공축 전기방사를 이용한 Core-Sheath형 복합나노섬유의 제조

강민정 · 이승신[†]

연세대학교 의류환경학과

Fabrication of Core-Sheath Nanocomposite Fibers by Co-axial Electrospinning

Minjung Kang · Seungsin Lee[†]

Dept. of Clothing & Textiles, Yonsei University

접수일(2012년 12월 28일), 수정일(2013년 2월 3일), 게재확정일(2013년 2월 20일)

Abstract

This study investigates the fabrication of core-sheath nanocomposite fibers by locating germanium (Ge) and silicon dioxide (SiO₂) nanoparticles selectively in the sheath layer by co-axial electrospinning. Co-axially spun fibers were prepared by electrospinning a pure PVA solution and Ge/SiO₂/PVA solution as the core and sheath layer, respectively. Core-sheath nanocomposite fibers were electrospun under a variety of conditions that include various feed rates for the core and sheath solutions, voltages, and concentric needle diameters, in order to find an optimum spinning condition. Ge/SiO₂ nanocomposite fibers were also prepared by uni-axial electrospinning to compare fiber morphology and nanoparticle distribution with core-sheath nanofibers. Using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and energy dispersive X-ray analysis, it was demonstrated that the co-axial approach resulted in the presence of nanoparticles near the surface region of the fibers compared to the overall distribution obtained for uni-axial fibers. The co-axially electrospun Ge/SiO₂/PVA nanofiber webs have possible uses in high efficiency functional textiles in which the nanoparticles located in the sheath region provide enhanced functionality.

Key words: Core-sheath nanofiber, Co-axial electrospinning, Germanium, Silicon dioxide, Nanoparticle; 이중구조 나노섬유, 공축 전기방사, 게르마늄, 산화규소, 나노입자

I. 서 론

나노섬유는 일반적으로 1 μ m 이하의 직경을 갖는 섬유를 의미하며, 용융방사(melt blown spinning), 복합방사(conjugate spinning), 전기방사(electrospinning) 등의 방법으로 제조된다(Khil et al., 2007). 이러한 방법 중에서 전기방사법은 고분자 용액에 고전압을 가하여 수십에서 수백 나노미터 직경의 섬유를 얻을 수 있는 방법

으로, 장치가 간편하고 다양한 고분자에 적용이 쉬워 가장 용이하게 나노섬유를 형성할 수 있다. 현재 전기방사를 이용한 나노섬유 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 그 결과로 필터, 센서, 생체조직 배양을 위한 지지체(scaffold)를 비롯하여 고기능성 의류 소재에 이르기까지 다양한 분야에서 활용되고 있다(Bedford & Steckl, 2010; Greiner & Wendorff, 2007; Huang et al., 2003).

전기방사를 통해 얻어진 나노섬유 웹은 가늘고 유연하며 초박막, 초경량으로 미세한 공극구조의 특성을 지닌다. 특히, 기존 섬유에 비해 부피 대비 표면적이 매우 넓기 때문에 기능성 입자를 첨가하여 전기방사할 경우, 그 기능성을 더욱 극대화시킬 수 있으므로 전도성 소재,

[†]Corresponding author

E-mail: SL158@yonsei.ac.kr

본 논문은 석사학위 논문의 일부임.

본 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0013511).

고효율 센서, 경량의 고성능 의류 소재 등에 이용이 가능하여 다양한 입자를 첨가한 복합나노섬유의 제조가 이루어지고 있다. Lee and Lee(2010)의 연구에서는 전기방사를 이용하여 Poly(vinyl alcohol)(PVA)에 TiO_2 나노입자를 봉입한 복합나노섬유를 제조하여 자외선 차단성능을 측정하였는데 그 결과, 3.0g/m^2 의 웹 밀도를 갖는, 매우 얇고 가벼운 복합나노섬유 웹이 ultraviolet protection factor(UPF) 50+의 우수한 자외선 차단성능을 가지는 것으로 나타났다. Kim et al.(2009)의 연구에서는 은 나노입자를 첨가한 Poly(methyl methacrylate)(PMMA) 나노섬유 웹을 제조하여 항균성능을 시험한 결과, 그람양성균과 그람음성균에 대해 높은 항균성이 발휘되었다.

전기방사법을 이용한 core-sheath형 섬유의 제조는 Loscertales가 최초로 이중구조 노즐에 대한 연구를 발표하면서 주목받기 시작하였다(Loscertales et al., 2002). 이후 core-sheath형 이중구조 나노섬유의 제조에 대한 많은 연구가 진행되었으며, 다양한 연구결과가 보고되고 있다(Han et al., 2006; Li & Xia, 2004; Moghe & Gupta, 2008; Pakravan et al., 2012; Yu et al., 2004). 공축 전기방사(coaxial electrospinning)는 두 가지의 고분자 용액을 분리되어 있는 내부 노즐과 외부 노즐에 독립적으로 주입하여 전기방사하는 것으로, 두 용액이 서로 섞이지 않으면서 방사 및 연신되어 core-sheath형 나노섬유를 형성한다. 이중노즐을 사용하면 서로 다른 고분자를 적용하여 이중구조 나노섬유를 제조할 수 있으며, 기능성 나노입자를 섬유 내에 선택적으로 분포시킬 수 있어 효율성이 개선된 나노섬유를 제작할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 나노섬유는 다양한 구조 및 특성을 지니며 약물 전달, 생화학 센서, 생체조직공학 등에 응용될 수 있다(Garg & Bowlin, 2011; Kim, 2010; Lu et al., 2009; Moghe & Gupta, 2008).

