

MWCNT 표면에 Michael 부가 반응으로 자유 라디칼 중합 가능한 Methacrylate기 도입에 대한 최적 개질 조건

김성훈 · 박성환 · 권재범 · 하기룡[†]

계명대학교 화학공학과
704-701 대구광역시 달서구 달구벌대로 1095
(2014년 10월 1일 접수, 2014년 12월 24일 수정본 접수, 2014년 12월 26일 채택)

Optimum Conditions for Introducing Free Radical Polymerizable Methacrylate Groups on the MWCNT Surface by Michael Addition Reaction

Sunghoon Kim, Seonghwan Park, Jaebeom Kwon and KiRyong Ha[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 1095 Dalgubeol-daero, Dalseo-gu, Daegu 704-701, Korea
(Received 1 October 2014; Received in revised form 24 December 2014; accepted 26 December 2014)

요 약

본 연구에서는 multi-walled carbon nanotube (MWCNT) 표면에 자유 라디칼 중합 가능한 methacrylate기를 다량으로 도입하기 위한 연구를 수행하였다. 먼저, MWCNT 표면에 카르복실기(-COOH)를 도입하기 위하여 황산과 질산의 혼산으로 초음파로 처리하면서 2시간 산화시켜 MWCNT-COOH를 합성하였다. 합성된 MWCNT-COOH를 염화티오닐(thionyl chloride)과 반응시켜 MWCNT-COCl을 합성하고, triethylenetetramine (TETA)와 반응시켜 MWCNT-NH₂를 합성하였다. 합성된 MWCNT-NH₂와 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate (AHM)의 투입 몰 비를 변화시키면서 Michael 부가 반응으로 MWCNT 표면에 methacrylate기가 도입된 MWCNT-AHM을 합성하였다. MWCNT의 표면 개질 정도는 fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA)와 원소분석(elemental analysis, EA) 분석을 통해 개질 반응의 진행 정도와 최적 개질 조건을 확인하였다. 그 결과 MWCNT-NH₂에 접목되어 있는 TETA에 대하여 AHM의 반응 몰 비를 1:10로 하고 8시간 반응시켰을 때 methacrylate기가 가장 많이 도입되는 조건임을 확인하였다.

Abstract – In this study, we investigated optimum conditions for the introduction of a lot of free radical polymerizable methacrylate groups on the multi-walled carbon nanotube (MWCNT) surface. Carboxyl groups were introduced first on MWCNT surfaces by treating with a mixture of sulfuric acid and nitric acid with ultrasonic bath for 2 hours, and oxidized MWCNTs were reacted further with thionyl chloride followed by triethylenetetramine (TETA) to introduce amino groups on the oxidized MWCNT surface, to make MWCNT-NH₂. To introduce free radical polymerizable methacrylate groups on the MWCNT-NH₂, MWCNT-NH₂ was reacted with 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate (AHM) by Michael addition reaction. We investigated progress of modification reactions for MWCNT by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and elemental analysis (EA). We found maximum degree of Michael addition reactions between AHM and TETA grafted on MWCNT-NH₂ for 10:1 mol ratio and 8 hour reaction time in our reaction conditions.

Key words: MWCNT, Michael Addition Reaction, 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl Methacrylate, Surface Modification

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1991년 Iijima S.에 의해 처음 발견되었으며[1], 벽을 이루고 있는 벽의 수에 따라 단일벽 탄

소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 및 다발형 탄소나노튜브(rope carbon nanotube)로 구분된다[2]. 탄소나노튜브는 탄성강도가 1 TPa 이상의 우수한 물리적 성질과 10⁶(S/m)의 높은 전기전도성을 지니며, 종횡비(aspect ratio)는 1,000을 상회한다. 최근 이러한 탁월한 물성을 가진 탄소나노튜브를 이용한 고분자 나노복합재료에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[3-8]. 탄소나노튜브는 그 자체로도 디스플레이와 연료전지 등 에너지 분야 소재로 연구되고 있지만,

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

구조적인 특징으로 인하여 단독으로는 특성 발현이 어렵다. 따라서, 전도성이나 기계적 특성을 발현시키기 위해서 지지체나 기판 등 다른 소재와 함께 복합화 하는 것이 필요하다. 탄소나노튜브가 충전제로 적용된 고분자 나노복합재료는 기존의 고분자 나노복합재료와 달리 전기전도도의 향상을 기대할 수 있다. 따라서, 자동차 연료통에서 발생하는 정전기 문제를 해결할 수 있는 신소재로 미국 등에서는 신차에 이미 적용되고 있고, 대전방지용 차폐재나 전자파 차폐재 등 여러 산업분야에 적용하기 위한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다[9-11]. 그러나 탄소나노튜브의 우수한 성질에도 불구하고, 제조된 탄소나노튜브 복합 재료의 물리적 및 전기적 성질이 예측되는 수준에 미치지 못하며, 그 이유는 크게 아래와 같은 두 가지로 생각할 수 있다[12]. 첫 번째는, 탄소나노튜브 사이의 강한 반데르발스 힘(van der Waals force)로 인해, 탄소나노튜브를 용매에 용해시키거나 고분자에 고르게 분산시키기 어렵다. 두 번째는, 탄소나노튜브의 매끈한 표면 때문에 튜브표면과 고분자간의 상호인력이 약할 경우 보강효과가 크지 않다. 따라서, 강한 정전기적 인력으로 인하여 다발 혹은 뭉치상태로 존재하는 탄소나노튜브를 효과적으로 분산시키기 위하여 초음파와 계면활성제를 이용한 물리적 방법과 튜브표면에 화학적인 방법으로 저분자 물질 혹은 고분자 물질을 결합시켜 튜브간의 인력을 차단함으로써 효과적인 분산이 가능하게 하는 다양한 방법들이 연구되고 있다[13-15].

전자의 물리적 방법의 경우에는 가해지는 초음파의 세기와 사용 시간에 따라 튜브를 손상시킬 수 있다. 또한, 사용하는 계면활성제는 탄소나노튜브의 표면에 흡착하여 탄소나노튜브간의 응집을 방지하고 분산을 용이하게 하여 나노복합재료의 유변물성 및 전기 전도도를 향상시킬 수 있지만, 과량으로 첨가하면 저분자량의 계면활성제로 인해서 고분자 매트릭스 자체의 기계적 물성이 낮아져 결국은 나노복합재료의 물성 감소로 나타난다.

후자의 화학적 방법의 경우에는 산처리(acid treatment)와 같은 화학적 개질을 통해 탄소나노튜브를 친수성으로 변화시키는 것으로, 탄소나노튜브 표면에 카르복실기가 도입되어 수용액에서의 분산이 용이해질 뿐 아니라 금속 촉매와 무정형 탄소 등 불순물이 제거되어 탄소나노튜브의 순도가 높아진다는 장점이 있다. 하지만, 강산 처리

로 인한 산화에 의해 탄소나노튜브의 표면이 손상되고 길이가 짧아져 전기 전도도와 같은 고유 물성이 감소하는 치명적인 단점이 발생한다. 따라서 탄소나노튜브를 충전제로 사용하는 나노복합재료를 만들기 위해서는 탄소나노튜브 표면 손상은 최소로 하면서, 고분자 매트릭스로 사용하는 고분자와 계면에서 화학결합이 가능한 여러 작용기를 효과적으로 탄소나노튜브 표면에 도입시키는 연구가 필요하다[16-19].

