

실란화 반응으로 표면 개질된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 Methyl Methacrylate의 유화중합을 통한 MWCNTs/Poly(methyl methacrylate) 복합 입자 제조 및 그 형태학적 특성

권재범 · 박성환 · 김성훈 · 조지은* · 한창우* · 하기룡†

계명대학교 공과대학 화학공학과, *케이디켄 기술연구소

(2014년 9월 15일 접수, 2014년 10월 13일 수정, 2014년 10월 14일 채택)

Preparation of MWCNTs/Poly(methyl methacrylate) Composite Particles *via* the Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate Using MWCNTs Modified by Silanization Reaction and Their Morphological Characteristics

Jaebeom Kwon, Seonghwan Park, Sunghoon Kim, Jieun Jo*, Changwoo Han*, and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

*KDChem, Daegu 704-801, Korea

(Received September 15, 2014; Revised October 13, 2014; Accepted October 14, 2014)

초록: 본 연구에서는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)를 질산과 황산의 혼산으로 산화시켜 표면에 카르복시기를 도입 후, SOCl_2 와 1,4-butanediol을 사용하여 MWCNT-OH를 제조하였다. 제조된 MWCNT-OH는 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)와 실란화 반응으로 methacrylate기가 도입된 MWCNT-MPTMS를 제조하였다. MWCNT-MPTMS와 methyl methacrylate(MMA)를 사용하여 유화중합법으로 MWCNT-MPTMS/PMMA 복합 입자를 제조하였다. 음이온 계면 활성제인 sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS)를 사용하여 유화중합한 MWCNT-MPTMS/PMMA는 균일한 입도, 좁은 입도분포 및 계면에서의 화학결합으로 인하여 T_g 가 순수 MWCNT를 사용하여 중합한 시료보다 3.4°C 높아짐을 확인하였다.

Abstract: In this study, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were oxidized with a mixture of nitric acid and sulfuric acid. After oxidation, oxidized MWCNTs were treated with thionyl chloride (SOCl_2) and 1,4-butanediol (BD) in sequence at room temperature to introduce hydroxyl groups on the surface of MWCNTs. The prepared MWCNT-OH was silanized with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) to make MWCNT-MPTMS. The MWCNT-MPTMS was used as fillers in emulsion polymerization to make MWCNT-MPTMS/PMMA composite particles with 3 kinds of emulsifiers, hexadecyltrimethylammoniumbromide (CTAB) as a cationic, sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) as an anionic and polyethylene glycol tert-octylphenyl ether (Triton X-114) as a nonionic emulsifier. Morphologies of composite emulsions were confirmed by a particle size analyzer (PSA) and a scanning electron microscope (SEM). Morphologies of emulsion polymerized MWCNT-MPTMS/PMMA with SDBS showed more uniform particle size distribution compared to those of other two emulsifiers used emulsions. MWCNT-MPTMS/PMMA showed 3.4°C higher T_g compared to pristine MWCNT/PMMA due to covalent bond formation at interface of MWCNT-MPTMS and PMMA.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, oxidation, hydroxyl group, silane coupling agent, emulsion polymerization.

서론

탄소나노튜브(CNT)는 일본 NEC사 Iijima 박사에 의하여 발견된 이래 국내·외적으로 활발히 연구가 진행되어 왔다.^{1,2} CNT는 기존의 재료에서 찾아볼 수 없던 뛰어난 물성을 가지

고 있으며, 그 중 강도는 철강보다 100배 뛰어나고, 전기전도성은 구리보다 1000배 뛰어나며, 열전도성은 다이아몬드와 비슷한 것으로 알려져 있다. 또한 CNT는 높은 종횡비(aspect ratio)의 형태학적인 특성 때문에, 어떤 재료 보다 높은 비표면적을 가지고 있다. 이러한 특성을 이용하여 전기, 전자, 반도체 및 우주 산업에 널리 적용하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다.³⁻⁶

최근 CNT의 우수한 물성을 이용하여 고분자 복합입자의

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

충전제(filler)로 사용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 고분자 매트릭스(matrix) 안에서 충전제인 CNT의 균일한 분산이 복합입자 제조에 매우 중요하지만, 다중벽 CNT(MWCNT) 분자들 사이의 강한 반데르발스 힘(Van der Waals force) 때문에 CNT의 균일한 분산이 어렵다. 또한 분산된 CNT가 고분자 매트릭스 내에서 쉽게 응집되기 때문에 CNT를 복합입자 내에서 안정적이면서 균일하게 분산시키는 기술 개발이 필요하다. CNT의 균일한 분산을 위하여 기계적 교반, 초음파 처리 및 유화제를 이용하는 다양한 연구들이 진행되고 있다.⁷⁻¹⁰

균일하게 분산된 CNT를 이용한 고분자 복합입자의 제조 방법은 용융혼합(melt mixing), 직접중합(*in-situ* polymerization) 및 용액혼합(solution mixing)법 등이 소개되었다. 직접중합법 중 유화중합법은 volatile organic compound(VOC)에 의한 환경적 피해가 적고, 용이한 중합열 제거 및 균일한 온도 유지가 가능하다는 장점이 있다. 또한 에멀전의 점도가 낮기 때문에 중합물의 농도를 높게 함으로써 중합반응의 조작이 쉬우며, 단위생산 능력당 설비와 가공비가 비교적 싸게 든다는 장점 때문에 복합소재 제조에 매우 유용하다.^{1,7}

고분자 복합입자를 유화중합할 때 충전제로 사용하는 MWCNT 표면과 고분자 매트릭스로 중합되는 단량체 사이의 계면에서 화학결합이 생성되어야 복합입자에 부하가 걸릴 때 충전제인 MWCNT에 부하가 잘 전달될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 MWCNT 표면에 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 효과적으로 도입하기 위한 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 황산과 질산의 혼산을 사용하여 산화 반응

