

유기용매 사용 감소를 위한 건식 기계 장치를 이용한 NH₂-HNT 제조의 조건 변화와 스케일업

Production of NH₂-HNT Using Organic Solvent Reducing Dry
Mechanical Device with Different Conditions
and with Scale Up Settings

김문일*

Moon il Kim*

〈Abstract〉

Halloysite nanotube (HNT) has a nanotube structure with the chemical formula of Al₂Si₂O₅(OH)₄· nH₂O and is a natural sediment of aluminosilicate. HNT has been used as additive to improve the mechanical properties of epoxy composites with exchange of amine group as a terminal functional group using huge amount of organic solvents. In order to save time and simplify complicated procedures, a dry coating machine was designed and used for amine group exchange in previous research. For better applications, it was conducted with different parameters and with scale up settings. Best condition was found to reduce usage of solvent, time and man power.

Keywords : Halloysite Nanotube (HNT), Amine Group Exchange, Dry Coating Device, Solvent Reduction, Scale-Up

* 정회원, 교신저자, 부산가톨릭대학교 환경행정학과, 조교수 * Dept. of Environmental Administration, Catholic University in Pusan
E-mail: mikim@cup.ac.kr

1. 서론

할로이사이트 나노튜브 (Halloysite nanotube, HNT)는 카본 나노튜브(Carbon nanotube, CNT)를 대체할 수 있는 나노 소재로 주목 받고 있다 [1]. CNT의 응용처럼 HNT는 고분자에 첨가제로 사용하여 복합체의 기계적, 열적 물성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. HNT와 고분자의 상호작용을 발생시키기 위해 아민기 치환과 같은 표면처리를 통해 에폭시 복합체의 기계적 특성을 향상시키는 연구가 많이 진행되었다[2]. 하지만 대부분의 표면개질 방법은 충분한 유기용매에 표면개질 물질을 용해시켜, 치환하고자하는 고체표면에 충분히 접촉하게 하는 습식조건에서 이루어지고, 개질 이후, 사용되어진 유기용매는 버려지거나, 증발시켜 제거시킨다. 이 때 발생하는 폐용매는 환경오염에 영향을 끼친다.

이를 타파하기 위하여, 유기용매의 사용량을 줄이는 건식기계장치를 Fig. 1과 같이 설계하여 제작하였다[3].

많은 유기용매를 사용하는 대신 치환액의 분사와 원통의 회전으로 표면개질물질과 대상물질의 접촉하고자 하였고, 더불어 원통의 온도를 상승시킴으로써, 물질의 활성화와 건조를 동시에 이루어지게 하여 시간을 절감하고자 이 장치를 설계하였다. 이 장치는 시료를 담을 수 있는 내부 지름 10 cm를 가진 원통으로 이루어져 있으며, 양쪽 입구

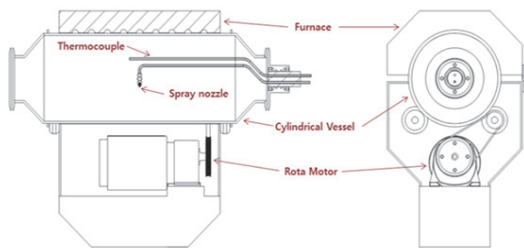


Fig. 1 Design for dry coating device[3]

를 막을 수 있다. 한 쪽 입구에는 시료가 분사할 수 있도록 장치가 되어있으며, 이 원통은 기계장치에 부탁하여 회전시킬 수 있도록 하였다. 건식 기계장치를 이용하여 아민기를 치환한 경우가 없으므로, 치환을 위한 조건설정을 알아내야 했고, 이전 논문[3]에서 이 장치를 이용하여 반응시간, 치환액의 농도의 변화에 따라 실험을 하였으며, 결과물이 기존 습식법에 의해 만들어진 것과 큰 차이가 없음을 알아냈다.

