전기방사를 이용한 리그닌 나노섬유의 제조

이은실 · 이승신[†]

연세대학교 의류환경학과

Fabrication of Lignin Nanofibers Using Electrospinning

Eunsil Lee · Seungsin Lee[†]

Dept. of Clothing & Textiles, Yonsei University

접수일(2013년 12월 31일), 수정일(2014년 4월 15일), 게재확정일(2014년 4월 28일)

Abstract

Lignin is an abundant natural polymer in the biosphere and second only to cellulose; however, it is under-utilized and considered a waste. In this study, lignin was fabricated into nanofibers via electrospinning. The critical parameters that affected the electrospinnability and morphology of the resulting fibers were examined with the aim to utilize lignin as a resource for a new textile material. Poly(vinyl alcohol) (PVA) was added as a carrier polymer to facilitate the fiber formation of lignin, and the electrospun fibers were deposited on polyester (PET) nonwoven substrate. Eleven lignin/PVA hybrid solutions with a different lignin to PVA mass ratio were prepared and then electrospun to find an optimum concentration. Lignin nano-fibers were electrospun under a variety of conditions such as various feed rates, needle gauges, electric voltage, and tip-to-collector distances in order to find an optimum spinning condition. We found that the optimum concentration for electrospinning was a 5wt% PVA precursor solution upon the addition of lignin with the mass ratio of PVA:lignin=1:5.6. The viscosity of the lignin/PVA hybrid solution was determined as an important parameter that affected the electrospinning process; in addition, the interrelation between the viscosity of hybrid solution and the electrospinnability was examined. The solution viscosity increased with lignin loading, but exhibited a shear thinning behavior beyond a certain concentration that resulted in needle clogging. A steep increase in viscosity was also noted when the electrospun system started to form fibers. Consequently, the viscosity range to produce bead-free lignin nanofibers was revealed. The energy dispersive X-ray analysis confirmed that lignin remained after being transformed into nanofibers. The results indicate the possibility of developing a new fiber material that utilizes biomass with resulting fibers that can be applied to various applications such as filtration to wound dressing.

Key words: Electrospinning, Nanofiber, Lignin, Biomass, Carrier polymer; 전기방사, 나노섬유, 리그닌, 바이오매스, 매개체 고분자

[†]Corresponding author

E-mail: SL158@yonsei.ac.kr

본 논문은 석사학위 논문의 일부임.

본 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(NRF-2013R1A1A2009730).

I. 서 론

화석 기반 물질의 대량 소비는 환경오염 및 전 지구적 온난화 등 인류에 직접적인 위협을 가하는 수준에까지 도달하였다. 이로 인해 안정성과 효율성을 지니면서 화석 물질을 대체할 수 있는 물질의 필요성이 높아졌고,

이를 실현시키기 위한 기술 개발이 과학계의 화두로 떠올랐다(Kim et al., 2011).

바이오매스(biomass)란 에너지로 이용할 수 있는 식물이나 생물을 의미하며(Lee et al., 2009), 재생이 가능하고 이산화탄소를 광합성에 의해 흡수한다는 점에서 탄소 중립적(carbon neutral)이라는 장점을 지닌다. 그 중 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)는 셀룰로오스(cellulose)와 리그닌(lignin)으로 구성된 목질계 자원으로(Lee et al., 2009), 특유의 생분해성으로 인해 화석물질의 대안 중 하나로 주목받으며, 에너지원으로부터 생체고분자까지 다양한 형태로의 전환이 이루어지고 있다(B. I. Ahn et al., 2012; Kim et al., 2011; Zhang, 2008).

리그닌은 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스와 함께 목본 식물의 목질부(xylem)를 구성하는 지용성 페놀고분자로(Eom et al., 2009), 일반적으로 102°C의 오븐에서 항량에 도달할 때까지 건조한 목재의 무게인 전건(全乾) 무게의 15~30% 정도를 차지한다. 리그닌은 <Fig. 1>의 *p*-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol과 sinapyl alcohol이라는 전구 물질들이 C-C와 β -O-4 결합에 의한 3차원 수지상 구조를 이룬다. 이와 같은 리그닌의 화학 구조는 원유에서 유래한 페놀성 고분자의 구조와 유사하여 화석 기반 물질을 대체할 수 있는 물리적·화학적 특성을 지닌다. 천연 폴리페놀 화합물인 리그닌은 그 구조적 특성으로 인해 항균성, 항산화성 등의 천연 기능성을 발휘하는 것으로 알려져 있다(Dong et al., 2011; Hu, 2002; Kubo & Kadla, 2005; Nada et al., 1989; Visakh et al., 2013).

리그닌은 목질로부터 분리(單離)하는 방법에 따라 천연 리그닌(milled wood lignin, MWL), 산업공정 리그닌(technical lignin), 당화공정 리그닌(lignin residue)으로 분류된다(Eom et al., 2009). 그 중 산업공정 리그닌은 화학 펄핑공정의 부산물인 흑액(black liquor)으로부터 정제된 리그닌을 의미하는데, 펄핑과정에서 발생하는 리그닌의

2% 미만이 회수 후 상품으로 전환되어 그 이용가치가 매우 낮은 실정이다. 하지만 친환경적이고 재생 가능한 원료의 중요성이 높아짐에 따라 자원으로서의 효용가치가 낮았던 리그닌이 재조명되고 있어, 보다 고부가가치 제품으로 리그닌을 활용하고자 하는 연구가 진행되고 있다(Holladay et al., 2007; Kim, 2011; Perez et al., 2002; Zimniewska et al., 2008). 이와 같이 리그닌은 화석 기반 물질의 대체재로서 주목받고 있지만, 섬유·의류분야에서의 리그닌 활용은 염료의 분산제로 첨가하는 것에 그쳐 연구 및 활용이 미비한 실정이다.

전기방사는 고분자 용액 또는 용융물에 고전압을 가하여 나노스케일의 섬유를 제조하는 기술로 공정이 비교적 간단하여 용이하게 나노섬유를 형성할 수 있다. 전기방사는 가용성(可溶性)을 지닌 모든 고분자에 적용할 수 있고 다른 고분자와의 혼합이 자유롭다는 장점으로 인해 셀룰로오스나 키토산 같은 천연 고분자의 섬유화에 사용되고 있고, 방사 용액의 제조 시 용매의 선택을 통해 환경친화적인 생산공정을 디자인할 수 있다는 특징을 지니 최근 친환경 섬유 연구에 도입되고 있다(Y. Ahn et al., 2012; Lee & Lee, 2010; Park et al., 2011a, 2011b; Pole et al., 2009; Schreiber et al., 2012). 전기방사를 통해 얻어진 나노섬유 웹은 가늘고 유연하며 초박막, 초경량으로 미세한 공극 구조의 특징을 지니 인체에서 발생하는 수분은 배출하면서 외부의 유해환경으로부터 인체를 보호한다는 점에서 상처 드레싱과 같은 의료용 소재로의 활용 가능성이 매우 높다. 뿐만 아니라, 나노섬유 웹의 무게 대비 넓은 표면적으로 인해 나노섬유에 기능성을 부여할 경우 섬유 표면에 노출되는 기능성 작용기가 증가하여 그 성능을 극대화할 수 있다는 점에서 항균성, 원적외선 등을 지닌 기능성 소재의 개발에도 이점을 지닌다(Hur & Lee, 2011; Lee et al., 2009; Leung & Ko, 2010).

