

나노 기술을 활용한 초친수성 모(Superhydrophilic wool) 제조

1. 서 언

모 섬유는 가볍고 부드러우며 보온성이 우수한 천연 섬유로 잘 알려져 있다. 모 섬유는 주로 케라틴으로 구성되어 있으며 섬유의 맨 바깥 부분은 큐티클로 되어 있다. 이 큐티클 층의 표면은 thioester 결합을 통해 단백질 층에 연결되어 있는 18-methyl eicosanoic acid 지방층이 위치하고 있다. 이 지방층에 의해 모 섬유의 표면은 소수성을 가진다. 따라서 모 소재는 물 흡수나 땀 배출 성능은 그리 좋지 않다.

지금까지 많은 연구진들이 모 소재의 친수성을 향상시키기 위해 비열 플라즈마(non-thermal plasma)나 효소 가공 등과 같은 여러 가지 방법을 개발해 왔다. 이와 같은 가공에서 중요하게 평가되는 것은 친수성 향상뿐만 아니라 친수성이 수 년간 유지되는 가이다. 비열 플라즈마의 경우 공기 중에서 친수성이 유지되지 못하고 계속해서 저하한다. 이것은 보관 상태에 따라서 섬유의 화학적 친수기가 섬유쪽을 향하게 되기 때문이다. 또한 플라즈마 처리는 매우 가격이 높은 단점이 있다. 효소 가공은 모 섬유 표면의 지방층을 제거하고 스케일 구조를 파괴한다. 따라서 모 섬유 표면이 손상되는 문제가 있다. 그러므로 섬유의 손상이 없고 환경적으로 안정적인 초친수성 모 소재 제조는 계속해서 과제로 남아 있다.

최근 표면 거칠기와 표면 에너지를 조절하여 초소수성(superhydrophobic)과 초친수성(superhydrophilic) 발현시키는 다양한 연구가 진행되고 있다. 이와 같은 표면 처리는 탄소나노튜브, 금 나노 입자, 소수성 실리카 나노입자, 나노 섬유 등을 친수성 소재에 적용하여 자정 능력(self-cleaning)이 있는 초소수성 소재를 구현하는데 성공하는 등 학계 및 산업계 양쪽에서 활발하게 연구되

고 있다.

본 고에서는 환경적으로 안정적인 초친수성 모 소재를 제조하는 방법을 제시하고자 한다. 실리카졸을 모 소재에 적용하여 매우 얇은 층 실리카 층을 형성하여 표면 거칠기와 표면 에너지를 증가시키는 방법으로 초소수성 소재를 제조할 수 있다

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

아세트산, 수산화암모늄, 퍼클로로에틸렌, 아세톤, 규산나트륨, 증류수
모직물

2.2. 실리카졸 제조

규산나트륨 용액을 수산화암모늄으로 pH를 8.0으로 조절한 H⁺ 이온교환칼럼에 통과시켜 규산 모노머를 준비한다. 제조된 규산 모노머를 20분간 가열하여 반응의 핵으로 준비한다. 새로 만든 규산 모노머를 앞의 용액에 넣고 강하게 교반한다. 이때 pH는 10.0으로 하고 부피가 일정하도록 유지한다. 이것은 추가하는 규산 모노머 양이 증발하는 수분의 양과 같도록 하기 위한 것이다. 최종적으로 약 27nm의 직경을 가지는 실리카 졸(SiO₂ 10%)이 제조된다.

2.3. 초친수성 소재의 제조

실리카졸은 화학적 결합 방식으로 모 섬유에 코팅하였다. 화학적 결합 방식이 물리적 부착보다 천연의 모 섬유의 표면을 가공하는데 더 적합하다. 모 직물을 20cm X 20cm 크기로 자르고, 표면 불순물을 제거하기 위해 아세톤에 20분간 초음파 세척하였다. 세척 후 40°C 진공 오븐에 2시간 동안 건조하였다.