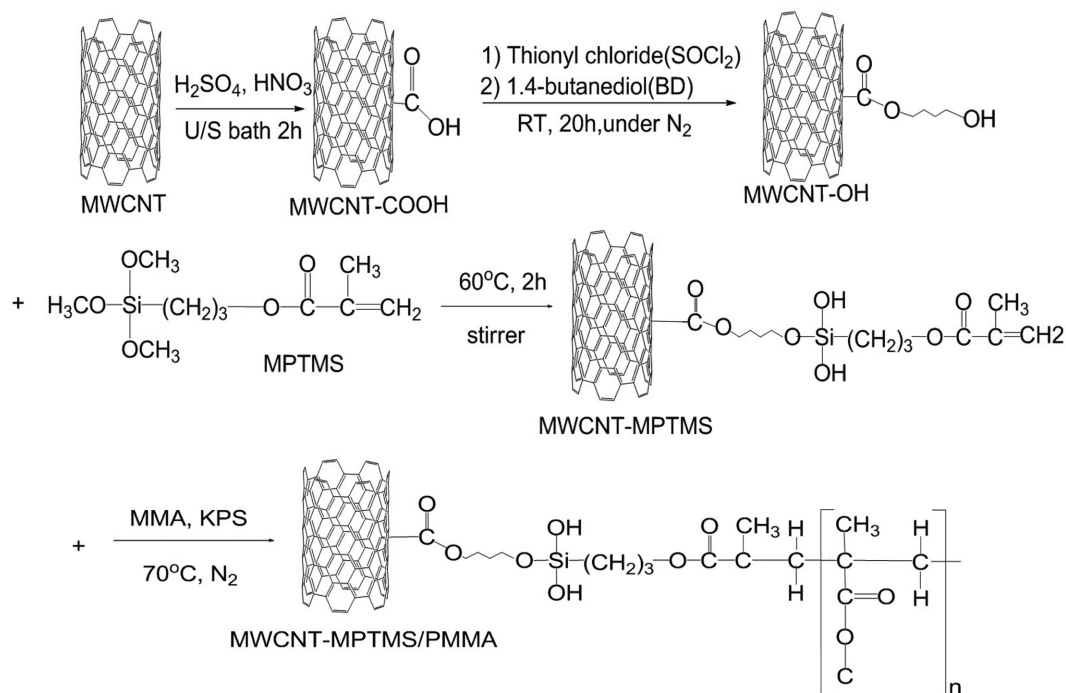
Table 1. HLB Values and Molecular Weights of Emulsifiers

	X-114 (nonionic)	CTAB (cationic)	SDBS (anionic)
HLB value	12.4	10.0	11.7
Molecular weight (g/mol)	537.0	364.5	348.5

으로 MWCNT 표면에 카르복시(carboxyl)기를 먼저 도입하였다. MWCNT 표면에 도입된 카르복시기를 염화티오닐과 부탄 다이올과 순차적으로 반응시켜 -OH 작용기를 도입하고, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)와 실란화 반응으로 methacrylate기가 도입된 MWCNT-MPTMS를 제조하여 유화중합법에 의한 복합입자 제조의 충전제로 사용하였다.

유화중합에서는 사용하는 유화제의 친수성기 부분이 미셀(micelle) 형성과 복합입자 제조에 영향을 주기 때문에, 본 연구에서는 친수성/친유성 비율(hydrophilic lipophilic balance, HLB)값이 유사한 유화제 중, 양이온, 음이온 및 비이온성 유화제 각각 1개씩을 선정하여 유화중합을 실시하였다. Table 1에 복합입자를 유화중합할 때 사용한 3가지 유화제의 HLB 값 및 분자량을 각각 나타내었다.⁹⁻¹¹

과황산칼륨(potassium persulfate, KPS)을 개시제로 사용하여 MWCNT-MPTMS를 자유라디칼 중합반응에 의하여 MMA와 유화중합하여, MWCNT-MPTMS/PMMA를 합성하였다. Scheme 1에 MWCNT의 표면 개질 반응 순서 및 유화중합



Scheme 1. Schematic diagram of MWCNT-MPTMS/PMMA preparation through emulsion polymerization.

로 MWCNT-MPTMS /PMMA의 합성 과정을 나타내었다.

Triton X-114, CTAB 및 SDBS 유화제를 사용하여 중합된 MWCNT-MPTMS/PMMA의 형태학적 분석을 수행하였으며, 그 결과, 음이온성 유화제인 SDBS를 사용하여 유화중합한 복합입자의 입도가 작으면서 입도분포가 좁은 범위에서 균일하게 나타나서 복합입자 제조에 적합한 것을 확인하였다.¹¹

실 험

실험재료 및 기기. 본 연구에서 사용한 MWCNT는 촉매 화학 기상 증착법(catalyst chemical vapor deposition, CCVD)으로 합성된 Nanocyl(NC7000, BELGIUM, $\geq 90\%$)를 사용하였다. Nitric acid(Duksan, 60%), sulfuric acid(Duksan, 95%), dimethyl sulfoxide(DMSO, OCI materials, 99%), thionyl chloride(SOCl₂, Daejung), 1,4-butanediol(B.D, Daejung, 98.5%), dimethyl formamide(DMF, Daejung, 99.5%), 실란커플링제는 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS, $\geq 90\%$, T.C.I.), ethanol(99.9%, 0.1% H₂O, Duksan), hexadecyl trimethylammoniumbromide(CTAB, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich), polyethylene glycol *tert*-octylphenyl ether(Triton X-114, laboratory grade, Sigma Aldrich), sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS, technical grade, Sigma Aldrich), potassium persulfate(KPS, Sigma Aldrich)를 구입하여 정제 없이 사용하였다. 단량체인 methyl methacrylate(MMA, Sigma Aldrich)에 용해되어 있는 중합금지제인 mono methyl ether of hydroquinone(MEHQ)를 제거하기 위하여 중합 금지제 제거 칼럼(Sigma aldrich, 9 in×0.8 in)을 통과시켜, 중합금지제가 제거된 MMA 단량체를 사용하였다.

MWCNT를 분산시키기 위해 horn type(Sonosmasher사, ULH-700S)와 bath type(KODO사, JAC-5020)의 초음파기를 사용하였다. 표면 개질 과정을 거친 MWCNT에 도입된 작용기를 확인하기 위하여 FTIR(Thermo Scientific, iS50)을 사용하였다. 시료의 열 안정성 및 분해거동을 관찰하기 위하여 TGA(TA Instrument, Q500)를 사용하여 측정하였고, 복합 입자의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 측정하기 위하여 DSC(TA Instrument, Q20), 중합된 에멀전의 입도 및 입도분포를 측정하기 위하여 입도분석기(Malvern, Mastersizer & Zetasizer)와 형태학적 특성을 관찰하기 위하여 SEM(Hitachi, S-4800)을 사용하여 측정하였다.

MWCNT-COOH 제조. 1.5 g의 MWCNT와 750 mL의 H₂SO₄:HNO₃(3:1 v/v) 혼산을 1000 mL 미디어 병(media bottle)에 넣고, 마개를 막은 후, 2시간 동안 상온에서 bath형 초음파(Mode: Normal, Power: High, 60 Hz, 820 W)로 분산하였다. 분산 후, 진공펌프, büchner funnel 그리고 teflon membrane filter(Merck Millipore R3EA06791, 필터지름: 90 mm, 기공: 5 μ m)를 사용하여 진공 여과하고, 탈이온수로 수 차례 세척

한 후, 70 °C 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 MWCNT-COOH를 제조하였다.¹²

MWCNT-OH 제조. MWCNT-COOH 2.0 g, DMSO 150 mL 및 SOCl₂ 5 mL를 250 mL 4구 둥근바닥 플라스크에 넣고, 온도계, 기계식 교반기 및 질소투입기를 설치하여, 상온에서 질소 분위기하에서 20시간 동안 교반 후, 10 mL DMF와 4 mL BD를 위 반응물에 첨가하여 20시간 동안 교반하며 반응시켰다.¹³

반응 후, büchner funnel, cellulose fiber filter paper (Advantec 10720050, 필터지름: 110 mm, 구경: 5 μ m)를 사용하여 진공 여과하고, DMSO, DMF 및 acetone 그리고 탈이온수로 세척하고,¹³ 70 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 MWCNT-OH를 제조하였다.

