

2. 기능 재료의 분류

기능성 고분자라고 하는 말은 하나의 상품 형태를 형성하는 구조 재료에 대해서 어떤 일을 하는 능력을 갖춘 고분자를 기능 재료라고 한다. 우선 이온 교환 수지에서부터 시작되었지만 기능이라고 부르는 종류가 차체에 확대되는 것과 함께 분류, 정리의 필요가 있다. 화학적, 물리적 및 그 경계 영역의 개념에 근거한 표 1 및 2와 같이 분류한다.

표 1. 기능성 고분자(Dynamic function)

화학적 기능	경 계 영 역	물 리 적 기 능
반응성 고분자	광학활성 고분자	고분자 도전체, 반도체
이온교환 수지	고분자 의,농약	고분자 열료, 안료
키레이트 수지	고분자 계면활성제	고분자 자외선흡수제
산화환원 수지	포점 고분자	고분자 발광, 발색제
감광성 수지	고분자 토너, 액셀터	고분자 증감제
고분자 촉매	케미칼메카노 폴리머	고분자 액정
고분자 시약	기능모	수식전극
고분자 안정제	크로마토그래피 충전제	고분자 지대(반응장)

이 분류는 고분자가 종래의 구조 재료로부터 특이한 작용, 고부가가치의 개념을 주고 그 이후 10수년간 기초적이고 학술적인 연구가 전개되었다. 새로운 기능을 충분히 발휘하게 하는 고분자 자체의 물성이 문제가 되고 있다. 감광성 수지(포토레지스터)는 광이나 방사선에 의한 용해성 등의 변화를 초래했고 이것을 인쇄판이나 프린트 배선의 제작에 응용하고 있지만 그 실용성이 높은 요구에 미치지 못하고 있다. 운전기 상의 측면에서 휘어 있는 인쇄면을 만들어 내려면 유연해야만 한다. 반도체 위에 회로를 만드는 기관(예를 들면 실리콘)에의 접착성과 가공 과정에서 내열성을 필요로 한다. 즉 상기 특이 기능을 갖는 재료 전체의 물성이 만족되지 않는 실용품으로 되지 않는다. 역학적 기능(dynamic function)[D-기능]과, 재료 자체가 지닌 물성을 정적 기능(static function)[S-기능]이라 부르고 이 D, S기능이 자연스럽게 혼합되고, 융화 및 복합적으로 작용해서 기능 재료를 설계하는 것이 중요하다.

더욱이 재료의 형태라고 하는 것을 고찰해 보자. 금속이나 플라스틱이 초미립자로 되어 있으면 다른 물

성, 기능을 발현한다. 실리카 초미립자는 정치하면 달라붙지만 기계적으로 힘을 가하면 가역적으로 분리된다. 이 때문에 thixotropy제로써 도로나 접착제의 흐름을 방지하는데 사용되고 있다. 또한 입상, 분말의 고분자를 막상, 섬유상으로 하면 기능 발현이 변할 수 있다. 중공 섬유는 그 관벽을 격리시키고 혈액 속의 불순물을 통과하게 하는 인공신장의 투석용으로, 광을 감쇄시키지 않고 전달하는 경우는 광통신에 중요한 광학 섬유로써 실용화 되고 있다. 이와 같은 기능은 전술한 기능의 일부이긴 하지만 형태에 기초한 기능-shaping function(SH-기능)이라고 일컫는다.

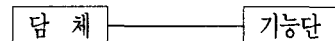
표 2. 기능성 분류

화학	내약품성(내유성), 내후성, 고분자 촉매, 이온교환, 물질투과, 화학발광
열	내열성, 내한성, 난연성, 고열전도, 집전성, 온도 sensor
역학	방진, 흡음, 고탄성율, 고강도, 압전성
광	투명성, 선택투과성, 굴절율제어, 비선형 광학
방사선	내방사선, X선 전자서 resistor, 발광(CRT, PDP)
전기	절연성, 도전성, 고체 전해질, 광전도, 초전도
자기	자기 테프 유기자성체
의용	조직적 합성, 항혈전성, 인공생체 재료, 고분자 의약, 고정화 효소 biosensor

그래서, 이것으로부터 유용한 기능 재료는 D, S, SH기능의 교묘한(balance가 된것) 조합에 의하여 유용한 기능 재료들을 설계, 개발하고 있다(표 3) D, S, SH을 생각하는 방법은 새로운 기능 재료, 소재의 새로운 기능화 등의 창조 등에 적극적인 연구가 필요하다.

이와 같은 고분자 재료와 기능은 분리할 수 있는 것은 아니지만 합성의 경우에서 보면 기능성 고분자는 다음과 같은 구성으로 모식화 할 수 있다고 생각된다.

디자인

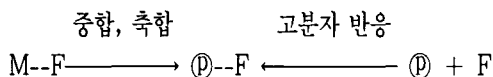


답체로서 폴리스티렌, 폴리염화비닐(각종의 고무 소재도 여기에 속함), 나일론 등 각종의 합성폴리머, 셀룰로오스, 단백질이라는 천연(유기) 고분자, 실리카, 글라스와 같은 무기 재료나 금속등 모든 것이 대상이 된다.

표 3. 기능의 복합

D-기능	S-기능	SH-기능
이온교환능	강도	입
감광성	신도	초미분
축매활성	경도	중공입(포)
생물활성	열안정성	섬유
전도, 반도체	투명성	중공섬유
발색능	굴절율	필름
서방성	밀도	막
반응장	접착성	고체표면

앞에서 기술한 D, S, SH 기능을 구조로 한 것이 기능단이다. 그래서 담체와 기능단이 어떻게 하여 결합하는가는, 단량체 합성, 중축합, 고분자 반응이라고 하는 기초과학을 이용하여 소위 말하는 디자인이 행해진다. 또 합성에 초점을 둔 기능화 방법을 간단히 나타내면 다음의 형으로 된다.



어떤 기능 발현의 구조 요소(기능단)를 F로 표시하고 기능성 고분자 $\textcircled{D}-F$ 를 조립하는 것은 F(또는 그 전구체)를 담당한 모노머(M-F)의 중합이나 축합에 의한 방법과 이미 제조된 폴리머 \textcircled{D} 에 F를 도입하는 두가지 방법이 있다.

3. 고무의 기능화에 관한 제문제

고무의 기능화라고 하는 문제가 있다. 고무라고 하는 말 중에는 이미 전술의 S-기능이 목직한 뿌리를 가지고 있는 이상 이 테마는 다음의 두가지 면에서 생각해야 할 것이다.

- (1) 일반적으로 고무라고 부르고 있는 소재에 다른 기능을 부가해서 그 응용면을 확대시키거나
- (2) 일반적인 기능성 고분자(주로 D, SH기능)라고 부르는 것에 고무상 탄성을 부여하고 재료로서의 성능을 향상시키는 것.

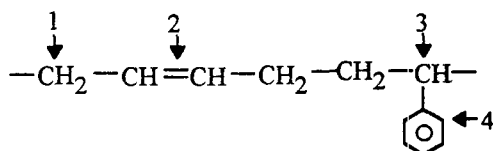
3.1 고무 소재에의 제 기능 도입

전절 말미에서 기술한 것처럼 기능 재료의 합성에는

모노머의 단계에서 기능을 도입해서 고분자화하는 방법과 이미 제조된 폴리머에 적당한 반응을 시켜서 기능을 도입하는 방법이 있다.

디엔계 고무를 중심으로 일반적으로 고무라고 하는 물질이 대량 소비형의 싼 가격의 소재이므로 후자(고분자 반응)가 주류로 되는 것이 당연하고 모노머 단계에서의 연구는 보다 고가, 고부가가치의 재료 설계에 적합한 것 같다.

그런데, 고분자 반응을 생각할 때, 소재 폴리머의 구조에 기초로 하는 것이 당연하고 각각의 소재에 대응해서 화학 반응을 시킨다. 디엔계 고무의 일례로써 SBR을 보면, 주성분인 부타디엔 단위의 이중결



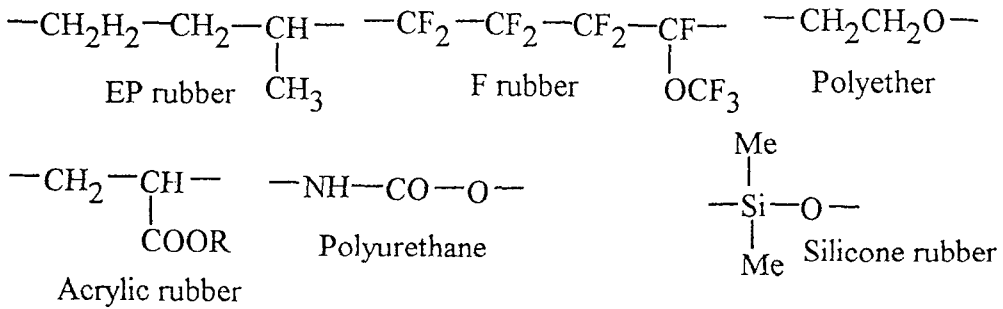
합에 인접한 ①에서의 탈수소, 치환, 가교 반응과, 이중 결합 ②에서 부가, 이성화, 중합, 가교반응 등이 있다. 만약 SBR과 같이 스티렌 단위가 투입되고 ③, ④의 특수한 phenyl핵에 여러가지로 일어나는 반응은 다양한 선택성의 문제가 된다. 이온 교환성의 -SO₃H기를 스티렌에 도입하기 위해 황산으로 처리하면 비닐기 때문에 문제가 된다.

지금까지 디엔계 고무는 너무나도 기초 소재로써 생각되었기 때문에 그 반응은 거의 활용되지 않고 실용적인 입장에서는 할로겐 부가, S를 주로하는 가교, 환화, 라디칼 등이 있다. 표1과 같은 기능화는 중점적으로 검토, 이용하고 있다. 고무에 대한 제2의 기능이 요망된다고 하는 요구가 있고, 요구하는 구조가 설정되면 우선 대개의 것은 실현 가능하다고 말한다. 높은 특이 기능 도입에 의해서 고무 자체의 안정화를 목표로 해서 산화(노화)방지제의 도입(고정화)등의 실용적 검토가 우선하는 것은 당연하다.

