

DuPont, BP Amoco의 촉매 협약과 Non-metallocene 촉매 기술

듀폰은 BP Amoco에서 새로운 3자리(tridentate) 리간드 철 및 코발트 촉매를 이용하여 고밀도폴리에틸렌을 생산할 수 있도록 허가하였다. 이에 대한 보상으로 BP에서는 듀폰이 자사에서 보유하고 있는 유사 기술을 이용할 수 있도록 하였다. 글로벌 경영과 함께 유행처럼 번지고 있는 전략적 기술 제휴를 한 셈이다. 3자리 리간드 철 및 코발트 촉매는 North Carolina대학의 Maurice Brookhart 교수에 의해 개발되었으며, 듀폰이 이 기술(Versipol)에 대한 다량의 특허권을 갖고 있다. Versipol기술은 제4족 메탈로센 촉매나 종래의 Ziegler-Natta 촉매로는 불가능한 다양한 구조의 폴리에틸렌을 생산할 수 있다. BP Amoco는 이 기술을 이용한 HDPE 생산 라인을 올해 말에 가동할 예정인 것으로 알려져 있다.

종래의 제4족 메탈로센 촉매가 아닌 다른 전이금속을 이용한 올레핀(특히 에틸렌) 중합 촉매의 개발이 빠른 속도로 진행되고 있다. 일 예로 Grubbs 교수는 니켈(II)과 팔라듐(II) 중심 금속을 사용하여 에틸렌을 높은 활성으로 중합할 수 있는 기술을 개발하였다[*Chem. Comm.*, 301 (2000)]. 특히 이 촉매는 공기나 수분이 존재해도 그 활성을 유지한다는 점에서도 종래의 메탈로센 촉매나 Ziegler-Natta 촉매와는 구별된다고 할 수 있다.

(C & EN, *Chem. Comm.* 종합) □

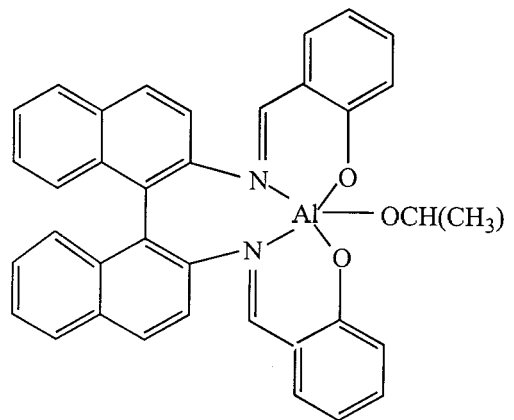
라세미 촉매를 이용한 입체 규칙성 중합체 제조

미시간 주립대학교 화학과의 Baker와 Smith 교수는 라세미 단량체를 사용하고 라세미 촉매를 사용하면 젓산 고리 이량체로부터 입체 규칙적인 중합체를 만들 수 있다고 발표하였다. 그들이 사용한 촉매는 알루미늄과 키랄 Schiff 염기의 (+)와 (-) 착물의 혼합물이며 단량체는 D-와 L-형태의 젓산 이량체의 혼합물이다. 이런 혼합물에서 만들어지는 중합체를 보면 각각 (+)-촉매는 단지 D-젓산만을 중합시키고 (-)-촉매는 L-젓산만을 중합시킨다. 이렇게 만든 젓산 중합체는 일반 젓산 고분자보다

녹는점이 높다. 이 입체 규칙적인 젓산 중합체가 사용될 수 있는 곳을 보면 필름, 섬유, 그리고 종이 코팅, 사출 및 블로우 성형된 용기 등에서 찾을 수 있다.

아래에 라세미 촉매의 구조에 대해 나타내었다.

