

다중벽 탄소나노튜브/폴리(에틸렌 옥사이드) 복합체 합성

홍재환 · 한도석 · 남병욱*[†]

현대자동차, *한국기술교육대학교

(2009년 12월 2일 접수, 2010년 1월 19일 수정, 2010년 2월 2일 채택)

Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotube/Poly(ethylene oxide) Hybrids

Chae-Hwan Hong, Do-Suk Han, and Byeong-Uk Nam*[†]

Hyundai-Kia Motors Co., Ltd.,

460-30 Sam-dong, Uiwang-city, Gyeonggi-Do 445-855, Korea

*Department of Applied Chemical Engineering,

Korea University of Technology Education, Cheonan 333-860, Korea

(Received December 2, 2009; Revised January 19, 2010; Accepted February 2, 2010)

초록: 탄소나노튜브의 응집력을 완화하기 위한 표면 개질과 고분자 소재와의 상용성을 유도하기 위하여, 친수성 고분자를 도입하는 연구를 진행하였다. 산처리를 통한 표면 기능화를 시행하였으며, 카복실기 도입 탄소나노튜브를 thionyl chloride을 사용하여 acyl chloride로 치환한 후 저분자량의 아민 말단 poly(ethylene oxide)를 공유결합으로 도입하였다. TGA를 통하여 탄소나노튜브 표면에 도입된 고분자의 함량을 계산하였으며, 탄소나노튜브 표면에 도입된 고분자의 표면 형상을 SEM과 TEM을 통하여 직경이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: We have worked a surface modification to release a strong agglomeration of multi-walled carbon nanotube(MWCNT) and a incorporation of hydrophilic polymer to improve compatibility between MWCNT and polymers. Carboxylated MWCNT was easily obtained by acid treatment and the carboxylate was converted to acylchloride by thionyl chloride. Then, we tried one more synthesizing routes to achieve covalent bonds with poly(ethylene oxide) having amine end groups of low molecular weight. We measured the polymer content on the surface of MWCNT by TGA and observed increased diameter of MWCNT by SEM and TEM analysis.

Keywords: carbon nanotube, poly(ethylene oxide), surface modification.

서 론

탄소나노튜브는 나노테크놀로지의 한 분야로 대두되었으며, 그 구조적 특징에 기인한 열적, 기계적, 전기적 성질이 기존 소재의 성질보다 월등히 우수하여 나노분야 중 가장 각광받는 소재로 여겨지고 있다. 그에 따라 탄소나노튜브에 관한 다양한 연구가 진행되고 있으며 트랜지스터, 센서, 디스플레이 시장에서의 움직임이 활발하다.^{1,2} 이러한 응용 분야 외에도 가장 상업화에 근접해 있는 분야가 바로 고분자 복합체이다. 탄소나노튜브는 지름이 수 nm인 것에 비해 수십~수백 μm 의 길이로부터 야기되는 큰 중량비 때문에 다른 물질에 비하여 인장강도나 탄성계수가 크고, 매우 가벼우면서도 강한 성질을 가진다. 따라서, 기존의 카본 블랙이나 카본 파이퍼에 비해 고분자 매트릭스 내에 소량의 첨가만으로 향상된 물성을 얻을 수 있어 고분자복합체에 응용된다.³⁻⁵

그러나, 탄소나노튜브의 고유 성질이 부여된 고분자 복합체를 얻기 위해서는 탄소나노튜브의 분산이 필수적으로 요구되어진다. 나노스

케일 수준에서 발생하는 튜브간의 반데르발스 인력으로 인한 응집 현상은 고분자 매트릭스 내에 탄소나노튜브의 균일한 분산을 막아 물성 저하를 초래한다. 따라서, 이러한 응집 현상을 극복하기 위하여 탄소나노튜브에 대한 다양한 전처리 기술개발이 연구되어져 왔다.

탄소나노튜브의 전처리에는 초음파나 볼 밀링을 이용하는 기계적 처리와 산이나 계면활성제와 같은 화합물을 사용하는 화학적 처리가 있다. 화학적 처리는 그 처리 방법이 매우 다양한데 대표적인 방법으로는 산처리가 있다. 산처리는 질산이나 황산같은 강산화물을 사용하여 탄소나노튜브를 처리하는 것으로, 이 과정에서 탄소나노튜브 생성시 존재하는 금속 촉매와 비정질 탄소입자들의 일부가 제거된다. 동시에 탄소나노튜브의 절단과 함께 표면에 친수성 기능이 도입되어 분산성이 향상된다.