실리카졸 용액을 아세트산을 사용해 pH를 3~4로 맞추었다. 모직물과 물의 중량비를 1:30으로 맞추고, SiO₂와 물은 1:200이 되도록 하였다. 모직물을 pH가 조절된 SiO₂ 용액에 담근 뒤, 온도를 25에서 80°C로 30분 정도 걸리도록 상승시키고, 80°C를 20분간 유지하였다. 이 과정은 항온 진탕기 안에서 진행하였다. 실리카 처리된 모직물을 물에 세척하고 80°C에서 건조하였다.

2.4. 세탁 실험 및 흡수 속도 측정

초친수성 모직물을 퍼클로로에틸렌과 물을 각각 1: 200의 비율로 넣고, 25°C에서 5분간 강하게 교반하였다. 60°C 진공 오븐에서 건조한 후, 20±1°C, 65±2%RH 항온항습실에서 24시간동안 컨디셔닝하였다.

흡수 속도는 증류수 한 방울을 세척한 직물 표면에 떨어뜨린 후 흡수 시간을 초시계로 측정하였다. BS 4554(Method of Test for Wettability oh Textile Fabircs)에 따라 200초가 넘는 직물은 젖지않음으로 표시하였다. 각 샘플 당 3회 반복 측정하였고, 평균값을 기록하였다.

2.5. 물성 측정

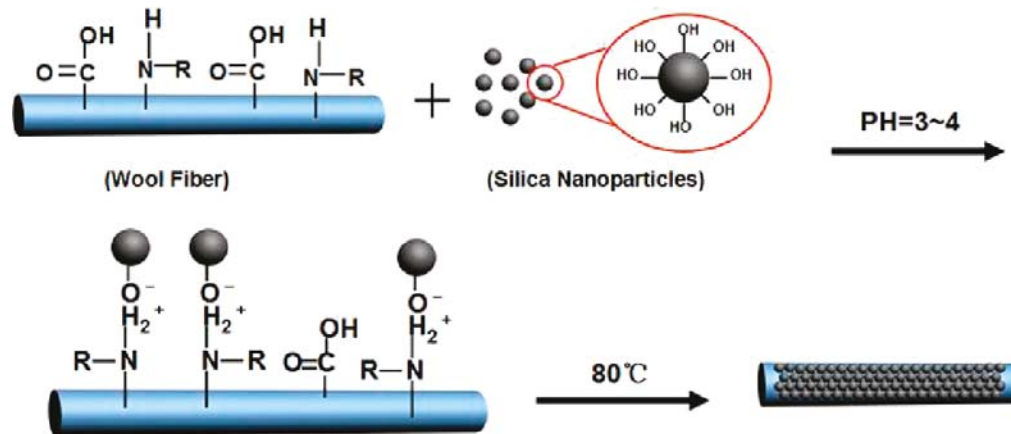
초친수성 모직물의 형태와 조성은 SEM, TEM, EDX, FTIR, 및 XPS를 활용해 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 모 섬유에 초박막 실리카층 형성 메커니즘

