

Contents

I. CNT 분산기술 종류

II. 공유결합 분산

III. 비공유 결합 분산

1. 방향족 탄화수소를 이용한 방법

2. 양친매성 분자를 이용한 분산

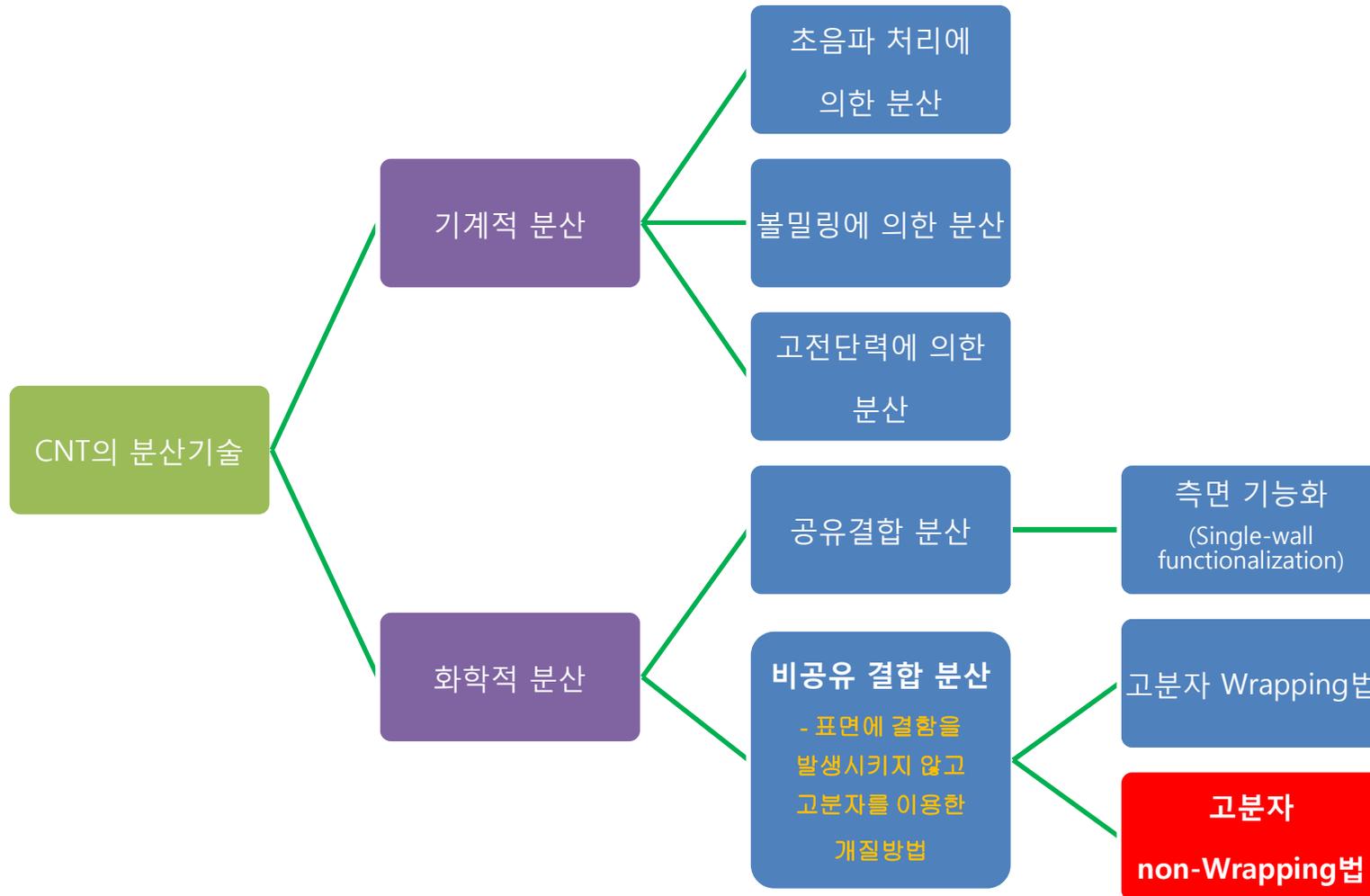
3. 작용기를 이용한 분산

4. 생체고분자를 이용한 분산

IV. Bad vs Good dispersion 비교

V. 자사 CNT 사용 제품 vs 타사/기존제품과의 특성
비교

I .CNT의 분산기술 종류



II. 공유결합분산

- 측면 기능화법(functionalization)
- CNT 표면에 직접적으로 공유결합에 의한 작용기를 도입하는 방법
- 흑연구조 고유의 극성을 변화시켜 튜브간의 반데르발스 힘을 약화시킴으로써 효과적인 분산 유도
- 단점 : CNT 표면에 결함을 발생시킴으로써 전기적 특성의 저하가 발생될 수 있으므로 높은 전도성을 요구하는 응용분야에는 적절하지 못함

Ⅲ.비공유결합분산 - 고분자 Wrapping법

- polyvinyl pyrrolidon(PVP)과 polystyrene sulfonate(PPS)로 cnt를 감싸는 방법
- 한계 : 고분자에 대해 높은 strain conformation 이 요구되어 적용이 제한적