다른 방법으로는 계면활성제나 고분자를 이용하여 탄소나노튜브의 표면을 활성화시키는 방법이 있다. 고분자를 이용한 방법은 튜브 다발을 개개로 분산시킬 뿐만 아니라 다른 고분자 매트릭스로의 분산을 용이하게 한다. 이러한 방법들은 복잡적으로 사용되는데, 그 예가 초음파를 병행한 산처리를 통하여 표면에 기능을 도입하고 기능기에 여러 가지 중합 방법을 이용하여 고분자를 형성시키는 방법이다.⁶⁻⁸

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bunam@kut.ac.kr

이러한 고분자로는 polystyrene(PS), poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(ethylene oxide) (PEO) 외에도 다양한 고분자가 사용되어질 수 있다. Chen 등은 리튬 이온 전지 양극소재용 개발을 목적으로 한 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)/poly(ethylene glycol) (PEG) 복합체 합성에 관한 연구결과를 보고한 바 있다. Sun 등은 다이아민기를 함유한 PEG를 단일벽 탄소나노튜브에 도입하는 결과를 보고한 바 있다. Sun 등의 연구결과에서 탄소나노튜브와 PEG 사이의 물리적 혼합방법 및 탄소나노튜브의 기능기화에 따른 아민말단 PEG의 결합에 관한 정량적 분석결과를 제시하지 못하고, 단지 각 반응 방법에 따라 복잡한 결과가 나온다는 결론을 보고하고 있다. 그외 여러 연구 논문에서도 탄소나노튜브 기능기화 처리에 따른 고분자의 첨가함량의 차이 및 분산성에 관하여 체계적인 연구결과를 보여주지 못하고 있으며, 카보닐기 처리와 acyl-chlorination 처리간 차별성 및 효과에 대한 체계적 연구는 매우 미흡하며 결과의 통일성이 없는 상황이다. Gao 등은 MWCNT/ GMA(glycerol monomethacrylate) 복합체 합성에 관한 연구결과를 보고한 바 있다. 이 연구결과 또한 최종 복합체의 정량적 분석 결과는 미흡하며, 향후 탄소나노튜브의 고분자 사슬과의 결합은 다양한 분야에 응용이 가능할 것이라는 예측으로 결론을 내리고 있을 뿐이다.⁹⁻¹²

본 연구에서는 아민 말단기의 PEO 소재와 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 표면간 복합화 반응에 미치는 탄소나노튜브의 표면 기능기 영향, 반응 조건에 따른 분산성, PEO 그래프트 함량, 최종 복합체의 분산성 및 표면특성에 관하여 체계적으로 고찰하고자 하며, 산업적으로 경제성을 가질 수 있는 프로세스 단순화 방안을 찾고자 하였다. 이러한 이유는 향후 바이오 소재로 가장 유망한 폴리유산 소재 물성향상을 위한 *in-situ* 탄소나노튜브 첨가 중합기술 개발과 리튬 이온 전지용 전극소재 개발 등 응용분야가 매우 넓기 때문이다.

실 험

재료. 본 연구에 사용한 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)는 한화나노텍에서 CVD 방법으로 생산된 MWCNT를 구입하여 사용하였다. 황산과 질산은 덕산화학에서 구입하여 사용하였으며 각각의 농도는 96%와 66%이었다. THF와 SOCl₂는 삼진순약에서 구입하여 사용하였다.

MWCNT/고분자 복합체 제조 시에 사용한 아민 말단의 폴리머는 Huntsman사의 분자량이 2000 g/mol(PEO-NH₂-2000)인 올리고머 PEO를 사용하였다. 메틸기로 분자 말단이 치환된 PEO는 분자량 2000 g/mol(PEO-CH₃-2000)인 것을 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다.

