

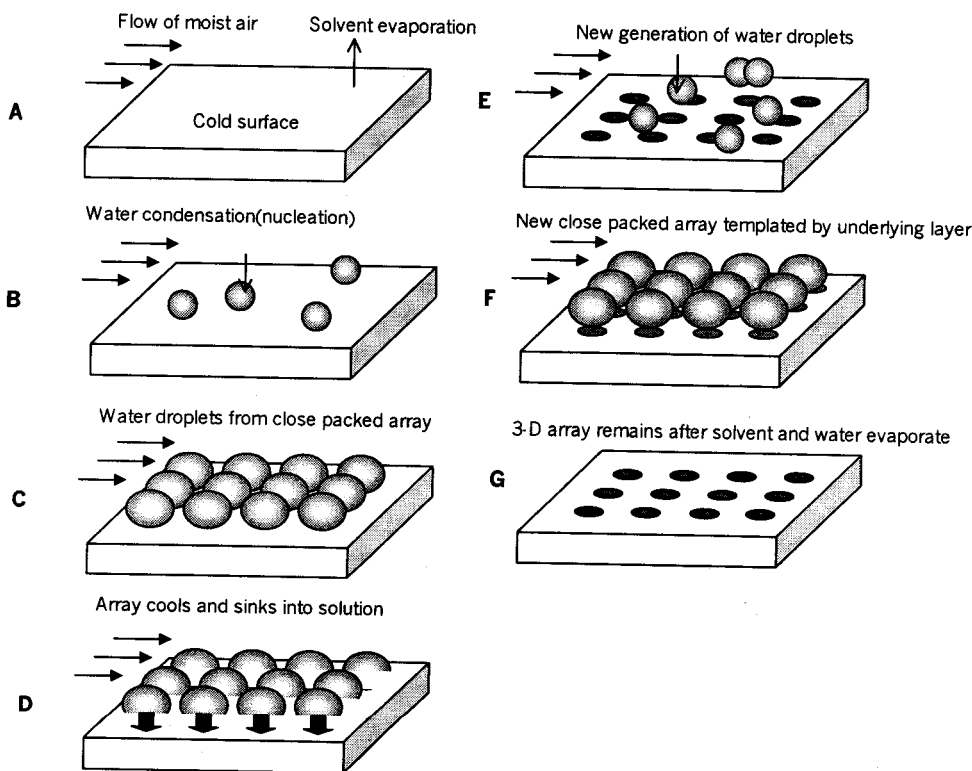
고분자 필름내에 정렬된 삼차원 공기방울

열모세관 (thermocapillary) 대류에 의한 templating mechanism을 이용하여 고분자 필름내에 균일한 기공크기를 갖는 삼차원 공기방울의 형성을 연구가 발표되었다. 폴리스티렌을 휘발성 용매에 희석하여 유기 기판 위에서 캐스팅 하는데, 이 때 유리 표면의 방향으로 습한 공기를 흘려준다. 증발 냉각을 이용하여 육각형으로 패킹된 물입자가 형성되고 최종적으로 고분자 필름 내부에 공기방울로 남아 있게 된다. 이러한 방울의 크기는 단순히 공기의 유속을 조절함으로써 가능하다. 이렇게 삼차원적으로 미세 다공성 재료는 가시광의 파장대에 준하는 크기의 기공을 갖기 때문에 photonic band gaps이나 optical stop-bands로서 사용이 가능하다(아래 그림 참조).

