

SHORT COMMUNICATION

아민기 치환 시 용매 사용량 절감을 위한 기계 장치 설계 및 NH₂-HNT 제조

김문일*

부산가톨릭대학교 환경행정학과

Mechanical Device Design for Solvent Usage Reduction for Amine Group Substitution and Production of NH₂-HNT

Moon il Kim*

Department of Environmental administration, Catholic University in Pusan, Busan 46252, Korea

Abstract

Halloysite nanotube (HNT) has a nanotube structure with the chemical formula of Al₂Si₂O₅(OH)₄ · nH₂O and is a natural sediment of aluminosilicate. A lot of research has been conducted to improve the mechanical properties of epoxy composites by generating interactions between HNTs and polymers through surface treatment of HNTs, such as exchange of amine group as a terminal functional group. However, most of the surface modification methods are performed under wet conditions, which require a relatively large amount of time, manpower and solvent. In order to save time and simplify complicated procedures, a dry coating machine was designed and used for amine group exchange. Comparing the XPS results, it was found that the results of NH₂-HNT prepared using a dry coating machine and the substitution through the wet method were not significantly different, and it has been confirmed that the amount of solvent used and the time savings can be made.

Key words : Halloysite nanotube (HNT), Amine group exchange, Dry coating device, Solvent reduction

1. 서 론

할로이사이트 나노튜브(Halloysite nanotube, HNT)는 카본 나노튜브(Carbon nanotube, CNT)를 대체할 수 있는 나노 소재로 주목 받고 있다. HNT는 Al₂Si₂O₅(OH)₄ · nH₂O 의 화학식을 가지는 나노 튜브 구조를 가지고 있고 자연적으로 발생 되는 자연 퇴적물 aluminosilicate 의 종류이다. 화학적으로 kaolin과 유사하며 대개 hollow tubular structure 를 가졌다. 다른 나노 사이즈 무기 필러에 비해 자연적으로 발생된 HNT 는 쉽게 사용이 가능하고 저렴하다 (Deng et al.,

2008; Du et al., 2010; Liu et al., 2014; Yuan et al., 2015).

최근에는 HNT를 고분자에 첨가제로 사용하여 복합체의 기계적, 열적 물성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. (Liu et al., 2014) 또한 HNT의 표면처리를 통해 HNT와 고분자의 상호작용을 발생시켜 에폭시 복합체의 기계적 특성을 향상시키는 연구가 많이 진행되었다. 예를 들어 에폭시 수지와와의 분산성 향상을 위해 HNT 표면에 말단 작용기로 에폭시기를 가지는 실란 에폭시와 말단 관능기로 아민기를 가지는 아미노 실란을 개질시켜 분산성을 향상시키고 에폭시 복합체의 물성을 향상시키는 연구가 있다 (Liu et al.,

Received 21 April, 2023; Revised 24 May, 2023;

Accepted 26 May, 2023

*Corresponding author : Moon il Kim, Department of Environmental administration, Catholic University in Pusan, Busan 46252, Korea
Phone : +82-51-510-0663
E-mail : mikim@cup.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

