

공축전기방사를 이용한 안정적인 폴리(비닐 알코올) 나노섬유 제조방법

이효정 · 서영수[†]

세종대학교 나노신소재공학과

(2016년 6월 9일 접수, 2016년 6월 30일 수정, 2016년 7월 1일 채택)

Stable Fabrication of Poly(vinyl alcohol) Nanofiber Using Coaxial Electrospinning

Hyo-Jung Lee and Young-Soo Seo[†]

Nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong Polymer Research Center, Sejong University, Seoul 05006, Korea

(Received June 6, 2016; Revised June 30, 2016; Accepted July 1, 2016)

초록: 전기방사법은 나노섬유를 제조하는 효율적이고 간편한 방법이다. 폴리(비닐 알코올)(PVA)은 화학적·열적 특성이 우수하고 인체에 무해한 수용성 고분자로서, 이를 이용한 나노섬유는 필터, 의료공학용 멤브레인, 기능성 의류 등과 같은 분야에 응용될 것으로 기대된다. 그러나 PVA 수용액의 전기방사 시 표면응고현상으로 인해 노즐이 막히거나 액적이 튀어 연속적으로 나노섬유를 제조하기 어렵다는 문제점이 있다. 본 연구에서는 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 수용액이 PVA 수용액을 감싸 표면응고를 억제하는 형태의 공축전기방사로 안정적이고 연속적인 PVA 나노섬유 제조가 가능하였다. PVA의 검화도 및 분자량에 따른 core-sheath 나노섬유의 형태 및 구조 변화를 연구하였고, PEO만을 선택적으로 제거하였다. 또한 폴리아크릴산(PAA)을 사용한 가교로 습윤환경에서 PVA 나노섬유의 응용성을 개선하였다.

Abstract: Electrospinning is a simple, effective method for nanofiber nanofabrication using polymers. Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a water-soluble and nontoxic polymer with good chemical and thermal stability. Electrospun PVA nanofibrous non-woven fabrics are expected to have significant applications in the area of membranes for filtration and biomedical engineering and protective clothes, etc. Stable electrospinning of PVA aqueous solution, however, was hampered by surface solidification causing splashing of the droplet. In this study, PVA nanofiber was continuously produced using coaxial electrospinning where PVA solution in the core was covered by poly(ethylene oxide) solution in the sheath preventing PVA surface drying. The effects of molecular weight and degree of hydrolysis on the morphology of electrospun PVA nanofiber were investigated. Also, PVA nanofiber was chemically cross-linked using poly(acrylic acid) (PAA) to improve its water resistance and avoid discoloration.

Keywords: nanofiber, coaxial electrospinning, poly(vinyl alcohol), poly(ethylene oxide).

서 론

전기방사법은 고분자 용액이나¹ 용융액에² 고전압을 가하여 수 nm에서 수 μm 직경의 섬유를 간편하게 제조할 수 있는 기술로 기초 학문분야뿐 아니라 상업적 응용성 측면에서도 많은 관심을 받고 있다.^{3,4} 전기방사로 제조된 나노섬유는 높은 비표면적과 유연성을 가지고 있어 다양한 분야에 응용이 가능하며,⁵⁻⁷ 방사 용액의 농도, 인가 전압, 노즐과 콜렉터(collector)간 거리, 용액 토출속도 등과 같은 공정조건 조절로

다양한 직경의 섬유를 얻을 수 있다.⁸

Poly(vinyl alcohol)(PVA)는 poly(vinyl acetate)(PVAc)를 가수분해하여 얻은 반결정의 친수성 고분자이며, 가수분해의 정도, 즉 검화도(degree of hydrolysis, DH)에 따라 다양한 물성을 나타낸다. PVA는 섬유 및 필름 형성이 용이하고 기계적 성질 및 접착강도가 높으며 화학적·열적 안정성이 우수한 무독성 고분자로서 제지, 접착제, 필름, 산업용 섬유, 보강재, 의료공학 등의 산업분야에서 광범위하게 이용되고 있다.⁹⁻¹² 특히, 전기방사로 제조한 초박막, 초경량의 PVA 나노섬유 웹은 방폭성이 우수한 방호복, 필터, 분리막, 약물전달 시스템 및 재생의료용 지지체(scaffold)와 같은 바이오재료 등에 응용성이 높다.^{5,7,10,13,14} 하이드록시기(-OH)의 함유량(검화도)에 따라 PVA의 수용성과 열적특성, 결정화도 등의 물성이 달라지며

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ysseo@sejong.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

특히, 검화도가 높고 분자량이 큰 PVA는 고분자사슬간의 강한 수소결합으로 인하여 고강력, 고탄성률을 보이며 내열성, 내습성 및 내열수성이 매우 우수하다.^{15,16}

그러나 수용액 중에서 PVA는 하이드록시기와 물과의 수소결합에 의해 젤(gel)을 쉽게 형성하므로,¹⁶⁻¹⁸ 전기방사 시 노즐이 막히거나 용액 표면이 응고되어 테일러콘(Taylor cone) 형성을 방해하고 이로인해 액적이 콜렉터에 튀는 현상이 발생해 연속적으로 나노섬유를 제조하기 어렵다는 문제를 가지고 있다.^{16,19,20} 이러한 PVA 수용액의 방사성(spinnability)을 개선하기 위해 노즐이 없는 전기방사장치를 사용하는 방법이나,¹¹ 검화도가 높은 PVA 수용액에 소량의 계면활성제를 첨가하거나,¹⁹ 고비점 용매인 DMF를 혼합하는²⁰ 등 다양한 연구결과가 보고되고 있다.