(*Science*, 292, 79 (2001)) □

유체 흐름을 이용한 균일한 두께의 코팅

시카고 대학교 화학과의 M. Mrksich 교수와 물리학과와 S. R. Nagel 교수팀은 크기가 다른 입자를 같은 두께로 코팅시키는 방법에 대한 연구결과를 발표하였다(*Science*, 292, 265, 2001). 이들의 실험 방법을 보면 먼저 코팅을 시키고자 하는 입자를 물층에 분산시키고 그 위에 기름층을 둔다. 그리고 기름층 표면 바로 위에 피펫이 오게 한 후 기름을 빨아들인다. 흡입속도가 충분히 빠르다면 물층의 표면도 같이 빨려 올라오게 된다. 결과적으로 흡입은 기름에 부유하고 있는 물기둥을 피펫의 안에 형성하게 한다. 한편 물기둥이 상승함에 따라 물로 이루어진 기둥의 두께는 얇아질 것이고 물기둥 안에 있던 입자들은 각각 떨어져 나오게 되어 기름 안에서 물로 코팅된 개개의 입자들이 생기게 된다. 입자의 크기가 다른 경우에도 코팅의 두께가 같아지는데, 그 이유는 입자가 큰 경우에는 작은 입자보다 더 빨리 나



A model for the formation of the air-bubble structure in polymer films

오기 때문에 코팅의 두께가 일정해진다고 설명하였다. 만약 단량체를 물에 분산시키면 물층으로 이루어진 코팅은 결국은 중합단계를 거치면 고분자 캡슐형태로 바뀐다. 물에 분산된 단량체의 중합은 보통 빛을 쬌어 주거나 가열함으로써 시작된다.

(C&EN, 79, 10 (2001)) □

새로운 광산란 해석법 : 상분리 거동 관찰

광산란(small angle light scattering (SALS))은 상분리를 관찰하기 위한 좋은 장비이다. 이 장비를 이용하면 현미경 등으로 구분하기 어려운 스피노달 분해(SD)와 핵의 성장(NG)의 차이를 구분할 수 있다. 균일한 혼합물이 두 개의 상으로 분리되는 과정은 크게 SD와 NG으로 나눌 수 있는데 이 두 가지 과정은 서로 다른 모폴로지를 형성한다. SD는 3차원적으로 A 성분이 우세한 영역과 B 성분이 우세한 영역으로 나뉘며 두 영역은 상호 연결되어 있다. 이로 인해 입자가 규칙적으로 분산되어 있고 입자의 크기 또한 매우 일정하다. 반면 NG 과정을 거치면 핵이 모든 방향으로 같은 성장속도로 자라기 때문에 임계 크기 이상에서 두 영역이 일련의 매트릭스를 이루는 구로 구성되어 있다. 그러나 두 모형의 산란 패턴이 모두 고리형이므로 구분하기 힘들고 혼동의 우려가 있다. 이를 보완하기 위하여 SALS를 이용하여 Mie form factor를 수정하고 분자량분포, 다중산란, 비독립산란 등을 고려하여 NG 과정에서의 빛의 산란을 계산하면 NG의 패턴이 SD의 패턴과 혼동되지 않도록 할 수 있다.

(Polymer, 42, 4353 (2001)) □

고상중합을 이용한 고분자량의 Polycarbonate 제조

Bisphenol A를 기본으로 하는 polycarbonate는 강도, 전기적 성질, 열적 성질, 구조적 성질들이 우수하여 디지털 레코딩, 가전제품, 자동차 등의 재료와 건축자재로 많이 사용된다. 고분자량의 polycarbonate의 기존 제조 방법은 광학적 투명도가 우수한 반면 유독가스인 포스겐과 함께 메틸렌클로라이드, 많은 폐수 등을 발생시키는 단점이 있다. 이를 보완하여 North Carolina 대학의 Gross박사 연구팀이 고상 중합을 이용한 M_w 가 36,000인 고분자량의 polycarbonate의 제조에 성공하였다. 연구팀은 큰

고분자의 입자 안으로 페놀이 천천히 확산되기 때문에 분자량 분포가 넓게 나타난다는 가설을 세우고 CO₂ 압력과 온도의 역할을 연구하였다. 그 결과 분자량 증가는 CO₂ 압력과 온도의 함수라는 것을 확인하였고 사슬 확장 반응은 CO₂의 임계 속도를 초과했을 때 빠르게 일어난다는 사실을 알 수 있었다. CO₂의 임계 흐름 이상에서 T_g 보다 60 °C나 낮은 90 °C에서 중합하는 방법을 이용하면 가지 생성 반응을 억제할 수 있으며 body formation이 색을 띄게 하여 광학적 투명도와 빛깔이 우수한 제품을 얻을 수 있었다.