산업공정 리그닌의 전기방사는 최근 10여년 간의 연구를 통하여 성공 사례가 보고되고 있다(Ago et al., 2012; Kadla et al., 2002; Kubo & Kadla, 2004; Lallave et al., 2007; Ruiz-Rosas et al., 2009, 2010; Schreiber et al., 2012). 대부분의 경우, 목질로부터 리그닌을 분리하는 과정 중에 발생하는 저분자화로 인해 100% 리그닌만으로는 전기방사가 가능한 점도를 구현할 수 없었고, 이에 매개체 고분자(carrier polymer)로 poly(vinyl alcohol) (PVA)이나 poly(ethylene oxide) (PEO)와 혼합하여 전기방사하였다. 그러나 Ago et al.(2012)의 연구를 비롯하여 앞서 소개된 산업공정 리그닌의 전기방사 사례들은, 재료공학이나 산림공학분야에서의 연구로 탄소 섬유(carbon fiber)나

Fig. 1. Precursors of lignin.

복합 재료의 전구체를 제조하는 것을 목적으로 리그닌을 섬유화하였다. 따라서 바이오매스 기반 리그닌 나노섬유의 효용가치를 높이고 섬유·의류분야에서의 응용 가능성을 확대하기 위해서는, 최종 산물로의 리그닌 나노섬유 웹을 제조하고 다양한 활용 용도를 모색하는 연구가 필요하며, 특히 리그닌 나노섬유의 제조 및 공정 조건에 대한 심도 있고 체계적인 연구가 요구된다.

이에, 본 연구에서는 리그닌과 PVA를 혼합 후 전기방사하여 리그닌 나노섬유를 제조하고 생산공정 조건을 규명함으로써, 새로운 친환경 재생 섬유의 개발을 위한 기초자료를 제시하고자 한다. 본 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다. 첫째, 리그닌 나노섬유 제조 시, 안정적으로 섬유를 얻을 수 있는 최적의 용액 및 전기방사 공정 조건을 찾는다. 둘째, 리그닌/PVA 용액의 점도와 전기방사 간의 상관관계를 분석하여, 전기방사가 가능한 점도의 범위를 밝힌다. 셋째, 리그닌이 섬유화 과정의 물리적·화학적 외력에 의해 손실되지 않고 나노섬유화되었는지 확인한다. 이를 통해 비석유 천연 자원을 원료로 하는 나노섬유 신소재 개발 가능성을 모색하고자 한다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

전기방사를 위한 리그닌으로 lignin, alkali(low sulfonate content)(Mw=10,000, Sigma Aldrich Co., USA)를 사용하였고 용이한 전기방사를 위한 매개체 고분자(carrier polymer)로서 poly(vinyl alcohol) (PVA) (>99% hydrolyzed, Mw=89,000~98,000, Sigma Aldrich Co., USA)을 사용하였다. 리그닌은 그 종류가 다양하고 종류별로 상이한 특성을 지니기 때문에, 본 연구에서 사용한 리그닌을 지칭할 경우에는 제품명인 lignin, alkali(low sulfonate content)를 그대로 명기하였다. 용매로는 증류수를 사용하였다.

2. 전기방사

전기방사 장치는 40cm 거리 내에서 왕복운동하는 수직 전기방사기(NCC-ESP200R2, NanoNC Co., Korea)를 사용하였다. 나노섬유의 강도를 보강하기 위해 100% 폴리에스터(polyester, PET) 부직포 위에 방사하여, 부직포 위에 나노섬유 웹이 적층된 형태로 제조하였다. 제조한 나노섬유 웹은, 섬유 내 잔존 용매를 제거하기 위하여 진

공 건조기(OV-11/12, JEIO TECH, Korea)를 사용하여 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다.

선행연구(Dallmeyer et al., 2010)에 따르면 테크니컬 리그닌은 회수 방법에 따라 다른 방사 양상을 보이기 때문에, 본 연구에서 사용하는 lignin, alkali(low sulfonate content)의 용액 특성 및 방사 양상을 관찰하기 위해 예비 실험을 실시하였다. 예비실험의 용액은 선행연구(Ago et al., 2012)를 기초로 하여, 5wt%의 PVA 수용액을 제조한 후 상기 PVA 전구체 수용액에 함유된 PVA:리그닌의 함량비가 1:3, 1:4, 1:5.6, 1:9가 되도록 리그닌을 첨가하였다. 4개의 용액은 Vortex mixer(GENIE II, Scientific Industries, USA)로 1분 간 교반하였고, 이후 80°C에서 30분 가열하여 2분 교반, 1시간 가열 후 2분 교반, 마지막으로 2시간 가열 후 3~4분 간 교반하여 완전히 용해시켰다. 제조한 용액은 실온에서 24시간 보관 후, 니들게이지 22~25gauge, 용액 공급 속도 3.2~4.8ml/h, 전압 19~30kV, 방사 거리 20~23cm의 다양한 조건으로 전기방사하고 방사 양상을 관찰하였다.

3. 리그닌/PVA 용액의 선정 및 리그닌 나노섬유 제조

예비실험에 이어 전기방사에 보다 적합한 점도를 지닌 용액 조건을 찾기 위해서, PVA 전구체 수용액의 농도 범위를 4~8wt%로 확대하고, PVA:리그닌 함량비의 범위를 1:1, 3, 4, 6, 9배로 다양화한 26개의 용액 조건을 설정하였다(Table 1). 단, 5wt%의 PVA 전구체 수용액에 PVA:리그닌의 함량비가 1:5.6인 용액이 예비실험의 방사 용액에 포함되기 때문에, 5wt% PVA 전구체 수용액의 경우만 예외적으로 1, 3, 4, 5.6, 6, 9배의 리그닌을 첨가하였다. 제조된 리그닌/PVA 용액 내의 PVA, 리그닌, 그리고 총 고분자(리그닌+PVA)의 농도를 계산하여 <Table 1>에 제시하였다. 모든 용액은 샘플 코드를 부여하였는데 <Table 1>, 용액 샘플 코드 PX-Y를 통하여 전구체 수용액의 농도와 건조된 섬유의 PVA:리그닌의 함량 비율을 알 수 있도록 코딩하였다. 예를 들어, P5-4는 PVA 전구체 수용액의 농도가 5wt%인 용액에 PVA:리그닌이 1:4가 되도록 리그닌을 첨가한 용액으로 용매의 건조 후 섬유 내 PVA:리그닌의 비율이 1:4임을 의미한다.

