

나노섬유 제조기술

김명섭, 김학용, 김익수* · 전북대학교 섬유소재시스템공학과, *일본 신슈대학교 섬유학부

1. 서론

20세기가 컴퓨터와 유전공학, 신소재 기술개발 등이 주를 이루는 마이크로 제어기술 시대였다고 한다면, 21세기는 그보다 더 작은 10억분의 1미터를 제어하는 나노기술이 열어가는 새로운 시대라 할 것이다. 매일매일 쏟아지는 새로운 나노기술에 대한 매스미디어의 보도를 듣고 있노라면 나노기술이 아니면 기술이 아닌 것처럼 여겨질 만큼 이제 나노기술은 일반 사람들에게도 생활의 일부가 되었다고 해도 과언이 아니다. 섬유에서도 고기능 및 고성능을 나노로부터 발현하고자 하는 기대치가 커지면서 다양한 제조방법에 의한 나노섬유의 개발이 활발하게 이루어지고 있다.

나노(nano)란 그리스어의 '난쟁이'를 의미하는 '나노스(nanos)'에서 유래한 말로 10억분의 1을 의미하며 물리적으로는 원자세계에 해당한다. 나노기술이란 바로 물질의 기본단위인 원자를 이용하여 물질의 설계도면을 따라 결합구조에 맞게 원자를 적절히 결합시킴으로써 무엇이든 필요한 물질을 제조하는 기술이다. 크기만으로 판단해 볼 때, 나노섬유(nanofiber)란 엄밀히 1-100 nm의 직경을 가진 섬유를 말하나 이러한 섬유는 용도 및 제조방법이 매우 까다롭고 지극히 제한적이어서 통상의 나노섬유란 마이크로섬유(microfiber)와

차별화를 위하여 사용되는 1 μm 이하의 직경을 갖는 섬유를 말한다.

나노섬유를 제조하기 위한 방법은 나노구조의 제어를 통하여 섬유를 제조하는 방법, 즉 템플레이트를 이용한 방법, 자기조립성을 이용한 방법, 상분리 현상을 이용하는 방법과 직접방사에 의해 나노섬유를 제조하는 방법인 레이저를 이용한 고속연신법과 전기방사법 등으로 크게 나눌 수 있다. 직접방사에 의한 나노섬유 제조방법은 Figure 1과 같이 분류할 수 있다[1].

나노섬유가 본격적으로 각광을 받게 된 것은 미국 육군에서 군사용으로 그 기능을 인정받으면서 시작되었으나 점차 소재 기능 개선으로부터 필터, 방호소재, 차세대 에너지 저장소재, 의료용 소재 및 복합재료에 이르기까지 다양한 영역에서 소재 개발 연구가 진행되고 있다. 한발 더 나아가 현재의 관심은 나노크기의 섬유를 만들 수 있는 기술로서의 상용화 가능성, 적용 고분자의 다양성, 제조공정의 단순성, 제품화 기술로의 응용성, 기존 섬유와의 차별화, 고기능성 및 고성능 발현 가능성 등을 고려한 연구가 주류를 이루고 있다.

2. 나노섬유의 제조기술

2.1. 전기방사법(electrospinning)

최근에 1차원적 나노구조체인 섬유, 와이어, 막대, 벨트, 튜브, 나선, 링과 같은 제조법에 대한 다양한 합성 및 가공방법에 대한 많은 연구 결과가 보고되었대[2]. 이러한 방법 중에서 특히 전기방사는 균일하고 연속적이며 조성비에 따라 다양한 특성을 발휘할 수 있는 고상 섬유 및 중공형 나노섬유를 가장 쉽게 제조할 수 있는 접근법이다. Table 1은 현재까지 전기방사가 가능한 대표적인 고분자/용매 시스템을 보여주고 있다.

액체 젯(jet)의 형성을 유도하기 위하여 높은 전압을 사용하는 공통점으로 볼 때 전기방사 기술은 전기스프레이(electrospray) 공정의 한 형태로 간주되기도 한다. 전기스프

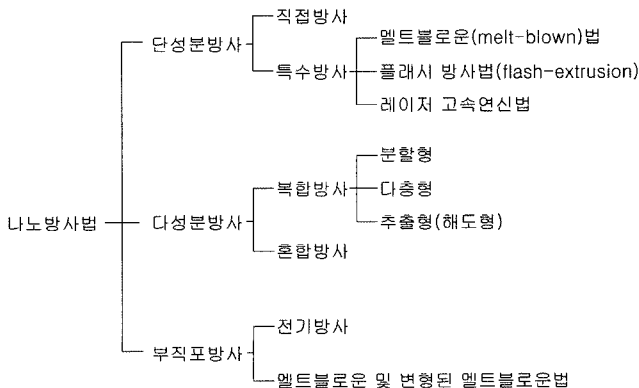


Figure 1. 방사에 의한 나노섬유 제조방법.

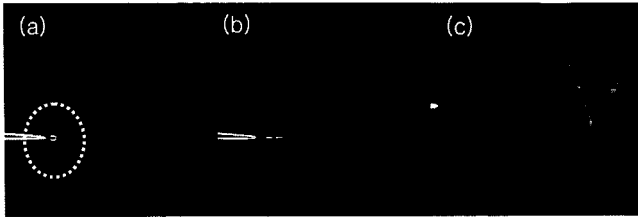


Figure 3. 전기방사과정을 고속카메라로 촬영한 사진(a: Taylor cone, b: 제트의 개시, c: 굽힘 불안정).

2.1.2. 1차원 구조의 제어

기본적인 전기방사 장치가 많은 실험실에서 널리 이용되고 있지만 전기방사 공정과 최종 섬유의 구조를 더 정밀하게 제어하기 위하여 컬렉터와 방사 노즐에 대한 부분적인 변형이 이루어졌다. 아마도 그 시작은 회전형 드럼을 들 수 있는데, Reneker 팀은 poly(2,2'(m-phenylene) 5,5'-dibenzimidazole) (PBI) 를 폭 10 cm, 길이 100 cm의 균일한 나노섬유 부직포를 제조하기 위하여 이 장치를 사용하였다[3]. 이 컬렉터는 다시 트래버스와 회전이 가능하도록 변형하여 드럼의 선속도를 달리하면서 poly(ϵ -caprolactone) 나노섬유 부직포를 제조한 후에 회전방향과 트래버스방향에서 각각의 시료를 준비하여 기계적 물성을 측정 한 결과, 회전속도에 따라 기계적인 특성이 변하며 일부분에서 회전속도가 증가함에 따라 나노섬유의 배향이 일어남을 확인하였다.

