

원자이동 라디칼중합 반응에 의하여 제조된 아크릴계 고분자가 그래프트된 MWNT의 특성평가

주영태 · 정광호 · 김양수[†]

인제대학교 나노시스템공학과, 나노매뉴팩처링연구소

(2011년 1월 19일 접수, 2011년 4월 5일 수정, 2011년 4월 22일 채택)

Characterization of Acrylic Polymer-Grafted MWNTs Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization

Young Tae Joo, Kwang Ho Jung, and Yangsoo Kim[†]

Department of Nano Systems Engineering,

Center for Nano Manufacturing, Inje University, Gimhae 621–749, Korea

(Received January 19, 2011; Revised April 5, 2011; Accepted April 22, 2011)

초록: 원자이동 라디칼중합(atom transfer radical polymerization: ATRP) 반응을 이용하여 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 와 poly((2-dimethyl amino)ethyl methacrylate) (PDMAEMA) 등의 아크릴계 고분자가 각각 multi-walled carbon nanotube(MWNT) 표면에 그래프팅된 MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체를 제조하였다. FTIR과 XRD 분석을 통하여 나노복합체에 존재하는 아크릴계 고분자의 특성피크를 확인하였으며 열중량분석법(TGA) 가열감량 곡선 분석을 통하여 ATRP 반응의 라디칼 리빙성이 유지됨을 확인하였다. 투과전자현미경(TEM)분석을 통하여 아크릴계 고분자가 MWNT에 그래프팅된 나노복합체의 형태(morphology)를 확인하였으며 Raman 분광분석을 수행함으로써 MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체에서 고분자와 MWNT 사이에 공유결합이 형성되어 나타나는 스펙트럼 상의 D 밴드 및 G 밴드의 위치 및 세기 변화를 확인하였다.

Abstract: MWNT/PMMA and MWNT/PDMAEMA nanocomposites were prepared using an atom transfer radical polymerization (ATRP). The FTIR and XRD analysis results showed that the nanocomposites were composed of MWNTs grafted by either PMMA (PMMA-*g*-MWNTs) or PDMAEMA (PDMAEMA-*g*-MWNTs). A controlled living radical polymerization of ATRP was characterized by the thermogram analysis for the nanocomposites. The morphologies of prepared nanocomposites were analyzed by transmission electron microscopy. Raman analysis results for the nanocomposites showed that there occurred covalent bonding between acrylic polymers and MWNTs.

Keywords: atom transfer radical polymerization, multi-walled carbon nanotube, PMMA, PDMAEMA, Raman spectroscopy.

서 론

우수한 기계적, 전기적, 열적 특성을 갖고 있는 카본나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 단일 재료로서 그 자체의 응용에 대한 연구는 물론이고 플라스틱, 고무 등의 고분자재료 및 금속, 세라믹 등과 같은 다양한 종류의 소재 물성을 향상시키기 위하여 첨가하는 보강재료로서 응용하고자 하는 CNT 하이브리드 나노복합체 제조 연구가¹ 활발히 이루어지고 있다. 특히 기계적, 전기적, 열적 특성이 떨어지는 범용고분자 재료에 CNT를 소량 첨가하여 특성을 크게 향상시킨 CNT/고분자 나노복합체 제조에 관한 많은 연구가² 주목된다. CNT가 나타내는 높은 종횡비(aspect ratio)로 인하여 낮은 침투한계점(percolation threshold) 값을 나타내

므로 카본블랙이나 탄소섬유와 같은 보강재료에 비하여 훨씬 낮은 1% 이하의 소량 만을 첨가하더라도 높은 물성 향상을 구현할 수 있으므로 상업적인 응용분야가 향후 더욱 확대될 것으로 예상되고 있다.

그러나 높은 종횡비를 갖는 CNT는 강한 van der Waals 인력이 발생하며 그로 인하여 CNT간의 응집현상이 일어나게 되므로 CNT를 고분자재료에 첨가하였을 때 CNT 자체의 우수한 고유 물성 구현을 현저히 떨어뜨리는 문제점을 갖고 있다. 또한 CNT가 응집현상이 발생하면 나노복합체 전체에 걸쳐 균일한 물성을 나타내지 못하므로 이러한 문제점을 해결하고자 하는 다양한 연구가³ 진행되고 있다. CNT 사이의 응집현상을 막기 위한 방안으로는 CNT를 분산제와 함께 초음파 처리하거나 또는 산처리를 통하여 CNT 표면에 화학적 활성 기능기를 도입할 수 있으며 그리고 CNT 표면에 고분자를 공유 혹은 비공유 결합시키는 다양한 방법들을 이용하여 CNT의 분산성을 향상시키는 연구가 이루어지고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cheykim@inje.ac.kr

K. Matyjaszewski에 의하여 최초로 제안된 원자이동 라디칼중합(atom transfer radical polymerization: ATRP) 반응은³⁻⁵ 리간드를 포함하고 있는 전이금속 복합체의 비가역적인 산화-환원 평형관계에 의하여 중합반응 도중에 라디칼이 “리빙상”을 띠게 되어 정지반응이 거의 일어나지 않게 되며(5% 이내) 따라서 고분자 물성에 중요한 역할을 담당하는 분자량 또는 분자량분포 특성 조절이 용이하다는 특징을 갖고 있다. 또한 고분자 구조 설계가 비교적 용이하므로 다양한 종류의 유기 또는 무기 재료 표면에 특정한 고분자를 그래프팅시키는^{6,7} 방법으로 응용되고 있다.