Ⅲ. 비공유결합분산 - 고분자 non-Wrapping법

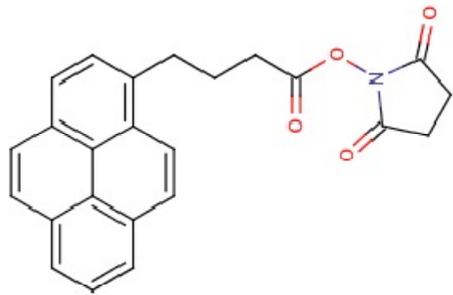
- 작용기가 도입된 poly aryleneethylene(PPE)과 SWCNT 간의 π 전자 상호작용을 통해 비공유 결합적으로 CNT를 분산시키는 방법
- 단단한 주쇄를 가진 공액고분자인 PPE는 CNT 표면을 wrapping 시키지 못하나 CNT 표면에서 π -stacking을 통해 견고하게 결합되고 다양한 종류의 작용기가 도입된 측쇄를 통해 각종의 유기용매 및 수용액 상태에서 CNT 분산 가능
- CNT와 폴리스틸렌 복합체는 CNT 표면에 결함이 없어 균일한 분산을 이룸
→ 기존의 CNT와 전도성 고분자의 복합체에 비해 탁월한 전기전도성을 가짐

Ⅲ. 1. 방향족 탄화수소를 이용한 분산

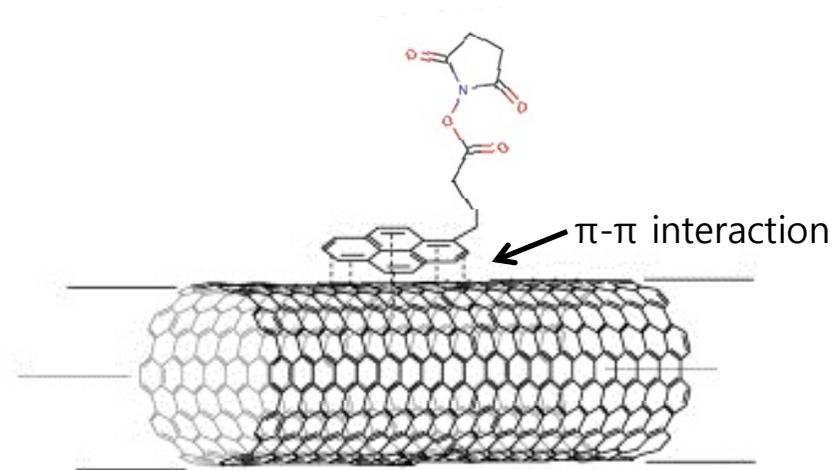
- 방향족 고리화합물을 갖는 피렌, 포르피린, 공액 고분자등을 이용
- CNT 벽면과 π 전자 상호작용을 일으켜 CNT의 응집을 막아 분산 유도
(벤젠고리의 p궤도와 CNT p궤도간의 π 결합을 유도)

Ⅲ.1.1. 피렌(pyrene)

- 흑연의 판상 구조와 비슷(4개의 벤젠링으로 이루어진 방향족 탄화수소)
- DMF나 메탄올과 같은 유기용매 내에서 피렌을 소수성인 CNT 표면에 비가역적 흡착



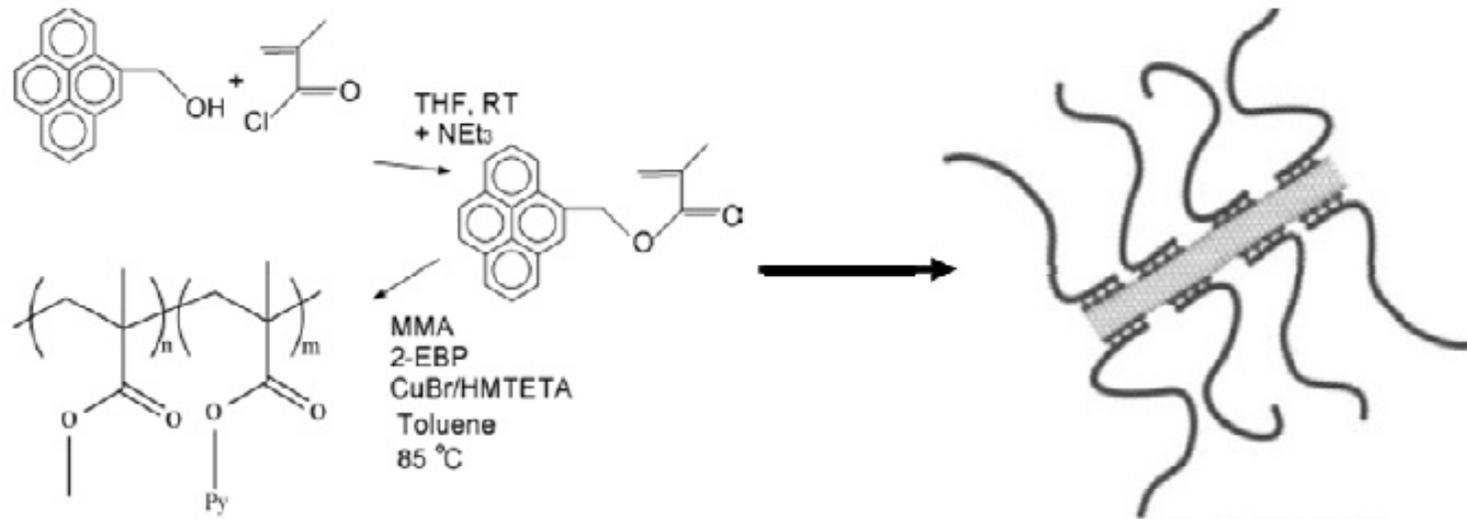
피렌(pyrene)



π 전자상호작용을 이용한 CNT 위 비공유 결합 모식도

Ⅲ.1.1. 피렌(pyrene)

- 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA)와 피렌으로 개질한 MMA를 공중합체로 합성 가능

