

폴리(페닐렌 설파이드)로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브의 제조와 특성분석

홍성연 · 김영호[†]

숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과

(2014년 5월 1일 접수, 2014년 6월 4일 수정, 2014년 6월 19일 채택)

Preparation and Characterization of Poly(phenylene sulfide)-Functionalized MWNTs

Sung Yeon Hong and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received May 1, 2014; Revised June 4, 2014; Accepted June 19, 2014)

초록: Friedel-Crafts 직접 아실화 반응을 이용하여 P_2O_5 /폴리인산 매질에서 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)와 4-클로로벤조산(CBA)을 반응시켜 클로로벤조일(CB)기가 도입된 MWNT(c-MWNT)를 제조하였다. 이때 반응시키는 CBA 양을 조절하여 염소원자 함량이 최대 5.3 wt%(CB기 함량 20.86 wt%)인 c-MWNT를 얻었다. 한편, 열가소성 엔지니어링 플라스틱 소재인 폴리(페닐렌 설파이드) (PPS)와 MWNT의 계면접착력을 증가시키기 위하여, 4-클로로벤젠티올(CBT)의 자기축합에 의한 PPS 중합시 c-MWNT를 함께 넣고 중합시킨 후 호모 PPS를 제거하여 MWNT-g-PPS를 얻었다. 이 MWNT-g-PPS의 열 및 표면 특성들을 분석하였으며, c-MWNT와 CBT가 반응하여 c-MWNT 표면에 PPS가 생성되었음을 확인하였다.

Abstract: 4-Chlorobenzoyl (CB) group-attached multi-walled carbon nanotube (c-MWNT) was prepared via a direct Friedel-Crafts acylation of MWNT with 4-chlorobenzoic acid (CBA) in a P_2O_5 /poly(phosphoric acid) medium. c-MWNT with a maximum chlorine content of 5.3 wt% (CB group content of 20.9 wt%) was obtained by controlling the amount of CBA during the reaction. Using a self-condensation polymerization of 4-chlorobenzenethiol (CBT) to poly(phenylene sulfide) (PPS), MWNT-g-PPS was prepared by adding c-MWNT of chlorine content of 5.3 wt% during the self-polymerization of CBT and removing homo PPS after polymerization in order to increase the interfacial interaction between PPS and MWNT. Thermal and surface properties of the MWNT-g-PPS were characterized. The results showed that PPS was formed on the surface of c-MWNT by the condensation of c-MWNT and CBT.

Keywords: multi-walled carbon nanotube (MWNT), Friedel-Crafts acylation, poly(phenylene sulfide) (PPS), 4-chlorobenzoic acid (CBA), 4-chlorobenzenethiol (CBT), self-condensation polymerization.

서 론

우수한 전기전도성과 열적 안정성 및 열전도성 특성을 지닌 탄소나노튜브(CNT)는 비표면적이 넓기 때문에 순수 고분자의 물성을 증가시키기 위한 필러로 사용될 수 있다.¹ 그러나 고분자/CNT 복합체의 경우, CNT의 반데르발스 힘에 의해 고분자 내에서 고른 분산이 어렵고 계면접착력이 낮아 고분자의 기계적, 열적 및 전기적 특성 개선에 그 효과가 크지 않다.² 따라서 CNT 표면을 초음파 처리하는 물리적 방법이나, 황산과 질산처리 등의 화학적 방법을 통하여 고분자 매체 내에서 CNT의 분산을 증가시키는 연구가 많이 진행되어 왔다.^{3,4} 그러나 이러한 방법은 CNT의 표면 손상 및 파괴를

일으키기 때문에, 최근에는 CNT의 본래 성질을 유지하면서 매체 안에 효과적으로 분산시키기 위한 방법으로 CNT 표면에 고분자 물질을 결합시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{5,6} 예를 들어 폴리우레아, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산 등의 고분자를 CNT의 표면에 도입시키면 CNT의 손상이 적고 고분자 매체에 효과적으로 분산시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다.^{7,8}

한편, 폴리(페닐렌 설파이드)(PPS)는 필름과 섬유뿐만 아니라 자동차 부품, 기계 부품, 전기·전자 등 다양한 전자제품 및 산업용 분야에 사용되는 고성능 엔지니어링 플라스틱이다.^{9,10} PPS는 우수한 형태안정성, 열안정성, 내화학성, 전기절연성, 내마모성, 내피로성, 성형성, 난연성 등의 특징을 지닌다. 특히 많은 고성능 및 고기능성 고분자 재료들이 응용되기 전에 분해되기 때문에 응용에 의한 제품화를 하지 못하고 용액 방사와 같이 용매에 용해시켜 제품을 제조하는 것과는

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

달리, PPS는 열을 가하면 용융되는 열가소성 소재이기 때문에 용융시켜 다양한 제품을 쉽고 저렴한 가격으로 제조할 수 있다. 또한 PPS는 지금까지 알려진 고분자 수지 중에서 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 다음으로 내화학성이 우수한 소재로, 200 °C 이하에서는 어떤 유기용제에도 용해되지 않으며 200 °C 이상에서도 제한된 용제에만 용해된다.¹¹ 이같이 PPS는 내화학성이 우수하고 용융에 의한 제품화가 가능하지만 PPS 수지 자체가 비싸기 때문에 그 용도에 제약을 받고 있다.

상업용 PPS 수지는 극성 유기용매 하에서 *p*-디클로로벤젠과 sodium sulfide의 반응에 의한 Phillips 방법으로 생산된다.¹² PPS를 합성하는 다른 방법으로는 aromatic disulfide 산화중합법, *p*-halophenylthiolate copper salt의 자기축합 중합반응, 황과 1,4-diiodobenzene의 용융중합법 등이 보고되어 왔다.¹³ 또한 4-bromobenzenethiol, CBT과 같은 AB 유형의 단량체를 사용한 자기축합 중합방법에 의해서도 PPS를 합성할 수 있다.¹⁴ 이 방법은 고온·고압을 필요로 하는 Phillips 공정과 달리 비교적 낮은 반응 온도와 상압에서 PPS를 합성할 수 있는 장점이 있지만, 분자량이 큰 고분자를 얻기 힘들다.¹⁴

본 연구는 이러한 CNT와 PPS를 결합시키는 내용에 관한 것이다. 지금까지 CNT 표면에 여러가지 고분자를 결합시키는 연구가 많이 발표되어 있지만, CNT에 PPS를 결합시킨 연구 결과는 거의 없다. 다만 최근에 Jeon 등이¹⁵ Friedel-Crafts 직접 아실화 반응을 이용하여 CBA와 CNT를 반응시켜 CNT 표면에 반응기를 도입시킨 후, 이 CNT 표면에 PPS를 그래프트시킨 연구를 보고한 바 있다. 본 연구는 이러한 Jeon 등의¹⁵ 연구 결과를 발전시켜 다양한 조건에서 CNT의 하나인 MWNT에 PPS를 결합시켜 MWNT와 PPS간의 계면 접착력을 증가시키고자 한 것이다. 이를 위하여 P₂O₅/폴리인산(PPA) 매질에서 CBA와 MWNT를 반응시켜 MWNT 표면에 클로로벤조일(CB)기가 도입된 c-MWNT를 제조하였다. 이때 다양한 반응 조건에서 CB기가 어떻게 도입되는지를 검토하였다.