동시중합(*in-situ* polymerization) 반응을 통하여 CNT에 고분자가 그래프팅된 CNT/고분자 나노복합체를 제조하는 연구가 주목되고 있으며, 제조방법으로는 먼저 CNT 표면에 다양한 화학적 기능성 그룹을 도입시켜 개시제로서 작용하는 중간체를 제조한 후 이를 고분자와 그래프팅시키는 “grafting-from” 방법 그리고 고분자 표면에 먼저 개시제 작용을 할 수 있는 특정한 활성기를 생성시킨 후 CNT 표면에 고분자를 그래프팅시키는 “grafting-to” 방법 등이 있다. Hu 등은⁸ “grafting-from” 방법을 이용하여 MWNT 표면에 polydopamine을 처리한 후 poly((2-dimethyl amino)ethyl methacrylate) (PDMAEMA)를 그래프팅시켰으며, Liu 등은⁹ “grafting-to” 방법을 이용하여 MWNT 표면에 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)를 그래프팅시킴으로써 CNT/고분자 나노복합체를 제조하였다.

본 연구그룹은 multi-walled CNT(MWNT) 표면에 화학적 처리를 수행함으로써 개시제로서 작용하는 중간체를 제조한 후 “grafting-from” 방법으로 ATRP를 응용하여 MWNT에 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 그래프팅시킨 MWNT/PMMA 나노복합체 제조에 대하여 보고한¹⁰ 바 있다.

CNT/고분자 나노복합체의 정성/정량 분석기로는 fourier transform infrared(FTIR)과 nuclear magnetic resonance(NMR) 등의 분광기를 이용할 수 있으며, CNT와 graphene과 같은 탄소동소체의 구조나 결합을 확인하기 위하여 광범위하게 이용되고 있는 Raman 분광분석을 CNT/고분자 나노복합체 분석에도¹¹ 응용할 수 있다. Gao 등은¹² 공유결합을 통해 polyurea를 기능화시킨 MWNT 복합체의 분석에 Raman 분광분석을 이용하였으며, Lefrant 등은¹³ 공유 또는 비공유 결합을 이루고 있는 CNT/전도성 고분자 복합체 분석에 Raman 분광분석을 이용하였다.

본 연구에서는 “grafting-from” 방법을 이용하여 MWNT 표면에 단량체로서 methyl methacrylate(MMA)와 (2-dimethyl amino)ethyl methacrylate(DMAEMA)를 사용하여 ATRP 반응을 수행함으로써 아크릴계 고분자인 PMMA 및 PDMAEMA를 MWNT 표면에 각각 그래프팅시킨 MWNT/PMMA 그리고 MWNT/PDMAEMA 나노복합체를 제조하였다. FTIR 분광분석 및 X-ray diffractometer(XRD) 분석을 수행함으로써 나노복합체 구성성분인 고분자를 확인하였으며, 또한 ATRP 반응에서 사용하는 단량체의 투입량 변화와 MWNT에 그래프팅되는 고분자의 wt% 사이에 나타나는 정량적인 관련성을 확인하기 위하여 MWNT/고분자 나노복합체 내의 고분자 wt%를 열중량분석법을 사용하여 분석하였다. 아울러 나노복합체에서 MWNT와 고분자 사이의 공유결합 형성 유무를 확인하기 위하여 Raman 분광분석을 수행하였으며, 투과전자현미경 분석을 통하여 나노복합체의 형태를 확인하였다.

실 험

실험재료. 본 연구에서 MWNT/고분자 나노복합체 제조를 위하여 사용한 MWNT(CM95)는 한화나노텍(주)에서 구입하였으며, 단량체인 MMA(99.5%, Junsei Chemical)와 DMAEMA(98%, Aldrich)는 inhibitor 제거용 칼럼(Aldrich)을 통과시킴으로써 정제하여 사용하였다. ATRP 반응에서 사용한 *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine(PMDETA) (99%, Aldrich), copper(I) bromide(Cu(I)Br) ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), *N,N*-dimethylformamide(DMF) (99.9%, Mallinckrodt), toluene($\geq 99\%$, Aldrich), chloroform($\geq 99\%$, Aldrich), tetrahydrofuran(THF) ($\geq 99\%$, Aldrich) 및 methanol($\geq 99\%$, Aldrich) 등은 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체 제조. 나노복합체 제조를 위하여 “grafting-from” 방법으로 ATRP 반응을 응용한 제조과정에서 MWNT 표면에 Br기가 도입된 개시제로 작용하는 MWNT-Br를 제조하는 과정이 선행되어야 하며, 본 연구그룹이 발표한 연구보고는¹⁰ 이와 관련된 구체적인 제조방법을 자세히 설명하고 있다.

ATRP 반응을 통하여 PMMA 또는 PDMAEMA가 MWNT 표면에 그래프팅된 MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체를 각각 제조하기 위하여 개시제로 MWNT-Br, 촉매로 Cu(I)Br (MWNT-Br 단위 g당 2.0 mmol) 그리고 리간드로 PMDETA (MWNT-Br 단위 g당 4.0 mmol)를 사용하였다. 반응 용매로는 DMF (MWNT-Br 단위 g당 100 mL) 또는 toluene(MWNT-Br 단위 g당 70 mL)을 각각 사용하였으며, 단량체로는 MMA와 DMAEMA를 각각 사용하였고 MMA의 경우 MWNT-Br 단위 g당 99.88, 199.76, 359.56, 499.40 mmol 그리고 DMAEMA의 경우 MWNT-Br 단위 g당 50.88, 101.76, 203.52, 305.28 mmol 등과 같이 투입량을 변화하였다.