(*J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1552 (2000)) □



자기성질을 조절할 수 있는 세라믹 제조

캐나다 소재 토론토 대학교 화학과의 G. A. Ozin 교수와 I. Mannes 교수팀은 자기적인 성질을 조절할 수 있는 세라믹을 철을 포함하고 있는 고분자로부터 만들 수 있다고 발표하였다. 그들은 이 세라믹은 보호용 코팅, 자기 기록 매체, 비행기 및 우주선의 대전 방지 목적으로 사용할 수 있다고 설명한다. 이 세라믹을 만드는 방법은 우선 먼저 스피로 구조를 가지며 규소로 다리 결합을 하고 있는 페로센(ferrocene) 단량체를 개환 중합법을 사용하여 중합시키고 이 중합체를 열분해 반응을 하는 방법을 사용하는데, 이때 원하는 모양의 세라믹이 얻어진다. 철 원자의 세라믹 내의 분산 정도나 세라믹의 자기적인 성질은 열분해 반응 온도의 영향을 받는다. 600 °C 이상부터는 개개의 철 원자들의 자기 모멘트가 배향해서 만든 작은 크기의 철 나노클러스터가 생기기 시작한다. 온도를 올리면 나노클러스터의 크기가 커지기 시작하고, 900 °C 이상에서는 전 세라믹에 걸쳐 자기 모멘트가 일정한 방향으로 배향해 있는 충분한 크기의 나노클러스터가 생기기 시작한다고 발표하였다. (*Science*, **287**, 1460 (2000)) □

본자의 모델링에 의한 플라스틱의 획기적인 물성개선법

플라스틱 산업 뿐만 아니라, 광통신이나 나노기술 분야 등에 획기적인 발전을 가져올 수 있는 고분자의 새로운 물성개선법이 노스웨스턴대학의 사무엘 I 스테르프(Stupp) 교수팀에 의해 발표되었다. 지난 3월 샌프란시스코에서 개최된 제219차 미국화학회 연차총회에서 발표된 논문에서 촉매에 의한 고분자의 화학적 구조변경 대신에 저분자물질을 첨가제로 사용하여 고분자의 실질적인 조직구조를 변경함으로써 고분자의 물성을 개량할 수 있다고 보고하였다. 스테르프 교수는 "역학적, 열적, 흐름성질 등 고분자의 물성을 개량하는 것은 산업체들이 매우 관심을 갖는 것이다. 이를 위해 주로 촉매를 사용하여 고분자의 물성을 향상시키려는 시도에 대해 엄청난 연구 개발비를 투자해왔지만, 별로 좋은 결과들을 얻지 못했다. 본 연구그룹에서 사용한 분자 자기조립 방식을 이용하면 완전히 다른 방식으로 고분자의 물성을 개량할 수 있다"고 주장하였다. 그들은 스티렌 같은 액상 단량체에 녹였을 때 DNA 스트랜드 같은 나노리본을 형성하는 분자시스템을 발견하였다. 리본들 주위에 분자들이 조직적으로 배열하면서 동결되면 액상 단량체의 물리적 특성을 변화시키고, 현미경으로 보면 액정과 같은 형태의 청자색 겔이 형성된 것이 보인다. 흥미롭게도 이러한 구조적 변화는 단량체가 이룰때면 폴리스티렌과 같이 중합된 고상일 때도 유지된다.

스테르프 교수는 이런 방식에 의해, 엔지니어링 플라스틱이나 액정 같은 비싼 고분자를 제조하지 않아도 싼 비용으로 고분자의 강인성이나 탄성 등 원하는 물성을 개선할 수 있다고 밝혔다. 스테르프 교수가 시도한 방법은 나노 크기의 강력한 골격에 의해 고분자의 분자들을 배향시켜 재료내부에 자기조립적 분자들을 만드는 것이다. 고분자들을 공유결합 방향으로 배향시키면 매우 강하다는 성질과 나노리본이 고분자사슬들을 원하는 방향으로 쉽게 배향시킬 수 있다는 장점을 이용한 것이다. 이렇게 하면, 초연신 섬유와 같이 별도의 장비없이도 고강도의 고분자를 만들 수 있는 이점이 있다.

이렇게 만든 폴리스티렌은 복굴절을 띄고 있어 광학물질로서의 응용도 가능하다.