26개의 용액을 총 고분자(리그닌+PVA)의 농도를 기준으로 정렬하여 선행연구(Dallmeyer et al., 2010)와 예비실험의 용액 거동을 바탕으로 전기방사를 실시할 11개의 용액을 선택하였고, 이를 <Table 2>에 음영 처리하여 제

Table 1. Preparation of lignin/PVA solutions

Sample code	PVA precursor aqueous solution concentration (wt%)	PVA/lignin (w/w)	PVA concentration (wt%)	Lignin concentration (wt%)	PVA+lignin concentration (wt%)
P4-1	4	1/1	3.83	3.83	7.66
P4-3		1/3	3.56	10.68	14.24
P4-4		1/4	3.44	13.75	17.18
P4-6		1/6	3.22	19.29	22.51
P4-9		1/9	2.93	26.40	29.33
P5-1	5	1/1	4.75	4.75	9.50
P5-3		1/3	4.34	13.02	17.36
P5-4		1/4	4.16	16.63	20.79
P5-5.6		1/5.6	3.90	21.83	25.73
P5-6		1/6	3.84	23.03	26.87
P5-9		1/9	3.44	30.98	34.43
P6-1	6	1/1	5.67	5.67	11.35
P6-3		1/3	5.10	15.29	20.38
P6-4		1/4	4.85	19.39	24.24
P6-6		1/6	4.42	26.52	30.94
P6-9		1/9	3.90	35.12	39.02
P7-1	7	1/1	6.56	6.56	13.12
P7-3		1/3	5.80	17.40	23.20
P7-4		1/4	5.48	21.92	27.40
P7-6		1/6	4.94	29.64	34.58
P7-9		1/9	4.30	38.72	43.02
P8-1	8	1/1	7.41	7.41	14.82
P8-3		1/3	6.45	19.36	25.82
P8-4		1/4	6.06	24.25	30.31
P8-6		1/6	5.41	32.44	37.85
P8-9		1/9	4.65	41.87	46.52

시하였다. 예비실험에서 방사한 4개의 용액은 각각 P5-3, P5-4, P5-5.6, P5-9 용액에 대응되고, 각 용액의 예비 실험 결과를 <Table 2>에 제시하였다. 11개의 리그닌/PVA 용액은 예비실험과 동일한 과정으로 제조하였고, 예비 실험에서 실시한 공정 조건을 바탕으로 니들게이지 22~25gauge, 용액 공급 속도 0.2~4.8ml/h, 전압 25kV, 방사 거리 15~21cm의 조건으로 전기방사하였다.

4. 리그닌/PVA 용액의 점도 측정

리그닌/PVA 용액의 점도와 전기방사도(electrospinnability) 사이의 관계를 알아보기 위하여 다양한 리그닌 함량비에서 전기방사가 가능했던 PVA 5wt% 전구체 수용액을 선정하고, 리그닌 함량비를 PVA 대비 0~9배(1:0, 1

:1, 1:3, 1:4, 1:5, 1:5.6, 1:6, 1:9)로 확대하여 첨가한 8개의 용액을 제조하였다. 용액의 점도는 평행평판형 레오미터(Parallel plate configuration rheometer)(AR2000, TA Instruments, USA)를 이용하여 0.1~1000s⁻¹의 전단응력 범위에서 측정하였다. 모든 용액은 제조 후 24시간 동안 실온에서 보관한 후 측정하였고, 온도 조절기를 이용하여 25°C를 유지한 상태로 실험을 수행하였다. 각 용액당 3회씩 점도를 측정하여 평균을 구하였다.

5. 리그닌 나노섬유의 형태 및 성분 분석

리그닌 나노섬유의 형태와 표면을 분석하기 위하여 리그닌 나노섬유를 백금(Pt)으로 스퍼터 코팅한 후, 주사전자현미경(FE-SEM)(JSM 6701-F, JEOL Ltd., Japan)

Table 2. Selection of lignin/PVA solutions

Sample code	PVA concentration (wt%)	Lignin concentration (wt%)	PVA+lignin concentration (wt%)	Preliminary experiment results
P4-1	3.83	3.83	7.66	
P5-1	4.75	4.75	9.50	
P6-1	5.67	5.67	11.35	
P7-1	6.56	6.56	13.12	
P4-3	3.56	10.68	14.24	
P8-1	7.41	7.41	14.82	
P4-4	3.44	13.75	17.18	
P5-3	4.34	13.02	17.36	Electrospinning + Electrospraying
P6-3	5.10	15.29	20.38	
P5-4	4.16	16.63	20.79	Electrospinning
P4-6	3.22	19.29	22.51	
P7-3	5.80	17.40	23.20	
P6-4	4.85	19.39	24.24	
P5-5,6	3.90	21.83	25.73	Electrospinning
P8-3	6.45	19.36	25.82	
P5-6	3.84	23.03	26.87	
P7-4	5.48	21.92	27.40	
P4-9	2.93	26.40	29.33	
P8-4	6.06	24.25	30.31	
P6-6	4.42	26.52	30.94	
P5-9	3.44	30.98	34.43	No jet
P7-6	4.94	29.64	34.58	
P8-6	5.41	32.44	37.85	
P6-9	3.90	35.12	39.02	
P7-9	4.30	38.72	43.02	
P8-9	4.65	41.87	46.52	

Eleven samples in the shaded section represent lignin/PVA hybrid solutions selected for the electrospinning.

을 이용하여 관찰하였다. 나노섬유의 직경은 이미지 분석 프로그램인 Image J(National Institutes of Health, USA)를 통해 SEM 사진으로부터 측정하였고, 섬유가 30가닥 이상 포함된 사진을 사용하였다. 에너지 분산형 X-ray 분석기(EDX)가 설치된 주사전자현미경을 사용하여 제조된 리그닌 나노섬유의 성분을 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 리그닌/PVA 혼합 용액의 제조 및 선정

바이오매스에 기반한 나노섬유 소재의 개발을 목적으로 하는 본 연구는, 수용성 리그닌인 lignin, alkali를 사

용하여 인체에 유해한 유기 용매의 사용을 지양하였다. 리그닌은 펄핑공정의 흑액으로부터 회수하는 방법에 따라서 화학적 특성이 달라지고 이로 인하여 방사 특성에 차이를 보이기 때문에, 상기 리그닌으로 제조한 리그닌/PVA 혼합 용액의 점성 거동 및 방사 양상을 살펴보기 위해 예비실험 및 본실험을 순차적으로 진행하였다. 예비 실험에서는 선행연구(Ago et al., 2012)에 근거하여 혼합 용액을 제조하고 전기방사하였다. PVA 5wt% 전구체 수용액에 PVA:리그닌의 함량비가 각 (a)1:3, (b)1:4, (c) 1:5.6, (d)1:9가 되도록 리그닌을 첨가하여 리그닌/PVA 용액을 제조하였다. 상기 4개의 용액을 용액 공급 속도 3.2~4.8ml/hr, 니들게이지(needle gauge) 22~25gauge, 전압 19~30kV, 방사 거리 20~23cm의 다양한 조건으로 전기방

사하였다.