반응 플라스크 안에 MWNT-Br, Cu(I)Br, PMDETA 그리고 용매 등을 함께 넣고 질소 분위기 하에서 교반 혼합한 후 정해진 투입량의 단량체(MMA 또는 DMAEMA)를 주사기를 이용하여 플라스크 안으로 주입한 후 60 °C에서 20시간 동안 교반 혼합하여 ATRP 반응을 수행하였다. 반응 종료 후 혼합물을 과량의 chloroform(MWNT/PMMA 제조) 또는 THF(MWNT/PDMAEMA 제조)에 첨가하여 희석시킨 후 poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) (0.1 μ m, ADVANTEC) membrane을 사용하여 고형분을 걸러내었다. 최종적으로 얻어진 고형분은 chloroform 또는 THF를 사용하여 여러 차례 세척여과 과정을 거친 후 과량의 methanol에 침전시켜 고형분을 다시 걸러내었으며, 60 °C에서 24시간 동안 진공 하에서 건조함으로써 MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체를 각각 제조하였다.

특성 분석. 본 연구에서 제조한 MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체를 구성하는 고분자를 확인하기 위하여 나노복합체 시료가 혼합 분산된 KBr disc를 사용하여 FTIR(Varian Model Scimitar 1000) 분광분석을 수행하였으며 아울러 XRD(Philips Model X-pert APD)를 이용한 스펙트럼 분석(40 kV, 30 mA, Cu K α 복사)도 수행하였다. XRD 분석에서 탐지기는 6°/min 속도로 $2\theta = 2 \sim 40^\circ$ 에서 단계별($\Delta 2\theta = 0.04 \sim 0.05^\circ$)로 이동하여 스펙트럼을 얻었다. 나노복합체의 가열감량 곡선은 열중량분석법(TGA, TA Instrument Model Q50)을 이용하였으며 질소 분위기에서 10 °C/min 속도로 나노복합체

시료를 가열하여 가열감량을 분석하였다. Raman spectrometer (HORIBA Jobin Yvon, LabRAM HR 800 UV)를 사용하여 633 nm의 레이저 여기 파장 조건에서 나노복합체 시료에 대한 Raman 스펙트럼을 얻었다. 나노복합체의 형태 분석은 투과전자현미경(TEM, Hitachi Model H-7500)을 이용하였으며 80 kV 하에서 나노복합체 시료를 분석하였다.

결과 및 토론

MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체의 고분자 확인.

ATRP 반응의 개시제로 사용되는 MWNT-Br, 반응촉매인 Cu(I)Br 그리고 리간드로 사용되는 PMDETA 등과 함께 단량체인 MMA 혹은 DMAEMA 등을 함께 반응시킴으로써 제조되는 MWNT/PMMA 또는 MWNT/PDMAEMA 나노복합체의 제조과정을 Figure 1에 간략히 도식화하였다.

MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체 내에 존재하는 고분자를 확인하기 위하여 얻어진 FTIR 분광분석 스펙트럼 결과는 Figure 2에 나타나 있다. MWNT/PMMA(PMMA 67.3 wt%) 나노복합체의 FTIR 스펙트럼을 보여주는 Figure 2(a)에서 C=O 그룹과 C-O-C 그룹의 stretching 피크가 각각 1713 및 1138 cm^{-1} 등에서 나타났으며,¹⁴ C-CH₃ 그룹의 C-H bending 피크가 1435와 1384 cm^{-1} 에서 동시에 나타남을 확인하였고 이로부터 PMMA가 성공적으로 중합 제조되었음을 확인할 수 있었다. 한편 1632 cm^{-1} 에서 나타나는 COOH 그룹의 C=O stretching 피크의 존재를 확인할 수 있었으며, 따라서 MWNT를 이용하여 최종적으로 MWNT-Br을 제조하는 다단계 반응공정¹⁰ 중의 하나인 MWNT-COOH를 MWNT-COCl로 전환시키는 반응과정에서 MWNT-COOH가 완전하게 반응되지 않고 일부 남아있어 MWNT 표면에 carboxylic acid 그룹이 소량 존재하고 있다고 추정된다. MWNT/PDMAEMA(PDMAEMA 53.9 wt%) 나노복합체의 FTIR 스펙트럼은 Figure 2(b)와 2(c)에 나타나 있으며, methyl 또는 methylene 그룹의 C-H stretching 피크는 2924 cm^{-1} , -N(CH₃)₂ 그룹의 C-H stretching 피크는 2855 cm^{-1} , C=O 그룹의 stretching 피크는 1726 cm^{-1} , -N(CH₃)₂ 그룹의 C-N stretching 피크는 1150 cm^{-1} 등에서 각각 확인할¹⁵ 수 있었으며 PDMAEMA가 역시 성공적으로 중합 제조되었음을 확인하였다. 또한

1635 cm^{-1} 영역에서 COOH 그룹의 C=O stretching 피크의 존재를 확인할 수 있었으며 따라서 MWNT/PMMA 나노복합체와 마찬가지로 MWNT 표면에 carboxylic acid 그룹이 일부 남아있다고 추정된다.

Figure 2에 표시되지 않았으나 MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체 모두 3430 cm^{-1} 부근의 넓은 범위에 걸쳐 COOH 그룹의 OH stretching 피크가 나타났으며, 이와 같이 산처리 과정에 의하여 표면에 COOH 그룹을 갖는 MWNT-COOH의 경우 C=O 및 OH stretching 피크의 존재는 보고된¹⁶ 바 있다.