(제 219차 미국화학회 연차총회 연례보고서) □

난연코팅

매년 화재로 인해 많은 인명과 재산의 손실이 발생하고 있다. 화재로 인한 사고는 특히 보트, 비행기, 잠수함, 우주선의 선실과 같이 밀폐된 곳에서 발생할 경우 더욱 심각한 결과를 가져오는데 이는 대피하거나 소방서에 연락할 수 있는 기회가 없기 때문이다. 게다가 보통의 소화기는 밀폐된 공간에서 사용할 경우 그 공간을 이산화탄소 또는 프레온으로 채워 숨쉬기 곤란하게 만든다. 주위에 가연성 물질을 완벽하게 없애버리는 것은 화재예방에 최고의 방책이나 이는 언제나 불가능한 일이다. 그러나, 이 문제는 화재시 자체소화능력이 있는 표면코팅으로 해결될 수 있다.

모스크바의 합성고분자연구소(Institute of Synthetic Polymers)의 연구원들이 새로운 난연코팅(flame-retardant coating)을 개발하였다. 이 코팅은 사염화탄소와 같은 휘발성의 불연성(non-inflammable) 액체로 채워진 PVA(폴리비닐알콜)나 젤라틴 마이크로캡슐을 함유하고 있다. 직경 0.5 mm인 이 마이크로캡슐을 에폭시 수지와 안료 및 경화제와 혼합한 후 표면에 입힌 다음 에폭시 수지를 경화하여 단단한 코팅을 얻는다. 이 코팅은 약 30%의 마이크로캡슐을 함유하고 있다. 화재가 발생해 열이 가해지면 마이크로캡슐은 미세한 양의 액체를 방출하여 불을 끄는 작용을 한다.

연구팀에 의해 개발된 또 다른 난연고분자코팅은 에폭시 수지와 다인산암모늄(ammonium polyphosphate)으로 구성되어 있다. 불길이 미치면 이 코팅은 매우 단단한 불연성 탄화물(char)로 변하여 더 이상의 연소를 방지한다. 이 코팅은 금속 나노입자, 특히 구리 나노입자를 첨가하면 더욱 효과적이다. 연구팀에 따르면 구리의 기능은 다소 역설적이다. 즉, 구리는 연소를 가속시켜 결과적으로 낮은 온도에서의 탄화물의 형성을 촉진한다.

이와 같은 난연코팅의 장점 중 특기할 만한 것은 물과 달리 누전을 일으키지 않는다는 것으로, 이로 인해 높은 가격에도 불구하고 이 코팅은 전자산업이나 자동차산업에 매우 유용할 것이라는 점이다.

(<http://chemweb.com/alchem/2000/news/nw-000519-fire.html>) □

도시바, 획기적 태양전지관련 기술 개발

일본의 「도시바」사가 보다 단순하고 저렴한 태양

전지(solar cell)의 제조를 가능케 하고 태양전지(solar battery)의 응용분야를 획기적으로 확장시킬 수 있는 새로운 기술적 도약을 이룩했다. 「도시바」의 발표에 따르면, 이 회사는 유기염료에 기초한 태양전지에 사용되는 「고체」전극을 개발함으로써 액체전극의 사용에 따르는 문제점들을 해결하였다. 이 회사는 자사의 태양전지가 효율 7.3을 기록하고 플라스틱 기층(substrate)을 사용하기 때문에 태양전지의 새로운 응용분야를 창출할 수 있는 길을 열었다고 말했다. 이에 관련한 새로운 제조기술은 이번 달 초 스코틀랜드 글래스고우에서 개최된 「제 16차 유럽광기전태양에너지컨퍼런스 및 전시회」에서 발표되었다.

광광물질로 유기염료를 사용하는 태양전지는 실리콘(silicon)에 기초한 태양전지에 비해 가볍고 투명하며 제조가 훨씬 용이하고 제조단가도 40%에 불과하다는 장점을 지닌다. 그러나 이러한 장점들은 액체전극의 누출 위험성으로 인해 실제 적용이 미루어져 왔다. 과학자들은 이의 해결책이 고체전극의 개발에 있다는 것을 인식하고 있었으나 기존의 고체전극은 60℃에서 모두 녹기 때문에 실용화에는 거리가 멀었다. 그러나 이번 도시바의 개발품은 120℃에서 테스트했을 때 문제가 없었으며 회사에 따르면 250℃까지 견딜 것이라는 설명이다.