(Macromolecules, 34, May (2001)) □

가시광 영역 고분자 유기 EL소자 개발

일본 사이타마대학의 楊田憲彦와 照沼太陽 교수팀은 시그마 공액계 폴리사이렌 유기고분자에서 전기형광(electro-luminescence, EL)을 통해 가시광을 발생시키는데 최초로 성공하였다. 폴리사이렌은 자외선이나 보라색 빛만을 내는데, 연구팀은 이 폴리사이렌에 가시광 영역에서 빛을 내는 색소 분자를 혼합해 백색 빛을 내는 것을 확인하였다. 현재 저분자 EL소자가 실용화됐지만, 유기 고분자를 사용하면 습식 도포방법으로 박막을 만들 수 있기 때문에 공정이 간단해지는 장점이 있어 개발 경쟁이 뜨겁다. 폴리사이렌은 1차원 사슬 모양의 유기 고분자로서 약 30개의 실리콘 분자가 1차원으로 한 개의 세그먼트를 구성하고 이 세그먼트들이 사슬로 엮여져 고분자를 형성한다. 폴리사이렌은 시그마 공액계의 1차원 구조를 갖고 있기 때문에 전도성이 우수하지만, 발광 파장 범위가 자외선에서 보라색에 한정된다. 연구팀은 폴리사이렌에 유기 색소를 혼합해 가시광 영역의 EL소자를 개발한 것이다. 이들이 사용한 방법은 폴리사이렌이 전기 에너지를 받아 색소 분자에 전달하도록 하는 것으로서, 연구팀은 석영 기판 위에 산화티탄인듐(ITO) 투명 전극을 만들고 그 위에 폴리사이렌과 색소 분자를 혼합한 발광층을 만들어 상부에는 정공을 저지하는 불화리튬 층을 덮고 알루미늄 전극을 설치하였다. 이 EL소자에서 폴리사이렌이 색소 분자에 에너지를 전달하도록 하기 위해서는 발광 스펙트럼과 자외선 흡수 스펙트럼이 거의 일치하는 재료를 선택하는 것이 중요하다. 이 원리를 이용하면 폴리사이렌으로부터 색소 분자로 전기 에너지를 전달할 수 있기 때문에 적당한 색소 분자를 선택하면 파장도 임의로 선택할 수 있게 된

다. 실험에서는 폴리사이렌이 받은 에너지의 50%를 색소 분자에 전달한 것이 확인되어 향후 높은 효율의 EL이 기대되고 있다. 현재 저분자 재료가 주로 사용되고 있는 유기 EL소자에는 진공증착 등의 박막 기술이 필요한 반면 고분자 EL은 스프인코팅법으로 제조될 수 있어 균일한 대면적의 박막을 쉽게 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다.