Bedford and Steckl(2010)은 core 층으로 cellulose acetate(CA)를 사용하고 sheath 층에는 TiO_2 나노입자를 첨가한 CA를 사용하여 core-sheath형 이중구조 섬유를 제작하였다. TiO_2 나노입자가 sheath 층에만 선택적으로 분포된 이중구조 섬유는 나노입자가 섬유 내에 고루 분포된 단일 섬유에 비해 광촉매 작용과 자정 능력이 뛰어나다고 보고하였다. Woo et al.(2012)의 연구에서는 polyacrylonitrile(PAN)을 core에 사용하고, sheath는 TiO_2 나노입자를 첨가한 PAN을 사용하여 core-sheath형 섬유를 제조하였으며, TiO_2 입자들의 위치가 광촉매 해독 작용에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 그 결과 섬유 표면 영역의 TiO_2 입자 밀도가 높을수록 카바메이트

(carbamate)계 살충제 농약인 aldicarb에 대한 광촉매 초기 분해율이 높은 것으로 나타났다. 이러한 선행연구들은 기능성 나노입자들이 섬유의 중심에 분포할 경우 외부 물질과의 반응에 한계가 있으며, 나노입자를 섬유 표면 가까이에 선택적으로 위치시켜 기능성의 효율이 개선된 나노섬유를 제조할 수 있음을 보여주었다. 즉, 공축 전기방사를 이용하여 나노섬유의 sheath 또는 표면 영역에 기능성 입자들을 배치한 고효율의 기능성 섬유 제작이 가능함을 시사한다.

원적외선은 $5.6\sim 1000\mu\text{m}$ 파장의 전자파로, 인체에 원적외선이 흡수되면 몸 안의 원자와 분자가 서로 진동하여 열반응을 일으키는 공명·공진 운동이 나타나며 이는 체내의 세포를 활성화시키고 신진대사를 촉진한다. 원적외선을 방출하는 대표적인 물질로는 게르마늄, 산화규소, 지르코늄 등이 있으며, 이들 물질을 함유하면 항균성, 음이온 방출성, 인체의 혈액순환 촉진 등의 특성을 보인다(Dyer, 2011; Kim & Kim, 2010).

게르마늄(Germanium, Ge)은 회백색 광물로 금속과 비금속의 중간적 성질인 반도체의 성질을 띠고 있으며 원적외선 영역에서 높은 방사특성을 가진다(Ko, 2001; Lee & Lee, 2006). 특히 유기 게르마늄은 생체 내에서 활성 작용이 강하여 세포활동을 활성화시키고 혈액순환 촉진, 면역강화 작용, 항염증 작용 등의 효과가 있어 생활용품, 섬유 제품, 의료기기 등에 다양하게 활용되고 있다(Hwang, 2008; Ko, 2001).

산화규소(Silicon dioxide, SiO_2)는 산소와 규소의 화합물로 각종 규산염 광물 속에 포함되어 있으며 원적외선을 방출하는 맥반석, 황토의 주된 구성성분으로 알려져 있다(Ahn, 2012; Kim & Kim, 2010). 산화규소는 값이 저렴하고 적은 양으로도 많은 양의 원적외선을 방출하여 원적외선 관련 응용분야에서 많이 사용되고 있다(Lee & Lee, 2006). 산화규소가 주된 성분인 세라믹은 원적외선 영역에서 고방출율을 나타내고 항균효과가 우수하여 건축용 온돌마루, 침구류, 의료 제품 등에 적용되고 있다(Lim, 1998).

Chung(2011)의 연구에서는 단일축 전기방사(uni-axial electrospinning) 공정을 통해 Poly(vinyl alcohol)(PVA)에 Ge과 SiO_2 나노입자를 첨가하여 단일구조의 나노복합체 섬유를 제조하였다. Ge과 SiO_2 가 봉입된 나노섬유 웹은 시판 원적외선 방사 기능성 의류 제품에 필적할만한 원적외선 방사성능을 나타내었고, 보다 고효율의 기능성 나노섬유 제작방법으로 공축 전기방사를 이용한 core-sheath형 나노섬유 제작을 제안하였다.

이에, 본 연구에서는 공축 전기방사를 이용하여 원적 외선 방사능을 지닌 Ge과 SiO₂ 나노입자를 섬유 sheath 영역에 선택적으로 분포시킨 core-sheath형 나노 섬유를 제조하고 그 구조적 특성을 살펴봄으로써, 고효율의 건강 기능성 소재 개발 기술을 모색하고자 한다. 본 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다. 첫째, Ge과 SiO₂ 나노입자를 sheath 영역에 선택적으로 분포시킨 core-sheath형 나노섬유를 제조하기 위한 최적의 공축 전기방사 공정조건을 찾는다. 둘째, 수용성 PVA 섬유의 수분에 대한 안정성을 높이기 위하여 Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유에 열처리를 실시함으로써 이중구조 나노섬유의 열처리 조건을 규명한다. 셋째, Ge/SiO₂ 입자가 섬유의 sheath 영역에만 분산된 이중구조 나노섬유의 구조 및 나노입자의 분포를, Ge/SiO₂ 입자가 균일하게 분산된 단일구조 나노섬유와 비교 분석한다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

전기방사를 위한 고분자로 Poly(vinyl alcohol)(PVA) (> 99% hydrolyzed, Mw = 89,000–98,000, Sigma Aldrich Co., USA)을 사용하였으며, 용매로 증류수를 사용하였다. 게르마늄(Germanium, Ge)은 Nanopoly Co.(Korea)에서 제조한 Ge 콜로이드 수용액(0.5wt%, Ge 입자 직경: 10–30nm)을 사용하였고, 산화규소(Silicon dioxide, SiO₂) 또한 Nanopoly Co.(Korea)에서 제조한 SiO₂ 콜로이드 수용액(pH 3–4, 20wt%, SiO₂ 입자 직경: 10–30nm)를 사용하였다.