본 연구에서 (b)와 (c)는 방사되어 나노섬유 웹이 제조되었고, (a)와 (d)는 각각 분사(electrospraying) 및 방사구 막힘으로 인해 방사가 이루어지지 않았다. 분사란 고전압에 의하여 액체를 미립자화하는 방법으로(Jang & Kim, 2013), 본 연구에서는 섬유가 만들어지지 않고 미세한 방울로 분사됨을 의미한다. (b), (c), (d)는 선행연구(Ago et al., 2012)와 유사한 결과이고, (a)조건인 경우 본 연구에서는 비드(bead)와 섬유가 혼재하였으나, 선행연구(Ago et al., 2012)에서는 비드가 없는 섬유가 제조되었다. 이러한 방사 양상의 차이는, 두 연구에서 동일한 리그닌을 사용하였으므로, 매개체 고분자로 사용된 PVA의 분자량 차이가 그 원인으로 사료된다. 즉, 본 연구는 Ago et al. (2012)의 실험에 사용된 PVA($M_w \sim 125,000$)에 비해 낮은 분자량의 PVA($M_w = 89,000 \sim 98,000$)를 사용하였기 때문에, 선행연구와 동일한 조건(a)으로 리그닌이 첨가되었지만 선행연구(Ago et al., 2012)와는 달리 전기방사에 필요한 고분자 사슬의 얽힘(polymer chain entanglement)이 충분히 생성되지 않아 분사된 것으로 추측된다. (b)와 (c)의 리그닌/PVA 함량비에서 니들게이지 23gauge, 전압 25kV, 방사 거리 21cm의 공정 조건으로 용액 공급 속도를 3.2~4.8ml/hr로 조절하며 전기방사하였을 때, 두 용액 모두 비드가 없고 균일한 나노섬유 웹을 얻을 수 있었다.

PVA/리그닌 혼합 용액은 리그닌 고분자와 동일하게 갈색을 띄고 혼합 과정에서 나무가 타는 듯한 냄새가 발생하는 특징을 지닌다. 주목할 것은 시간과 온도에 따른 (d) 용액의 점도 변화로, 리그닌의 농도가 높은 리그닌/PVA 용액인 (d)는 80°C에서 용해가 끝난 후 실온에 보관하면 빠른 속도로 점도가 증가하여 그 형태가 젤(gel)로 변화되었다.

예비실험에서 전기방사를 실시한 4개의 리그닌/PVA 용액은 PVA 전구체 수용액의 농도가 5wt%로 한정적이고 리그닌의 함량비 역시 75~90%로 그 범위가 제한적이었다. 이에 본 실험에서는, 예비실험 결과를 토대로 PVA 전구체 수용액의 농도 범위를 4~8wt%로 확대하고, PVA:리그닌 함량비의 범위를 1:1, 3, 4, 6, 9배로 다양화한 26개의 용액 조건을 <Table 1>과 같이 설정하였다. 단, 예비실험의 (c)는 PVA:리그닌의 비율이 1:5.6이기 때문에 5wt% PVA 전구체 수용액의 경우만 예외적으로 1, 3, 4, 5.6, 6, 9배의 리그닌을 첨가하였다(Table 1).

이상의 26개 용액 중 예비실험의 방사 양상을 토대로 하여 방사가 가능할 것으로 예상되는 11개의 방사 용액을 선정하였다(Table 2). 전체 용액을 총 고분자의 농도

를 기준으로 정렬하고, 예비실험에서 분사 및 전기방사가 동시에 이루어졌던 P5-3(용액 내 총 고분자의 농도 17.36wt%)부터, 방사된 P5-5.6과 방사가 이루어지지 않은 P5-9 사이에 위치하는 P4-9(용액 내 총 고분자의 농도 29.33wt%)까지, 11개 용액을 방사 용액으로 선정하여 전기방사하였다.

2. 리그닌 나노섬유의 방사 조건 규명

천연 고분자를 전기방사한 선행연구(Cho et al., 2010; Cho et al., 2012)에 따르면, 섬유 조성의 기반이 되는 천연 고분자와, 전기방사를 용이하게 하기 위해 첨가하는 매개체 고분자의 조성비가 혼합 용액의 전기방사 양상 및 제조된 나노섬유의 형태와 직경에 영향을 미친다. 이에 본 연구에서는 리그닌과 PVA의 조성비를 포함한 리그닌/PVA 용액 조건이 전기방사 양상 및 제조된 나노섬유의 형태와 직경에 미치는 영향을 고찰하였다.

1) 리그닌/PVA 용액 조건에 따른 방사 양상 및 나노섬유의 형태

앞서 선택한 11개 혼합 용액을 예비실험의 공정 조건을 바탕으로 하여 니들게이지 22~25gauge, 용액 공급 속도 0.2~4.8ml/h, 전압 25kV, 방사 거리 15~21cm의 조건으로 전기방사하였다. <Table 3>은 전기방사된 리그닌 나노섬유 웹의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이고, <Table 4>는 11개 용액의 전기방사 양상과 형성된 섬유의 형태 및 직경을 표로 나타낸 것이다. 용액 샘플 코드 PX-Y에서 X는 전구체 수용액의 농도를 의미하고, Y는 용매의 건조 후 섬유 내 PVA:리그닌 비율이 1:Y임을 의미한다. 방사 결과 P6-3, P5-4, P5-5.6, P8-3은 안정적으로 방사되어 섬유상(纖維狀)을 형성하였고, P5-3과 P4-6은 방사와 분사가 동시에 일어났다. P7-3은 완전히 분사되었고, P6-4, P5-6, P7-4, P4-9는 용액의 점도가 상승하면서 방사구가 막혀서 섬유를 얻을 수 없었다.

<Table 4>에 나타난 바와 같이, 리그닌/PVA 용액에서는 용액의 농도와 전기방사도 사이에 일관된 경향성을 발견할 수 없었다. 이는 polyamide 6를 단독으로 용해하여 전기방사하고, 농도와 전기방사도 사이의 일정한 경향성을 통해 방사가 가능한 고분자 용액의 농도 범위(a critical range of polymer concentration)를 구한 Marsano et al.(2010)의 연구결과와 차이를 보인다. Marsano et al. (2010)의 경우와는 달리, 본 연구는 방사 용액을 제조하기 위해 두 가지 서로 다른 물질인 리그닌과 PVA를 혼

Table 3. SEM images of electrospun lignin/PVA nanofiber webs from eleven lignin/PVA solutions produced at 0.8ml/hr, 23gauge, 25kV, 21cm ($\times 5,000$)

PVA (wt%)	PVA:lignin content (w/w)			
	1:3	1:4	1:5.6	1:6
4
5				No fiber
6		No fiber		
7	Only beads	No fiber		
8

P4-9, not shown (no fiber).