본 연구에서는 탄소나노튜브와 자유라디칼 중합이 가능한 MMA(methyl methacrylate)의 나노복합재료를 합성하기 위해 탄소나노튜브 표면에 자유 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 다량으로 도입하는 연구를 진행하고자 한다. 첫번째로, 탄소나노튜브를 초음파 처리와 산처리를 하여 표면에 카르복실기기를 도입하여 MWCNT-COOH를 합성하고, 합성된 MWCNT-COOH를 염화티오닐과 반응시켜 MWCNT-COCl을 합성하였다. 그 후 TETA와 반응시켜 MWCNT-NH₂를 합성하고, 합성된 MWCNT-NH₂를 사용하여 자유 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 다량으로 도입하기 위하여 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylate(AHM)과 Michael 부가 반응시켰다. AHM은 1 분자당 methacrylate기와 acrylate기를 각각 1개씩 가지고 있으며, acrylate기만 아미노기를 가지는 화합물과 Michael 부가 반응이 가능한 것으로 알려져 있다[20]. 순수 TETA는 2차 아미노기인 NH기 2개와 1차 아미노기인 NH₂기 2개가 각각 존재하기 때문에, 총 6개의 N-H가 존재하여 TETA 1 분자당 최대 6 분자의 AHM과 Michael 부가 반응이 가능한 것으로 알려져 있다. 하지만 MWCNT-COCl과 TETA가 반응하면 TETA에 존재하는 1차 아미노기의 NH₂와 MWCNT-COCl의 Cl과 반응하기 때문에[23] 합성된 MWCNT-NH₂에는 2차 아미노기의 NH 3개와 1차 아미노기의 NH₂ 1개가 존재하여, MWCNT-NH₂에 접목되어 있는 TETA 1 분자는 이론적으로 최대 5 분자의 AHM과 반응하여 탄소나노튜브 표면에 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기가 도입된 MWCNT-AHM이 합성이 가능하다. 그 반응 과정은 Fig. 1에 나타내었다. 이러한 MWCNT-AHM의 합성 과정을 FTIR, TGA 및 EA로 분석하여 MWCNT 표면에 methacrylate기가 도입되는 최적 조건을 연구하였다.

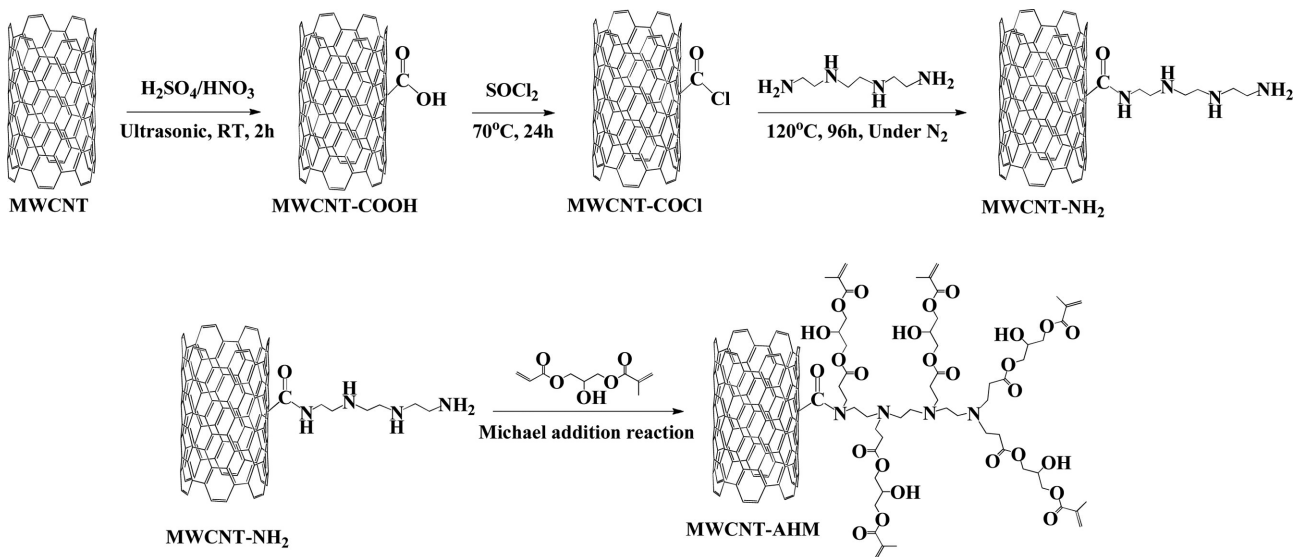


Fig. 1. Scheme of MWCNT modification process.

2. 실험

2-1. 재료

실험에 사용된 MWCNT는 Nanocyl에서 생산된 NC-7000이며, 순도는 90%, 평균직경은 약 9.5 nm, 평균길이는 1.5 μm 로 알려져 있다. MWCNT 표면에 카르복실기를 도입하여 MWCNT-COOH를 합성하기 위하여 HNO_3 (65%)와 H_2SO_4 (95%)(Extra Pure, 덕산약품 공업주식회사)를 혼합하여 사용하였다. MWCNT-COOH 표면에 아미노기를 도입하여 MWCNT-NH₂를 합성하기 위하여 염화티오닐(99%)(Sigma-Aldrich)와 triethylenetetramine(60%)(Sigma-Aldrich)을 사용하여 순차적으로 반응시켰다. Michael 부가 반응을 위해서 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate(AHM)(Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 위 시약들은 별도의 정제 없이 사용하였다.

2-2. 실험

2-2-1. MWCNT 표면에 카르복실기 도입(MWCNT-COOH 합성) [21-24]

MWCNT 표면의 손상을 적게 입히면서 많은 양의 카르복실기가 도입되는 최적 조건을 찾기 위하여, 질산과 황산과 같은 강산을 이용하여 아래의 3가지 방법으로 MWCNT를 산화시켜, 카르복실기 및 defect(결함) 도입을 확인하였다.

방법 1. 1000 mL 실험병(laboratory bottle)에 1.0 g의 처리하지 않은 MWCNT와 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3 부피비) 혼합 용액 500 mL을 넣은 후, 상온에서 2시간 동안 초음파 처리하여 MWCNT-COOH(1)를 합성하였다. 초음파 처리 후 glass microfiber filter(GF/C™)(Whatman™, Φ 110 mm, pore size 1.2 μm), 진공펌프, 흡인 여과기를 이용하여 감압 여과법으로 여과 후, 탈이온수로 여액이 중성으로 될 때까지 반복 세척하였다. 세척 후 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

방법 2. 1000 mL 실험병에 1.0 g의 처리하지 않은 MWCNT와 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3 부피비) 혼합 용액 500 mL을 넣은 후, 상온에서 10시간 동안 초음파 처리하여 MWCNT-COOH(2)를 합성하였다. 초음파 처리 후 방법 1과 동일한 조건으로 여과, 세척 및 건조 하였다.