MWCNT의 산처리 및 기능기화. 산처리는 황산과 질산의 혼합물과 함께 열처리하여 진행하였다. 황산과 질산의 3:1 비율 혼합물에 MWCNT를 넣은 후 40 kHz로 맞춰진 초음파 교반기에 넣어 10분간 분산시킨 후, 오일 항온조 온도 90 °C에서 130 °C까지 온도를 단계적으로 올려주면서 반응시켰다. 반응물을 실온까지 식힌 후 무이온수를 이용하여 pH 7이 될 때까지 세척과 감압을 반복하였다. 그후 아세톤과 THF 세척을 하였으며, 최종 감압 후 산화된 탄소나노튜브(MWCNT-COOH)를 진공오븐에서 60 °C에서 24시간 동안 건조

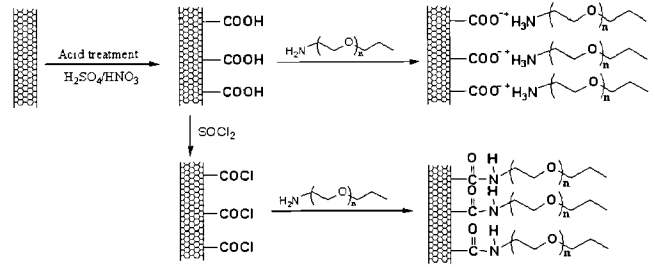


Figure 1. Reaction scheme of MWCNT/PEO-NH₂ complex through ionic and covalent bond.

하였다.

MWCNT의 acyl-chlorination은 과량의 SOCl₂에 MWCNT-COOH를 넣고 70 °C의 온도에서 300 rpm으로 24시간 동안 반응시켰다. THF을 이용하여 세척, 원심분리 단계를 4번 반복한 후 진공 오븐에서 건조하여 MWCNT-COCl를 합성하였다.

MWCNT/PEO 복합체 제조. 각각의 pristine-MWCNT (P-MWCNT), MWCNT-COOH 및 MWCNT-COCl에 대하여 0.1 g을 취하고 PEO 1.7 g을 플라스크에 넣은 후 140 °C의 오일 항온조에서 24시간 동안 용매 없는 직접 혼합방법으로 제조하였다. 반응물은 에탄올로 세척한 후 14000 rpm으로 1시간 동안 원심 분리하여 미반응 PEO를 제거하였다. 세척 작업 후 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 이상과 같이 이온 및 공유결합형 MWCNT/PEO-NH₂ 복합체 제조에 대한 도식도를 Figure 1과 같이 정리하였다.

분석. 개질된 탄소나노튜브의 분산성을 살펴보기 위하여 용매로 물을 사용하여 분산성을 관찰하였다. 분산성 시험방법은 0.5 mg의 시료를 10 mL 용매와 혼합한 후 약 1시간의 초음파 처리 후 분산성을 관찰하였다.

표면 개질 및 복합체 제조 전 후의 탄소나노튜브의 모폴로지 관찰은 주사전자현미경, 투과전자현미경을 사용하여 분석하였다. 탄소나노튜브 표면의 기능기 분석은 FTIR를 이용하였으며, 탄소나노튜브에 도입된 PEO의 열안정성과 고분자 함량은 열중량 분석을 통하여 확인하였다. 사용된 열중량 분석기로는 TA사의 TA Q50을 사용하였으며, 질소 분위기 하에서 승온속도 20 °C/min, 800 °C까지 승온하였다.

결과 및 토론

분산성. MWCNT의 표면 개질과 고분자 기능화를 통한 수용액상에서의 분산성 특성을 관찰하였고 그 결과는 Figure 2와 같다. 아무런 처리를 하지 않은 P-MWCNT의 경우 자체의 응집력 및 비극성 특성으로 인하여 수용액 상에서 분산이 전혀 이루어지지 않는 특성을 나타내었다. COCl-로 표면처리한 MWCNT-COCl의 경우에도 전혀 분산이 이루어지지 않는 특성을 나타내었다. 반면, PEO-NH₂를 도입한 복합체인 MWCNT-COCl-PEO-NH₂의 경우 수용액에 대한 분산성이 증대되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, COOH-로 표면처리한 MWCNT 및 PEO-NH₂ 복합체는 수용액 상에서 매우 잘 분산되는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 COOH- 및 PEO의 물에 대한 친화력이 높기 때문으로 추측된다. 특히 COOH-로 표면처리한 MWCNT의 수용액 분산성이 매우 높은 점은 향후 중합반응 등에

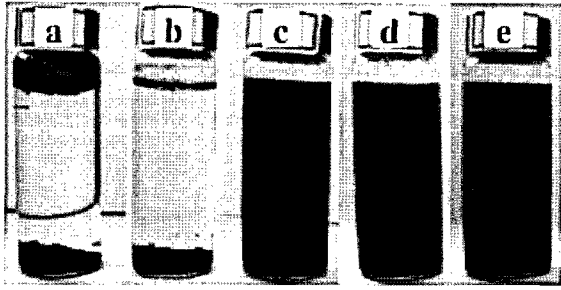


Figure 2. Dispersion of MWCNT and MWCNT/PEO complexes in water: (a) P-MWCNT; (b) MWCNT-COCl; (c) MWCNT-COCl-PEO-NH₂; (d) MWCNT-COOH; (e) MWCNT-COOH/PEO-NH₂.