한편, 위에서 설명한 바와 같이 AB 유형인 CBT의 자기축합반응에서는 thiol기와 Cl기가 반응하여 PPS를 형성한다. 따라서 CBT를 자기축합 중합시킬 때 c-MWNT를 함께 넣으면 c-MWNT에 결합되어 있는 CB의 염소기가 CBT와 반응하여 PPS가 그래프트된 MWNT (MWNT-g-PPS)를 제조할 수 있을 것이다. 이때 계 내에서는 그래프트 반응뿐만 아니라 CBT 들끼리 반응한 호모 PPS도 생성된다. 즉, CBT와 c-MWNT를 함께 넣고 중합하면 호모 PPS와 MWNT-g-PPS가 함께 얻어질 것이다. 본 연구에서는 이 같은 방법에 의해 생성된 MWNT-g-PPS와 호모 PPS를 분리시키고, 이들의 여러 가지 특성들을 분석하였다.

실 험

시료 및 시약. MWNT는 Jeio사의 GCN-701 제품을 사용

하였다. *N*-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)은 Aldrich 사 제품을, phosphorous pentoxide는 삼전사 제품을, PPA(83% assay)는 Junsei 사 제품을, CBA와 CBT는 Tokyo Chemical Inc. 제품을 사용하였다. 분석용 및 기타 시약은 모두 시약급을 사용하였으며, 모든 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

c-MWNT의 제조. 250 mL 3구 플라스크에 MWNT, 단량체 CBA, 반응 매질이자 촉매인 PPA, 수분을 흡수하기 위한 P₂O₅를 함께 넣고 MWNT를 효과적으로 분산시키기 위해 3 시간 동안 초음파 처리를 한 후, 기계식 교반기를 사용하여 반응온도 130 °C에서 12~72시간 동안 질소 기류하에서 반응시켰다. MWNT와 CBA를 효과적으로 반응시키는 조건을 찾기 위해 MWNT 0.4 g을 사용하고 반응온도 130 °C에서 PPA-P₂O₅, CBA 농도, 반응시간을 달리하여 반응시켰다. 이때 예비실험 결과를 토대로 반응 매질로 사용한 PPA-P₂O₅는 상대 비율을 4:1(w/w)로 고정시켰다.

Table 1은 본 연구에서 사용한 CBA 및 PPA-P₂O₅의 양과 반응시간을 달리하여 얻은 여러 가지 c-MWNT에 대한 반응 조건을 나타낸 것이다. 여기서 먼저 MWNT와 CBA의 비율을 1:1.75로 고정한 후 반응 매질의 양을 80~320배로 변화시키면서 72시간 동안 반응시킨 시료, MWNT와 CBA의 비율 1:1.25로 하고 PPA-P₂O₅의 양을 MWNT의 240배로 하면서 반응 시간을 12~72시간으로 변화시킨 시료, PPA-P₂O₅의 양을 MWNT의 240배로 고정하고 MWNT에 대한 CBA의 양을 0.25~1.75배로 변화시키면서 48시간 동안 반응시킨 시료 등을 얻었다.

반응 후 상온으로 온도를 낮추고 생성물을 증류수에 침전시킨 후, 기공 크기(pore size) 450 nm인 PTFE 멤브레인 필터

Table 1. Reaction Conditions to Prepare Various c-MWNTs

Weight ratio of reactants and reaction medium			Reaction time (hr)
MWNT	CBA	PPA/P ₂ O ₅ (4/1, w/w)	
1	1.75	80	72
		120	
		160	
		240	
		320	
	1.25		12
			24
			48
			72
	0.25		48

터(Gelman Science)로 여과하였다. PPA와 미반응 CBA를 제거하기 위해 각각 증류수와 메탄올로 반복 수세하고, 다시 메탄올로 24시간 soxhlet 추출시킨 후 100 °C에서 진공 건조시켜 분말상의 c-MWNT를 얻었다.

호모 PPS와 MWNT-g-PPS의 제조. 250 mL 3구 플라스크에 CBT 5.4 g, CBT의 1.1 몰비에 해당하는 탄산나트륨 4.5 g, 톨루엔 100 mL, NMP 60 mL를 넣고 160 °C에서 교반시키면서 CBT 자체 중합에 의한 호모 PPS를 중합하였다.¹⁵ 반응에 의해 HCl이 발생하는데 이는 함께 넣어준 탄산나트륨에 의해 중화된다. 계 내의 물이 존재하면 반응이 진행되기 힘들기 때문에 물을 제거하는 것이 중요하였는데, 계 내의 물은 톨루엔과 함께 공비 화합물을 형성시켜 Dean-Stark 트랩을 통해 제거하였다. 반응 후 생성물을 0.05 N의 염산에 침전시키고 기공 크기 450 nm인 PTFE 멤브레인 필터를 사용하여 여과하였다. 침전물에 있는 불순물 및 미반응 물질을 제거하기 위하여 증류수와 메탄올로 수회 반복 수세하고, 다시 메탄올로 24시간 soxhlet 추출한 후 60 °C에서 5시간 이상 진공 건조시켜 분말상의 호모 PPS를 얻었다.

한편, c-MWNT 0.1 g을 NMP에 넣고 24시간 동안 초음파 처리하여 분산시킨 후, 이를 위의 호모 PPS 합성시에 추가하여 같은 조건과 방법으로 MWNT-g-PPS를 제조하였다. 이때 CB기 함량이 5.3%인 c-MWNT를 사용하면서 6시간 동안 반응시켰다. MWNT-g-PPS 중합시 함께 생성되는 호모 PPS는 1-클로로나프탈렌을 용제로 사용하여 200 °C에서 충분히 제거하였다.

c-MWNT의 염소 함량 측정. c-MWNT의 염소(Cl) 함량은 개량연소플라스크법에¹⁶ 의해 다음과 같은 방법으로 구하였다. 먼저 연소 플라스크에 과산화수소와 증류수를 넣은 후, 시료를 정평하여 백금망에 넣고 산소를 주입한 후 완전 연소시켰다. 연소 물질을 용액에 녹인 뒤 메탄올 30 mL를 2~3회 나누어 플라스크를 씻어낸 다음, 브로모페놀 블루와 디페닐 카바존을 지시약으로 해서 0.002 N 질산제2수은으로 적정하여 염소 함량을 산출하였다.¹⁶ 이때 각 시료당 3회 이상의 값을 구하여 평균하였다.

산소 및 황 원소 분석. c-MWNT에 도입된 CB기에 의한 산소원자 함량과 호모 PPS 및 MWNT-g-PPS 시료의 황원자 함량을 DK Science사의 EA(EURO Vector)를 사용하여 측정하였다. 측정용 시료는 60 °C에서 충분히 진공 건조시켜 잔여 수분과 용매를 제거하였다.

FE-SEM 측정. Jeol사의 FE-SEM(JSM-6700F)을 사용하여 이미지를 얻었다. 호모 PPS 및 MWNT-g-PPS를 메탄올에 넣고 초음파 처리한 후 커버 글라스에 미량 떨어뜨려 60 °C에서 진공 건조하여 사용하였다.

HR-TEM 분석. c-MWNT 및 MWNT-g-PPS 시료를 메탄올에 넣고 초음파 처리한 후, 200 mesh carbon coated copper grid에 미량 떨어뜨리고 60 °C에서 진공 건조하였다. 이를 시

료로 하고 Jeol사의 HR-TEM(JEM-3010)을 사용하여 300 kV의 가속전압으로 이미지를 분석하였다.