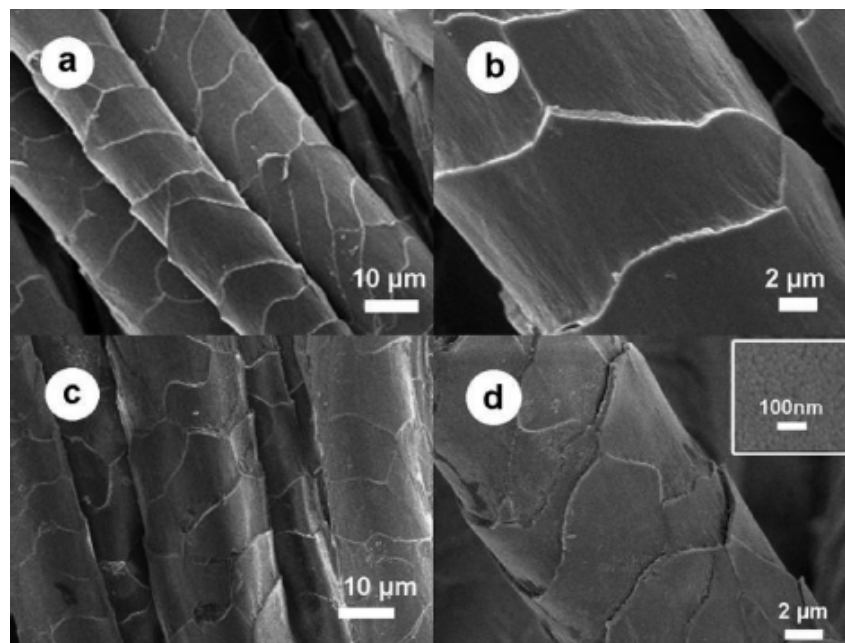
모 섬유에 초박막 실리카층을 코팅하는 것은 모 섬유와 실리카 졸 사이의 정전기적 상호 작용으로 이루어지는 것으로 설명할 수 있다<그림 1>. 실리카 졸은 습식 공정 중 염료 분자의 거동과 유사하게 작용한다. 모 섬유는 섬유에 자유로운 아민 그룹과 카르복시 그룹을 중요한 반응기로 가지고 있다. pH 3~4에서는 많은 수의 아민 그룹이 양성자가 더해서 NH₃⁺가 된다. 따라서, 모

섬유는 전기적으로 플러스 상태가 된다. 그러므로 산성 용액으로 모섬유를 팽윤시키고 실리카졸을 코팅하는 것이 유용하다.



<그림 1> 모 섬유 표면에 초친수성 실리카 박막을 형성하는 메커니즘

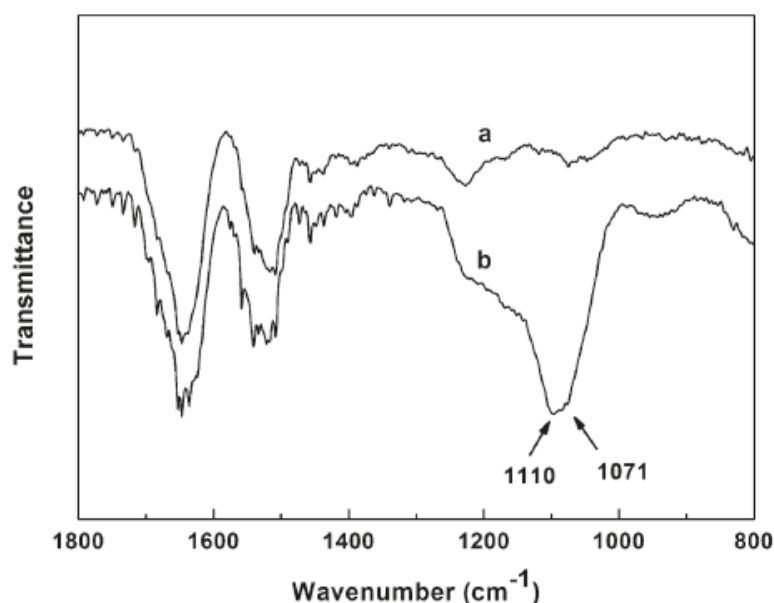
3.2. 형태 및 조성



<그림2> 코팅 전후의 모 섬유의 SEM 이미지;