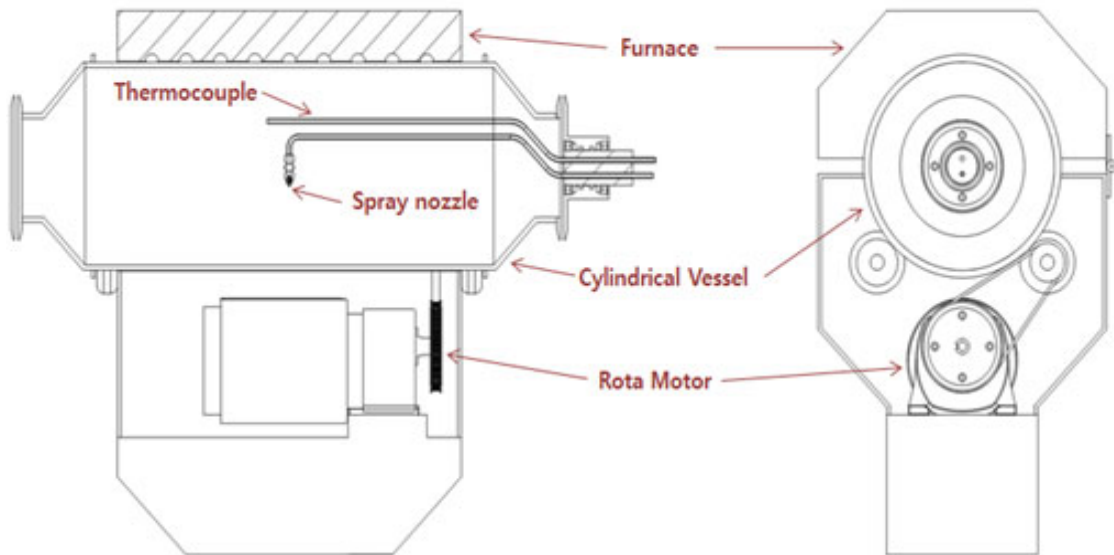


Fig. 1. Design for dry coating device.

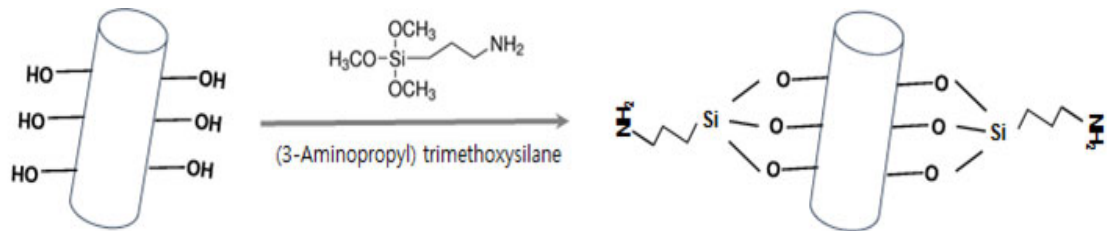


Fig. 2. Process diagram of surface treatment of HNTs using 3-aminopropyl trimethoxysilane.

2008; Yuan et al., 2008). 하지만 대부분의 표면개질 방법은 상대적으로 시간과 인력이 많이 소요되는 습식 조건에서 이루어진다.

이 논문에서는 시간절약과 복잡한 절차를 간소화 하기 위해 아래 Fig. 1과 같이 건식코팅기계장치를 설계 하였다. 그리고 Fig. 2와 같이 HNT에 아민기를 건식 코팅 기계장치를 이용하여 치환하여 기존의 습식방법으로 치환한 $\text{NH}_2\text{-HNT}$ 와 물성을 비교평가하였다.

2. 연구방법

2.1. 시약

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

2.2. 건식코팅 장치를 이용한 아민기로 표면개질된 할로이사이트 나노튜브($\text{NH}_2\text{-HNT}$)의 제조

내부지름 10 cm의 원통형 반응기에 할로이사이트 나노튜브를 넣는다. 반응기 내부를 80°C 로 유지하면서 60 rpm의 속도로 회전하는 동시에 에탄올:물 1:1의 부피비로 혼합 후 아세트산을 이용하여 pH 5로 조정된 혼합용액 100 mL을 분사한다. 이후, 에탄올:물(1:1 부피비) 20