합한 것이 그 원인으로 추측된다. 즉, <Table 4>의 P7-3, P6-4, P5-5.6과 같이 혼합 용액의 총 고분자 농도가 유사한 경우라도, 두 용질의 함량비가 다르면 서로 다른 상호작용으로 인해 제조된 용액의 특성이 상이할 수 있고, 결과적으로 일관되지 않은 방사 양상을 보인 것으로 사료된다.

비록 농도와 전기방사도 간의 일정한 경향성은 관찰되지 않았으나, 리그닌/PVA 용액의 점도와 전기방사도 사이에는 일관된 경향을 찾을 수 있었다. 전기방사가 이루어지지 않은 용액 중, 농도가 낮은 편에 속하는 P5-3과 P4-6은 용액의 점도가 매우 낮고 방사 양상에 있어서는 분사가 일어났다. 이에 반하여, 농도가 높은 편에 속

하는 P5-6, P7-4, P4-9는 용액의 점도가 급격히 높아지면서 방사구 막힘이 일어났다. 이에, 본 연구에서 다루고 있는 혼합 용액에 대해서는 점도가 전기방사도에 영향을 미치는 주요 변수일 것이라 판단하여, 다음 섹션(3)에서 방사 용액의 점도를 측정하여 전기방사도와의 관계를 분석하였다.

2) 리그닌의 함량비가 리그닌 나노섬유의 형태에 미치는 영향

리그닌의 함량비가 리그닌 나노섬유의 형태에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 동일한 PVA 5wt% 진구체 수용액에 리그닌의 양을 다르게 첨가한 4가지 혼합 용액 (a)

Table 4. Electrospinnability of lignin/PVA solutions

Sample code	PVA + lignin concentration (wt%)	Electrospinnability	Fiber morphology	Average fiber diameter (nm)
P5-3	17.36	Electrospinning + Electro spraying	Beads + Fiber	119.7 (± 20.5)
P6-3	20.38	Electrospinning	Bead-free fiber	133.6 (± 24.6)
P5-4	20.79	Electrospinning	Bead-free fiber	122.2 (± 28.5)
P4-6	22.51	Electrospinning + Electro spraying	Beads + Fiber	115.4 (± 24.6)
P7-3	23.20	Electro spraying	Only beads	
P6-4	24.24	No jet	No fiber	
P5-5.6	25.73	Electrospinning	Bead-free fiber	139.2 (± 20.5)
P8-3	25.82	Electrospinning	Bead-free fiber	142.4 (± 23.1)
P5-6	26.87	No jet	No fiber	
P7-4	27.40	No jet	No fiber	
P4-9	29.33	No jet	No fiber	

P5-3, (b)P5-4, (c)P5-5.6, (d)P5-6으로부터 제조된 나노섬유 웹을 비교하였다. 방사 조건은 용액 공급 속도 0.8ml/hr, 니들게이지 23gauge, 전압 25kV, 방사 거리 21cm로 동일하였고, 방사구가 막힌 (d)를 제외한 (a), (b), (c)가 분사 및 방사되어 섬유상을 형성하였다. 동일한 PVA 5wt% 전구체 수용액에 첨가하는 리그닌의 양이 (a)에서 (c)로 증가할수록 분사에서 방사로 전기방사의 양상이 변화되었고, 섬유의 직경이 증가하였다(Table 4). 이는 전기방사된 리그닌 나노섬유 웹을 주사전자현미경을 통해 고배율(30,000배)로 관찰한 <Fig. 2>에서도 확인할 수 있다. 또한 (a)에서 보이던 많은 양의 비드도 점차 줄어 (c)에서는 비드가 없고 매끈한 나노섬유가 제조되었다(Table 3).

이는 PVA 전구체 수용액의 농도가 5wt%일 경우 리그닌의 함량의 증가는 섬유의 형성에 긍정적인 영향을 미친다는 Ago et al.(2012)의 연구와 유사한 결과로,

PVA와 리그닌의 상호작용으로 생성된 고분자 쇄의 얽힘이 리그닌의 섬유화에 필수적인 요소임을 확인하였다. 하지만 방사가 되지 않은 P5-6을 고려한다면, 섬유화를 위한 두 용질의 최적 함량비를 찾는 것이 중요 변수임을 알 수 있다.

3) 리그닌 나노섬유의 최적 전기방사 공정 조건

본 실험에서 선택한 11개의 용액을 방사한 결과 전기방사가 가장 원활하게 이루어지는 용액은 P5-5.6으로 나타났다. 그러나 용액 공급 속도 0.8~4.8ml/hr에서는 방사구에 맺힌 용액 방울이 기반 직물로 떨어졌고, 이에 용액 공급이 과다하다고 판단하여 0.2~0.8ml/hr 범위로 용액 공급 속도를 낮추어 방사하였다. 그 결과, 0.6ml/hr 이하부터는 용액 방울이 생기지 않았고, 0.2~0.4ml/hr에서는 1시간 이상 방사구가 막히지 않는 원활한 용액 공급 양

Fig. 2. SEM images of lignin/PVA nanofiber web at different lignin concentrations ($\times 30,000$): (a) P5-3 (PVA 5wt%, PVA:lignin=1:3), (b) P5-4 (PVA 5wt%, PVA:lignin=1:4), (c) P5-5.6 (PVA 5wt%, PVA:lignin=1:5.6).

상을 보였다. <Fig. 3>은 P5-5.6의 용액 공급 속도를 (a) 4.8ml/hr에서 (b)2.4ml/hr, (c)0.4ml/hr로 줄이면서 얻은 리그닌 나노섬유 웹을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로, (a)에서 (c)로 갈수록 균일하고 가늘어진 섬유를 확인할 수 있다. 용액 공급 속도가 0.2ml/hr와 0.4ml/hr일 때 유사한 방사 양상 및 섬유의 형태를 보였기 때문에, 동일한 시간에 더 많은 생산량을 얻을 수 있는 0.4ml/hr를 최적 용액 공급 속도로 정하였다.