단면 시료 제작에 필요한 에폭시 레진은 DMP-30 (> 85% Tris-2,4,6-dimethylaminomethyl, TED PELLA Inc., USA), Eponate 12 Resin(100% Glycerol polyglycidyl ether, TED PELLA Inc., USA), DDSA(> 95% Dodecenyl succinic anhydride, TED PELLA Inc., USA)을 질량비 1:8:12로 혼합하여 사용하였다.

2. Ge/SiO₂/PVA 단일구조 복합나노섬유의 제조

1) 단일축 전기방사 공정(Uni-axial electrospinning)

전기방사 장치는 40cm 거리에서 왕복 운동하는 수직 전기방사기(NNC-ESP200R2, NanoNC Co., Korea)를 사용하였다. 시린지(syringe)에 고분자 용액을 넣고 방사구를 장착한 후 고전압을 가하면, 방사구 끝에 맺힌 용

액이 젯(jet)의 형태로 방출되며 콜렉터로 날아가면서 나노섬유가 형성된다. 가늘고 약한 나노섬유의 강도를 보강하기 위해 나노섬유 웹을 100% 폴리프로필렌 부직포 위에 방사하여 적층된 형태로 제조하였다. 제조된 나노섬유 웹은 진공건조기(OV-11/12, JEIO TECH, Korea)를 사용하여 50°C에서 24시간 동안 건조시켜 섬유 내 잔존 용매를 제거하였다.

2) Ge/SiO₂/PVA 단일구조 복합나노섬유의 제조 공정

Ge와 SiO₂ 나노입자가 균일하게 분산된 Ge/SiO₂/PVA 복합나노섬유를 제조하기 위해, 선행연구(Chung, 2011)에 기초하여 콜로이드 상태의 나노입자를 고분자 용액에 분산시켜 Ge/SiO₂/PVA 혼합용액을 제조하였다. 먼저 0.5wt% Ge 콜로이드와 1.0wt% SiO₂ 콜로이드를 혼합하여 80°C에서 2시간 동안 교반시킨 다음, 혼합액에 11wt%의 PVA 파우더를 넣고 80°C에서 6시간 동안 완전히 용해시켰다. Ge/SiO₂/PVA 복합나노섬유를 제조하기 위한 최적의 방사조건을 찾기 위해 니들게이지 25~27gauge(내경 0.25~0.20mm), 용액 공급 속도 0.2~1.8ml/hr, 전압 13~18kV, 방사거리 13cm의 다양한 조건으로 전기방사하였다.

3. Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 제조

1) 공축 전기방사 공정(Co-axial electrospinning)

공축 전기방사는 두 가지의 고분자 용액을 분리되어 있는 내부 노즐과 외부 노즐에 독립적으로 주입하여 전기방사하는 것으로, 공축 전기방사 장치는 <Fig. 1>과 같이 고전압 발생장치, 두 개의 시린지(syringe)와 용액 공급 펌프, 이중노즐, 콜렉터로 구성된다.

본 연구에서는 수직 전기방사기(NNC-ESP200R2, NanoNC Co., Korea)에 제2의 시린지 펌프(Model 781100, Kd Scientific, USA)와 이중노즐(dual concentric nozzle, NanoNC Co., Korea)을 장착하여 사용하였다. 두 개의 시린지에 core와 sheath 부분을 구성하는 고분자 용액을 각각 넣은 후, 외부 노즐은 sheath 용액이 담긴 시린지와 연결하고, 내부 노즐은 core 용액이 담긴 시린지와 연결하였다. Core와 sheath 용액의 공급 속도는 각각의 시린지 펌프에서 조절하였다. 고전압 발생장치를 이용하여 외부 노즐에 고전압을 가하면, 방사구 끝에 맺힌 고분자 용액이 공축 젯(co-axial jet)의 형태로 연신되어 콜렉터로 이동하며 core-sheath 형태의 이중구조 나노섬유가 콜렉터에 쌓이게 된다. 공축 전기방사 공정은 고분자 용액 특

Fig. 1. Co-axial electrospinning set-up.

성, core 용액과 sheath 용액 각각의 공급속도, 이중노즐 내 core-sheath의 직경, 전압 등의 영향을 받으므로, 균일한 이중구조 나노섬유를 얻기 위해서는 이러한 변수들의 최적 조건을 찾는 것이 중요하다.

2) Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 제조 공정

Core 용액은 순수한 PVA 용액을 만들어 80°C에서 6시간 동안 교반 후 사용하였다. Sheath 용액은 Ge 0.5wt%와 SiO₂ 1wt%를 첨가한 PVA 혼합용액을 사용하였으며 그 준비과정은 2의 2)와 동일하다. Ge와 SiO₂를 함유한 이중구조 나노섬유의 최적의 방사조건을 찾기 위해 core 용액의 공급 속도 0.6~2.9ml/h, sheath 용액의 공급 속도 0.6~3.4ml/h, 전압 16~23kV, 방사거리 10~13cm의 다양한 조건으로 전기방사하였다. 이중노즐의 니들(core-sheath)은 25gauge-18gauge(내경 0.26mm-내경0.86mm), 21gauge-16gauge(내경 0.50mm-내경1.26mm)인 두 종류를 사용하였다. <Table 1>은 core-sheath형 이중구조 나노섬유 제조에 사용된 공축 전기방사 공정변수를 표로 나타낸 것이다.

4. Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 열처리

수용성 고분자인 PVA 나노섬유의 수분에 대한 안정화를 꾀하기 위해 열처리를 실시하였다. 선행연구(Chung,

2011)에 기초하여, Ge와 SiO₂를 함유한 이중구조 나노섬유를 210°C에서 30분 동안 진공상태에서 열처리하였다. 열처리 후의 수분에 대한 나노섬유의 형태 변화를 알아보기 위해, 열처리하지 않은 나노섬유 웹과 열처리한 나노섬유 웹을 18°C의 물에 1시간 동안 침지시켰다. 각각의 시료를 진공건조기에 24시간 건조한 후, 주사전자현미경(FE-SEM)(Hitachi Model S 4200, Hissei Sangyo Co. Ltd., Japan)을 통해 관찰하였다. 단, 기반직물은 폴리프로필렌의 녹는점을 감안하여 폴리에스테르 직물을 사용하였다.

5. Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 형태 및 성분 분석

이중구조 나노섬유를 Pt로 스퍼터 코팅한 후, 주사전자현미경을 이용하여 나노섬유의 형태와 표면을 관찰하였다. 또한, 에너지 분산형 X-ray 분석기(EDX)가 설치된 투과전자현미경(FE-TEM 2100F, JEOL, Japan)을 이용하여 이중구조 나노섬유의 측면 내부 및 섬유 단면의 Ge와 SiO₂ 분산도를 관찰하였고, EDX를 통하여 관찰된 입자의 성분을 분석하였다.

섬유 단면의 형태 및 성분 분석을 위한 시료 제작과정은 다음과 같다. 이중구조 나노섬유를 카본 코팅된 200 mesh copper grid 위에 방사하여 이를 resin matrix(PEL-

Table 1. Co-axial electrospinning processing conditions

Experiment	Concentration (wt%)		Solution feed rate (ml/h)		Voltage (kV)	Distance between tip and collector (cm)	Needle gauge
	Core	Sheath	Core	Sheath			
A	PVA11%	PVA 11% /Ge 0.5% /SiO ₂ 1%	0.6	0.6 0.8 1.0 1.2	16~23	12~13	25-18 (core-sheath)
B			0.8	0.8 1.0 1.2 1.4	16~23	12~13	
C			1.0	1.0 1.2 1.4 1.6	23	12	
D			1.2	1.2 1.4 1.6 1.8	23	12	
E			1.8	2.0 2.2 2.4	20~22	13	
F			2.0	2.2 2.4 2.6	20	10~13	21-16 (core-sheath)
G			2.3	2.5 2.8	20	10~13	
H			2.6	2.8 3.1	19~20	12	
I			2.9	3.1 3.4	19~20	12	
J			1.8	2.0 2.2 2.4	19~23	12~13	
K	PVA 13%	PVA 13% /Ge 0.5% /SiO ₂ 1%	2.0	2.2 2.4 2.6	20~23	13	
L			2.2	2.2 2.4 2.6	20~23	13	

CO 21-Cavity Embedding Mold, TED PELLA Inc., USA)

의 중앙에 고정시킨 후, 에폭시 레진(epoxy resin)을 부어 몰딩(molding)하였다. 몰딩한 resin matrix를 60°C에서 12시간 건조시킨 다음, 시료를 초박절편기(PT-PC Power Tome Ultramicrotomes, RMC Inc., USA)를 이용하여 60~80nm 두께로 커팅하였다. 이를 카본 코팅된 200 mesh copper grid 위에 올려 투과전자현미경(TEM)으로 섬유 단면을 관찰하였고, 단면 내부의 영역별 성분을 EDX를 이용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Ge/SiO₂/PVA 단일구조 복합나노섬유의 최적 공정조건

이중구조 나노섬유를 제조하기에 앞서, PVA 11wt% 수용액에 콜로이드 형태의 Ge 0.5wt%와 SiO₂ 1wt%를 첨가한 후 전기방사하여 단일구조의 섬유를 제조하였다. Ge/SiO₂/PVA 단일구조 복합나노섬유의 최적의 방

사조건을 찾기 위해 니들게이지 25~27gauge(내경 0.25~0.20mm), 용액 공급 속도 0.2~1.8ml/hr, 전압 13~18kV, 방사거리 13cm의 다양한 범위에서 전기방사하였다. <Fig. 2>는 다양한 조건으로 방사된 Ge/SiO₂/PVA 단일 구조 복합나노섬유의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. <Fig. 2(a)>는 니들게이지 25gauge, 용액 공급 속도 0.6ml/hr, 전압 14kV, 방사거리 13cm로 전기방사한 것으로, 섬유의 직경이 균일하지 않고 일부 섬유에 비드(bead)가 형성되었다. <Fig. 2(b)>는 이러한 현상을 방지하기 위해 니들게이지를 27gauge로 높여서 방사한 사진으로, 가늘고 균일한 나노섬유를 얻을 수 있었으나 일부에서 비드가 관찰되었다(사진 내 점선). <Fig. 2(c)>는 니들게이지 25gauge, 용액 공급 속도 1.4ml/hr, 전압 15~18kV, 방사거리 13cm의 방사조건으로 전기방사한 것으로 비드 없이 100~200nm 직경을 가진, 균일한 나노섬유가 만들어졌다. 따라서 Ge/SiO₂/PVA 단일구조 복합나노섬유 제조를 위한 최적의 전기방사 조건은 니들게이지 25gauge, 용액 공급 속도 1.4ml/hr, 전압 15~18kV, 방사거리 13cm로 나타났다.

2. Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 최적 공정 조건

섬유의 sheath 영역에 Ge과 SiO₂ 입자를 봉입한 이중 구조 나노섬유를 제조하기 위하여, core 용액으로 PVA 11~13wt% 수용액을 사용하였고, sheath 용액으로 PVA 11~13wt%에 Ge 0.5wt%와 SiO₂ 1wt%를 첨가한 용액을

Fig. 2. SEM images of uni-axially electrospun Ge 0.5%/SiO₂ 1%/PVA 11% nanofiber webs: (a) 25gauge, 0.6ml/h, 14kV, 13cm, (b) 27gauge, 0.6ml/h, 14kV, 13cm, (c) 25gauge, 1.4ml/h, 15-18kV, 13cm.

사용하여 공축 전기방사를 실시하였다. <Fig. 3>은 다양한 조건으로 방사된 이중구조 나노섬유 웹을 주사전자현미경으로 관찰한 모습이다.