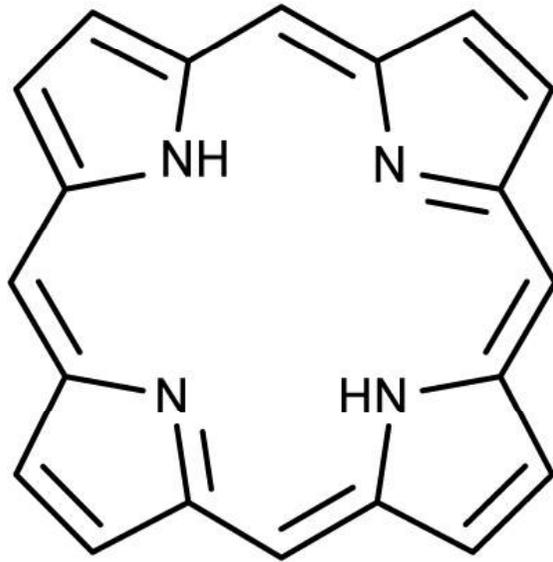


Poly(methyl methacrylate-co-(1-pyrene)methyl 2-methyl-2-propenoate)공중합체의 합성과 CNT와의 상호작용 모식도

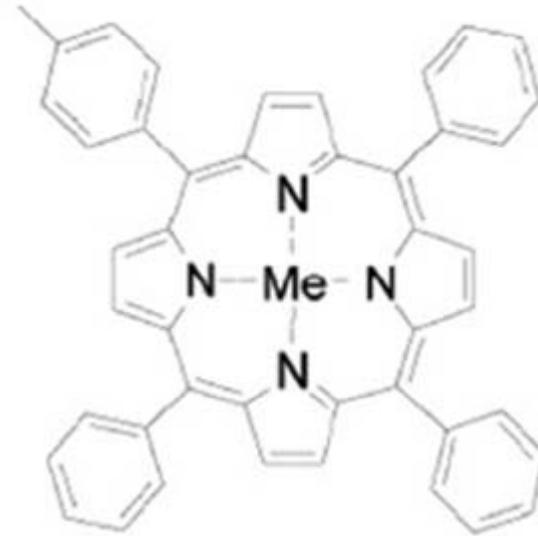
Ⅲ.1.1. 피렌(pyrene)

- 피렌으로 개질한 MMA블록은 CNT 벽면과 π 전자 상호작용을 일으키고 순수 MMA 블록은 용매 내에서 steric hindrance(입체장애) 효과로 CNT를 분리시켜 다시 번들이 되는 것을 막아 분산력 증가시킴
- 스티렌(styrene), 아크릴릭산(acrylic acid)등 다양한 고분자에도 적용가능
→유기용매뿐 아니라 수용액 내에서도 분산 가능

Ⅲ.1.2. 포르피린 (porphyrin)



포르피린 화학구조

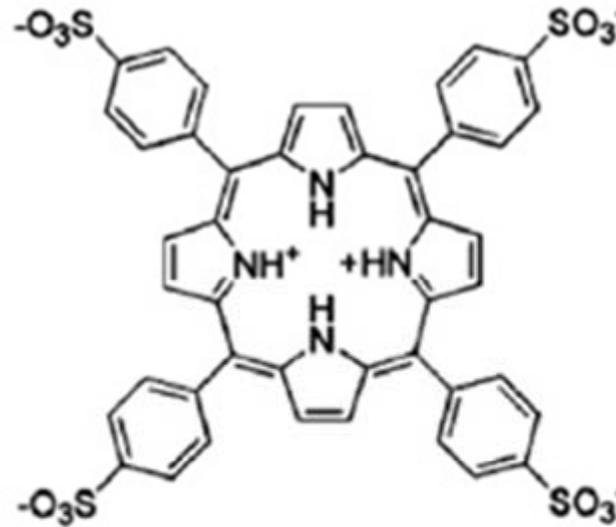


금속과 배위결합한 포르피린

- 포르피린 - 피롤과 같은 이종고리의 탄화수소 4개가 메틴으로 연결된 모양의 고리형 거대분자
- 철, 마그네슘, 아연 등과 같은 여러 금속들과 배위결합하여 복합체를 형성

Ⅲ.1.2. 포르피린(porphyrin)

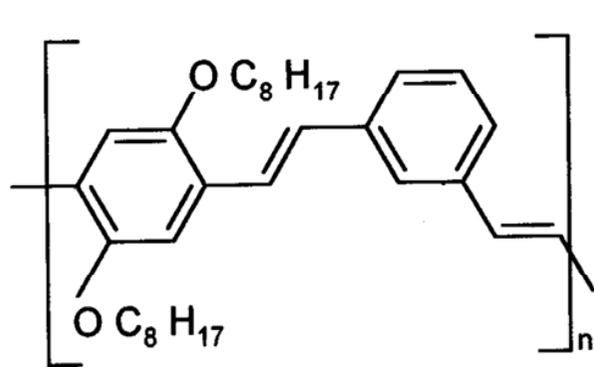
- 고리형 분자인 포르피린은 CNT 벽면과 상호작용할 수 있는 동시에 결합된 금속을 이용하여 특정 금속을 CNT에 흡착 가능
- 유기분자로 개질된 복합 포르피린은 이온성을 가짐
→ 유기용매나 수용액 모두에 녹을 수 있어 다양한 용매에서 기능기화 가능



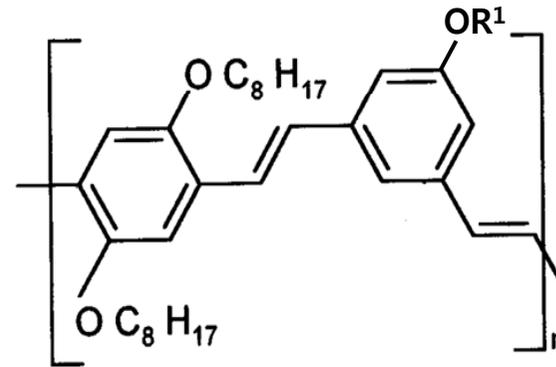
수용성으로 개질한 포르피린

Ⅲ.1.3.공액고분자(conjugated polymer)