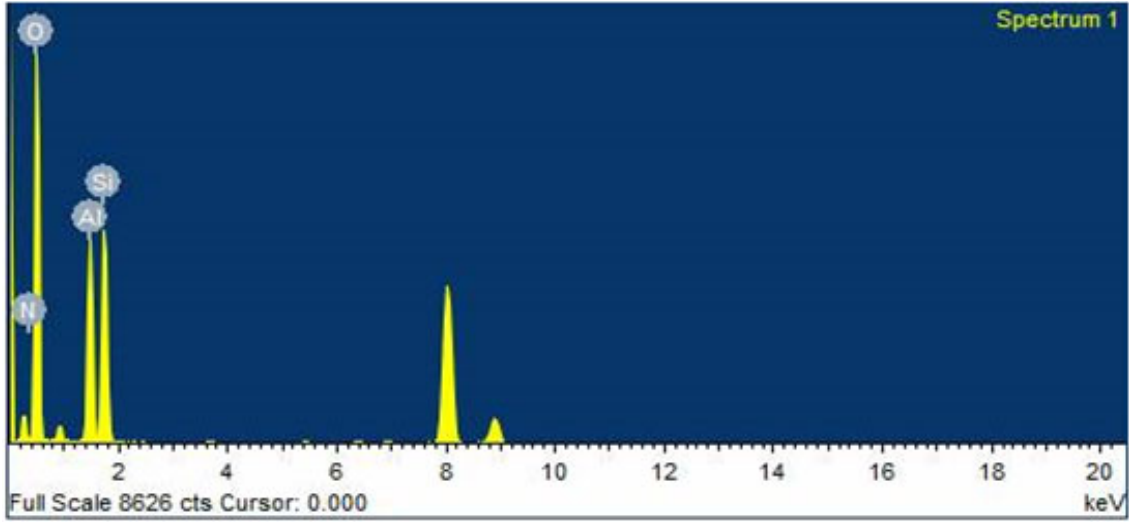


Fig. 3. TEM-EDS result of NH₂-HNT with condition A3.

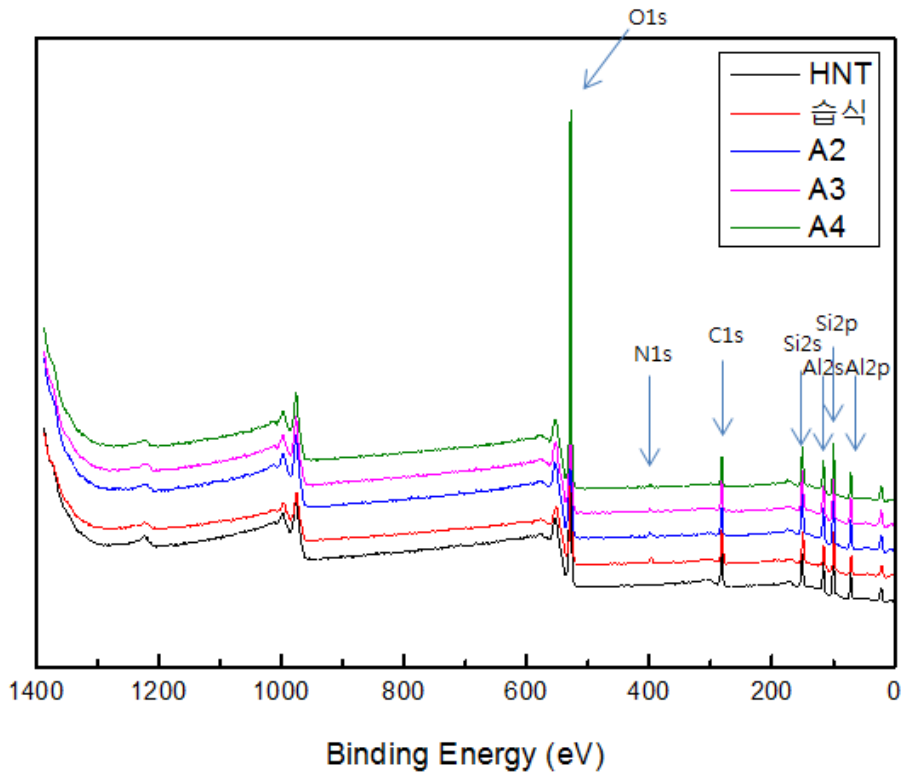


Fig. 4. XPS result of NH₂-HNT with different HNT amounts and times.