XRD 스펙트럼 분석은 순수한 MWNT 그 자체와 MWNT/PMMA 나노복합체에 대하여 비교하였으며 스펙트럼 결과는 Figure 3에 나타나 있다. 순수한 MWNT의 경우(Figure 3(a)) 25.7°에서 (002)면의 X선 회절 피크가 크게 나타났으며, MWNT/PMMA 나노복합체의 경우(Figure 3(b)) 25.7°에서의 MWNT 특성 피크와 함께 PMMA에서 나타나는 14.5°에서의 특성 피크가¹⁷ 추가적으로 확인되었고 이로부터 MWNT/PMMA 나노복합체는 MWNT와 PMMA의 고유한 특성이 함께 존재한다는 것을 알 수 있었다.

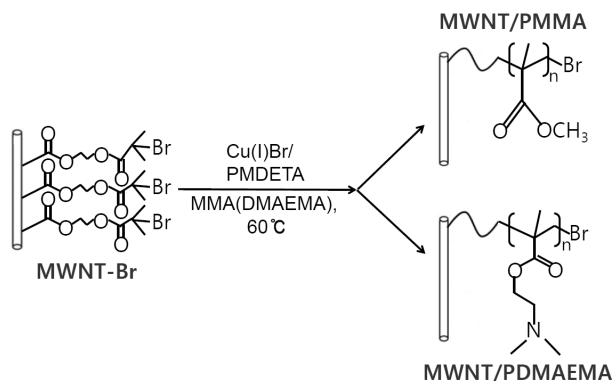


Figure 1. Preparation of nanocomposites using MWNT-Br as an initiator by ATRP.

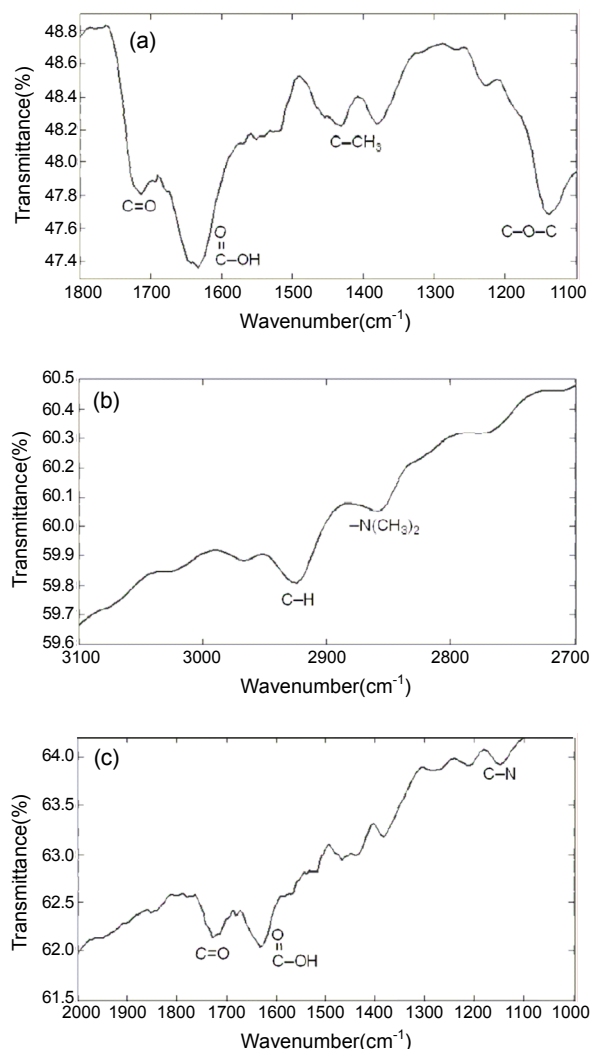


Figure 2. FTIR spectra of MWNT/PMMA(PMMA 67.3 wt%) (a); MWNT/PDMAEMA(PDMAEMA 53.9 wt%) ((b) and (c)) nanocomposites.

MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체의 가열감량 특성 평가. ATRP반응을 통한 MWNT/PMMA 나노복합체 제조의 경우 반응실험에서 사용한 단량체 MMA의 투입량을 변화시킴에 따라 나타나는 열중량분석법 가열감량 특성분석 결과는 Figure 4에 나타나 있다. Figure 4(a)의 가열감량 곡선 상의 수치는 MWNT-Br 단위 g당 사용한 MMA의 mole수(mmol of MMA/g of MWNT-Br)이며, 사용한 MMA투입량이 증가할수록 제조된 나노복합체의 가열감량은 비례적으로 증가하고 있음을 나타내고 있다. 또한 가열온도 700 °C에서 가열감량 수치(wt%)는 순수한 MWNT의 경우 94.8%, MWNT-Br의

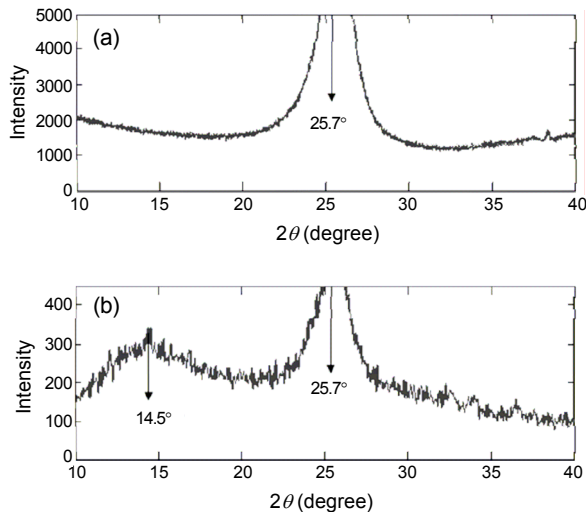


Figure 3. XRD spectra of pristine MWNT (a); MWNT/PMMA nanocomposites (PMMA 67.3 wt%) (b).