본 연구에서는 PVA를 연속적으로 안정하게 전기방사하기 위해 공축전기방사(coaxial electro-spinning) 기법을 응용하였다. Core 부분에는 PVA 수용액을 사용하고, sheath 부분에는 PVA보다 물과 수소결합 정도가 낮아¹⁸ 젤 구조를 형성하지 않는 PEO 수용액을 사용하여 PVA용액의 표면응고현상을 방지하고자 하였다. 또한 제작된 PVA 나노섬유 웹은 수분에 취약하여 물에 쉽게 용해되므로,^{16,19} 수분안정성을 개선하기 위해 고온 열처리를 통해 PVA와 PAA간 가교(cross-linking)를 시도하였다.

실 험

재료. PVA와 PAA(35 wt% in H₂O, $M_w=100000$)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였고, PEO($M_w=1000000$)는 Alfa Aesar에서 구입하였다. 실험에 사용한 네 가지 PVA를 Table 1에 정리하였다. 용매는 3차 증류수를 사용하였으며, 에탄올(extra pure grade)은 대정화금(주)에서 구입한 것을 정제 없이 사용하였다.

PVA 수용액 제조. 전기방사에 사용한 PVA 용액은 모두 PVA 대비 10 wt%의 PAA를 첨가하여 준비하였다. PVA와 PAA를 85 °C의 3차 증류수에서 3시간 동안 교반하여 투명한 용액을 얻었으며, 전기방사 시 비드(beads)가 없는 균일한 섬유를 형성할 수 있도록 점도를 맞추기 위하여 분자량 및 검화도에 따라 용액의 농도를 다르게 제조하여 실험하였다. PEO

수용액은 5 wt%의 농도로 상온의 3차 증류수에서 하루 동안 교반하여 준비하였다.

전기방사. 본 연구에서 이용한 공축전기방사는 Figure 1과 같이 서로 독립적인 내부 노즐과 외부 노즐을 이용해 각기 다른 고분자 용액을 동시에 토출시키고, 노즐에 고전압을 가해 두 용액이 섞이지 않으면서 연신되게 하여 core-sheath형의 나노섬유를 제조하는 기법이다.²¹ 기본적인 전기방사 장치는 DC전압공급장치, 콜렉터(collector), 시린지 펌프(syringe pump) 등으로 구성되어 있다. Core 시린지에는 PVA 수용액을, sheath 시린지에는 PEO 수용액을 넣고 이중노즐(dual concentric nozzle, NanoNC Co., Korea)을 통해 토출시키면서 고전압을 인가하면, 노즐 끝에 맺힌 고분자 용액이 젯(jet)의 형태로 연신되어 알루미늄 호일을 감싼 drum collector에 나노섬유가 포집된다. 본 실험에서 노즐과 콜렉터간 거리는 24 cm로 고정하였으며 인가전압은 주로 19~20.5 kV 사이로 유지하였다. 이중노즐은 18-25 gauge(내경 기준 0.86-0.26 mm)를 사용하였다.

공축전기방사에 사용한 core 용액은 PAA가 10 wt% 첨가된 4가지의 PVA 수용액으로, 점도는 모두 151 ± 1 cP로 조정하였다. Sheath 용액으로는 5 wt% PEO 용액을 사용하였다. 보다 안정한 전기방사를 위해 PEO 용액을 먼저 방사하여 제트 스트림이 균일하게 형성됨을 확인한 후에 PVA 용액을 방사하여 core-sheath 형태의 나노섬유를 얻었다.

PEO 제거. 에탄올을 사용해 core-sheath 나노섬유 웹에서 PEO를 선택적으로 제거하였다. 먼저 전기방사로 제조된 나노섬유 웹을 3×3 cm²의 크기로 자르고 진공건조기에서 충분히 건조한 후, 70 °C 이상의 에탄올에 core-sheath 나노섬유 웹을 담그고 10분 경과 후 꺼내 다시 에탄올로 세척한 후 진공에서 건조하여 PEO가 제거된 나노섬유 웹을 얻었다.

PVA 가교. PEO를 제거한 PVA 나노섬유 웹을 160 °C의 진공건조기에서 1시간 동안 열처리하여 가교하였다. 가교한 PVA 나노섬유 웹을 상온의 증류수에 24시간 침지시킨 뒤, 다시 진공건조기에서 건조하여 섬유 구조를 분석하였다.