몇몇 그룹들은 컬렉터의 회전운동이 전기방사한 섬유를 배향시킬 수 있음에 주목하고 보다 적극적으로 컬렉터의 형태를 변형시켜 일축배향형 나노섬유를 제조하였다. 많은 응용에서 1차원적인 나노구조의 공간적인 배향을 제어하는 것은 매우 가치 있는 일이다. 예를 들어, 전자 및 양자를 이용한 소자와 섬유를 이용한 복합재료에서 잘 배향된 구조는 물질의 특성에 결정적인 영향을 미친다.

가장 간단하게 전기방사한 섬유를 배향하는 방법으로는 고속으로 회전하는 원통형 드럼을 컬렉터로 사용하는 것이다.

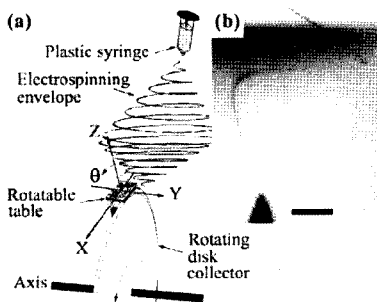


Figure 4. 바퀴형 컬렉터를 이용한 나노섬유 배향 방법의 예[4].

이 방식은 드럼의 회전으로 인한 공기의 흐름이 권축방향으로의 섬유의 배향을 일으킬 수 있지만 완벽한 배향은 불가능하였다. Zussman과 공동연구자들은 바퀴모양에 홈이 파인 드럼을 컬렉터로 사용하여 섬유를 드럼의 가장

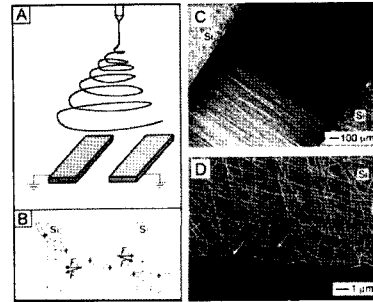


Figure 5. 일정간격을 띄운 컬렉터를 이용하여 전기방사한 나노섬유의 배향 예.

자리에 회전방향과 평행한 방향으로 배열시켰다(Figure 4). Xia와 Li는 나노섬유를 배향시키는 또 다른 방법으로 두 개의 전도성 컬렉터를 사용하였는데, 컬렉터의 기하학적인 배치가 전기방사한 나노섬유의 배향에 큰 영향을 미침을 확인하였다. Figure 5에서처럼 두 개의 전도성 막대형 컬렉터를 일정한 사이를 띄워 배치하고 전기방사하면 두 컬렉터 사이에서 일축으로 배향된 섬유를 얻을 수 있다[5]. 이 방법을 이용하면 배향된 섬유를 다른 고체기판 위에 쉽게 옮길 수 있어 추가적인 가공과 응용이 용이한데, 특히 절연기판의 하나인 수정위에 마주보는 한 쌍의 금 전극을 수직으로 두 쌍 배치하여 전기방사하면 줄무늬 격자의 패턴을 얻을 수 있다(Figure 6).

일반적인 전기방사 장치에 컬렉터를 대신하여 습식방사의 응고욕을 도입하면 내부가 나노섬유에 의해 그물망처럼 얽힌 한 가닥의 필라멘트를 제조할 수 있다. 전기방사되어 나온 섬유는 일정한 기격(air gap)을 두고 위치한 응고용액의 표면에 넓게 퍼지면서 웹을 형성하게 되고 이때 적당한 속도로 잡아당기면 웹이 매체에 의해 모아지면서 와인더에 필라멘트 형태로 감기게 된다. 이 필라멘트를 제직과정을 통하여 직물을 제조하고 이를 세포배양용 매트릭스로 사용한 예도 있다.

Figure 7은 제조한 필라멘트와 제직된 직물을 보여주고 있다.

전기방사법을 이용한 나노섬유의 상업생산에 가장 큰 걸림돌은 초극세섬유를 제조하기 위하여 공급되는 용액의 양이 상대적으로 너무 작아 생산성이 낮다는 점이다. 이 문제의 해결을 위해서는 공급되는 용액의 양을 늘려야 하는데, Chu와 공동연구자들은 복수개의 동일 노즐을 이웃하는 노즐과 전

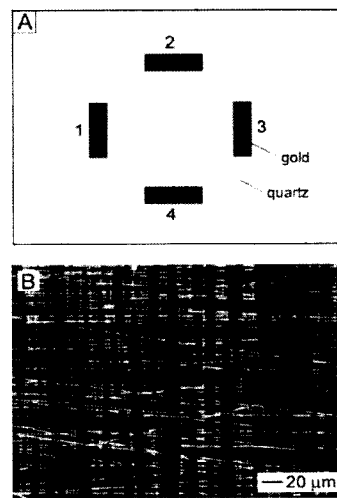


Figure 6. 수정위에 4개의 금 전극을 이용하여 전기방사한 나노섬유 패턴.

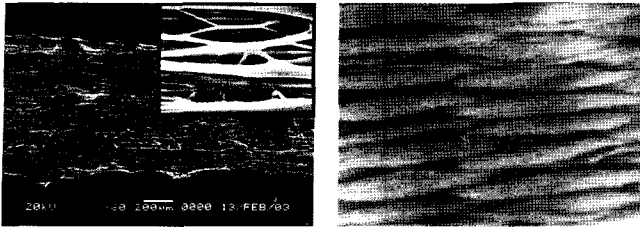


Figure 7. 전기방사한 필라멘트(왼쪽)와 제작한 직물(오른쪽).