- CNT 벽면과 π 전자 상호작용을 하며 CNT를 감싸는 모양(wrapping)으로 기능화가 일어남
- PmPV(poly(metaphenylene vinylene)), PAmPV(poly{(5-alkoxym phenylenevinylene)}), PPE(poly(arylene-ethynylene)s), PPvPV(poly{(2,6-pyridinylenevinylene)-co-[(2,5-dioctyoxo-p-phenylene) vinylene]})



PmPV



PAmPV

Ⅲ.1.3.공액고분자(conjugated polymer)

- PmPV 고분자 합성하여 CNT 복합체를 만들 경우, 순수 고분자 대비 8배이상 전기전도도 향상 가능
→ 분자스위치, 분자 액츄에이터 응용 가능
- PPE 이용하여 CNT의 용해도 제어 가능
→ PPE 고분자 사슬의 rigidity(강성률, 외부에서 가한 힘에 대해 물체의 모양이 얼마나 변하는지를 나타내는 척도) 정도를 조절하여 CNT와 고분자 사이거리 및 π 전자 상호작용을 조절

Ⅲ.2. 양친매성 분자를 이용한 분산

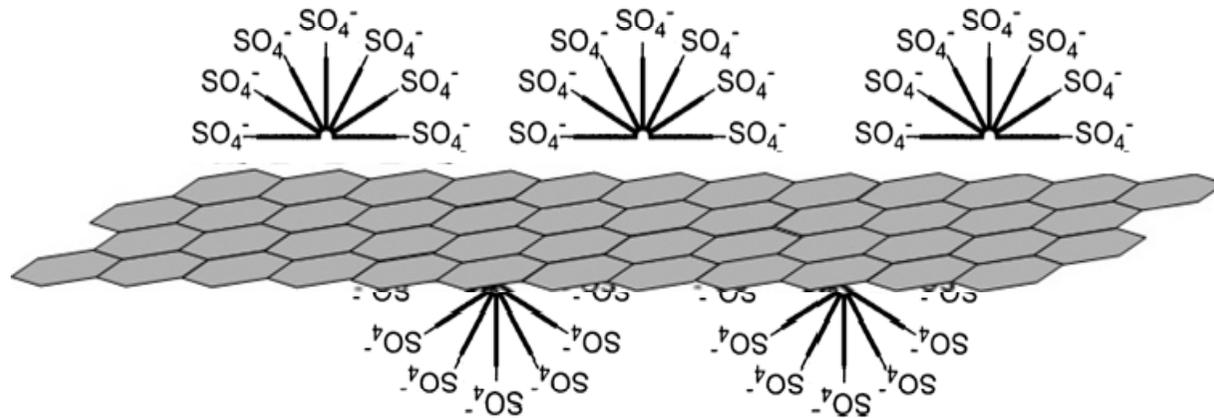
- 소수성과 친수성을 동시에 갖는 계면활성제 물질을 이용하여 소수성 꼬리가 CNT로 향하고 친수성 머리가 용매로 향하여 상호 혼합을 유도하는 방식
- CNT표면이 친수성 용매와 만나는 것을 최소화 하기 위한 수용액상에서의 효과적인 방법

Ⅲ.2.1. 계면활성제

- 소수성 꼬리가 나노튜브 표면에 물리흡착, 친수성 머리가 용매 쪽으로 향하는 모양으로 정렬
- 소수성 상호작용으로 기능기화되므로 수용액 상에서 효과적(CNT 소수성 표면이 친수성 용매와의 접촉을 최소화 하기 위해 계면활성제가 표면을 감싸는 원리)
- SDS(sodium dodecyl sulfate), NaDDBS등의 이온성 계면활성제와 Tween 20, Triton X-100등의 비이온 계면활성제 모두 사용 가능

Ⅲ.2.1. 계면활성제

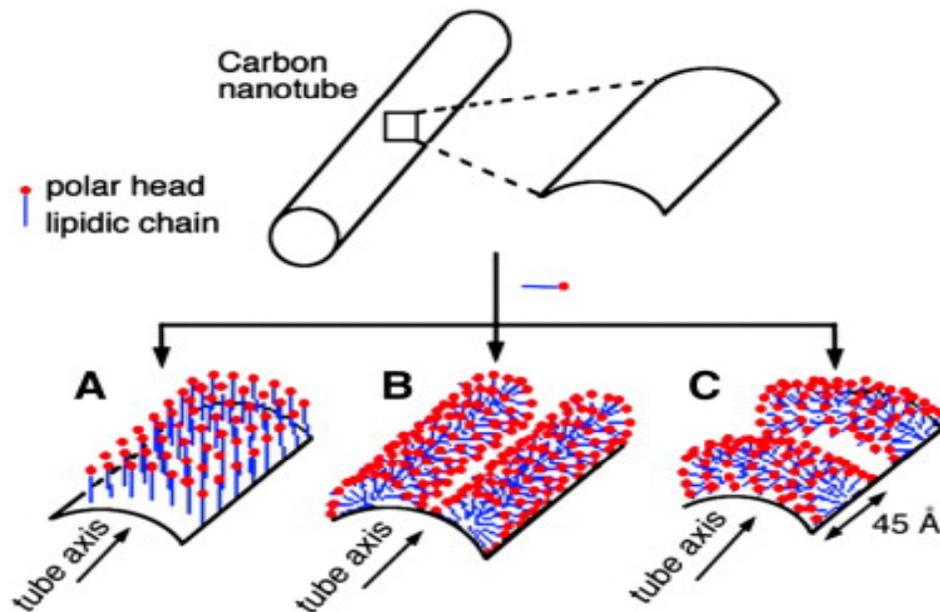
- 꼬리부분에 더 긴 알킬 사슬이나 벤젠링을 가질수록 나노튜브의 벽면과 상호작용할 수 있는 확률이 높아짐
→ CNT 분산력 증가 (F.Islam)
- 계면활성제 머리부분의 크기가 작고, 이온성을 띌수록 패킹밀도가 높고 이온끼리의 정전기적 반발력 작용
→ CNT 재번들화 막아줌