MPTMS와 결합된 MWCNT-MPTMS 제조. MWCNT-OH 1.0 g과 에탄올 160 g을 500 mL 비이커형 반응조에 넣은 후, 반응조 뚜껑을 덮고 상온에서 1시간 동안 bath type 초음파로 처리하여 분산시켰다. MWCNT-OH를 분산 수행 중, 250 mL의 다른 비이커에 MPTMS 2.0 g, 에탄올 40 g과 중합금지제인 hydroquinone(HQ) 0.15 g을 넣고 자석교반기를 사용하여 상온에서 1시간 동안 교반하여 MPTMS를 가수분해시켰다. MWCNT-OH가 분산된 500 mL 비이커형 반응조에 250 mL 비이커에 담긴 가수분해된 MPTMS 용액을 부어 넣고, bath 형 초음파기기를 사용하여 상온에서 1시간 동안 더 초음파 처리를 하였다. 초음파 처리 후, 500 mL 비이커형 반응조에 반응조 클램프와 4구 반응조 뚜껑을 설치하고, 온도계, 냉각기 및 기계식 교반기를 설치하여, 60 °C에서 200 rpm으로 2시간동안 교반하면서 실란화 반응을 수행하였다.¹⁴

실란 반응 후, büchner funnel, cellulose fiber filter paper (Advantec 10720050, 필터지름: 110 mm, 구경: 5 μ m)를 사용하여 여과한 후, ethanol, acetone 그리고 탈이온수를 순차적으로 사용하여 세척하고,¹⁴ 70 °C 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 MWCNT-MPTMS를 제조하였다.

MWCNT-MPTMS/PMMA 복합입자 유화중합. 탈이온수 160 mL, 임계 농도를 생성하는 각 유화제 양, 그리고 MWCNT-MPTMS 0.1 g을 500 mL 비이커형 반응조에 넣고, horn 형 초음파기(300 W, 20.00 kHz)로 상온에서 1시간 동안 분산시켰다. 유화중합에 사용한 3가지 유화제는 Triton X-114, CTAB 및 SDBS이며, 각 유화제의 첨가량은 CMC가 되도록 사용하였고, 그 양은 Table 2에 나타내었다. 초음파 처리 후, 500 mL 비이커형 반응조에 반응조 클램프와 5구 반응조 뚜껑을 설치하고, 온도계, 냉각기, 기계식 교반기 및 질소투입기를 설치한 후, Table 2에 나타난 양의 유화제를 넣고, 항온수조에 넣었다.

반응기 내부로 20 g의 MMA를 넣고 70 °C까지 승온시켰다. 50 mL 비이커에 KPS 0.1 g과 탈이온수 20 mL를 넣어 KPS를 용해시킨 다음 적하 깔때기(dropping funnel)를 사용

Table 2. CMC and Amount of Emulsifier

	X-114 (nonionic)	CTAB (cationic)	SDBS (anionic)
CMC (critical micelle concentration)	2×10^{-3} M	9.2×10^{-3} M	1.59×10^{-3} M
Amount of emulsifier (mg) used	21	67	110

하여 위 반응기에 1방울씩 천천히 적하하고 6시간 동안 질소 분위기 하에서 중합하였다. 6시간 중합 후, 미반응 MMA 단량체의 더 높은 중합을 위하여, 50 mL 비이커에 KPS 0.05 g과 탈이온수 20 mL를 넣어서 KPS를 완전히 용해시킨 다음, 적하 깔때기를 사용하여 추가로 위 500 mL 비이커형 반응조에 적하하고 30분 동안 질소 분위기 하에서 후 중합을 실시하였다.¹⁴⁻¹⁶

전체 중합 및 접목 중합 수율. MWCNT/PMMA 복합입자 중합에서 MMA의 중합 정도를 확인하기 위하여, 전체 전환율을 식 (1)과 같이 계산하여 측정하였다.

$$\text{전체 전환율(\%)} = \frac{W_D - W_C}{(W_R - W_C)T_S} \times 100 \quad (1)$$

W_D : 건조 후 무게(g)

W_R : 채취한 시료 무게(g)

W_C : 이론적 CNT 함량(g)

T_S : MMA가 100% 중합할 때의 이론적 고형분(%)

중합된 MWCNT-MPTMS에 접목된 MMA의 접목 전환율(grafted conversion) 측정은 유화중합법으로 중합된 MWCNT-MPTMS/PMMA 에멀전 5.00 g을 100 °C에서 2시간 건조한 시료를 사용하여 soxhlet 추출법으로 추출 전·후의 무게를 측정하여 계산하였다. 추출관에 thimble(cellulose, 33×94 mm, Sigma Aldrich)과 5.0 g의 시료를 넣은 후, acetone 350 mL로 채운 500 mL 1구 둥근바닥 플라스크에 위 추출관을 삽입하여 soxhlet 추출기를 설치하고, 항온 수조에서 70 °C로 승온시켜 24시간 추출하였다. 접목 전환율은 MWCNT-MPTMS에 접목 복합입자의 soxhlet 추출 전·후 무게를 측정하여 식 (2)를 사용하여 계산하였다.¹⁶

$$\text{접목 전환율(\%)} = \frac{W_{AS}}{W_{BS}} \times 100 \quad (2)$$

W_{AS} : {Sohxlet 추출 후 무게 - 사용한 MWCNT- MPTMS 무게(g)}

W_{BS} : {Sohxlet 추출 전 무게 - 사용한 MWCNT- MPTMS 무게(g)}

분석. FTIR을 사용하여 MWCNT의 개질 정도를 정량적으

로 분석하기 위하여 각 개질공정에서 취득한 MWCNT와 KBr을 1:200의 무게 비율로 섞어 약 0.03 g을 펠렛 형태로 만들어 측정하였다. Deuterated triglycine sulphate(DTGS) 검출기를 사용하여 투과법으로 4000~400 cm^{-1} 파수 범위에서 4 cm^{-1} resolution으로 64번 scan하여 측정하였다.¹⁷ TGA 열분석은 질소 분위기하에서 10 °C/min의 승온속도로 40~800 °C 범위의 온도 조건에서 분석하였다. DSC를 통한 유리전이온도 측정은 질소 분위기하에서, 상온에서 180 °C까지 가열하여 3분간 유지하여 열이력을 제거한 후, 상온으로 냉각하여 3분간 유지한 후, 10 °C/min의 승온 속도로 25~180 °C 범위의 온도 조건에서 측정한 2차 가열곡선을 사용하여 분석하였다. 중합된 MWCNT-MPTMS/PMMA의 입도 및 입도 분포 측정은 600 mL 비이커에 500 mL의 탈이온수를 넣고 1 mL의 에멀전을 첨가하여 희석하여 상온에서 측정하였다. SEM을 사용한 형태학적 분석은 오스뮴(Osmium, Os)을 사용하여 건조한 복합 입자들을 5초간 코팅 후, 3.0 kV의 전압으로 측정하였다.