(일간공업신문, May 9, 2001) □

C-H---X 수소결합 이론 연구

1960년대 초 결정학과 분광학 연구를 통해 C-H 작용기가 양성자 donor 역할을 할 수 있음이 밝혀진 이후 반실험 방법과 순이론 양자역학 방법으로 C-H---X 수소결합을 이해하려는 노력이 진행되어 왔다. 그 결과 최근 호주의 Leo Radom 박사는 아세틸렌, 에틸렌, 에탄의 C-H 작용기를 양성자 donor로 2주기와 3주기의 수소화물(CH_4 , NH_3 , H_2O , HF , H_3P , H_2S , HCl)을 양성자 acceptor로 모델을 설정한 후 C-H---X 수소결합을 체계적으로 조사했다[J. Phys. Chem. A, **105**, 4470 (2001)]. 연구팀은 MP2와 B3LYP 계산방법으로 6-311+G(3df,2p) 바탕 집합을 이용해 이들 모델 화합물의 구조를 최적화하였다. 두 방법으로 최적화된 구조는 서로 잘 일치했지만 매우 약한 수소결합 모델에서는 H---X 길이가 다르게 예측되었는데 Radom 박사는 MP2방법으로 최적화한 구조가 CCSD(T)방법으로 계산한 것과 일치한다며 이 모델계의 경우 MP2방법이 DFT방법 보다 더 믿을 만하다고 보고하였다. 매우 약한 수소결합을 하는 분자의 경우 수소결합 길이와 에너지는 별다른 상관관계를 보이지 않았으며 C-H---X의 수소결합 세기는 C-H의 acidity와 양성자 acceptor의 특성과 밀접한 관계가 있음을 발표하였으며, 또한 C-H---X 수소결합은 아세틸렌-암모니아(9.2 kJ/mol) 또는 물(7.7 kJ/mol)과 강하게 결합하고 있음이 예측되었다. 반면 아세틸렌과 HF , H_3P , H_2S , HCl 의 수소결합 에너지는 매우 작았는데 에틸렌과 암모니아의 수소결합 에너지는 2.1 kJ/mol, 물과는 1.5 kJ/mol로서 아세틸렌 모델계 보다는 훨씬 작은 결합 에너지를 보임을 보고하였다. 에틸렌과 에탄의 H_3P , H_2S , 또는 HCl 의 수소결합 에너지는 1.0 kJ/mol 보다 작게 예측되었다고 Radom 박사는 보고하였다.

(J. Phys. Chem. A, May 10, 2001) □

유기/무기 복합 신 컴파운드 개발

Showa 고분자(주)는 플라스틱의 성형성과 무기 재료의 특성을 공유시킨 치수 정밀도가 높은 신규 컴파운드 ‘슈퍼 폴리에스테르 RSP시리즈’를 개발했다. 이번 시리즈 중에 RSR5000, 6500, 6000의 세 등급은 불포화 폴리에스테르 올리고머로서 나프탈렌 구조를 도입한 내열성의 구조를 채용하는 한편 올리고머의 용점을 높여 스티렌 단량체를 대신해 아릴에스테르 단량체를 사용한 차세대형 불포화 폴리에스테르로 악취 없이 상온 보존이 가능하다. 모두가 구상 실리콘을 필러로 하며 실리콘 함유량은 중량의 85%까지로 높다. 불포화 폴리에스테르 수지는 열가소성 수지를 일부 병용함으로써 경화시의 수축이 작게 일어 나거나 무수축화가 가능하지만, 이 방법은 지금까지 스티렌 단량체를 사용하는 경우로 한정됐다. 이 회사는 한정된 조건 하이긴 하지만 아릴에스테르 단량체에서도 일정 효과를 발견했으며 이 저수축화제가 열팽창 계수를 낮추는 효과도 나타내는 것을 발견했다. 성형체의 열팽창 계수 5 ppm/℃는 세라믹스와 같은 정도이며, 7 ppm/℃는 유리 정도로 낮은 것이다. 용도는 정밀성형 부품, 고정밀도·내열성을 갖는 지그나 틀, 반도체 주변의 패키징 구성 재료, 반도체의 봉지, 스티리나 세라믹 등과의 복합체이다. 또 하나의 등급인 RSP-9000은 비닐에스테르 수지를 주로 하여 재료 분리 방지나 저수축화를 위해서 불포화 폴리에스테르 수지를 병용해 아릴에스테르, 아크릴산 에스테르를 사용하고 구상 알루미늄을 충전제로 한다. 이것은 5.5 w/m·K로 매우 높은 열전도율을 나타내며 내약품성도 뛰어난 특징을 가지고 있다.