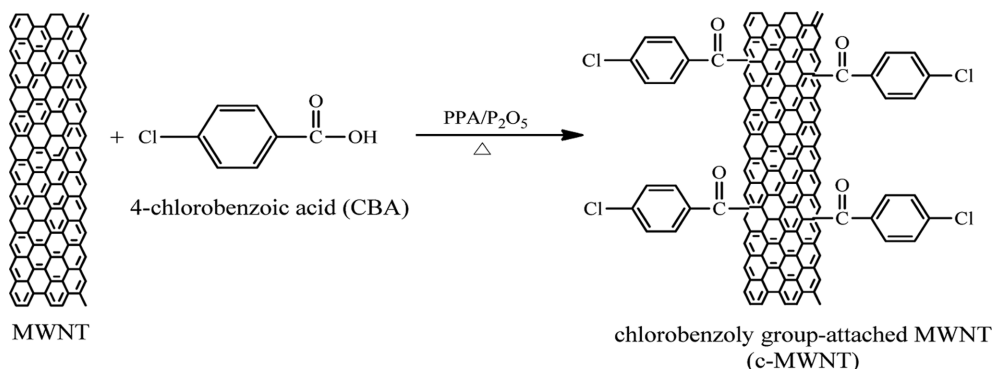
기타 분석. Jasco사의 FT/IR-6300 spectrophotometer를 사용하여 attenuated total Reflectance(ATR) 방법으로 스캔 수 800, 분해능 2 cm⁻¹로 하여 FTIR 스펙트럼을 얻었으며, LabRam HR(Jobin-Yvon Co., France)를 사용하여 514.532 nm의 Ar-ion 레이저로 측정하여 라만 스펙트럼을 얻었다. Perkin-Elmer사의 Diamond DSC를 사용하여 질소기류 하에서 20 °C/min의 승온 및 강온속도로 DSC 곡선을, TG/DTA (Seiko사, TG/DTA 6200)를 사용하여 질소기류 하에서 20 °C/min의 승온속도로 TGA 곡선을 얻었다.

결과 및 토론

c-MWNT 제조 및 특성 분석. 일반적으로 MWNT를 개질시키기 위해서는 먼저 황산/질산 혼합액과 같은 산으로 처리하여 MWNT 표면에 카복실기를 생성시킨 뒤 이를 다른 반응성과 반응시키는 방법을 많이 사용한다. 이러한 산처리 방법은 쉽게 카복실기를 생성시키지만 MWNT에 많은 상해를 준다. 황산/질산 처리 방법과 달리 약산인 PPA 매질을 사용하면서 Friedel-Crafts 직접 아실화 반응을¹⁷ 이용하면 카복실기를 갖는 화합물을 MWNT 표면에 소량 존재하는 불순물들과 직접 반응시킬 수 있다. 이 방법은 약산인 PPA 매질을 사용하여 MWNT의 표면 손상을 최소화하면서 MWNT 표면에 반응기를 한번에 도입시킬 수 있는 장점이 있다.

Scheme 1은 Friedel-Crafts 직접 아실화 반응을 이용하여 MWNT에 CBA를 반응시켜 CB기가 도입된 MWNT(c-MWNT)를 합성하는 반응을 나타낸 것이다. 이 방법은 Baek 등이¹⁸ 처음 제시한 것으로, 본 연구에서는 기본적으로 이들의 방법을 이용하였다. Scheme 1과 같은 반응에 의해 c-MWNT가 합성되면 여기에 염소기가 존재하게 된다. 본 연구에서는 이 염소기를 정량하여 c-MWNT에 CB기가 어느 정도 도입되었는지 확인하고자 하였는데, 이같이 MWNT에 도입된 Cl기를 직접 정량 분석한 것은 본 연구가 처음이라고 생각된다.

먼저 매질로 사용한 PPA-P₂O₅의 양이 MWNT와 CBA의 반응에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 위하여 MWNT의 CBA와 양을 1:1.75(무게비)로 고정시킨 상태에서, 반응 매질로 사용한 PPA의 양을 MWNT 무게의 80~320배로 변화시키면서 130 °C에서 72시간 반응시켜 c-MWNT를 얻고, 이 c-MWNT에 도입된 염소함량 측정 및 클로로벤조일(CB)기 함량을 계산하여 PPA 양에 대해서 나타낸 것이 Figure 1이다. 이를 보면 반응 매질로 사용한 PPA의 양이 증가할수록 c-MWNT에 도입된 염소원자 함량이 계속 증가하다가 PPA의 양이 MWNT 무게의 240배 이상이 되면 거의 일정한 값에 도달하였다. 이러한 결과로부터, 먼저 MWNT에 CBA가 효



Scheme 1. Reaction scheme for the preparation of chlorobenzoyl group-attached MWNT (c-MWNT) via a direct Friedel-Crafts acylation of MWNT with 4-chlorobenzoic acid.

과적으로 반응하여 염소기가 도입된다는 것과 그 도입되는 양이 PPA 양에 따라 달라지며 매질의 양이 어느 정도 이상 이 되면 반응량이 일정해 진다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 반응계의 매질은 직접 반응에 참여하는 것이 아니지만 Friedel-Crafts 직접 아실화 반응에서는 이들이 촉매점 매개체로 작용하기 때문에 어느 정도 이상 충분한 양이 필요한 것으로 판단된다.

한편, Scheme 1에서와 같이 MWNT에 CB기가 도입되었다면 하나의 Cl기가 존재할 때 하나의 CB기가 존재한다고 할 수 있다. 이를 역으로 계산하면 염소원자 함량으로부터 c-MWNT에 있는 CB기의 무게를 환산할 수 있는데, 이같이 구한 결과를 Figure 1의 염소함량과 함께 나타내었다. 이를 보면 PPA 함량이 증가함에 따라 CB기의 무게비가 점차 증가하여, PPA를 MWNT의 240배 이상 사용하면 c-MWNT 전체 무게의 약 20.86%를 CB기가 차지하였다. 즉, 매우 많은 양의 CB기가 c-MWNT에 도입되어 있으며, 이들 CB기를 사용하여 충분히 다른 약제와 반응시킬 수 있음도 알았다.

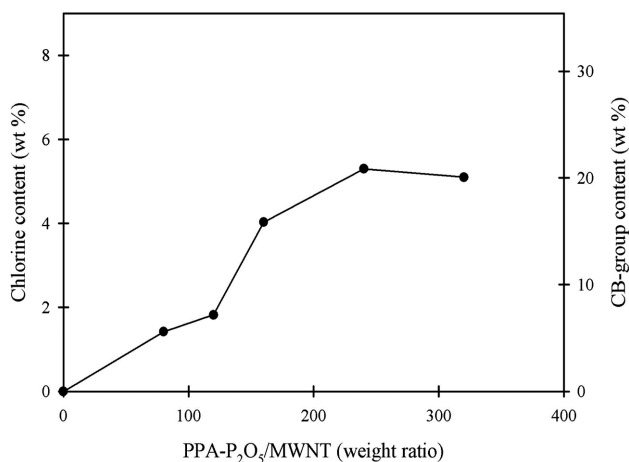


Figure 1. Chlorine content and CB-group content of c-MWNT reacted at 130 °C for 72 hours as a function of PPA-P₂O₅/MWNT ratio (weight ratio of CBA : MWNT = 1 : 1.75).

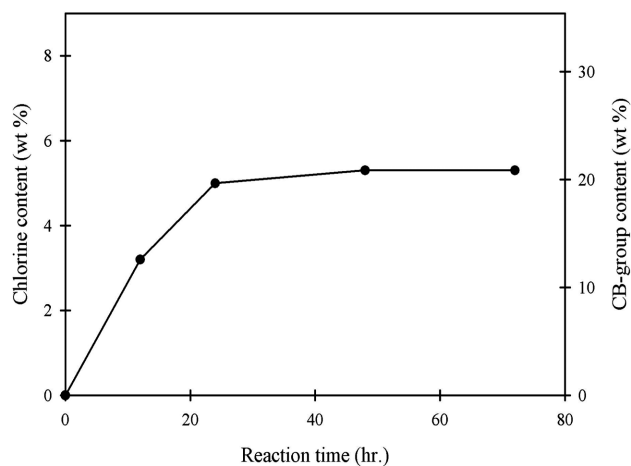


Figure 2. Chlorine content and CB-group content of c-MWNT as a function of reaction time at 130 °C (weight ratio of CBA : MWNT = 1 : 1.25, weight ratio of PPA-P₂O₅ : MWNT = 1 : 240).