또한 이 전지는 플라스틱을 기층으로 사용함으로써 창(window)이나 벽에 설치하거나 휴대폰과 같은 휴대용 전자제품에 응용할 수 있는 등 태양전지를 보다 다양한 분야에 응용할 수 있도록 해준다. 「도시바」는 이 물질에 대한 특허를 출원중이며 올 여름부터 이 기술에 대한 사용권을 원하는 업체들에 제공할 수 있으리라 예상하고 있다.

(<http://www.gnet.org/newsdetail.cfm?NewsID=10311>) □

미량의 첨가제로 가능할 초강도의 플라스틱

동화 속에서는 요술 먼지가 일어나면서 당신의 꿈이 실현된다. 플라스틱 화학의 세계에서는, 그러한 요술 먼지는 Samule Stupp 박사를 마술사로 만들어 놓는다. 미국 일리노이 에반스턴의 Northwestern University의 화학자 Stupp은 지난 3월말에 캘리포니아주 샌프란시스코에서 개최된 미국화학회 학술대회에서 3개 부분으로 구성된 새로운 분자들을 발표하였다.

이 분자들을 약간만 사용해도 커피 잔과 플라스틱 레스와 같은 유용한 고분자재료의 강도와 광학적 성질들을 크게 변화시킬 수 있다는 것이다. 이제 향후에는 이러한 분자 양념을 조금만 넣어 줌으로써 일상적으로 사용되는 폴리스티렌과 같은 플라스틱이 방탄조끼 정도의 강도와 경도를 가지도록 만들어 줄 수 있게 될 것으로 전망된다.

이에 대해 Virginia Polytechnic Institute의 고분자 화학자 Timothy Long 박사는 “완전히 새롭고 독특한 고분자 화학의 접근법이다. 그렇게 적은 양의 새로운 물질을 섞어 넣음으로써 플라스틱의 성질들이 얼마나 크게 변화하는지를 보는 것은 참으로 놀랍다”고 논평한다. 그러나 Stupp 교수 연구팀은 처음부터 노화된 플라스틱을 재생시키는 방법을 찾는 연구를 하고 있지는 않았다. 이전에 Stupp 교수의 연구팀은 막대코일(rodcoil)이라고 불리는 두 부분으로 된 분자들을 합성하였다. 막대코일이라 불리는 이유는 각 분자의 반쪽은 뾰뚱하고 다른 한 쪽은 유연했기 때문이었다. 그리고 이들이 발견한 이 독특한 구조는 그 분자들로 하여금 판상의 모양으로 스스로들을 쌓는 방식으로 버섯 모양의 덩어리로 조립되게 해 주었다(1997년 4월 18일자 사이언스지 354페이지 참조).

그러한 연구 이후 최근의 연구 프로젝트에서 이 연구자들이 원했던 것은 바로 그러한 막대코일들의 화학을 변화시켜 1차원 사슬구조를 만들게 하는 것이었다. 이들은 이 분자의 뾰뚱한 부분의 끝에다가 제 3의 부분을 접목시켜서 이러한 구조를 만드는 것을 시도하였다.

덴드론(Dendron)이라 불리는 이 새로운 부분은 그 분자로부터 뻗어 나오는 두개의 팔을 가진 Y자 모양의 그룹으로 시작되었다. 그리고 각 팔은 이웃들과 쉽게 약한 수소 결합을 형성하는 수산화(OH) 그룹들로 끝맺어져 있다. 이렇게 하여 3부분으로 구성된 분자들이 만들어졌는데 이 연구자들은 이를 덴드론-막대코일(Dendron-Rodcoil; DRC)이라고 불렀다. 이 연구자들이 약간의 DRC를 유기 용매에 녹였을 때 유기용매가 순간적으로 겔(gel)상태로 바뀌는 것에 놀랐다. 분명히 DRC들이 서로 엉켜 붙게 된 것임에 틀림이 없었다. 자세히 분석해 본 결과 DRC들이 정말 사슬이 아니라 리본 형태로 정렬하고 있음이 밝혀졌다. DRC가 용매에 첨가되면 한 덴드론의 수산기로 끝나 있는 팔들이 서로 만나 제 2의 덴드론 상의 수산기와 수소결합을 형성하면서 마