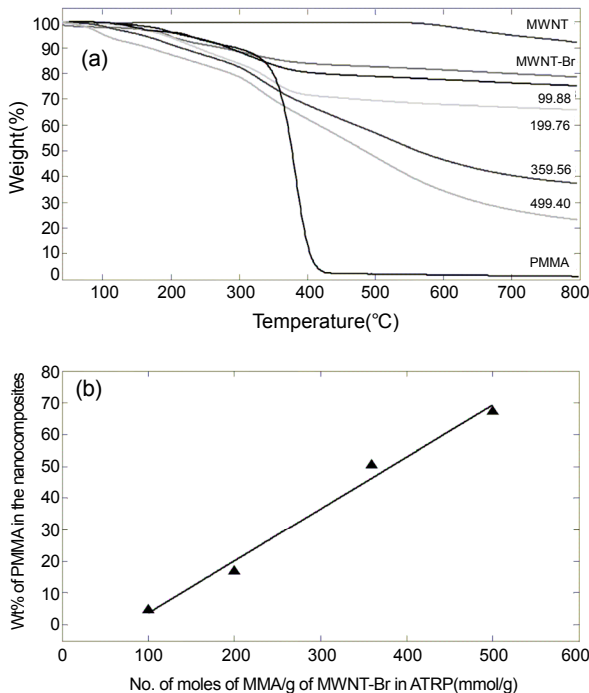


Figure 4. TGA thermograms of MWNT/PMMA nanocomposites (a); PMMA compositions in the nanocomposites (b) depending on the number of moles of MMA in ATRP.

경우 79.9% 그리고 순수한 PMMA의 경우 1.5%를 나타내며, MWNT/PMMA 나노복합체의 경우 ATRP 반응에서 사용된 단량체의 양이 증가할수록 제조된 나노복합체에 형성된 PMMA가 양적으로 증가하므로 순수한 MWNT 및 MWNT-Br에 비하여 나노복합체의 열안정성이 떨어지게 된다. 이와 같은 결과를 바탕으로 700 °C에서 MWNT-Br과 PMMA 그리고 제조한 MWNT/PMMA 나노복합체의 가열감량 수치(wt%)를 비교함으로써 MWNT/PMMA 나노복합체에서 중합제조된 PMMA의 조성(wt%)을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$W_{\text{polymer}}(\%) = \frac{w_{\text{MWNT-Br}} - w_{\text{composites}}}{w_{\text{MWNT-Br}} - w_{\text{PMMA}}} \times 100$$

여기에서, W_{polymer} 는 나노복합체에서 중합제조된 PMMA의 조성(wt%)이며, $w_{\text{MWNT-Br}}$, w_{PMMA} , $w_{\text{composites}}$ 는 각각 MWNT-Br (79.9%)와 PMMA (1.5%) 그리고 제조한 나노복합체에 대하여 700 °C에서 관찰된 열중량분석법 가열감량 수치(wt%) 값들이다.

Figure 4(b)는 MMA 사용량 대비 나노복합체에 존재하는 PMMA 조성(wt%)에 대한 결과를 나타내고 있으며, 단량체 사용량이 증가할수록 나노복합체 내의 PMMA 중량분율이 직선적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 ATRP 반응에 의하여 제조된 CNT/고분자 나노복합체의 경우 반응에서 사용된 단량체의 양이 증가할수록 제조한 복합체에 존재하는 고분자의 조성이 선형적으로 증가한다는 실험결과가 보고되었으며,¹⁸ 이는 ATRP반응에서 중합에 사용되는 단량체가 반응에 의하여 소멸될 때까지 라디칼의 “리빙상”이 유지되는 controlled living radical polymerization 반응특성에 기인한다고 할 수 있다.

Figure 5는 MWNT/PDMAEMA 나노복합체의 열중량분석법 가열

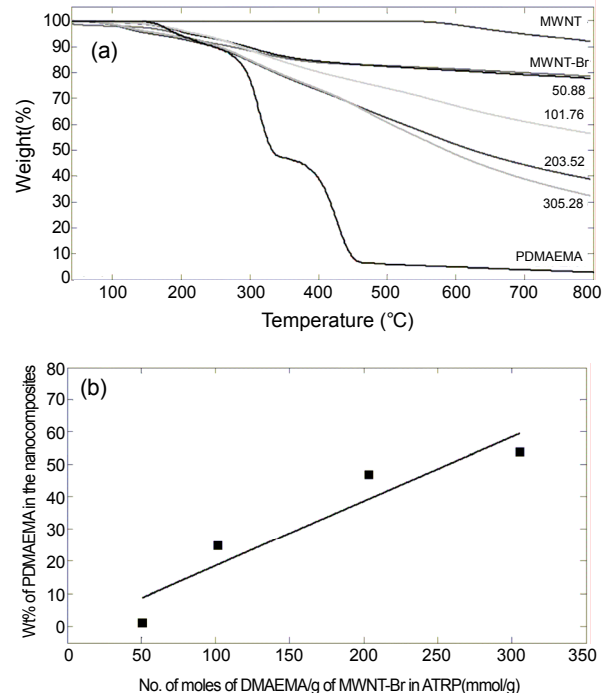


Figure 5. TGA thermograms of MWNT/PDMAEMA nanocomposites (a); PDMAEMA compositions in the nanocomposites (b) depending on the number of moles of DMAEMA in ATRP.