이온성 계면활성제와 탄소나노튜브의 상호작용 모식도

Ⅲ.2.1. 계면활성제

- SDS와 같은 이온성 계면활성제는 전하를 띠고 있는 머리부분이 서로 정전기적 반발력을 일으켜 정렬을 하게 되고 꼬리부분은 CNT의 나선구조를 따라 흡착



SDS 분자의 탄소나노튜브 표면위에서 가능한 정렬방법들 모식도

Ⅲ.2.1. 계면활성제

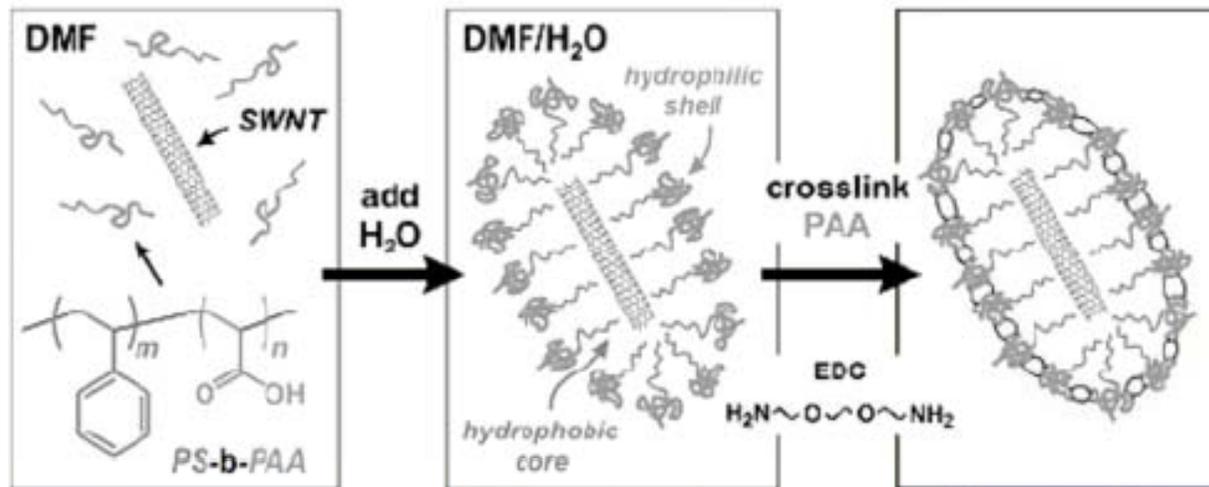
- 비이온 계면활성제는 전하를 띠지않는 머리부분이 단지 수용액상에서 계면에너지를 낮추는 역할 만 하고 정렬에는 영향을 미치지 못하므로 단지 π 전자 상호작용으로만 코팅됨

Ⅲ.2.2. 블록 공중합체

- PS-PEO(polystyrene-block-poly(ethylene oxide)), PS-b-P4VP(polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine)), PA-PAA(polystyrene-block-poly(acrylic acid)) 등 사용
- 소수성 블록이 CNT 표면에 반데르발스 결합으로 흡착, 친수성 블록이 용매 내에서 분산을 도와주는 역할

Ⅲ.2.2. 블록 공중합체

- DMF 용매내에 PS-PAA와 CNT를 분산시키고 물을 조금씩 첨가하면서 미셀(micelle) 형성시켜 소수성 코어인 PS에 나노튜브를 가두고 친수성 shell인 PAA를 교차결합 시키는 방법으로 CNT를 미셀 캡슐화(Y. Kang)
 - CNT를 수용액 상에서 안정적으로 분산 시킬 수 있고, 다른 용매에 녹인 후에도 나노튜브의 기능기화 유지가능



PS-PAA 블록공중합체를 이용한 탄소나노튜브의 미셀 캡슐화

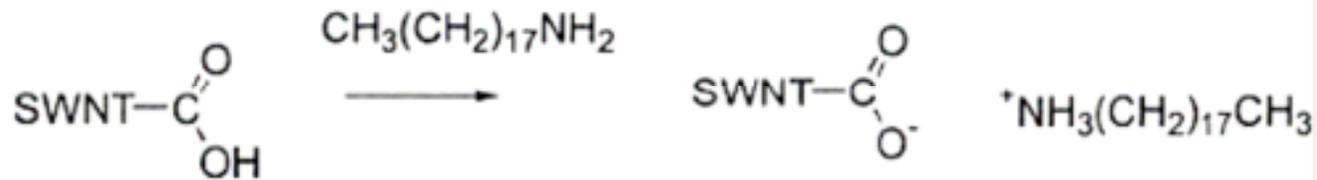
Ⅲ.2.3. 비공유 분산제의 분산 메커니즘 요약

Binding Stabilization	소수성(Hydrophobic)	Stacking(적층)/ Amine (전자쌍 공여)	Stacking(적층)
정전기적 반발력 (Electrostatic repulsion)	<ul style="list-style-type: none"> •SDS(Sodium dodecyl sulfate) & 관련 염류 •인지질(phospholipid) 	<ul style="list-style-type: none"> •외가닥 DNA •수용성 단백질 	<ul style="list-style-type: none"> •Pyrene acid과 관련 염류
입체 장애 (Steric hindrance)	<ul style="list-style-type: none"> •Triton X / Pluronic 계열 •Tween / Polysorbate (폴리소르베이트) 계열 	<ul style="list-style-type: none"> •폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone) (수용성, NMP) 	<ul style="list-style-type: none"> •공액 블록 공중합체 •피렌-실록산(비극성 유기용매) •공액 고분자(극성 유기용매)

