

새로운 촉매 기술에 대한 차세대 Polyolefin 중합

Dow Chemical은 최근에 Constrained Geometry Catalyst Technology(CGCT)를 개발하여 활발한 홍보를 하고 있다. Dow측에 의하면 CGCT법은 olefin들의 중합에 이용될 수 있으며 metallocene single-site catalysis에 의해서 중합된 polyolefin들 보다 가공성이 뛰어나다. 현재 몇개의 회사에서 상업화를 서두르고 있는 metallocene single-site catalysis가 최근에 개발된 고분자 제조 기술 중에서 가장 중요한 것으로 일부에서 평가되고 있는 만큼 Dow의 발표는 금후 고분자 시장에 큰 영향을 미칠 것으로 보인다. CGCT에 이용되는 촉매는 metallocene과 육촌 정도의 관계를 갖고 있으며 group IV의 transition metal들을 중심으로 하여 monocyclopentadienyl group 같은 constrained geometry ligand들이 metal에 공유결합 하고있는 것으로 알려져 있다. CGCT에 의한 polyolefin의 중합은 기존의 polyolefin들과는 물성과 가공성이 다른 새로운 부류의 차세대(next generation) olefin 고분자들의 생산을 가능하게 할 것으로 기대된다.

(Chemicalweek, p 33, October 7, 1992)

새로운 구조를 갖는 Ethylene/Styrene Copolymer

Dow Chemical은 특허에서 Constrained Geometry Catalyst Technology(CGCT)에 의한 ethylene과 styrene의 pseudo-random copolymer의 중합을 발표하였다. 이 copolymer는 styrene의 양을 50%까지 함유할 수 있는데 지금까지 문헌에서 발표된 적이 없는 새로운 물질로 평가된다. 1988년에 보고된 ethylene-styrene copolymer는 styrene의 양이 1%에 불과 하였다. 이 새로운 공중합체는 고체 또는 용융상태에서 매우 좋은 탄성을 갖고 있으며 film, foam, blow molding 등에 의한 상품 제조에 사용될 수 있다. 전문가들은 pseudo-random copolymer가 기존의 상품화된 styrene block copolymer들과 경쟁

할 수 있을 것으로 전망하며 특히 Ziegler-Natta type의 공정이 styrene block copolymer들의 제조에 사용되는 음이온 중합법 보다 비용이 적게 든다는 데 주목하고 있다. Dow Chemical이 특허에서 주장하고 있는 pseudo-random copolymer의 구조는 PE/PP copolymer에서 관찰되는 random 또는 block copolymer의 구조와 다르다. 즉 pseudo-random copolymer를 이루고 있는 comonomer 단위들은 서로 어떤 방향성을 갖고며 결합되고 있다. Dow의 ethylene/styrene copolymer의 경우 ethylene unit은 ethylene monomer나 styrene monomer와 자유롭게 결합할 수 있으나 styrene unit은 입체 장애로 인하여 다른 styrene monomer와 tail-to-tail 방식으로만 결합이 가능하고 head-to-tail 또는 head-to-head에 의한 결합은 불가능하다. 이러한 현상은 CGCT로는 styrene homopolymer나 50%이상의 styrene을 함유하는 ethylene/styrene copolymer의 제조는 불가능 하게 한다. Dow Chemical은 이외에도 ethylene/styrene과 butene이나 vinyl benzocyclobutane과 같은 제 3의 monomer와의 terpolymer들도 보고하고 있으며 이들의 경우 styrene은 22%까지 참여가 가능하다. (Plastics Technology, p 25, September, 1992)

Polyolefin Elastomer와 Polyolefin Plastomer

Dow의 constrained geometry metallocene catalyst는 높은 melt index에서 기존의 고분자들보다 더 높은 elastic modulus를 갖는 ethylene/1-octene copolymer의 중합도 가능하게 하고 있다. 특허에 의하면 이 공중합체들은 기존의 polyolefin들에서는 볼 수 없는 높은 melt strength를 갖고 균형있는 탄성과 소성을 보여준다. Dow는 그동안 미국, 캐나다, 유럽등지에서 octene을 comonomer로 하는 LLDPE를 solution process로 생산하여 가격면에서 우위를 지켜왔으나 최근들어 hexene을 comonomer로 하는 LLDPE가 gas phase process로 생산되면서 경쟁력을 잃어가고 있었다. 이번에 차세대 시리즈로 개발된 LLDPE는 film-용으로 toughness와 가공성이 향상되

어 시장성이 좋을 것으로 기대하고 있다. 보고된 ethylene/1-octene copolymer들은 melt index가 0.5~125 g/min, 밀도가 0.85~0.97 g/cc, 융점이 122~275°F이고 넓은 분자량 분포를 갖고 있다. Copolymer들의 물성은 1-octene의 함유량에 따라 변하게 되는데 무게로 20% 이하의 1-octene을 함유하고 있을 경우와 20% 이상을 함유하고 있을 경우를 구분하여 plastomer와 elastomer로 각각 명명하고 있다. Plastomer는 Dow에서 만든 신조어로 탄성이 있으나 elastomer보다는 단단한 성질을 갖는 물질을 의미한다. 이 공중합체들은 high temperature solution process로 중합되어 지며 매우 넓은 분자량 분포를 갖는다는 점에서 이미 보고된 metallocene이나 single-site 촉매에 의해 중합된 고분자들과는 매우 다르다. 1991년 12월에 새로운 촉매 기술의 개발을 발표한 이래 새로운 고분자들의 물성과 용도에 비상한 관심이 모아져 왔는데 Dow 관계자들은 ethylene/1-octene copolymer인 polyolefin elastomer(POE)와 polyolefin plastomer(POP)들이 PVC, EPR, EVA들과 경쟁할 것으로 전망했다.