Table 1. Weight Average Molecular Weight (M_w) and Degree of Hydrolysis (DH) of PVA

M_w	DH (%)	Code
146000-186000	98-99	PVA1
85000-124000	98-99	PVA2
85000-124000	87-89	PVA3
31000-50000	87-89	PVA4

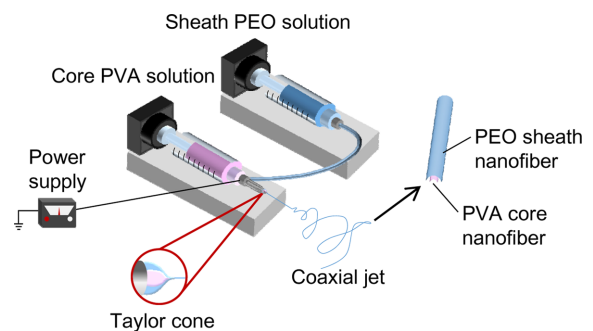


Figure 1. Experimental setup used for PEO-PVA coaxial electro-spinning obtaining core-sheath nanofibers.

분석. 분자량 및 검화도에 따른 PVA 용액의 점도를 농도에 따라 점도측정계(LVDVE, Brookfield Co.)를 이용해 20 °C에서 측정하였고, 섬유의 형태 및 직경을 관찰하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM, S-4700, Hitachi)을 이용하였다. 또한 ATR 모드의 FTIR spectrometer(Nicolet 380, Thermo Scientific)로 나노섬유 웹의 성분을 분석하였다.

결과 및 토론

PVA 용액의 방사성. Figure 2에서 보이는 바와 같이, PVA 수용액만을 사용하여 전기방사할 경우 액적이 튀는 현상으로 인해 안정적이고 연속적인 전기방사가 어렵다. 이러한 PVA 수용액의 방사성(spinnability)을 개선하기 위해 다양한 연구 결과가 보고되고 있다. Li 등은 노즐이 없는 전기방사장치를 사용하여 PVA 나노섬유 웹을 제조하였고,¹¹ 검화도가 높은 PVA 수용액에 소량의 계면활성제를 첨가하거나,¹⁹ 고비점 용매인 DMF를 혼합하여²⁰ 액적이 튀는 현상을 억제해 안정적인 PVA 나노섬유 제조가 가능하였다. 그러나 노즐이 없는 전기방사는 노즐의 막힘 현상을 근본적으로 해결할 수는 있지만 일반적인 전기방사 공정에 비하여 약 3-4배 이상의 고전압이 인가되어야 하며 나노섬유의 직경 분포가 고르지 못해²² 조직공학용 지지체나 고효율 공기 필터 등 기공 크기 조절이 중요한 응용분야에는 적합하지 않다는 단점이 있다. 또한 방사성을 개선하기 위해 첨가한 계면활성제 및 고비점 유기용매는 제거하기 어려워 바이오 관련 재료로의 응용에 적합하지 않을 수 있다.

PVA 용액의 점도. 전기방사 시 방사용액의 점도는 나노섬유의 형상 및 직경에 큰 영향을 미친다.⁸ 따라서 공축전기방사에 앞서 농도에 따른 PVA 수용액의 점도 변화를 측정하였다(Figure 3). PVA1의 경우 농도가 7%에서 10%로 증가함에 따라 점도가 매우 급격하게 증가함을 보이는 반면에, PVA4의 경우 점도에 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 검화도가 동일한 PVA1과 PVA2, 분자량이 동일한 PVA2와 PVA3의 점도 차이를 통해 분자량과 검화도가 클수록 PVA 수용액의 점도가 더욱 급격하게 증가하였다. 이는 하이드록시기 간의 강한 분자 내 또는 분자간 수소결합으로 인해 고분자사슬간의 얽

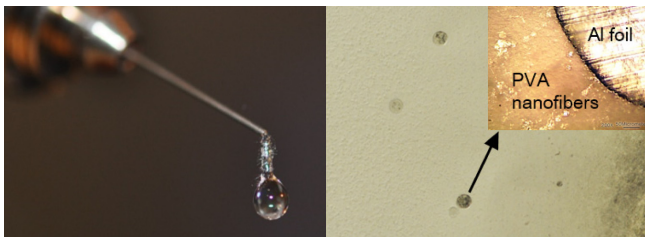


Figure 2. Needle clogging (left) and splashing of PVA solution drop onto electrospun PVA nanofiber web (right).