치 지우개 부분에서 서로 연결된 연필과 같이 두 개의 DRC들이 서로 연결된다고 Stupp 교수는 설명한다. 나중에 DRC들은 추가의 수소결합들을 형성할 수 있어서 다른 분자쌍들이 옆을 유동해 지나가게 될 때 측면에 정렬하게 된다. 결과적으로 10나노미터 폭과 최대 500나노미터 길이의 지퍼와 같은 구조가 하나 만들어진다. 이때 지퍼 이빨이라고 할 수 있는 수산기들이 분자들의 긴 몸체 사이에 위치가 서로 맞물려 잠긴 상태로 잇는 형국이 된다. 그리고 분자들의 또 다른 부분들에 있는 수소결합들이 리본을 하나의 거미줄 모양으로 만들어 나간다.

그러나 DRC들이 서로를 선으로 만들어지게 하는 것은 아니다. 새롭게 형성되는 거미줄 구조의 리본들은 용매 분자들을 끌어 당겨 측면에 붙잡고 있게 되는데 이렇게 하는 것은 바로 표면에너지라고 알려진 성질을 리본들이 낮출 수 있기 때문이다. 이러한 회합이 일어나면서 액체 용매는 유동성을 잃고 청색 젤 상태로 바뀌게 되는 것이다. 청색이 나타나게 되는 것은 리본들이 청색 빛의 파장과 비슷한 크기여서 청색 빛을 다른 색 빛들보다 더 효과적으로 산란시키기 때문인 것으로 추정되고 있다. 이러한 변화는 겨우 0.3%의 나노리본들을 97.7%의 용매에 섞어 넣어주었을 때 일어났다.

그런데 이러한 것이 나노리본이 가진 마술의 전부가 아니다. Stupp와 그의 연구팀은 원래의 용매를 흔한 폴리스티렌 플라스틱의 액체상 전구체인 스티렌으로 바꾸어 주게 되면 어떤 변화가 일어날 것인지 알아보기로 했다. 놀랍게도 이 용액 또한 청색 젤을 형성하였다. 이러한 정렬은 스티렌을 폴리머 사슬로 고분자화 시키고 난 후에까지도 보존이 되어 남아 있었다. 더욱 놀라운 것은 나노리본 스파이크 모양의 플라스틱을 놓아서 섬유로 뽑아내었을 때 모든 나노리본들과 회합된 폴리머 사슬들이 같은 방향으로 정렬되어 있었다. 그 결과 섬유는 폴리스티렌 분자들이 무작위 배열을 하고 있을 때보다 훨씬 강해졌다. 폴리스티렌에 대한 연구 외에도 Stupp 교수팀은 약간의 화학적 변화를 통하여 다른 종류의 플라스틱과 고무 빌딩 블록들도 나노리본 거미줄 구조 주변으로 회합하는 것도 알아내었다. 그리고 리본들을 형판으로 사용하여 반도체를 피복시켜 주어 나노 크기의 전선을 만들 수 있었다. 이러한 나노 섬유는 장차 나오게 될 미니어취 컴퓨터 칩들의 전선으로 사용될 수 있을 것이다.

