



나노광물의 활용 및 기술동향

이 석 훈

한국기초과학지원연구원 전자현미경연구부

나노 크기란 분자 및 거대분자 수준의 분말에 대한 지칭이며, 일반적으로 1~100 nm 범위로 한정된다. 이보다 큰 100~1000 nm의 크기는 submicrometer 영역이다. 대부분의 나노소재들이 100 nm 이내의 크기영역에서 특이한 물성을 나타내지만 나노소재가 활용되는 영역에서 따라 특이물성을 나타내는 입체크기가 다르다. 일반적으로 나노기술에는 나노재료, 나노소자, 나노공정, 나노시스템으로 분류되며, 나노광물은 금속산화물형태의 나노분말과 고분자/층상 규산염 나노복합소재가 신기능성 및 특성을 가지고 산업전반에 걸쳐 활용되고 있다.

일반적인 광물입자의 크기는 수백 마이크로에서 센티미터 단위이기 때문에 나노광물을 포함한 나노물질은 적어도 한 방향 또는 3방향에서 1~100 nm의 입자크기를 나타내는 나노분말로 지칭된다. 나노광물이 새로운 것은 아니지만, 전 범위의 비금속광물을 포함한다는 차원에서 매우 특별한 이해를 필요로 하다. 탄소분말(carbon black), 가스규소(fumed silica) 및 초미세탄산염광물(UF PCC)은 우리가 수년 동안 친숙해왔던 나노광물의 예이다.

나노광물은 표면적 증가에 있어서는 거의 무한대로, 이 높은 표면적과 적용된 코팅은 현재와 미래에 나노광물을 유용하게 사용할 수 있는

매우 특별한 특징이다. 나노광물은 강도가 매우 크면서 연성이고, 내마모성 및 내부식성을 가지면서 화학적으로는 매우 활성적이다. 대부분의 경우 나노광물은 자체의 우수한 화학적, 물리적 및 기계적 특성으로 인해 전통적인 소재보다 성능이 탁월하다.

나노기술은 이제 국제간 통신시설에서부터 구두 한 켄레에 이르기까지 거의 모든 것에 관계되는 중요한 연구개발 분야이다. 250편의 영화를 수록한 DVD, 빛에서 적외선 에너지를 유도하여 몸을 따듯하게 만드는 분자 두개 두께로 코팅된 옷, 박테리아를 죽일 수 있는 기능, 자동으로 창문을 닫는 유리창, 또는 더럽혀지지 않는 자동차 등은 나노기술이 다가오는 수년 내에 세상에 내놓을 제품들이다.

나노광물의 제조방법

직접적인 원자 조작 이외에 나노광물을 생산하는 6가지 방법이 널리 알려져 있다. 즉, 플라즈마법, 화학증착법, 전기증착법, 졸-겔 합성법, 불-밀링법, 그리고 천연 나노물질의 활용이 그것이다.

플라즈마법 : 10,000~100,000℃의 고온에서 형성된 플라즈마는 공급원료를 효과적으로

원자상태로 분리하고, 플라즈마 외곽에서 급냉시켜 나노크기의 입자를 형성한다.

화학증착법 : 원료가스를 챔버 내에서 반응시켜 기질물질에 증착시키는 방법이다. 반응 산출물은 화학조성뿐만 아니라 증착되는 방법까지 조절될 수 있다. 기질물질은 증착코팅이 잘 통제된 방식에 따라 성장할 수 있는 틀을 효과적으로 제공한다.

전기증착법 : 화학증착법과 같은 과정을 거친다. 조절된 코팅이 전기장에 따라 용액으로부터 증착된다.

졸-겔 합성법 : 겔상태로 가수분해되어 친밀하게 혼합된 화합물을 생성하며, 화학적 방법을 이용한다. 겔은 표면에 증착되어 일정한 두께로 모양을 형성하고, 원하는 코팅박막을 형성하기 위해 분해된다. 이 방법은 매우 정밀한 나노미터 크기의 화합물로 큰 표면적을 코팅하기에 아

주 적절하다.

볼-밀링법 : 화학적 변화 없이 강한 충격으로 큰 결정질 소재를 나노 결정질 구조로 크기를 줄이는 방법이다.

나노기술의 가치

과거 몇 년 동안 나노기술 연구에 투자된 재원은 기하급수적으로 증가해왔다(Fig. 1). 미국은 2003년 12월 향후 4년 동안 37억 달러를 나노기술의 다양한 분야에 투자하는 조례를 통과시켰다. 나노광물을 포함한 나노분말 분야는 나노기술의 약 15%를 점하고 있으며, 80여개의 회사가 이 분야에 매진하고 있다(Fig. 2).