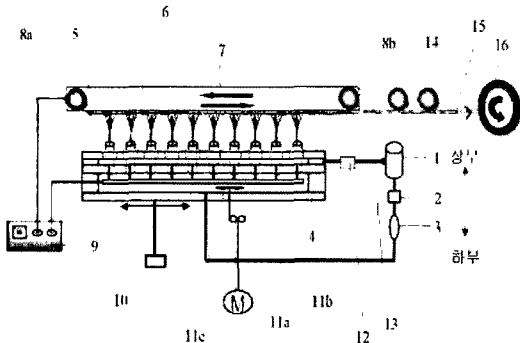


Figure 8. 상업생산용 나노섬유 제조장치(1, 2, 3: 용액공급부, 4, 5, 6: 방사부, 7, 8: 컬렉터부, 9: 고전압발생장치, 10, 11: 트레이스부, 12, 13: 드레인부, 14, 15, 16: 권취부).

기 간섭을 일으키지 않는 공간배치를 통하여 해결하였다[6]. 최근에는 수천 개 이상의 노즐을 적용하여 폭 150 cm 이상 광폭의 나노섬유 부직포가 (주)Finetex에서 생산되고 있다. Figure 8은 상업생산용으로 복수개의 노즐을 배열한 방사블록을 갖는 전기방사 장치를 보여주고 있다.

상업생산이 가능한 또 다른 전기방사의 형태가 변형된 멜트브로운(melt-blown) 기술이다. 원래 멜트브로운 부직포 제조기술은 1950년대 초에 대기중에서 방사성 입자를 포집하기 위한 마이크로섬유 필터를 만들기 위하여 개발된 기술이다. 여기에 사용되는 마이크로섬유는 대략 10 μm 이하의 직경을 갖는 섬유를 말한다. 멜트브로운 부직포는 고분자 복합 소재를 녹여 압축된 고압의 기체 또는 공기를 분사하여 제조하는데, 얻어진 부직포의 섬유는 물성과 균일성이 좋지 못하여 고급제품의 개발에는 한계가 있다(Figure 9).

이러한 멜트브로운 기술과 전기방사의 접목을 처음으로 제안한 사람이 미국 Akron 대학의 Reneker 교수이다. 현재 이 기술은 우리나라에서도 한국생산기술연구원 및 (주)나노테크닉스에 의해 개발되어 상용화 단계에 진입한 것으로 알려져 있다. Figure 10은 변형된 멜트브로운 장치의 개략도를 보여주고 있다.

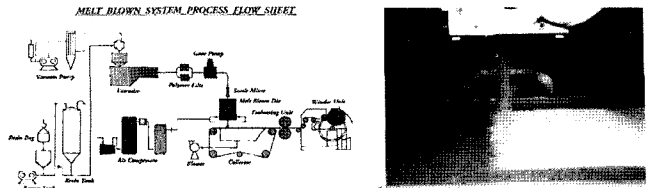


Figure 9. 멜트브로운 시스템의 흐름도(왼쪽)와 부직포 생산 공정(오른쪽).

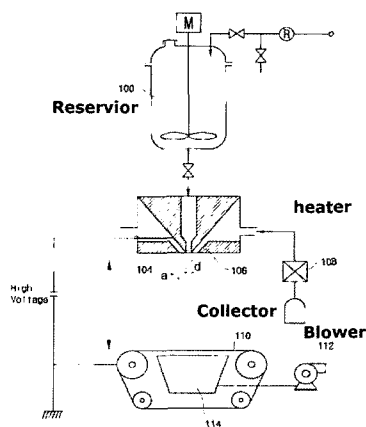


Figure 10. 변형된 멜트브로운 장치의 개략도[7].

2.1.3. 2차 구조의 제어
전기방사에 의해 제조된 나노섬유는 대개 내부가 채워지고 부드러운 표면을 나타낸다. 최근에는 마이크로섬유의 제조기술을 활용한 다양한 2차원적인 구조를 갖는 나노섬유가 개발되고 있다. 적당한 방사조건과 노즐의 설계가 이루어진다면 코어-쉬스(core/sheath), 중공형(hollow), 기공(porous)을 갖는 나노섬유의 제조가 가능하다는 것이다.

전기방사 장치를 이용한 코어-쉬스 나노섬유의 제조는 용매가 휘발할 때 상분리가 일어나는 두 고분자를 각각 분리된 실린지에 넣고 같은 축을 가진 두 개의 모세관으로 구성된 방사노즐을 통하여 동시에 전기방사 함으로써 제조할 수 있다(Figure 11). 코어-쉬스 구조의 발현은 빠른 방사속도로 인하여 두 낮은 확산계수의 고분자들이 고화 이전에 충분히 섞이지 않기 때문이다. McCann 등은 Octadecane@TiO₂-PVP와 C₁₆-C₂₀ 인 탄화수소를 동시에 방사하여 코어-쉬스 나노섬유

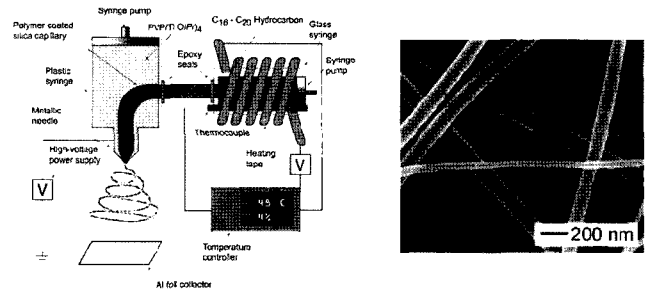


Figure 11. 코어-쉬스 제조용 전기방사 장치(왼쪽)와 코어-쉬스 나노섬유(오른쪽).

를 제조하였는데, 이 방법을 통하여 제조한 나노섬유는 미세 캡슐화제(microencapsulation) 및 서방형 제제로 응용이 가능하다[8].

이러한 새로운 방사시스템에 대하여 체계적으로 연구한 Xia와 Li 등은 코어-쉬스 나노섬유의 형성에 있어서 공정인자, 특히 용액의 점도가 중요함을 알아내었다. 이후 여러실험을 통하여 연속적이고 균일한 단면을 가진 코어-쉬스 나노섬유의 형성에서 코어-쉬스를 구성하는 용액의 불혼화성(immiscibility)이 또 다른 중요한 인자임이 밝혀졌다.

나노유체장치(nanofluidics)와 수소 저장장치와 같은 분야에서 중공형 나노섬유(hollow nanofiber)의 제조방법은 기본적으로 중요한 기술의 하나이다. TiO_2/PVP 와 미네랄 오일을 동시에 전기방사하면 코어-쉬스 구조의 나노섬유를 제조할 수 있는데, 제조한 나노섬유에서 용매추출법을 이용하여 선택적으로 오일상을 제거하면 중공형 나노섬유를 제조할 수 있다 (Figure 12). Figure 13은 다양한 노즐 설계 기술을 활용한 이 성분 또는 중공형 나노섬유의 제조방법에 대하여 보여주고 있다.