(월간 플라스틱에이지(일본), April 10, 2001) □

광 관련 봉지재 비할로겐 제품 양산체제 확립

도시바케미칼은 “백수지(白樹脂)”라 불리는 포토커플러(coupler)용 에폭시수지 봉지재의 비할로겐 기술에 대한 전망이 밝아 보여 이 수지의 양산체제를 확립했다. 광통신 관련 부품용의 봉지재는 급속히 수요가 확대되고 있으며, 비할로겐으로의 요구도 강화될 전망이다. 이 회사는 이전부터 이러한 환경에 대응했으며, 디스크리트(discrete-개별반도체)용으로 개발한 기술을 바탕으로 광 관련용 봉지재에서도 고내열, 난연성의 비할로겐 제품을 개발하였다. 그

후 이 회사는 생산 거점인 싱가포르를 축으로 하여 증산을 도모할 생각이다. 도시바케미칼은 봉지재 메이커 중에서 유일하게 이 “백수지”를 생산, 공급하고 있다. 이 회사는 티탄화이트를 가하여 백색으로 하여, 수지 그 자체의 광 반사율을 높였다. 광 관련 부품에 많이 이용되는 현재 수광소자에는 필수적인 재료이다. 이 회사는 가와구찌 공장(사이다마현)에 생산라인을 갖고 있으나, 싱가포르와 합작회사인 도시바케미칼 싱가포르에 전용라인을 옮겨 월 생산 수십 톤의 능력을 갖고 있다. 지난 해까지는 현저한 움직임이 보이지 않았으나, 광통신의 WDM(파장다중전송) 방식이 정착하기 시작하면서 급증하기 시작했다. 지난 해에는 월간 50% 증가 속도가 지속돼 가을에는 월간 70-80톤까지 확대됐다. 지난 해 말 미국 경기의 감속으로 인해 일부 조정도 있었지만 이후 포토커플러 및 광통신 관련 부품용으로 30% 전후의 성장이 유지될 전망이다. 한편, 에폭시수지의 비할로겐화는 커다란 문제가 됐다. 이 회사는 일찍이 프린트 회로기판용에 유리 에폭시수지 재료의 난연 그레이트 개발을 실용화한 바 있다. 이번에는 이 기술의 연장으로 이 회사는 반응촉매에 대한 연구를 하고 취소(臭素), 안티몬을 사용하지 않고 내열성을 높였다. 260℃의 고온에 견딜 수 있고 밀착성도 우수하다. 생산거점인 싱가포르에서는 최근 양산체제가 확립돼 수요에 따른 공급이 가능하게 됐다. 이 회사는 에폭시수지 봉지재의 점유율에서는 2, 3번째 그룹이지만, 광 관련용의 티탄계 에폭시에서는 최대이며, 계속하여 높은 신장률을 기대할 수 있기 때문에 이 수지의 적극적인 확대 전략을 펼칠 방침이다.

(화학공업일보, May 9, 2001) □

수지의 새로운 강화기법 개발

도요타공업대학 및 도요타 중앙연구소의 연구 그룹은 플라스틱 재료 중에 나노 크기의 무기 화합물을 카드 하우스 구조와 같이 종·횡으로 분산시키는 새로운 수지의 강화기법을 개발했다. 연구 그룹은 PP를 베이스로 규산염을 분산시켜 탄성율이 최대 4-8배 높은 보강효과를 확인했다. 이 회사는 통상 강화가 어려운 그 밖의 플라스틱에도 적용할 방침으로 민간기업 수개사와 함께 개발을 추진할 생각이다. 사출성형으로 무기화합물과 폴리머가 층상으로 된 상태의 나노 컴포지트를 분산시키고, 발포시키면 벽의 부분에 나노 컴포지트가 분산하여 강화되는 구