방법 3. 1000 mL 원통형 반응기에 4구 뚜껑을 장착하여 콘덴서, 온도계를 꽂은 후 1.0 g의 처리하지 않은 MWCNT와 500 mL HNO_3 을 넣은 후 100 °C에서 24시간 동안 300 rpm의 속도로 기계식 교반기로 교반하면서 reflux(환류)시켜 MWCNT-COOH(3)를 합성하였다. 교반 후 방법 1과 동일한 조건으로 여과, 세척 및 건조하였다.

2-2-2. MWCNT 표면의 아미노기 도입(MWCNT-NH₂ 합성)[22-24]

위 3가지 MWCNT-COOH 개질 반응 중, 질산과 황산의 혼합산을 사용하여 2시간 초음파 처리한 경우가 3가지 처리 방법 중 결함 도입이 적고 카르복실기 도입량은 높았기 때문에 MWCNT-COOH(1)을 사용하여 다음의 개질 반응을 수행하였다. MWCNT-COOH(1) 표면에 아미노기를 도입하기 위해 250 mL 3구 둥근 플라스크에 0.5 g의 MWCNT-COOH(1)과 50 mL thionyl chloride를 넣은 후 70 °C에서 24시간 동안 300 rpm의 속도로 자석교반기로 교반하여 MWCNT-COCl을 합성하였다. 이후 glass microfiber filter(GF/C™)(Whatman™, Φ 110 mm, pore size 1.2 μm), 진공펌프, 흡인 여과기를 이용한 감압 여과법으로 MWCNT-COCl과 미반응 염화티오닐을 분리 후 70 °C의 진공오븐에서 30분간 건조하여 MWCNT-COCl에 남아있는 미반응 염화티오닐을 제거한 후 바로 다음 반응에 사용하였다. 건조된

MWCNT-COCl 표면에 아미노기를 도입하기 위하여, 250 mL 3구 둥근 플라스크에 MWCNT-COCl과 50 mL triethylenetetramine(TETA)를 120 °C 질소 분위기하에서 96시간 300 rpm의 속도로 자석교반기로 교반하면서 반응시켜 MWCNT-NH₂를 합성하였다. 반응 종료 후 glass microfiber filter(GF/C™)(Whatman™, Φ 110 mm, pore size 1.2 μm), 진공펌프, 흡인 여과기를 이용한 감압 여과법으로 여과 후, methanol로 수 회 세척 후 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

2-2-3. 순수 TETA와 순수 AHM의 Michael 부가 반응[20]

순수 TETA의 아미노기와 순수 AHM의 acrylate기와의 몰 비 및 반응 시간에 따른 Michael 부가 반응 정도를 연구하기 위하여, 250 mL 3구 둥근 플라스크에 TETA 1.0 g에 대하여 AHM을 1:2와(2.93 g) 1:6 (8.79 g)의 몰비율(TETA 1분자 당 AHM의 acrylate기와 반응할 수 있는 N-H기 총 6개 존재)로 투입 후, methanol을 TETA와 AHM을 합한 무게의 10배 양을 넣은 후 30분에서 8시간까지 상온에서 300 rpm의 속도로 자석교반기로 교반하며 반응시켰다. 순수 TETA와 순수 AHM 사이의 반응 시간에 따른 Michael 부가 반응 정도를 측정하기 위하여, 정해진 시간마다 시료를 소량 채취하여 FTIR 분석을 통해 acrylate기와 methacrylate기의 C=C 피크 면적 변화를 확인하였다.

2-2-4. AHM을 이용한 Michael 부가 반응(MWCNT-AHM 합성) [25-26]

MWCNT-NH₂를 AHM과 반응시켜 methacrylate기를 도입하기 위해서 250 mL 3구 둥근 플라스크에 0.2 g의 MWCNT-NH₂와 100 mL의 methanol을 넣은 후, 10분간 초음파 처리를 통해 충분히 분산시킨 후, AHM을 투입하여 MWCNT 표면에 자유 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 도입하였다. AHM의 투입 양은 MWCNT-NH₂의 EA 분석 결과를 이용하여 0.2 g의 MWCNT-NH₂ 표면에 도입된 아미노기의 몰 수를 아래와 같이 계산하였다. 순수 TETA의 탄소 무게 함량은 질소 함량보다 1.28배 높으며, MWCNT-NH₂의 원소분석 결과의 질소함량으로부터 MWCNT-NH₂ 0.2 g 당 접목한 TETA의 몰 수를 계산하였다. 그리고 계산된 TETA의 몰수와 AHM의 분자량인 214.22 g/mol을 곱하여 MWCNT-NH₂와 AHM의 반응 몰 비를 1:5 (AHM 0.2 g) 및 1:10(AHM 1.0 g)이 되도록 투입하여 반응시켰다.

반응 종료 후 glass microfiber filter(GF/C™)(Whatman™, Φ 110 mm, pore size 1.2 μm), 진공펌프, 흡인 여과기를 이용한 감압 여과법으로 MWCNT-AHM을 여과 후, methanol로 수 회 세척하고, 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

2-3. 분석

MWCNT의 분산을 위해 초음파 증탕기(KODO, JAC-5020, 60 Hz, 820 W, normal mode, high power)를 사용하였다. MWCNT의 표면 개질 유무를 확인하기 위해서 fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Thermo Nicolet is50), thermogravimetric analysis(TGA, TA instruments, Q500)와 elemental analysis(EA, Thermo Fisher/Flash 2000)법을 사용하여 분석하였다. FTIR 분석은 2.5 mg의 MWCNT를 KBr과 1:400의 무게 비율로 섞은 후 30 mg을 펠렛(pellet) 형태로 제조한 후 투과법으로 4000~400 cm^{-1} 파수 범위에서 32회 scan하여 4 cm^{-1} resolution으로 측정하였다. 표면 개질에 따른 MWCNT의 열분해 거동을 연구하기 위하여 TGA를 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min

속도로 상온에서 800 °C까지 온도를 올려 시료의 무게 변화를 측정하였다. EA로는 MWCNT에 도입 된 원소들의 함량 %를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. MWCNT의 3가지 산화반응 결과

TGA를 사용하여 처리하지 않은 MWCNT와 위 3가지 산화방법을 통해 산화시킨 MWCNT들의 열적 분해 거동을 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)의 처리하지 않은 MWCNT는 800 °C까지 98.7 wt%가 남아있어 열적으로 매우 안정한 구조임을 확인하였다. Fig. 2(b)의 MWCNT-COOH(1)은 140 °C에서 초기 분해, 440 °C에서 빠른 분해가 일어났다. 그리고 800 °C에서는 79.1 wt%의 질량이 남아 있는 것으로 확인되었다. Fig. 2(c)의 MWCNT-COOH(2)는 150 °C에서 초기 분해, 550 °C에서 급격한 분해가 나타났으며 800 °C에서는 44.1 wt%의 질량이 남아 있는 것으로 확인되었다. Fig. 2(d)의 MWCNT-COOH(3)은 150 °C에서 초기 분해, 550 °C에서 급격한 분해가 나타났으며 800 °C에서는 55.3 wt%의 질량이 남아 있는 것으로 확인되었다. 위 3가지 산화방법으로 처리한 MWCNT-COOH의 열적 분해 거동을 비교한 결과, MWCNT-COOH(2)와 MWCNT-COOH(3)은 MWCNT-COOH(1) 시료와 비교하면 MWCNT 표면에 결함이 많이 도입되어 열로 인한 분해에 의해 질량감소가 크게 일어나는 것으로 확인되었다.