<Fig. 3(a)>의 니들게이지는 21gauge-16gauge(core-sheath)를 사용하였고 용액 농도는 core 부분에 PVA 13wt%, sheath 부분에 Ge 0.5wt%/SiO₂ 1wt%/PVA 13wt%를 사용하였다. 용액 공급 속도는 2.0ml/hr-2.4ml/hr(core-sheath) 이고, 전압 20kV, 방사거리 13cm의 조건에서 전기방사한 것으로, 직경 100~450nm 범위의 다양한 직경의 나노섬유가 혼재하였다. <Fig. 3(b)>는 <Fig. 3(a)>의 조건 중 용액 토출량에 변화를 주어 용액 공급 속도 1.8ml/hr-2.0ml/hr(core-sheath)로 전기방사한 것으로, 100~450nm 직경의 섬유가 만들어져 역시 섬유의 직경이 균일하지 않았다. <Fig. 3(a)>-<Fig. 3(b)>보다 가늘고 균일한 섬유를 제작하기 위해 니들게이지, 용액 농도, 용액 공급 속도에 변화를 주어 전기방사하였다. <Fig. 3(c)>는 니들게이지로 25gauge-18gauge(core-sheath)를 사용하였고 용액 농도는 core 부분에 PVA 11 wt%, sheath 부분에 Ge 0.5wt%/SiO₂ 1wt%/PVA 11wt%를 사용하였다. 용액 공급 속도 0.6ml/hr-1.0ml/hr(core-sheath), 전압 20kV, 방사

Fig. 3. SEM images of co-axially electrospun Ge/SiO₂/PVA nanofiber web at different processing conditions: (a) Core: PVA 13%, 2.0ml/hr; Sheath: Ge 0.5%/SiO₂ 1%/PVA 13%, 2.4ml/hr; 20kV, 13cm, Needle gauge (core-sheath): 21-16, (b) Core: PVA 13%, 1.8ml/hr; Sheath: Ge 0.5%/SiO₂ 1%/PVA 13%, 2.0ml/hr; 20kV, 12cm, Needle gauge (core-sheath): 21-16, (c) Core: PVA 11%, 0.6ml/hr; Sheath: Ge 0.5%/SiO₂ 1%/PVA 11%, 1.0ml/hr; 20kV, 12cm, Needle gauge (core-sheath): 25-18, (d) Core: PVA 11%, 1.2ml/hr; Sheath: Ge 0.5%/SiO₂ 1%/PVA 11%, 1.4ml/hr; 20kV, 12cm, Needle gauge (core-sheath): 25-18.

거리 12cm의 조건에서 전기방사한 결과, 보다 가는 섬유가 형성되었으나 구슬 모양의 비드(bead)와 비드의 형상이 한쪽 방향으로 길게 늘어진 타원형의 스핀들(spindle)이 관찰되었다. <Fig. 3(d)>는 <Fig. 3(c)>의 조건 중에서 용액 공급 속도를 1.2ml/hr-1.4ml/hr(core-sheath)로 높여 전기방사한 것으로 스핀들이 없고 섬유의 직경이 약 100~150nm로 가늘고 균일한 나노섬유가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 Ge/SiO₂를 sheath층에 함유한 core-sheath형 이중구조 나노섬유의 최적 공정조건은 니들게이지가 25gauge-18gauge(core-sheath)이고 용액 농도로 core에 PVA 11wt%, sheath에 Ge 0.5wt%/SiO₂ 1wt%/PVA 11wt%를 사용하며, 용액 공급 속도가 1.2ml/hr-1.4ml/hr(core-sheath), 전압 20kV, 방사거리 12cm인 것으로 나타났다.

Pakravan et al.(2012)은 polyethylene oxide(PEO)(core)/chitosan(shell) 이중구조 나노섬유를 제조하여 core 용액의 농도에 따른 섬유 직경의 변화를 살펴보았다. Core 용액인 PEO 용액의 농도가 3wt%에서 4wt%로 증가함에 따라 섬유의 평균 직경이 103nm에서 190nm로 증가하였다. Kriel et al.(2012)의 연구에서는 Poly(L-lactic acid)(PLLA)와 Poly(D, L-lactic acid)(PDLLA)를 각각 core와 sheath로 가지는 이중구조 나노섬유를 제조하고, core/sheath 용액의 공급 속도가 섬유의 직경에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. Sheath 용액의 공급 속도가 일정할 때, core 용액의 공급 속도가 0.1ml/hr에서 0.3ml/hr로 증가함에 따라 형성된 섬유의 core 직경이 증가하였는데 섬유 전체의 직경 변화는 일정한 경향을 보이지 않았다. 본 연구와 선행연구 결과들을 통해, 공축 전기방사에서 core/sheath 용액의 농도와 공급 속도가 섬유의 직경 및 형태에 직접적인 영향을 미침을 확인하였다.

3. Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 열처리에 따른 안정화

PVA는 수용성 고분자이기 때문에, 전기방사된 PVA 나노섬유 웹은 습윤환경에 노출되면 그 형태가 변형되기 쉽다. 그러므로 PVA 나노섬유 웹을 의류 소재로 활용하기 위해서는 섬유의 형태를 안정화시키는 작업이 필수적이다. 본 연구에서는, 인체와 환경에 무해한 열처리 방법을 통하여 Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 안정화 가능성을 살펴보았다.

<Fig. 4>는 열처리하지 않은 이중구조 나노섬유 웹과

열처리한 이중구조 나노섬유 웹을 각각 물에 침전시킨 후의 나노섬유 웹 형태를 보여준다. <Fig. 4(a)>는 열처리를 하지 않은 이중구조 나노섬유 웹을 18°C의 물에 1시간 동안 침지 후 건조시킨 다음 그 형태를 관찰한 결과로, 섬유가 물에 녹아서 섬유 형태를 알아볼 수 없을 정도로 변형되었음을 알 수 있다. <Fig. 4(b)>는 나노섬유 웹을 진공상태로 210°C에서 30분 동안 열처리 후 물에 침전시킨 이후의 나노섬유 웹의 형태로, 섬유의 구조가 변형되지 않고 유지되었다.