결과 및 토론

MWCNT 개질. MWCNT의 개질 반응에 따라 표면에 도입되는 작용기들을 확인하기 위하여, FTIR을 이용하여 측정된 스펙트럼들을 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1(a)의 순수 MWCNT 스펙트럼에서는 3420 및 1645 cm^{-1} 에서 -OH 피크를 확인하였으며, -OH기에 의한 피크는 대기 중의 수분이 MWCNT 혹은 KBr 펠렛에 흡착하여 나타난 것으로 판단된다.⁸

Figure 1(b)는 MWCNT-COOH의 스펙트럼으로, 순수 MWCNT의 스펙트럼과는 다르게, 1724 cm^{-1} 에서 C=O의 특징적인 피크가 나타난 것을 확인하였으며, 3420 cm^{-1} 에서 -OH 피크도 확인하였다.

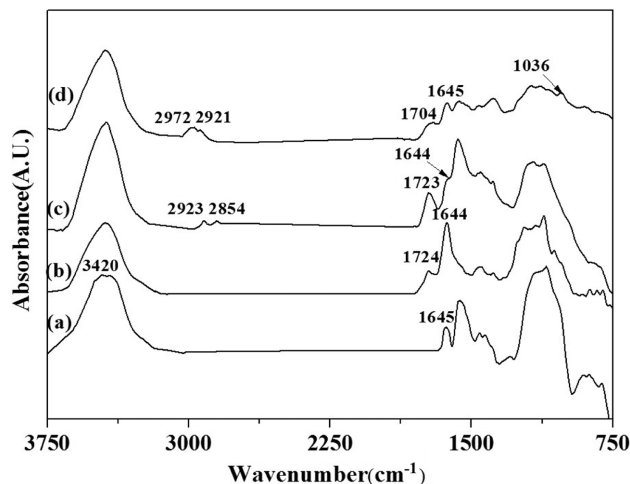


Figure 1. FTIR spectra of (a) pristine MWCNT; (b) MWCNT-COOH; (c) MWCNT-OH; (d) MWCNT-MPTMS.

Figure 1(c)는 MWCNT-OH의 스펙트럼으로, 1723 cm^{-1} 에서 C=O 피크도 나타나지만, MWCNT-COOH 스펙트럼과 다르게 2953 와 2584 cm^{-1} 에서 새롭게 나타나는 $-\text{CH}_2$ 피크로부터, MWCNT-OH 표면에 BD의 $-\text{CH}_2$ 가 도입된 것을 확인하였다.

Figure 1(d)는 MWCNT-MPTMS의 스펙트럼으로, 2972 및 2921 cm^{-1} 에서 각각 $-\text{CH}_3$ 와 $-\text{CH}_2$ 피크, 1704 cm^{-1} 에서 C=O 기에 의한 피크들이 나타났다. MWCNT-MPTMS 스펙트럼에서는 C=O기 피크가 MWCNT-OH의 1723 에서 1704 cm^{-1} 로 낮은 파수로 이동하여 나타나는 것은 MPTMS의 methacrylate 기의 C=O 결합이 옆에 있는 C=C에 의해 conjugation(공액)이 일어나기 때문이다. 그리고 2972 cm^{-1} 에서 나타나는 $-\text{CH}_3$ 피크는 MWCNT에 MPTMS가 결합됨으로써 MPTMS의 $-\text{CH}_3$ 에 의한 것으로 판단된다. 또한 1036 cm^{-1} 에서 Si-O-C기 피크를 확인하였다. 따라서 MWCNT-OH를 MPTMS와 반응시켰을 때 MWCNT-OH 표면의 $-\text{OH}$ 기와 MPTMS 사이에서 실란화 반응이 효과적으로 일어난 것을 알 수 있었다.

개질된 MWCNT의 열적 안정성 확인. MWCNT의 개질 전후의 열적 안정성을 확인하기 위하여 질소분위기 하에서 TGA를 사용하여 질량 손실을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2(a)는 순수 MWCNT의 TGA curve로서 질량 감소 비율이 800°C 에서 1.4%로 변화가 거의 없는 것을 확인하였으며, 이는 탄소구조로 된 MWCNT의 열적 안정성을 나타내는 것으로 판단된다.¹⁸

Figure 2(b)의 MWCNT-OH의 TGA curve는 202.6°C 에서 열분해가 일어나기 시작하여 602.3°C 에서 급격하게 일어나며, 800°C 에서 41.7%의 질량 감소율을 보였다. 이는 MWCNT-COOH에 접목된 BD부분으로서 MWCNT의 탄소 결합보다 상대적으로 열적 안정성이 낮아서, 우선적으로 열분해되어 나타나는 무게 감소로 판단된다.¹⁸

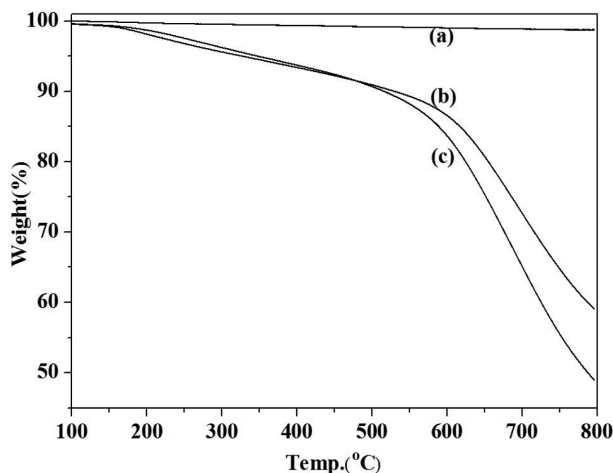


Figure 2. TGA weight loss curves of (a) pristine MWCNT; (b) MWCNT-OH; (c) MWCNT-MPTMS.

