

최근의 有機材料 응용의 동향

A Recent Tendency in the Application of Organic Materials

공학박사 이 근 철

대한전기협회지 편수위원

서 론

有機化合物이란 탄소의 산화물이나 금속의 탄산염 등 소수의 간단한 것 이외의 모든 탄소화합물을 총칭한다.

유기화합물을 구성하는 요소의 종류는 비교적 적으며 탄소, 수소, 산소, 질소, 황, 인, 할로젠이 중요한 것이다.

때로는 철, 마그네슘 등의 금속원소가 함유되는 수도 있으며 이미 알려져 있는 유기화합물의 수는 약 3백50만 종류에 이르고 있다.

한편 無機化合物이란 유기화합물 이외의 화합물, 즉 탄소를 함유하지 않은 화합물과 탄소화합물을 말한다.

高分子物質은 일반적으로 분자량이 약 1천 이상의 분자라고 생각하고 있으며 분자량이 크게 될수록 고분자재료로서의 특징을 발휘한다.

고분자재료의 특징을 충분히 발휘하는 분자량은 수만, 수십만 혹은 그 이상일 경우가 대부분이다.

일반적으로 고분자물질은 천연고분자와 합성고분자로 나눌 수 있으며 천연물로서는 셀룰로즈와 그 유도체, 종이, 천연 고무 등이 있고 합성물로서는 플라스틱 합성과 니스, 합성고무 등이 있다.

高分子란 비교적 간단한 구조의 분자가 화학결합에 의해서 반복 연결된 것으로, 반복되는 기본분자를 單量體라 한다.

결합방식에 의해서 重合體, 共重合體 및 縮重合體의 3종류로 나뉜다.

즉, 중합체는 한 종류 분자가 반복결합하고 있는 것을 말하며, 공중합체란 두 종류 이상의 분자가 반복 결합하는 것을, 그리고 축중합체는 동일 종류의 분자 혹은 2종류 이상의 분자가 결합할 경우 결합부분의 原子 또는 原子單을 간단한 화합물의 형으로 분리하고 남은 부분이 반복 결합한 것을 말한다.

1. 高分子의 형태

고분자를 분자의 형태면에서 보면 중합체 혹은 공중합체에서 볼 수 있는 바와 같이 분자가 직선상으로 연결된 鎖狀高分子과 쇄상 고분자에 적당한 加橋劑를 가하여 반응시켜 分子間에 다리를 놓아 서로 결합하여 3차원 구조를 가진 網目狀 고분자로 나눌 수 있다.

또 결합방향이 긴 分子鎖를 主鎖, 주쇄의 측면방향의 분자쇄를 側鎖라고 한다.

일반적으로 鎖狀 고분자는 주쇄의 곳곳에 비교적 긴 분자쇄가 측쇄의 방향으로 분기되어 있으며, 이 분기가 규칙바른 경우 結晶化하기 쉽고 불규칙한 경우는 결정화가 매우 어렵거나 결정화하지 않는다.

고분자중에는 전혀 결정을 형성하지 않는 無定形 고분자와 분자중 일부가 결정을 형성하는 결정성 고분자가 있다.

결정성 고분자는 분자가 규칙적으로 배열되어 있는 결정 영역과 불규칙상태로 존재하는 비결정 영역으로 이루어져 있으며, 이 두 영역은 서로 독립하여 존재하는 것이 아니라 서로 混在하고 있는 것으로 생각되고 있다.

또 하나의 결정 영역을 미결정이라 부르며, 그 대략적인 크기는 $100\sim 200\text{\AA}$ 정도이다.

일반적으로 쇄상 고분자의 평균 길이는 微結晶의 크기보다 훨씬 길기 때문에(약 $2,000\sim 5,000\text{\AA}$) 한 개의 鎖狀 고분자가 결정 또는 비결정 영역을 몇군데나 가진 상태로 존재하는 것으로 믿어지고 있다.

이와 같은 結晶性 고분자를 적당한 온도에서 연신(延伸)이나 열처리를 하면 結晶化가 촉진된다.

결정성 고분자 고체의 경우 고체 전체에 대하여 결정부분이 점하는 重量分率(%)을 結晶化度(Degree of Crystallinity)라 부르며, 학문적으로 실용적으로 중요한 의의를 가지며 그 결정방법이 여러가지로 연구되어 있다.

또 微結晶의 모양, 크기, 분포, 配向(Orien-

tation), 비결정 영역의 구조를 포함하여 고분자의 집합상태를 나타내는데, 미세조직이 고분자의 집합상태를 나타낸다.