여러 선행연구들에서 PVA 섬유의 수용성을 열처리를 통해 변화시켰다. Jang et al.(2010)은 PVA 섬유의 열처리에 따른 화학조성 및 함량 변화를 살펴보았다. PVA 섬유에 열처리를 하면, 수분과 친화력이 있는 수산기(-OH기)가 일부 제거되어 PVA 고유의 친수성을 약화시키며, OH기의 감소는 C-O 결합 감소와 C-C 결합(교차결합) 증가의 구조적인 변화를 일으킴을 확인하였다. Park et al.(2009)은 PVA 섬유의 열적 특성을 조사하였는데, PVA의 열처리 온도가 증가할수록 결정화도가 증가하며 결과적으로 내열수성을 향상시키는 것으로 나타났다. 190°C 이하에서 열처리하여 물에 침전시킨 PVA 시료들은 물에 녹았으나, 열처리 온도를 높여 230°C에서 열처리한 시료는 물에 침전시킨 후에도 섬유 형태가 유지되었다. 210°C에서 열처리하여 물에 침전시킨 시료의 경우, 녹지는 않았으나 팽윤되었다. Chung(2011)의 연구에서는 Ge/SiO₂/PVA 복합나노섬유 웹을 155~210°C, 10분~1시간의 다양한 조건에서 열처리하고 18°C의 물에 1시간 동안 침지 후 나노섬유 웹의 표면을 관찰하였다. 165°C에서 1시간 동안 열처리한 섬유는 습윤 환경에 노출되면 섬유 일부의 형태가 변형되었으나, 210°C에서 30분간 열처리한 섬유의 경우, 섬유의 형태가 유지되었다. 본 연구결과를 통해 Ge/SiO₂/PVA 이중

Fig. 4. SEM images of co-axially electrospun Ge 0.5%/SiO₂ 1%/PVA 11% nanofiber webs after immersed in water at 18°C for 1 h: (a) co-axially electrospun Ge/SiO₂/PVA nanofiber web without heat treatment, (b) co-axially electrospun Ge/SiO₂/PVA nanofiber web after heat treatment at 210°C for 30 min.

구조 나노섬유의 경우, 210°C에서 30분간 열처리하는 것이 섬유의 형태를 안정화시키는 데에 효과가 있음을 알 수 있다.

4. Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 형태 및 나노입자의 분산

앞서 Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유를 제조하기 위한 최적의 공축 전기방사 공정조건을 확립하였다. 본 연구에서는 최적 공정조건으로 제작한 Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 측면과 단면을 투과전자현미경으로 관찰하고 에너지 분산형 X-ray 분석기(EDX)로 성분 분석을 실시하였다.

<Fig. 5>는 Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 측면 내부를 투과전자현미경으로 관찰한 이미지와 에너지 분산형 분석기(EDX)의 스펙트럼을 통해 나노섬유의 성분을 분석한 결과이다. <Fig. 5(a)>를 통해 나노섬유의 내부에 Ge과 SiO₂ 나노입자들이 분산되어 있는 모습을 관찰할 수 있다. 또한 <Fig. 5(b)>의 스펙트럼에서는 나노섬유의 내부에 게르마늄의 원소성분인 Ge과 SiO₂의 원소성분인 Si가 존재하므로, Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 표면과 내부에서 관찰된 입자가 Ge과 SiO₂임을 알 수 있다.

측면 분석에 이어, 나노섬유 내 이중구조의 형성 여부 및 섬유의 심부와 외층 각각의 구성성분을 확인하기 위하여, 섬유의 단면을 투과전자현미경으로 관찰하였고, 섬유 단면 내부의 영역별 성분을 에너지 분산형 분석기로 point 분석 및 line scan 분석하였다. Line scan 분석은 Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유 내부의 입자들의 농도가 위치에 따라 다른 경우 단위 거리당 농도 차 측, 농도 기울기를 보여주어 core/sheath 계면 영역에

서의 화학적 구성의 변화를 확인할 수 있는 분석방법이다. Point 분석을 통해서 core-sheath형 이중구조 섬유 단면의 위치별 구성성분 및 나노입자의 농도를 확인할 수 있다. 또한 섬유 내부에 Ge과 SiO₂가 균일하게 분포된 단일구조 나노섬유에 대해서도 섬유 단면을 투과전자현미경으로 관찰하고 에너지 분산형 분석기로 구성성분을 point 분석 및 line scan 분석하여, 공축 전기방사로 제조된 core-sheath형 복합나노섬유의 구조 및 나노입자의 분포와 비교하였다.

<Fig. 6>은 Ge와 SiO₂를 함유한 이중구조 나노섬유의 단면을 투과전자현미경으로 관찰하고 에너지 분산형 분석기로 섬유 단면의 위치에 따른 성분을 point 분석한 결과로, 단면 사진에 나타난 바와 같이, core와 sheath 영역 간 경계선이 관찰되어 core-sheath 형태의 이중구조가 잘 형성되어 있음을 알 수 있다. 섬유 단면의 위치별 구성성분 및 나노입자의 농도를 확인한 결과, 섬유 단면의 core 영역(point 1, 2)에서는 Ge와 SiO₂의 원소성분이 검출되지 않았고, 섬유 단면의 sheath 영역(point 3, 4, 5)에서만 SiO₂의 원소성분인 Si가 검출되었다. 이상의 결과는 공축 전기방사를 통해 sheath 영역에만 나노입자들이 분포되어 있는 core-sheath 구조의 섬유가 제조되었음을 입증한다.