앞서 기술한 바와 같이 최적의 용액 공급 조건을 규명하였으나, 용액 공급 속도 0.4ml/hr 이하부터는 기반 직물에 집적되는 섬유의 양이 현저히 줄어들었다. 용액 공급 속도의 감소로 인해 젯(jet)이 기존의 방사 거리인 21cm를 이동할 힘을 갖지 못한 것으로 판단하여 방사거리를 15cm로 조절하였다. 방사 거리를 조절하여 얻은 리그닌 나노섬유 웹을 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 방사 거리를 15cm로 줄이자 동일한 방사량임에도 확연히 많은 양의 나노섬유가 집적되어 이를 최적 방사 거리로 정하였다.

11개의 방사 용액 중 최적의 용액 조건은 PVA 5wt% 전구체 수용액에 PVA와 리그닌의 함량비가 1:5.6인 용액(P5-5.6)이었고, 이 때의 이상적인 전기방사 공정 조건은 용액 공급 속도 0.4ml/hr, 니들게이지 23gauge, 전압 25kV, 방사 거리 15cm로 나타났다(Table 5). <Fig. 4>는 상기 최적 용액 및 공정 조건에서 전기방사된 리그닌 나노섬유 웹을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 주사

전자현미경의 배율을 (a)1,000배에서 (b)5,000배, 그리고 (c)30,000배로 높이면서 관찰한 결과, 비드가 없는 130~180nm 직경 범위의 균일한 나노섬유가 만들어졌다.

3. 리그닌/PVA 용액의 점도와 전기방사도

앞서 리그닌/PVA 용액의 점도가 전기방사도에 영향을 미치는 주요 변수라고 판단하였기 때문에, 혼합 용액의 점도를 측정하여 전기방사도와의 상관관계를 살펴보았다. 다양한 리그닌 함량비에서 전기방사가 가능했던 PVA 5wt% 전구체 수용액을 선정하고<Table 4>, PVA:리그닌의 함량비를 1:0, 1, 3, 4, 5, 5.6, 6, 9로 정하여 8개 용액(P5-0, P5-1, P5-3, P5-4, P5-5, P5-5.6, P5-6, P5-9)에 대한 점도를 측정하였다.

<Fig. 5>는 각 용액의 점도를 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. P5-0에서 P5-9로 용액의 농도가 증가함에 따라 점도 역시 증가하였고, 이는 리그닌의 함량비가 증가할수록 PVA와의 상호작용을 통해 생성된 고분자 쇄의 얽힘이 증가하는 것이 그 원인으로 사료된다.

용액의 점성 거동을 살펴보면 P5-0부터 P5-5.6까지의 그래프는 X축과 수평한 모양으로, 넓은 전단 응력 범위에서 일정한 점도를 보이는 뉴턴 유체의 점성 거동을 보인다. 이에 반하여 P5-6과 P5-9의 그래프는 전단 응력이 증가함에 따라 점도가 감소하여, 전단 감소(shear thinning) 유체의 점성 거동을 보인다. 특히 P5-9의 경우, 용액

Fig. 3. SEM images of electrospun lignin/PVA nanofiber webs from a P5-5.6 solution at different feed rates ($\times 30,000$): (a) 4.8ml/hr, 23gauge, 25kV, 21cm, (b) 2.4ml/hr, 23gauge, 25kV, 21cm, (c) 0.4ml/hr, 23gauge, 25kV, 21cm.

Table 5. Optimum processing condition of lignin/PVA nanofiber

Parameter	Feed rate	Needle gauge	Voltage	Tip to collector distance
Processing condition	0.4ml/hr	23gauge	25kV	15cm

Fig. 4. SEM images of electrospun lignin/PVA nanofiber webs from a P5-5.6 solution at the optimum processing conditions (0.4ml/hr, 23gauge, 25kV, 15cm): (a) $\times 1,000$; (b) $\times 5,000$; (c) $\times 30,000$.

Fig. 5. Viscosity of lignin/PVA solutions.

이 점도를 측정하기 이전에 비해 응력을 가하여 점도를 측정 한 이후에 매우 묽어진 것을 관찰할 수 있었다. 전단

감소란 전단 응력(shear rate)의 영향으로 고분자 구조가 변화되거나 고분자 쉘의 밀도가 감소하는 것으로, 용액

이 고분자 쇄를 많이 포함할수록 전단 감소 유체의 점성 거동을 보일 가능성이 커짐을 의미한다(Härdelin et al., 2012).

리그닌/PVA 용액의 경우 일정 농도 이상일 때에만 부분적으로 전단 감소 유체의 특성을 나타내는 것으로 사료되며, 해당 거동을 보인 용액인 P5-6과 P5-9는 온도가 낮아지면서 급격하게 점도가 증가되어 전기방사가 이루어지지 않은 용액이다. 즉, 리그닌/PVA 용액은 전단 감소 유체의 특징이 나타날 경우 특유의 점성 특성으로 인해 방사가 불가능한 것으로 유추되고, 이로부터 P5-5.6과 P5-6 사이에 전단 감소 유체의 점성 거동이 나타나기 시작하는 전기방사의 임계 농도(threshold concentration)가 존재할 것이라는 추측이 가능하다. Gericke et al. (2009)과 Härdelin et al.(2012)도 전단 감소 유체의 점성 거동을 보이는 셀룰로오스 혼합 용액을 전기방사하였고, 환경의 온도가 낮아지자 방사 용액의 점도가 증가하여 방사가 이루어지지 않았다. 상기 연구들은 용액의 구성물 중에 온도가 증가하면 용해도가 감소하는 물질이 포함된 것을 그 원인으로 유추하였고, 방사 용액 내의 고분자 쇄와 점도 및 온도 사이에 상호작용이 존재하는 것으로 해석하였다.

다음으로 전기방사가 이루어진 P5-0부터 P5-5.6의 범위에서 용액의 점도가 섬유 형태의 미치는 영향을 살펴보았다. <Table 6>은 8개 용액의 점도와 방사 양상을 표로 나타낸 것이다. 그 결과, 거의 분사되어 비드와 섬유의 중간 형태인 스핀들(spindle)이 얻어진 P5-0, P5-1과, 방사가 시작되어 섬유의 형태를 갖추기 시작한 P5-3 사이에 눈에 띄는 점도의 증가가 관찰되었다. 즉, 리그닌/PVA 용액이 섬유상을 형성하기 위해서는 적정 수준 이상의 점도가 필수적이며, P5-1과 P5-3의 점도 사이에 그 임계 점도(threshold viscosity)가 존재할 것이라고 유추 가능하다. 이 같은 현상은 셀룰로오스에 방사를 용이하게 하는 물질을 첨가하여 전기방사한 Härdelin et al.(2012)의 연구에서도 보고된 바 있는데, 상기 연구의 경우 방사 용액의 점도가 $2.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이하일 때는 섬유상이 형성되지 않았다. 이는 방사 용액의 점도가 해당 용액의 전기방사 임계 점도에 미치지 못할 경우, 용액 내에 존재하는 고분자 쇄가 방사를 통해 연속적인 겹을 형성하기 위해 필요한 양에 미치지 못함을 의미한다. 즉, 리그닌/PVA 용액을 전기방사하여 연속적인 섬유상을 형성하는데 있어서, 리그닌과 PVA의 상호작용으로 인한 고분자 쇄의 생성과 그 결과물인 용액의 점도가 중요한 요인임을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합해보면, 리그닌/PVA 용액을 전기