고분자의 결정구조에는 무정형 영역의 사이에 分子鎖가 꽃술상으로 규칙 바르게 배열된 구조의 것과 고분자쇄가 포개어져서 생긴 板狀結晶(두께는 대략 100\AA)이 무정형 영역중에 형성된 구조의 것이 있다.

또한 판상 결정이 특정한 배열로 되어 그 외형이 球形狀으로 된 것을 球晶이라 한다.

이 구정은 결정화시의 온도가 높을 수록 크게 발달하며 낮으면 微細化한다.

구정을 형성하는 板狀性사이에는 無定形 구조의 부분이 존재한다.

2. 無定形 構造의 分子運動

高分子固體의 상태 변화는 分子鎖의 운동양식의 변화에 대응한다.

먼저 쇄상 고분자의 無定形 구조는 충분히 높은 온도에서는 분자쇄 전체의 이동에 따른 마크로브라운 운동 때문에 형상을 일정히 유지할 수 없어 流動狀態가 되고 定性을 나타내지만, 온도의 강하와 더불어 분자의 熱運動은 감소하여 고분자 고체의 상태는 유지하지만 부분적인 열 운동은 남게 된다.

이 운동의 주역을 담당하고 있는 운동단위는 主鎖를 구성하고 있는 炭素數로서 $10\sim 20$ 개 정도의 비교적 큰 원자단이다.

이 때문에 運動位間의 상호작용이 커서 운동에 필요로 하는 에너지가 비교적 크고 운동은 완만하게 된다.

이와 같은 운동을 마크로브라운 운동, 운동단위를 세그멘트라 한다.

외력이 작용하지 않는 상태에서는 분자는 통계적 평형상태로 존재하지만 외부에서 힘을 가하면 힘이 그렇게 크지 않는 한 분자쇄간의 결

합점은 풀어지지 않고 결합점 사이의 분자쇄는 마크로브라운 운동에 의해 서서히 결합 배위의 분포에 변화를 초래하여 늘어난다.

외력을 제거하면 逆의 과정을 거쳐 본래의 상태가 된다.

즉, 마이크로브라운 운동에 기인하는 기계적 응답은 彈性的이지만 시간의 늦음을 동반하는 특징이 있다.

이 성질은 고무가 가지는 탄성과 유사하며 마크로브라운 운동의 주역이 되는 상태를 고무상태라 한다.

고무상태는 고분자 고체가 갖는 특유한 것으로 고분자의 부드럽고 강인한 성질은 여기서부터 유래한다.

고무상태에서는 分子鎖의 국소운동도 동시에 존재하지만 기계적 성질에는 그다지 관계치 아니한다.

한편 완화시간의 온도에 따른 변화는 자유체적의 변화에 의존한다고 생각되고 있으며 유리전이온도에서의 自由體積分率은 0.025 정도의 값을 가진다.

고무상태에서 다시 온도를 낮추면 마크로브라운 운동도 정지되고 主鎖의 미소부분 혹은 측쇄의 운동만 남는다. 이와 같은 상태에서는 외력이 작용하더라도 거의 변형이 일어나지 않는다.

즉, 탄성률이 큰 고체이며 유리와 같이 딱딱하므로 이 상태를 유리상태라 한다.

고무상태에서 유리상태로 이행하는 현상을 유리轉移라고 하며 유리 전이가 일어나는 온도 또는 온도 영역을 각각 유리 전이점 또는 전이역이라 하며, 유리 전이점을 경계로 하여 여러 물리적 성질이 크게 변화하므로 실제적으로 매우 중요한 의미를 가지고 있다.

한편 網狀 高分子은 세상 고분자와는 달리 분자쇄간의 결합이 화학결합이므로 결합의 세기가 매우 크다.

따라서 열 분해가 일어나는 아주 높은 온도에

이르기까지 고무상태를 유지하며, 비교적 저온에서 유리상태로 된다.

그런데 결합점의 밀도가 높아질수록 伸度가 감소되며 외력에 거의 영향을 받지 않고 유리전이점도 아주 높아진다.

3. 有機弗素 化合物의 기능

과학과 기술의 발달에 따라 그 기반이 되는 재료의 중요성이 점차 높아가고 있다.

그중에서도 유기불소 화합물은 그 다양한 기능을 이용해서 VLSI 관련 등 전자공학 분야를 비롯해 이온交換膜과 같은 화학공업 인공혈관이나 혈액 등 바이오 관련 防水透濕性 의복 등 일상생활에 관련되는 것 등 폭넓은 분야에서 정착되어 가고 있다.

이것은 불소화합물이 가지는 내열성, 내약품성, 비점착성, 전기절연성, 내후성, 불연성 같은 많은 특성이 다른 재료로는 대처할 수 없기 때문인데, 앞으로도 우주 해양개발 등 첨단기술의 진보와 함께 유기불소 화합물은 더욱 중시될 전망이다.