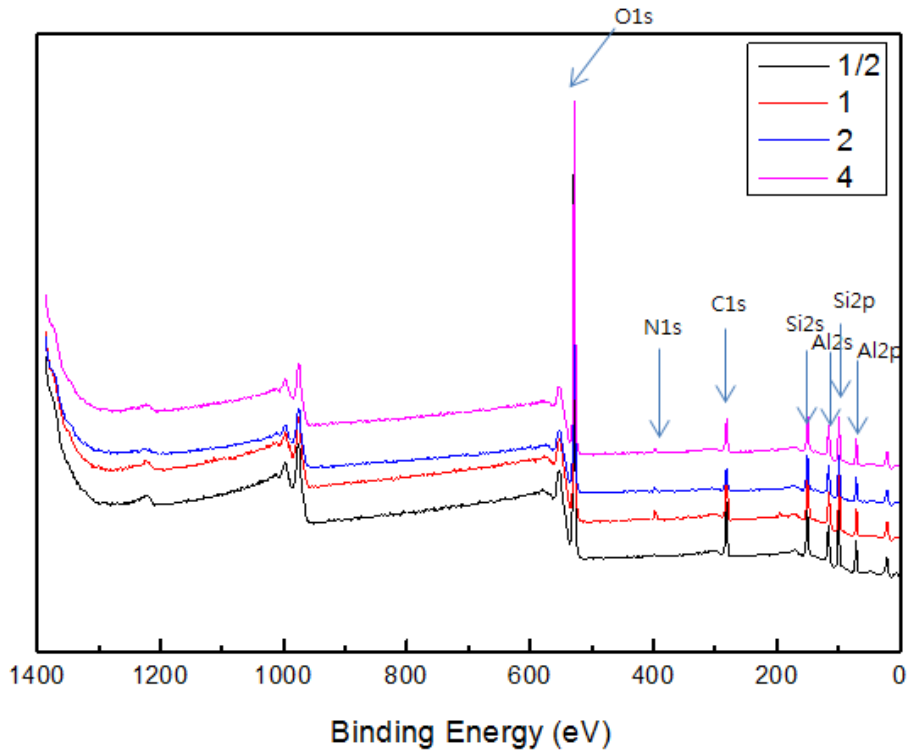


Fig. 5. XPS result of NH₂-HNT with different concentrations of exchange solution ((3-aminopropyl) trimethoxysilane/ ethanol:water(1:1)).

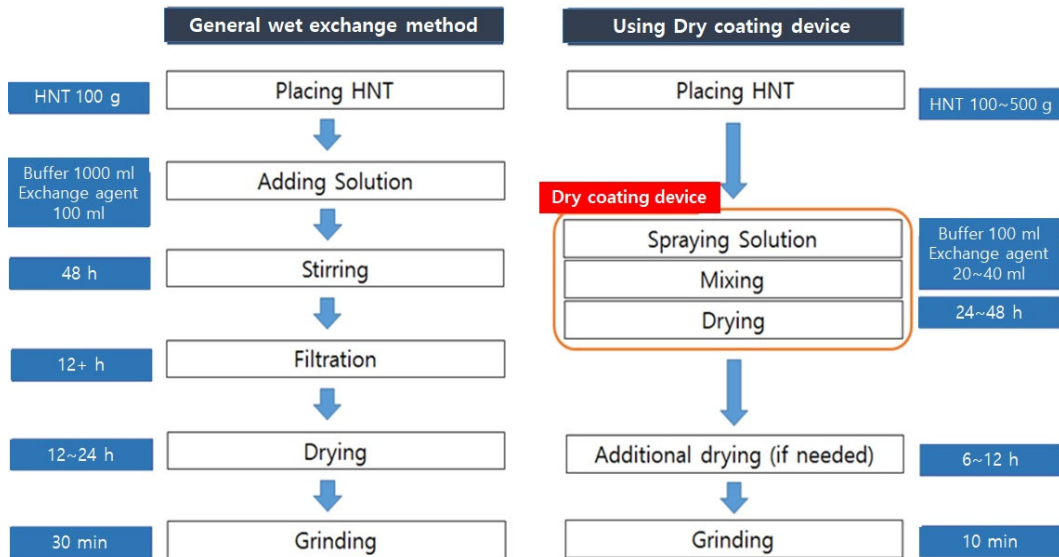


Fig. 6. Comparing of schematic diagram of wet method and simplified dry method using dry coating device.

Table 1. Exchange conditions with different amounts of HNT and mixing times

Sample	A1	A2	A3	A4
Amount of HNT	100 g	200 g	250 g	250 g
Mixing time	24 h	24 h	24 h	48 h

Table 2. Exchange conditions with concentrations of exchange solution

Sample	B1	B2 (=A3)	B3	B4
HNT	250 g	250 g	250 g	250 g
Mixing time	24 h	24 h	24 h	24 h
Concentration of exchange solution (3-aminopropyl) trimethoxysilane/ ethanol:water(1:1)	1/2	1	2	4

Table 3. N contents with different HNT amounts and mixing time

Sample	Wet	A2	A3	A4
HNT	100 g	200 g	250 g	250 g
N content (%)	1.89	1.04	0.86	0.86

