일본의 고무관련 연구 동향

최 성 신·정 진 수

1. 고무 밀링에 의한 화학적/물리적 현상

고무 기술에서 밀링과 배합을 고효율로 쉽게 하는 것은 고무 제품 제조 현장에서는 매우 중요한 일이다. Tokita와 White에 의해 정의된 밀링 형태를 고무의 분자 구조를 고려한 상태에서 시간과 온도의 함수로 비교하였다. 소련에 기여하는 몇 가지 화학 반응은 저온 소련 (cold mastication)과 고온 소련 (hot mastication)으로 구별된다. 고온 소련에서 NR의 분해와는 대조적으로 SBR은 가교가 일어나 미세한 겔을 형성한다. 미세 겔의 형성은 공정에 나쁜 영향을 미치고 기계적 특성을 약화시킨다. 이를 막을 수 있는 몇 가지 방법을 소개하였다. 보강성 충진제의 분산 배합은 입자간 인력에 의해 뭉쳐진 응집체들 크기의 감소와 관계된다. 실리카의 입자간 인력의 감소와 고무와의 친화력의 증가는 bis(3-triethoxysilyl propyl)-tetrasulfane (TESPT)를 사용함으로써 이루어진다. 충진제 도입의 편이성은 밀링 형태에 달려있으며 충진제 분산은 Shiga와 동료 연구자들이 양파 모델에서 제시한 것과 같이 기계적 전단력에 의해 진행된다. 응집체 파괴에 필요한 힘은 Rumpf가 제시한 식으로 구할 수 있다. 카본 겔 형성에 대한 메커니즘과 카본 스코치 현상에 대해서도 토의하였다.

2. 고무 배합에서 충전제 도입과 분산

고무 배합에서 충전제 (filler) 도입과 분산에 대해 실험적인 관점에서 논의하였다. 충전제의 분산은 고무와 충전제 간의 계면에서 형성되는 결합 고무에 의해 안정화된다. 배합에서 전단력과 압축-확장의 조합은 고무 내에서 충전제의 분산을 돕는다. 실질적인 관점에서 tangential-type 배합기의 단점은 로터의 부적합한 회전 속도에 의해 배합물 내에 많은 기공을 형성시킨다는 것이다. Intermeshing-type 배합기의 경우에는 불리한 FIT (filler incorporation time) 편차가 발생한다.

3. 고무 배합물에서 충전제-고분자 간의 상호작용

실리카로 보강된 고무 배합물에서 결합 고무의 발달을 충전제-고분자 인력과 연계하여 논의하였다. 결합 고무량은 실리카 입자의 응집체의 크기가 증가할수록 증가하고 고무의 화학적 구조에는 무관하다. 응집체가 없는 실리카 배합물에서는 결합고무가 발견되지 않았다. 이는 결합고무상이 응집체 내에 묶여 있다는 것을 의미한다. NMR 결과는 실란올기와 IR이나 SBR과 같은 비극성 고무와의 화학적 친화력은 무시할 만한 것임을 보여준다. 이 경우에 응집체의 평균 크기는 실리카 입자의 단위면적당 실란올 수에 의존한다. NBR과 같은 극성 고무의 경우, FTIR 분석으로 실란올기와 NBR의 나이트릴기 간의 수소 결합이 형성되었음을 알 수 있다. NBR에서 나이트릴기가 증가함에 따라, 결합 고무량과 응집체의 평균 크기가 감소한다. 배합물에서 응집체의 발달을 능가하는 수소결

합은 응집체 내에 묶인 결합 고무량을 감소시킨다. 더군다나 수소결합은 실리카 표면에 결합 고무를 형성시키는 효과가 없다. 이러한 실리카 배합물에서 결합고무 형성 메커니즘은 카본블랙 배합물에서의 결합고무 형성 메커니즘과 매우 다르다.