(a와 b) 가공 전 (c와 d) 가공 후

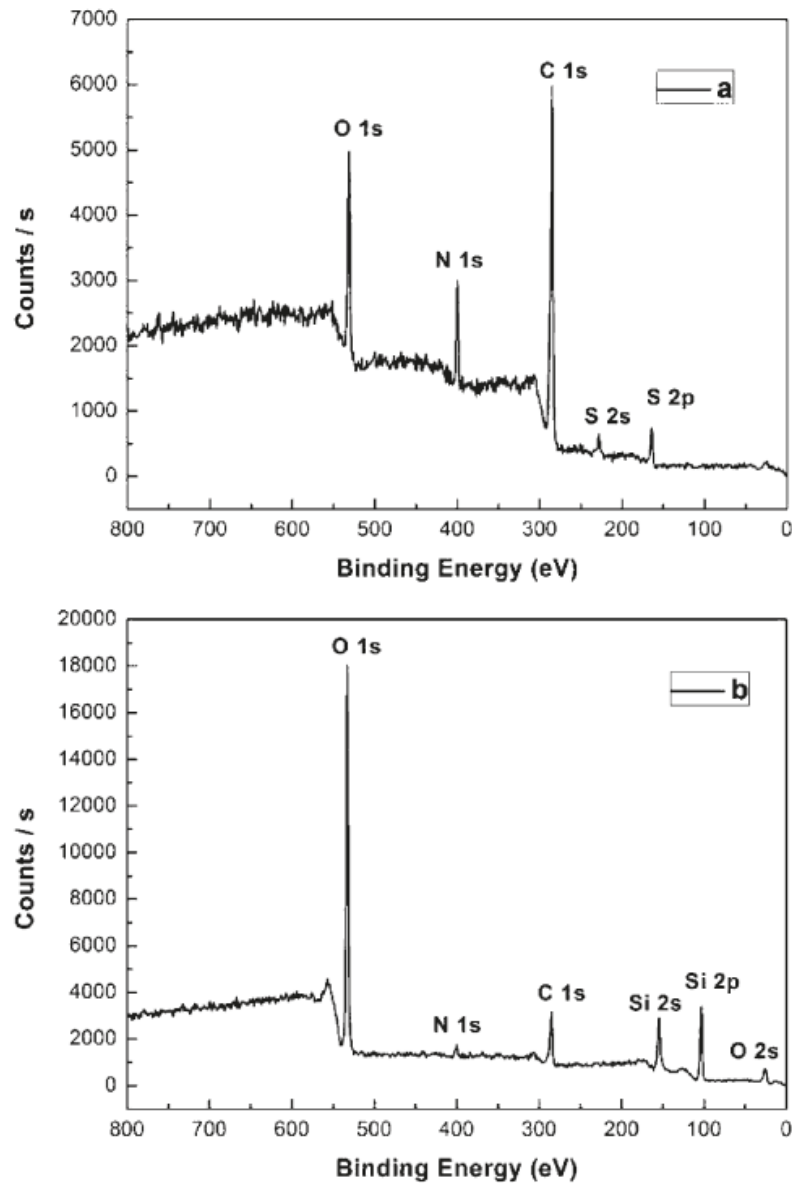
TEM을 사용하여 실리카 졸의 크기와 형태 및 분산성을 확인하였다. 모 섬유의 형태와 실리카졸 코팅 전후의 모 섬유의 형상을 SEM을 사용하여 확인하였다<그림 2>. <그림 2의 a와 b>는 코팅 전의 모 섬유 SEM 이미지로 섬유의 표면이 매끄럽으며 스케일을 가지고 있는 것을 볼 수 있다. <그림 2의 c와 d>는 코팅 후 SEM 이미지로, 모 섬유가 27nm 크기의 실리카졸로 코팅되어 있는 것을 분명히 확인할 수 있다. 또한 <그림 2의 c>에서 실리카졸이 매우 얇게 코팅되어 있어 천연 섬유의 형상에 유해한 영향을 끼치지 않는 것을 확인할 수 있다. 모 섬유의 단면은 마이크로 단위이기 때문에, 나노 단위의 실리카졸 초박막은 섬유의 태에 영향을 거의 주지 않을 것이다.