자본투자를 근거로 보면 미국이 연구개발 및 제조분야에서 많은 회사들이 선두를 달리고 있

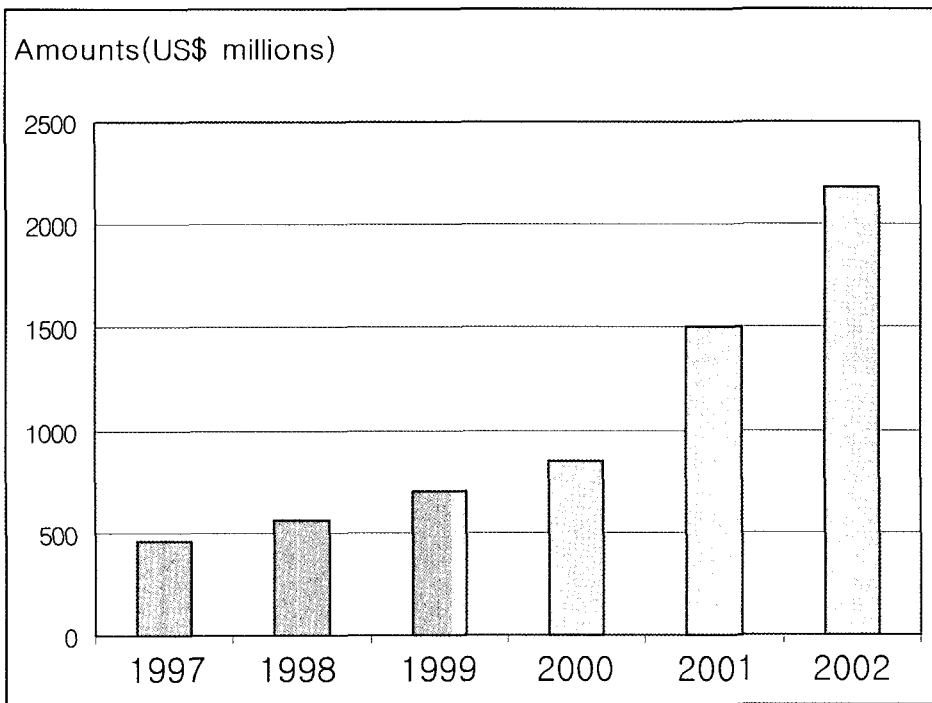


Fig. 1. Global funding of nanotechnology.

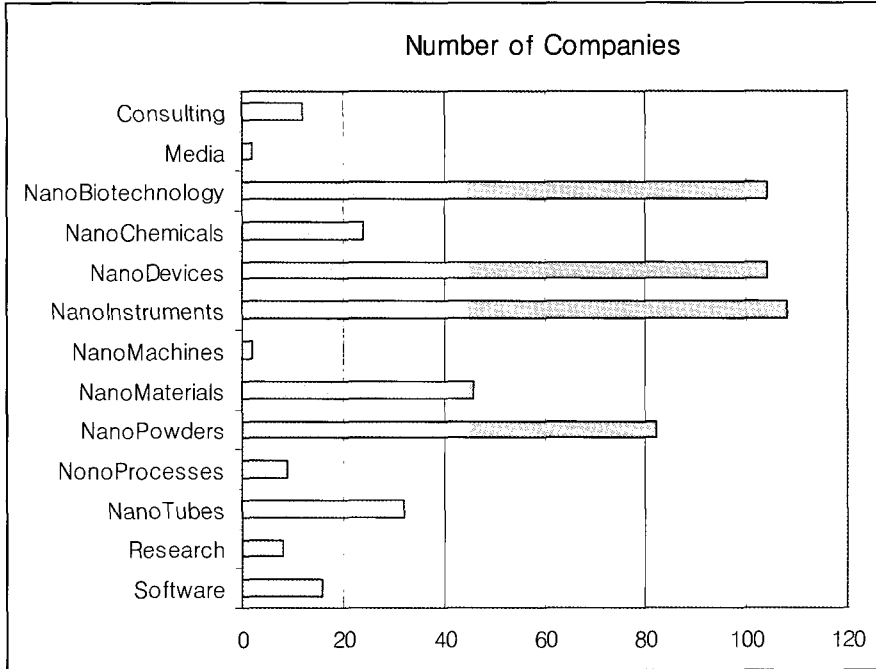


Fig. 2. Sector encompassing nanotechnology.

지만, 일본이 나노기술에 있어 선두주자이며, 현재 나노기술의 약 25%가 나노소재 및 나노분말과 관련되어 있다.

나노복합소재

고분자/무기 나노복합소재는 물리적으로 다른 두개 이상의 물질로 구성되어 있으며, 한 번 또는 평균길이가 100 nm 이하이다. 구조적인 관점에서 무기충전제(보통 입자상 또는 섬유상)는 고유의 강도와 견고성을 제공하고, 반면에 고분자 매질은 무기성분을 부착 및 결합시켜 화합물에 미치는 힘을 충전제 균등하게 전달한다.

프랑스 Babolat사는 탄소나노튜브로 제작된 테니스 라켓을 생산해 왔는데, 미세한 탄소나노튜브는 강철에 비해 100배의 강도를 갖고 있어 더 가볍고 강한 소재를 사용하여 시장을 넓혀나가고 있다.

나노결정체

분자크기의 고체들은 각각의 위치에서 같은 거리에 놓여있는 원자나 분자의 삼차원적인 패턴을 반복하여 형성했다. 나노결정체는 빛의 파장을 변화시키는 기능으로 인해 광전자 분야의 활용 잠재성을 가지고 있다.

나노튜브

흑연 판으로 구성된 원통형, 튜브모양의 분자 집합체인 탄소나노튜브는 강철에 비해 무게는 1/6인데 비해 강도가 100배인 극히 강한 물질이며, 양호한 열전도율을 가지고 있다. 탄소나노튜브는 극히 얇아서 직경이 사람 머리카락의 1/10,000보다 더 작다. 단일벽 나노튜브(SWNT)는 한 개의 흑연판으로 이루어져 있으며, 한 개 이상의 판으로 형성된 것은 다층벽 나노튜브(MWNT)이다.