나노섬유는 그 자체만으로도 비표면적이 매우 크지만 촉매,

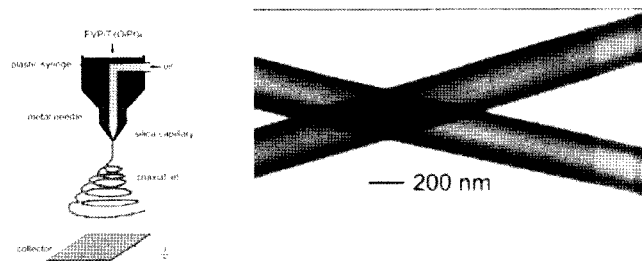


Figure 12. 도식적으로 나타낸 중공형 나노섬유의 제조장치(왼쪽)와 TEM 사진(오른쪽).

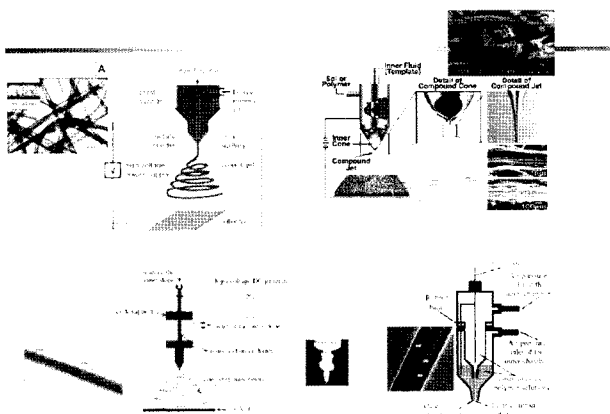


Figure 13. 다양한 노즐 설계 기술을 활용한 중공형 나노섬유 제조 방법.

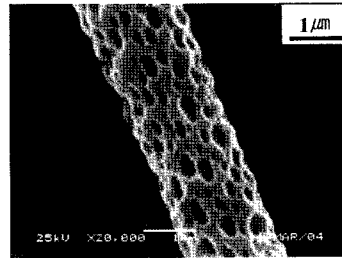


Figure 14. 기공을 갖는 PLLA 나노섬유의 SEM 사진.

여과, 흡수, 연료전지, 태양 전지, 전지 및 조직 배양용 담체에 응용하기 위하여 매끄러운 나노섬유의 표면에 기공을 만들어 나노섬유의 표면적을 극대화하기 위한 방법이 연구되었다. 나노섬유 표면에 기공을 만드는 방법으로는 두 성분

을 포함하는 나노섬유를 방사한 후에 선택적으로 표면에 있는 한 성분을 제거하는 방법과 전기방사 시 용액의 제트상에서는 용매의 휘발을 지연시키고 컬렉터에서 휘발을 유도하여 용매가 나노섬유표면에서 휘발할 때에 기공 흔적을 남기는 방법이 있다. 전자의 가장 대표적인 예는 기공을 갖는 PVP 나노섬유인데, PLA와 PVP의 혼합용액을 만들고 이를 전기방사한 후에 PLA를 선택적으로 제거하여 제조한다. 후자로는 열선을 내장한 컬렉터를 사용하여 고화된 나노섬유에서 용매의 휘발을 촉진하는 방법이 사용되기도 하였다(Figure 14).

2.2. 연신법(drawing)

2.2.1. 방사액 직접 연신

액체 접착제를 고화가 일어나기 전에 빠르게 잡아당기면 비록 나노섬유는 아니지만 매우 가는 섬유를 얻을 수 있다. 더 가는 섬유를 얻기 위한 시도로 고분자 쇠가 아닌 저분자 물질로 이루어진 용액에 대하여 관심을 가지게 되었는데, 엉킴(entanglement)이 없는 물질은 더 적은 양이 뽑혀 나오면서 더 가는 섬유를 만들 수 있기 때문이다.

연신에 의한 나노섬유의 제조는 Ondarcuhu 등에 의해 시도되었다[9]. 이들은 Frens의 콜로이드 금입자의 가공법을 이용하여 chlorauric acid(0.01% w/v)에 구연산나트륨을 섞어 평균직경이 15 nm 인 입자를 제조하였다. 이 때 만들어진 입자는 용액에서 과량의 구연산염에 의해 덮여있게 된다. 이 용액을 마이크로크기의 방울로 SiO_2 표면에 떨어뜨리면 수 분 후에 용액은 모세관 흐름에 의해 방울의 가장자리부터 농도가 증가하게 된다. 여기에 1~수 μm 크기의 직경을 갖는 마이크로피펫의 끝을 방울의 가장자리에 접촉시킨 후에 용액이 안정되면 약 100 $\mu m/s$ 이상의 속도로 마이크로피펫을 잡아당겨서 1 mm 길이에 20~100 nm의 직경을 갖는 나노섬유를 제조하였다.

2.2.2. 레이저 용융 전기방사

전기방사에 의한 나노섬유의 제조방법은 용액 전기방사(solvent-based electrospinning)와 용융 전기방사(melt-based electrospinning)로 구분할 수 있다. 보통 용액 전기방사는 용매의 회수와 낮은 생산성이 극복할 과제에 여겨지지만 장치가 비교적 간단하고 생산의 경제성으로 폭넓은 관심을 받았다. 이에 반하여 용융 전기방사는 용매를 사용하지 않아 환경 친화적이지만 상대적으로 높은 점도로 나노섬유의 생산이 어렵다는 한계가 있다.

레이저(laser)의 다양한 응용성을 섬유산업에 접목하려는 시도가 있었는데, 고강도 섬유와 극세사를 얻기 위하여 CO₂ 레이저를 사용한 것이 그 한 예이다. 높은 녹는점을 가진 poly(lactide) (PLA), poly(ethylene terephthalate)(PET), 열불성 액정 고분자들은 레이저의 출력을 증가시키면 쉽게 용융되고 이를 전기방사하여 나노섬유를 제조할 수 있다. 레이저를 가열장치로 사용하면 고분자는 국부적이고 즉각적으로 용융되어 장시간 열분해에 노출되지 않아 열분해를 최소화 할 수 있다는 장점이 있다.

