

Multi-walled carbon nanotube의 표면 공유결합 개질

윤여훈, 지민호, 이민호, 백두현

충남대학교 바이오응용화학부 유기소재/섬유시스템 전공

Covalent Surface Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes

Yeo Hoon Yoon, Min Ho Jee, Min Ho Lee, Doo Hyun Baik

Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering, School of Chemical and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

1. 서론

여러 과학 및 산업 분야에서 나노 입자의 연구와 실험이 진행되고 발전되어 오고 있다. 그 중 최근에는 CNT가 넓은 분야에서 과학적 잠재성과 산업적 응용으로 많은 흥미와 관심을 받고 있다. CNT는 우수한 전기 전도성과 기계적 성질이 매우 우수하지만 CNT 자체의 van der waals 힘에 의해 용액 상에서 좋지 않은 분산성을 지니고 있으며, 고분자와의 표면 결합력이 약한 단점이 있다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해 CNT 표면을 화학적 개질하는 방법이 있는데, 공유결합을 이용한 개질과 비공유결합을 이용한 개질이 있다. CNT 표면을 산 처리 한 후 생성된 CNT-COOH를 공유결합을 이용하여 여러 가지 말단기를 치환 시키면, 개질 또는 기능화 된 CNT는 고분자 매트릭스에서 분산성 향상을 기대할 수 있고, 고분자와의 친화성을 증가시키기 때문에 매트릭스가 되는 고분자의 물성 향상을 기대할 수 있다. 본 연구에서는 CNT의 분산성 및 고분자 표면과의 결합력을 향상시키기 위해 CNT 표면에 여러 관능기를 도입 한 후 이에 대한 분산성 및 CNT의 특성 변화를 관찰 하였다.

2. 실험

2.1. CNT(carbon nanotube)의 산 처리

본 실험에 쓰인 CNT는 MWNT(Iljinnanotech, CM-95)를 사용하였다. MWNT 1g을 HNO₃(10ml, 60.0%)과 H₂SO₄(30ml, 95.0%)의 혼합용매(1:3 비율)를 140℃에서 20분 동안 질소 분위기 하에서 환류 시켰다. 산에 의해 처리된 MWNT는 여과 및 수세를 한 후에 진공건조기에서 110℃, 24시간동안 건조 시켰다.

2.2. Chlorination 및 관능기 도입

산 처리 후 개질된 MWNT-COOH는 반응성을 향상시키기 위해 -COOH에 -COCl로 치환 시켜 주어야 한다. 일반적으로 thionyl chloride를 많이 사용하고 있으며 본 연구에서는 상기 방법 및 oxalyl chloride를 이용한 치환법도 사용하였다. 첫 번째, 산으로 처리된 MWNT 0.3g을 oxalyl chloride (C₂Cl₂O₂, 3ml)와 benzene(C₆H₆, 30ml), 미량의 DMF(N,N-dimethylformamide, 99.0%)로 70℃에서 2시간 동안 환류 시켜 MWNT-COCl을 얻었고 두 번째는 산으로 처리된 MWNT 0.3g을 thionyl chloride (SOCl₂, 40ml)와 DMF(2ml)로 70℃에서 24시간 동안 환류 시키고 여과 및 수세 후 진공 건조하여 MWNT-COCl을 얻었다.

MWNT-COCl에 도입되는 관능기는 hydroxyl end-group을 지니며 분자량이 각기 다른 단량체를 사용하였다. 도입된 단량체로 ethylene glycol, PEG 600, PTMG 1400, PTMG 2000을 사용하였으며 반응 후 수세 및 미반응 단량체를 제거하여 순수 functionalized MWNT를 얻었다.

2.3. 분석

개질 및 관능기가 도입된 MWNT는 FE-SEM(JEOL, JSM-7000F), FT-IR spectrometer(FTS-175C), XPS(ESCA 2000, MultiLab)로 표면 상태를 확인하였고, TGA(TGA-7, Perkin Elmer)로 중량 변화를 관찰하였다. 또한 물, EG 등 다양한 액상 기질에 분산시켜 분산 정도를 확인 하였다.

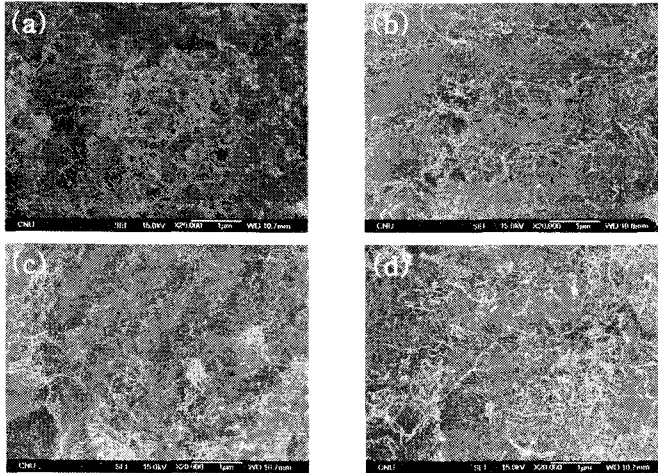


Fig. 1. FE-SEM images of MWNTs ; (a) pristine-MWNTs, (b) MWNTs-COOH, (c) MWNTs-COCl(substituted by $C_2Cl_2O_2$), (d) MWNTs-COCl(substituted by $SOCl_2$)

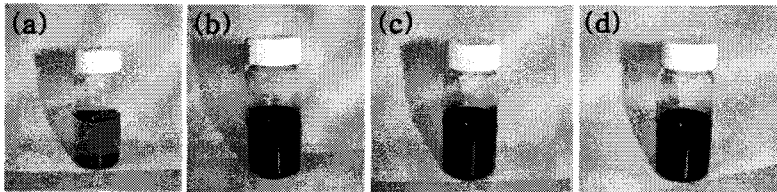


Fig. 2. Evaluation of dispersibility of acid-modified MWNT in EG(ethylene glycol) ; (a) before (b) after 24h, (c) after 72h, (d) after 10 days

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 (a)는 처리 전의 MWNT의 FE-SEM 사진이다. CNT가 서로 응집된 채로 존재하는 것을 볼 수가 있다. 또한 CNT의 산 처리는 CNT 자체의 손상을 유발하고 평균길이를 단축시키게 되는데 (b)에서 보이는 것처럼 CNT가 일부분 파단 된 것을 확인할 수 있다. Fig. 2는 ethylene glycol에 산 처리 된 MWNT를 초음파 처리를 통하여 분산시킨 후 시간에 따른 변화를 나타낸 것이다. 초음파 처리 후 10일이 지나도 어떠한 침전도 일어나지 않았으며 이는 산 처리만으로도 CNT 자체의 EG에 대한 분산성을 향상 시킬 수 있다는 것을 확인 할 수 있다.

4. 참고문헌

1. Biju Philip, Jining Xie, Jose K Abaham and Vijay K Varadan, *Polymer Bulletin*, **53**, 127-138(2005)
2. H.-S. Kim et al. *European Polymer Journal*, **43**, 1729-1735(2007)
3. H.-S. Kim et al. *Materials Letters*, **61**, 2251-2254(2007)