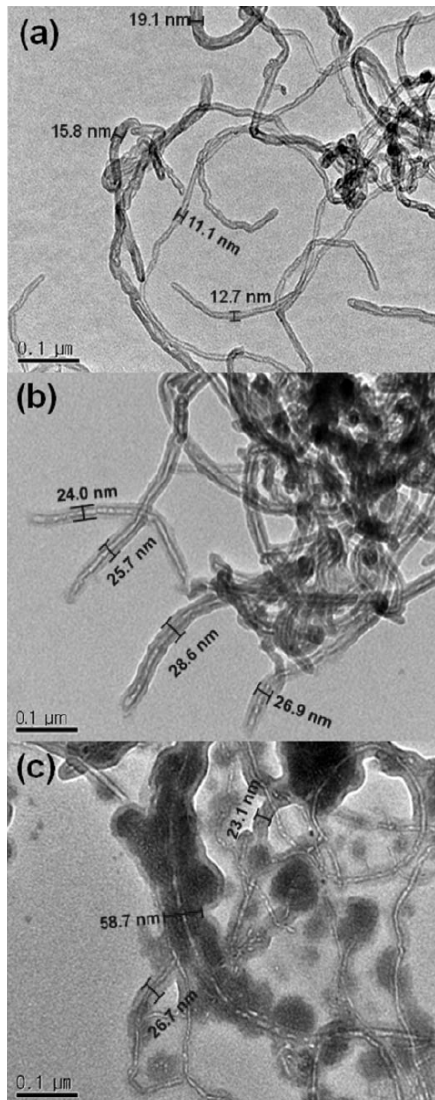


Figure 6. TEM microphotographs of pristine MWNT (a); MWNT/PMMA (b); MWNT/PDMAEMA (c) nanocomposites.

감량 특성분석 결과이며, Figure 5(a)에 표시된 수치는 개시제로 사용한 MWNT-Br 단위 g당 사용한 DMAEMA 몰수(mmol of DMAEMA/g of MWNT-Br)이며, ATRP 반응에서 단량체 DMAEMA 사용량을 증가시키수록 제조된 나노복합체는 가열온도가 상승됨에 따라 시료 중량이 크게 감소하였다. 열중량분석법 분석결과 가열온도 700 °C에서 PDMAEMA의 가열감량 수치($w_{PDMAEMA}$)는 3.9%이며, MWNT/PDMAEMA 나노복합체에서 중합체 PDMAEMA의 조성(wt%) 수치는 MWNT/PMMA 나노복합체와 동일한 방법으로 계산함으로써 얻을 수 있다. Figure 5(b)는 단량체 DMAEMA 사용량 대비 나노복합체에 존재하는 PDMAEMA 조성(wt%)을 보여주고 있으며, 라디칼의 “리빙상”이 유지되는 반응특성을 나타내고 있다.

MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체의 형태 분석. 투과전자현미경 분석을 통하여 MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체의 형태를 확인하였으며 Figures 6 및 7은 그들의 투과전자현미경 사진들이다.

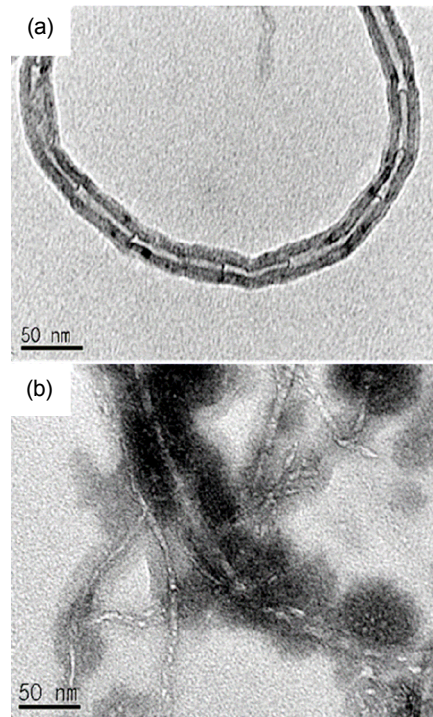


Figure 7. TEM microphotographs of MWNT/PDMAEMA nanocomposites prepared using 101.76 mmol (a); 305.28 mmol (b) of DMAEMA per g of MWNT-Br in ATRP.

본 연구에서 제조된 나노복합체 시료 중에서 가장 최대의 고분자 조성을 나타내는 시료는 MWNT/PMMA의 경우 67.3 wt%(@499.40 mmol of MMA/g of MWNT-Br), MWNT/PDMAEMA의 경우 53.9 wt%(@305.28 mmol of DMAEMA/g of MWNT-Br) 등이다. 이들 두 종류의 나노복합체와 순수한 MWNT의 투과전자현미경 사진은 Figure 6에 비교되었으며, MWNT의 직경은 11.1~19.1 nm(Figure 6(a)), MWNT/PMMA의 직경은 24.0~28.6 nm(Figure 6(b)) 그리고 MWNT/PDMAEMA의 직경은 26.7~58.7 nm(Figure 6(c))를 보여주었다. 나노복합체의 직경이 순수한 MWNT에 비하여 증가되었으며 이것은 ATRP 반응에 의하여 PMMA와 PDMAEMA 고분자 층이 MWNT 표면에 그래프팅되었기 때문이다.