나노크기 광물의 응용

목재방부제

나노물질은 크기가 작아 나무조직의 격자 속으로 침투됨으로 목재가 외부에 노출되더라도 나노입자는 나무제품 밖으로 쉽게 빠져나오지 않는다. 주택용도인 CCA 목재방부제의 단절로 목재산업은 외장용 목재를 개발하기 위해 저렴하고, 장기간 보존되며, 향균성이 있는 제품을 간절히 찾고 있다. 나노크기 제품(산화아연, 첨가된 산화아연 또는 산화구리)의 목재방부제 투입을 통해 목재가 요구되는 수명을 유지하는데 도움이 된다.

해양오염방지

나노입자는 코팅 격자 속에 부착되어 있어 해양환경에 노출되어도 코팅도로 밖으로 쉽게 유출되지 않으며, 서서히 이온을 방출하여 장시간의 오염방지 기능을 한다.

해양환경에서 항미생물활성화가 유지되는 기간은 유기살생제와 산화구리의 결합만으로 충분히 예상되지 않는다. 나노크기의 산화구리 또는 첨가된 산화아연은 항미생물활성화 기간을 증가시켜 청결 및 재활용 사이클이 늘어날 수 있게 한다.

열가소성 플라스틱

다양한 플라스틱에선 장기간 유지되는 항미생물 특성이 필요하며, 고무 및 복합물질에서도 최근 증가해왔다. 불안정한 유기살생제와는 달리 나노소재는 가혹한 환경에서 그리고 심각한 열적 자극을 받은 이후에 장기간의 비용효과가 나타난다.

나노크기의 산화아연, 산화구리 또는 첨가된

산화아연은 열가소성 제품 구조 내에서 충분히 분산이 이루어진다. 항미생물활성 기능이 최종 제품 속으로 전이되면, 색과 투명도, 표면광택, 물리적 특성 및 용융 유동성 등에서 최소한의 효과가 나타난다.

영구 코팅

나노크기의 산화아연, 산화구리 또는 첨가된 산화아연은 우레탄, 아크릴, 비닐 초산염을 포함한 넓은 범위의 코팅소재에서 충분히 분산되어 수성 코팅시스템에서만 아니라 자외선 치료제 및 열경화성 코팅에서도 유용성을 보이고 있다. 이것들은 코팅된 제품에 장기간의 항미생물성 또는 세균에 안전한 특성을 부여한다.

환경촉매

희토류금속산화물의 나노소재를 사용하면 보다 얇은 활성층으로 만들 수 있어 귀금속의 사용을 줄일 수 있게 한다. 이들 나노소재는 보다 단단한 고체에 분산되어, 매우 안정적이고, 코팅 단계 및 변동 있는 분산에 따른 손실을 최소화 시킨다.

자동차 촉매변환기는 촉매성능을 검증하는 중요한 관심영역이다. 정부규제는 일산화탄소, 탄화수소 및 이산화질소의 허용수준을 계속 낮추려하고 있으며, 자동차 회사들은 엄격한 성능규격이 적용되는 동안 비용을 줄이기 위해 촉매변환기 부분에 귀금속의 사용을 줄이려 노력하고 있다.

자외선 차단 코팅

표면코팅제에 나노소재를 혼합하면 매우 효과적인 광학적 투명도, 광택, 색 또는 물리적 성질과 상관없이 해로운 UV 방사선으로부터 장시간 보호할 수 있다. 자외선에 노출되면 기관의 성

능이 저하되는 문제는 오래전부터 제기되어 왔다. 기관은 금속(자동 청결 코팅), 유리(창문과 건축물 광택기), 또는 고분자(플라스틱판과 건축자재)로, 자외선 감쇄는 기관 또는 기관보호기의 장기간 성능 유지에 민감한 부분이다. 깨끗한 표면 피막에 나노크기의 산화아연, 첨가된 산화아연 또는 산화세륨을 혼합하면, 다른 바람직한 물성을 심각하게 손상시키지 않으면서 원하지 않는 UV선을 감쇄시킨다.

마모 방지코팅

표면코팅에 이용되는 알루미늄 나노소재는 광학적 투명도, 광택, 색 또는 물리적인 성질에 심각한 영향을 미치지 않으면서 장기간의 마모저항성을 제공할 수 있다. 이 소재의 소비시장은 손톱광택, 마루, 플라스틱 광택, 헤드라이트 덮개 및 다른 자동차 부품, 이동 창문과 광학렌즈까지 넓어지고 있다.

신체 보호제

나노소재는 태양에 노출된 인간의 피부를 보호하기 위해 태양 차단제 역할을 한다. 해로운 자외선에 불필요한 노출을 막는 것이 점점 더 건강 관심사가 되고 있다. 나노크기의 산화아연은 비단처럼 부드럽고, 단단하지 않는 형태로 투명성을 유지하면서 효과적으로 자외선을 감쇄시킨다. 나노크기의 산화아연 제품은 또한 여러 가지 형태와 밀바탕이 최대한 조화를 이루도록 설계된 다양한 전매특허 코팅제로 활용된다. L'Oreal은 피부 속으로 보다 깊이 미세한 보습효과를 전달하고자 로션에 나노캡슐을 삽입했다.