Figure 2는 MWNT와 CBA 무게 비를 1:1.25로, PPA를 MWNT에 대하여 240배로 고정시킨 후, 130 °C에서의 반응 시간에 따라 c-MWNT 도입된 염소원자 함량 및 CB기 함량이 어떻게 변하는가를 나타낸 것이다. 시간이 증가할수록 c-MWNT의 염소원자 함량이 증가하다가 반응시간이 24시간 이후에서는 거의 일정한 염소원자 함량을 나타내었고, CB기 함량을 계산한 결과 염소원자 함량과 비슷한 경향을 나타내었다. 이러한 Figure 2의 결과에서 MWNT에 CBA를 반응시키는 경우 24시간 이상으로 하면 CB기가 충분히 도입됨을 알았다.

Figure 3은 반응 매질인 PPA를 MWNT의 240배로 고정하고 130 °C에서의 반응시간을 48시간으로 하면서, 반응 물질인 CBA의 양을 증가시켰을 때 c-MWNT에 도입된 염소원자의 함량을 측정하고 이를 CB기 함량으로 변환시킨 것이다. 반응물인 CBA의 양이 MWNT 무게의 1.25배 정도까지는 염소원자 함량이 거의 직선적으로 크게 증가하다가 그보다 많은 CBA를 사용하더라도 도입된 CB기는 거의 일정하게 되

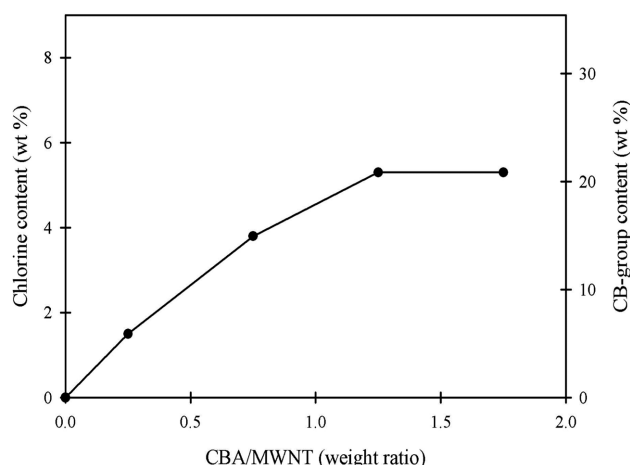


Figure 3. Chlorine content and CB-group content of c-MWNT reacted at 130 °C for 48 hours as a function of CBA/MWNT ratio (weight ratio of PPA-P₂O₅ : MWNT = 1 : 240).

었다. 즉, CBA 양이 많아지더라도 도입되는 CB기가 계속 증가하지는 않았다.

이상의 Figure 1~3 결과를 종합하면, MWNT에 CBA를 반응시켜 c-MWNT를 합성할 때 반응 물질인 CBA와 반응 매개체인 PPA의 양, 반응시간에 따라 도입되는 CB기의 양이 변하지만, 어느 정도 이상이 되면 모두 일정한 값에 도달하고 전체적으로 c-MWNT에는 최대 20.86%의 CB기가 도입되었음을 알았다. 반응 조건에 따라 c-MWNT에 도입되는 염소원자(즉, CB기) 함량이 달라지는데, 얻어진 여러 가지 c-MWNT 중에서 염소원자 함량이 각각 1.5, 3.8, 5.3%인 3가지 시료를 선택하여 이후의 실험을 진행하였다.

Scheme 1에서 보는 바와 같이 CB기가 MWNT에 도입되면 산소 원자도 함께 도입된다. 이를 확인하기 위해 원소분석법으로 c-MWNT의 산소원자 함량을 구한 뒤 염소원자에 대해 플롯한 그림을 Figure 4에 나타내었다. 이론적으로 볼 때 c-MWNT에 Cl기가 한 개 존재하면 산소원자도 1개 존재한다. 따라서 염소원자와 산소원자 함량은 직선 관계가 성립되어야 하지만, Figure 4에서는 염소원자 함량이 증가할 때 산소원자 함량이 직선적으로 증가하지 못하고 그 증가 경향이 완만하여, CB기가 도입될 때 일부 부반응이 함께 일어났다고 판단하였다. 그러나 전체적으로 볼 때 산소원자 함량도 크게 증가하고 있어 CB기가 c-MWNT에 제대로 도입되었음을 알 수 있다. 한편, pristine MWNT의 경우 0.3% 정도의 산소 함량을 나타내 미처리 MWNT가 산소와 같은 불순물을 포함한 불완전 상태라는 것을 알았다.

Figure 5는 공기 기류 하에서 측정한 pristine MWNT 및 염소원자 함량이 다른 c-MWNT의 TGA 곡선을 나타낸 것이다. 미처리 MWNT는 약 647 °C 부근에서 열분해 개시온도를 나타내었는데, c-MWNT는 이에 비해 열분해 개시온도가

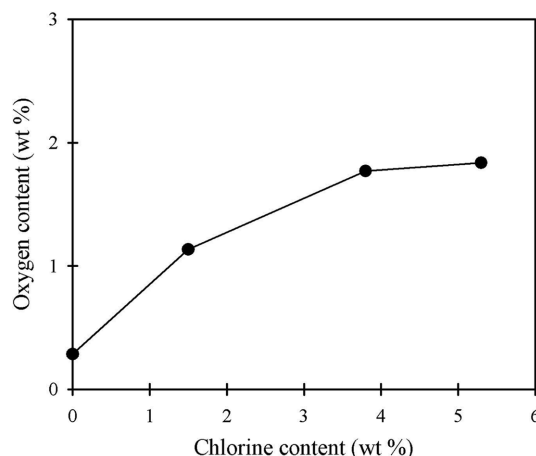


Figure 4. Oxygen content obtained by EA vs. chlorine content of c-MWNT.

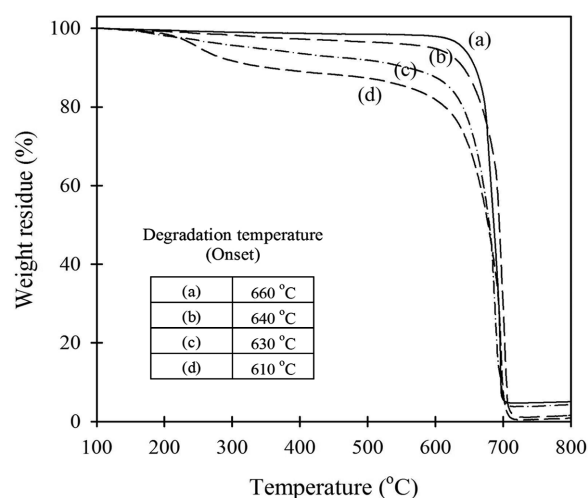


Figure 5. TGA curves of (a) pristine MWNT and (b-d) c-MWNT with various chlorine contents (%): (b) 1.5; (c) 3.8; (d) 5.3.