유기불소 화합물은 일반적인 유기불소 화합물의 구성원소인 탄소, 산소, 수소, 질소 중에서 수소의 일부 또는 전부를 불소로 변환한 화합물을 총칭한다.

불소(F)는 모든 원소중에서 가장 電氣陰性度가 적고 대부분의 원소와 결합할만큼 활발한 원소인데, 일단 결합하면 안정된 상태를 유지하는 것이 또한 특징으로 꼽힌다.

또한 그 크기는 수소보다 약간 크기 때문에 다른 할로겐 원소인 염소 나브롬과 달리 유기화합물의 수소를 임의로 변환, 部分弗素 화합물에 이르기까지 다양한 유기불소 화합물을 합성하는데 고성능 및 고기능을 발휘한다.

유기불소 화합물의 기초재료는 형석과 황산의 반응으로 생겨난 불화수소이다.

또 불소 가스는 불화 수소와 불화 칼슘의 용융혼합물을 電解해서 얻어진다.

유기화합물 중의 수소를 불소로 모두 변환하는 방법으로서 첫째, 불소 가스에 의한 직접 불화법, 둘째, 電解불화법, 셋째 고원자가 금속화물에 의한 불화법이 있다.

한편, 부분불소화합물의 합성법으로서는 유기화합물에 불소를 약간 도입하는 방법과 프론(염화 플로르화 탄화수소)류나 플로로올테핀처럼 공업적으로 생산되고 있는 값싼 유기불소 화합물을 원료로 더욱 복잡한 구조의 유기불소 화합물로 유도하는 방법이 있는데, 각각 목적에 따라 사용되고 있다.

이용 예를 용도별로 보면 전기 정보관련 분야에서는 할로겐 화합물을 제조과정에 사용하는 반도체 공업의 경우 내약품성이 우수한 불소수지나 제조장치의 각 부분에 사용되고 있다.

웨이퍼배스킷도 그중 하나이다.

또한 VLSI의 회로 패턴 작성에 현재 자외선이나 電子線 照射가 행해지고 있으며 방사선에 대한 감도가 높고 解像度가 뛰어난 레지스트 재료로서 불소가 함유된 아크릴 수지가 사용되고 있다.

또한 광에 대해서 안정하기 때문에 저굴절률을 응용해서 광섬유 피복재로 이용된다.

광섬유는 빛을 굴절 반사시키면서 전송 손실을 줄이며 광을 전송해야 하는데, 이를 위해서는 굴절률이 높은 코어를 저굴절률의 피복재로 감싼다.

이 밖에 LSI의 고집적화에는 미세회로 패턴의 성형과 에칭이 중요한 기술로 주목되고 있다.

이 경우 실리콘이나 이산화 규소, 질화 규소 등의 드라이에칭제로서 프레온 가스가 사용된다.

폴리플로르화 비닐리덴과 共重合體도 有機電材料로서 스피커나 마이크로폰, 광전스위치 등에 사용되며, 의료용 초음파 기기에도 응용되고 있다.

최근에는 광도전체 등 새로운 용도로 개척되고 있다.

일본의 공업기술원 나고야공업기술시험소에서 새로운 불소함유 아세틸렌 모노머의 간단한 합성법을 개발하여 민간회사와 공동으로 이것들의 공중합체를 有機半導體나 레지스트 분리막 등에 이용하는 연구를 진행하고 있다.

화학공업분야에서는 불소 고무가 내열성, 내유성, 내약품성 등의 특성을 가진다는 점에서 개스킷 縫合 등 많은 분야에서 사용되고 있다.

특히 弗素系共重合體의 가능성에 착안한 용도가 늘고 있는데, 예를 들면 이온 교환막으로서 수은법 대신으로 식염전해에 활용되고 있다.

4. 超高分子量の 폴리에틸렌

폴리에틸렌 PE은 슈퍼마켓의 비닐 봉지나 우유의 포장용기 등 우리 생활주변에서 흔히 볼 수 있다.

이러한 폴리에틸렌은 分子量이 수만~ 10만개 정도되는 것들이 대부분이다.

그러나 같은 폴리에틸렌이면서도 分子量을 1백만~6백만개까지 높이면 보통의 폴리에틸렌과는 전혀 다른 특성을 보이는 VHMWPE(초고분자량 폴리에틸렌)이라 불리는 물질이 된다.

이것은 일반 폴리에틸렌과는 구별되어 엔지니어링 플라스틱의 일종으로 분류된다.