문제는 고무라고 하는 재료의 특성에서 유래하는 것으로서, 예를 들면 균일 -용액반응을 행하는 경우에

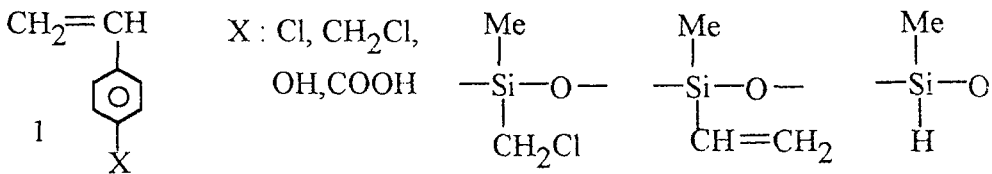
용매의 제한, 높은 용액 점도의 문제를 어떻게 극복하느냐에 있다. 고무의 경우는 소련, 혼련의 과정에서 동시에 반응시키는 연구가 실용적이다. 또 ①, ②의 활성점을 깨뜨리고, 높은 극성기를 다량 도입하면, 본래의 가교성이 소실되어 분자간 상호 작용의 증대, 주쇄측의 자유회전 저해 등에 의해서 신도, 탄성의 저하, 이차 전이점(T_g)의 상승(저온 특성의 저하)등 심각한 고무의 특성이 열화하는 것을 감수하지 않으면 안된다.

고무의 종류가 증가하면 당연히, 각각에 대해서 같은 식으로 생각하는 것이 가능하다. 후가교 가능이라고 하는 분자 구성에서는 그 가교점이 동시에 기능단 도입으로 인한 반응 점도 되지만 대표적인 비디엔계 고무의 골격 구조(아래식)의 반응성은 일반적으로 낮다. 기능 도입의 전 단계로써 반응성화의 연구가 중요하지만 거기에는 소재 조제의 단계에서 제2, 제3 성분으로 적당한 반응성 모노머를 공중(축)합 시키는 것이 현명하다.



최근에는 다수의 반응성 모노머가 상품화되고, 아크릴산 에스테르나 아미드류는 그 수가 많지는 않다. 스티렌계에도 최근 1과 같은 것이 실용화되었다. 실리콘 고무에도 2와 같은 반응성 폴리머의 원료가 되

는 모노머가 입수 가능하다. 그리고 모노머의 (공)중합성의 특징을 파악하고, 잘 이용하려면 새로운 반응성 고무의 개발은 어려운 점이 없다.



에피클로로히드린 고무는 내유, 내열, 내오존성을 특징으로 하지만, 그 Cl은 극히 반응성이 풍부해서, 표4와 같은 반응이 가능하다.[4]

이 히드린 고무의 저온 특성과 반발 탄성을 향상시키기 위해서는 에틸렌옥시드를 공중합시킨 것도 훌륭한 상품이지만, 폴리에틸렌 옥시드의 반응성화, 기능화 때문에 에피클로로히드린을 소량 도입시킨다고 하

는 단순한 생각도 할 수 있다. 새로운 양이온, 음이온 중합, iniferter 중합, group transfer 중합에 의한 분자량이나 말단 규제등 고분자 생성 반응에 대한 진보와 새로운 모노머의 조합으로 분자설계의 꿈이 크게 확대되었다.

필요한 고무에 조합해서 투입하는 기능을 생각하고, 그 기능을 화학 구조에 넣으려면 광범위하게 검토되어

지는 기능 도입의 일반 수법을 참조하면 대개의 것은 가능하다. 그 때, 고무로서의 특성이 어느 정도 희생되는가와 가격의 상승등을 고려하여 고무가 가치를 가져야 한다는 문제점이 있다.

3.2 기능 재료에 고무 물성의 도입

엘라스토머의 기능화라고 하는 문제는 표3의 D, S 기능으로 나누어 표시하면 표5와 같이 된다. 특히 지적되어 있지는 않지만, 기능 도입의 중개로서 “반응성(D 기능)”은 상기 대부분의 분야에 관여하고 있는 것은 아니다.

표 4. 폴리에피클로로히드린(PECH)의 반응

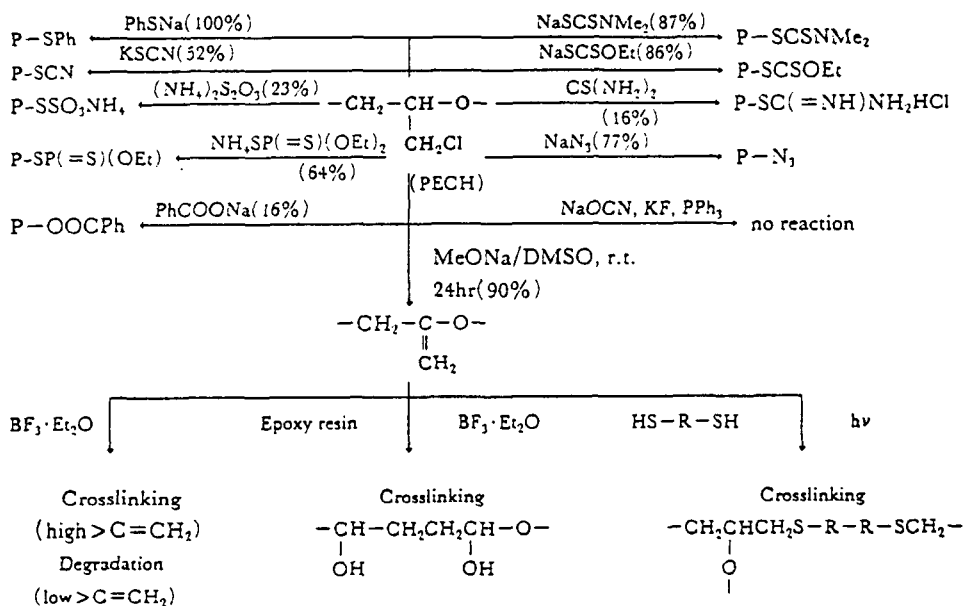


표 5. 기능성 고무에서 채택할 수 있는 기능

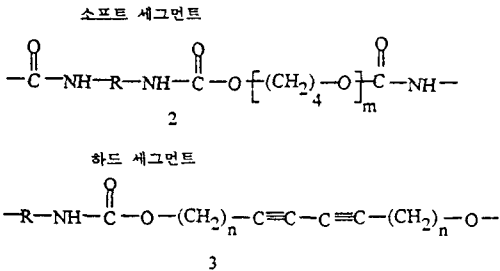
D 기능	이온교환, 분리기능, 감광성, 감반사선성, 감수성, 전도성
S 기능	친수성
D-S기능	항혈전성, 담지성

이것을 보면 지금까지 거의 대부분 구조 재료로서만 생각되던 고무이지만, 최선단기능 영역에 참여하는 가능성이 있다고 느껴진다. 동시에 상기 제기능의 어느 것이나 고무상 탄성체라고 하는 S 기능의 위에 발현되고 고무의 기능화의 실제 의의에 더해지는 것이다. 이들 D 기능의 모두가 소위 기능성 고분자의 대표적 기능이고 도입하는 방법도 다른 분야에서 개발한 수법과 흡사한 점이 많다. 화학적 검토는 플라스틱과 섬유, 특히 처음부터 의식하고 설계한 기능성 고분자의

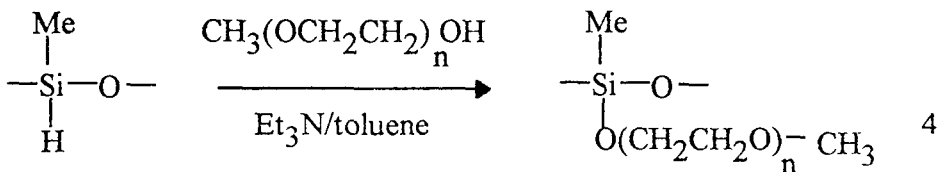
분야에 비해서 늦지만, 그 외에 고무 과학은 S 기능(고무 탄성)에 기초한 응용이라는 목표에서 발전했다고 생각된다. 기능 재료 설계의 입장에서는 도입된 D 기능이 진짜로 유용한 재료로써 역할을 하기 위해서 공학적, 기계적인 물성(S 기능)으로써의 고무상 탄성이라는 훌륭한 특징을 어떻게 하여 부여하게 하는가 하는 방향으로 고무 화학과 고무 기술자의 풍부하고, 귀중한 지식을 주입하면 큰 진전이 있을 것으로 생각된다. 감광성 수지를 곡면에 사용하고 싶은 요망, 폴리스티렌에는 위협해서 사용하지 않는 이온 교환 막의 제조, 격렬하지 않지만 장시간 반복된 변형에 견디는(내크리프)의용 재료등의 설계등에 우선 고무 과학은 큰 공헌을 한 점이 있다.

4. 고무 화학과 고분자 화학

고무 기술이나 고무 공업에서는 확실한 고무 자체의 영역이 있지만, 화학에 관련해서는 고무는 플라스틱, 섬유와 동일한 고분자이다. 다종 다양한 엘라스토머를 바라보면 고분자 화학의 전 영역을 덮는 것이 고무 화학이다. D 기능 도입의 수법은 다른 영역과 유사하지만, 고무 화학에서의 개발은 고분자 화학 전반에 큰 공헌을 한 예도 많이 있다. 황 가황이 고분자 가교 화학의 기초이기는 하지만 테레케릭 폴리머 혹은 액상 고무의 사상과 발전은 고무 화학을 중심으로 반응성 고분자, 기능 재료의 설계에 널리 확산되었다.



최근 이 분야의 연구에서 다음의 일부에 공역 디아세틸렌을 이용하는 시험이 있었다.[5] 이 폴리에테르



고무에의 친수성 부여는 3.3에서 기술한 기능재료(친수성)에 고무상 탄성 부여의 생각과 교차하는 좋은 예이다.

폴리프로필렌 섬유는 흡수성이 현저하게 낮기 때문에 착용감은 좋지 않다. 그러나 그 짜는 방향에 따라서는 모관 현상에 근거하여 땀을 잘 흡수하여, 북구과파에서는 PP팬티가 큰 호평을 받고 있다. 이것은 SH 기능의 한 예이다.

철저하게 수용성 구조를 만들어 둘때, 이것을 가교시키면 어떻게 될까?