낮아져 MWNT에 유기물이 결합되어 있음을 알 수 있다. 또한 c-MWNT의 염소원자 함량이 증가할수록 더 낮은 온도에서 분해가 시작되고, 염소원자 함량이 5.3%인 경우에는 200~250 °C에서 보다 확실한 분해가 나타났다.

앞에서 설명하였듯이, 본 연구에서 MWNT 개질의 매질로 사용한 PPA는 약산으로 기존의 산처리 방법보다 비교적 MWNT의 표면 손상이 적다.¹⁹ CNT의 손상 정도를 알아보기 위해 Raman 스펙트럼이 많이 사용되는데, 본 연구도 이를 위하여 Cl 함량에 다른 여러가지 c-MWNT의 라만 스펙트럼을 측정하여 Figure 6(A)에 나타내었다. 일반적으로 CNT의 라만 스펙트럼에서 D 밴드는 CNT의 표면 결합 요소를 나타내는 영역으로 보통 1330~1360 cm⁻¹에서 피크가 나타나고, 1580 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 G 밴드는 흑연 평면에서 나타나는 신축 모드와 일치하는 탄소 원자의 tangential shear를

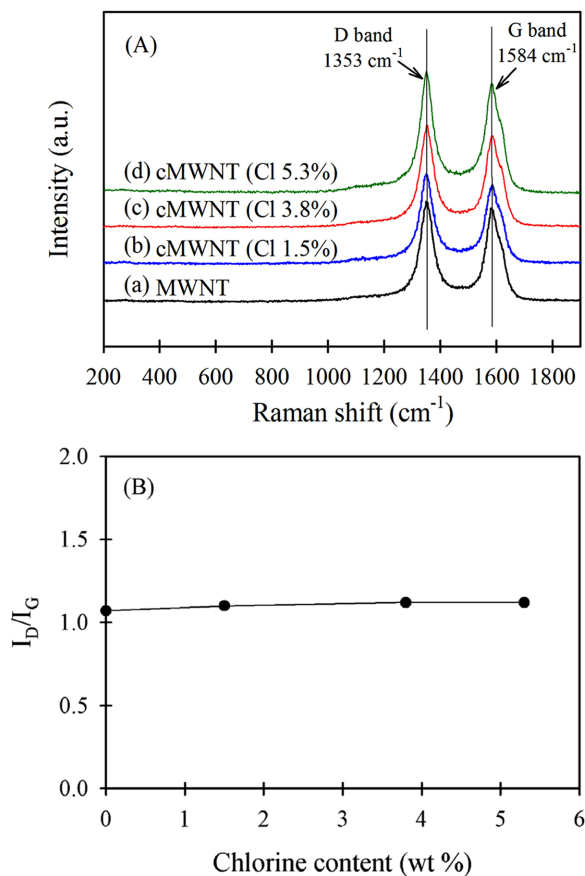


Figure 6. (A) Raman spectra of (a) pristine MWNT and (b-d) c-MWNT with various chlorine contents; (B) Change in average values of I_D/I_G according to chlorine content of c-MWNT.

나타내는데, G 밴드와 D 밴드의 크기 비(I_D/I_G)를 이용하여 CNT 표면의 손상 정도를 판단한다.^{20,21} Figure 6(A)에서 미처리 MWNT 및 염소원자 함량이 다른 c-MWNT 시료들에서 D 밴드와 G 밴드가 각각 1353 cm⁻¹ 및 1584 cm⁻¹에서 잘 나타나고 있다. 이들 스펙트럼에서 각 시료들의 I_D/I_G 값을 구하여 Figure 6(B)에 나타내었다. 미처리 MWNT의 경우 이 비의 값이 1.07이었고, 염소 함량이 1.5%인 c-MWNT는 그 값이 1.1, 염소 함량 3.8%인 c-MWNT는 1.12, 염소 함량 5.3%인 c-MWNT는 1.12이었다. 즉, 미처리 MWNT에 비해 염소 함량이 큰 c-MWNT(즉, CB기가 더 많이 도입된 c-MWNT)는 I_D/I_G 값이 아주 조금씩 증가하고 있어 MWNT가 CBA와 반응하여 조금씩 상해를 받았다는 것을 알았다. 그러나 전체적으로 볼 때 미처리 MWNT와 염소 함량이 다른 c-MWNT의 I_D/I_G 값들이 1.07~1.12로 매우 비슷하게 나타나고 있으며, 그림에서 보는 바와 같이 D 밴드와 G 밴드의 위치가 전혀 변하지 않고 있어 MWNT 구조 변화가 없음을 알았다. 즉, 본 연구에서 사용한 Friedel-Crafts 직접 아실화는 기존의 강산 처리 방법에 비해 MWNT 표면에 큰 손상을 주

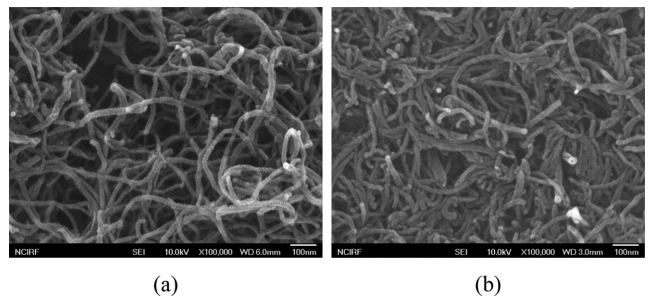


Figure 7. FE-SEM images ($\times 100000$) of the surface of (a) pristine MWNT; (b) c-MWNT (CI 5.3%) (scale bar=100 nm).

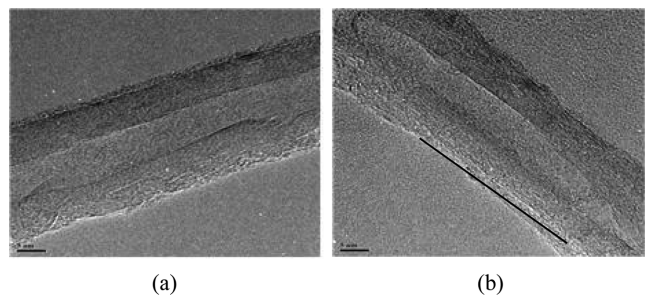


Figure 8. HR-TEM images ($\times 400000$) of the surface of (a) pristine MWNT; (b) c-MWNT (CI 5.3%) (scale bar=5 nm).

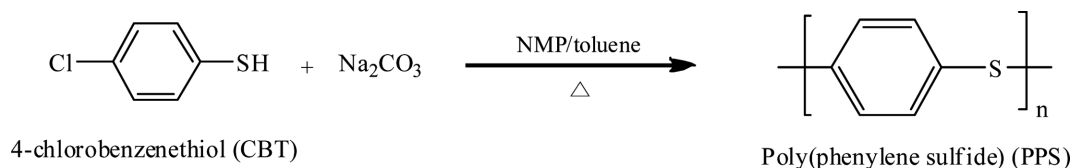
지 않았다는 것을 확인하였다.

Figure 7은 미처리 MWNT와 CI 함량이 5.3%인 c-MWNT를 FE-SEM으로 측정된 사진이다. 미처리 MWNT의 직경은 약 20 nm 이었는데, CI 함량이 5.3%로 가장 많은 CB기가 도입된 c-MWNT의 경우 지름이 약간 증가한 것 이외에는 외관상 손상이 거의 없었다. Figure 8은 Figure 7에서 사용한 것과 동일한 시료들의 HR-TEM 사진이다. c-MWNT(5.3% CI)의 경우 중앙에 MWNT가 있고 그 외곽에 유기화합물인 CB기가 붙은 것을 볼 수 있다. 이 TEM 사진에서 역시 c-MWNT의 표면이 거의 손상되지 않았음을 다시 확인하였다.