조가 생겨 재료의 경량화, 박막화, 소형화 등이 가능하게 된다. 이 기술은 자동차 및 항공기 등의 경량화 및 플라스틱 재료 자체의 감량에 기여하는 등 다양한 용도에 사용할 수 있다. 이미 일본기업 수개사 및 다수의 해외 회사가 공동 개발을 신청했으며, 적용하는 플라스틱의 종류는 더욱 확대될 전망이다. 제조 방법은 PP에 무수말레인산을 그래프트한 베이스 폴리머인 PP-g-MAH와 최대 길이 100-200 나노미터, 두께 1 나노미터의 판상 규산염 결정을 2-7.5 중량%의 비율로, 2축 압출기로 PP의 용점 이상의 온도에서 용융 혼련한다. 그 다음 PP-g-MAH를 샌드위치한 층상의 나노 컴포지트를 분산시킨다. 더욱이 연구 그룹은 혼련한 소재를 초임계상태로 한 이산화탄소로 발포시켰다. 이 구조는 트럼프의 카드로 상자를 만드는 것과 같이 종·횡으로 판상의 결정이 분산된 구조이다. 70년대에 미국의 한 학자에 의해 처음으로 구조가 알려졌으나 이번에 실제로 관찰된 것이다. 연구 그룹은 가공 속도가 빠르면 판상의 결정이 전체적으로 가공 방향과 평행으로 눕고 말지만, 천천히 가공하면 판상의 결정이 전기적인 성질로 반발해 일부의 판이 세워진 카드 하우스 구조가 되는 것으로 보고하였다.

(일본공업신문, May 17, 2001) □

유기 수지로 Nano-porous 절연막

스미토모 베크라이트는 5월 17일 유기 수지계로는 처음으로 수 나노미터 크기의 초미세공정에 의한 기공화에 성공, 이 기술에 의하여 유전율 2.2 이하의 저유전율 중간 절연막을 개발하였다고 발표했다. 유전율이 낮고, 기계적 강도가 우수한 oxazole 수지를 이용하여 독자의 분자 기술에 의하여 수 나노미터의 정공(hole)을 독립적으로 형성하는 것으로 웨이퍼 도포후, 가열시키는 것만으로 절연막이 형성된다. 정공이 초미세하기 때문에 다공성의 재료임에도 불구하고, 균일한 막특성을 가지면서 우수한 접착성, 기계적 강도를 갖는다. 일반적으로 이 기술은 0.1 μm 디자인 룰 이하의 반도체 디바이스에 적합하다. 반도체 디바이스는 디자인 룰의 고정밀화에 따라서 배선간에 전기 용량에 기인하는 신호 지연이 크게 되어, 고속화의 효과가 얻어지지 않는 문제가 있었다. 0.1 μm 디자인 룰에 대응하는 유전율 2.2 이하의 중간 절연막이 필요로 하게 되어, 유전율 1의 공기를 넣는 방법으로 실리콘계의 무기 재료를 기공화

한 층간 절연막의 개발이 진행되었다. 그러나 재료 자체의 유전율이 4.1로 높은 실리카를 사용하여 2.2 이하의 유전율을 얻기 위해서는 기공율을 50% 이상으로 할 필요가 있어서, 기계적 강도면이나 다층 배선 제작 프로세스 중에 내부에 불순물이 축적되는 문제가 있었다. Oxazole 수지는 이 회사가 웨이퍼 코팅용으로 사용하고 있던 것으로 탄성을 4-5 GPa로 기계적 강도가 우수하고, 400 °C 이상의 내열성을 갖는 특징이 있다. 이 분자 구조를 개선한 oxazole 수지는 유전율이 2.6까지 낮기 때문에 골격 재료로 사용하고, 체적의 30%까지 기공화 하는 것으로 유전율 2.2 이하를 실현하게 되었다. 이미 이 재료를 반도체 메이커에 샘플로 출하, 실용 평가를 진행하고 있다. 이 기술을 더욱 발전시켜 0.07 디자인 룰에 응하는 유전율 1.5이하의 재료 개발도 진행하고 있다.