Ogata 등은 레이저를 용융장치로 부가한 새로운 전기방사 장치를 고안하여 PLA를 용매없이 나노섬유로 제조하는 기술을 개발하였다. Figure 15는 레이저 장치가 부가된 용융 전기방사 장치의 개략도를 보여주고 있다[10].

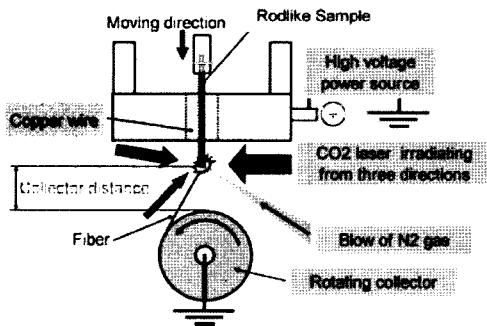


Figure 15. 레이저 연신이 가능한 용융 전기방사 장치의 개략도.

상부에 위치한 막대기 관을 따라 공급된 PLA가 레이저 용융부분에 도달하면 순간적이고 국부적인 레이저의 가열에 따라 용융상태로 변한다. 이 때 막대기 끝에 위치한 전극에 고전압을 흘려주고 컬렉터를 회전하게 되면 방사조건에 따라 평균직경이 1 μm 이하의 나노섬유를 연속적으로 제조할 수 있다(Figure 16).

2.2.3. 레이저 고속 연신

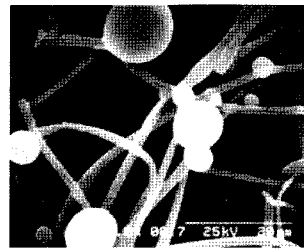


Figure 16. 레이저 용융전기방사로 제조한 나노섬유(레이저 출력 21 W, 전압 26 kV).

용융방사에 의해 제조된 섬유를 연신에 의해 나노섬유로 가공하고자 하는 새로운 시도가 이루어졌다. 이 새로운 시도에서는 직접방사법과 복합방사법에 의해서 제조한 필라멘트를 사용하였는데, 직접방사법에 의해서 얻어진 필라멘트의 직경은 약 3 μm 였으며 nylon 6/PET를 복합방사를 통해서 제조한 해도사의 평균직경은 1 μm 였다. PET 필라멘트를 고속 연신하기 위해서는 연신부분에서 점도가 낮아져야만 하는데 이는 온도의 상승을 의미한다. 이러한 목적으로 CO₂ 레이저가 적용되었으며, 레이저가 조사되는 동안 약 174배의 연신비를 통하여 39 nm의 직경을 갖는 PET 나노 필라멘트를 제조하였다(Figure 17).

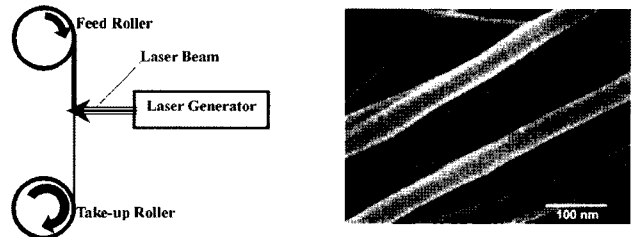


Figure 17. 레이저 고속 연신방법(왼쪽)과 고속 연신된 나노섬유(오른쪽)[11].

2.3. 형판 합성법(template synthesis)

계면활성제, 공중합체, 액정고분자를 이용하여 일정한 형태의 나노구조체 또는 나노반응기로 제조하고, 여기서 고분자를 합성하면 형판의 형태에 따라 다양한 나노소재가 얻어진다는 것은 이미 잘 알려져 있다. 특히 계면활성제는 농도에 따라서 다양한 형태학적 구조특성을 가지고 있어서 이를 이용하면 형판의 형태에 따라 다양한 나노튜브나 나노섬유로 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

매우 우수한 성능을 지닌 고결정·고배향의 섬유재료를 얻기 위하여 섬유고분자는 중합이 끝난 후에 압출 또는 방사공정중에 분자쇄가 충분히 연신·배향되어야 한다. 일본 도쿄대학교의 Yakuzo Aida 교수는 고결정·고배향의 나노섬유를 얻기 위하여 중합과 동시에 압출이 가능한 새로운 방법을 제안하였다. 벌집구조의 방향성을 가진 메조기공 실리카 나노반응기에 TiCl₃ 계 ziegler-natta 촉매를 이용하여 폴리올레핀

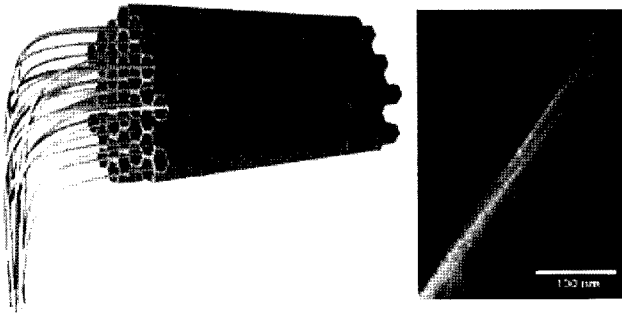


Figure 18. 벌집구조의 나노반응기(왼쪽)와 이를 이용하여 제조된 초고분자량 폴리에틸렌 나노섬유(오른쪽).

을 합성한 후에, 기공의 폭이 작아 서로 사슬이 얽히지 않은 고분자를 압출하여 신장된 결정상 나노섬유를 제조하였다 (Figure 18).

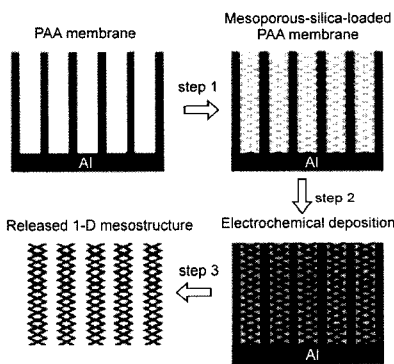


Figure 19. 메조기공의 실리카를 형판으로 사용한 나노와이어의 제조과정.