한편, c-MWNT를 제조하는 과정에서, MWNT에 CBA를 반응시키면 MWNT가 분산된 용액의 색깔이 검정색에서 반응이 진행됨에 따라 점차 초록색으로 변화하였는데, 이러한 현상 역시 MWNT에 CBA가 반응하였다는 또 다른 간접 증거라고 할 수 있다.

호모 PPS 및 MWNT-g-PPS의 제조와 특성 분석. Scheme 2는 CBT를 자기축합시켜 호모 PPS를 중합하는 반응을 나타내고 있는데 이 경우 기존의 Phillips 공법과 달리 고분자량의 PPS는 얻기 힘들고 저분자량의 PPS를 얻는다.²² 이러한 CBT의 축합중합시 앞에서 제조한 c-MWNT를 추가하면 c-MWNT의 CB기와 CBT의 티올기가 반응하여 MWNT-g-PPS가 얻어진다. 즉, CBT로부터 자체 중합되는 호모 PPS와 함께 MWNT-g-PPS를 얻었다.

본 연구에서 CI 함량이 5.3%인 c-MWNT를 사용하여 6시



Scheme 2. Polymerization of homo PPS by a self-condensation of 4-chlorobenzenethiol.

간 동안 CBT를 반응시킨 후 1-클로로나프탈렌으로 반응계에 생성된 호모 PPS를 제거하여 MWNT-g-PPS를 얻었다. 이 MWNT-g-PPS의 황 함량을 측정한 결과 27.5%이었다. 이렇게 시료에 황 원자가 존재하는 것으로부터 CBT의 SH와 c-MWNT의 Cl이 효과적으로 반응하는 것을 알았다.

PPS 반복단위 무게는 108 g/mol이기 때문에 황원자 1 mol이 결합되면 PPS 단위로는 108 g이 증가한다. 따라서 시료의 황원자 함량이 27%인 경우, 시료 1 g에 결합되어 있는 PPS의 총 무게는 $0.27 \text{ g} \times 108/32 = 0.911 \text{ g}$ 이다. 즉, MWNT-g-PPS 전체 시료 무게의 91%가 PPS로 이루어졌다는 의미이다. 따라서 그래프트되기 전 원래의 c-MWNT의 무게는 9%이며 여기에 91%의 PPS가 그래프트되었으므로, 최소 10개 이상의 많은 단위의 PPS가 그래프트되었다. 참고로 호모 PPS에서 황원자의 함량은 29.63%(32/108)이다.

Figure 9는 CBT, CBT로부터 중합하여 얻은 호모 PPS, 황 함량이 27.5%인 MWNT-g-PPS의 FTIR ATR 스펙트럼이다. 단량체인 CBT 스펙트럼에서는 SH기 신축진동 밴드가 2572 cm^{-1} 에서 나타나지만 호모 PPS와 MWNT-g-PPS에서는 이 밴드가 사라졌으며, 690 cm^{-1} 에서 티오에스터(-C-S-C-)기에 해당하는 밴드가 나타났다.²³ 이를 통해 호모 PPS 및 MWNT-g-PPS 복합체가 제대로 반응하여 중합체가 되었다.

Figure 10은 염소 함량이 5.3%인 c-MWNT, CBT로부터 합

성한 호모 PPS 및 MWNT-g-PPS(황함량 27.5%)를 TGA로 분석한 결과이다. 먼저 c-MWNT의 경우 200°C 에서 1단계 분해가 시작되는데 이는 MWNT에 결합된 유기물질인 CB기의 분해에 기인한다. 이어서 600°C 부근에서 MWNT가 분해되기 시작하였다. 이에 비해 호모 PPS는 350°C 부근에서 1단계 분해가 일어나기 시작하여 높은 열안정성을 가지며, 550°C 부근에서 2단계 분해가 일어난다. 한편, MWNT-g-PPS는 호모 PPS와 비슷한 온도인 350°C 에서부터 분해가 일어나기 시작하였고 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 부근에서 2단계 분해가 일어났다. 전체적으로 MWNT-g-PPS는 호모 PPS와 비슷한 분해거동을 나타내고 있어 시료의 대부분이 PPS로 구성되어 있다.

PPS 수지는 열가소성 결정성 고분자로, 용융되기 전에 분해되는 아라미드나 폴리이미드와 같은 다른 고성능 고분자와 달리 분해되기 전에 용융된다. 일반적으로 시판되는 상업용 PPS는 유리전이온도(T_g)가 90°C 이고 용융온도(T_m)가 280°C 로 보고되고 있다.²⁴ 본 연구에서 중합한 호모 PPS와 MWNT-g-PPS 시료의 열적 특성을 고찰하기 위하여 DSC 분석을 하였다. 고분자들의 열분석 시에는 시료들이 그동안 받은 열이력들이 크게 영향을 미친다. 따라서 이러한 열이력을 제거하기 위하여 DSC 상에서 모든 시료를 300°C 까지 승온하고 5분간 유지시킨 후 $-50^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 상온까지 강온시키고, 이를 다시 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시키면서 DSC 곡선들을

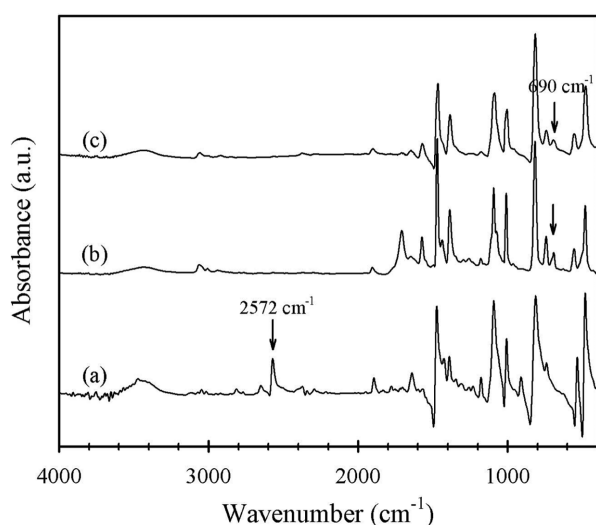


Figure 9. FTIR ATR spectra of (a) CBT; (b) homo PPS; (c) MWNT-g-PPS with S content of 27.5%.

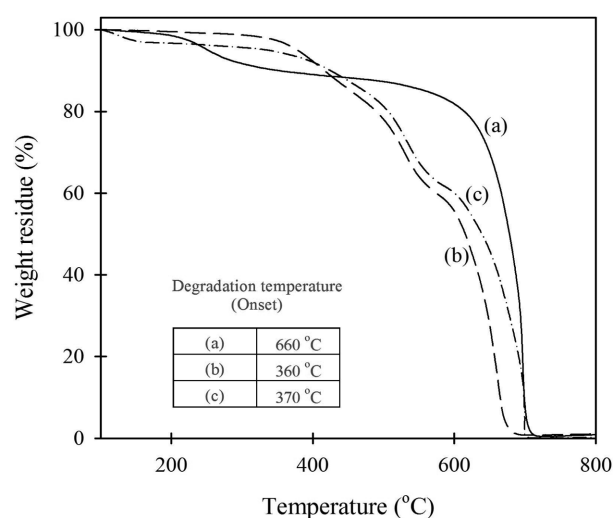


Figure 10. TGA curves of (a) c-MWNT (Cl 5.3%); (b) homo PPS; (c) MWNT-g-PPS (S 27.5%).

얻었다.