방사하여 섬유상을 얻기 위해서는 용액의 점도가 임계 점도보다는 높고, 전단 감소 유체의 점성 거동이 나타나기 이전의 범위 사이에 존재해야 함을 알 수 있다. 본 연구에서는, 이상의 점도 분석을 통해 리그닌/PVA 용액의 점도가 전기방사에도 영향을 미치는 주요 변수임을 확인하였고, 본 연구에서 실시한 용액 조건 범위 내에서 전기방사가 가능한 점도 범위를 규명하여 리그닌 나노섬유 제조를 위한 기초자료를 제시하였다. 이와 같은 방사 용액의 특성과 공정 변수들에 관한 심도 있고 체계적인 관찰이, 본 연구가 그간 리그닌을 나노섬유화한 선행 연구들의 제한점을 보완할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 리그닌 나노섬유의 성분 분석

앞서 규명한 용액 및 공정 조건으로 리그닌 나노섬유를 제조하고, 섬유의 표면을 에너지 분산형 X-ray 분석기로 성분 분석하여 원료인 리그닌이 전기방사 공정 중의 물리적·화학적 외력에 의해 변형 또는 손실되지 않았는지 살펴보았다.

<Table 7>은 PVA 나노섬유 웹과 P5-5.6 용액을 전기방사하여 얻은 리그닌 나노섬유의 분석 결과이다. 황(S)은 본 연구에 사용된 리그닌인 lignin, alkali의 원소 성분으로, PVA 나노섬유 웹에서는 검출되지 않고 리그닌이 함유된 나노섬유 웹에서만 검출되었다. 즉, 리그닌이 전기방사 공정 중에 변형 또는 손상되지 않고 나노섬유화되었음을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구는 바이오매스 기반 리그닌 나노섬유 개발 가능성을 모색하고자 리그닌 나노섬유를 제조하고 전기방사에 영향을 미치는 주요 변수와 전기방사도와의 상관관계를 살펴봄으로써 새로운 친환경 재생 섬유 개발을 위한 기초자료를 제시하고자 하였다. 이를 위해, 리그닌 나노섬유를 안정적으로 제조할 수 있는 최적의 용액 및 전기방사 공정 조건을 확립하고, 용액 내 리그닌 함량이 나노섬유의 형태에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한 방사 용액의 점도가 리그닌 나노섬유의 제조에 있어 주요한 변수임을 밝히고 전기방사도와 제조된 섬유의 형태에 미치는 영향을 분석하여, 섬유상을 얻을 수 있는 용액의 점도 범위를 규명하였다. 마지막으로, 리그닌 나노섬유의 성분 분석을 통하여 원료인 리그닌이 전기방사 공정 중의 물리적·화학적 힘에 의해 손실되지 않고

Table 6. Effect of viscosity on electrospinnability and morphology of lignin nanofibers

Sample code	Viscosity (Pa · s)	Electrospinnability	Fiber morphology	Average fiber diameter (nm)	SEM image
P5-0	0.020	Electrospraying	Only beads	-	-
P5-1	0.030	Electrospinning + Electrospraying	Spindles	-
P5-3	0.073	Electrospinning + Electrospraying	Beads + Fiber	119.7 (±20.5)
P5-4	0.065	Electrospinning	Bead-free fiber	122.2 (±28.5)
P5-5	0.083	Electrospinning	Bead-free fiber	133.0 (±23.2)
P5-5.6	0.178	Electrospinning	Bead-free fiber	139.2 (±20.5)
P5-6	0.197	No jet	No fiber	-	-
P5-9	5.868	No jet	No fiber	-	-

The viscosity was calculated from the ratio of shear stress to shear rate in the range of 140-550s⁻¹.

Table 7. EDX result for electrospun PVA nanofiber web and lignin/PVA nanofiber web

Atom	Atomic %	
	PVA nanofiber web	Lignin/PVA nanofiber web
C	63.06	69.10
O	36.94	28.14
S	0.00	0.67

나노섬유화되었는지 확인하였다.

본 연구의 결과는 다음과 같다.

리그닌 나노섬유 제조를 위한 최적의 용액 조건은 PVA

전구체 수용액의 농도가 5wt%일 때 PVA:리그닌의 비율이 1:5.6인 용액이고, 이 때의 이상적인 전기방사 공정 조건은 용액 공급 속도 0.4ml/h, 니들게이지 23gauge, 전압 25kV, 방사 거리 15cm인 것으로 나타났다.

다양한 조건의 리그닌/PVA 용액의 점도를 측정하고 전기방사도와의 상관관계를 살펴본 결과, 리그닌을 첨가할수록 점도가 높아져 일정 농도 이상에서는 전단 감소 유체의 점성 거동을 나타냈으며, 이와 같은 조건에서는 방사가 이루어지지 않았다. 또한 분사되어 비드와 스핀들만 얻어진 혼합 용액과, 방사가 시작되어 섬유의 형태를 갖추기 시작한 혼합 용액 사이에 눈에 띄는 점도

의 증가가 관찰되어, 섬유상을 얻을 수 있는 용액의 점도 범위를 예측할 수 있었다.

리그닌 나노섬유의 성분 분석 결과, 리그닌에만 함유되어 있는 황(S) 원소가 리그닌 나노섬유에도 검출되어, 리그닌이 섬유화 과정 중의 물리적·화학적 외력에 의해 소실되지 않았음을 확인하였다.

본 연구에서 제조한 리그닌 나노섬유 웹은, 폐기물로 여겨지던 리그닌을 자원으로 활용하였다는 점에서 환경친화적인 특성을 지닌다. 후속연구로, 개발된 리그닌 나노섬유 웹을 최종 산물로 활용하기 위해 수분에 대한 안정성을 부여하는 방법을 규명하고, 재료인 리그닌의 천연 기능성이 나노섬유화 이후에도 발현되는지 여부를 평가하는 연구가 진행 중이다. 이를 통해 추가 공정 없이 고유 기능성을 발현하는 섬유 신소재를 개발한다면, 환경적 측면뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 매우 유용할 것이다.