위 산을 사용한 3가지 산화 반응에 따른 MWCNT-COOH에 도입된 작용기들을 분석하기 위하여 FTIR 스펙트럼들을 측정하여 아래 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)의 혼산 처리 전의 MWCNT의 FTIR 스펙트럼을 보면, 3430 cm^{-1} 에서 MWCNT 혹은 KBr 펠렛에 대한 공기 중 물의 흡착에 의한 -OH기, 1640 cm^{-1} 에서 탄소나노튜브의 backbone에 의한 피크[28]가 나타나는 것을 확인하였다.

그러나 MWCNT를 산을 사용하여 3가지 방법으로 처리한 후의 FTIR 스펙트럼들인 Fig. 3(b), (c) 및 (d)에서는 1720 cm^{-1} 에서 C=O 기에 의한 피크들이 관찰되어 MWCNT 표면에 산화반응에 의해 카르복실기(-COOH)의 C=O기가 도입됨을 확인하였으며, Fig. 2(b)의 1720 cm^{-1} 에서 나타나는 C=O기에 의한 피크가 Fig. 2(c) 및 Fig. 2(d)와 비교하여 상대적으로 강하게 나타났다. 따라서, 질산과 황산의 혼산을 사용하여 2시간의 초음파 처리가 MWCNT 표면에 결함 도입은 적으면서도 C=O기 도입은 많이 되는 가장 좋은 산화방법으로 판단된다.

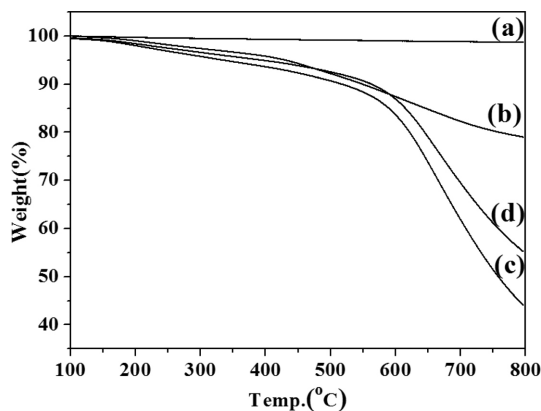


Fig. 2. TGA weight loss curves of (a) pristine MWCNT, (b) MWCNT-COOH(1), (c) MWCNT-COOH(2), and (d) MWCNT-COOH(3).

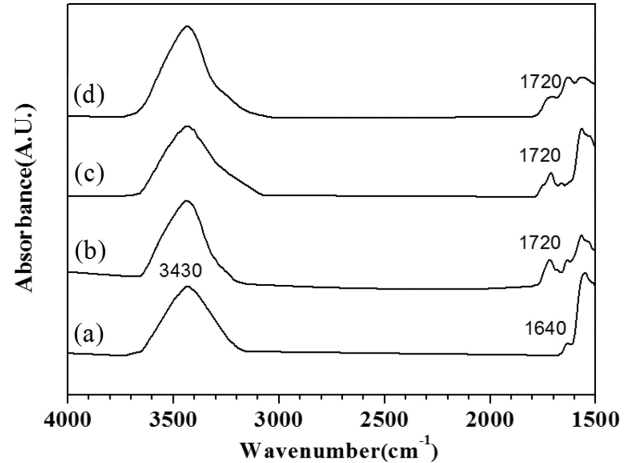


Fig. 3. FTIR spectra of (a) pristine MWCNT, (b) MWCNT-COOH(1), (c) MWCNT-COOH(2), and (d) MWCNT-COOH(3).

또한 EA 분석을 통해 순수 MWCNT와 MWCNT-COOH(1) 표면의 탄소, 산소 및 수소의 함량 %를 확인하였다. 순수 MWCNT의 탄소 함량은 87.60%, 수소는 0.25%, 산소는 0.81%로서 총 원소의 함량이 88.66%로서, 나머지 11.34%는 본 실험에 사용된 MWCNT를 CCVD (catalytic chemical vapor deposition)법으로 합성하기 위하여 사용한 금속 촉매에 의한 불순물로 판단된다. MWCNT-COOH(1)의 원소분석 결과를 보면, 탄소 함량은 77.76%, 수소는 0.47%, 산소는 8.28%로 나타났다. 특히 MWCNT-COOH(1)의 산소함량은 순수 MWCNT의 0.81%에서 8.28%로 증가하였는데, 이는 혼산에 의한 산화반응에 의하여 MWCNT 표면에 카르복실기가 도입되어 산소의 함량이 크게 증가한 것을 알 수 있었다. 따라서, TGA, FTIR 분석 결과를 바탕으로, 결함 도입은 적으면서 C=O기 도입은 우수한 MWCNT-COOH(1) 합성 조건을 산화 최적조건으로 하여 다음 개질 공정을 진행하였다.

3-2. MWCNT-NH₂ 합성

MWCNT-COOH와 TETA를 반응시켜 MWCNT-NH₂로 개질되는 반응을 확인하기 위하여, MWCNT-COOH(1)와 TETA의 반응 전후의 FTIR 스펙트럼들을 측정된 결과들을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)의

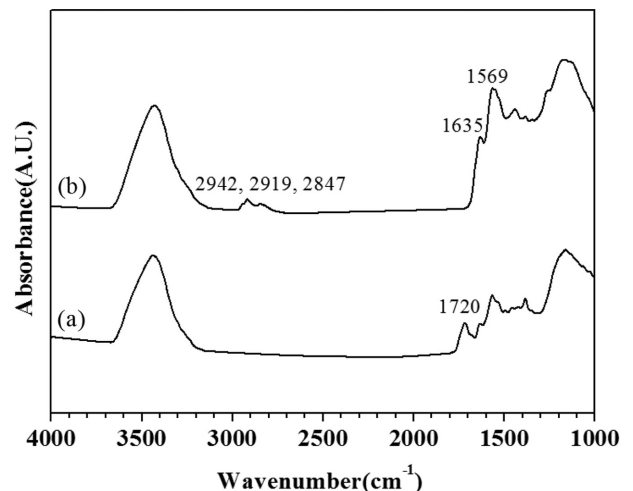


Fig. 4. FTIR spectra of (a) MWCNT-COOH(1) and (b) MWCNT-NH₂.