Figure 11(A)은 호모 PPS와 MWNT-g-PPS 시료의 DSC 승온곡선이다. 호모 PPS는 49.5 °C에서 T_g 가 나타나고, 이어서 76.2 °C에서 냉결정화온도(T_{cc})가, 256 °C에서 T_m 이 나타났다. 본 연구에서 자기축합 중합방법을 이용하여 중합한 PPS의 분자량은 매우 작기 때문에, 일반 상업용 PPS에서 나타나는 T_g 와 T_m 보다 각각 약 30~40 °C 낮게 나타났다. 호모 PPS의 분자량이 작기는 하지만 DSC 곡선에서 확실한 T_g , T_c , 및 T_m 을 보여줌으로써 이들이 결정을 형성할 수 있을 만큼 충분한 분자량을 갖는다는 것을 알았다.

MWNT-g-PPS의 경우 T_{cc} 가 89.2 °C로, 호모 PPS보다 약 7 °C 증가하였다. MWNT에 그래프트된 PPS의 경우 분자사슬의 움직임이 MWNT에 의해 제한을 받기 때문에 호모 PPS보다 높은 온도에서 결정을 형성하였다. 이때 결정화에 필요한 에너지가 높아지게 되어 호모 PPS보다 상대적으로 불안정한 결정을 형성한다.

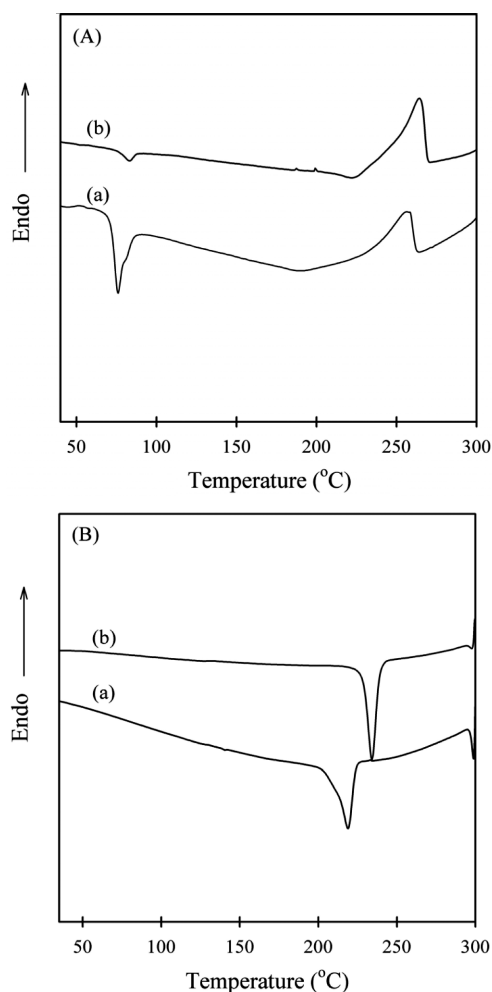


Figure 11. DSC (A) heating; (B) cooling thermograms of (a) homo PPS and (b) MWNT-g-PPS (S 27.5%).

한편, 문헌에 나타난 PPS 100% 결정의 용해열은 80.4 J/g이다.²⁵ 이로부터 구한 호모 PPS의 결정화도는 45.7% 이었다. MWNT-g-PPS의 경우 결정을 형성하는 PPS 뿐만 아니라 MWNT도 함께 존재하고 있기 때문에 DSC 측정시 사용한 시료량 중에서 정확한 PPS 양을 구하기 힘들다. 다만 본 실험에 사용한 MWNT-g-PPS의 황함량이 27.5%이므로, 앞에서 설명한 바와 같이 이 시료의 91%를 PPS 단위라고 볼 수 있다. 이를 고려하여 구한 PPS의 결정화도는 74.2%로 매우 높게 나타났다. Figure 11(A-b)를 보면 PPS가 용융되기 직전에 결정화가 일어나고 있어 정확한 용융열을 구하기는 힘들다. 그러나 전체적으로 MWNT에 그래프트된 PPS의 결정화도가 호모 PPS보다는 훨씬 큰 것으로 판단하였다. 이는 MWNT 표면에 그래프트된 PPS가 MWNT에 의해 이미 어느 정도 규칙성이 있는 상태로 존재하고 있고 이에 따라 결정을 형성하기 쉬웠기 때문으로 판단되지만, 이에 대해서는 좀더 자세한 추후 연구가 필요하다.

Figure 11(B)는 호모 PPS와 MWNT-g-PPS(황함량 27.5%) 시료를 300 °C에서 5분간 용융시킨 후 20 °C/min으로 냉각하면서 측정한 DSC 결과이다. 호모 PPS의 용융결정화온도(T_{mc})는 219.0 °C에서 나타난 반면, MWNT-g-PPS 내의 PPS는 234.3 °C로 호모 PPS보다 14 °C 이상 높은 온도에서 나타났다. 이는 위에서 설명한 바와 같이 PPS가 그래프트되어 있는 MWNT가 어느 정도 규칙성을 부여하면서 핵제 작용을 하여 결정화가 빨리 일어나게 한 것으로 판단되며, Figure 11(A)에서 MWNT-g-PPS에 있는 PPS의 용융열이 호모 PPS보다 큰 이유를 설명해 준다.

Figure 12는 호모 PPS 및 MWNT-g-PPS 시료들을 FE-SEM으로 측정한 사진이다. 먼저 호모 PPS의 경우 파단면이 일반적인 고분자 형태를 나타내고 있다. (b)는 CBT와 반응시켜 얻은 직후의 MWNT-g-PPS의 사진으로 MWNT에 다량의 고분자가 부착되어 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 CBT를 c-MWNT와 함께 반응시키면 PPS 일부는 c-MWNT에 그래프트되고, 일부는 호모 PPS로 생성된다. 그래프트된 PPS와 호모 PPS를 분리시키기 위해 PPS의 용매인 1-클로로나프탈렌으로 반응물을 용해시켜 호모 PPS를 제거하였는데, Figure 12(c)는 상온에서, (d)는 200 °C에서 1-클로로나프탈렌으로 호모 PPS를 제거시킨 시료들의 사진이다. 상온에서 용해시킨 (c)의 경우 (b)보다는 고분자 물질이 많이 제거되었지만 아직 MWNT 사이사이에 상당한 고분자 물질들이 존재하는 것이 보인다. 그러나 200 °C에서 제거시킨 (d)를 보면 MWNT 표면에만 고분자 물질들이 존재할 뿐 MWNT 사이에는 아무런 고분자 물질들이 존재하지 않아 그래프트되지 않은 PPS가 깨끗하게 제거된 것을 알았다. 이후의 실험에서 사용한 MWNT-g-PPS는 200 °C에서 1-클로로나프탈렌으로 PPS를 용해시킨 (d) 사진의 시료들이다. 한편, 앞의 Figure 7의 SEM 사진에 나타난 그래프트 반응전 c-MWNT의 지름은 약 20 nm이었는데

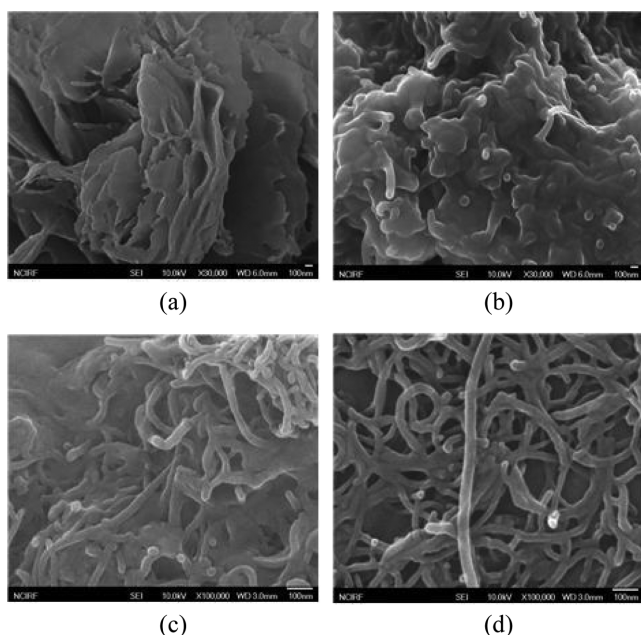


Figure 12. FE-SEM images ($\times 30000$) of the side surface of (a) homo PPS; (b) MWNT-g-PPS as-polymerized; (c) MWNT-g-PPS washed with 1-chloronaphthalene at room temperature; (d) washed at 200 °C (scale bar=100 nm).