초고분자량 폴리에틸렌은 내마모성, 내충격성, 내저온 특성, 내압성, 내약품성이 뛰어나 많은 산업분야에의 이용이 기대되었으나 成形的의 어려움 때문에 실용화가 까다로운 것으로 여겨졌다.

그러나 최근 성형장치가 새로와져 섬유화 기술 등 여러가지 난점을 극복, 새로운 용도를 개척할 수 있게 됐다.

폴리에틸렌의 제조법은 크게 나누면 수백~수천kg의 압력을 주는 고합법과 10kg 이하의 저합법으로 구별된다.

초고분자량 폴리에틸렌은 저합법으로 만들어진다.

일반적으로는 触媒로 종합시키면서 분자량을 제어하기 위해 약제를 넣는 것인데 반응을 그대로 진행시키면 분자량이 늘게 된다.

이렇게 제조법은 기본적으로 그다지 어렵지 않으나 파우더의 입자 직경을 고르게 하거나 저분자량의 것이 남지 않도록 하는 점에 각 메이커의 노하우가 있다.

현재 이 樹脂를 생산하는 것은 세계에서 서독 헥스트사와 미국의 허큐레스사 및 일본의 미쯔이석유화학공업 등 3사로 알려져 있으며 수효량은 세계적으로 1만 5천t 전후로 추정된다.

이 수지는 개발된지 25년 이상 지났으나 가공이 어렵다는 점 때문에 상품화가 늦어졌다.

射出成形은 할 수 없고 圧出成形도 그 속도가 매우 느리다.

이것은 긴 분자 사슬이 얽혀 있어 용융점도가 높기 때문이다.

이런 점에서 지금까지 성형법 중에서는 비교적 쉽게 작업할 수 있는 압축 성형법이 일반적으로 보급됐다.

이것은 프레스를 사용해 압력을 가하는 방법으로서, 이 압축법으로 시트 形態나 板 블럭 등이 생산되고 있다.

또한 이 방법으로 만든 블럭 등에서 스카이프나 절삭가공 같은 2차 가공을 통해 시트나 기계부품을 만들고 있다.

그러나 이런 방법으로는 노력과 시간이 너무 많이 들기 때문에 다양한 가공법으로서 단축압출 성형기술이 개발되었다.

일반적인 단축압출성형은 반드시 배럴이라 불리는 통속에서 폐쇄현상을 일으키는데, 이때 가공조제를 사용하면 성형품의 역학적 성질이 손상될 가능성이 높다.

이를 위해 고안된 것이 전용 단축압출기로서 첫째, 스크류 압축비율을 1.3~1.8로 작게 하고

둘째, 공급부에 해당하는 배럴 내부에 압출방향으로 직선의 홈을 8~12개 가공하고 냉각기구를 설치한 점이 특징이다.

압축비율을 크게 하면 수지는 변형 압력을 크게 받아 추진력이 부족해져 폐쇄현상이 일어나기 쉽고 반대로 壓縮比를 낮추면 탈기불량 등의 문제가 생기기 쉽다.

또한 배럴에 홈을 만든 것은 안정되고 강력한 추진력을 가지게 하기 위함인데, 이것은 볼트를 돌리는 경우 너트를 그냥 놔두면 함께 돌아가 버리지만 너트를 조금 잡고 조이면 효율적으로 볼트를 조일 수 있는 원리를 응용한 것이다.

또한 射出成形法도 최근 여러가지가 연구되어 초고분자량 폴리에틸렌 가공에 쓰일 수 있게 되었다.

즉, 사출과 압출법을 병행해 엇가락처럼 된 수지를 노즐로부터 빼내어 이것을 압축 성형하는 것이다.

이 방법의 개발로 복잡한 형상의 제품도 제조할 수 있게 되었다.

이 사출성형 분야는 일본의 미쯔이 석유화학이 범용 사출성형기로도 가공할 수 있는 초고분자량 폴리에틸렌을 개발한 바 있다.

이 물질은 分子設計에 의해 용융점(유동성)을 높인 것으로서 분자량이 80만개로 약간 낮아 강도는 다소 떨어지지만 다른 특징성은 거의 그대로 유지된다.

또한 일반 폴리에틸렌이 분출 성형으로 할 때 외관이 나쁜 점을 극복하여 기어류나 VTR의 릴, 캠 등에 사용되고 있다.

로프의 경우는 폴리에스테일이나 나일론 제통에 비해 무게가 반밖에 되지 않는다.

이상, 주로 고분자 화합물에 관한 응용 예를 들었는데, 이외에 전류를 레이저로 변환하는 갈륨, 비소 혹은 인듐, 갈륨, 비소·인으로 이루어지는 화합물 반도체에 대해서는 다음 기회로 미루기로 한다.