MWCNT-COOH의 FTIR 스펙트럼에서는 1720 cm^{-1} 에서 카르복실기의 C=O기에 의한 피크가 나타나지만, MWCNT-COOH와 TETA가 반응한 MWCNT-NH₂의 스펙트럼인 Fig. 4(b)의 FTIR 스펙트럼에서는 1720 cm^{-1} 의 카르복실기의 C=O기에 의한 피크가 사라지고, 대신 1635 cm^{-1} 에서 2차 아미드 형태로 도입된 C=O 피크가 나타남을 확인하였다. 또한, CNH의 아미드 II 진동피크가 1569 cm^{-1} 에서 강하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

또한, $2942, 2919$ 및 2847 cm^{-1} 에서 나타나는 지방족 C-H 신축 피크들은 TETA에 의해 도입되는 -CH₂-에 의한 것으로 판단된다. (위 Fig. 1의 개질 반응 공정 참조). MWCNT-NH₂에 대한 EA 분석 결과를 보면, 질소 함량이 MWCNT-COOH의 0%에서 5.07%로 증가하여 MWCNT-COOH와 TETA가 반응하여 질소의 함량이 증가한 것으로 판단된다. 이러한 원소분석 결과로부터, 1.0 g의 MWCNT-NH₂에 약 0.92 mM의 TETA가 접목되어 있음을 계산하였다. 이러한 결과로부터, Michael 부가 반응에 사용할 AHM과의 반응 물 비를 계산하여 사용하였다.

3-3. 순수 TEAT과 순수 AHM 반응

순수 TETA와 AHM의 반응 시간에 따른 Michael 부가 반응 정도를 확인하기 위하여, 순수 TETA와 순수 AHM을 반응시켜 생성된 생성물 및 순수 AHM의 FTIR을 사용하여 측정된 스펙트럼들을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)의 순수 TETA 스펙트럼에서는 3353 및 3277 cm^{-1} 에서 N-H 신축 피크, $2929, 2880$ 및 2807 cm^{-1} 에서 지방족 C-H 신축 피크, 그리고 1596 cm^{-1} 에서 1차 아미노기의 굽힘 진동에 의한 피크가 나타나는 것을 확인하였다[27]. Fig. 5(b)의 순수 AHM 스펙트럼에서는 3480 cm^{-1} 에서 -OH 신축 피크, 3106 및 3038 cm^{-1} 에서 각각 methacrylate 및 acrylate기의 C=CH₂ 신축 피크가 나타났다. 그리고, $2982, 2958, 2929$ 및 2894 cm^{-1} 에서 나타나는 지방족 C-H 신축 피크들은 AHM의 -CH₃ 및 -CH₂-에 의한 것으로 판단된다. 또한, 1720 cm^{-1} 에서 C=O기에 의한 피크, 1640 cm^{-1} 에서 methacrylate기의 C=C 피크와 1640 및 1620 cm^{-1} 에서 acrylate기의 C=C 피크가 나타났다. 그러나, TETA와 AHM이 1:2 및 1:6로 반응하여 생성된 생성

물의 FTIR 스펙트럼인 Fig. 5(c)와 (d)에서는 TETA의 아미노기와 AHM의 acrylate기 사이의 Michael 부가 반응으로 인하여 3038 cm^{-1} 의 acrylate기의 C=CH₂ 피크와 1620 및 1640 cm^{-1} 에 나타나는 acrylate기의 C=C 피크는 사라지고, 3106 cm^{-1} 의 methacrylate기의 C=CH₂와 1640 cm^{-1} 에서 나타나는 methacrylate기의 C=C 피크만 남는 것을 알 수 있었다. 또한 2838 cm^{-1} 에 나타나는 새로운 피크는 TETA에 존재하는 -CH₂- 피크로 확인하였고, 1720 cm^{-1} 피크에 shoulder로 1736 cm^{-1} 에 C=O기에 의한 피크가 추가로 나타났다. 이는 acrylate기에 속한 C=O 피크가 Michael 부가 반응으로 인해 acrylate기의 C=C기가 C-C로 변화하면서 acrylate기의 C=O기와 C=C기 사이의 공액현상이 없어져서 acrylate기의 C=O기는 1736 cm^{-1} 로 이동하여 나타나고, methacrylate기의 C=O기와 C=C기 사이의 공액현상은 남아 있어서 1720 cm^{-1} 에 C=O기 피크 세기가 감소하여 나타나는 것으로 판단된다. 또한 Fig. 5(c) 및 (d)의 스펙트럼들의 1736 cm^{-1} 와 1720 cm^{-1} 의 C=O 피크 세기를 비교해보면, TETA:AHM=1:2로 반응시킨 경우에 1736 cm^{-1} 의 피크 세기가 1:6으로 반응시킨 경우보다 상대적으로 강하게 나타나고, 1720 cm^{-1} 의 피크 세기는 1:6으로 반응시킨 경우보다 약하게 나타났다. 이는 TETA와 AHM의 반응 물 비가 1:2의 경우에는, TETA 1 분자에는 Michael 부가반응이 가능한 N-H기가 6개가 있어서, AHM의 acrylate기의 대부분이 TETA의 N-H기와 Michael 부가 반응하여 acrylate기의 C=O기와 C=C 사이의 공액현상이 대부분 사라지지만, TETA:AHM=1:6의 경우에는 AHM의 acrylate기가 반응 생성물 중에 상당한 양이 남아 있어서, 1736 cm^{-1} 의 C=O 피크의 세기가 1720 cm^{-1} 의 C=O 피크의 세기에 비하여 상대적으로 약하게 나타나는 것으로 판단된다. 따라서, TETA와 AHM의 물 비가 1:2에서는 TETA의 N-H기와 반응할 수 있는 AHM의 양이 화학양론비에 모자라고, 1:6에서는 AHM의 양이 화학양론비와 일치하기 때문으로 판단된다. 또한 순수 TETA에 존재하는 1차 아미노기의 굽힘 진동에 의한 1596 cm^{-1} 의 피크는 TETA:AHM=1:2로 반응시킨 경우에는 1566 cm^{-1} 로 이동하여 나타나지만, 1:6으로 반응시킨 경우에는 나타나지 않았다. 이는 TETA에 대한 AHM의 물 비가 1:2에서는 TETA에 존재하는 N-H 수와 AHM에 존재하는 acrylate