나노소재는 분말, 겔, 막대 또는 스프레이 형태의 방취/발한억제 제품으로서 사람피부에 항세균성 및 방취 기능을 제공한다. 방취제 및 발

한억제제 시장은 깨끗하고 효과가 높은 제품으로 나아가고 있다. 나노크기의 산화아연 또는 은이 첨가된 산화아연은 이러한 용도에 적합하다. 나노크기의 산화아연은 또한 구강치료제로 이용되어, 조직 또는 색과 상관없이 향미생물 및 모조방지 특성을 제공한다. 치약, 크림 및 청결제는 치아와 접착제를 철저히 깨끗이 하고 입속에서 청결하고 상쾌한 느낌을 주어야 한다.

유리 연마

수년 동안 물에 분산된 산화세륨은 표면 마무리 및 제거율 측면에서 최상의 유리연마제였다. 산화세륨과 혼합된 희토류 금속산화물인 NTC (Nanophase Technologies Corp.'s) 브랜드는 초미세연마제로 차세대 성능수준을 보인다. 이러한 유일한 분산제는 최대 제거율을 보유하면서도 표면손상을 최소화 시킨다. 포토마스크 및 디스크 드라이브와 같이 정밀가공이 필요한 곳에서 산화세륨 분산제를 이용하여 3Å 이하의 표면 거칠기를 성취하였다.

반도체 연마

반도체산업이 계속해서 보다 작은 칩으로 옮겨가면서 향상된 CMP's 현탁액이 요구되고 있다. 산화세륨, 혼합 희토류금속산화물과 알루미늄 분산제로 만들어진 나노 제품은 높은 표면 평탄도와 효율적인 제거율을 제공한다. 이러한 고순도 분산제는 정밀한 전자연마를 위해 일정한 모양을 유지하면서 100 nm 이하의 입자들로 이루어진 특징을 보인다. 이들 나노소재의 유일한 표면 화학은 pH가 변해도 고농도 분산제로 유지된다는 것이다.

Nanophase사는 상업적인 품질 및 품위규격으로 나노소재를 생산하는 몇 개의 공공회사 중 하나이다. 이 회사는 미국 시카고 지역 2곳에

제조공장이 있으며, 대규모의 연구개발 시설과 응용실험실을 갖추고 있다. 이 회사의 설비들은 획기적인 것이고, 전 과정이 요구량만큼 정확하게 제조하는 성능을 갖추고 식스시그마 논리 하에 엄격하게 통제되고 있다.

고분자-점토 나노복합소재

나노복합소재 기술

수드케미(Sud Chemie)는 화재 위험을 감소시키는, 나노미터 두께의 막을 통해 고강도의 규소 골격을 가진 플라스틱 전용 충전제를 개발했다. 천연 마이크로 분자와 합성된 플라스틱의 물성은 첨가된 충전제의 영향을 받는다.

몬모릴로나이트는 규산염 층 사이에 나트륨 이온이 존재하는 층상규산염광물로 산출된다. 이 회사는 간단한 기술공정을 통해 이산화탄소를 방출하여 나트륨이온을 암모늄이온으로 치환

시킨다. 따라서 벤토나이트는 유기용매 속으로 미세하게 분산된다.

화학적으로 개질된 벤토나이트는 주물용 저점도 액체수지에 이용된다. 강하게 휘저으면 규산염 입자들은 분해되고, 판상모양을 한 개개의 입자로 일정한 분리가 일어난다. 교차결합제 첨가 후 수지가 경화되었을 때 충전제 입자는 마찬가지로 분리되어 있다(Fig. 3). 분리된 작은 판들의 두께는 단지 수 나노미터이며, 길이는 약 100 nm이다. 이것은 고분자와 충전제 사이에 큰 접촉면적을 제공한다. 이것이 플라스틱의 강도와 인성의 증가 원인이다.

고분자-점토 복합체는 3가지로 구분되는데(Fig. 3), 점토광물이 단순한 충전제로 작용하는 통상적 복합체, 점토광물의 층상구조 사이에 고분자의 규칙적인 삽입형태로 구성된 삽입나노복합체, 그리고 1 nm 두께 층이 마이크로 크기의 단일 구조를 형성하는 매질에 분산되어진 박리형 나노복합체가 그것이다.

화학적으로 개질된 벤토나이트는 주물용 저점

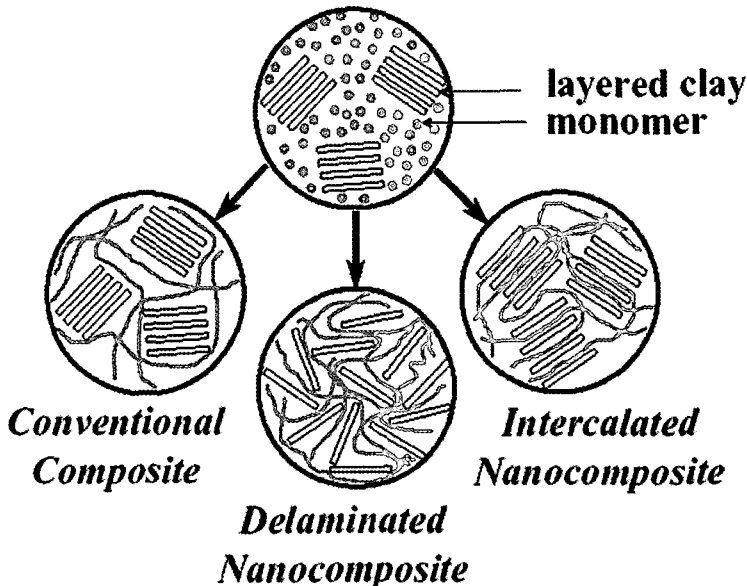


Fig. 3. Idealized structures of polymer-clay composites.