4. 배합의 단위 공정과 배합물 특성에 미치는 영향

배합 고무의 품질은 배합의 단위 공정과 연계되어 결정된다. 배합물의 제조에서 주요 역할을 하는 단위 공정들은 보강제의 분산, 고분자 주쇄 분해, 그리고 결합고무 형성 등이다. 배합 조건과 배합물의 특성 간의 관계를 이해하기 위해서, 단위 공정들이 미치는 영향을 측정하고 그 결과를 연계시켜야 한다. 고분자 주쇄 분해 정도를 직접 측정할 수 있는 방법이 개발되어 이러한 연구가 가능하게 되었다. 여기서는 보강제 함량이 높은 SBR 배합물의 배합을 분석하는 방법을 소개한다. 3가지 단위 공정들이 함께 진행하였다. 단위 공정의 변화에 따른 가교 밀도의 변화와 가황물의 인장 특성의 변화를 소개하였다.

5. 발포 고무 제조 기술과 최근 기술 동향

발포 고무는 다양한 분야에 이용되고 있다. 먼저, 이 논문에서는 발포제, 가교 반응과 발포제의 분해 반응과의 균형, 그리고 발포 메커니즘 등과 같은 발포 고무 제조에 대한 일반적인 내용을 설명할 것이다. 다음으로, 틈마개 (weather-strip) 스폰지 제조 기술을 설명할 것이다. 끝으로, 발포 고무 제조에 있어서 원가 절감, 안전 설비, 효율 향상 등에 대한 최근 기술을 소개할 것이다.

6. 고분자 겔의 비균일성

고분자 겔은 삼차원으로 가교된 고무 그물망과 유체로 이루어져 있다. 가교된 고무 그물망의 비균일성과 관련된 내부 구조는 고분자 겔을 특징짓는데 중요한 요소이다. 여러 온도 조건에서 얻은 poly(N-isopropylacrylamide) 겔의 내부구조는 confocal laser scanning microscope를 이용하여 관찰하였고 조밀한 가교 고무 그물망과 성긴 가교 고무 그물망으로 이루어진 이중 연속구조를 발견하였다. 이중 연속구조의 형성 과정은 급랭 겔을 관찰한 결과로 설명하였다.

7. 트리에톡시실릴기를 갖는 개질 SBR 라텍스의 합성과 in situ 방법에 의한 실리카 보강

2-(3-Triethoxysilylpropyl)-1,3-butadiene과 스티렌과 1,3-부타디엔의 유화중합으로 개질 SBR 라텍스를 합성하였다. 이 라텍스를 비개질 SBR 라텍스와 tetraethoxysilane과 혼합하여 라텍스에서 졸-겔 반응에 의해 SBR-실리카 복합재료를 제조하였다. 개질된 SBR의 함량이 증가할수록 모듈러스, 인장강도, 신율 등의 물성이 향상되었다. SBR-실리카 복합재료를 SEM으로 관찰한 결과, 미가황 고무상에 분산된 실리카 입자의 크기가 실리카 함량이 감소할수록 커짐을 발견하였다.

8. 나노 크기 결정의 용융 거동 - 1. 얼음 용융점의 열역학적 묘사

DSC로 측정한 얼음과 고분자의 나노 크기 결정의 용융에 대한 연구를 조사하여 기술하였다. 한정된 지면 관계로 전체 논문 내용을 두 부분으로 나누었다. 첫 부분인 이 논문에서는 나노 크기 얼음의 용융에 대해 다루었다. 먼저, 나노 크기 결정의 녹는점 하강을 열역학적 관점에서 간단히 다루었다. 결정 크기의 감소와 표면적의 증가와의 역비례 관계를 녹는점 내림의 근원으로 설명하였다. 두번째, 실리카 겔이나 고분자 hydrogel 막과 같은 미세 기공 물질에서 형성된 얼음의 녹는점이 본래의 0℃보다 낮게 나타난다. 이러한 현상을 이용하여 기공성

재료의 기공분포 곡선을 측정할 수 있는 새로운 기술인 "thermoporosimetry" (열기공측정법)를 정립하였다. 이 기술의 최대 장점은 hydrogel 시료의 선행 동결 건조가 나노 크기의 기공을 파괴하기 때문에 가스 흡착법이나 수은 기공측정법을 적용할 수 없었던 고분자 hydrogel의 기공분포 곡선을 측정할 수 있다는 것이다.