Figure 7은 ATRP 반응을 수행하여 MWNT/PDMAEMA 나노복합체를 제조하는 공정에서 사용한 단량체 DMAEMA의 투입량을 MWNT-Br 시료 단위 g 당 101.76 mmol(Figure 7(a))에서 305.28 mmol(Figure 7(b))로 증가하였을 때 얻어진 나노복합체의 투과전자현미경 사진을 비교한 결과이다. ATRP 반응에 의하여 중합된 PDMAEMA는 MWNT 표면에 그래프팅됨으로써 MWNT 주위를 둘러싸게 되며, 단량체 사용량이 지나치게 많아지면 MWNT 표면 주위뿐만 아니라 그 외부에도 다량의 PDMAEMA가 존재하게 됨을 보여주고 있다. 따라서 ATRP 반응을 통하여 MWNT 표면에 고분자를 그래프팅할 경우 단량체 사용량을 적절하게 조절함으로써 그래프팅 효율을 최적화할 필요가 있다.

나노복합체에서 MWNT와 고분자 사이의 공유결합 형성. 나노복합체에서 MWNT와 고분자 사이의 공유결합 유무를 확인하기 위하여 Raman 분광분석을 수행하였다.

Figure 8(a)는 Raman spectrometer를 이용하여 확인한 순수한

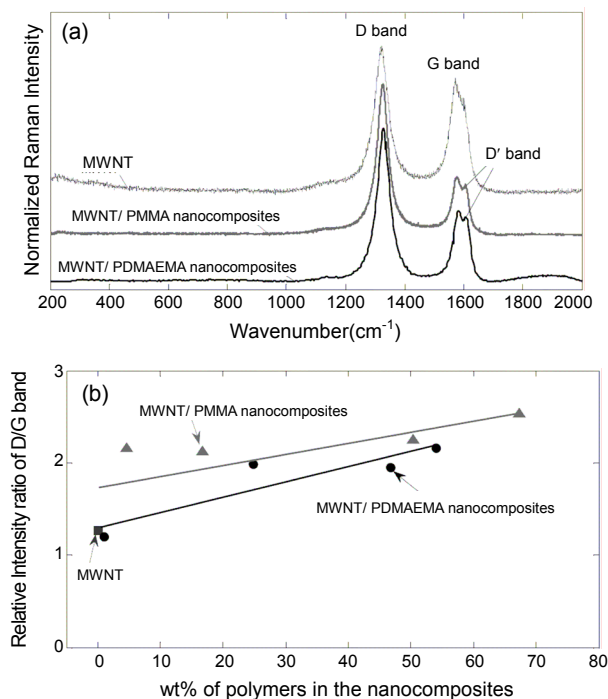


Figure 8. Raman spectra of pristine MWNT, MWNT/PMMA, MWNT/PDMAEMA nanocomposites (a); Raman intensity ratio of D/G band depending on the wt% of polymer in nanocomposites (b).

MWNT와 본 연구에서 제조한 MWNT/PMMA 나노복합체(PMMA 67.3 wt% @499.40 mmol of MMA/g of MWNT-Br) 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체(PDMAEMA 53.9 wt% @305.28 mmol of DMAEMA/g of MWNT-Br)의 Raman 스펙트럼이다. 순수한 MWNT의 경우 D 밴드는 1320 cm^{-1} 그리고 G 밴드는 1571 cm^{-1} 에서 각각 확인되었으며, MWNT/PMMA 나노복합체의 경우 D 밴드 1327 cm^{-1} , G 밴드 1576 cm^{-1} 그리고 MWNT/PDMAEMA 나노복합체의 경우 D 밴드 1327 cm^{-1} , G 밴드 1583 cm^{-1} 등에서 각각 나타났다. 나노복합체의 G 밴드 위치는 순수한 MWNT에 비하여 $1571\text{ (MWNT)} \rightarrow 1576\text{ (MWNT/PMMA)} \rightarrow 1583\text{ (MWNT/PDMAEMA)}$ 등과 같이 뚜렷하게 상향된 위치로 이동되었다. 또한 순수한 MWNT에서는 뚜렷하지 않았던 D' 밴드가 MWNT/PMMA와 MWNT/PDMAEMA 나노복합체 모두에서 뚜렷하게 나타났으며, 순수한 MWNT에 비하여 나노복합체의 G 밴드 세기는 상대적으로 크게 감소하였다.

본 연구에서 제조한 모든 나노복합체 시료들과 순수한 MWNT의 Raman 스펙트럼을 바탕으로 D 밴드에 대한 G 밴드의 상대적인 세기 비율(I_D/I_G) 즉, D/G 밴드의 세기비를 비교한 결과는 Figure 8(b)와 같다. 나노복합체를 이루는 고분자의 조성(wt%)이 증가할수록 상대적인 D/G 밴드의 세기비가 순수한 MWNT에 대한 수치에 비해 선형적으로 증가하였으며, 그들의 기울기를 비교한 결과 MWNT/PMMA 나노복합체의 경우 0.012, MWNT/PDMAEMA 나노복합체의 경우 0.017 등으로 매우 유사한 값을 보여주었다. 이는 MWNT 표면에 고분자가 그래프팅되는 정도가 Raman 스펙트럼에 영향을 끼치고 있으며 그것이 어느 정도 규칙적이라는 사실을 뒷받침하고 있다. Liu 등에⁷ 따르면 CNT 표면에 고분자가 그래프팅될 경우 sp^3 hybridized carbon이 CNT 표면에 형

성됨으로써 공유결합이 만들어지며 이에 따라 상대적인 D/G 밴드 세기비가 커지게 된다고 보고하였다. 본 연구에서는 ATRP 반응에 의하여 제조된 MWNT/PMMA와 MWNT/PDMAEMA 나노복합체에서 MWNT와 고분자 사이에 공유결합이 형성되었으며 또한 나노복합체의 고분자 조성과 D/G 밴드의 세기비 사이에 선형적인 관련성을 나타내고 있다는 것을 확인하였다.