Ⅲ.3. 작용기를 이용한 분산

- CNT 표면에 카르복실기(-COOH)를 유도하고 이를 아민기(-NH₂)와 같은 작용기와 수소결합 혹은 양성이온 결합을 통한 방법으로 이온성 기능기화라고도 불림
- 카르복실기 유도를 위해 CNT 표면에 산처리 필요(질산과 황산의 혼합용액(1:3 v/v) 이용)

Ⅲ.3. 작용기를 이용한 분산



탄소나노튜브의 카르복실기와 옥타데실아민의 아민기의 양성이온결합

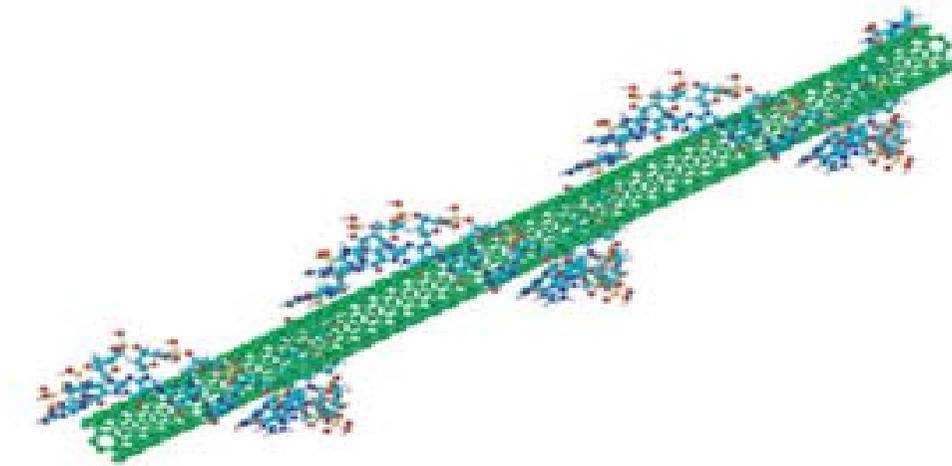
- CNT표면의 카르복실기와 옥타데실아민의 아민기 반응시킴
→ 카르복실기와 아민기를 반응시켰을 때 카르복실기의 수소 하나가 아민기로 옮겨가면서 각각 양전하와 음전하를 띠면서 양성이온 결합(zwitterion interaction)을 이룸
- 공유 기능화(카르복실기/아민기의 공유결합) 대비 장점
→ 합성공정 생략(간단, 저렴), 양이온을 가지고 있는 유/무기 분자에서 모두 응용 가능
- 복합체의 기계적 성질 증가
→ PEO-NH₂를 이용하여 고분자 기질 내에서 CNT의 분산성과 기질과의 접착력 증가

Ⅲ.4. 생체고분자를 이용한 분산

- DNA, RNA, 펩타이드(peptide), 단백질(protein), 효소(enzyme) 등의 생체고분자를 이용한 분산방법은 π 전자 상호작용, 반데르발스 결합, 양성이온 결합, 수소결합등을 통하여 이루어짐
- 대부분 수용액 상에서 기능기화 발생, 인체적합성 특징에 기인해 나노 바이오 기술에 응용 가능

III.4.1. DNA

- DNA가 CNT 표면을 나선형으로 감싸면서 이루어지는 형태
- 길이가 짧은 DNA는 CNT 안으로 삽입되기도 함
- DNA가 π 전자 상호작용을 통해 CNT 표면을 나선형 구조로 감싸고, CNT 지름이나 나선성에 따라 다양한 나선형 구조가 가능(M.Zheng)



III.4.2. RNA

- DNA와 비교한 장점 : 염색체에 바로 흡수될 수 없어 돌연변이 가능성 적고, 포유류의 면역체계에 인식이 잘 되지 않아 전달물질을 효과적으로 운반 가능, 효소 RNase에 의해 쉽게 제거 가능
- tcRNA 이용하여 CNT 표면을 감싸고, 수용액상에서 계면활성제 SDS보다 더 효과적으로 CNT 분산 가능 (J.C.G.Jeynes)
- π 전자 상호작용과 반데르발스 인력 작용으로 결합
- CNT 감쌌던 RNA를 RNase로 제거 가능하여 CNT의 정제에 RNA 사용가능