Figure 2(c)는 MWCNT-MPTMS의 TGA curve로서 184.1°C 에서 열분해가 일어나기 시작하여 597.6°C 에서 급격하게 일어나며, 800°C 에서 51.4%의 질량 감소율을 보였다. 이는 MWCNT-OH에 MPTMS가 결합되어 더 높은 질량 감소가 나타나는 것으로 판단되었다.¹⁸

유화중합된 MWCNT-MPTMS/PMMA 입도분포. 개질된 MWCNT-MPTMS를 충전제로 사용하여, 3가지 종류의 유화제인 Triton X-114, CTAB 및 SDBS를 사용하여 MMA와 유

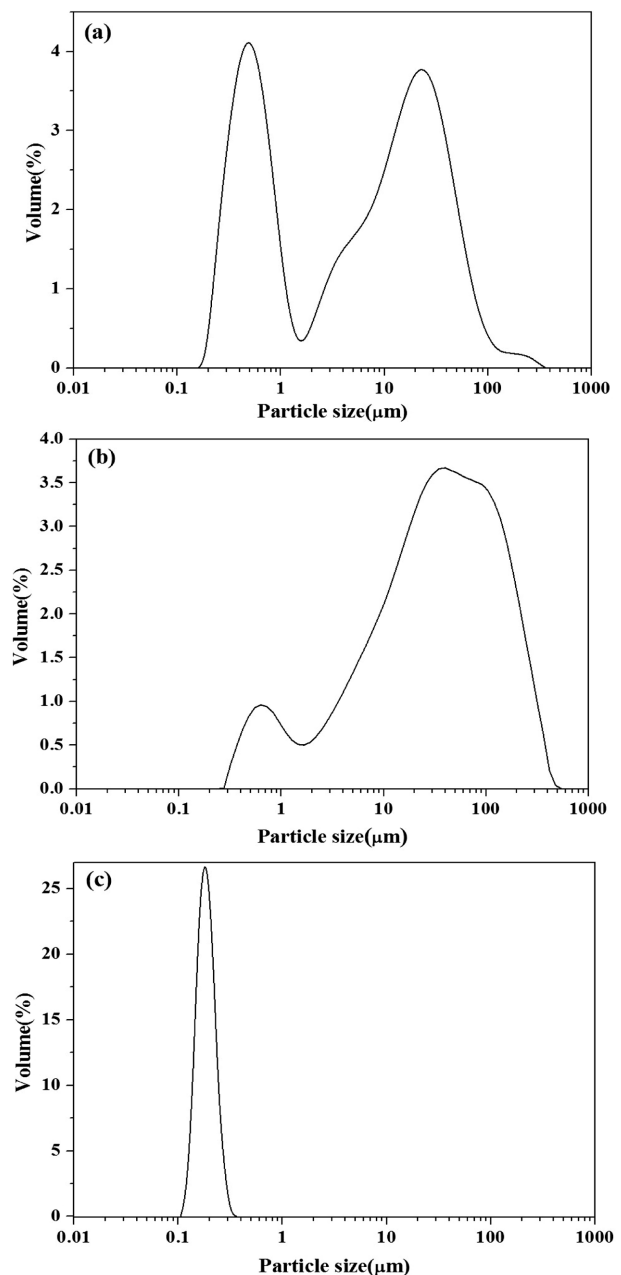


Figure 3. Particle size distribution of MWCNT-MPTMS/PMMA by emulsifier (a) Triton X-114(nonionic); (b) CTAB(cationic); (c) SDBS(anionic).

화중합하였을 때 유화제 종류에 따라 입도에 미치는 영향을 입도분석기로 측정하여 Figure 3에 입도분포를 나타내었다.

Figure 3(a)에 비이온 유화제인 Triton X-114를 사용하여 유화중합한 에멀전에 대한 측정 결과를 나타내었다. Figure 3(a)의 그래프를 보면 bimodal 형태로서 입도가 0.6 및 30 μm 에서 가장 많이 분포하는 것을 확인하였다. 이는, Triton X-114에 존재하는 벤젠고리가 MWCNT-MPTMS 표면과 π - π 결합을 통해 상호작용이 일어나고, 전하를 띠지 않은 친수성 부분(에틸렌옥사이드, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)이 수용액 상에서 계면에너지를 낮추는 역할만 하고 입자정렬에는 영향을 미치지 못하여 입도분포가 불균일하게 나타난 것으로 판단된다.¹⁹⁻²²

Figure 3(b)의 양이온 유화제인 CTAB로 유화중합하여 입도분포를 측정한 그래프는 이중(bimodal) 형태이면서 입도는 0.85 및 45 μm 에서 가장 많이 분포한다는 것을 확인하였다. 이는, CTAB로 MWCNT-MPTMS를 분산시킬 때, MPTMS의 Si-OH가 음이온화된 곳에 CTAB의 친수성 부분(암모늄 할로겐화물, $\text{R}_4\text{N}^+\text{Br}^-$)이 흡착하여 MWCNT-MPTMS 표면에 CTAB가 단층을 형성하고, MWCNT-MPTMS 표면에 붙은 CTAB의 소수성 부분과 남아있는 CTAB의 소수성 부분이 상호작용이 일어나면서 이중층을 형성하여서 입도가 불균일하게 나타나는 것으로 판단된다.¹⁹⁻²²

Figure 3(c)의 음이온 유화제인 SDBS로 유화중합하여 측정한 그래프는 중앙에 피크가 1개인 unimodal 형이며, 입도가 0.18 μm 에서 가장 많이 분포한다는 것을 확인하였다. 이는, SDBS는 친수성 부분(설폰산염, RSO_3Na)의 전하가 정전기적 반발 상호작용을 나타내어 일정한 간격을 두고 정렬하게 되고, SDBS의 소수성 부분은 MWCNT-MPTMS 표면에 MWCNT의 구조에 따라 흡착하여 MWCNT-MPTMS/PMMA의 입도를 균일하게 형성하게 되는 것으로 판단된다.¹⁹⁻²¹ 이러한 입도분포 결과들을 Table 3에 요약하여 나타내었다. Table 3에 나타난 d_{10} , d_{50} , d_{90} 은 입도분포에서 최고 큰 값에 대하여 10, 50, 90%에 해당하는 입자의 크기 값을 나타낸 것이다. Table 3을 보면, CTAB를 사용하여 유화중합한 입자들의 입도분포가 가장 넓고, SDBS를 사용하여 유화중합한 입자들의 입도분포가 가장 좁았으며, Triton X-114를 사용하여 유화중합한 입자들의 입도분포는 CTAB와 SDBS를 사용하여 중합한 입자들의 중간 정도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Table 3. Effect of Emulsifiers on the Particle Size Distribution (Volume)

	X-114 (nonionic, μm)	CTAB (cationic, μm)	SDBS (anionic, μm)
d_{10}	0.398	2.477	0.136
d_{50}	7.764	35.912	0.170
d_{90}	45.438	178.650	0.216

MWCNT-MPTMS/PMMA의 표면 특성 확인. 3가지 유화제를 사용하여 유화중합한 입자들의 형태학적 분석을 SEM으로 측정하여 Figure 4에 나타내었다.