결론

본 연구에서는 MWNT 표면을 다단계 화학적 개질 과정을 통해 -Br 작용기를 MWNT에 도입시킴으로써 MWNT-Br을 제조하여 개시제로 이용하였고 “grafting-from” 방법으로써 ATRP 반응을 통하여 PMMA가 그래프팅된 MWNT/PMMA 그리고 PDMAEMA가 그래프팅된 MWNT/PDMAEMA 나노복합체를 제조하였다.

FTIR과 XRD를 이용하여 MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체 내에 존재하는 PMMA와 PDMAEMA에 대한 고유의 특성 피크들을 확인함으로써 ATRP 반응에 의하여 중합 제조된 고분자들을 확인하였다. 한편 FTIR 스펙트럼에 나타난 -COOH stretching 피크의 존재로부터 본 연구에서 사용한 화학적 개질된 MWNT 표면에는 carboxylic acid 그룹이 일부 남아있음을 확인하였다.

열중량분석법을 통한 가열감량 분석을 통하여 ATRP반응에서 단량체의 사용량이 증가할수록 MWNT/PMMA 및 MWNT/PDMAEMA 나노복합체를 구성하고 있는 고분자의 함량(wt%)이 비례적으로 증가함을 확인하였으며 이러한 직선적인 관련성은 반응 과정에서 라디칼의 “리빙성”이 유지되는 controlled living radical polymerization 특성을 나타내는 ATRP반응 메커니즘에 기인하는 것으로 판단된다.

ATRP 반응에 의하여 PMMA와 PDMAEMA 고분자 층이 MWNT 표면에 그래프팅되어 나노복합체의 직경이 순수한 MWNT에 비하여 크게 증가되었으며, 단량체 사용량이 지나치게 많으면 MWNT 표면뿐만 아니라 외부에도 고분자가 형성되므로 단량체 사용량을 적절하게 조절함으로써 그래프팅 효율을 최적화할 필요가 있다.

Raman 스펙트럼으로부터 MWNT와 나노복합체 모두 D 밴드와 G 밴드가 나타남을 확인하였으며, 나노복합체의 G 밴드는 순수한 MWNT에 비하여 파장수(wavenumber)가 증가된 위치에서 나타났으며, 또한 D' 밴드가 나노복합체에서 뚜렷하게 나타났다. D 밴드에 대한 G 밴드의 상대적인 세기비(I_D/I_G)는 MWNT에 비하여 나노복합체의 경우 세기비가 증가하였으며, 나노복합체를 이루는 고분자의 조성(wt%)이 증가할수록 세기비가 선형적으로 증가하였다. 이러한 Raman 분석 결과들은 MWNT 표면에 고분자가 그래프팅됨으로써 공유결합이 형성되었음을 나타내고 있다.

감사의 글: 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구(과제번호 2010-0024907) 사업임.

참고문헌

1. P. J. F. Harris, *Int. Mater. Rev.*, **49**, 31 (2004).
2. M. T. Byrne and Y. K. Gun'ko, *Adv. Mater.*, **22**, 1672 (2010).
3. W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*,

- 32**, 93 (2007).
4. K. Matyjaszewski and J. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
 5. V. Coessens, T. Pintauer, and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 337 (2001).
 6. F. J. Xu, S. J. Yuan, S. O. Pehkonen, E. T. Kang, and K. G. Neoh, *NanoBiotechnology*, **2**, 123 (2006).
 7. F. J. Xu, Q. J. Cai, E. T. Kang, and K. G. Neoh, *Organo-metallics*, **24**, 1768 (2005).
 8. H. Hu, B. Yu, Q. Ye, Y. Gu, and F. Zhou, *Carbon*, **48**, 2347 (2010).
 9. Y. Liu, Y. Chang, and M. Liang, *Polymer*, **49**, 5405 (2008).
 10. Y. T. Joo, S. M. Jin, and Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **33**, 452 (2009).
 11. Q. Zhao and H. D. Wagner, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 2407 (2004).
 12. C. Gao, Y. Z. Jin, H. Kong, R. L. D. Whitby, S. F. A. Acquah, G. Y. Chen, H. Qian, A. Hartschuh, S. R. P. Silva, S. Henley, P. Fearon, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11925 (2005).
 13. S. Lefrant, M. Baibarac, and I. Baltog, *J. Mater. Chem.*, **19**, 5690 (2009).
 14. Y. Yang and Y. Dan, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 794 (2003).
 15. Y. Yang, J. Wang, J. Zhang, J. Liu, X. Yang, and H. Zhao, *Langmuir*, **25**, 11808 (2009).
 16. S. Park, S. Chae, J. Rhee, and S. J. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 2279 (2010).
 17. S. Okamura and T. Higashimura, *J. Polym. Sci.*, **46**, 539 (1960).
 18. H. Kong, C. Gao, and D. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 412 (2004).