<그림 3> 코팅 전후의 모 섬유의 FT-IR 스펙트럼; (a) 코팅 전, (b) 코팅 후

실리카졸 초박막 코팅 모 섬유의 구성을 확인하기 위해 EDX 측정을 시행하였다. 코팅 후 특성 원소의 피크가 나타났으며, 이를 통해 모섬유 표면에 실리카 원소가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. FT-IR 분석을 통해 코팅 전후의 모직물의 화학적 변화를 확인하였다. <그림 3의 a와 b>에서 1100-900cm⁻¹ 영역에서 차이를 확인할 수 있다. 1110 cm⁻¹의 피크는 Si-O-Si 신축 진동 밴

드에 속한다. 1071 cm^{-1} 의 피크 또한 비결정 실리카/실리케이트의 Si-O-Si 진동을 나타낸다. 이것은 Si-O-Si 그룹이 모 섬유의 표면에 그래프트되었다는 것을 알려준다.



<그림 4> 코팅 전후의 모 섬유의 XPR스펙트럼; (a) 코팅 전, (b) 코팅 후

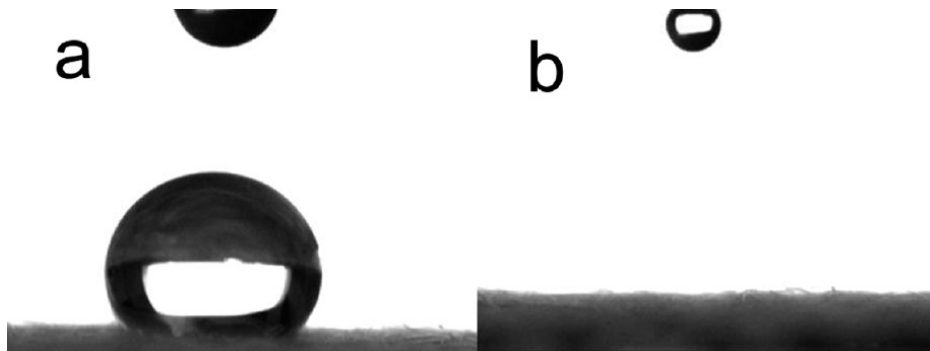
XPR을 사용하여 가공 전후 모 섬유의 특성을 살펴보았다<그림 4>. XPR 분석을 통해 표면 구성 원소를 정량적으로 측정할 수 있다. 코팅 전에는 탄

소(C), 산소(O), 질소(N), 황(S)이 관찰되는 반면<그림 4의 a>, 실리카졸 박막 코팅 후에는 Si 2s와 2p를 나타내는 154.6과 103.7eV에서 새로운 피크가 관찰되고, S 2s와 2p 피크는 완전히 사라졌다<그림 4의 b>. 이 결과는 모 섬유의 표면을 실리카층이 덮었기 때문으로 보인다.

이와 같은 EDX, FT-IR, XPR 측정 결과를 통해 모 섬유의 표면이 실리카 초박막으로 덮인 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 친수성 평가

섬유의 젖음성은 물 접촉각과 흡수 속도로 측정하였다. 코팅 전 모직물의 접촉각은 약 112° 로 소수성을 나타내었다<그림 5의 a>. 실리카 코팅 후 접촉각은 1초 이내에 0° 로 되었다<그림 5의 b>.