(Science, April 21, p. 424-5 (1999)) □

세메다인, 초만능실링재 개발

세메다인은 접착할 수 있는 재료가 종래보다 비약적으로 많은 다용도 실링재를 개발했다. 지금까지의 실링재가 대응하기 어렵던 각종 플라스틱, 고무, 금속 등 다채로운 재료에 사용할 수 있다. 게다가 경화성, 무취성, 도장성, 항균·항곰팡이성 등 대부분의 특성에서 기존 제품의 성능을 상회하고 있어, 동사에서는 일반용 실링재의 결정타로서 확장판매를 꾀해 나갈 생각이다. 세메다인이 개발한 것은 「세메다인 슈퍼실」. 독자 개발 특수 수지에 실리콘을 결합시킨 실리콘 변성 고분자를 주성분으로 하고 있고, 주로 일반 가옥이나 건축물 내외장 등에 사용한다.

현재 시장에서는 실리콘계, 변성 실리콘계, 폴리우레탄계 등의 실링재가 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 그 대부분이 주로 무기 재료 등에서의 사용을 상정해 설계되고 있고, 접착할 수 있는 대상 재료가 제한되어 있었다. 슈퍼실은 종래의 무기 재료는 물론 플라스틱, 고무, 엔플라, 금속 등 대부분의 재료에 고기능 접착재와 동등한 접착성을 발휘한다.

또 기존 실링재는 예를 들면 실리콘계는 저온 경화성은 뛰어나지만 접착주변의 발수(撥水)오염의 문제를 갖고 있고, 변성 실리콘계는 그 반대의 특성을 나타내는 등의 1장1단이 있었다. 이것에 비해 신제품은 도장에의 밀착성, 속경화성, 내후성, 항균·항곰팡이성 등 대부분에서 최고 수준의 성능을 발휘한다. 가소제를 포함하지 않기 때문에 석재를 오염시키지 않아 실리콘계와 같이 소수오염이나 목지주변의 더러움을 일으키는 것도 없다. VOC도 포함하지 않기 때문에 악취의 문제도 해결한다.

접착제 분야에서는 이미 다목적으로 쓸만한 탄성 접착제 「슈퍼X」를 3년 전에 발매하여 매년 수십%의 성장률로 판매량을 확장하고 있다. 슈퍼실도 슈퍼X의 기술을 응용해 개발한 것으로, 동사에서는 궁극의 실링재로서 주력 제품에의 육성을 꾀한다.

(일본 화학공업일보, April 4, 2000) □

새로운 폴다머(Foldamers) 분자 개발

폴다머(Foldamers)는 올리고머의 한 형태로서 용액 내에서는 특이하면서도 조밀한 구조를 형성하는 물질이라고 한다. 이러한 부류에 속하는 화합물들은 여러가지 측면에서 연구되어져 왔다. 최근 미국화학회지에 실린 한 저널의 내용에는 이러한 부류의 화

합물이 하나 소개되었는데 그 내용은 일리노이 대학의 화학과 교수 Jeffrey S. Moore와 그의 연구팀에 의하여 $-\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ 의 구조를 갖는 특정 작용기가 결합된 페닐아세틸렌(phenylacetylene) 올리고머가 나선형 구조를 형성하면서 모노터펜(monoterpene) 같은 작은 분자를 감쌀 수 있다는 사실을 발견한 것이었다 [*J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2758 (2000)]. 이 올리고머가 작은 분자와 결합할 때는 1 : 1의 화학양론적 결합을 따르며 이때의 결합 상수는 60,000/M으로 이는 작은 분자 대 사이클로덱스트린(cyclodextrin)의 1 : 1 결합시 보여주는

통상적 결합상수 보다 큰 값이라고 한다. 이 연구팀이 발견한 폴다머 분자의 주쇄에 메틸(methyl) 그룹을 결합시킴으로써 내부 공간 크기를 감소시켜주면 내부 공간에 작은 분자의 결합이 일어나는 정도를 말해주는 결합상수는 2배수로 감소한다고 한다. 또한 이때의 결합 형태는 입체 선택성을 갖는다고 한다. 즉, 키랄성 터펜(terpene)이 폴다머에 결합할 때는 폴다머 나선형 구조 중 왼 방향(left-handed) 또는 오른 방향(right-handed) 회전형 구조 중 하나를 선택한다는 것이다.

(<http://pubs.acs.org/isubscribe/journals/cen/>) □