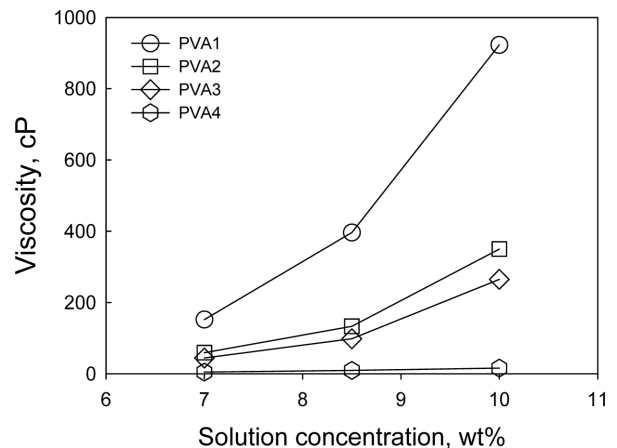


Figure 3. Viscosity of four PVA solutions with different DH and M_w as a function of solution concentration at 20 °C.

힘이 급격하게 많아지기 때문이다.^{17,19}

PVA 섬유의 제조 및 형태 분석. Core-sheath 나노섬유 제조에 앞서, 공축전기방사에 적합한 전기방사 조건을 결정하기 위해 4가지 PVA 수용액만을 사용해 전기방사하였다. Tacx 등은 분자량에 따른 PVA의 물에서의 용해 거동 및 수용액의 특성을 관찰하여 PVA의 고유점도(intrinsic viscosity)를 $[\eta]=6.51 \times 10^{-4} M_w^{0.628}$ 로 정리하였고,²³ A. Koski 등은 분자량에 따라 다양한 PVA 수용액을 전기방사하여 PVA 분자량과 용액의 점도가 나노섬유의 형상 및 직경에 미치는 영향을 관찰하였다. 그 결과로 PVA 수용액의 농도 C 에 대해, $[\eta]C$ 값이 5와 9 사이가 될 때 비드가 없고 균일한 PVA 나노섬유가 얻어짐을 발표하였다.²⁴

본 연구에서는 각 방사용액의 $[\eta]C$ 값을 약 8, 점도를 151 ± 1 cP로 조정하여 PVA 종류와 관계 없이 균일한 나노섬유를 제조할 수 있었다(Figure 4). 이때 각 용액의 농도는 PVA1=7.0 wt%, PVA2=8.7 wt%, PVA3=9.0 wt%, PVA4=16.9 wt%였고, 실험 조건은 용액 토출속도 0.6 mL/h, 인가전압 20.5 kV, 방사거리 24 cm였다. 각 용액의 점도가 일정했음에도, 제조한 나노섬유의 평균직경은 PVA1에서 PVA4에 이르기까지 550에서 150 nm로 감소하였다. 이는 Figure 3의 결과에서 본 바와 같이, 분자량과 검화도가 높은 PVA의 경우 용액의 농도가 높아짐에 따라 점도가 급격하게 증가하므로, 방사된 jet stream에서 수분이 증발함에 따라 크게 증가한 점도에 의해 whipping process에 의한 인장이 방해될수록 직경이 커졌음을 알 수 있다. 반면에, 용액의 점도가 같더라도 분자량과 검화도가 감소할수록 jet stream이 보다 쉽게 인장되어 직경이 작아졌음을 알 수 있다. 단, 검화도가 높은 PVA1의 경우, 비교적 젖은 상태의 섬유가 콜렉터에 도달하여 납작한(flattened) 형태의 섬유가 일부 관찰되어²⁴ 실제 직경은 측정값보다 작을 수 있다.

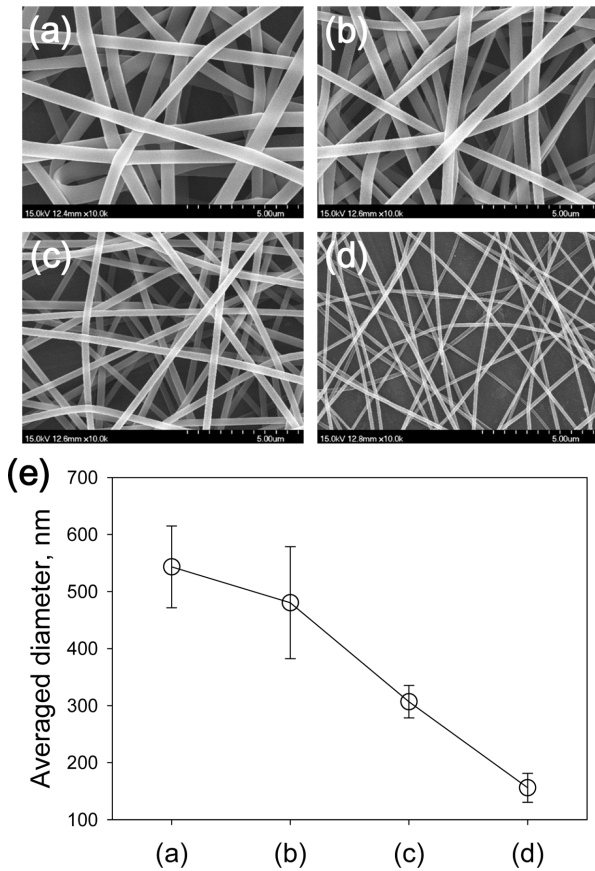


Figure 4. SEM images of electrospun PVA fibers with different DH and M_w of (a) PVA1; (b) PVA2; (c) PVA3; (d) PVA4; (e) fiber diameters extracted from (a)-(d). The viscosity of each PVA solution was fixed to 151 ± 1 cP.