이 논문에서는 이전 논문에서 반응시간과 치환액의 농도 외에 다루지 않은 반응 온도, 원통 회전 속도, 분사속도 등 여러 매개변수에 따른 최적의 조건을 찾는 실험을 하였으며, 더 나아가 대량생산을 대비하기 위한 스케일업 연구가 이루어졌다.

2. 실험방법

HNT는 Dragonite HP (Applied Minerals) 제품을 사용하였고, HNT 표면 개질에 사용된 치환액은 (3-Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS, Sigma Aldrich)를 사용하였다.

아민기 치환을 위한 건식 기계장치는 기존의 연구에서 사용하던 것을 그대로 사용하였다[3]. 원통 반응기에 할로이사이트 나노튜브를 투입한 이후 반응기 내부 온도를 조건에 맞게 유지하면서 일정 회전속도로 회전하는 동시에 에탄올:물 1:1의 부피비로 혼합 후 아세트산을 이용하여 pH 5로 조정된 혼합용액 100 mL을 분사하였다. 이후, 에탄올:물(1:1 부피비) 20 mL 및 (3-Aminopropyl) trimethoxysilane 7.8 g을 혼합한 혼합용액을 조건에 맞는 분사속도, 분사시간, 휴지시간으로 분사하였다. 분사 이후, 온도를 유지하면서 계속적으로 반응기를 24시간동안 회전하여 아민기가 도입된 할로이사이트 나노튜브를 제조하였다. 각각 실험

Table 1. Exchange conditions with various parameters (amount of HNT: 250 g, mixing time: 24 h)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperature (°C)	70	80	90	80	80	80	80	80	80
Rotation velocity (rpm)	60	60	60	45	55	60	60	60	60
Jet velocity (ml/min)	200	200	200	200	200	100	300	200	200
Interval time after 5 sec jet (sec)	20	20	20	20	20	20	20	60	120

Table 2. Scale-up conditions for manufacture of NH₂-HNT

Sample	S1	S2
Amount of HNT	1 kg	2 kg
Amount of Buffer solution	400 ml	800 ml
Exchange solution (Agent+Solvent)	31.2 g + 80 ml	62.4 g + 160 ml
Temperature	80 °C	80 °C
Rotation velocity	60 rpm	60 rpm
Jet velocity	200 ml/min	200 ml/min
Reaction time	24 h	48 h
Interval time	20 sec	continuous

마다 반응기 내부 온도, 회전속도, 분사속도 및 시간 등 여러가지 변수에 따른 실험조건을 아래 Table 1에 나타내었다. 최적의 조건을 찾은 이후, 스케일업 실험을 하였으며, 그 조건을 Table 2에 나타내었다. NH₂-HNT제조 이후, 아민기 치환여부와 N의 함량 확인을 위하여 X선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)와 투과전자현미경-에너지 분산형 분광분석법 (Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, TEM-EDS) 분석을 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 표시한 조건하에 실험을 수행하였고, 결과물 샘플에 대한 XPS 분석결과를 Fig. 2에 나타내었고, TEM-EDS 분석을 통한 결과물 샘플의 N 함량을 Table 3에 나타내었다.

XPS 피크 중 N 1s를 나타내는 피크는 400.5, 401.0 eV의 binding energy를 가지고 있는 피크로 알려져 있다[4]. XPS 분석결과, Fig 2에서 볼 수 있듯이 모든 결과물 샘플에 대해서 미처리된 HNT에서 발견되지 않은 binding energy (eV) 400 부근에서 N의 peak를 확인할 수 있었고, 이

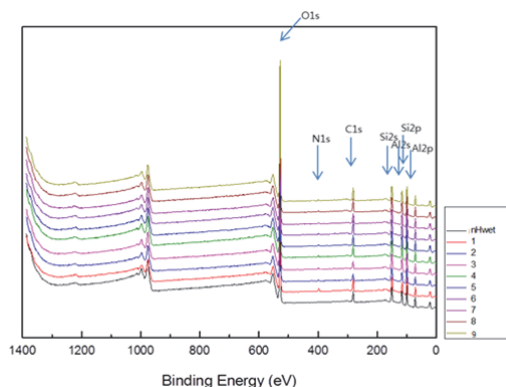


Fig. 2 XPS results of NH₂-HNT with different exchange conditions

Table 3. N content on NH₂-HNT with different exchange conditions.