우레탄 3은 tough하고 flexible한 엘라스토머로 열가소성을 가지며 한편 적외선 조사 또는 가열해서 디아세틸렌 부분이 중합(가교)하고, 그의 변화는 드라마틱한 색조의 변화로써 추적한다. 그래서 소프트 세그먼트의 T_g는 광가교에서는 변화하지 않지만, 하드 세그먼트의 연화점은 영향을 받는다. 또한 이 재료는 115°C 이하에서 서모크로믹이다.

이와 같은 이중의 가교 시스템의 복합과 크로믹성의 폴리우레탄을 사용하는 방법이 있다. 타이어-물성(S기능) → 블렌드 기술 선으로의 진전한 고무의 세계에도 fine화의 물결이 엄습해 옴을 느끼게 한다.

고무는 구조나 물성으로부터 알 수 있는 것처럼 전형적인 소수성 재료이다. 그 재료에 친수성을 부여하는 것은 의용 재료 분야에서는 절실한 요구이다. OH, COOH, +NR₄, X⁻ 등의 친수기를 도입하는 것은 가장 상식적이지만 친수성 정도와 필연적으로 따르는 고무 물성의 변화(저하)의 balance가 중요하다. 폴리에테르 연쇄를 그래프트 시키거나 소프트 세그먼트로써 블록시키는 방법도 정석이다. 전자는 최근 실리콘 콘류에도 적용시켜 수용성 실리콘 4가 합성되었고 [6], 후자는 마이크로 상분리형 항혈전 재료인 각종의 폴리에테르 우레탄의 합성에 대한 중심 기술이다.

물을 충분히 흡수하지만 용해하지 않는다. 세상에서 고흡수성 수지라고 일컬어지는 것이 이것이고, 자기 무게의 수십배 내지 수백배의 물을 흡수하지만 고무상탄성은 거의 없다. 이것을 고무와 블렌드 하는 생각을 할 수 있지만, COOH를 대량으로 가진 가교체와의 상용성, 분산성은 당연히 지극히 나쁘다. 부타디엔과 아크릴로니트릴 혹은 스티렌 공중합체에 소량의 아크릴산을 공중합시켜 접착성, 친수성을 도입한 카르복시화 고무나 라텍스와 유사한 점도 있지만 물성은 완전히 다르다. 이소부틸렌과 무수 말레인산을 공중합

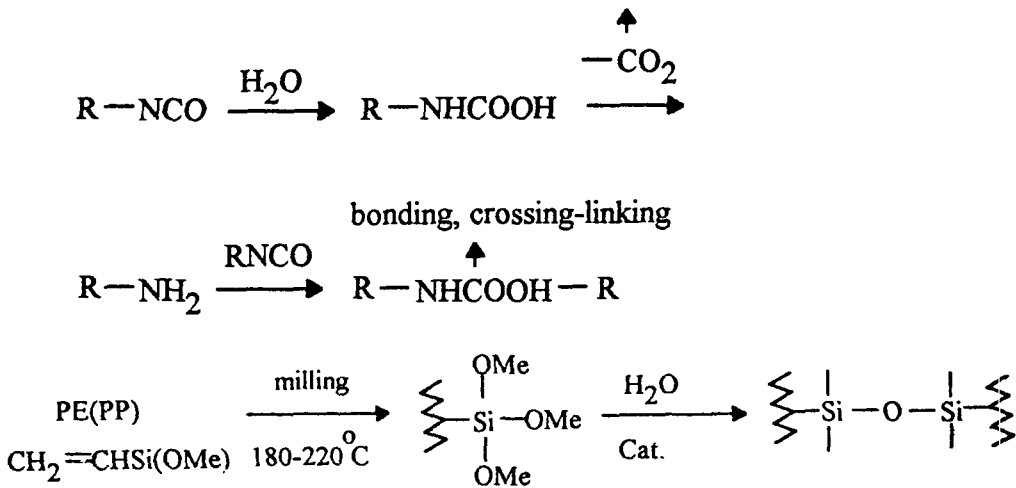
시켜 무수 말레인산을 부분적으로 가수분해(염으로)한 흡수성 수지는 부틸 고무와 유사한 구조를 갖지만 동시에 완전히 다른 물성이 있다. 고무인가 흡수성 수지인가는 조성, 모노머의 배열의 차이에 따라서 달라진다고 생각할 수 있다.

이것에 관해서 흥미있는 것은 최근 고 함수 고무가 있다. 시판 폴리비닐알콜(완전검화 PVA)의 10-20% 수용액의 동결-해동을 반복 조작(수회 정도)해서 얻은 겔은 그의 대량의 수분을 함유한 채 이미 점착성이 없고, 경도, 기계적 강도, 신도, 탄성률 등이 저가황 고무와 거의 같은 정도의 고무로 되었다. 55℃ 부근에서 연화해서 탄성이 소실하는 점을 빼고 충분히 가황한 고무의 특성을 유지해서 디엔 고무와는 완전히 다른 고 함수성 때문에 특히 의용재료(생체 적합성이 충분히 인정되는)로써 주목받고 있다. 이러한 고무상 탄성 발현의 기구는 아직 확실하지 않다. 그러나 PVA의 1차 구조에는 완전하게 변화가 없이 수회의 동결-해동에서 상기 제물성이 포화치에

달한다. 특수한 물의 구조가 관여된 비결합성 가교 구조의 형성이 상상되고, 응용면의 개척과 함께 수용성 폴리머를 고찰하는 한 방법을 시사하여 준다고 할 수 있다. 이것도 역시 기능성 폴리머(흡수성, 생체 적합성등)의 엘라스토머화의 한 예이다. 알게 모르게 함수 고무에서 고무 화학자들도 충분한 과학의 메스를 가하여 유연하게 하려는 욕구가 있다.

친수성은 아니지만 적극적으로 물과 관계하는 경우를 진전시키면 D-기능의 하나로써 수가교성의 개념이 생기게 된다. 불안정함은 반응성으로 통한다. 이소시아네이트기, NCO는 반응성이 풍부한 기능단 도입의 절호의 거점이지만 물(습기)에 민감하기 때문에 반응성기로서 이용하는 경우는 보호 혹은 플렉서서형으로서 이용하는 연구가 널리 행해지고 있다. 한편으로, 적극적으로 물과 반응시키면 우레탄의 분해를 경유해서 요소 결합을 생성하고, 고분자의 경우는 쇠장 연장, 발포 폴리우레탄, 가교등에 이용된다.

예를 들면, 디엔계 고무의 경우 알콕시실릴기도 용



이하계 가수분해해서, 실록산(Si-O-Si)을 생성하는 원리에 의하여, 실리카의 합성이나 실란 카프링 분야에서 적용할 수 있다. 이것을 최초로 소수성 폴리머의 가교에 도입된 것은 세라니즈社(미국)이고, 미쯔비시유화는 폴리에틸렌(PE)으로 폴리프로필렌(PP)

까지 실현시켰다. 간단한 수가교에서 보다 열변형 온도, 강도 특히 내크리프성이 현저하게 향상하므로 주목받는 기술이 되었다.

아크릴계(올리고머)의 말단 혹은 측쇄에 실릴기를 도입한 것을 수경화형의 코팅제로써 개발했다. 스프레

연구를 전개하고 있으나, 예를 들면 6으로 부터의 리빙 폴리머에 이소프렌을 가두는 트리 블록 폴리머 7은 분자량에 따라 아름다운 라멜라 구조를 나타내고, 마이크로 도메인에서 수가교 할 수 있는 반응성 엘라스토머이다.[7]

폴리포스파젠은 P-N 골격으로 형성되어, 유기적 특기를 가진 변화된 구조의 폴리머로써 내열, 내유성과 동시에 저온 유연성을 가진 불가사의한 재료이다. 폴리노르보르넨은 순식간에 석유를 고화하고, 기름의 첨가량에 따라 경도가 크게 조절된다. 압축 성형한 재료를 실온에서 좋은 형상으로 변화된 것은 탕에 침수 시키면 갑자기 그 형으로 되돌아가는 형상 기억 합금의 유기판이다. 정말로 재료에는 불가사의한 것이 있다.

5. 고무에 기능 도입 방법

5.1 그래프트쇄의 분자량과 그 수

그래프트 중합물의 그래프트쇄의 분자량 및 그 수는 얻어진 중합체의 특성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 예를 들면 폴리부타디엔에 알킬리튬을 촉매로 하는 스티렌(St)의 음이온 그래프트 중합에서 그래프트쇄의 수가 10-20개의 그래프트 중합체는 스티렌-부타디엔 블럭공중합체에 필적하는 물성을 나타낸다.[8]

그래프트중합시에 라디칼중합 개시제에 의한 중합계에서는 그래프트물의 그래프트쇄의 분자량 및 그 수를 제어하는 것은 대단히 어려운 것이고, 그것에 관한 상세한 연구는 거의 없다.

그래프트쇄의 분자량 및 그 수를 구하기 위해서는 그래프트물로부터 그래프트쇄를 단리하고 그 분자량을 측정할 필요가 있다. 이같은 연구에 관하여 Imoto 등은 오준분해법으로 천연고무에 MMA와 St이 그래프트된 그래프트쇄로부터 쇠가 분리된다는 것을 보고하였고, 분자량과 생성하는 호모폴리머의 분자량이 거의 같은 것을 밝혔다.

Stejskal[9]등은, 그래프트물의 분자량에 관하여

통계적인 이론계산에 의해 구해진 연구를 보고하고 있다. PSt에 MMA의 그래프트 중합에 관하여 통계적 계산과 자외선조사법에 의한 그래프트 중합에서 얻어진 그래프트물의 분석 결과를 비교한 결과 시험치와 계산치의 비는 0.72-1.71였으나, 실험에 있어서 PMMA의 함량이 많고, 진짜 그래프트폴리머의 분리의 어려운 점을 고려하면 그 정도의 차이는 허용할 수 있다고 하였다.

Yamaguchi등은 스티렌-부타디엔 블럭공중합체(SBS)에 MMA의 그래프트를 여러 중합 조건하에서 행하고, 얻어진 그래프트물의 오존 분해로 그래프트쇄를 달리하여, 그 분자량을 측정하였다.