이 방법은 방향성을 가진 형판형 나노반응기를 이용하여 고분자 합성과 압출을 함으로써 유기금속 촉매의 설계기술과 나노기술을 병행하는 새로운 시도로 받아들여지고 있다. 고배향 메조구조체의 나노와이어를 만들기 위한 일반적인 방법의 하나가 제한된 메조기공의 실리카를 형판으로 이용하는 방법이다(Figure 19). Wu 등은 먼저 계면활성제 형판에서 증발에 따라 자기조립이 유도되는 졸-겔 디포코팅(sol-gel dip-coating)법을 이용하여 기공형 양극 알루미늄(porous anodized alumina, PAA) 통로 안에 잘 정렬된 메조기공의 실리카를 준비하였다[12]. 여기서 사용된 계면활성제는 비이온성 삼중블럭공중합체인 poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀; Pluronic P123)을 사용하였다. 이렇게 준비한 실리카/P123 복합체는 400-500 °C에서 소성(calcination)시켜서 메조기공의 실리카를 제조하였다. 메조기공 실리카의 빈 공간은 0.05M AgNO₃와 0.5 M H₃BO₃를 사용하여 전기화학증착법(electro-chemical deposition)에 의해 Ag가 증착되도록 하였다. 증착된 메조구조의 나노와이어는 65 °C, 0.1 M NaOH 용액에서 10분 동안 침지한 후에 알루미늄을 제거하여 얻었다. 이렇게 제조한 나노와이어

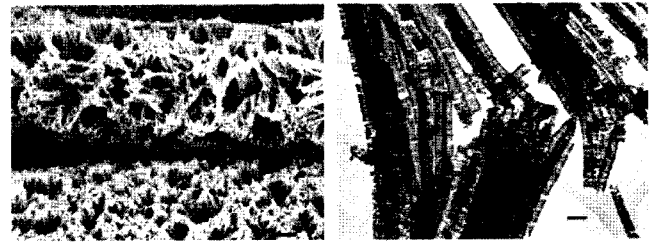


Figure 20. 메조기공 은나노와이어의 SEM(왼쪽)과 TEM 사진(오른쪽).

를 Figure 20에 나타내었다.

2.4. 상분리법(phase separation)

피브릴로 구성된 부직포는 연골, 힘줄, 뼈와 심장밸브, 혈관 등에 조직공학용 담체로서 다양한 응용성을 보여준다. 그러나 이들 섬유의 직경은 약 15 μm 내외로 50-500 nm의 콜라겐에 비하여 대단히 두껍다. 따라서 생물 의학적인 응용분야에서는 3차원적인 콜라겐의 구조를 모방하기 위하여 주로 합성고분자를 나노 크기, 즉 50-500 nm 내외로 제조하기 위한 연구가 폭넓은 관심을 받았다.

나노크기의 피브릴 매트릭스의 제조는 크게 고분자 용해(polymer dissolution), 상분리(phase separation), 겔화(gelation), 용매추출(solvent extraction), 동결(freezing) 및 건조(dryer) 등의 공정으로 나눈다. 겔화과정은 다양한 용매에 따른 최종 고분자 매트릭스의 형태학적인 특성에 미치는 영향이 크므로 가장 중요한 공정이다. poly(L-lactic acid)의 겔화는 tetrahydrofuran(THF), N,N-dimethylformamide(DMF), pyridine과 THF/메탄올, THF/아세톤 등의 몇 가지 용매에서만 일어난다. 최종적으로 제조된 나노섬유의 형태학적인 특성은 용매 시스템과 용액의 농도에 의존함을 보여주었다[13]. Figure 21은 5.0% PLLA/ THF/메탄올(THF/메탄올=80/20)용액으로부터 다른 겔화 온도에서 제조한 PLLA 나노섬유 매트릭스를 보여준다.

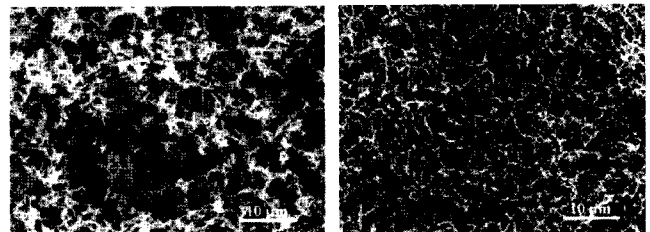


Figure 21. 다른 겔화온도에서 제조한 PLLA 나노섬유 매트릭스의 사진(왼쪽: -18 °C, 오른쪽: 액체질소).

2.5. 자기조립(self-assembly)

자기조립은 인간의 개입없이 구성성분이 자발적으로 회합하여 어떤 패턴이나 구조를 만드는 것을 말한다. 여기서는 세포분화를 일으키는 펩티드와 양쪽성 펩티드의 용액으로부터 자기조립을 할 수 있는 나노섬유 지지체에 대하여 설명하고자 한다. 양쪽성 분자의 회합은 나노섬유로 구성된 지지체를 만든다. 이때의 나노섬유는 특별한 세포의 응답성에 따라 펩티드 결합 순서를 달리함으로써 특성에 맞게 제조할 수 있다.

Silva 등은 췌장의 신경세포를 직접 분화시키기 위하여 pentapeptide epitope isoleucine-lysine-alanine-valine(IKVAN) 양쪽성 펩티드의 자기조립특성을 이용하여 지지체를 제조하였다[14]. 수용액 매체에서 자기조립한 나노섬유는 표면에 주로 생물활성인 epitope가 위치하며 그 형태는 3차원적인 다발을 형성하였다. 최종적으로 만들어진 나노섬유는 약 5-8 nm의 직경크기와 수 μm 정도의 길이를 나타내었다(Figure 22).

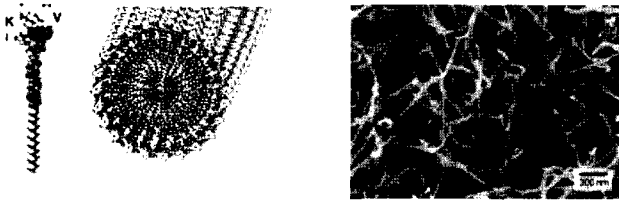


Figure 22. 자기조립한 나노섬유의 분자그래픽(왼쪽)과 SEM 사진(오른쪽).