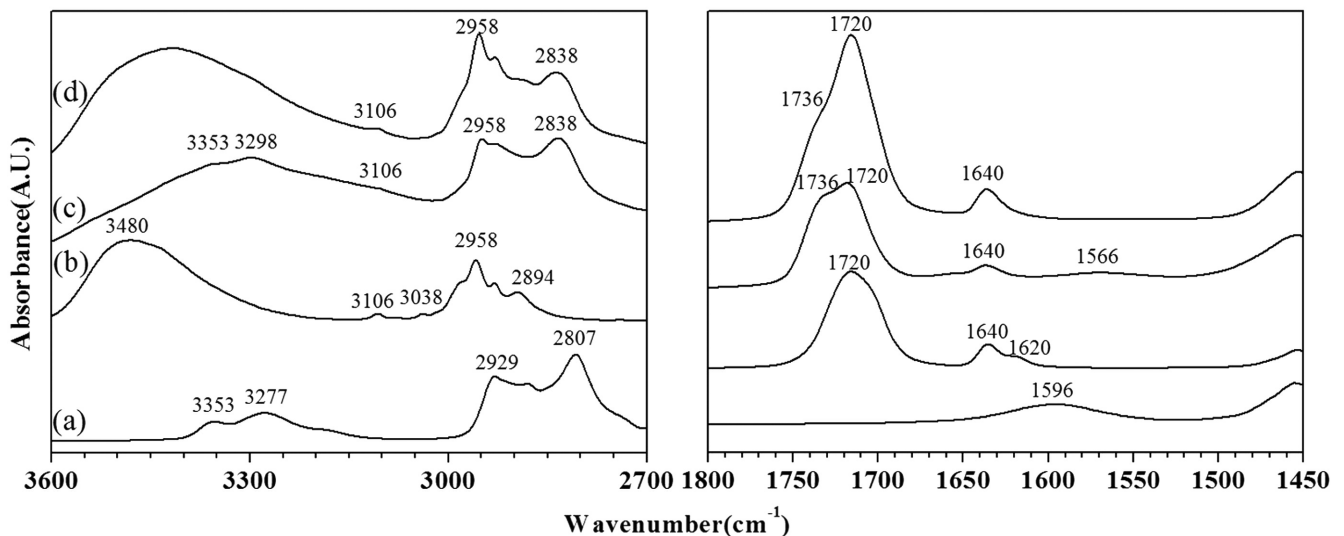


Fig. 5. FTIR spectra of (a) pure TETA, (b) pure AHM, reaction products between TETA and AHM with (c) TETA:AHM=1:2 mol ratio, and (d) TETA:AHM=1:6 mol ratio.

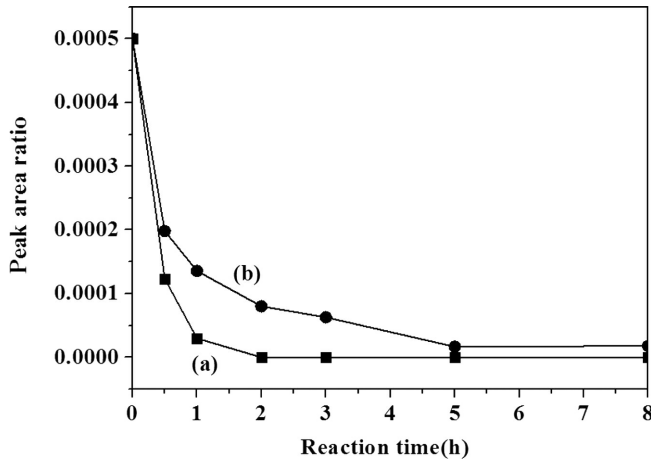


Fig. 6. FTIR peak area ratio changes with different mol ratios of (a) TETA:AHM=1:2 and (b) TETA:AHM=1:6.

기의 C=C의 비가 6:2이기 때문에, 반응 후에도 TETA의 1차 아미노기가 남아 있어서, 1566 cm^{-1} 에 1차 아미노기에 의한 피크가 나타나는 것으로 판단된다. 그러나, TETA:AHM이 1:6의 몰 비에서는 TETA의 N-H와 AHM에 존재하는 acrylate기의 C=C의 비가 1:1로서 TETA에 존재하는 2차 및 1차 아미노기가 거의 모두 반응하여 피크가 나타나지 않는 것을 확인하였다.

또한, TETA와 AHM을 1:2 및 1:6의 반응 몰 비 및 반응 시간에 따른 TETA와 AHM의 Michael 부가 반응 정도를 확인하기 위하여, $1720\sim 1736\text{ cm}^{-1}$ 의 C=O 피크 면적을 기준으로 반응 시간에 따른 3038 cm^{-1} 의 acrylate기의 C=CH₂ 피크 면적비를 변화율 계산하여 이를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 TETA와 AHM이 1:2의 몰 비로 반응 시간에 따른 $1720\sim 1736\text{ cm}^{-1}$ 에 대한 3038 cm^{-1} 의 면적비를 나타내는 것인데, 반응 전 0.0005에서 반응 30분, 1시간 및 2시간에서 각각 0.0005, 0.0001, 0.00003 및 0로서 감소하여, 약 75.4%, 94.1% 및 100%가 반응함을 알 수 있었다. Fig. 6(b)는 TETA와 AHM이 1:6의 몰 비로 시간에 따른 $1720\sim 1736\text{ cm}^{-1}$ 에 대한 3038 cm^{-1} 의 면적비를 나타내는 것인데, 반응 전 0.0005에서 30분, 1시간 및 5시간 반응시키면, 면적비는 0.0002, 0.00013 및 0.000016으로 감소하여 AHM의 acrylate기의 약 60.4%, 72.9%, 96.7%가 반응하는 것을 알 수 있었다. TETA:AHM=1:2의 몰 비로 반응시킨 경우에는 TETA에 존재하는 N-H의 수에 비하여 AHM의 acrylate기의 수가 상대적으로 적어서 반응시간 2시간에서 Michael 부가 반응이 거의 완결되지만, 1:6의 몰 비로 반응시킨 경우에는 TETA의 N-H기와 비교하여 AHM의 acrylate기의 수가 충분하기 때문에 5시간 반응에서도 AHM의 acrylate기의 96.7% 정도만 반응이 일어나는 것을 확인하였다. 따라서 MWCNT-NH₂와 AHM을 Michael 부가 반응으로 MWCNT-AHM을 합성 할 때에는, TETA가 접목되어 있는 MWCNT에 의한 입체 장애 및 접목된 TETA의 움직임 제한을 고려하여 MWCNT-NH₂에 접목된 TETA에 대한 AHM의 반응 몰 비를 1:5와 1:10으로 하여 각각 30분에서 8시간까지 반응하였다.

3-4. MWCNT-AHM 합성

MWCNT-NH₂와 AHM을 반응시켜 표면에 자유 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기가 도입되었는지 확인하기 위하여, MWCNT-

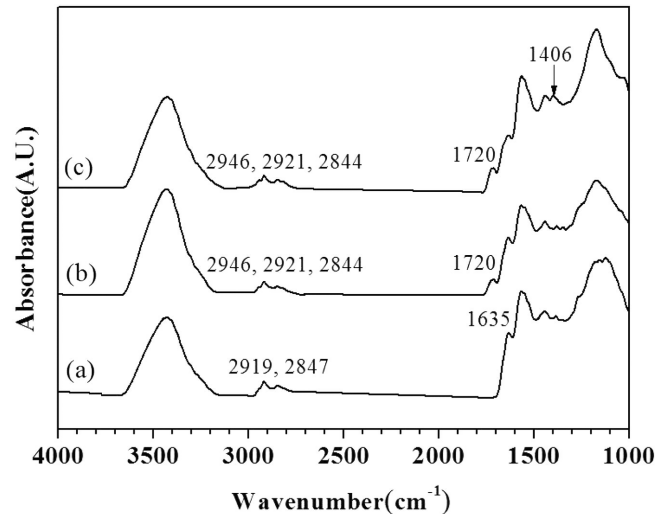


Fig. 7. FTIR spectra of (a) MWCNT-NH₂, (b) MWCNT-AHM (MWCNT-NH₂/AHM mol ratio 1:5, reaction time 8 hr), and (c) MWCNT-AHM (MWCNT-NH₂/AHM mol ratio 1:10, reaction time 8 hr).