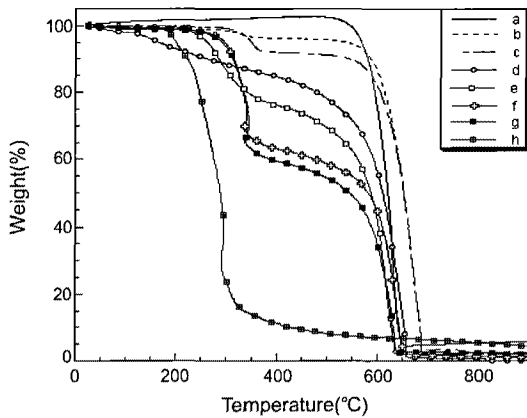


Figure 3. TGA thermograms of MWCNT/PEO complexes: (a) P-MWCNT; (b) P-MWCNT/PEO-CH₃; (c) P-MWCNT/PEO-NH₂; (d) MWCNT-COCl; (e) MWCNT-COCl/PEO-CH₃; (f) MWCNT-COOH/PEO-NH₂; (g) MWCNT-COCl/PEO-NH₂; (h) PEO-NH₂.

적용시 매우 유리한 방법이 될 수 있다. 이러한 결과로부터 탄소나노튜브 고유의 응집력을 표면 처리 및 고분자 복합체 처리를 통하여 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

MWCNT에 결합된 PEO 함량을 정량화 위하여 앞서 제조된 복합체들의 TGA 분석을 통하여 무게 변화 곡선을 Figure 3과 같이 얻었다. 평가한 모든 시료에서 보여주는 700 °C 근처 질량 감소는 탄소나노튜브의 열분해에 의하여 발생하는 것으로 추정된다. 한편, 300 °C 부근에서 PEO가 열분해되는 것을 Figure 3(h) 결과로부터 추정할 수 있다. Figure 3(b) 결과로부터 P-MWCNT/PEO-CH₃ 복합체에 함유된 PEO는 약 5 wt% 임을 추정할 수 있다. 이러한 낮은 함량은 기능기를 함유하지 않은 PEO와 P-MWCNT와의 반응성이 매우 낮음에 기인하는 것으로 추정할 수 있다.

반면, 극성기 -NH₂를 함유한 PEO의 경우 Figure 3(c) 결과와 같이 약 9 wt% 내외의 함유량을 보이며, 이를 통하여 극성기의 도입이 탄소나노튜브와의 반응성을 증대시키는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 물리적 혼합에 의해서도 극성기 PEO의 경우 약 10% 내외의 물리적 그래프팅이 가능한 것을 알 수 있다. 또한, Figure 3(f), (g) 결과로부터 탄소나노튜브에 기능기를 도입하면서 동시에 PEO 사슬에 극성기가 도입되는 경우 최대 35~40 wt% 수준의 PEO 사

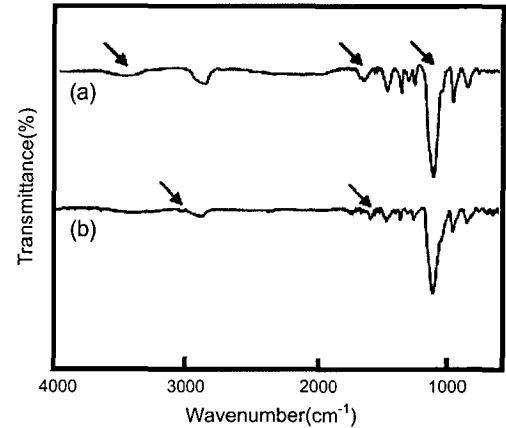


Figure 4. FTIR spectra : (a) PEO-NH₂; (b) MWCNT-COOH/PEO-NH₂.

슬을 탄소나노튜브에 결합시킬 수 있음을 추정할 수 있다. 그러나, 표면처리 방식 타입 차이(COOH-, COCl-)에 따라서는 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서, 최종 매트릭스 고분자 소재 디자인에 따라서 달라질 수는 있으나, acyl-chlorination을 하지 않고 산처리만 하더라도 충분한 양의 PEO 사슬은 결합이 되고 이는 향후 산업적으로 응용시의 의가 있는 것으로 판단된다.