(화학공업일보, May 18, 2001) □

케이슨 수직보강재용 신재료 개발

우베일동화성, 니시마츠건설, 아베공업소 3사는 공동으로 실드(shield) 터널 건설에서 사용되는 케이슨(caisson) 수직 갱도용 보강재로서 독자적인 열가소성 수지피복 FRP 인발성형법(컴포즈법)을 이용해 '컴포즈CFRP'를 개발했다. 이 재료는 탄소 섬유를 폴리설펀 수지로 씌운 것으로 금형을 사용하지 않기 때문에 생산성이 높으며 종래의 CFRP보강재에 비해 저렴하고 내식성이나 내후성이 향상되는 등의 특징이 있다. 최근 NOMST연구회는 이를 새로운 케이슨 수직갱도용 보강재로 승인했다. 실드 터널 건설에서 인력 작업을 줄이거나 공사 기간을 단축하고 공사비를 낮출 수 있는 공법으로서 NOMST가 개발되어 있는 상황이다. 이번 공법은 실드로 수직갱도 방토벽을 직접 절삭하는 것으로서 그 방토벽은 석회석을 조골재로, 고강도·고탄성인 CFRP를 보강재로 사용한 신소재 콘크리트로 구축된다. CFRP심선의 표면층에 CFRP외선을 나선 모양으로 감아 성형한 로드재와, 탄소 섬유를 계속 직교시켜 격자 모양으로 성형한 격자재가 이 CFRP 보강재로 개발됐다. 다만, 생산 효율성이 떨어지고 가격이 비싸다는 점이 문제점으로 지적됐다. 그렇기 때문에 니시마츠 건설과 우베일동화성 그리고 아베공업소가

공동으로 이러한 문제점을 해결한 보강재를 개발했다. 새로 개발한 컴포즈CFRP는 기존의 인발성형법과는 달리 금형을 사용하지 않기 때문에 인발저항이 작고 생산성이 높은 것이 특징이다. 또한 폴리설펀 수지로 피복하기 때문에 표면이 평평하고 안전하며 피복 수지를 요철 가공하기 때문에 이형 철근과 동등한 부착력을 발휘할 뿐 아니라 내열성·내알칼리성·내식성·내후성이 뛰어난 특성을 가지고 있다. 더욱이 CFRP는 일반 철근에 비해 약 5배 높은 항장력과 철근의 5분의 1밖에 되지 않는 경량이라는 특징을 가지고 있다. 허용 응력도를 이용한 항장력을 비교했을 때 로드재의 절반 가격도 가능하다.

(화학공업일보, April 27, 2001) □

미쯔이화학 세계 최고의 반응 활성 촉매 개발

미쯔이화학은 신규 폐녹시아민(FI) 촉매로 이제까지의 상식을 넘는 효율로 리빙 중합이 진행되는 것을 확인하고, 경사 고분자, 블록 공중합체 등의 기능성 고분자의 개발을 가속한다. FI촉매는 미쯔이화학이 post-메탈로센의 차세대 촉매로 개발한 새로운 중합 촉매로 이제까지의 메탈로센 촉매의 300배 이상의 활성을 확인하였고, 세계 최고의 고온, 고속 리빙 중합이 진행되는 것을 알았다. 이제까지의 에틸렌 리빙 중합은 -20 °C의 저온에서 41,000의 저분자량의 폴리에틸렌밖에 되지 않아, 공업적 제법으로서는 불가능한 것이 상식이었다. FI촉매를 이용하면, 50 °C의 고온에서 257,000의 고분자량의 폴리에틸렌을 얻는데 성공하였다. 초고분자량의 폴리에틸렌의 생산과 분자를 설계한대로 물질을 만드는 tailored chemistry에 의한 기능성 고분자의 가능성을 개척한 것이다. 리빙 중합 고분자는 말단기에 연쇄 성장할 수 있는 말단이 존재하여, 이것을 이용하면 특성이 다른 고분자를 구조상에 도입하는 것이 가능하게 된다. 즉, 단분산 고분자, 특이 구조 고분자, 올레핀/극성 단량체의 공중합체 등, 이제까지 올레핀계 고분자로 실현할 수 없었던 차세대 고기능 고분자의 개발이 가능하게 된다. 미쯔이화학은 독자적으로 차세대 고분자의 독자 개발을 서두르는 한편, 미국의 다우 케미칼과 제휴, 차세대 고분자 개발에서 세계 전략을 전개해 나갈 방침이다.

(화학공업일보, April 20, 2001) □