References

- Ago, M., Okajima, K., Jakes, J. E., Park, S., & Rojas, O. J. (2012). Lignin-based electrospun nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules*, 13(3), 918–926.
- Ahn, B. I., Kim, C. H., Lee, J. Y., Sim, S. W., Jo, H. S., Lee, G. S., & Lee, J. Y. (2012). Analysis on the trend of the utilization of woody biomass - production, supply, and practical use of woody biomass. *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, 44(4), 32–42.
- Ahn, Y., Lee, S. H., Kim, H. J., Yang, Y. H., Hong, J. H., Kim, Y. H., & Kim, H. (2012). Electrospinning of lignocellulosic biomass using ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 88(1), 395–398.
- Cho, D., Nnadi, O., Netravali, A., & Joo, Y. L. (2010). Electrospun hybrid soy protein/PVA fibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(8), 763–773.
- Cho, D., Netravali, A. N., & Joo, Y. L. (2012). Mechanical properties and biodegradability of electrospun soy protein isolate/PVA hybrid nanofibers. *Polymer Degradation and Stability*, 97(5), 747–754.
- Dallmeyer, I., Ko, F., & Kadla, J. F. (2010). Electrospinning of technical lignins for the production of fibrous networks. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 30(4), 315–329.
- Dong, X., Dong, M., Lu, Y., Turley, A., Jin, T., & Wu, C. (2011). Antimicrobial and antioxidant activities of lignin from residue of corn stover to ethanol production. *Industrial Crops and Products*, 34(3), 1629–1634.
- Eom, I. Y., Kim, K. H., & Choi, J. W. (2009). 친환경 천연고 분자 소재로서 리그닌의 생성, 구조 및 활용 [Formation, structure, and application of lignin as an eco-friendly biopolymer]. *Fiber Technology and Industry*, 13(1), 28–38.
- Gericke, M., Schlüter, K., Liebert, T., Heinze, T., & Budtova, T. (2009). Rheological properties of cellulose/ionic liquid solutions: From dilute to concentrate states. *Biomacromolecules*, 10(5), 1188–1194.
- Härdelin, L., Thunberg, J., Perzon, E., Westman, G., Walkenstrom, P., & Gatenholm, P. (2012). Electrospinning of cellulose nanofibers from ionic liquids: the effect of different cosolvents. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(3), 1901–1909.
- Holladay, J. E., Bozell, J. J., White, J. F., & Johnson, D. (2007). *Top value-added chemicals from biomass. volume II - results of screening or potential candidates from biorefinery lignin, technical report, October 2007*. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory.
- Hu, T. Q. (2002). *Chemical modification, properties, and usage of lignin*. New York: Kluwer Academic/Plenum.
- Hur, Y., & Lee, S. (2011). Fabrication of ZnO and TiO₂ nanocomposite fibers and their photocatalytic decomposition of harmful gases. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 35(11), 1297–1308.
- Jang, S. Y., & Kim, Y. G. (2013). 전기분사방법을 이용한 나노 카본재료 박막제조 및 태양전지 전극재료로의 응용 [Fabrication of nano carbon material synthesized membrane and application to solar cell electrode]. *Ceramist*, 16(1), 59–66.
- Kadla, J. F., Kubo, S., Venditti, R. A., Gilbert, R. D., Compere, A. L., & Griffith, W. (2002). Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon* 40(15), 2913–2920.
- Kim, J. J., Baek, K. H., & Choi, J. W. (2011). 바이오에너지/바이오매스 [Bioenergy and biomass]. Seoul: Bookshill.
- Kim, Y. S. (2011). A research trend on utilization of the byproduct (lignin) from bioethanol production process with lignocellulosic biomass. *Journal of Forest Science*, 27(3), 183–194.
- Kubo, S., & Kadla, J. F. (2004). Poly(ethylene oxide)/organosolv lignin blends: Relationship between thermal properties, chemical structure, and blend behavior. *Macromolecules*, 37(18), 6904–6911.
- Kubo, S., & Kadla, J. F. (2005). Hydrogen bonding in lignin: A fourier transform infrared model compound study. *Biomacromolecules*, 6(5), 2815–2821.
- Lallave, M., Bedia, J., Ruiz-Rosas, R., Rodriguez-Miraso, J., Cordero, T., Otero, J. C., Marquez, M., Barrero, A., & Loscertales, I. G. (2007). Filled and hollow carbon nanofiber by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers. *Advanced Materials*, 19(23), 4292–4296.

- Lee, J. I., Kim, I. S., & So, H. J. (2009). *목질계 바이오매스의 에너지 활용방안* [A study on the energy utilization of woody biomass]. Seoul: Gyeonggi Research Institute.
- 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.
- Leung, V., & Ko, F. (2010). Biomedical applications of nanofibers. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(3), 350–365.
- Marsano, E., Francis, L., & Giunco, F. (2010). Polyamide 6 nanofibrous nonwovens via electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(3), 1754–1765.
- Nada, A. M. A., El-Diwanya, A. I., & Elshafei, A. M. (1989). Infrared and antimicrobial studies on different lignins. *Acta Biotechnologica*, 9(3), 295–298.
- Park, T. J., Jung, Y. J., Choi, S. W., Park, H., Kim, H., Kim, E., Lee, S. H., & Kim, J. H. (2011a). Native chitosan/cellulose composite fibers from an ionic liquid via electrospinning. *Macromolecular Research*, 19(3), 213–215.
- Park, T. J., Jung, Y. J., Choi, S. W., Park, H., Kim, H., Kim, E., Lee, S. H., & Kim, J. H. (2011b). Photoluminescent synthetic wood fibers from an ionic liquid via electrospinning. *Macromolecular Research*, 19(4), 317–320.
- Perez, J., Muñoz-Dorado, J., de la Rubia, T., & Martinez, J. (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. *International Microbiology*, 5(2), 53–63.
- Poole, A. J., Church, J. S., & Huson M. G. (2009). Environmentally sustainable fibers from regenerated protein. *Biomacromolecules*, 10(1), 1–8.
- Ruiz-Rosas, R., Bedia, J., Lallave, M., Loscertales, I. G., Barrero, A., Rodriguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2009). The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin. *Carbon*, 48(3), 696–705.
- Ruiz-Rosas, R., Bedia, J., Lallave, M., Loscertales, I. G., Barrero, A., Rodriguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2010). Preparation and characterization of co-electrospun lignin/alumina microfibers and tubes. *Proceedings of the Carbon Conference 2010, USA*, 10, 453–454.
- Schreiber, M., Vivekanandhan, S., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2012). A study on the electrospinning behavior and nanofibre morphology of anionically charged lignin. *Advanced Material Letters*, 3(6), 476–480.
- Visakh, P. M., Mathew, A. P., & Thomas, S. (2013). Natural polymers: Their blends, composites and nanocomposites: State of art, new challenges and opportunities. In S. Thomas, P. M. Visakh, & A. P. Mathew (Eds.), *Advances in natural polymers* (pp. 1–20). Dordrecht: Springer.
- Zhang, Y. H. (2008). Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocelluloses biorefineries. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35(5), 367–375.
- Zimniewska, M., Kozłowski, R., & Batog, J. (2008). Nanolignin modified linen fabric as a multifunctional product. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 484(1), 409–416.