Table 4. N contents with different concentrations of exchange solution

Sample	B1	B2	B3	B4
N content (%)	0.34	0.86	1.10	1.10

mL 및 (3-Aminopropyl) trimethoxysilane 7.8 g을 혼합한 혼합용액 분사하였으며, 분사는 200 mL/min의 속도로, 5 초 분사 후 20 초간 휴식하여 간헐적으로 분사하였다. 분사 이후, 80°C를 유지하면서 계속적으로 반응기를 회전하였으며, 총 24, 48시간동안 반응기를 회전하여 반응을 수행함으로써 아민기가 도입된 할로이사이트 나노튜브를 제조하였다. 각각 실험마다 HNT의 양과 혼합시간의 변수에 따른 실험은 아래 Table 1과 같은 조건에서 수행하였다. (3-Aminopropyl) trimethoxysilane의 양을 조절하여 치환액 농도에 따른 실험 역시 수행하였으며, 비교 실험 조건은 Table 2에 나타내었다. NH₂-HNT 제조 이후, 아민기 치환여부 확인을 위하여 TEM-EDS와 XPS 분석을 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 표시한 A3의 조건하에 실험한 샘플에 대한 TEM-EDS 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서

볼 수 있듯이 N peak가 나타났고 이를 통해 아민기의 치환 여부를 확인하였다. TEM-EDS의 경우 N peak를 통해 정성분석은 가능하지만 N peak와 C, O peak가 비슷한 영역을 가지기 때문에 정확한 정량분석이 불가능하다.

XPS 분석결과, HNT의 양, 시간 변수에 따른 XPS결과를 Fig. 4에 나타내었고, 치환액 농도에 따른 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4, 5에서 볼 수 있듯이 XPS 원소분석으로 전체 스펙트럼에서 binding energy (ev) 400 부근에서 N의 peak를 확인할 수 있었고 따라서 아민기의 치환을 확인 할 수 있다. 또한 XPS분석에서 N의 함량을 측정하였고 각 조건에 다른 결과를 각각 Table 3, 4에 나타내었다. Table 3에서 확인할 수 있듯이 일정한 치환액 양에 비해 HNT의 양이 증가할수록 N의 함량이 줄어드는 것을 확인 할 수 있었지만 반응시간에 따른 치환양은 다르지 않음을 알 수 있다. 그리고 Table 4와 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 치환액의 몰 농도가 높아질수록 N의 함량이 증가하지만 일정량 이

상부터는 치환양이 크게 달라지지 않음을 알 수 있다. 이를 통해, 습식법을 통해 치환했을 때와의 결과가 크게 달라지지 않았음을 알 수 있었다.

4. 결 론

건식코팅기계장치를 이용하여 HNT에 아민기를 치환하는 과정과 기존습식법을 이용한 아민기 치환법을 Fig. 6에 비교하였다. 본문에서 다룬 건식코팅기계장치를 이용한 방법과 기존습식법과 비교하였을 때, 결과물의 정성평가에 큰 변화가 없음에도 불구하고, 한번에 치환시킬 수 있는 HNT의 양을 늘릴 수 있었고, 사용하는 용매의 양과 건조한 가루 상태의 결과물이 나올 때까지의 소요시간이 현저히 줄었으며, 치환과 건조 과정 등의 절차의 간소화를 통해 연구자의 인력 역시 절약할 수 있음을 확인하였다.

REFERENCES

- Deng, S., Zhang, J., Ye, L., Wu, J., 2008, Toughening epoxies with halloysite nanotubes, *Polymer*, 49, 5119-5127.
- Du, M., Guo, B., Jia, D., 2010, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review, *Polym. Int.*, 59, 574-582.
- Liu, M., Guo, B., Du, M., Lei, Y., Jia, D., 2008, Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites, *J. Polym. Res.*, 15, 205-212.
- Liu, M., Jia, Z., Jia, D., Zhou, C., 2014, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Prog. Polym. Sci.*, 39, 1498-1525.
- Yuan, P., Southon, P. D., Liu, Z., Green, M. E. R., Hook, J. M., Antill, S. J., Kepert, C. J., 2008, Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane, *J. Phys. Chem.*, 112, 15742-15751.
- Yuan, P., Tan, D., Bergaya, F. A., 2015, Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects, *Appl. Clay Sci.*, 112, 75-93.

• Professor. Moon-Il Kim
Department of Environmental administration, Catholic University in Pusan
mikim@cup.ac.kr