Core-sheath 나노섬유의 제조 및 형상 분석. 공축전기방사를 위해 core 용액으로는 단일구조 섬유 제작 시 사용한 PVA 수용액을 그대로 사용하고, sheath 용액으로 5 wt% PEO 수용액을 사용하였다. 실험조건은 core 용액 토출속도 0.6 mL/hr, sheath 용액 토출속도 0.4 mL/hr, 인가전압 20.5 kV, 방사거리 24 cm로 고정하여 공축전기방사를 진행하였다. 이 조건에서 PVA의 분자량 및 검화도에 관계 없이 용액의 응고로 인해 노즐이 막히거나 액적이 튀는 현상이 없이 연속적이고 안정한 전기방사가 가능하였다. Figure 5는 PVA와 PEO 용액의 공축전기방사로 얻어진 core-sheath형 나노섬유를 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 4가지 시료 모두 고른 표면상태를 가지고 있어 PEO가 PVA 표면에 고르게 분포하고 있음을 알았다. Figure 5(a), (b)를 단일전기방사의 결과인 Figure 4(a), (b)와 비교해 보면, 검화도가 높은 PVA1와 PVA2의 경우 PEO sheath가 추가되었음에도 불구하고, 섬유 직경이 오히려 100 nm 정도 감소하였다. 이는 PEO에 의해 PVA 용액의 표면응고현상이 억제되어 whipping에 의한 인장이 보다 효과적으로 촉진된 결과라고 생각된다. 반면에, 검화도가 낮은 PVA3

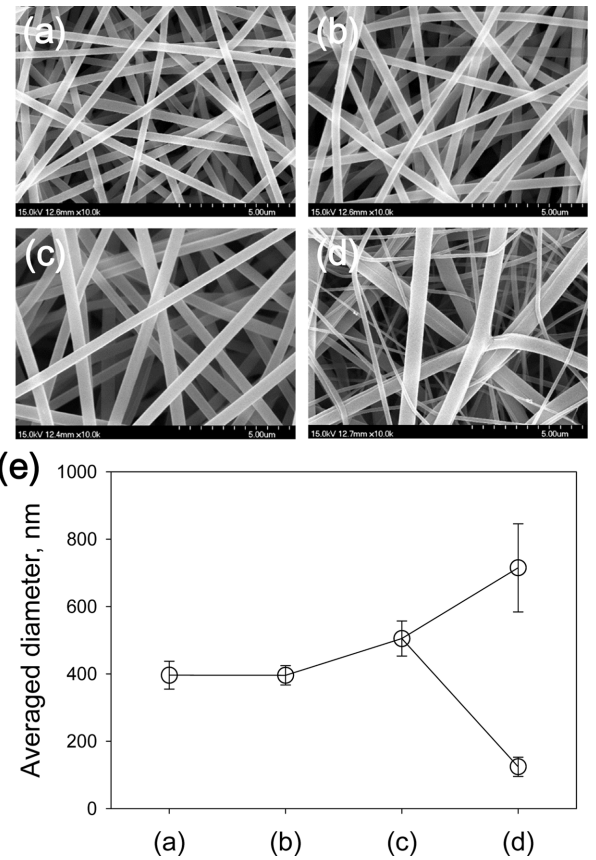


Figure 5. SEM images of co-axially electrospun PEO-PVA fibers with different DH and M_w of (a) PVA1; (b) PVA2; (c) PVA3; (d) PVA4; (e) fiber diameters extracted from (a)-(d).

와 PVA4 경우(Figure 5(c), (d))는 섬유의 직경이 증가하였다. 한가지 특이한 점으로, Figure 5(d)의 경우 직경이 전혀 다른 두 섬유가 함께 섞여있는 것이 관찰되었는데, 이는 PVA4와 PEO 두 수용액의 임계전압(critical voltage, V_c)의 차이가 커서 실험조건인 20.5 kV의 인가전압에서 core-sheath 형태의 테일러콘이 불안정하게 형성되어 PVA4 core 용액이 PEO 용액에 완벽히 덮이지 못하고 조금씩 분리되며 방사된 결과로 생각된다.²⁵

PEO 제거. PEO는 물에 쉽게 녹고 녹는점이 낮아²⁶ 습윤 환경에서 또는 가교를 위한 열처리 시 나노섬유 구조를 유지하기 어렵다. 공축전기방사를 통해 제조한 core-sheath 나노섬유 웹을 보다 다양한 분야에서 적용하기 위해 PEO를 선택적으로 제거하였다. 수용성 고분자인 PEO는 상온의 에탄올에는 녹지 않으나 70 °C 이상으로 가열해주면 서서히 녹는다.²⁶ 반면에, PVA는 유기용매에 대한 용해도가 매우 낮으며 특히, 검화도가 높은 PVA는 에탄올에 용해되지 않는다.²⁷ 따라서 고온의 에탄올을 사용하여 PEO를 선택적으로 제거하였다.