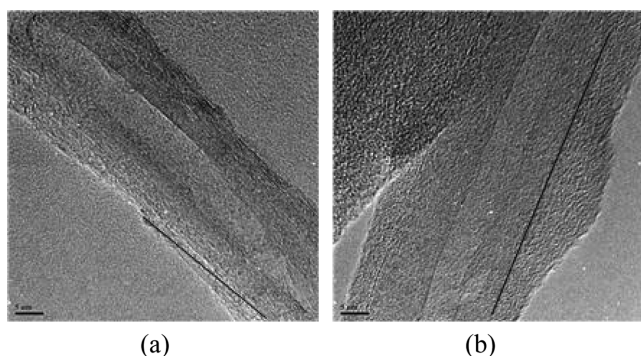


Figure 13. HR-TEM images ($\times 400000$) of c-MWNT (CI 5.3%); (b) MWNT-g-PPS (S 27.5%).

데, Figure 12(d)에서 PPS가 그래프트된 후에는 그 지름이 약 40 nm로 거의 2배 정도 증가하였다. 이로부터 c-MWNT 표면에 PPS가 제대로 그래프트된 것을 다시 확인하였다.

Figure 13은 CI 함량이 5.3%인 c-MWNT와 여기에 PPS를 그래프트시켜 황함량이 27.5%인 MWNT-g-PPS를 HR-TEM으로 분석한 이미지이다. Figure 8에서 설명한 것과 같이 MWNT에 CB기가 도입된 c-MWNT는 MWNT에 비해 표면에 유기물질이 존재한다. 이 c-MWNT에 PPS가 그래프트됨에 따라 또 다른 층, 즉 PPS가 생성되었다. 한편, HR-TEM 사진인 Figure 8과 Figure 13을 함께 비교 분석해보면, CB기가 도입된 c-MWNT 표면층에 PPS가 결합되었다. 즉, MWNT

에 어느 정도 이상 CB기가 도입되면 표면에 있는 CB기에 PPS가 반응하는 것으로 판단된다.

결론

PPS와 MWNT 사이의 계면접착력을 증가시키기 위해 Friedel-Crafts 직접 아실화 반응을 이용하여 MWNT 표면에 클로로벤조일기가 도입된 c-MWNT를 제조하였다. 이때 P_2O_5 /PPA의 양과 CBA 양이 증가할수록 MWNT 표면에 도입된 클로로벤조일기 함량이 증가하였으며, 최대 CI 원자 함량 5.3%로 CBA가 최대 20.86%까지 도입된 CBA를 얻었다. 이들 c-MWNT 시료들은 500 °C 이하의 온도에서 우수한 열안정성을 나타내었으며, PPA 매질에서 반응시킨 c-MWNT 표면은 거의 손상이 없었다.

CBT를 c-MWNT와 자기축합 중합반응시켜 황 함량이 27.5%인 MWNT-g-PPS를 제조하였다. MWNT-g-PPS 합성 중 생성되는 호모 PPS는 200 °C에서 1-클로로나프탈렌으로 용해시켜 제거할 수 있었다. MWNT-g-PPS에 있는 MWNT의 지름은 미처리 MWNT보다 크게 증가하였으며, 그래프트되어 있는 PPS는 호모 PPS에 비해 냉결정화 온도가 낮아지고 용융온도는 높아졌다.

참고문헌

1. K. Sasikumar, N. R. Manoj, T. Mukundan, and D. Khastgir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40752 (2014).
2. Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 357 (2010).
3. G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J. P. Dodelet, and E. Sacher, *Carbon*, **46**, 196 (2008).
4. G. Jun, C. W. Nah, M. K. Seo, J. H. Byun, K. H. Lee, and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, **36**, 612 (2012).
5. S. H. Choi, Y. J. Jeong, G. W. Lee, and D. H. Cho, *Fib. Polym.*, **10**, 513 (2009).
6. D. Ragupathy, J. J. Park, S. C. Lee, J. C. Kim, P. Gomathi, M. K. Kim, S. M. Lee, H. D. Ghim, A. Rajendran, S. H. Lee, and K. M. Jeon, *Macromol. Res.*, **19**, 764 (2011).
7. D. J. Chung, K. C. Kim, and S. H. Choi, *Polymer(Korea)*, **36**, 470 (2012).
8. J. C. Zhao, F. P. Du, X. P. Zhou, W. Cui, X. M. Wang, H. Zhu, X. L. Xie, and Y. W. Mai, *Composites Part B*, **42**, 2111 (2011).
9. R. B. Seymour and G. S. Kirshenbaum, *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, Elsevier Sci. Publ. Co., New York, USA, 1986.
10. A. Noll, K. Friedrich, T. Burkhart, and U. Breuer, *Polym. Compos.*, **34**, 1405 (2013).
11. H. T. Oyama, M. Matsushita, and M. Furuta, *Polym. J.*, **43**, 991 (2011).
12. J. X. Wan, Y. F. Qin, S. B. Li, and X. H. Wang, *Adv. Mater. Res.*, **332**, 1045 (2011).

13. A. P. Gies, J. F. Geibel, and D. M. Hercules, *Macromolecules*, **43**, 943 (2010).
14. Y. Ding and A. S. Hay, *Macromolecules*, **30**, 5612 (1997).
15. I. Y. Jeon, H. J. Lee, Y. S. Choi, L. S. Tan, and J. B. Baek, *Macromolecules*, **41**, 7423 (2008).
16. G. J. Shugar and J. T. Ballinger, *Chemical Technicians's Ready Reference Handbook*, McGraw-Hill Inc., 1990.
17. D. H. Lim, C. B. Lyons, L. S. Tan, and J. B. Baek, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12188 (2008).
18. J. B. Baek, C. B. Lyons, and L. S. Tan, *Macromolecules*, **37**, 8278 (2004).
19. H. J. Lee, S. W. Han, Y. D. Kwon, L. S. Tan, and J. B. Baek, *Carbon*, **46**, 1850 (2008).
20. Y. S. Shim, B. G. Min, and S. J. Park, *Macromol. Res.*, **20**, 540 (2012).
21. G. Freihofner, F. Liang, B. Mohan, J. Gou, and S. Raghavan, *Int. J. Smart Nano Mater.*, **3**, 309 (2012).
22. Y. S. Park, G. H. Kim, S. C. Lee, S. G. Han, and Y. H. Cha, *Polymer(Korea)*, **16**, 687 (1992).
23. V. Parthasarathy, B. Sundaresan, V. Dhanalakshmi, and R. Anbarasan, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 474 (2009).
24. J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, 2009.
25. J. S. Ling, G. X. Yu, and Z. Z. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 224 (2013).