<Fig. 7>은 Ge과 SiO₂를 함유한 단일구조 나노섬유의 단면을 투과전자현미경으로 관찰하고, EDX point 분석을 실시한 것이다. 섬유 단면의 core 영역(point 1, 2)과 sheath 영역(point 3, 4, 5)에서 모두 SiO₂의 원소성분인 Si가 검출되었다. 이는 단일구조 나노섬유 내에 나노입자들이 균일하게 분산되어 있음을 의미하며, 앞서 살펴본 이중구조 나노섬유의 성분 분석과 차이를 보인다. <Fig. 5(b)>의 섬유 측면 EDX 분석에서는 Ge과 Si가 모두 검출되었으나, <Fig. 6>~<Fig. 7>의 단면 성분 분석

Fig. 5. (a) TEM image of co-axially electrospun Ge/SiO₂/PVA nanofiber, (b) EDX spectrum of co-axially electrospun Ge/SiO₂/PVA nanofiber.

Fig. 6. TEM cross-section image and EDX spectrum of co-axially electrospun Ge/SiO₂/PVA nanofiber; point 1 and 2: center region (core), point 3, 4, and 5: surface region (sheath).

Fig. 7. TEM cross-section image and EDX spectrum of uni-axially electrospun Ge/SiO₂/PVA nanofiber; point 1 and 2: center region (core), point 3, 4, and 5: surface region (sheath).

에서는 SiO₂의 성분인 Si만 검출되고 Ge이 검출되지 않은 것은, 방사용액의 Ge 농도가 SiO₂ 농도보다 낮아 60~80nm 두께의 단면 시료에 포함된 Ge의 양이 EDX에서 감지할 수 있는 최저치에 미치지 못했기 때문으로 사료된다.

<Fig. 8>~<Fig. 9>는 복합나노섬유 단면에 대해 EDX를 이용하여 line scan 분석을 실시한 결과이다. Line scan 분석은 이중구조 나노섬유 내부의 입자들의 농도가 위치에 따라 다른 경우 단위 거리당 농도차 즉, 농도 기울기를 보여주어 core/sheath 계면 영역에서의 화학적 구

성의 변화를 확인할 수 있다. <Fig. 8(a)>는 Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 단면이고, <Fig. 8(b)>는 이중구조 나노섬유의 단면을 <Fig. 8(a)>의 실선을 따라 EDX line scan 분석한 결과이다. SiO₂의 성분인 Si의 signal은 단면의 가장자리 영역에서 큰 폭으로 증가하였는데, 이는 SiO₂ 나노입자가 이중구조 나노섬유의 sheath 영역에만 선택적으로 분포되어 나타난 것으로, 앞서 제시한 point 분석결과인 <Fig. 6>과도 일치한다.

<Fig. 9(a)>는 Ge/SiO₂/PVA 단일구조 나노섬유의 단면이고, <Fig. 9(b)>는 <Fig. 9(a)>의 단일구조 나노섬유

Fig. 8. (a) Cross-sectional image of co-axially electrospun Ge/SiO₂/PVA nanofiber, (b) Signal intensity profile of Si and C derived from EDX line scanning profiles along the solid line in (a).

단면의 실선 영역을 EDX line scan 분석한 결과이다. <Fig. 9(b)>에 나타난 바와 같이, SiO₂의 성분인 Si의 signal이 중심과 가장자리 영역에서 모두 고르게 나타났는데, 이는 단일구조 나노섬유 내에 SiO₂ 나노입자가 균일하게 분포되어 있음을 의미한다. <Fig. 8>-<Fig. 9>에서 살펴본, 섬유 단면 내 위치에 따른 성분 분석 결과는, 공축 전기방사를 통해 sheath 영역에만 선택적으로 나노입자들을 분포시킨 core-sheath형 이중구조 섬유가 성공적으로 형성되었음을 보여준다.

IV. 결 론

본 연구는 원적외선 방사성능을 가진 Ge과 SiO₂ 나노입자를 PVA 섬유의 sheath 영역에 선택적으로 분포시킨 core-sheath형 이중구조 나노섬유를 제조하고 그 구조적 특성을 살펴봄으로써 고효율의 건강 기능성 소재 개발 기술을 모색하고자 하였다. 이를 위해 Ge과 SiO₂ 나노입자를 섬유의 sheath 영역에 분포시킨 core-sheath형 나노섬유를 제조하기 위한 최적의 공축 전기방사 공정 조건을 확립하고, 수용성 PVA 섬유의 수분에 대한 안정화를 피하기 위해 열처리 조건을 규명하였다. 또한, 섬유 단면의 영역별 성분 분석을 통해 core-sheath형 복합나노섬유의 구조 및 섬유 내 나노입자의 분포를 확인하였다.

1. Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유의 최적 공정 조건은 니들게이지가 25gauge-18gauge(core-sheath)이고

Fig. 9. (a) Cross-sectional image of uni-axially electrospun Ge/SiO₂/PVA nanofiber, (b) Signal intensity profile of Si and C derived from EDX line scanning profiles along the solid line in (a).

용액 농도로 core에 PVA 11wt%, sheath에 Ge 0.5wt%/SiO₂ 1wt%/PVA 11wt%를 사용하며, 용액 공급 속도는 1.2ml/hr-1.4ml/hr(core-sheath), 전압 20kV, 방사거리 12cm 인 것으로 나타났다.

2. 수용성인 PVA 나노섬유의 수분에 대한 안정성을 높이기 위하여 Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유 웹에 대해 진공상태로 210°C에서 30분간 열처리를 실시한 결과, 수분에 의한 형태 변화가 나타나지 않아 상기 조건에서 열처리가 Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유 웹의 안정화에 효과적인 것으로 나타났다.