NH₂에 접목된 TETA와 AHM을 1:5과 1:10의 몰 비로 반응시킨 생성물들의 FTIR을 사용하여 측정된 스펙트럼들을 Fig. 7에 각각 나타내었다.

Fig. 7(a)의 MWCNT-NH₂의 FTIR 스펙트럼을 보면, 앞의 MWCNT-NH₂ 스펙트럼에서 설명한 바와 같이 2919 및 2847 cm^{-1} 에서 -CH₂- 피크와 1635 cm^{-1} 에서 2차 아미드기의 C=O 피크가 나타남을 확인하였다. Fig. 7(b)와 (c)는 각각 MWCNT-NH₂와 AHM을 1:5와 1:10의 몰 비로 8시간동안 Michael 부가 반응하여 합성된 MWCNT-AHM의 FTIR 스펙트럼들이다. AHM이 MWCNT-NH₂와 Michael 부가 반응하면, AHM에 존재하는 C=O기에 의해 1720 cm^{-1} 에서 피크가 나타나는 것을 확인하였는데 1:5 보다 1:10의 몰 비에서 C=O 피크가 상대적으로 조금 더 강하게 나타나는 것을 확인하였다. 그리고 AHM이 MWCNT-NH₂와 Michael 부가 반응으로 결합하면서 MWCNT-NH₂에 존재하는 2차 아미드 결합은 3차 아미드 결합으로 변화하지만 C=O 피크는 여전히 1635 cm^{-1} 에 나타나는 것을 확인하였다[29]. 또한 Fig. 7(c)에 1406 cm^{-1} 에서 -CH₂의 굽힘 피크가 더욱 강하게 나타나는데, 이는 순수 AHM에 존재하는 1410 cm^{-1} 의 -CH₂- 굽힘 피크가 중첩되어 나타나기 때문이며[20], AHM과 MWCNT-NH₂가 1:10의 몰 비로 8시간 반응하였을 때 가장 많은 양의 AHM이 MWCNT-NH₂에 도입되는 것을 알 수 있었다.

MWCNT-NH₂에 접목된 TETA에 대하여 AHM을 1:5 및 1:10의 몰 비로 8시간 반응시킨 MWCNT-AHM의 EA 결과를 보면 1:5의 경우 질소 함량은 4.33%, 탄소는 77.98%, 수소는 1.69%, 산소는 5.72% 이고, 1:10의 경우 질소 함량은 4.05%, 탄소는 73.44%, 수소는 1.79%, 산소는 6.26%의 결과를 알 수 있었다. 여기서 MWCNT-NH₂와 AHM 반응 전후의 질소 함량은 변화가 없기 때문에 MWCNT-NH₂와 AHM을 1:5 및 1:10의 몰 비로 반응시켜 합성한 MWCNT-AHM의 질소 함량을 기준으로 탄소/질소 및 산소/질소의 함량 비를 계산하였는데 탄소/질소 비는 각각 15.87, 18.01 및 18.13으로 증가하였고, 산소/질소 비 또한 각각 0.83, 1.32, 및 1.55로서 증가하였다. 이러한 EA 결과로부터, MWCNT-NH₂와 AHM을 1:5의 몰 비로 반응시킨 경우에는 MWCNT-NH₂와 비교하여, 탄소/질소 및

산소/질소 함량비의 변화가 크게 나타나지만, MWCNT-NH₂:AHM = 1:10의 물 비로 반응시킨 경우에는 MWCNT-NH₂:AHM = 1:5 결과와 비교하여 탄소/질소 및 산소/질소 함량비의 증가 폭이 적었다. 이는 MWCNT-NH₂에 접목된 TETA에는 Michael 부가 반응성이 높은 2차 아미노기의 N-H 3개와 반응성이 낮은 1차 아미노기의 N-H 2개가 존재하기 때문에, MWCNT-NH₂:AHM = 1:5에서도 MWCNT-NH₂의 N-H기와 Michael 부가 반응 할 AHM이 충분한 물 비로 존재하기 때문에 판단되지만 MWCNT-NH₂:AHM = 1:10에서도 탄소/질소 및 산소/질소 함량비가 증가하였기 때문에 MWCNT-NH₂:AHM = 1:10이 MWCNT 표면에 자유라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 도입하는 최적 조건임을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 아미노기가 도입된 MWCNT 표면을 Michael 부가 반응으로 자유 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 다량으로 도입하기 위한 최적 개질 조건을 연구하여 아래와 같은 결론들을 도출하였다.

(1) MWCNT-COOH 합성법에서는 황산과 질산의 혼산을 사용하여 2시간 초음파로 처리한 산화 방법이, MWCNT에 대한 결합 도입량은 낮으면서 카르복실기의 함량은 높아서 본 실험에서 MWCNT의 최적 산화법으로 사용하였다.

(2) MWCNT-COOH와 TETA를 반응시키면, 1720 cm⁻¹에서 나타나는 MWCNT-COOH의 C=O기에 의한 피크가 아미드의 C=O기로 변화하여 1635 cm⁻¹로 피크가 이동하여 나타나서 MWCNT-NH₂가 생성됨을 확인하였다. 또한 EA 결과에서도 N의 함량이 MWCNT-COOH의 0%에서 MWCNT-NH₂에서는 5.07%로 증가하여, TETA가 MWCNT-COOH와 반응하여 접목되었음을 알 수 있었다.

(3) 순수 TETA와 순수 AHM을 Michael 부가 반응시키면, 반응시간이 30분에서 8시간까지 증가할수록 AHM에 존재하는 acrylate기의 C=C 피크와 TETA에 존재하는 아미노기의 피크 세기가 줄어들어서, 반응시간 8시간까지 반응도가 증가하는 것을 FTIR 결과 분석으로 확인하였다. 또한 순수 TETA:순수 AHM의 물 비가 1:2에서는 1566 cm⁻¹에서 TETA의 1차 아미노 피크가 남아 있지만, 물 비 1:6에서는 1차 아미노 피크가 사라져서, 1:6의 물 비에서 TETA의 아미노기가 AHM의 acrylate기의 C=C와 정량적으로 대부분 반응함을 알 수 있었다.