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N content (%)	0.67	0.86	0.67	0.73	0.75	0.75	0.62	0.75	0.84

Table 4. N content on NH₂-HNT with scale-up settings

Sample No.	S1	S2
N content (%)	0.67	0.87

를 통해 아민기가 HNT표면에 치환되었음을 확인할 수 있다. 치환된 N의 함량을 TEM-EDS 분석을 통해 알아봤으며, Table 3을 통해 확인한 결과, 반응기 내부 온도가 80 °C일 때, 회전속도가 60 rpm일 때, 분사속도가 200 ml/min일 때, 5초 분사 이후 휴지시간 20초일 때 N의 함량이 0.86%로 가장 높았음을 알 수 있었다.

이 조건들을 토대로 Table 2에 표시한 조건하에 스케일업 실험을 수행하였고, XPS 분석결과와 TEM-EDS에 따른 N의 함량을 각각 Fig. 3, Table 4에 나타내었다. Fig. 3을 통해 스케일업했음에도 N peak를 확인함으로써 아민기가 치환되었음을 확인할 수 있었고, Table 4를 통해 용량증가에도 치환되는 N의 함량에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

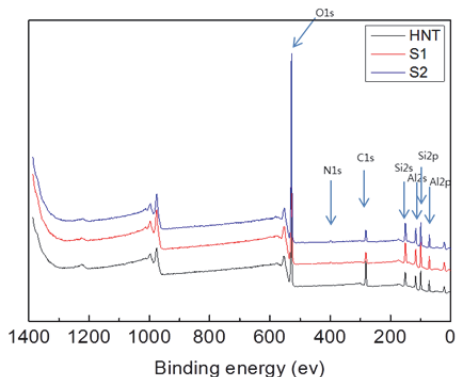


Fig. 3 XPS results of NH₂-HNT with scale-up settings

4. 결론

최적의 조건을 찾기 위해 반응 온도, 원통 회전 속도, 분사속도 등 다양한 매개변수에 따른 건식 코팅기계장치를 이용하여 NH₂-HNT를 제조하였고, 최적의 조건은 내부 온도 80 °C, 회전속도 60 rpm, 분사속도가 200 ml/min 그리고 5초 분사 이후 휴지시간 20초일 때였다. 대량생산을 대비한 스케일업 실험을 한 결과, 실험실 단위로 실험했을 때의 결과물과 큰 차이가 없음을 확인하였고, 다량의 유기용매의 사용없이 충분히 대량생산이 가능함을 알 수 있었다. 앞으로 더 큰 규모에서의 제조실험이 필요하며, 각 샘플에 대한 에폭시복합체의 응용에 대한 연구 역시 필요하다.

사 사

이 논문은 2021년도 부산가톨릭대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

[1] M. Darvishnejad, H. Ebrahimzadeh, "Halloysite Nanotubes Functionalized with a Nanocomposite Prepared from Reduced Graphene Oxide and Polythiophene as a Viable Sorbent for the Preconcentration of Six Organochlorine Pesticides Prior to Their Quatitation by GC/MS", *Microchim Acta*, vol. 184, pp. 3603-3612, (2017).

- [2] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, "Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane", *J. Phys. Chem.*, vol. 112, pp. 15742-15751, (2008).
- [3] M.I. Kim, "Mechanical Device Design for Solvent Usage Reduction for Amine Group Substitution and Production of NH₂-HNT", *J. Environ. Sci. Int.*, vol. 32(6), pp. 477-482, (2023).
- [4] A. Artmenko, A. Shchukarev, P. Stenclova, T. Wagberg, J. Segervald, X. Jia, A. Kromka, "Reference XPS spectra of amino acids", *IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng.*, 1050, 012001, (2021).

(접수: 2024.02.14. 수정: 2024.04.04. 게재확정: 2024.04.10.)