그래프트쇄의 분자량은 600-60,000으로 그 수는 0.2-4개이고 여러 가지 그래프트 중합 조건과 얻어진 그래프트물의 그래프트쇄의 분자량 및 그래프트쇄의 수의 관계를 표6에 나타냈다. 그래프트쇄의 분자량을 적게 하기 위해서는 개시제 농도, 베이스 폴리머의 농도 및 중합온도를 높게하면 좋고, 그래프트쇄의 수를 많게 하는 데에는 개시제 농도를 높게 하거나, 중합시간을 길게 한다. 개시제 농도를 높게 하거나 중합시간을 길게 하는 것은 가능하다. 중합조건을 선택하는 것에 의해 자유롭게 그래프트쇄의 분자량 및 그 수를 제어할 수 있는 것을 알 수 있다. 이것에 관련하여 St과 폴리부타디엔의 열 그래프트 중합에서는 그래프트쇄의 수평균분자량은 중합온도, 폴리부타디엔 농도가 높게 될수록 저하하고, 중량평균분자량은 폴리부타디엔 농도가 높아지면 증가하지만 낮은 경우는 역으로 저하하였다.[10]

표 6. 중합조건과 그래프트쇄의 분자량 및 그 수

	그래프트쇄		그래프트효율
	분자량	수	
개시제농도	↘	↗	↘
모노머농도	↗	↘	↘
베이스폴리머농도	↘	→	↗
중합온도	↘	→	↗
중합시간	→	↗	

SBS에 MMA의 그래프트물에 관하여, 그래프트물과의 관계에서는 그래프트율이 4-8%의 정도에서 극

대이고 특히 4-5%에서는 인장강도 및 100%인장응력이 크게 되었다.(그림1). 이 그래프트폴의 그래프트쇄의 분자량은 600-1,000로 한개의 폴리머 분자당 그래프트쇄의 수는 4개였다. 이것은 SBS의 부타디엔 세그먼트된 MMA의 6-10량체인 PMMA 그래프트쇄가 St세그먼트에 상용하여 유사가교의 상태로 되어 있기 때문으로 생각되고 있다.

또, 접착강도는 그래프트율이 4-5%에서 최대가 되고, 그래프트율이 크게 되어도 접착강도는 변하지 않는다. 그래프트쇄의 분자량 및 그 수와의 관계에 있어서도(그림2) 분자량이 1,000-3,000 정도이고, 그 수가 1보다 크게 될수록 좋은 것으로 나타났다. 종래의 같은 종류의 접착제에서도 그래프트쇄의 분자량이 50,000-60,000이었지만, 간단히 접착성의 부여만 이라면 1,000-3,000으로 충분하다는 것을 알 수 있다.

그래프트 개질에서는 그래프트쇄의 기능을 베이스 폴리머의 특성에 더한 형으로 되어 있으나, 그것만은 아니고 상용성이 약한 고분자 재료의 블렌드의 경우 한쪽의 고분자 재료에 다른 쪽의 고분자 재료와 상용하는 것과 같은 올리고머를 그래프트 하는 것으로 상용성이 개선되고 블렌드에 의해서 새로운 기능이 발현할 수 있다고 예상된다.

6. 기능성 고무의 현황

의용고분자 재료로의 응용, 열안정성, 접착제 재료로서의 접착성, 열가소성, 내후성, 내저온성, 흡수성, 친수성, 가공성, 충격강도 개질재료의 특성, 가교성 등의 기능성 도입 및 개선이 보고 되어 있다.

고분자 재료에의 응용으로서 폴리에틸우레탄에 아크릴아미드, 히드록시에틸메타아크릴레이트를 그래프트 중합해서 흡수성, 단백질 흡착성의 기능을 개선하고[11] 혈액적합성 및 친수성을 부여하였다[12]. 실리콘 고무에 N-비닐피롤리돈의 그래프트 중합에 의하여 혈액 적합성을 부여하였다[13].

또 인공동맥에 관해서도 폴리에틸우레탄 소재의 표

면 이미노기를 할로겐화 하여 그 할로겐과 천이금속화합물로 라디칼을 생성케하여 아크릴산, 메타크릴산 그 유도체 및 아크릴아미드의 그래프트 중합을 행하여 개질하였다[14]. 친수성에 관해서는 염소를 함유한 폴리메틸실록산에 나트륨디티오카바메이드를 반응시켜 2-히드록시에틸메타아크릴레이트등과 친수성 모노머를 그래프트 중합하는 것에 의하여 친수성을 도입하였다.

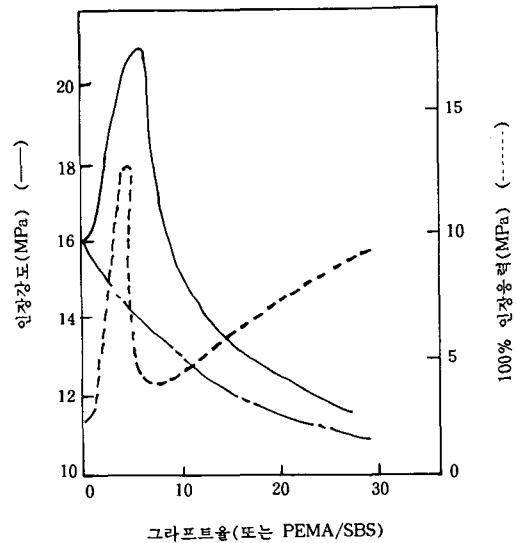


그림 1. 인장특성과 그래프트율과의 관계

접착성의 도입에 관해서는, 오래 전부터 접착제로서 실용화되고 있는 클로로프렌 고무에 MMA의 그래프트 중합에 관한 중합기구, 그래프트율, 중합기술, 중합장치 및 원료, 촉매의 품질, 농도와 접착성 등이 보고 되어 있다. 또 이 그래프트 중합물에 관하여 박층 크로마토그래프법으로 그래프트 혼합물에서 그래프트 중합물의 분리분석을 행하고 순수한 그래프트 중합물은 가장 우수한 접착성을 나타낸다는 것을 밝혔다(그림3). 또 순수한 그래프트 중합물의 접착성은 독특한 상분리 구조나 극성표면 근방에서의 분자의 배합이 중요한 역할을 담당하고 있는 것으로 추측하고 있다.

액상 폴리이소프렌, 액상 폴리부타디엔의 라텍스 접착제에 관하여 그의 접착성을 부여하기 위해 MMA

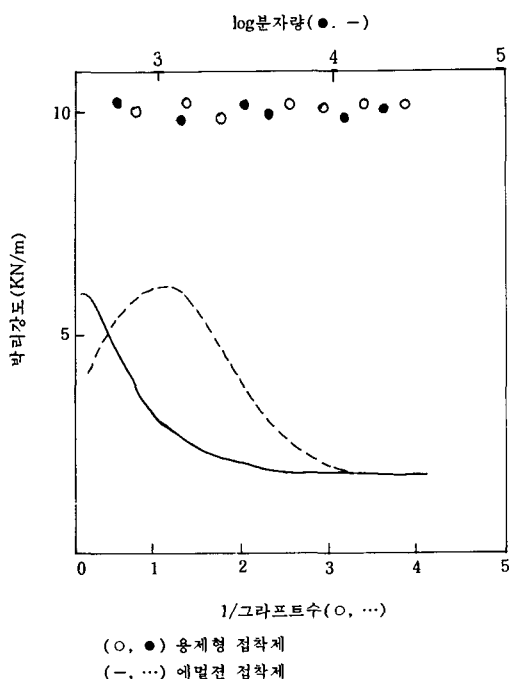


그림 2. 그래프트 중합물의 그래프트쇄의 분자량

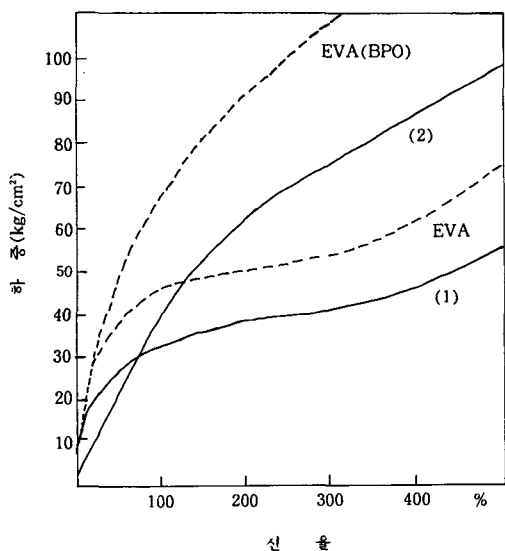


그림 3. 그래프트 중합 각 성분 박리강도

와 그래프트 중합하고, 강제 유화법으로 라텍스화한것은 점접착제로서 효과가 있다. SBS, 스티렌, 이소프렌블럭 공중합체, 결정성 1,2-폴리부타디엔등의 열가소성 엘라스토마에 MMA를 그래프트 중합하여 접착성을 부여하였다.

BR, SBR, NBR에 차아 염소산 이소부틸의 존재하에서 메타크릴산을 그래프트 중합한 것은 금속, 플라스틱등의 접착제로서 효과가 있다. 상온에서 경화하고 내피로성, 내충격성, 저고온성이 우수하였다[15].

EPR에 무수 말레인산을 그래프트 중합하고 실란카 플링제를 첨가한 것은 내수성 접착제로서 유효하다. 또 EPR의 아크릴산 그래프트 개질물에 에틸렌초산비닐공중합체에 불포화 카르보닐산 그래프트물을 배합한 것은 내수성을 개선한 접착제로서 우수하였다.

우레탄고무에 아크릴산, 메타크릴산 및 그들의 유도체를 그래프트 중합한 것은 염화 고무를 첨가한 것으로 염화비닐용 접착제로서 유효하다. 또 MMA와 아크릴산, 말레인산 및 메타크릴산등의 2개의 모노머를 그래프트한 것도 효과가 있다.

액상 폴리이소프렌에 비닐트리메톡시실란을 그래프트 중합하고, 이것에 에틸렌초산비닐공중합체를 배합한 접착제는, 핫 멜트 접착제로서 접착강도, 내열성이 큰 특징을 가진 물질이다.

기계적 강도에 관해서는, EPDM의 존재하에서 2,6-키시레놀의 산화중합해서 생성한 폴리페닐렌옥사이드가 고무에 그래프트하면 충격강도, 내열강도가 향상되었다. 천연고무 라텍스에 글리시딜메틸메타아크릴레이트, 하이드록시에틸메타아크릴레이트[16]를 그래프트 중합한 것은 인장강도가 향상하였다.