2.6. 기상합성법(chemical vapor deposition)

최근에 탄소나노섬유는 기존의 수소 저장합금을 증가하는 수소 저장능을 보여주고 있어 새로운 수소 저장매체로 주목받고 있는데, 지름이 수십~수백 nm이고, 직경 대 길이의 비가 수백~수천인 섬유상 탄소재료의 하나이다. 탄소나노튜브가 구조적으로 한 장 또는 여러 장의 그래펜 시트(graphene sheet)가 원통형으로 말린 형태를 취하는 반면, 탄소나노섬유는 그래펜 시트가 동심원으로 감겨 있는 구조 외에도 섬유길이 방향으로 배향된 것, 생선뼈 모양처럼 배향된 것 등이 존재하며, 이러한 구조상의 차이가 특히 수소 저장능에서 우수한 성능을 나타낼 것으로 기대된다. 탄소나노섬유는 고가의 촉매 사용과 낮은 생산성으로 인해 개발과 보급에 어려움이 있었으나 최근에 이를 극복하고자 하는 다양한 시도가 이루어지고 있다.

남궁 정은 니켈(Ni)-구리(Cu)계 금속 촉매를 제조하여 탄소나노섬유 합성에 이용하였다. 니켈 금속원과 구리 금속원으로는 $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며 미세

한 금속 촉매를 합성하기 위하여 공침법(coprecipitation)을 이용하였다. 구리 황산염과 니켈황산염을 용해하고 암모니아수를 수산화기(-OH)의 공급원으로 하여 금속 수산화물을 합성하고 수산화물을 800 °C 이상에서 소성하여 초미분 산화물을 얻은 후에 이 산화물을 다시 환원하여 비표면적이 약 1.0 m^2/g 인 금속촉매를 제조하였다. 이 촉매를 이용하여 600~800 °C의 온도범위에서 탄화수소가스인 프로판가스를 열분해하고 합성촉진가스 및 캐리어가스로서 10% 수소가스를 이용해서 기상합성법으로 탄소나노섬유를 제조하였다(Figure 23).

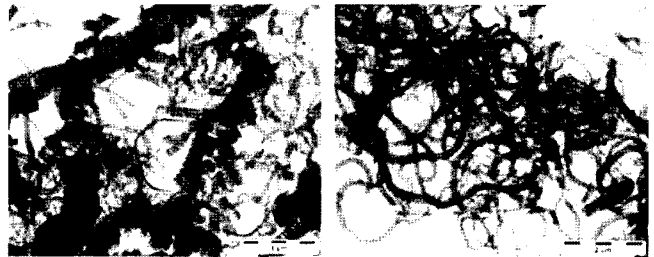


Figure 23. 에틸렌(C_2H_4) 탄화수소가스로 합성된 탄소나노섬유(왼쪽: 니켈촉매, 오른쪽: 니켈구리합금촉매).

3. 새로운 나노섬유 제조기술

펜실베이니아 주립 대학(Pennsylvania State University) 연구진은 지문을 여과 장치뿐만 아니라 상처 치료, 약물 운송, 바이오 분석 및 의료적 응용에 잠재성을 갖고 있는 나노섬유 제조를 위한 용이하고 다양한 새로운 방법의 개발에 중요한 단서를 찾아내었다[15]. 이 방법은 현재의 나노섬유개발 기술의 하나인 형판 혹은 전기방사(templates or electrospinning) 방법보다 간단하고 다양한 응용이 가능한데, 새로운 기술은 범의학자들이 범죄현장에서 지문을 추출하는 방법에 기초하고 있다.

범죄현장에서 시아노아크릴레이를 범죄자의 지문을 채취하기 위하여 증기로 쏘이면 표면에 남겨진 지문은 시아노아

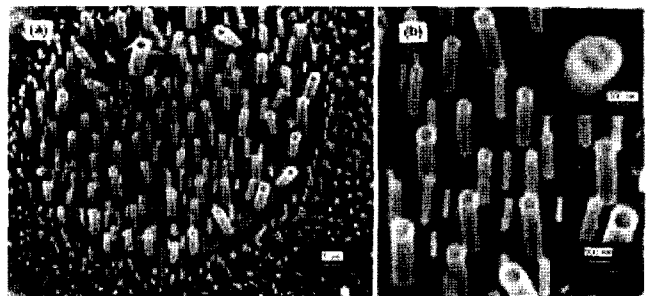


Figure 24. 지문으로부터 만들어진 나노섬유의 SEM 사진.

크릴레이트와 반응하여 지문의 용기에 하얀 고분자 잔유물을 형성하게 된다. 연구진은 지문을 대신할 시아노아크릴레이트 고분자 반응의 개시제를 찾았고 우연히 리놀레익 산(linoleic acid)의 혼합물로부터 지문과 유사한 나노섬유를 얻을 수 있었다(Figure 24).

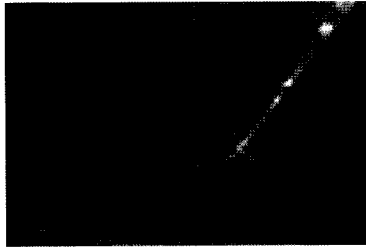


Figure 25. 2단계 연신법으로 제조한 나노섬유.

미국 하버드 대학교의 Eric Mazur, 그리고 Limin Tong 등이 이끄는 한 연구팀은 일본 도호쿠 대학교의 연구자들과 함께 두께가 불과 50 nm 에 불과한 와이어(세사)를 만드는 새로운 2단계 연신공정을 개발하였다

[16]. 실리카로부터 만들어지고 석영에서 발견되는 것과 동일한 광물질 조성을 가진 이 와이어는 일반적인 방법으로 빛을 수송한다. 이 와이어들은 수송하는 빛의 파장보다도 더 가늘기 때문에, 이 소재는 빛 파동들이 그 주위를 흐를 수 있는 하나의 가이드로 작동한다(Figure 25). 센서에 있어서 크기는 결정적으로 중요한 요소이다. 같은 영역에 더 많고 더 작은 직경의 섬유들을 패키징해서 넣음으로써 센서들은 많은 독성 물질들을 한꺼번에 더 높은 정밀도와 정확도로 검출할 수 있을 것이다.