도 액체수지에 이용된다. 강하게 휘저으면 규산염 입자들은 분해되고, 판상모양을 한 개개의 입자로 일정한 분리가 일어난다. 교차결합제 첨가 후 수지가 경화되었을 때 충전제 입자는 마찬가지로 분리되어 있다. 분리된 작은 판들의 두께는 단지 수 나노미터이며, 길이는 약 100 nm이다. 이것은 고분자와 충전제 사이에 큰 접촉면적을 제공한다. 이것이 플라스틱의 강도와 인성의 증가 원인이다.

기계적으로 강해진 플라스틱 나노복합소재의 보다 큰 이점은 불타고 있는 플렉스유리 한조각에서 생생하게 들어난다. 벤토나이트가 첨가되지 않는 경우, 떨어지는 불꽃 방울(flaming drops)은 심각한 위험을 나타낸다. 규산염 충전제는 불타고 있는 물질을 제 위치에 유지되게 한다. 더 불어 규산염의 얇은 막은 가스 확산에 대항하는

고분자의 장벽특성을 증가시킨다. 따라서 플라스틱 나노복합소재는 산소와 이산화탄소의 이동을 감소시키는 차단물질로 적당하다.

지금까지 폴리아미드와 같은 고분자는 층상규산염광물의 이용을 강화시켜 왔다. 나노복합소재는 자동차에서 무게와 연료를 줄이는데 이용될 수 있다. 폴리프로필렌과 규산염광물의 혼합은 성공적인 결과를 기대하기 어렵다. 고분자는 먼저 화학적으로 변질되어야 한다. 현재 투명한 나노복합소재 충전제를 찾고 있는데 개질된 벤토나이트를 이용하면 성공할 것으로 보인다.

광물 충전제는 플라스틱 첨가제 세계시장에서 매우 중요한 부분이 되었다. 운모, 활석 그리고 탄산염칼슘과 같은 광물은 플라스틱수지와 혼합하여 강도와 전고성을 증진시키거나, 치수의 안정성과 표면광택을 개선시킨다(Table 1). 또한

Table 1. Characteristics of polymer-layered silicate nanocomposites

물 성	변 화	기존 고분자와 비교한 개선정도
기계적 특성 - 인장 강도 - 압축성 - 굴곡 강도 - 파단 신율 - 탄성율 (인장, 굴곡) - 충격강도 - 인장 크립성 - 마찰 계수 - 마모성	항상 항상 항상 현저한 감소 항상 다소 감소 항상 감소 항상	약 60% 이상 상승 약 20% 상승 약 40% 상승 10% 이하로 감소 약 20% 감소 상당히 상승 약 50% 감소 약 40% 감소 마모량 50% 감소
차단 특성 - 투수율 - 가스 투과율 - 흡수성 - 용매 저항	감소 감소 항상 항상	1/2~1/5로 감소 1/2~1/10로 감소 흡수속도 감소 상승
열적 특성 - 열변형 온도 - 열팽창 계수	상승 감소	결정성 고분자 80~90℃ 상승 45% 감소
기타 - 투명성 - 비중	항상 거의 불변	투명도 4배 증가 거의 불변 (1~2% 증가)

삼수화알루미나 및 수산화마그네슘과 같은 수화 광물들은 화재억제 특성을 제공한다. 그러나 충전제의 함량이 높으면 관심 있는 특정한 물성의 개선을 필요로 했고, 충격 및 연성과 같은 다른 물성의 손실을 초래하기 때문에 단점도 있다.

광물 충전제

플라스틱 산업은 매년 4백만톤 이상의 광물충전제를 소비하고 있다. 충전수지시스템에서 전형적인 함량 수준은 충전제의 무게비로 20~60% 범위이다.

충전제 첨가제에 대한 전망은 양호하며, 광물의 유형에 따라 연간 성장률이 4~12%이다. 플라스틱산업에서 광물충전제에 대한 시장은 잘 정립되어 있으며, 수십 개의 회사들이 광산개발 또는 공정단계에서 특화되고 있다. 수직적으로 통합된 몇 개의 공급업체들은 한 기업 내에서 두 가지 업무를 수행하고 있다.

수년 동안 충전제 산업 내에서의 경쟁은 성능에 따른 생산라인을 차별화하기 위해 연구개발에 박차를 가해왔다. 충전제 제조업체들은 충전제 제품의 3가지 특성이 다른 물성을 과도하게 손상시키지 않으면서 플라스틱 수지의 원하는 물성을 적정화시키는데 중요하다는 것을 알았다. 먼저, 적절한 화학적 조화와 더불어 충전제 입자의 표면개질은 충전제와 주위를 싸고 있는 플라스틱 매질 사이에 우호적으로 상호작용하며, 나아가 분산성을 개선하고, 플라스틱 수지의 물성을 상당히 증진시킨다. 표면개질이 제품의 가격에 더해졌더라도 값싼(낮은 성능) 수지의 물성을 보다 비싼(높은 성능) 수지로 개선하는 것이 경제적으로 가치 있는 일이다.