폴리에틸우레탄의 열안전성의 개선에는 N-비닐피롤리돈, 메타크릴아미드, 아크릴아미드, 메타크릴로니트릴, MMA의 그래프트 중합[17]에 의해 가능하다. 또 저온특성의 개선에는 NBR에 2-에틸헥실아크릴레이트의 그래프트 중합[18,19]을 해서 저온 휨성을 개선하는 것과 함께 그 효과를 중합체에 연쇄이동제를 이용하여 그래프트쇄의 분자량을 적게 하고, 그래프트쇄의 수를 증가시키는 것을 들 수 있다. 또 EPDM에 무수 말레인산을 그래프트 하고 그것에 폴리아미드6을 반응시킨 방법도 보고 되어 있다[20].

무독, 긴수명의 방온 도료를 얻기 위해서 염화고무에 아미노에스테르의 그래프트 중합에 의한 방법[21]이 있다.

EPR, EPDM의 MMA 그래프트 중합물은[22] PVC의 기능적 특성의 개량제로서 효과가 있다.

내후성에 관해서는 고무의 산화방지 기능이 있는 화합물의 그래프트 중합[23], EPDM에 염화비닐의 그래프트 중합해서 자외선에 대한 안정성을 개선하고, 성형성, 가공성도 개선하고 있다.

가교성의 부여에 관해서는 액상 폴리이소프렌, 액상 폴리부타디엔 또는 SBS에 글리시딜메타아크릴레이트 또는 아릴글리시딜에틸의 그래프트 중합에 의한 에폭시기의 도입이 있고, 이들 그래프트 개질물은 에폭시 경화제로 가교에 의하여 내열성이 개선 되었다. 또 EPR에 반응성 실란 화합물의 그래프트 중합에 의해서 수가교성이 부여되고 있다[24].

이들 그래프트 중합에서 기능을 부여하는 경우 일반적으로는 하나의 기능을 부여하는 것이 많고 대부분의 경우 하나의 모노머에 의한다. 2종류의 모노머를 사용한 경우로서는 폴리우레탄에 MMA 및 다른 아크릴산, 말레인산, 메타크릴산 가운데 하나를 택하여 그래프트 중합을 동시에 행하고 있다. 2종의 모노머가 공중합하는 가능성이 있고, 그 기능을 발휘하는 데는 지장이 생긴다고 생각된다.

접착성과 내열성을 향상시키기 위하여 아민을 가교하는 에폭시기의 도입과 접착성 개선기를 동시에 행한 예가 있다. SBS에 접착성의 부여 및 내열성을 개선하는 방법으로서 전자는 MMA, 후자는 글리시딜메타아크릴레이트(GMA)를 SBS에 그래프트 중합하는 방법으로 기능 부여하였다. 두종의 모노머를 동시에 그래프트 중합하여 얻은 그래프트물에 관하여 접착강도 및 아민에 의한 에폭시기로써 가교를 행하고, 생성물의 접착성 및 내열성을 조사한 결과 어느 쪽의 특성도 2단계 그래프트 중합에 의한 방법으로 얻어진 그래프트물이 우수하였다. 폴리이소프렌 및 액상 폴리부타디엔에 관해서도 같은 결과가 얻어졌다.

이것은 동시 그래프트 중합에서는 공중합이 일어나 그래프트쇄가 공중합체가 되어 통상의 접착법에서는 PMMA가 접착계면에서 작용하는 효과가 크지만, 공중합체에서는 GMA의 에폭시기에서 가교가 일어나기

때문에 PMMA쇄가 속박되어 지고, 접착표면에서의 작용이 구속되어지기 때문에 접착성이 저하한 것이라고 할 수 있다. 2단계 그래프트 중합에서는 PMMA와 PGMA의 그래프트쇄가 각각 있기 때문에 각각이 그 기능을 발휘하고 있기 때문이다.

기능성 부여에 관하여 소개했으나 고무의 그래프트 중합개질에 관해서는 다음과 같은 다수의 연구가 있고, 천연고무-MMA[25-28], 염화고무-MMA[29], BR-St[30], EPR, EPDM-MMA[31], St[32], 이소부텐[33], St-AN[34], GMA[35], 아크릴 아미드[36], 폴리우레탄-아크릴아미드[37], N-비닐피롤리돈[38, 39], 아크릴고무, MMA-St[40], 실리콘고무-테트라플루오르에틸렌[41], St[42]의 연구에 대한 중합동력학, 중합 개시제, 제조법, 구조해석등이 있다.

의용고분자재료, 접착제재료, 핫 멜트 접착제, 열가소성 엘라스토머등의 고분자 재료가 다수연구 개발되었다.

친수성에 관해서는 클로로슬폰화폴리스티렌[43]이나 에피클로로히드린고무[44]에 폴리(옥시에틸렌)글리콜, α,ω -디카르복실-폴리(옥시에틸렌)을 알카리 존재하에서 그래프트시켜 부여할 수 있다. 의용재료로서 실리콘고무나 폴리우레탄 표면층에 폴리(N-비닐피롤리돈) 하이드로겔을 방사선그래프트반응[45]에 의해서 얻어진 중합체에 대한 항혈전성의 검사로부터 그 평가를 행하고 있다. 또 실리콘 고무표면에 합성 헤파린화 고분자 전해질의 그래프트 화에 의해서 혈액 적합성을 부여하였다[46].

열가소성 엘라스토머의 개질로서, 클로로슬폰화폴리에틸렌의 폴리에틸렌글리콜의 그래프트화가 있고, 클로로슬폰화폴리에틸렌의 유기용매액에 폴리에틸렌의 수산화나트륨 용액을 첨가하는 방법으로서 새로운 흡수성이 있는 열가소성 엘라스토머를 개발하여 그 반응기구, 용제의 선택 폴리에틸렌글리콜의 분자량이 생성물의 특성에 미치는 영향 및 아니오노마의 전개에 관하여 보고 되어 있다. 또 아조 디 카르복시레이트를 말단에 도입한 PS를 천연고무에 그래프트화[47]한

것으로서 새로운 열가소성 엘라스토마를 얻는 방법이 있다.

올레핀계 열가소성 엘라스토마로서, EPDM와 폴리프로필렌의 그라프트반응에 의한 합성공조전, 조성에 관하여 검토하고 과산화물에 의한 그라프트 반응이 일어나는 것을 명확히 하고 있다[48].

스티렌 디엔그라프트공중합체가 전식혼합 및 용액 중에서의 PST와 디엔계고무의 커플링반응으로 합성되고[49], 그 일반적인 특성은 스티렌-디엔계블럭공중합체와 유사하나, 세부의 구조는 서로 다르고, 투명성은 그라프트효율에 의존한다.

EPR과 PST의 염화알미늄 존재하의 용액상태에서의 반응에 의해서 그라프트개질물이 얻어지고[50], 그 반응중 약 40-50%는 그라프트 반응이고, 그외에는 분해 가교반응이다.

그라프트중합에 의한 개질기술에 있어서는 모노머 및 사용하는 용제의 휘발에 의한 악취, 중독, 화재등의 위험성이 있고, 기업으로서는 문제가 되고 있다. 특히 악취, 중독에 관해서는 사용하는 모노머를 2,3량 화하면 개선된다. 또 그라프트쇄의 분자량이 특성을 좌우하는 요인의 하나가 되면 분자량이 명확한 고분자 재료를 그라프트화하는 것은 분자설계에도 중요하다. 이들로부터 근년 분자구조 특히 그라프트쇄의 분

자량이 명확한 그라프트 중합체를 얻는 방법으로서 말단에 중합 가능한 관능기를 가진 고분자재료(마크로 모노머)가 되고 그것에 관한 연구가 되어 있다[51-53].

이들의 연구는 마크로 모노머와 다른 모노머와의 공중합으로 얻어진 것이고, 이 마크로 모노머를 그라프트 반응으로 고무에 반응시키면 그라프트쇄의 분자량이 명확한 그라프트개질물이 얻어지는 것이다.

여기에서 접착성을 부여한 고분자 재료로서 알려져 있는 PMMA에 관하여 PMMA 마크로 모노머를 합성하고 그 그라프트 반응에 관하여 검토하고 있다. 즉 SBS에 여러 분자량을 가진 말단에 이중결합을 가진 PMMA마크로 모노머를 용액중 과산화벤조일을 사용하여 그라프트 반응을 행하면 약 63-83%의 마크로 모노머가 SBS에 그라프트하게된다.(표7). 그 그라프트쇄는 오존분해법으로 단리시켜 그의 분자량이 이용된 마크로 모노머의 분자량과 일치하는 것에서 그라프트쇄의 분자량을 예상할 수 있다. 그러나 이 방법으로 얻어진 그라프트개질물은 어느 정도 인장물성, 접착성등의 특성을 부여 개선하였으나, MMA의 그라프트 중합으로 얻어진 그라프트 중합물에 비해 못하고, 접착강도 및 인장특성이 우수한 그라프트개질물의 그라프트쇄의 분자량, 그의 수가 달랐다(표8).

표 7. SBS와 각종 PMMA 마크로 모노머의 반응 60℃

마크로 모노머		SBS와의 몰비	그라프트율	그라프트쇄의 수		그라프트효율 (%)
분자량	g			분자량에서	그라프트율에서	
1160	1	5.33	6.3	3.45	3.45	63
1780	1	3.66	7.3	2.63	2.66	73
1780	2	6.73	12.7	4.00	4.64	63
3700	1	1.73	7.5	1.24	1.30	75
3700	2	3.46	12.8	1.94	2.22	64
5200	1	1.23	8.3	0.96	1.02	83
5200	2	.46	16.2	1.73	2.00	82
12000	1	0.53	7.0	0.39	0.37	70
12000	2	1.07	16.0	0.67	0.85	80
225000	1	0.28	7.0	0.20	0.20	70
225000	2	0.57	14.5	0.39	0.42	72
30400	1	0.21	7.4	0.17	0.16	74
30400	2	0.42	15.5	0.28	0.28	78
50200	1	0.13	7.6	0.08	0.10	76
50200	2	0.26	16.3	0.17	0.21	82

표 8. 최적의 그라프트쇄의 분자량 및 그 수

	그라프트쇄	
	분자량	수
그라프트중합물 (SBS으로의 MMA의 중합)	1000-3000	> 1
그라프트화물 (SBS으로의 PMMA마크로 모노머의 반응)	20000-30000	0.5-0.7

이 원인은 용액중에서의 그라프트 중합에 관하여 MA의 고무에 대한 상용성이 좋기 때문에 균일하게 고무분자에 분산하여 그라프트하고 있으나 마크로 모노머는 모노머에 비하여 상용성이 나쁘기 때문에 마크로 모노머가 충분히 고무에 분산하지 않는 것에 의한 것이라고 생각된다. 이 개선법으로는 반응용제를 선택하면 가능하다.