4. 결 론

10여 년 전까지만 해도 소수의 몇몇 연구그룹들에 의해 실험 수준에서 행해지던 나노섬유제조가 이제 상업생산을 목전에 두고 있고, 그 기술적인 접근 방법이 다양하게 이루어지고 있음은 가히 놀랄 만하다. 최근에는 보다 다양하고 진보적인 기술과의 융합을 꾀하면서 실용화 기술에 한발 더 다가선 느낌이다.

전기방사에 의한 나노섬유의 제조기술은 실험실적으로 매우 단순한 장비를 이용하므로 쉽게 접근이 가능하나 대량생산의 경우는 품질관리, 장비 및 공정개발이 매우 어렵다. 특히 최종 제품의 개발은 용도에 따라 사용하는 재료, 공정, 장비가 모두 독립적으로 개발되어야 한다. 많은 기술개발을 통하여 상업생산을 목전에 두고 있지만 여전히 많은 부분에서 해결해야 할 과제가 많다.

현재 나노섬유가 가장 활발하게 연구되는 분야는 비교적 쉽게 나노섬유 부직포의 분리특성을 적용할 수 있는 필터류,

의료용품 및 스포츠웨어분야이다. 이 분야에서 나노섬유가 성공적으로 적용되기 위해서는 강도의 보완과 함께 균일성이 확보되어야 한다. 많은 연구자들은 이 문제에 대하여 직접적인 해결책으로 나노섬유의 배향과 결정을 증가시키기 위한 방법과 나노코팅과 같은 간접적인 방법으로 접근하였다. 하지만 나노섬유를 적용한 제품의 시장출시가 이루어지지 않는 것으로 볼 때 끊임없이 새로운 문제가 발생하고 있을 것으로 판단된다.

지금 전 세계는 모든 분야에서 엄청난 부가가치를 창출할 새로운 사업영역으로서 나노섬유 기술개발을 위하여 안간힘을 쓰고 있다. 미국, 일본과 같은 선진국에서는 막대한 자본과 연구 인력을 동원하여 기술적인 선점을 위해 최선을 다하고 있다. 이에 대한 적극적인 대응방안으로 정부는 나노섬유 분야를 상대적으로 소외돼 온 섬유산업의 재도약의 기회로 삼고 그 동안 회사나 연구원 개인에게 미루어 온 연구개발을 주도적으로 시행해야 할 것이며, 특히 전문 인력의 양성에 보다 적극적인 투자가 이루어져야 함이 바람직하다. 또한 개발 분야와 개발성과에 대한 면밀한 검토를 바탕으로 핵심역량에 최대한 집중해야 할 것이다.

참고문헌

1. 2006년 산업기술동향분석(나노섬유소재), 한국산업기술평가원.
2. Special issue in Adv. Mater. 15, pp.351-456, 2003.
3. J. S. Kim and D. H. Reneker, Polymer Engineering And Science, 38, pp.849-854, 1999.
4. E. Zussman, A. Theron, and A. L. Yarin, Applied Physics Letters, 82, pp.973-975, 2003.
5. D. Li, Y. Wang, and Y. Xia, Advanced Materials, 16, pp.361-366, 2004.
6. D. Fang, B. S. Hsiao, and B. Chu, Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem), 44, p.59, 2003
7. KP Appl. 2003-0077384.
8. J. T. McCann, M. Marquez, and Y. Xia, Nano Lett., 6, pp.2868-2872, 2006.
9. T. Ondarcuhu and C. Joachim, Europhys. Lett., 42, pp.215-220, 1998.
10. N. Ogata, S. Yamaguchi, N. Shimada, G. Lu, T. Iwata, K. Nakashi, and T. Ogihara, J. Appl. Polym. Sci., 104, pp.1640-1645, 2007.
11. K. Nakata, K. Fujii, Y. Ohkoshi, Y. Gotoh, M. Nagura, M. Numata, and M. Kamiyama, Macromol. Rapid Commun., 28, pp.792-795, 2007.
12. Y. Wu, T. Livneh, Y. X. Zhang, G. Cheng, J. Wang, J. Tang, M. Moskovits, and G. D. Stucky, Nano Lett., pp.2337-2342, 2004.
13. P. X. Ma and R. Zhang, J. Biomed. Mater. Res., 46, pp.60-72, 1999.
14. G. A. Silva, C. Czeisler, K. L. Niece, E. Beniash, D. A. Harrington, J. A. Kessler and S. I. Stupp, Science, 303, pp.1352-1355, 2004.
15. <http://www.sciencedaily.com/releases/2006/01/060126192906.htm>
16. <http://mazur-www.harvard.edu/research/detailspage.php?rowid=11>

특 집

-
-
- 길명섭, 김학용, 김익수



길 명 섭

전북대학교 섬유소재시스템공학과

1994. 전북대학교 섬유공학과 졸업
1996. 전북대학교 섬유공학과(석사)
1995-2000. 삼양그룹 의약연구소
2003. 전북대학교 섬유공학과(박사)
2003-2004. Institute of Materials Science, Univ. of Connecticut, Post Doc.
2004-2007. 전북대학교 헬스케어기술개발사업단 연구교수
2007-현재. 전북대학교 섬유소재시스템공학과 조교수
전화: 063-270-4635, Fax: 063-270-2348
e-mail: mskhil@chonbuk.ac.kr



김 학 용

전북대학교 섬유소재시스템공학과

1981. 전북대학교 섬유공학과 졸업
1983. 서울대학교 섬유공학과(석사)
1993. 서울대학교 섬유공학과(박사)
1995-1997. 삼양그룹 의약연구소 실장
1997-1998. 삼양그룹 섬유연구실 실장
2004-2005. Univ. of Massachusetts(Amherst), 교환교수
2004-현재. 지방연구중심대학 헬스케어기술개발사업단 사업단장
1998-현재. 전북대학교 섬유소재시스템공학과 부교수



김 익 수

일본 신슈대학교 섬유학부

1998-1999. 미국 오클리지 국립연구소 연구장학생
2000. 일본나고야대학 재료기능공학과(박사)
2001-2003. 전북대학교 공업기술연구소 연구원
2003. 한국원자력연구소 연구원
2003-2005. 일본 신슈대학교 섬유학부 COE 연구원
2005-2006. 일본 신슈대학교 섬유학부 조교수
2006-현재. 일본 신슈대학교 섬유학부 부교수