충전제 효과를 결정하는 다른 특성은 개별 광물 입자의 크기와 모양이다. 표면개질의 이점을 극대화하기 위해 충전제/고분자 상호작용의 슷

자를 가능한 높여야 한다.

충전제 부피당 표면적은 입자 크기가 감소됨에 따라 증가한다. 표면적은 입자가 구형이 아니라면 부피와 비교해서 적정해야 한다. 충전제 제품은 보통 편평한 판상 또는 두 방향의 길이가 두께보다 훨씬 큰 디스크 모양으로 분쇄된다. 입자의 가장 작은 축 길이에 대한 가장 긴 축 길이의 비를 가로세로비라 한다. 높은 가로세로비는 높은 성능의 제품을 의미한다.

약 15년 전, 충전제 산업은 원료물질을 기계적으로 보다 작은 입자로 분쇄하는 가격과 플라스틱 시장이 개선된 성능을 지지하는 가격사이에 경제적 평형에 도달했다. 표면개질기술에는 유기실란(organosilan), 스티어레이트(stearate) 또는 유기금속화학이 포함된다.

가장 좋은 성능의 충전제가 되기 위해선 입자의 크기가 1 μm 보다 작아야 하고, 가로세로비는 20이하 이어야 한다. 충전제 첨가제의 물성에 있어서 증가는 상대적으로 심각하지 않았으며, 충전제 가격의 소폭 상승을 유지하기 위한 플라스틱 시장의 역동성 변화 또는 제조단가를 낮추기 위한 미세화 기술에서 점진적인 개선에 영향을 받았다.

나노복합소재는 원래 자연을 이용하기 위해 독창적인 기술을 이용해 약 10년 전에 개발되었다. 자연에서 산출되는 점토의 어떤 유형은 충전 플라스틱의 생산을 가능케 한다. 여기서 충전제 입자의 두께는 나노미터 크기보다 작다. 반면에 입자의 가로세로비는 200~2,000 사이의 범위이다. 초기 결과는 충전제의 함량이 심지어 5% 미만인 경우에도 어떤 플라스틱수지 시스템에서 여러 가지 물성이 아주 급격하게 개선되었다는 것을 시사했다. 가격 상승의 전망은 상업적인 응용성을 개발하기 위해 추가적인 연구를 촉진시켰다.

자동차산업

많은 자동차 제조업체들은 나노복합소재 개발에 노력하고 있다. 미국 자동차 산업의 기술적인 동향은 자동차 내부장식, 자동차 형태 변화에 따른 후드 아래 발열체 온도, 제조효율 및 재활용 잠재성에 대해 증가하는 충격기준을 포함한다.

유럽의 요구로 “월드카”를 생산하는 자동차 업체는 재활용 문제를 심각하게 고려해야만 했다. 가장 큰 문제는 한 개의 부품(얇은 조각 표피 또는 직물덮개)으로 이루어진 거품코어(foamed core)를 만들기 위해 여러 개의 막을 이용해야 된다는 것이다. 거품 올레핀 코어로부터 비닐표피를 분리하는 것은 거의 불가능하기 때문에 재활용을 용이하게 하는 단일재료 시스템을 개발을 추진하였다. 개발은 올레핀 차체 위에 올레핀 거품 표피를 가볍게 서로 엮어놓는 것이다.

내부 장식품을 폴리프로필렌으로 바꾸는데 있어 기술적인 장애는 일차적으로 충격(저온)과 견고성이다. 견고성은 두꺼운 벽과 혼합 충전제를 사용함으로써 강화되었으며, 이 두 요소는 충격반응을 감소시킨다. 프로필렌 수지는 용매 저항 매우 양호하지만 매우 부드러운 표면 때문에 전통적으로 페인트칠하기가 어렵다. 새로운 기술 진화는 훌륭한 미학을 나타내는 자기 착색 제품 생산을 가능하게 한다.

상업적 진보

현재 나노복합소재의 상업적 활동은 점토물질(나트륨 몬모릴로나이트)의 한 유형과 몇 개의 플라스틱수지 시스템에 제한된다. 기술의 한계성과 충분한 상업성으로의 점진적인 진행을 이해하기 위해서는 점토 화합물의 간단한 설명이 필요하다. 벤토나이트는 층상 점토구조이다. 몬모릴로나이트는 벤토나이트의 구성광물로서 편

평한 층상구조(두께 0.5 nm)이다.

나노복합소재 기술의 목표는 층상점토광물을 채광하고, 같은 비용으로 기존의 다른 충전제 첨가제($<1\mu\text{m}$)와 같은 물리적 특성에 이르도록 층상 점토 물질을 정제하는 것이지만, 공정에 의해 어떤 추가적인 비용을 들이지 않고 초미세, 높은 가로세로비의 입자를 생산하기 위해 점토광물을 개별 층으로 효과적으로 분리하는 것이다.

실제 규산염 층이 양이온에 의해 강하게 결합되어 있기 때문에 박리작용 또는 층 분리는 사실이 아니다. 나트륨과 칼슘은 몬모릴로나이트 점토에서 발견되는 가장 흔한 두 개의 양이온이다. 박리작용은 점토 표면(층간 표면 포함)이 개질되면 가능해지고, 분리된 이온 화합물이 팽창하여 몬모릴로나이트 층 사이의 결합을 약화시켜 원래의 나트륨 또는 칼슘이온을 치환한다. 나트륨은 칼슘보다 낮은 전하량을 갖기 때문에 나트륨 몬모릴로나이트는 적절한 표면개질과 함께 이온 치환에 필요한 보다 많은 층간 위치를 제공한다.