<그림 5> 물 접촉각 측정 (a) 코팅 전 모직물 (b) 코팅 후 모직물

3.4 실리카 초박막 코팅 모직물의 친수성 메커니즘

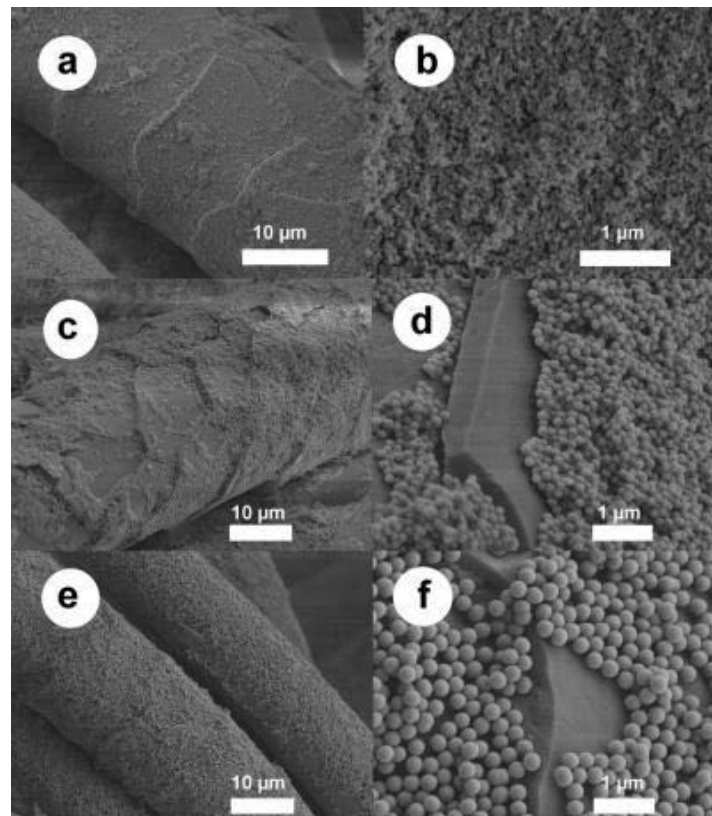
액체 물을 친수성 소재의 표면에 가하면, 물은 모세관 현상에 의해 소재에 침투하게 된다. 침투력은 섬유의 젖음성(wettability)에 의해 결정되며, 젖음성은 표면 에너지와 표면 거칠기에 의해 크게 영향을 받는다.

본고의 실리카 코팅은 나노 단위의 구형 돌기를 마이크로 단위의 모 스케일 층에 부착하여, 모 섬유의 표면 거칠기를 증가시킨다<그림 2의 c와 d>. 표면에너지의 경우, 모 섬유의 최외각층은 지방산의 공유결합이 풍부하기 때

문에 물 접촉각이 크게 나타나 표면 에너지가 낮은 것을 알 수 있다. 실리카 코팅 후에는 표면 젖음성이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 실리카 클러스터의 표면에 친수성을 가지는 Si-OH 그룹이 대거 존재하기 때문이다. 평면 SiO₂ 표면의 물 접촉각은 약 20°로 보고된 바 있다. 그러므로 본 고의 실리카 초박막 코팅은 모 섬유의 표면에너지와 표면 거칠기를 향상시켜 초친수성을 부여하는 것을 알 수 있었다.

3.5. 실리카 나노 입자 크기에 따른 친수성의 효과

실리카 나노 입자의 크기를 50, 150, 300nm로 구분하여 입자 크기가 친수성에 미치는 영향을 확인하였다. 각각 크기의 실리카 입자로 코팅한 모직물의 SEM 이미지는 <그림 6>에 나타내었다.