Figure 6(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 높은 검화도의 PVA인 PVA1와 PVA2의 경우, PEO 제거 후 섬유의 직경이 조금씩

감소한 것으로 관찰되었다. 반면에, 낮은 검화도의 PVA3와 PVA4는 직경 변화가 거의 없었고 특히, PVA4의 경우 에탄올에 의해 팽윤되어 섬유 형태의 많이 변형되었다. 또한 PEO 제거 후에도 두 가지 직경의 섬유가 그대로 남아 있는 것으로 보아 두 섬유 모두 PVA4로 이루어진 것으로 판단된다.

PEO 제거를 확인하기 위해 PEO 제거 전후의 시료를 FTIR 측정하였다. Figure 6(e)에서 (1)의 PEO 스펙트럼을 보면, 대표적인 두 피크인 1095 cm^{-1} (C-O 신축진동)과 2869 cm^{-1} (-CH 신축진동)이 PEO 제거 전의 PEO-PVA1(2)와 PEO-PVA4(5)의 스펙트럼에서 강하게 나타나고 있으나, PEO 제거 후의 시료인 (3)과 (6)에서는 크게 감소하였다. 이들 스펙트럼을 PVA 용액만을 사용하여 제조한 (4), (7)과 비교하여 볼 때 서로 매우 유사하므로 PEO가 거의 다 제거되었음을 확인할 수 있다.

PVA1-3의 경우, PEO 제거 후 측정된 나노섬유의 무게 감소량 결과가 실제 공축전기방사 시 사용한 core와 sheath 용액의 농도와 토출량을 토대로 계산한 값과 오차범위 내에서

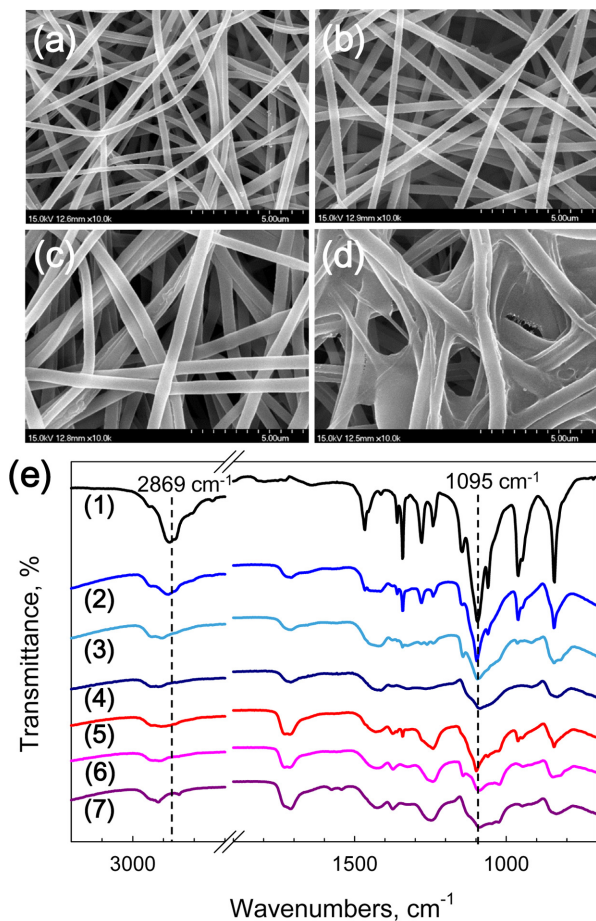


Figure 6. SEM images of co-axially electrospun PEO-PVA fibers after PEO washing: (a) PVA1; (b) PVA2; (c) PVA3; (d) PVA4; (e) FTIR spectra of electrospun nanofibers of (1) PEO, (2) before and (3) after PEO washing of PEO-PVA1, and (4) PVA1 and (5) before and (6) after PEO washing of PEO-PVA4 and (7) PVA4 nanofiber.

일치하여 PVA의 손실이 없이 PEO가 모두 제거된 것으로 생각된다. 하지만, 검화도와 분자량이 가장 작은 PVA4의 경우는 무게 감소량이 계산 값 대비 1.5배로 많은 것으로 측정되어 PEO 제거 시 에탄올에 의해 PVA4도 일부 용해되었음을 알 수 있다.

PVA 가교. 수용성 고분자 PVA는 습윤환경에 노출되면 PVA 나노섬유의 형태가 변형되므로,^{16,19} 습윤한 환경에서도 PVA 나노섬유 웹을 이용하기 위해서는 가교하여 수분에 대한 안정성을 개선할 필요가 있다. PVA의 가교방법은 진공 열처리하는 방법과⁵ PAA,¹⁶ maleic anhydride,²⁸ glutaraldehyde²⁹ 등의 다양한 가교제를 사용하는 방법이 알려져 있으며, 본 연구에서는 가교 후 나노섬유 웹의 친수성을 유지하는 데 유리한 PAA를 이용하여 가교를 진행하였다.