나트륨 몬모릴로나이트는 나노복합소재 제조에 가장 효율적인 점토이다. 이것은 또한 풍부하고, 세계 몇 지역에서 쉽게 추출할 수 있다. 비록 칼슘 몬모릴로나이트와 다른 불균형적인 층상 벤토나이트 점토가 이용될 수 있지만, 나노복합소재 산업 내에서 나노복합소재 구조를 형성하기 위한 상기 물질들의 성능은 나트륨 몬모릴로나이트와 비교해 비경제적이다.

박리작용 공정은 두 가지이다. 나트륨 몬모릴로나이트 점토층은 팽창되고, 층간 인력이 약화되어 매질의 고분자는 점토층 사이로 삼입된다. 정상적인 고분자 공정을 이용해 힘이 분배되고, 혼입된 고분자의 분자가 물리적으로 점토층을 양쪽으로 잡아당기면 박리작용이 일어난다. 대부분의 고분자는 첨가물을 혼입하고 몰드부분을 형성하기 위해 진행되기 때문에 어떤 추가적인 제조비용의 초래 없이도 박리작용은 이론적으로 가능하다.

나노복합소재에 대한 일차 기술적인 장애는 적절한 표면개질 화학공정을 개발하여 고분자를 혼입시키는 것이다. 점토층 사이로 고분자의 혼입은 “낙타가 바늘을 통과하는 것” 만큼 어렵다. 적절한 표면개질제는 층간인력을 팽창시키고 약화시킬 뿐만 아니라, 층간의 공간 안으로 고분자(또는 고분자 전구체)를 끌어당길 수 있다.

1980년 후반 Toyota's Central Research Laboratory는 자동차에 이용할 보다 높은 강도와 열적 물성을 가진 새로운 물질을 찾고 있었다. 연구를 통해 폴리아미드(나이론), 아크릴, 그리고 수지 모노머(monomers)를 점토입자 속으로 혼입하기 위해 유기 암모늄 표면개질제 이용 방법을 찾았다. 도요다는 각각의 재료들을 그 자리에서 종합했다. 한배치의 모노머와 점토층 내부와 주변에 고분자의 분자들을 형성시키기 위해 화학적 반응을 촉진하는 개질된 점토를 첨가했다. 하강하는 열가소성 플라스틱 공정기술은 추가비용 없이 박리작용 메커니즘을 강행했다.

나노복합소재의 개발은 몇 개의 방향으로 세분되어 왔다. 다양한 모험적인 기획은 선택적인 표면개질 또는 플라스틱수지 시스템에 근거를 둔 새로운 나노복합소재 기술을 발전시켰다. 다른 업체들은 자동차산업 이외 플라스틱 산업 분야에서 이익 창출이 가능하다는 결론을 내리고 나노복합소재 본래의 전 속성을 조사했다. 마침내 몇몇 기업들은 실제로 플라스틱 산업에서 판매할 수 있는 상업적인 상품들을 개발해왔다.

Ltd(APT)는 다른 생산 공정에 비해 현저하게 낮은 비용으로 고급의 나노분말을 생산하는 특허보호 나노분말 제조기술(MCPTM)을 가지고 있다. 2000년 5월 APT는 삼성코닝과 50:50비율로 Advanced Nano Technology Pty Ltd(ANT)를 설립했다. 삼성코닝은 ANT에 6백만 달러를 투자했으며, 이 투자비는 ANT가 기술을 상업적인 규모로 발전시키고, APT 및 삼성코닝과 함께 MCP 나노분말을 상업화시키는 특허권협약을 체결하는데 이용되었다.

APT는 브랜드화된 4개의 선도 제품을 개발해 현재 자국내 및 국제시장에서 판매하고 있으며, 판매금액이 150만 달러를 초과했다. 회사를 성장시키고자 2004년에 5백만 달러 이상이 투자되었다. 2005년 APT는 현재 Western Australia의 Welshpool에 제조공장을 가동하고 있으며, 생산을 확대하고 있다.

APT가 생산하고 있는 4개의 MCP 나노분말 제품은 다음과 같다. 첫째는 ZinClear 불리며 자외선 차단제로 이용되는 산화아연 나노입자의 투명한 분산제이다. 둘째는 AlusionTM으로서 미세한 선과 주름을 숨기기 위해 반투명하고 부드러운 효과를 창출하는 화장품에 이용되는 알루미늄의 미세 판상체이다. 셋째는 이산화세륨, 탄소입자 방출 및 연료소비를 감소시키는 APT사의 이산화세륨 나노입자를 이용한 연료촉매이다. 넷째는 NanoZ이며 목재, 타일 및 플라스틱 보호를 위한 투명코팅용 산화아연 나노입자 분산제이다.

Nanova사

Nanova LLC는 펜실바니아에 연고를 둔 Nanomat Inc.의 전 지분을 소유한 자회사이다. 나노매트는 광범위한 고객수요와 특성을 반영할 수 있도록 비용절감 공정과 나노소재를 제

나노광물의 활용

APT사

호주의 Advanced Powder Technology Pty

조한다. 나노바는 페인트, 코팅, 플라스틱, 종이, 접착제, 수상구조물, 화장품, 와이어, 케이블 및 건강관리산업에 이용되는 NanoTalc와 NanoCalc 개발을 계속하고 상업화하기 위해 설립되었다.