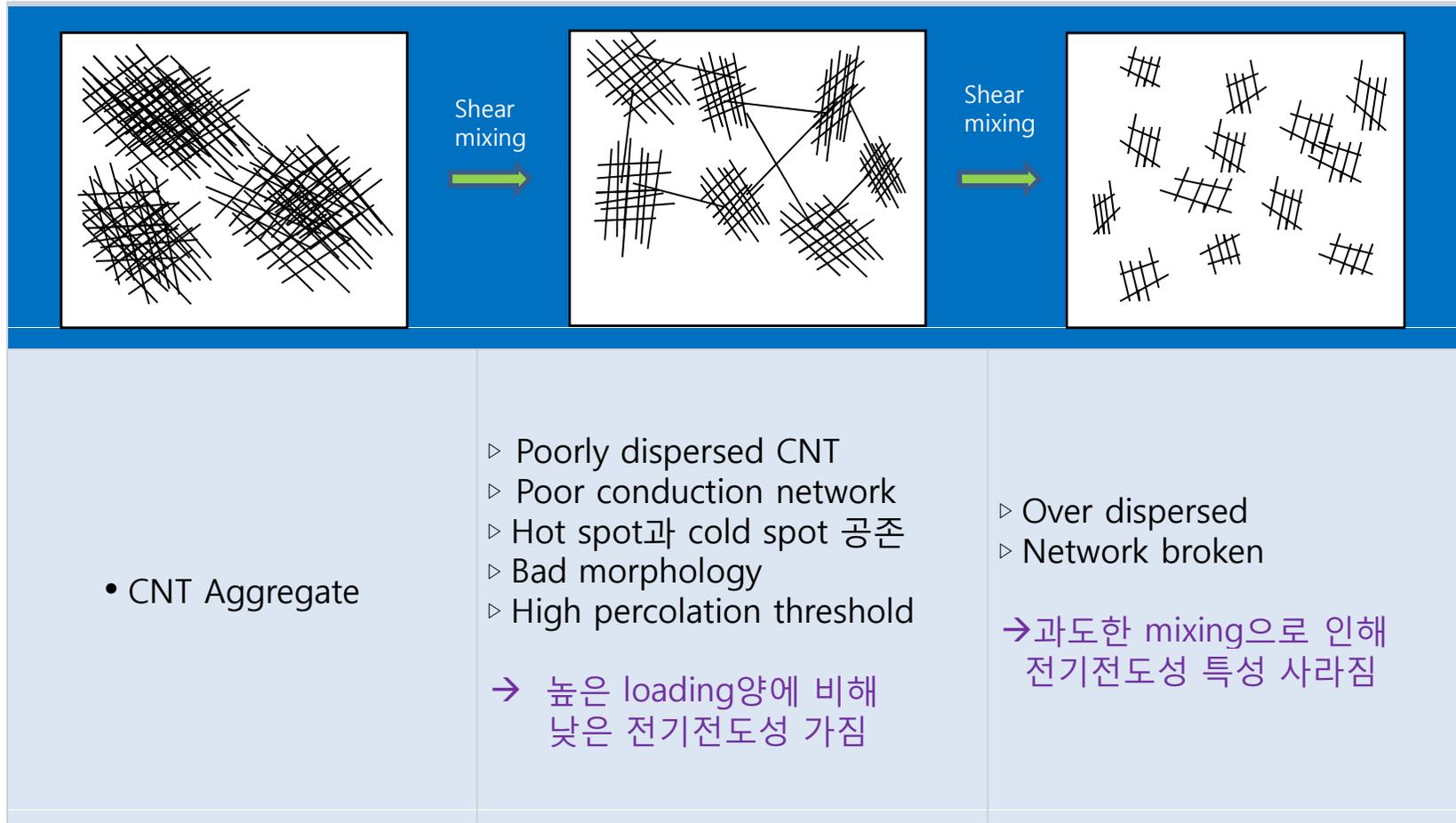
Ⅲ.4.3. 단백질

- π 전자 상호작용, 소수성 상호작용, 반데르발스 인력, 아민 작용기에 의한 양성이온결합, 수소결합이 복합적으로 일어나 CNT와 비공유 결합
- 친수성/전하를 띠는 부분은 용매인 수용액과 반응, 소수성/방향족 탄화수소를 가지고 있는 부분은 CNT와 반응