상기 TGA 분석 외 FTIR 분석을 통하여 탄소나노튜브 표면의 PEO의 존재를 확인하고자 하였고 Figure 4와 같은 결과를 얻었다. Figure 4(a)는 PEO-NH₂ 스펙트럼으로 1100 cm⁻¹에서의 강한 C-O-C 스트레칭 피크가 관찰되었고, 3500~3400 cm⁻¹에서의 넓은 N-H 스트레칭 피크가 관찰이 되었다. Figure 4(b)는 MWCNT-COOH/PEO-NH₂의 특성피크이다. 피크의 강도가 강하게 나오지는 않으나 3300 cm⁻¹ 근처의 신규 피크는 N-H 스트레칭 피크로 추정이 된다. 또한, 1580 cm⁻¹ 근처의 신규 피크는 COO⁻NH₃⁺에서 유래하는 피크로 추측이 된다. 그러한 이유는 일반적으로 카보닐레이트 음이온에 의한 피크가 1650~1550 cm⁻¹에서 관찰이 되며, 일차아민의 염 형태의 NH₃⁺에 의해 1600~1575 cm⁻¹ 영역에서의 피크가 관찰이 된다. 결론적으로 상기 피크는 아민과 카복실 그룹의 이온 결합에 의해서 발생하는 피크로 추정이 된다.

산처리를 통한 탄소나노튜브의 응집력 완화와 고분자 복합체 형성 후 탄소나노튜브의 직경 변화를 살펴보기 위하여 주사전자현미경을 통하여 모폴로지를 분석한 결과는 Figure 5와 같다. 순수 탄소나노튜브의 경우 직경이 약 25~27 nm 수준을 나타내었다. COCl-로 표면처리한 탄소나노튜브에 PEO-CH₃ 복합체를 형성시킨 경우 약 27~30 nm 수준의 직경 확대가 관찰되었다.

그러나 COCl-, COOH-로 표면처리한 후 탄소나노튜브에 결합시킨 PEO-NH₂ 복합체는 약 30~33 nm 수준의 직경 증대현상이 관찰되었다. 이러한 결과는 앞서 TGA 결과와 유사한 결과로서 탄소나노튜브의 표면처리 타입(COCl- 혹은 COOH-)보다는 표면처리와 극성기를 함유한 PEO를 동시에 결합시키는 방법이 직경증대 및 함량 증대에 가장 효과적이라는 것을 보여주는 결과라고 할 수 있다.

표면처리 효과에 따른 탄소나노튜브 표면 특성변화를 상세히 확인하기 위하여 투과전자 현미경 분석을 수행한 결과는 Figure 6과 같다. Figure 6(a)는 P-MWNT의 수용액 상에 분산된 상태에서 촬영한

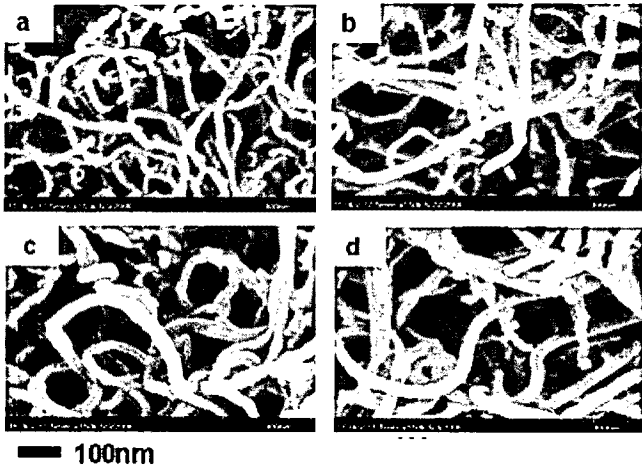


Figure 5. SEM images of (a) P-MWCNT; (b) MWCNT-COCl/PEO-CH₃; (c) MWCNT-COCl/PEO-NH₂; (d) MWCNT-COOH/PEO-NH₂.