비이온 유화제인 Triton X-114를 사용하여 유화중합한 MWCNT-MPTMS/PMMA를 나타낸 Figure 4(a)에서, 7개 입자의 평균 입자 크기는 $328.2 \pm 128.0 \text{ nm}$ 이며, 입도분포가 약간 불균일하게 나타나는 것으로 확인하였다. 양이온 유화제인 CTAB를 사용하여 유화중합한 MWCNT-MPTMS/PMMA를 측정한 Figure 4(b)에서의 평균 입자 크기는 $574.7 \pm 264.0 \text{ nm}$

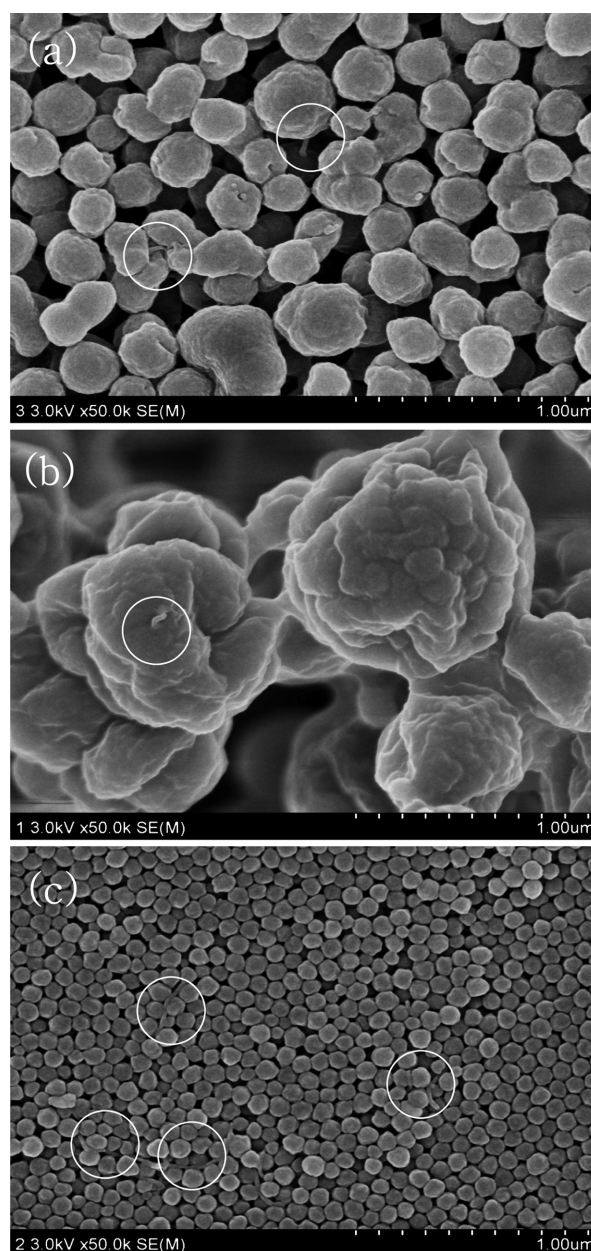


Figure 4. SEM images of MWCNT-MPTMS/PMMA by emulsifier. (a) Triton X-114 (nonionic); (b) CTAB (cationic); (c) SDBS (anionic).

이며, 입도분포가 매우 불균일하게 나타나는 것을 확인하였다.²² 음이온 유화제인 SDBS를 사용하여 측정된 Figure 4(c)에서의 평균 입자 크기 82.8 ± 8.7 nm이며, 입도가 매우 균일하게 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 앞의 입도분석기로 측정된 입도분포 측정 결과와 일치함을 알 수 있었다. 또한 Figure 4(a), (b) 및 (c) 안에 나타난 흰색 동그라미는 MWCNT-MPTMS가 유화중합한 고분자 PMMA 입자들에 의해 둘러싸여(wrapping) 있음을 보여주고 있다.

전환율 확인. 본 실험에서 사용한 3가지 유화제 종류에 따른 전환율을 확인하기 위하여, 식 (1)과 식 (2)를 사용하여 전체 전환율 및 접목 전환율을 계산하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4를 보면, 비이온, 양이온 및 음이온 유화제를 사용하여 합성한 에멀전의 전체 전환율은 57.9, 16.8 및 78.6%로 각각 나타났으며, 접목 전환율은 33.5, 5.1 및 49.0%로 각각 확인되었다. 3가지 유화제의 전체 전환율 및 접목 전환율 모두 음이온 유화제인 SDBS를 사용한 것이 가장 높게 나타났다.

음이온 유화제인 SDBS를 사용하여 유화중합할 경우는 MWCNT-MPTMS 표면이 음이온 상태이기 때문에,²³ 상대적으로 SDBS의 MWCNT-MPTMS에 대한 흡착력이 낮아지게 된다. 이러한 유화제가 흡착되지 않은 MWCNT-MPTMS 표면에서 개시제를 이용한 자유 라디칼 반응이 일어나 MWCNT-MPTMS/PMMA 전환율이 높게 나타나는 것으로 판단된다.^{19,21}

비이온 유화제인 Triton X-114를 사용하여 유화중합할 경우에는 Triton X-114에 존재하는 벤젠고리가 MWCNT-MPTMS 표면과 π - π 결합을 통해 상호작용이 일어나고, 친수성 부분은 계면에너지를 낮추는 역할만 하고 중합에는 큰 영향을 미치지 않아서 전환율이 낮게 나온 것으로 판단된다.^{11,21}

양이온 유화제인 CTAB를 사용하여 유화중합할 경우에는, CTAB가 MWCNT-MPTMS의 표면에서 이중층을 형성하여 상대적으로 단량체인 MMA와 자유 라디칼 중합 반응이 일어날 수 있는 확률이 낮아져서 전환율이 낮게 나타나는 것으로 판단된다.^{19,22}

MWCNT-MPTMS/PMMA 유화중합. 입도분석, 입자형태 및 전환율 결과로부터, 음이온 유화제인 SDBS를 사용하여 중합한 에멀전의 입도가 균일하고 전환율이 가장 높게 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 음이온 유화제인 SDBS를 사용하여 유화중합한 MWCNT-MPTMS 표면에 도입된 MPTMS의 methacrylate기와 MMA 단량체 사이의 중합 반응을 확인하기 위하여, MWCNT-MPTMS 및 SDBS를 사용하여 유화중합한 MWCNT-MPTMS/PMMA의 FTIR 스펙트럼들을 Figure 5에 나타내었다.