(4) MWCNT-NH₂에 접목된 TETA의 물 수에 대하여 AHM의 반응 물 비를 1:5 및 1:10으로 변화시키면서 8시간 반응시키면, 1720 cm⁻¹에 나타나는 카르복실기에 의한 C=O 피크의 세기가 1:5일 때보다 1:10일 때 상대적으로 더 강하게 나타나서, 더 많은 양의 AHM이 MWCNT-NH₂ 표면에 도입되었음을 알 수 있었다. 또한 물 비 변화에 따른 EA 결과를 보면 MWCNT-NH₂:AHM = 1:5 및 1:10의 물 비로 반응한 MWCNT-AHM의 탄소/질소비는 18.01에서 18.13으로 산소/질소 함량비는 각각 1.32에서 1.55로 변화하여 반응 물 비가 1:5에서 1:10으로 변화하면 MWCNT-NH₂에 대한 AHM의 Michael 부가 반응이 더 증가함을 알 수 있었다. 따라서, MWCNT-NH₂에 접목되어 있는 TETA에 대하여 AHM의 반응 물 비를 1:10으로 하고 8시간 반응시켰을 때 methacrylate기가 가장 많이 도입되는 조건임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다(2013R1A1A2009433).

References

- Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, **354**(7), 56-58(1991).
- Ajayan, P. M., "Nanotubes from Carbon," *Chem. Rev.*, **99**(7), 1787-1799(1999).
- Cooper, C. A., Ravich, D., Lips, D., Mayer, J., and Wagner, H. D., "Distribution and Alignment of Carbon Nanotubes and Nanofibrils in a Polymer Matrix," *Compos. Sci. Technol.*, **62**(7-8), 1105-1112(2002).
- Potschke, P., Abdel-Goad, M., Alig, I., Dudkin, S., and Lellinger, D., "Rheological and Dielectrical Characterization of Melt Mixed Polycarbonate-multiwalled Carbon Nanotube Composites," *Polymer*, **45**(26), 8863-8870(2004).
- Samakande, A., Hartmann, P. C., Cloete V., and Sanderson, R. D., "Use of Acrylic Based Surfmers for the Preparation of Exfoliated Polystyrene-clay Nanocomposites," *Polymer*, **48**(6), 1490-1499(2007).
- Park, H. S., "Study About the In-situ Synthesis and Structure Control of Multi-walled Carbon Nanotubes and their Nanocomposites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 729-732(2012).
- Lee, K. H., Kim, Y. D., Lee, M. H., Min, B. H. and Kim, J. H., "Study on the Properties of Polystyrene and Styrenic Copolymer Containing Carbon Nanotubes and Nanoclay," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 493-499(2009).
- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H. J., Petit, P., Robert, J., Xu, C. H., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., et al. "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes," *Science*, **273**(5274), 483-487(1996).
- Yun, C. H. and Lee, H. S., "Carbon Nanotube Composite," *Polym. Sci. Tech.*, **18**(1), 4-7(2007).
- Moon, J. Y., Park, D. J., Lim, J. H., Rotermund, F., Lee, S. and Ahn, Y. H., "Optical Constant Measurements of Highly Conductive Carbon Nanotube Films by Using Time-domain Terahertz Spectroscopy," *Korean J. Opt. Photon.*, **21**(1), 33-37(2010).
- Lee, J. I. and Jung, H. T., "Technical Status of Carbon Nanotubes Composites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 7-14(2008).
- Ryu, J. H. and Nam, B. U., "Dispersibility of Multi-walled Carbon Nanotubes Functionalized with Butyl and Hexyl Group," *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, **11**(7), 2713-2718(2010).
- Kim, S. S., Kim, H. J., Yoo, Y. J., Lee, S. G., Choi, K. Y. and Lee, J. H., "Effects of the Surface Modification on the Dispersion of Carbon Nanotube," *J. Adhes. Inter.*, **4**(4), 22-27(2003).
- Zhang, Y., Shi, Z., Gu, Z. and Iijima, S., "Structure Modification of Single-wall Carbon Nanotubes," *Carbon*, **38**(15), 2055-2059(2000).
- Kyotani, T., Nakazaki, S. and Tomita, A., "Chemical Modification of the Inner Walls of Carbon Nanotubes by HNO₃ Oxidation," *Carbon*, **39**(5), 782-785(2001).
- Zhang, M., Su, L. and Mao, L., "Surfactant Functionalization of Carbon Nanotubes (CNTs) for Layer-by-layer Assembling of CNT Multi-layer Films and Fabrication of Gold Nanoparticle/

- CNT Nanohybrid” *Carbon*, **44**(2), 276-283(2006).
17. Santos, V. C., Hernandez, A. L. and Castano, V. M., in E. V. Dirote (Ed.), *Chemical Functionalization on Carbon Nanotubes: Principles and Applications*, Nova Science Publishers., New York, 51-78(2004).
 18. Wang, D., Lu, S. and Jiang, S. P., “Tetrahydrofuran-functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes as Effective Support for Pt and PtSn Electrocatalysts of Fuel Cells” *Electrochim. Acta*, **55**(8), 2964-2971(2010).
 19. Shao, L., Bai, Y., Huang, X., Gao, Z., Meng, L., Huang, Y. and Ma, J., “Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) Functionalized with Amino Groups by Reacting with Supercritical Ammonia Fluids” *Mater. Chem. Phys.*, **116**(2-3), 323-326(2009).
 20. Lee, S. M. and Ha, K. R., “Spectroscopic Analysis on the Michael Addition Reaction between Secondary Amino Groups on the Silica Surface with 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl Methacrylate” *Polymer(Korea)*, **38**(2), 1-8(2013).
 21. Li, G. Y., Wang, P. M. and Zhao, X., “Mechanical Behavior and Microstructure of Cement Composites Incorporating Surface-treated Multi-walled Carbon Nanotubes” *Carbon*, **43**(6), 1239-1245(2005).
 22. Jimeno, A., Goyanes, S., Eceiza, A., Kortaberria, G., Mondragon, I. and Corcuera, M. A., “Effects of Amine molecular Structure on Carbon Nanotubes Functionalization” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**(10), 6222-6227(2009).
 23. Cui, L. J., Geng, H. Z., Wang, W. Y., Chen, L. T. and Gao, J., “Functionalization of Multi-wall Carbon Nanotubes to Reduce the Coefficient of the Friction and Improve the Wear Resistance of Multi-wall Carbon Nanotube/epoxy Composites” *Carbon*, **54**, 277-282(2013).
 24. Yang, K., Gu, M., Guo, Y., Pan, X. and Mu, G., “Effects of Carbon Nanotube Functionalization on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Composites” *Carbon*, **47**(7), 1723-1737(2009).
 25. Brindaban, C. R., Suvendu, S. D. and Alakananda, H., “Solvent-free, Catalyst-free Michael-type Addition of Amines to Electron-deficient Alkenes” *ARKIVOC*, **7**, 76-81(2002).
 26. Kishor, P. D., Pawan, J. T., Rekha, S. S. and Bhalchandra, M. B., “Promiscuous Candida antarctica lipase B-catalyzed synthesis of β -amino Esters via Aza-Michael Addition of Amines to Acrylates” *Tetrahedron Lett.*, **51**(33), 4455-4458(2010).
 27. Larkin, P., *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, 1st ed., Elsevier, New York, 107(2011).
 28. Faraj, A. A., Tahar, L., Mamdouh, A. H. and Muataz, A. A., “Modification and Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT) via Fischer Esterification” *The Arabian Journal for Science and Engineering(AJSE)*, **35**(1C), 37-48(2010).
 29. Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies: Table and Chart*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 105(1994).