NanoCalc는 20~50 nm 크기의 분쇄탄산칼슘(GCC)과 침강탄산칼슘(PCC)으로 생산되며, 입자의 크기, 모양 및 분포가 엄격하게 통제될 뿐만 아니라 고순도가 요구된다. 이 제품은 현탁액 또는 건조 분말 형태로 이용된다.

NanoTalc는 100~200 nm 범위의 몇 개 제품이 생산되는데, 매우 큰 표면적(200~350 m²/gm)을 가진 높은 가로세로비의 판상체로 이루어져 있어, 소수성 및 친유기 특성이 있으며, 그 자체가 표면처리 전체에 이용된다. 이 제품 역시 현탁액 또는 건조분말형태로 이용된다. 나노바에서 NanoCalc와 NanoTalc는 단지 시작일 뿐이며, 산업에서 비용효과와 더불어 높은 수준의 성능과 가치를 필요로 함에 따라 다른 나노광물들이 출시될 것이다. 적절한 공정이 지속되고, 상업적으로 존립 가능한 제품들이 개발됨에 따라 새로운 응용 기회가 나타날 것이다. 나노매트는 사실 요구되는 어떤 나노소재, 특정 주문 소재도 제조할 수 있다.

Southern Clay Products

Southern Clay Products는 정제된, 개질되지 않은 점토와 나노복합소재로 활용되는 6가지 표면개질 점토 제품을 보유하고 있다. 전형적인 점토 함량은 무게비로 2~5%이다.

나노복합소재에 이용되는 상업적인 점토는 납부점토광산의 Na-몬모릴로나이트와 와이오밍광산에서 산출되는 몬모릴로나이트이다. 이 회사는 몇 가지 다른 응용성에 맞추어 다른 유형의 유기점토를 제조하며, 점토 대체품은 영국에

서 제조한 합성 Mg₂SiO₄이다.

나노복합소재는 플라스틱수지에 고체물질을 주입시킴으로써 만들어지며, 강도뿐만 아니라 원하는 다른 특성을 얻을 수 있다. 활석과 같은 다른 첨가제와 비교해서, 납부점토를 첨가함으로써 얻어진 거대한 표면적은 무기충전제만으로 플라스틱의 물성을 획기적으로 개선시킬 수 있다. 2.5%의 무기 나노점토가 첨가된 TPO는 전통적인 활석충전제에 비해 강도는 더 크면서 무게는 1/10로 더 가볍다.

경쟁력 있는 나노복합소재 점토를 제조하기 위해 이 회사가 채택한 표면개질 화학은 지방족(aliphatic) 및 방향족 수소화 유지의 다양한 형태이다. 개발 과정에는 각각의 상업적인 나노복합소재 점토를 제조하기 위한 표면개질 화학을 포함한다.

나노광물의 미래와 전망

현재 대부분의 나노기술들은 그 무한한 잠재성을 보고 연구가 진행 중이지만 나노소재 분야는 이미 고기능성 제품으로 시장을 확대해나가고 있다. 특히 금속산화물 형태의 나노분말과 고분자-점토 복합나노소자로 대표대는 나노광물은 급성장하고 있는 나노재료의 대표적인 소재로서 고기능성, 신소재 및 환경소재로서 이미 상당한 규모의 시장성을 확보해왔다.

초미세 입자재료의 신기능성을 활용한 나노축매, 나노박막, 미세분리막재료로서, 나노구조 및 신조성을 통한 신소재로서 자성재료, 고탄성재료, 저마찰재료 및 신기능성 복합재료 등으로, 또한 생체세라믹재료 및 의약전달재료 등 고부가가치를 창출하는 소재로의 시장성이 급성장하고 있어 앞으로 10여년 내에 기존 광물시장의 규모를 능가할 것으로 보인다.

참고문헌

- Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., and Okada A. (1997) Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids, *Macromolecules*, 30, 6333-6338.
- Kornmann X. (2001) Synthesis and Characterization of Thermoset-Clay Nanocomposites, Lulea University of Technology, Sweden.
- Lee D.C. and Jang L.W. (1996) Preparation and characterisation of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerisation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1117-1122.
- Liu L., Qi Z. and Zhu X. (1999) Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1133-1138.
- Manias E., Han W.J., Jandt K.D., Kramer E.J., and Giannelis E.P. (1997) Direct observation of fracture mechanisms in polymer-layered silicate nanocomposites, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 457, 495-500.
- Murray L. and John D. (2005) *Industry minerals*, Jan. 46-51.
- Novak B. (1993) Nanocomposites materials-Between inorganic glasses and organic polymers, *adv. Mater.*, 5, 422-432.
- Shi H., Lan T. and Pinnavaia T.J. (1996) Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer-organoclay nanocomposites, *Chem. Mater.*, 8, 1584-1587.
- Usuki A., Koiwai A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T. and Kamigaito O. (1995) Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 119-123.
- Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J. and Giannelis E.P. (1996) Microstructural evolution of melt intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites, *Chem. Mater.*, 8, 2628-2635.
- Wang Z. and Pinnavaia T. J. (1998) Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane, *Chem. Matter.*, 10, 3769-3771.
- Yano K., Usuki A. and Okada A (1997) Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films, *J. Polym. Sci. Part A*, 35, 2289-2294.