MWCNT-MPTMS와 MMA 사이의 계면에서의 반응은 Figure 5(a)와 (b)에서 나타나는 스펙트럼의 C=O 피크의 위치변화로 확인하였다. Figure 5(a)의 MWCNT-MPTMS 스펙트럼에서는 MPTMS의 methacrylate 그룹에 속한 C=O 결합이 옆의 C=C 결합과 공액 현상이 나타나 피크가 1704 cm^{-1}

Table 4. Effect of Emulsifiers on the Conversion % of MWCNT-MPTMS/PMMA

	X-114 (nonionic)	CTAB (cationic)	SDBS (anionic)
Total conversion (%)	57.9	16.8	78.6
Grafted conversion (%)	33.5	5.1	49.0

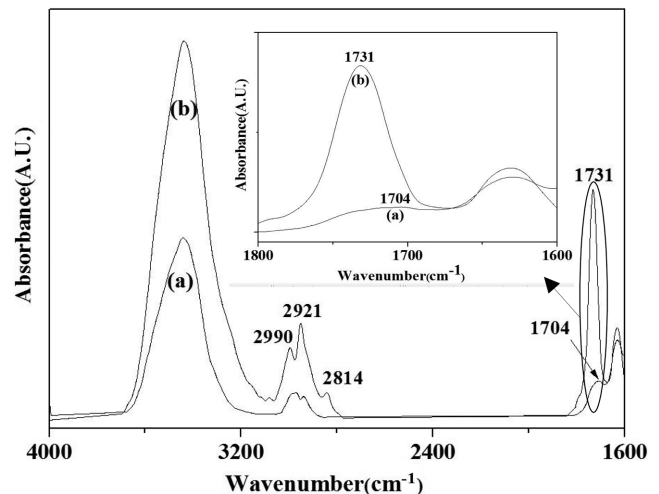


Figure 5. FTIR spectra of (a) MWCNT-MPTMS; (b) MWCNT-MPTMS/PMMA, an inset showing the amplified spectrum from 1800 to 1600 cm^{-1} .

의 낮은 파수로 이동하여 나타나지만, Figure 5(b)의 MWCNT-MPTMS/PMMA는 MPTMS의 methacrylate기가 MMA 단량체와 자유 라디칼 중합 반응이 일어나 methacrylate기의 C=C 결합이 C-C 결합으로 변화되어, C=O와 공액이 일어나지 않기 때문에 피크가 1731 cm^{-1} 의 높은 파수로 이동하여 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 C=O기 피크의 위치 및 세기 변화를 더 잘 나타내기 위하여 Figure 5의 inset로 $1800 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 범위의 스펙트럼을 확대하여 나타내었다. 또한 MWCNT-MPTMS/PMMA의 FTIR 스펙트럼에서 $2990, 2921\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2$ 기 피크 및 1731 cm^{-1} 에서 나타나는 C=O기 피크의 세기가 MWCNT-MPTMS의 피크보다 훨씬 더 강하게 나타나는 이유는 MWCNT-MPTMS의 methacrylate기와 MMA가 중합하여 MMA의 $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2$ 및 C=O기가 추가로 도입되기 때문으로 판단된다.

중합된 에멀전의 안정성 확인. SDBS 음이온 유화제를 사용하여 개질하지 않은 순수 MWCNT와 MWCNT-MPTMS를 충전제로 사용하여, MMA 단량체와 유화중합한 에멀전의 24 시간 뒤 안정성을 확인한 사진을 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6(a)의 순수 MWCNT를 사용하여 유화중합한 에멀전은 침전이 발생하여 우윳빛 및 푸른 빛이 나는 2개 층으로 갈라져 나타났다. 이는 입자의 크기가 다른 2가지 에멀전이 생성됨을 나타내며, MWCNT가 불완전하게 PMMA로 둘러

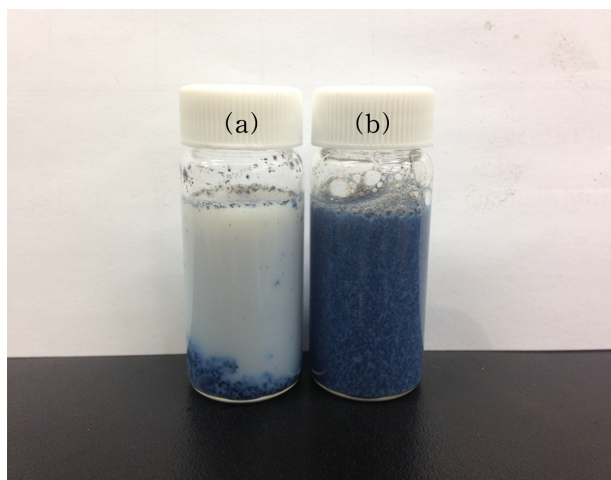


Figure 6. Dispersion stability of emulsion polymerized products with (a) pristine MWCNT; (b) MWCNT-MPTMS.

싸여 지기 때문에 판단된다. Figure 6(b)는 MWCNT-MPTMS를 사용하여 유화중합한 에멀전으로서, MWCNT-MPTMS의 methacrylate기가 MMA 단량체와 자유라디칼 중합 반응으로 PMMA에 의해 잘 둘러 싸여져서, 푸른 빛이 나는 단일색의 안정한 에멀전을 생성함을 확인하였다.

에멀전의 색은 입도에 따라 달라지며, 입도가 1~100 μm 인 매크로 에멀전은 우윳빛, 50~500 nm의 미니 에멀전은 푸른 빛이 나타나는 것이 특징으로 알려져 있다.²⁴ 본 연구에서 음이온 유화제인 SDBS를 사용하여 유화중합한 복합입자는 입도가 약 180 nm로써 미니 에멀전이기 때문에 푸른 빛이 나타나지만, Triton X-114와 CTAB를 사용하여 유화중합한 에멀전은 입도가 0.6~30 및 0.85~45 μm 로써 크기가 상대적으로 SDBS를 사용하여 제조한 에멀전보다 커서 각각 회색 및 우윳빛으로 나타나는 것도 확인하였다.²⁵

유리전이온도 확인. MWCNT-MPTMS와 PMMA 계면 사이의 중합을 확인하기 위하여 같은 조건에서 순수 MMA를 유화중합한 PMMA, 순수 MWCNT와 MMA를 유화중합한 MWCNT/PMMA와 MWCNT-MPTMS와 MMA를 유화중합한 MWCNT-MPTMS/PMMA를 DSC를 사용하여 유리전이온도(T_g)를 측정한 결과를 Figure 7에 나타내었다.