접착제를 합성하는 경우 분자량분포에 두개의 분포가 있는 것이 좋다고 말하여지고 있으나 그라프트 중합에서는 그의 제어는 어렵다. 그러나 이 반응에서는 분자량이 다른 마크로 모노머를 두종 사용하고 동시에 그라프트화 하면 그와 같이 되어질 것이다. 거기에서 클로로프렌고무에 PMMA의 마크로 모노머를 반응시켜 얻은 그라프트개질물은 예상대로 접착강도가 1.5-2배 향상하였다.

마크로 모노머를 이용한 그라프트화는 사용한 마크로 모노머의 분자량에서 그라프트쇄의 분자량을 사용량에서 그라프트쇄의 수를 제어하는 수단이다. 또 마크로 모노머의 합성에 관하여는 총설[54]이 있고, 수많은 합성법이 보고 되어 있다. 이와 같은 합성법의 응용에 의해 기능성을 발현하는 마크로 모노머를 합성하고 그것을 그라프트해서 필요한 기능을 가진 고분자 재료를 얻을 수 있고 분자설계가 가능하다고 생각된다.

7. 기능성 고무의 연구동향

7.1 감광성 고무 개론

감광성 고무는 화상 형성 재료로서 인쇄분이나 집적 회로(integrated circuit: IC)print 배선기관 등 전자

부품의 제조에 이용되고 있다.

감광성 고무에 요구되는 특성은 감도(노광량), 해상도, 내구성, 내부식성 등이 있는데 이러한 특징은 T_g가 낮기 때문에 감도가 높은 것, 성막성이 좋은 것, 기관에 잘 밀착되는 것, 요철에 잘 따르는 것 등으로 나타난다. 감광성 고무는 고무에 감광을 첨가한 것과 고무의 구조 중에 감광성기를 도입한 것으로 크게 구별된다. 감광제로서는 방향족 diazo화합물, 방향족 azido화합물, 유기 halogen화합물 등이 이용된다. 이것들은 광반응에 의해 radical, nitrene, cation을 생성하여 고무를 가교시킨다. 감광성기의 예를 표9에 나타내었다.

표 9. 대표적인 감광성기.

Cinnamyl	$\text{⊙}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Cinnamoyl	$\text{⊙}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$
Cinnamylidene	$\text{⊙}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
Acryloyl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$
Allyloryl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$
Allylester	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$
Azido	N_3-
Diazo	$^+\text{N}_3-$
Dithiocarbamate	>N-CS-S-

주로 광이량화 반응에 의한 가교를 이용하고 있다.

대표적 감광성기에 있어 cinnamyl기는 carbonylazoformate와 NR을 단순히 혼합한 것만으로 도입되고 있는데 감광을 향상시키려는 목적으로 감광성기를 다량으로 도입하면 T_g가 상승하고 오히려 감도의 저하를 초래하므로 주의해야 한다. 감광성 고무의 2대 용도는 감광성 인쇄판과 IC 제조용 photoresistor가 있다.

7.2 감광성 Flexographic 인쇄판

감광성 고무를 이용하여 negative에서 직접 노광하여 얻어진 고무 블록판은 해상력이 높고 인쇄 정도가 좋으므로 고급 인쇄에 적용하고 있는데 탄력성이 있어

조잡한 면에도 선명한 인쇄를 할 수 있으므로 이의 특징은 대량 고속 인쇄의 신문 인쇄에서 사용하고 있다. 고무계 flexographic 인쇄판 재료로서는 주로 SIS, SBS, polyurethane, NBR IR 등이 이용되어 있는데 일본 합성 고무는 몰로서 현상하고 동시에 수성 잉크에 견디는 고무계 인쇄판 재료를 시판했다. 아크릴계의 고무도 신문인쇄에 응용된다.

7.3 Photoresistor

IC 대규모 집적회로(LSI)등 반도체 소자를 제작할 때 미세가공에 이용된 감광성 수지를 photoresistor라 부른다. Photoresistor에는 노광부가 가교 불용한 negative resistor와 노광부가 가용화 또는 부해한 positive resistor가 있는데 고무계 photoresistor는 일부분을 제거한 negative resistor이다. 고무계 photoresistor는 현상시에 표면이 미끄러워 해상도가 낮게 되는 약점이 있는 반면 도막이 강인해 밀착 조광에 적당하므로 대량으로 사용되고 있다. 근년에는 집적도를 더욱 높이기 위해서 초미세 가공을 필요로 하기도 한다. 조사선 source도 종래의 UV(광의의 photoresistor)에서 deep UV, 전자선, X선 등의 이용으로 발전되고 있어 그것에 대응한 resistor가 개발되고 있다.

7.3.1 Negative형 photoresistor

NR, IR, BR의 고리형 화합물에 감광제를 첨가한 것이 이용되고 있는데 NR은 gel의 문제로 거의 사용되지 않는다. IR의 고리화는 염화수지 등의 루이스 산을 이용하며, BR의 고리화는 유기 할로젠 알루미늄을 높게하면 T_g 가 높게 되어 감도가 저하하므로 최적 고리화율을 요한다. 그림4는 BR의 고리화율과 감도의 관계를 표시했는데 60% 부근이 최적이다. IR의 경우 고리화율은 80% 이하가 좋다. 표10에 표시한 바와 같은 bisazido형이 이용되고 있다. 고무계 negative형 photorsistor의 해상도는 실용상 $3\mu\text{m}$ 정도이고 더욱 높은 고해상도가 요망되지만 그것을 해결하는 한가지 방법은 분자량 분포가 좋은 고무를 이용하는 것이다. 그림6에 일본 합성 고무의 polyiso-

prene계 photoresistor의 제조 공정을 나타내었다. 사용된 IR의 분자량 분포는 통상의 IR에 비교해 좁아 실용 해상도가 $1.5\mu\text{m}$ 에 달하고 있다. 분자량 분포를 단분산으로 가까이 하면 해상도는 $1\mu\text{m}$ 가 가능하게 된다.

고무계 negative photoresistor는 해상도를 거의 없애는 특성에 있어 우수하다. 고해상도를 달성하기 위해서는 분자설계와 같은 기초적 연구가 필요하다.

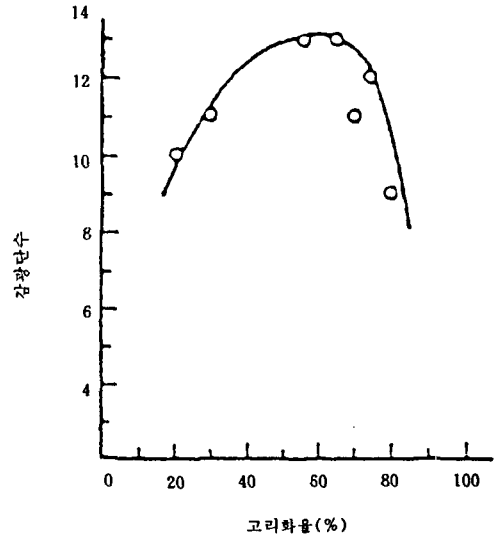


그림 4. 고리화 cis-1, 4-ploybutadiene의 고리화율과 감도의 관계

표 10. 시판되고 있는 고무계 Resistor

상 품 명	회 사 명
JSR CBR-M 901	日本合成고무
JSR CIR 701~709	"
OMR 83. 87	東京○化工業
OMR 83-SS, SR, UR	"
Isopoly HD	Micro-image Tech.
Kodak Micro Resistor 747	Eastman Kcdak
Kodak Micro Resistor 752	"
Selctilux N	Merck
Waycoat IC	Hand Chemical
Waycoat SC	"
Waycoat HR	"
Waycoat HNR 999	"

7.3.2 Positive형 photoresistor

고무계 positive형 photoresistor는 거의 볼 수가

없다. 일반적으로 크레졸, Novolak 수지에 퀴논아지드 화합물을 첨가한 것이 사용된다. UV조사에 의해 alkali 가용성으로 된 것을 이용하고 있다. 해상도가 높고 1Mbit에 대응할 수 있는데 피막이 부서지기 쉬운 것이 결점이다. 피막이 강인한 positive형 photoresistor를 얻으려면 고무 탄성을 부여하는 것이 하나의 수단으로 되는데 예를 들면 광분해성 polyisoprene계 고무에서는 UV에 대하여 감도가 낮다.

7.3.3 Deep UV resistor

광흡수의 극대 peak가 단파장 자외선 영역에 걸쳐 있는 방향족 bisazido를 고리화 고무에 첨가한 것은 고무계 negative형 deep UV resistor로 된다. Deep UV는 파장이 짧고 고에너지이므로 해상도는 높게 되고 1 μ m의 해상이 가능하다. Polymethacrylate, polymethylisoprene, vinylketone 등의 광분해성 polymer는 positive형 UV resistor로 된다.

7.3.4 전자선 resistor

파장 17 μ m 이하의 전자선을 source로 하면 0.1 μ m의 고해상이 가능하게 된다. Mask 없이도 미세 가공이 될 수 있다는 특징이 있고 크롬 mask(노광 mask로서 사용된다)의 제작에 사용되고 있는 IC 직접 제작에도 일부 사용되고 있다. photoresistor는 마찬가지로 negative형과 positive형이 고무계 negative형 전자선 resistor로서는 에폭시기를 도입한 polymer종류가 감도가 좋다. 표11에 고무계 전자선 resistor의 예를 나타내었다. 에폭시화 폴리부타디올의 감도는 BR보다 10-100배 높는데 에폭시기의 전자선에 의한 개환 및 가교반응을 이용하고 있다. 에폭시기의 양에 의해 감도를 조절하고 있다. 해상도와 관계에서 감도는 10⁻⁸c/cm 정도가 적당하다. 고무계 positive형 전자선 resistor로서 IIR, IR 등 UV에서는 감응하지 않고 분해되는 고무가 사용 가능하다. 폴리메타아크릴산 메틸의 해상도가 높으므로 그것과의 공중합이 연구되고 있다. 현재 시판되고 있는 positive형 전자선 resistor의 대다수는 methacrylate계 인데 positive형 photoresistor도 내부식성이

높으므로 polymethylbenzonsulfone을 혼합하여 사용한다.