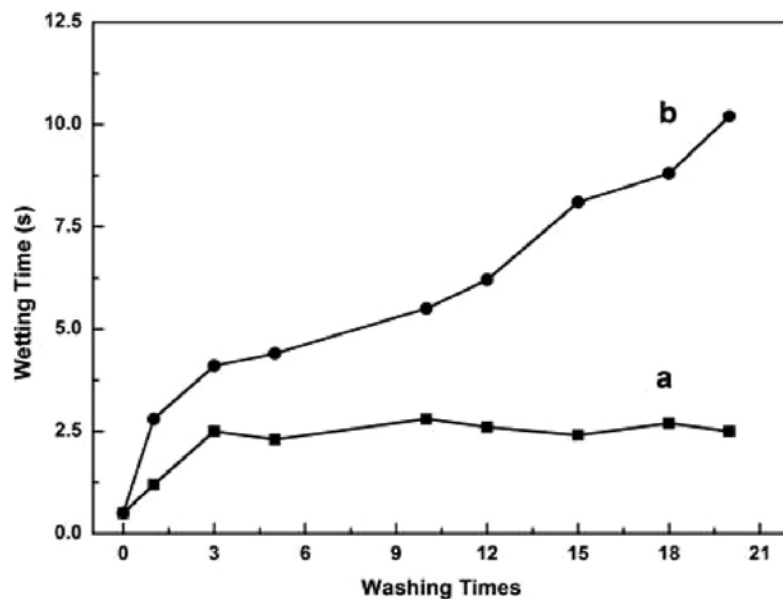
<그림 6> 실리카 나노 입자 크기별 SEM 이미지;

(a와 b) 50nm, (c와 d) 150nm, (e와 f) 300nm

50, 150, 300nm 실리카 입자 코팅 소재의 흡수 속도는 2, 30, 180초로 입자 크기가 작을수록 흡수 속도가 빨랐다. 200초 이상의 경우 젖지 않음으로 표기하므로 실리카 입자의 크기가 300nm보다 클 경우, 의미가 없을 것으로 보인다. 이와 같은 결과는 모직물 표면의 기공에 영향을 주었기 때문으로 해석할 수 있다. 코팅된 실리카 입자의 크기에 따라 모직물 표면의 기공도 달라질 것이다. 실리카 입자 크기가 27m에서 300nm로 증가하면 나노 입자의 간격이 증가하게 된다. 이것은 모세관 현상을 약화시킨다. 그러므로 300nm 실리카 나노 입자로 코팅된 모직물은 흡수 속도가 가장 느리게 나타났다.

또한 나노입자의 크기가 증가하면 비표면적이 감소하여 섬유와 나노입자 사이의 결합력이 감소하여 코팅량이 줄어든다. 그러므로 실리카 나노 입자가 작을수록 초친수성 모직물 제조에 적합할 것이다.

3.6. 세탁내구성



<그림 7> 흡수 시간으로 측정한 실리카 코팅 모직물의 세탁 내구성;

(a) 드라이클리닝, (b) 물세탁

일상생활에서 모직물 의류는 종종 드라이클리닝으로 세탁한다. 그러므로 본고에서도 드라이클리닝과 물 세탁에 따른 세탁내구성을 평가하였다. 드라이클리닝 용매는 퍼클로로 에틸렌을 사용하였다. 드라이클리닝 20회 세탁 결과, 흡수 시간은 3초 정도만 느려졌고, 실리카 코팅층도 거의 손상되지 않았다<그림 7>.

물 세탁 20회 후에는 흡수 시간은 3배 정도 길어졌으나, 여전히 10초 정도의 빠른 속도를 보여주었다. 물 세탁 10~20회에서는 실리카 나노 입자가 어느 정도 떨어져나간 것을 확인할 수 있었다. 따라서 코팅 모직물의 초친수성을 유지하기 위해서는 드라이클리닝이 적합하다. 앞으로 물 세탁 내구성 향상을 위한 연구가 진행되어야 할 것이다.

4. 결 론

실리카 초박막 코팅을 통해 환경적으로 안정적인 초친수성 모직물을 제조할 수 있었다. 실리카 층은 투명하고, 화학적으로 안전하며, 독성이 없기 때문에, 코팅에 의해 소재의 색상이나 형상이 손상을 받지 않는 장점을 가지고 있고, 드라이클리닝에도 문제가 없는 것으로 나타났다. 이러한 나노 실리카 초박막 코팅은 모 섬유 표면에 화학적 활성을 부여할 수 있으므로, 앞으로 스마트 소재로 만드는데 유용할 것이다.