순수 PMMA의 경우, T_g 가 109.2 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타나서, 문헌의 T_g 값인 105 $^{\circ}\text{C}$ 와 거의 일치하는 값을 나타내었다.²⁶ 순수 MWCNT/PMMA의 경우, T_g 가 120.3 $^{\circ}\text{C}$ 로 순수 PMMA보다 11.1 $^{\circ}\text{C}$ 상승하였다. 이는, 순수 MWCNT와 PMMA 사이에 강한 화학결합은 없지만, 순수 MWCNT에 의해 순수 PMMA의 거동이 제한을 받아서 T_g 가 상승하는 것으로 판단된다. MWCNT-MPTMS/PMMA의 경우에는 T_g 가 123.7 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타나, 순수 MWCNT/PMMA의 T_g 와 비교하면 3.4 $^{\circ}\text{C}$ 상승한 것으로 나타났다. 이는 MWCNT-MPTMS 표면의 methacrylate기와 PMMA 사이의 계면에서의 화학 결합으로 인하여

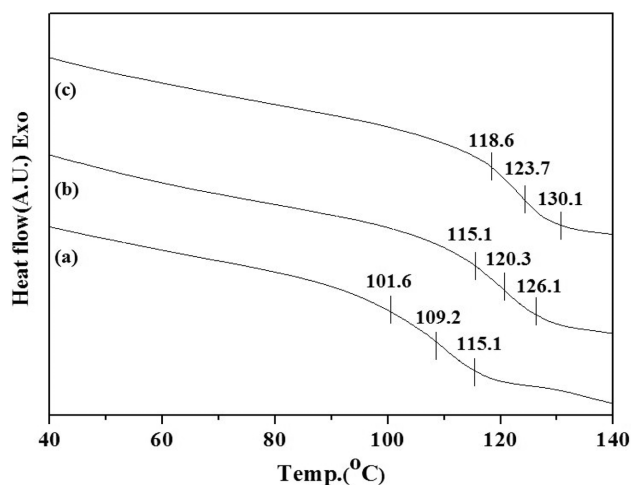


Figure 7. DSC thermograms of (a) PMMA; (b) pristine MWCNT/PMMA; (c) MWCNT-MPTMS/PMMA.

MWCNT-MPTMS/PMMA의 T_g 가 더욱 상승한 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 고분자 복합입자의 충전제로 MWCNT를 사용하기 위하여, MWCNT 표면에 methacrylate기를 도입하는 개질 반응을 수행하였으며, 개질된 MWCNT-MPTMS를 3가지 종류의 유화제를 사용하여 유화중합한 MWCNT-MPTMS/PMMA의 입도분석과 형태학적 특성을 연구하였다.

FTIR을 사용하여 MWCNT의 표면개질 반응에 따라 도입되는 -COOH, -OH 및 methacrylate 작용기들을 확인하였다. 또한 MWCNT-MPTMS를 충전제로 사용하여 MMA와 유화중합하여 MWCNT-MPTMS/PMMA를 합성하면, 1731 cm^{-1} 에서 나타나는 MWCNT-MPTMS의 C=O기 피크가 1704 cm^{-1} 로 이동하여 나타났다. 이는, MWCNT-MPTMS에 존재하는 methacrylate 기의 C=O기는 옆의 C=C기와 공액작용이 가능하지만, MWCNT-MPTMS와 MMA를 중합시키면 계면에서의 중합으로 인하여 공액작용이 없어지기 때문이다. 또한 TGA를 사용하여 MWCNT에 도입되는 작용기에 따른 질량변화를 확인하여, MWCNT의 개질 반응을 확인하였다.

유화중합한 MWCNT-MPTMS/PMMA 입자를 입도분석기 및 SEM으로 형태학적 분석을 수행하였으며, MWCNT-MPTMS가 PMMA에 의해 둘러싸여 중합됨을 확인하였고, 음이온 유화제인 SDBS를 사용하여 유화중합한 경우에는 Triton X-114 및 CTAB로 유화중합한 것보다 입도가 균일하면서 더 작은 입자를 형성한다는 것을 확인하였다.

순수 MWCNT/PMMA와 MWCNT-MPTMS/PMMA의 에멀전 안정성을 비교하였을 때, MWCNT-MPTMS/PMMA의 에멀전 복합입자가 순수 MWCNT/PMMA의 에멀전보다 안

정성이 더 우수하다는 것을 확인하였다.

유리전이온도는 MWCNT-MPTMS/PMMA가 MWCNT-MPTMS와 PMMA사이의 계면에서의 화학결합으로 인하여 순수 PMMA 및 순수 MWCNT/PMMA보다 각각 14.5 및 3.4 °C 높게 나타남도 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신 인력양성사업으로 수행된 연구결과임(2013R1A1A2009433).

참 고 문 헌

1. S. H. Hong, M. H. Kim, C. K. Hong, D. S. Jung, and S. E. Shim, *Synthetic Met.*, **158**, 900 (2008).
2. C. H. Yoon and H. S. Lee, *Polym. Sci. Technol.*, **18**, 4 (2007).
3. S. J. Park, M. S. Cho, S. T. Lim, H. J. Choi, and M. S. Jhon, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 1070 (2003).
4. X. Xie and L. Gao, *Carbon*, **45**, 2365 (2007).
5. R. B. Mathur, S. Pande, B. P. Singh, and T. L. Dhami, *Polym. Compos.*, **29**, 717 (2008).
6. A. I. Oliva-Aviles, F. Aviles, and V. Sosa, *Carbon*, **49**, 2989 (2011).
7. H. J. Kim, H. J. Lee, and J. W. Park, *J. Adhesion and Interface*, **12**, 43 (2011).
8. P. G. Ma, J. K. Kim, and B. Z. Tang, *Carbon*, **44**, 3232 (2006).
9. Y. T. Joo, K. H. Jung, and Y. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 395 (2011).
10. D. S. Jeong and B. U. Nam, *Polymer(Korea)*, **35**, 17 (2011).
11. H. J. Lee, J. S. Park, S. R. Lee, J. M. Kim, and S. M. Chang, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 470 (2009).
12. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, and C. Galiotis, *Carbon*, **46**, 833 (2008).
13. L. A. S. A. Prado, A. Kopynieccka, S. Chandrasekaran, G. Broza, Z. Roslaniec, and K. Schulte, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 359 (2013).
14. F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, J. A. Rodríguez-González, and A. May-Pat, *eXPRESS Polym. Lett.*, **5**, 766 (2011).
15. I. C. Park, M. Park, J. K. Kim, and H. J. Lee, *Macromol. Res.*, **6**, 498 (2007).
16. H. J. Lee, S. H. Jang, S. M. Chang, and J. M. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 609 (2010).
17. S. M. Lee and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **37**, 777 (2013).
18. H. S. Jang, J. H. Hong, J. W. Lee, and S. E. Shim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 669 (2008).
19. P. Kumar and H. B. Bohidar, *Physicochem. Eng. Aspects*, **361**, 13 (2010).
20. Y. Chen, N. Gunasinghe, X. Q. Wang, and Y. Pang, *RSC Adv.*, **3**, 25097 (2013).
21. S. M. Choi, C. W. Doh, and T. H. Kim, Korean Patent 10-0874219 (2006).
22. H. J. Jin, S. J. Myeong, and M. S. Kang, Korean Patent 10-0728642 (2006).
23. M. Colilla, A. J. Salinas, and M. V. Regi, *Chem. Mater.*, **18**, 5676 (2006).
24. S. J. Doh, C. Kim, K. S. Hwang, S. G. Lee, S. J. Lee, and H. Y. Kim, *Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 574 (2007).
25. C. Kim, S. J. Doh, K. S. Hwang, S. G. Lee, S. J. Lee, and H. Y. Kim, *Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 578 (2007).
26. M. Y. Jin, K. H. Park, and H. K. Jeong, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 180 (2002).