7.3.5 X선 resistor

X선이 물질에 영향을 주는 화학적 작용이 전자선과 마찬가지로 것처럼 전자선 resistor는 그대로 X선 resistor로서 사용한다. X선에는 회절이나 산란에 의한 해상도의 저하가 문제이긴 하지만 고해상도의 가공이 가능하다는 특징이 있으므로 가까운 미래에 실용화 될 것으로 생각된다.

표11의 고무계 resistor는 X resistor로서도 사용할 수 있다. 표12에 BR과 에폭시화 polybutadiol의 X선 감도를 비교하여 나타내었다. X선 resistor X선 효율을 양호하게 흡수하여 내각전자를 방출한 바와 같은 F, Cl, S, Fe, Pb 등을 도입하면 감도가 크게 향상된다. 반도체의 집적도 향상을 위해서는 보다 미세한 가공이 필요하다.

표 11. 고무 원료의 전자선 Resistor

Resistor	Tape	감도(c/cm ²)	현상액
Epoxy화 1.4-polybutadiene	N	5 × 10 ⁻⁹	Dichlorohexanol
"	N	5 × 10 ⁻⁷	Dioxane/butanol
"	N	4 × 10 ⁻⁹	Ethanol/butanol
Epoxy화 polyisoprene	N	5 × 10 ⁻⁸	Dichlorohexanol
Methyl vinyl siloxane	N	8.8 × 10 ⁻⁷	착산 isoamine
Polybutadiol	N	2 × 10 ⁻⁶	Toluene
Polyisobutylene	P	5 × 10 ⁻⁵	Benzene(7)/dichloroethylene

표 12. Polybutadiol계 resistor의 전자선 감도와 X선 감도와의 비교

Resistor	tape	전자선 감도		X선감도 J/cm ² X	X선노광 시간(초)	감도비 E/X
		c/cm ²	J/cm ² E			
Polybutadiol	N	2 × 10 ⁻⁶	65	20	-	3.2
Epoxy화 polybutadiol	N	1 × 10 ⁻⁷	3	1	15	3.0

7.4 도전성 고무

7.4.1 도전성 고무

고무는 일반적으로 체적 고유저항이 10¹⁰Ω·cm 이상의 절연재료인데 금속, 탄소 등의 도전 재료를 분산 시킴에 따라 도전성 고무가 된다. 처음에는 절연파괴를 방지하는 대전 방지제로서 이용되었는데 electron-

ics 기술의 발전에 의해 도전성 고무는 접점재료 도전성 접착제 등 다양한 목적에 이용될 수 있게 되었다. 도전성 고무와 고무분자 중에 도전성 분자 구조를 도입한 반도체계 도전성 고무이다. 고무 중에 carbon black이나 금속 입자들의 도전성 filler를 분산시킨 분산 복합계 도전성 고무로 대별된다.

7.4.2 반도체계 도전성 고무

고분자 반도체로서 polyacetylene, polyaniline 등이

알려져 있는데 거의 경질 polymer이다. 여러 가지 전기 특성이 조사되고 있고 금후에 발전이 기대된다 [55].

7.4.3 분산 복합계 도전성 고무

분산 복합계 도전성 고무(이하 이것을 도전성 고무로 기술한다)의 도전성은 여러 요인에 의해서 변화된다. 특히 중요한 것은 도전성 filler의 전기적 특성이 다.

표 13. Elastomer에 사용되어지는 의료용 재료

재료 분류 (체적고유저항)	실용화 예	구성 재료	
		Matrix	Filler
반도성 재료 ($10^7-10^{10}, \Omega \text{ cm}$)	저저항 밴드	니트릴 고무계 도료	금속 산화물
대전방지 재료 ($10^4-10^7, \Omega \text{ cm}$)	- 비대전 convey belt - 의료용 고무 제품 - 도전 tyre - IC 수납 case - 잔여용 - 방적용 Roll	고무 플라스틱	카본블랙 금속분말
도전성 재료 ($10^0-10^4, \Omega \text{ cm}$)	- 탄성 전극 - 가열용 element - 과전류 - 과열장비소자	실리콘 고무 플라스틱	카본블랙 금속분말
고도전성 재료 ($10^3-10^4, \Omega \text{ cm}$)	- 전자파 디올 재료 - 도전성 재료 - 접착제 (회로 성형용, 전자파 디올 등) - 도전성 고무(각종 키보드 스위치) - 이방 도전성 고무(connector 소자) - 가압 도전성 고무(스위치 소자)	실리콘 고무 플라스틱	카본 블랙 금속분말 탄소섬유 금속섬유 금속 섬유

표13에는 도전성 고무의 체적, 고유저항, 용도, 구성 재료를 분류했다. 그중 중요한 실용화 예를 설명하기로 한다.

(1) 과전류, 과열 방지 입자

도전성 filler로서 carbon black을 이용하면 적절한 저항 온도 계수를 가진 발열체(PTC 발열체)가 얻어진다. PTC 발열체에 전류를 통하면 처음은 저저항 때문에 큰 전력이 얻어지나 온도의 상승에 따라서 저항치가 증대하여 전력이 저하된다. 최종적으로 전류, 온도는 일정하게 된다. 이와 같은 도전성 고무는 과전류, 과열방지 소자로서 실용화되고 있는데 이의 특성은 발열체로서도 유용하다. 발열체는 상온방, 동결방지 전자기기의 결로 방지 등에 응용범위가 넓게 되어 있다. 고무의 종류는 별도로 따질 수 없지만 내구성의 점에서 EPDM, 실리콘 고무, 불소 고무 등이 적당하

다.

(2) 가압 도전성 고무(CPR)

가압에 따라 절연 상태에서 도전 상태까지 저항치가 변화하는 고무가 가압(또는 강압) 도전성 고무이다. 눌렀다가 떼어 내면 도전성이 사라지는 스위치 기능을 갖는다. 도전성 filler로서는 주로 carbon black 또는 금속입자가 이용된다. 고무는 실리콘 고무가 많이 이용되고 있다. 실리콘 고무는 내환경성이 좋고 오염원이 되는 불순물이 없다. 절연성과 내전압성이 우수한 특징이 있다. 자장처리에 의해 구상 금속입자를 분산 배열시킨 실리콘 고무와 같은 on-off 동작형 PCR은 키보드용 스위치 소자 카메라 오디오 등의 소형 스위치로 응용되고 있다.

또한 압력을 신호로서 받아내는 응용 예로서 방법 정보용 sensor, pool의 touch면의 sensor등이 있다.

한편 carbon black 배합물은 힘의 크기에 반응하여 저항치가 연속적으로 변화하는 가변 저항성 가압 도전성 고무이다. 또한 흑연도 이용되는데 종류, 배합조건에 의해 재료 거동이 다르므로 목적에 따라 선택된다. 가변 저항성 도전성 고무는 압력 sensor로서 차중 판별용 sensor 등으로 이용된다.

(3) 이방 도전성 고무

도전 특성을 갖는 이방성의 고무를 이방 도전성 고무라 한다. 도전부와 절연부를 서로 서로에 적층한 것, 금속 섬유나 탄소 섬유를 삽입한 뒤 연신 등의 수단에 의해 배열한 것, 금속 입자들을 배열한 것 등이 있다. 도전 특성의 이방성을 소생시켜 전자기구간의 미세한 connector로서 응용된다.

connector는 1mm이하의 미세한 전극 pitch에 용이하게 사용할 수 있다. 또한 고무로 되어 있으므로 흡수능이 있고 전극과의 안정적인 촉매가 얻어진다. LSI와 print기판 간의 접속, print기판 간의 접속에는 보다 저항치가 작은 connector가 필요하며 금속 입자를 배열한 이방 도전성 고무나 도전성 섬유를 배열한 것이 개발되고 있다. 금속 입자를 배열한 이방 도전성 고무는 print기판 검사 기구에도 실용화 되고 있다.

도전성 고무는 그의 연화성, 밀착성 등의 특성을 응용하여 전자과 심도 벨트, roll의 정전기 제거 도전성 접착제 등에 크게 응용될 것으로 기대된다. 다만 실리콘 고무에 한정되고 있는 경향이 있다. 실리콘 고무는 전술한 바와 같이 우수한 성능을 가지고 있는데 전기적 강도, 내유성등에 부족한 면도 많다. 금후 용도에는 high polyurethane, fluorosilicone등의 고무가 검토되고 있다.

7.5 의료용 고무

7.5.1 의료용 고무 개론

의료용 재료에 있어 고무의 비중은 크다. 혈액에 관계된 용도에 이용된 고무는 거의 polyurethane과 silicone이다. 본 절에서는 이것들을 중심으로 기술했다. 그리고 표14에 사용되고 있는 의료용 재료를 나타내었다.

7.5.2 Polyurethane

1967년에 polyurethane 탄성 섬유 Lycra이 의료용 재료로서 시험된 이래 그의 우수한 물성과 항혈전성이 주목되어 현재에는 혈액 적합성과 탄성, 내피로성이 요구되는 용도에서는 거의 polyurethane이 검토되고 있다.

(1) Segment Polyurethane

Polyurethane중의 hard segment와 soft segment가 mirror상 분리 구조에 대한 혈장 단백질의 선택 흡착[56]이라는 개념으로 해석되고 있다. mirror상 분리의 구조와 크기등이 지배적인 인자로 알려지고 있는데 상세한 것은 불분명한 점이 많다. soft segment 종류의 영향에는 항혈전성이 좋은 분자량이 다음과 같이 구해져 있다.

PPG : 100, PTMG : 1900, PEG : 1000이하이다. 한편 Hard segment의 영향도 쇠 연장제로서 diamino $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ 를 이용하여 조사되었다. $n=3$ 일 때 최고로 혈전성이 떨어지며 mirror상 분리구조가 불완전하다고 보고되어 있다.

