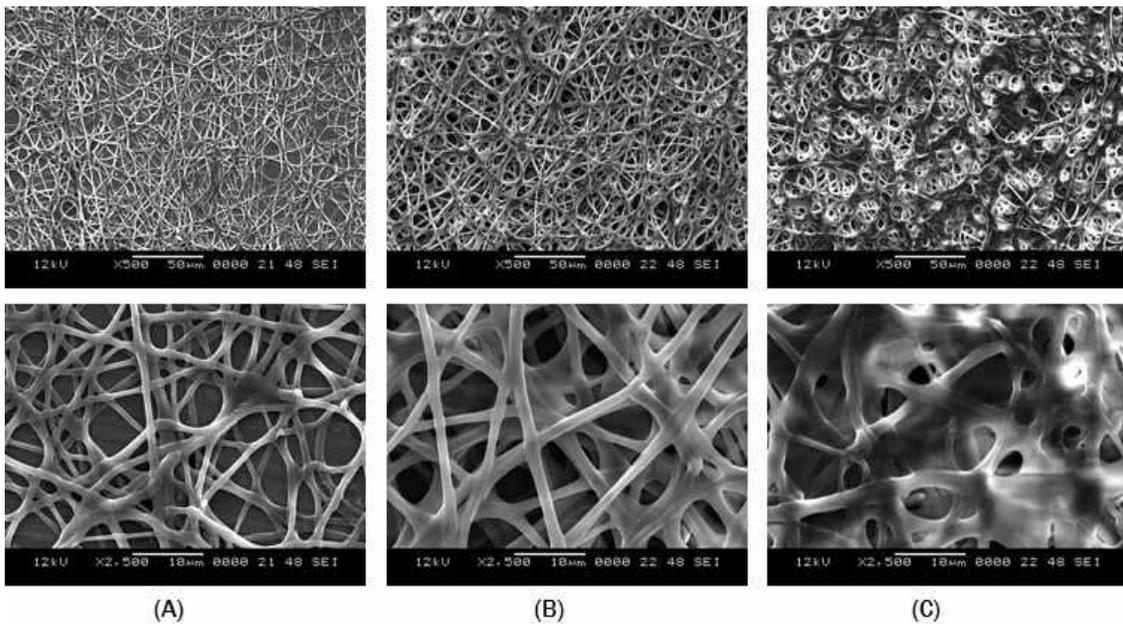


Fig. 6. SEM images of electrospun cellulose web (5 wt%) at the feeding pressures (A) 30 kPa, (B) 60 kPa, (C) 90 kPa over the water.

전기방사된 셀룰로오스의 모폴로지를 보여주는 것으로서, feeding rate가 높을 때 용해된 형태의 섬유상을 얻었다. 이는 feeding rate가 높을 때 노즐을 통해서 토출되는 고분자의 양이 많아져서 섬유 굵기가 커지는 것과 관계있다. 앞에서 언급한 바와 같이, 섬유내부에서 외부로의 물질의 확산시간은 반지름의 제곱에 비례하며, 이는 굵게 방사된 셀룰로오스 섬유는 NMMO가 물속으로 확산되는데 더 많은 시간이 걸림을 의미한다. 따라서 굵은 섬유일수록 고화가 되는 시간이 길어지고, 이로 인하여 용해된 형태의 섬유형상이 얻어지는 것을 의미하며, 앞의 전기장의 세기가 셀룰로오스 모폴로지에 미치는 영향과도 일관성 있는 현상이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 셀룰로오스를 NMMO monohydrate로 용해하여 물을 컬렉트(collector)로 사용하여 전기방사 하였다. NMMO monohydrate로 용해된 셀룰로오스 용액은 점도가 높을 뿐만 아니라 용매의 휘발성이 낮아 전기방사가 쉽지 않다. 따라서 본 연구에서는 전기방사조건 중, 물의 온도, 셀룰로오스 용액의 농도, 전기장의 세기 및 feeding rate에 따른 전기방사된 셀룰로오스의 모폴로지 변화를 관찰하였다. 전기방사 후 셀룰로오스 내에 용매가 많이 남아 있는 경우에는 용해된 섬유형상의 모폴로지가 얻어졌다. 이러한 형상은 낮은 셀룰로오스 농도와 굵은 섬유가 얻어지는 조건에서 주로 나타났다. 이와 함께 높은 물의 온도는 용매의 확산을 촉진시키고 셀룰로오스의 점도를 낮추게 된다. 용매의 확산은 고화를 촉진시키나 낮은 점도는 셀룰로오스의 유동의 원인이 된다. 즉, 물 온도가 높은 경우에는 전기방사된 용액의 유동과 고화가 동시에 일어나면서 섬유와 필름의 중간형태의 모폴로지가 형성되게 한다. 따라서 섬유형상의 셀룰로오스 모폴로지를 얻기 위해서는 높은 농도의 셀룰로오스, 낮은 온도의 물, 낮은 전기장과 낮은 feeding rate가 유리함을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업 (고기능성 섬유는 쾌적섬유소재 개발, 과제번호: 10033480) 지원으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. Z. Huang, Y. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning

- and Their Applications in Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 2223-2253(2003).
2. D. H. Reneker and I. Chun, Nanometre Diameter Fibres of Polymer, Produced by Electrospinning, *Nanotechnology*, **7**, 216-223(1996).
3. S. Hong, C. Lee and J. Kim, Fabrication of Ceramic Particles Deposited Nano-web using Electrospinning Process and Its Far- infrared Ray Emission Property, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**(2), 118-122(2010).
4. J. H. Yang, N. S. Yoon, and I. Kyo, Fabrication of Waterproof and Moisture-permeable Polyurethane Nanofiber Multi-Membrane, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **23**(2), 107-117(2011).
5. J. A. Cuculo, N. Aminuddin, and M. W. Frey, "Solvent Spun Cellulose Fibers, In Structure Formation in Polymeric Fibers", D. R. Salem, Ed., Hanser Publishers, Munich, p.296, 2000.
6. M. W. Frey, Electrospinning Cellulose and Cellulose Derivatives, *Polym. Rev.*, **48**, 378-391(2008).
7. J. A. Cuculo, N. Aminuddin, and M. W. Frey, "Solvent Spun Cellulose Fibers, In Structure Formation in Polymeric Fibers", D. R. Salem, Ed., Hanser Publishers, Munich, pp.296-328, 2000.
8. Z. Huang, F. Kang, Y. Zheng, J. Yang, and K. Liang, Adsorption of Trace Polar Methy-ethylketone and Non-polar Benzene Vapors on Viscose Rayon-based Activated Carbon Fibers, *Carbon*, **40**, 1363-1367(2002).
9. M. S. Khil, H. Y. Kim, Y. S. Kang, H. J. Bang, D. R. Lee, and J. K. Doo, Preparation of Electrospun Oxidized Cellulose Mats and Their in Vitro Degradation Behavior, *Macromolecular Research*, **13**, 62-67(2005).
10. C. Kim, D. Kim, S. Kang, M. Marquez, and Y. L. Joo, Structural Studies of Electrospun Cellulose Nanofibers, *Polymer*, **47**, 5097-5107(2006).
11. P. Kulpinski, Cellulose Nanofibers Prepared by the N-methylmorpholine-N-oxide Method, *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 1855-1859(2005).
12. A. Frenot, M. W. Henriksson, and P. Walkenstrom, Electrospinning of Cellulose-based Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 1473-1482(2007).
13. C. W. Kim, M. W. Frey, M. Marquez, and Y. L. Joo, Preparation of Submicron-scale, Electrospun Cellulose Fibers Via Direct dissolution, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, **43**, 1673-1683(2005).

14. G. Viswanathan, S. Murugesan, V. Pushparaj, O. Nalamasu, P. M. Ajayan, and R. J. Linhardt, Preparation of Biopolymer Fibers by Electrospinning From Room Temperature Ionic Liquids, *Biomacromolecules*, **7**, 415-418(2006).
15. M. W. Frey, Y. L. Joo, and C. Kim, New Solvents for Cellulose Electrospinning and Preliminary Electrospinning Results, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **226**, U404-U404(2003).
16. M. W. Frey and H. Song, Cellulose Fibers formed by Electrospinning from Solution, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **225**, U288-U288(2003).
17. S. Quan, Cellulose Nanofibers via Electrospinning, M.S. Thesis, Inha University, 2006.
18. J. M. Deitzel, C. Krauthauser, D. Harris P. C., and J. Kleinmeyer, in *Polymeric Nanofibers*, ACS Symposium Series, Edited by D. H. Reneker and H. Fong, American Chemical Society, Washington, DC, Vol. 918, 2006.
19. X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, and B. Chu, Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes, *Polymer*, **43**, 4403-4412(2002).
20. W. E. Morton, "Physical Properties of Textile Fibres, 4<sup>th</sup> Ed.", The Textile Institute, 2008.