3. Ge과 SiO₂ 나노입자를 함유한 이중구조 및 단일구조 나노섬유에 대해 섬유 단면의 영역별 구성성분을 확인한 결과, 단일구조 나노섬유는 섬유 단면의 전 영역에서 나노입자가 검출된 반면, 이중구조 나노섬유는 섬유의 sheath 영역에만 나노입자가 검출되었다. 이로써 공축 전기방사를 통해 sheath 영역에만 선택적으로 나노입자를 분포시킨 core-sheath형 이중구조 섬유가 성공적으로 형성되었음을 보여주었다.

본 연구에서 제조한 Ge/SiO₂/PVA 이중구조 나노섬유 웹은 매우 얇고 가벼우며 Ge과 SiO₂ 나노입자가 섬유의 sheath 영역에 선택적으로 분포하고 있다는 점에서, 고효율의 기능성 텍스타일에 활용될 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구에서 개발한 core-sheath형 나노섬유 웹에 대해 원적외선 방사성능과 제반 물성을 평가 중이며 이를 통해 새로운 건강 기능성 소재 개발 가능성을 제시할 수 있을 것으로 사료된다.

References

- Ahn, J. H. (2012). *A study on reasonable improvement of exposure limit for silicon oxide compound*. Unpublished master's thesis, Seoul National University of Science and Technology, Seoul.
- Bedford, N. M., & Steckl, A. J. (2010). Photocatalytic self cleaning textile fibers by coaxial electrospinning. *Applied Materials & Interfaces*, 2(8), 2448–2455.
- Chung, J. (2011). *Fabrication of electrospun Ge/SiO₂ nanocomposite fibers and evaluation of the far-infrared radiation properties*. Unpublished master's thesis, Yonsei University, Seoul.
- Dyer, J. (2011). Infrared functional textiles. In N. Pan & G. Sun (Eds.), *Functional textiles for improved performance, protection and health* (pp. 184–197). Philadelphia: Woodhead Publishing Limited.
- Garg, K., & Bowlin, G. L. (2011). Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics*, 5(1), 1–19.
- Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2007). Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30), 5670–5703.
- Han, X. J., Huang, Z. M., He, C. L., & Liu, L. (2006). Coaxial electrospinning of PC(shell)/PU(core) composite nanofibers for textile application. *Polymer Composites*, 27(4), 381–387.
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223–2253.
- Hwang, S. H. (2008). *Effect of organic and inorganic germanium on growth and its uptake of rice in paddy soil condition*. Unpublished master's thesis, Kyeongsang National University, Jinju.
- Jang, H. J., Kim, D. E., Yook, Y. S., Yoon, H. D., & Lee, S. G. (2010). Controlling of interfacial adhesion in the PVA/Cement Composite with heat treatment of PVA fiber. *Textile Science and Engineering*, 47(2), 110–116.
- Khil, M. S., Kim, H. Y., & Kim, I. S. (2007). Nanofiber fabrication techniques. *Fiber Technology and Industry*, 11(3), 129–138.
- Kim, C. N., Xing, Z. C., Baek, J. Y., Bae, H. S., & Kang, I. K. (2009). Preparation of antibacterial nanofibrous PMMA nonwoven fabrics. *Polymer (Korea)*, 33(5), 429–434.
- Kim, H. A., & Kim, S. J. (2010). Far-infrared emission characteristics of germanium included fabrics for emotional garment. *Korean Journal of the Science of Emotion and Sensibility*, 13(4), 687–692.
- Kim, J. H. (2010). *A study on the composite nanofibers for the applications of energy conversion systems and biomedical carriers*. Unpublished master's thesis, Konkuk University, Seoul.
- Ko, G. S. (2001). *자연건강요법* [Natural therapeutics]. Seoul: Ewhamunhwa Publishing Co.
- Kriel, H., Sanderson, R. D., & Smit, E. (2012). Coaxial electrospinning of miscible PLLA-core and PDLA-shell solutions and indirect visualisation of the core-shell fibres obtained. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 20(2), 28–33.
- Lee, H. K., & Lee, K. M. (2006). Far infrared radiation characteristics of germanium compounds. *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 17(6), 597–603.
- Lee, K., & Lee, S. (2010). Fabrication and evaluation of electrospun TiO₂ nanocomposite fibers for the development of UV-protective textile materials. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 34(11), 1767–1778.
- Li, D., & Xia, Y. (2004). Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano Letters*, 4(5), 933–938.
- Lim, T. H. (1998). A study on the characteristics of Mack ban suck powder. *Journal of College of Engineering*, 1(1), 220–226.
- Loscertales, I. G., Barrero, A., Guerrero, I., Cortijo, R., Marquez, M., & Ganan-Calvo, A. M. (2002). Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets. *Science*, 295(5560), 1695–1698.
- Lu, X., Wang, C., & Wei, Y. (2009). One-dimensional composite nanomaterials: Synthesis by electrospinning and their applications. *Small*, 5(21), 2349–2370.
- Moghe, A. K., & Gupta, B. S. (2008). Co-axial electrospinning for nanofiber structures: Preparation and applications. *Polymer Reviews*, 48(2), 353–377.
- Pakravan, M., Heuzey, M., & Aiji, A. (2012). Core-shell structured PEO-chitosan nanofibers by coaxial electrospinning. *Biomacromolecules*, 13(2), 412–421.
- Park, J., Kim, D. H., Chung, Y. S., & Kim, H. C. (2009). Thermal and mechanical properties of the PVA/collagen blend fibers. *Textile Science and Engineering*, 46(4), 193–199.
- Woo, D. J., Hansen, N. S., Joo, Y. L., & Obendorf, K. (2012). Photocatalytic self-detoxification by coaxially electrospun fiber containing titanium dioxide nanoparticles. *Textile Research Journal*, 82(18), 1920–1927.
- Yu, J. H., Fridrikh, S. V., & Rutledge G. C. (2004). Production of submicrometer diameter fibers by two fluid electrospinning. *Advanced Materials*, 16(17), 1562–1566.