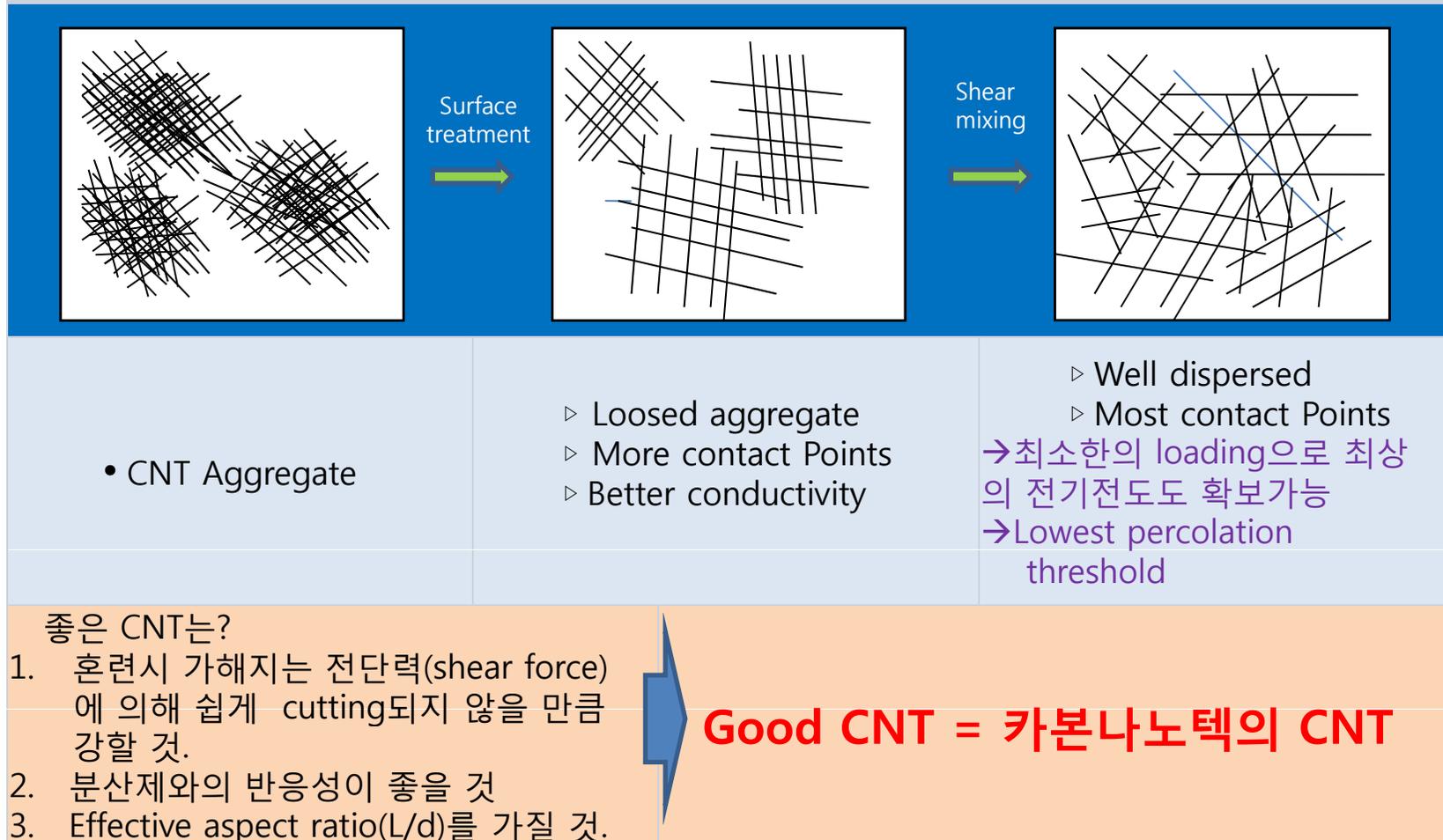
Ⅲ.4.4. 펩타이드

- 펩타이드 – 2개이상의 아미노산이 연결
- DNA처럼 아미노산의 순서를 조절하여 원하는 성질과 구조로 합성할 수 있어 CNT를 기능기화 하기 쉽게 조절 가능
- 벤젠링을 가지고 있는 아미노산(트립토판, 페닐알라닌, 티로신)으로 이루어진 펩타이드는 CNT와 π 전자 상호작용
- 양친매성 펩타이드는 계면활성제처럼 소수성 상호작용을 통해 CNT와 반응
 - 합성 시 특정항체 포함시키면 패턴된 항원 위에 CNT 정렬가능하고 바이오센서로 이용 가능

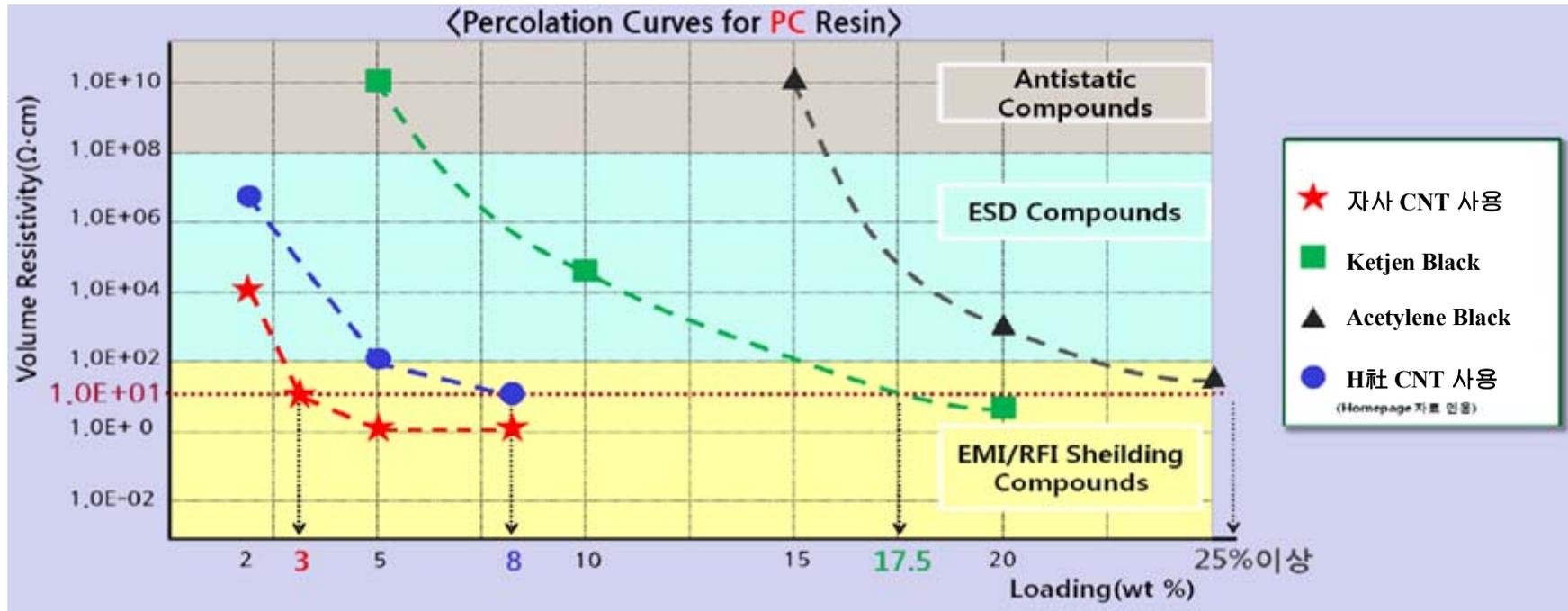
IV.4.1. Bad dispersion(mechanical dispersion)



IV.4.2. Good dispersion(chemical dispersion)



V. 자사 CNT 이용한 제품과 타사/기존 제품과의 특성 비교



▶ 타사 CNT 및 기존 전도성 물질에 비해 **소량만 사용하여도 동일한 전도성을 발휘 가능**

Ex) 저항치 $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내는 EMI/RFI 소재를 만들 경우

→ 당사 CNT 제품을 사용할 경우 : 3%, H社 : 8%, Ketjen Black : 17.5%, Acetylene Black : 25%이상 첨가해야함.

원가 절감 및 Polymer의 고유 물성을 최대한 유지하기에 최적인 CNT

▶ 자사 CNT
부산 전문업체

• (주)씨엔티솔루션
www.cntsolution.co.kr



• 어플라이드카본나노
www.acntech.co.kr