(2) 불소를 함유하고 있는 Segment화 Polyurethane(FPU)

FPU는 불소를 함유한 diisocyanate $OCN-CH_2(CF_2)_4CH_2-NCO$ 를 이용한 것에 비해 hard segment의 친수성을 높이고 mirror상 분리구조의 형성을 완전히 하고 있다. Cardiothane보다 우수한 항혈전성이 얻어지고 항혈전성 의료용 고무로서 유망하다. 불소를 함유한 쇠 연장제도 검토되고 있는 바와 같이 금후 FPU는 불소계 polymer와 polyurethane의 특징을 겸비한 것으로 연구 개발이 진전되고 있다.

(3) 기타

KIII-2는 cardiothane과 조성적으로 동일한데 polydimethylsiloxane 부분은 IPN구조를 가지고 있으며 보다 균일하고 세세하게 분포하고 있다. segment화 polyurethane의 mirror상 분리구조로 cardiothane과 거의 유사하거나 그 이상의 항 혈전성을 나타내는 점이 주목할 만하다. 항 혈전성 발견의 구조는 아직도 불분명한 점이 많다. polyurethane은 의료

용 silicone 고무에 비교하여 용혈성, 세포독성이 높은 데 polydimethylsiloxane을 도입함으로써 크게 개선이 되었다.

7.6 Silicone 고무

의료용 고무로서의 silicone 고무는 거의 polydimethylsiloxane이 대상으로 되고 있다. 이하 단순히 silicone 고무라 하는 경우는 polydimethylsiloxane을 가리킨다.

7.6.1 Silicone 고무를 생체 적합성

이식한 silicone 고무는 생체에 대해 거의 불활성인 것이 통설로 되어 있다. 이 성질에서 silicone 고무는 우선 인공 유방, 인공귀, 인공코 등 트리글리세린이 흡수되기 쉽고 특히 반복반응에 걸리어 인공폐 등에는 물성 저하를 초래한다. 또한 흡착된 혈장 단백질은 알부민 이외는 변질하기 쉽다고 알려져 있다.

표 14. Elastomer에 사용되어지는 의료용 재료

분 류	
● 생체조직에 직접 접촉하지 않는 것	MQ*1 NR*1
· Vial	SR*1
· 주사기	NR, SR
· 고무구	
● 피부점막에 접촉하는 것	NR
· 손장갑, 손가락장갑	NR
· 위생봉투	NR, SR
· 접착 tape	NR, MQ, U*4
· 창면 보호제	MQ
· 점포제	NR, SR
· 인공귀, 인공코	
· 콘택트렌즈	MQ
· 기관튜브	MQ
● 일시적으로 생체조직에 접촉하는 것	
· 혈액회로	MQ, U
· 인공폐용막	
● 체내에 장기간 이식되는 것	MQ
· 인공폐, 인공심장, 유착방지제	
· 인공유방, 인공지방	MQ, NR
· 인공복막, 인공각막	MQ
· 인공뇨관, 뇨도, 방광	MQ
· 인공식도, 인공기도	
· 인공근	
· 그외	

*1 : MQ 실리콘 고무 *2 : NR 천연 연고무
 *3 : SR 합성 고무 *4 : U 폴리우레탄

7.6.2 Silicone 고무의 응용 예

인공장기로서 인공 방광, 인공뇨관, 태프론에 보강한 인공 근육등이 응용되고 있다. 화상 치료 재료로서 실리콘 고무와 collagen의 복합막이 사용된다. silicone 고무는 인공 피부로까지 발전하고 있다. 실리콘 고무의 특징의 하나는 O₂, CO₂의 투과 계수가 큰 것이 있는데 이의 성질을 이용하여 막형 인공자기 등에 응용하고 있다. 실리콘 고무는 강도가 적고 박막이 불가능하다는 문제가 있다. 실리콘 고무는 그 외 치과 인상제, contact lens, 약제에 사용되고 있다.

7.6.3 Silicone 고무의 개량

항혈전성을 향상시키는 여러 종류의 시험이 행해지고 있다. 흥미로운 것을 실리콘 고무 표면에 block 중합에 의해 하이드로젠층을 도입하면 항혈전성이 부여된다. 아크릴 아미드, 아크릴 산 히드록시 메틸, 메타 아크릴레이트 등이 graft 중합되고 있다. 또한 헤파린 등의 결합도 검토되고 있다. polydimethylsiloxane의 methyl의 일부를 butyl, trifluorobutyl로 바꾸면 항혈전성이 향상된다. 특히 fluorosilicone 고무는 강도도 높고 종래의 silicone 고무에 대체하여 널리 이용되고 있다.

7.6.4 기타 의료용 고무

불소고무, fluorosilicone 고무, fluorophospagen 고무 등의 고성능 고무가 의료용 재료로서 검토되고 있다. 의료용 재료를 크게 분류하여 다음 2가지 조건을 구비하도록 한다.

① 용도에 대한 가능성

② 생체 적합성의 안정성

의료용 고무도 이 조건을 만족하기 위해 향상되어 왔지만 아직도 완전하게 안전하다고 말할 수 없다. 금후의 개량은 hybrid화 재료의 개발을 비롯하여 생체 모방재료의 개발 쪽으로 진행될 것으로 예상되고 그 과정에 있다. 또한 고기능성 고무의 개발이 활발히 진행될 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Quirk, R. P. *Rubber Chem. Technol.* **57**, 557 (1984)
2. Cesca, S. et al., Ado, *Polym. Sci.* **32**, 1(1979)
3. Barnard, D. Kausch *GumiKunstst.* **35**, 747 (1982)
4. Okawara, M., Ochial, Y. "Modification of Polymers(ACS. Symp. Ser. 121, 1980)P. 41
5. Rubner, . F. Proc. ACS *Polym. Sci. & Eng.*, **53**, 683(1985)
6. Bannister, D. J., et al. *J. Polym. Sci, Polym. Lett. Ed.*, **23**, 465(1985)
7. Hirao, A., Nagawa, T., Hatayama, T., Yamaguchi, K., Nakahama, S. *Macromolecules*, **18**, 2101(1985)
8. Falk, J. C. et al. *J. Macromol Sci. A7*, 1147 (1976)
9. Stejskal, J, et al. *Macromolecules*, **17**, 920 (1984)
10. Hockoba, H. A. et al. *Vysokomol Soedin SerB* **26**, 850(1984)
11. Jasen, B. *Polym. Sci. Technol*, **23**, 287(1983)
12. Sharma, C.P., Kurian, G. *J. Colloid Interface* **97**, 938(1984)
13. Chapiro, A. et al. *Radial Phys. Chem.* **18**, 1203 (1981)
14. Bamford, C.H, Middleton, I.P. *Eur. Polym. J* **19**, 1027(1983)
15. Fuse, T. et al. *Prog. Sci. Eng. Comps.* **1**, 145 (1982)
16. Mazam, M. S., et al. *J. Rubber Res. Inss. Malaysia*, **31**, 214(1983)
17. Egboh, S.E., George, M. H., Barrie, J. A. *Polymer*, **25**, 1157(1984)
18. Eldred, R. *J. Rubber Chem. Technol.* **58**, 146 (1985)
19. Eldred, R. *J. Rubber Chem. Technol.* **57**, 320 (1984)
20. Cimmio, S., et al. *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48 (1984)
21. Makani, S., et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4091 (1984)
22. Beati, E., Pegoraro, M., Brano, M. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2185(1981)
23. Kuczakowski, J. A., Gillick, J. G. *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 621(1984)
24. Woods, F., Wouters, G. *Rubbercon*, **1**, C-6, 1 (1981)
25. Lenka, S. et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2753 (1985)
26. Lenka, S. et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2429 (1985)
27. Ghosh, P., Banerjee, M. *J. Macromol. Sci.*, **29**, 1273(1982)
28. Sundardi, F., Fkadariah, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1515(1984)
29. Nogue, P., et al. *Makromol Chem.*, **182**, 843, 3481(1981), 183, 549(1982)
30. Sundberg, D. C., et al. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **5**, 433(1984)
31. Severini, F., et al. *Angew Makromol Chem.*, **131**, 61(1985)
32. Severini, F., et al. *Angew Makromol Chem.*, **127**, 1(1984)
33. Casce, S., et al. *Adv. Polym. Sci.*, **32**, 1(1979)
34. Morimoto, M. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 261 (1981)
35. Gallucci, R. R., Going, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 425(1982)
36. Anheb, B. H. et al. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, **23**, 923(1980)
37. Qiu, K., Feng, X. *Kexue Tongbas*, **26**, 980 (1981)

38. Egbsh, S. H. et al. *Makromol chem.*, **184**, 725 (1983)
39. Capiro, A., Lamothe, M. *Eur. Polym. J.*, **19**, 1117, 367(1983)
40. Novakov, P., et al. *Polymer*, **25**, 1475(1980)
41. Annarpob, C. P. et al. *Izv. Vyssh. Ucheon. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, **24**, 627(1981)
42. Ceactorhoba, N. B. et al. *Kauch Rezina*, No. 1 24(1981)
43. Jonest G. D. et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 115 (1979)
44. Bousquet, J. A. et al. *J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed.*, **18**, 765(1980)
45. Capiro, A. *Eur. Polym. J.*, **19**, 859(1983)
46. Seddrel, L. C. et al. *Biomaterials*, **4**, 210(1983)
47. *Rubber Dev.*, **33**, 82(1980)
48. Blackley, D. C., et al *Rubbercon*, **2**, G61(1981)
49. Campbell, D. S., et al *Kautsch Gumi Kunsts*, **34**, 636(1981)
50. Pukanszky. B., et al. *Polym. Bull.*, **6**, 335 (1982)
51. Schulz, G. O., Milkovich, R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4773(1982)
52. Kennedy, J. P., Farona, M F. *Polym.*, **11**, 359 (1984)
53. McGrath, J. E. *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1573 (1983)
54. Rempp, P. F., Franta, E. *Adv. Polym. Sci.*, **58**, 1 (1984)
55. M Watanabe, et al. *Polymer, J.*, **14**, 189(1982)
56. D. J. Lyman, et al. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.* 20M(1974)