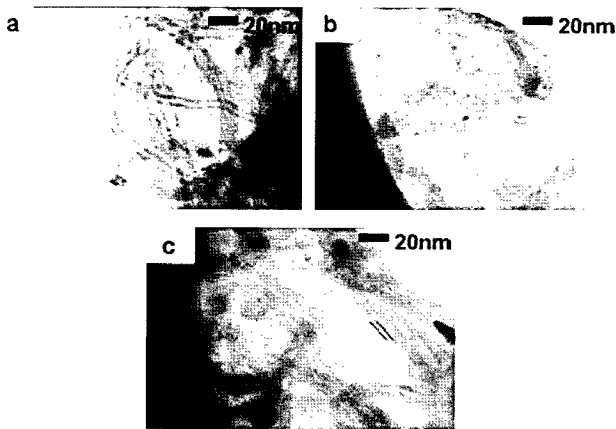


Figure 6. TEM images of (a) P-MWCNT; (b) MWCNT-COOH; (c) MWCNT-COOH/PEO-NH₂.

것으로 다발의 응집이 다량 관찰되었다. Figure 6(b)는 산처리 후 응집력이 완화된 것을 보여주고 있다. Figure 6(c)는 산처리 후 PEO 고분자를 결합시킨 것으로 Figure 6(b)와 비교하여 약간의 분산성 및 사이즈 증가를 나타내는 것을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서는 차세대 바이오 소재의 물성강화 및 이차전지 전극 소재로 응용 가능성이 매우 높은 탄소나노튜브의 응집력을 완화하기 위하여 MWCNT의 표면 개질 방법과 MWCNT/PEO 복합체의 제조방법 및 분산성에 대하여 그동안 여러 연구결과들과 비교하여 정량적이고 방법적 측면에서 비교할 수 있는 결과들을 얻었다. 구체적으로 MWCNT/PEO 복합체에서 탄소나노튜브의 표면 기능기의 반응성

여부는 화학처리 하지 않은 MWCNT 대비 표면에 -COOH나 -COCl 과 같은 기능기를 도입하는 경우 고분자의 함량이 약 20 wt% 가량 더 함유될 수 있음을 TGA 분석 및 SEM 결과로부터 확인하였다.

또한, MWCNT/PEO 간의 공유 결합을 유도하는 방법인 thionyl chloride 방법과 이온성 결합을 유도하는 -COOH 기능기 도입 방법을 비교하여 봤을 때, 고분자 그래프팅 양적인 측면 및 분산성 측면에서 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

이러한 결과로부터 탄소나노튜브 복합재료 합성에 있어 산을 이용한 표면처리 및 극성기를 함유한 PEO 고분자 시슬의 결합 방식은 매우 간단하면서도 효과적인 방법이며, 향후 산업적으로 매우 유용한 방법이 될 것으로 예측된다. 특히, 향후 바이오 소재로 가장 유망한 폴리유산 소재의 열적, 기계적 물성향상을 위한 탄소나노튜브 보강 방법 중 하나인 탄소나노튜브 *in-situ* 중합 복합재료 제조를 위한 탄소나노튜브 표면 특성변화 방법으로 본 연구 결과가 활용되어질 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 2009년도 지역혁신센터(RIC07-03-02) 사업과 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 지원으로 이루어졌음을 밝혀드립니다.

참고 문헌

1. J. B. Cui, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.*, **2**, 117 (2002).
2. C. Wei, L. Dai, A. Roy, and T. B. Tolle, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1412 (2006).
3. P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth, *Science*, **265**, 1212 (1994).
4. C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, and D. Zhu, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1079 (2004).
5. O. Breuer and U. Sundararaj, *Polym. Comp.*, **25**, 630 (2007).
6. P.-C. Ma, M.-Y. Liu, H. Zhang, S.-Q. Wang, and R. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, American Chemical Society, p.1090 (2009).
7. H. Kong, C. Gao, and D. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 412 (2004).
8. D. E. Hill, Y. Lin, A. M. Rao, L. F. Allard, and Y. P. Sun, *Macromolecules*, **35**, 9466 (2002).
9. X. Wang, H. Liu, Y. Jin, and C. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10236 (2006).
10. W. Huang, S. Fernando, L. F. Allard, and Y. P. Sun, *Nano Lett.*, **3**, 565 (2003).
11. L. Richert, F. Boulmedais, P. Lavalle, J. Mutterer, E. Ferreux, G. Decher, P. Schaaf, J. C. Voegel, and C. Picart, *Biomacromolecules*, **5**, 284 (2004).
12. C. Cao, C. D. Vo, Y. Z. Jin, W. Li, and S. P. Armes, *Macromolecules*, **38**, 8634 (2005).