PEO를 제거한 PVA 나노섬유 웹에는 10 wt%의 PAA가 혼합되어 있으므로, 이를 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 진공건조기에서 1시간 열처리하여 가교하였다. 이 후 가교를 확인하기 위해 시료를 24시간 동안 증류수에 침지한 뒤 다시 진공에서 건조시켰다. FE-SEM을 이용하여 구조분석한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 가교하지 않은 PVA 나노섬유 웹은 물에 닿으면 바로 용해되어 섬유구조를 볼 수 없으나, 열처리 후에는 검화도가

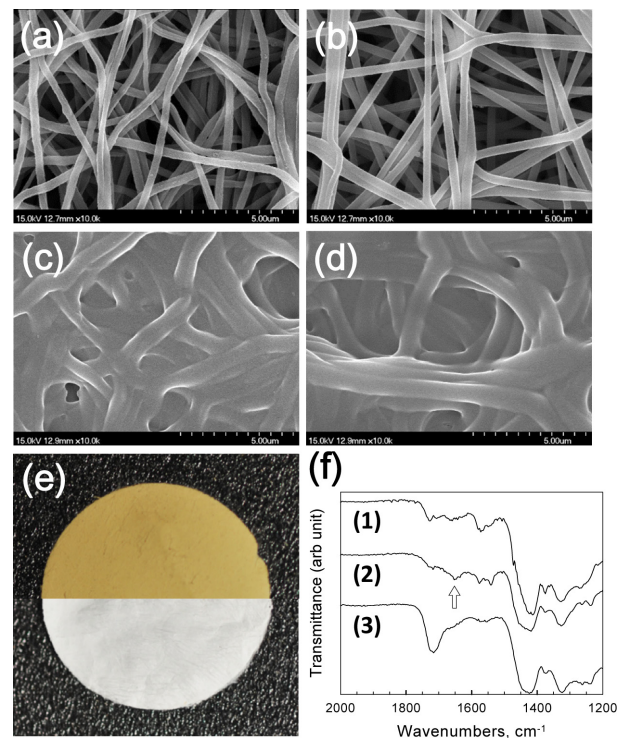


Figure 7. SEM images of PEO-washed PVA fibers after heat treatment at $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h: (a) PVA1; (b) PVA2; (c) PVA3; (d) PVA4; (e) photographic images of cross-linked PVA1 nanofiber web without (up) and with PAA (down); (f) FTIR spectra of electrospun nanofibers of PVA1 without PAA (1) before and (2) after the heat treatment and (3) PVA1 with PAA after the heat treatment.

높은 PVA 나노섬유 웹((a)와 (b))의 경우 물에 용해되지 않고 섬유 구조를 유지하고 있어 가교가 잘 되었음을 확인하였다. 반면에, 검화도가 낮은 PVA 나노섬유 웹((c)와 (d))의 경우는 열처리 후 물에 용해되지 않는으나, 팽윤되어 섬유 구조가 심하게 변형됨을 확인하였다. Figure 7(e)는 열처리 후 나노섬유 웹의 색상변화, (f)는 열처리 전후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. (e)에서 PAA가 포함되지 않은 PVA1 나노섬유 웹은 열처리 후에 짙은 노란색으로의 변색이 일어난 반면, PAA를 첨가하여 만든 나노섬유 웹은 흰 색상을 유지하는 것으로 관찰되었다. (f)의 FTIR 스펙트럼을 보면, PAA가 첨가되지 않은 PVA1 나노섬유에서는 나타나지 않던 1647 cm^{-1} 피크(-C=C- 신축진동에 해당³⁰)가 진공 열처리 후에 측정되었다. 그러나 PAA가 첨가된 PVA1 나노섬유의 경우에는 열처리 이후에 PAA의 C=O 신축진동에 해당하는 1717 cm^{-1} 피크는 보이나 1647 cm^{-1} 피크는 나타나지 않은 것으로 관찰된다. 이를 통해 PVA 나노섬유 웹의 변색은 열처리에 의한 가교 시 형성된 -C=C-과 관련이 있음을 알 수 있다. 따라서 PAA를 사용한 가교는 색상에 민감한 응용분야에도 PVA 나노섬유 웹의 적용을 가능하게 할 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 PVA 수용액의 전기방사 시 노즐의 막힘과 같은 문제가 발생하여 고품질의 나노섬유 웹을 얻는데 있어서 겪는 어려움을 개선하기 위해 고분자량의 PEO 수용액을 sheath로, PVA 수용액을 core로 토출시키는 공축전기방사 기법을 연구하였다. 그 결과로 PEO 용액이 PVA 용액의 표면을 막아 안정적이고 연속적인 전기방사가 가능하였고, PVA core 용액과 PEO sheath 용액이 서로 섞이지 않고 연신되며 core-sheath 형태의 나노섬유를 형성함을 확인하였다. 높은 검화도를 갖는 PVA의 경우 core-sheath 나노섬유의 직경이 PVA만을 사용하여 얻은 나노섬유와 유사하게 유지되었다. 사용한 PEO는 효율적으로 제거하여 PVA만으로 이루어진 나노섬유 웹을 얻었다. 이 연구의 결과로 PVA 나노섬유 웹의 응용성을 확대하고 상용화 가능성을 높이는 데 기여할 것으로 기대한다.