(Plastics Technology, p 25, September, 1992 : Modern Plastics International, p 151, October, 1992 ; Plastics Engineering, p 50, September, 1992)

고온용 Epoxy 절연재

일본의 日立製作所는 220°C의 고온에서 견디는 모터용의 새로운 epoxy계 절연재료를 개발하였다. 이것은 함침 수지로 사용되는 ester 결합계 epoxy 수지의 내열온도를 개선하고 내열성이 우수한 ether 결합계 epoxy 수지를 절연 테이프의 접착제로 사용한 것으로 질소를 함유하지 않는 epoxy 수지로는 최초로 200°C를 넘는 내열 온도를 갖게 되었다. 새로운 내열성 epoxy 수지의 개발로 모터의 종류에 관계없이 한 종류의 epoxy 수지를 사용할 수 있어 사용후 처분이 곤란했던 수지의 폐기량을 1/3까지 줄일 수 있다.

(工業材料, p 12, 10월, 1992)

온도로 제어가 가능한 DDS 신소재

일본의 關西大學 工學部는 DDS(약물 전달 체계)에 응용이 가능한 새로운 소재를 개발하였다. 이 신소재는 chitosan을 glutaraldehyde로 가교화 시킨 chitosan gel의 미소구체로 항암제로 알려진 5-fluorouracil 및 amino acid 유도체들을 고정화 시킨 후 미소 구체를 다당류와 지질로 피복하여 만들었다. 이 소재를 시험관 단계로 실험한 결과 약물의 장기 방출과 간암 세포의 증식 억제 및 온도에 의한 약물 방출의 제어가 가능한 것으로 확인 되었다.

(工業材料, p 12, 10월, 1992)

열을 직접 전기로 교환

일본의 한 이화학 연구소는 100°C 부근에서 열을 전기 energy로 직접 교환할 수 있는 새로운 열-전기 교환 소자를 개발하였다. 이 소자는 고분자를 주성분으로 하는 paper상의 복합 조성물인 유기 반도체에 얇은 구리 전극을 연결하여 만든 것으로 1m² 당 90°C에서 70 W의 전력 교환이 가능한 것으로 알려졌다. 교환 소자에 사용되는 고분자계 복합 조성물은 다기능의 유기 반도체로 질소와 산소를 갖고 있는 이미드계 고분자에 전자를 방출하기 쉬운 기능기를 결합하여 제조하였으며 100°C 전후에서 고분자로 부터 탄소 전극으로 전자가 이동하는 성질을 나타낸다. 이 현상은 전지로 만들었을 경우 실온에서는 전압이 1.5 V로 감지하기 힘든 미미한 전류가 흐르지만 온도가 상승함과 더불어 전류치가 대폭 증가하는 특징을 나타낸다. 또 전해질로도 작용하기 때문에 화학 전지나 물리 전지로의 응용도 가능하며 Peltier 효과와 축열 기능도 보여준다.

(工業材料, p 13, 10월, 1992)

혁신적인 새로운 고분자의 출현은 드물어

세계에서 가장 큰 plastic 전시회인 K '92가 지난 10월 29일부터 11월 11일까지 독일에서 열렸으나 혁신적인 새로운 고분자의 출현은 없었던 것으로 알려졌다. 이는 새로운 물질을 개발하는 데 소요되는

막대한 경비와 시간에 비해 회사에서 얻는 이익은 적기 때문에 일반적으로 개발에 소요되는 시간이 10~15년이어서 회사들이 투자를 꺼리는 것으로 분석되고 있다. 따라서 새로운 고분자를 합성하는 대신에 기존의 제품들을 개량하거나 polymer alloy들의 개발에 힘을 쏟고 있다. 또다른 전략으로는 고성능 고분자를 이용하여 부품을 만들어 판매하는 것으로 Du Pont사가 성공적으로 실행하고 있다. 예를 들면 engineering plastic이 \$ 1.5~\$ 2.0/lb에 판매되는데 반해 부품들은 \$ 50~\$ 1,000/lb로 판매되고 있어 부가 가치가 매우 높다.

(Chemicalweek, p 48, October 28, 1992)

정전기가 없는 연료 Filter Housing 개발

자동차 연료 계통의 부품을 금속에서 플라스틱으로 대체하는 데는 기계적 강도, 내열성, 충격 강도

등 일반적으로 고려하여야 할 사항 이외에도 정전기 문제가 설계시 반드시 해결되어야 할 것으로 지적되고 있다. 연료가 이동하면서 생기는 마찰은 플라스틱에 정전기를 축적시키는 데 축적된 전압이 플라스틱의 dielectric strength를 초과한 후 부근의 금속 부품들에 접지되면 플라스틱에 pinhole이 생기어 연료가 새게 된다. Allied Signal사는 전도성 고분자로 기존의 금속으로 된 housing을 대체하여 무게를 줄이고 부식을 방지하는 한편 정전기 문제도 해결한 것으로 알려졌다. 사용된 molding compound는 뛰어난 내유성을 갖고 있는 nylon 12에 약 8%의 stainless steel fiber를 넣어 만들었다. 전도성 nylon filter는 1994년 부터 일부 GM사의 자동차들에 사용될 예정이다.

(Pastics World, p 11, October, 1992)

〈아주대학교 공업화학과 장지영〉