감사의 글: 본 연구는 한국에너지기술평가원(KETEP)의 에너지인력양성사업(20154030200630) 및 한국연구재단(NRF)(2012M2A2A6004260)과 한국표준과학연구원 주요사업 재원(16011016)으로 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참 고 문 헌

1. K. E. Park, S. A. Park, G. H. Kim, and W. D. Kim, *Polym. Korea*, **32**, 206 (2008).
2. H. S. Yang, H. S. Kim, J. S. Na, and Y. S. Seo, *Polym. Korea*, **38**, 518 (2014).
3. V. Thavasi, G. Singh, and S. Ramakrishna, *Energ. Environ. Sci.*, **1**, 205 (2008).
4. Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 2223 (2003).
5. K. H. Hong, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 43 (2007).
6. K. H. Hong, J. L. Park, I. H. Sul, J. H. Youk, and T. J. Kang, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **44**, 2468 (2006).
7. Z. Tang, J. Wei, L. Yung, B. Ji, H. Ma, C. Qiu, K. Yoon, F. Wan, D. Fang, B. S. Hsiao, and B. Chu, *J. Membr. Sci.*, **328**, 1 (2009).
8. C. J. Thompson, G. G. Chase, A. L. Yarin, and D. H. Reneker, *Polymer*, **48**, 6913 (2007).
9. C. M. Hassan and N. A. Peppas, *Adv. Polym. Sci.*, **153**, 37 (2000).
10. C. Shao, H. Y. Kim, J. Gong, B. Ding, D. R. Lee, and S. J. Park, *Mater. Lett.*, **57**, 1579 (2003).
11. J. Li, F. Gao, L. Q. Liu, and Z. Zhang, *Express Polym. Lett.*, **7**, 683 (2013).
12. M. Ham, J. C. Kim, and J. H. Chang, *Polym. Korea*, **37**, 579 (2013).
13. J. H. Yang, N. S. Yoon, J. H. Park, I. K. Kim, I. W. Cheong, Y. Deng, W. Oh, and J. H. Yeum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 2337 (2011).
14. I. K. Kim and J. H. Yeum, *Polym. Korea*, **35**, 553 (2011).
15. N. Limpan, T. Prodpran, S. Benjakul, and S. Prasarpran, *Food Hydrocolloid.*, **29**, 226 (2012).
16. J. C. Park, T. Ito, K. O. Kim, K. W. Kim, B. S. Kim, M. S. Khil, H. Y. Kim, and I. S. Kim, *Polym. J.*, **42**, 273 (2010).
17. B. Briscoe, P. Luckham, and S. Zhu, *Polymer*, **41**, 3851 (2000).
18. J. Tao, *Effects of Molecular weight and Solution Concentration on Electrospinning of PVA*, Worcester Polytechnic Institute, USA, 2003.
19. L. Yao, T. W. Haas, A. Guiseppi-Elie, G. L. Bowlin, D. G. Simpson, and G. E. Wnek, *Chem. Mater.*, **15**, 1860 (2003).
20. K. Sawada, S. Sakai, and M. Taya, *J. Biosci. Bioeng.*, **114**, 204 (2012).
21. M. Pakravan, M. C. Heuzey, and A. Aji, *Biomacromolecules*, **13**, 412 (2012).
22. X. Wang, H. Niu, X. Wang, and T. Lin, *J. Nanomater.*, **2012**, 9 (2012).
23. J. C. J. F. Tacx, H. M. Schoffeleers, A. G. M. Brands, and L. Teuwen, *Polymer*, **41**, 947 (2000).
24. A. Koski, K. Yim, and S. Shivkumar, *Mater. Lett.*, **58**, 493 (2004).
25. M. F. Elahi, W. Lu, G. Guoping, and F. Khan, *J. Bioeng. Biomed. Sci.*, **3**, 121 (2013).
26. D. L. Ho, B. Hammouda, S. R. Kline, and W. R. Chen, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **44**, 557 (2006).
27. P. Chetri, N. N. Dass, and N. S. Sarma, *Chinese J. Polym. Sci.*, **26**, 399 (2008).
28. X. H. Qin and S. Y. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 951 (2008).
29. C. Tang, C. D. Saquing, J. R. Harding, and S. A. Khan, *Macromolecules*, **43**, 630 (2010).
30. P. S. Thomas, J. P. Guerbois, G. F. Russell, and B. J. Briscoe, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **64**, 501 (2001).