9. 나노 크기 결정의 용융 거동 - 2. 고분자 결정의 용융점

DSC 측정시 온도를 올릴 때 초기 결정이 더 큰 결정으로 재배열하는 피할 수 없는 현상이 일어나기 때문에, 나노 크기의 고분자 결정은 나노 기공에 있는 얼음과 같이 크기에 의한 녹는점 내림 현상을 보이지 않는다고 지적되어왔다. 기체상 아세틸렌에서 나일론 6와 66에 감마선을 조사하는 것은 이러한 재배열을 막을 수 있는 유용한 방법이다. 따라서 얻어진 DSC 곡선은 초기 결정의 실제 녹는점을 나타낸다. 나일론 6의 이중 녹는점은 승온 중에 연속적으로 일어나는 3가지 과정 (초기 결정의 녹음, 재결정과 동시에 일어나는 완전한 결정의 녹음, 그리고 재결정된 결정의 녹음)이 겹쳐서 일어난 결과이다.

10. PSA 테이프의 기본과 기계적 특성. 1. PSA 테이프로의 접근

압력식 접착 (pressure sensitive adhesive, PSA) 테이프는 전기 절연, 표면 보호, 이름표 부착, 의료용, 가정용 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 이중 코팅된 PSA 테이프는 접착제와 유사한 용도로 사용된다. 그러나 PSA 테이프의 계면 특성은 접착 요소에 의해 지배되지만 외관 물성은 자체 특성 요소에 의해 지배된다. 저자는 PSA 테이프에 대한 몇 가지 기술적 특성을 6장으로 연속하여 설명할 것이다. 이 논문에서는 그 첫째 장으로 PSA 테이프의 용도와 PSA 테이프를 위한 재료 설계의 몇 가지 예에 대하여 개괄적으로 설명하였다.

11. 여러가지 리빙 중합법과 블록 공중합체

자유 라디칼 중합법, 양이온 중합법, 음이온 중합법, 배위 중합법, 고리 열림 중합법, 그리고 연속적인 단량체 첨가에 의한 블록 공중합체의 형성에 대해 고찰하였다. 자유 라디칼 중합의 경우, 산화질소-중개 중합, 원자-전달 라디칼 중합, 가역 첨가분열 사슬전달 중합과 같은 3가지 방법을 반응 조건과 적용 가능한 단량체의 종류를 중심으로 비교하였다. 음이온 공정의 경우, 전통적인 음이온 리빙 중합 이외에 무한 중합의 주요 메커니즘과 작용기 이동 중합 등을 고찰하였다. 고리 열림 치환 중합에 대해서도 묘사하였다.

12. 새로운 고리형 공액 다이엔 블록 공중합체의 나노구조와 TPE로서의 응용

다양한 고성능 고분자 재료가 IT 산업이나 BT 산업에서 사용되고 있다. 이러한 고분자 재료의 사용 확대는 잘 정의된 고분자 중합 방법과 몰드 기술이 지원하는 나노 기술 때문이다. 예를 들면, 2가지 이상의 다른 단위체로 구성된 블록 공중합체는 개개의 구성 성분과 분자량에 따라 다양한 미세상(microphase)을 갖는다. 이 논문에서는 새로운 열가소성 탄성체 (TPE)인 1,3-cyclohexadiene (CHD)/butadiene 블록 공중합체의 고배향된 구조에 초점을 맞추었다.

13. 리빙 양이온 중합에 의한 새로운 열가소성 탄성체와 블록 공중합체

이 논문에서는 리빙 양이온 중합법에 의한 블록 공중합체의 합성에 대해 간략히 다루었다. 전형적인 본보기는 soft segment (B)로 isobutylene이나 vinyl ester를 사용하고 hard segment (A)로

스티렌 유도체를 사용하는 ABA 블록 공중합체이다. 합성 방법에는 이중 작용기를 갖는 연속적인 양이온 중합과 개시제와 리빙 양이온 중합과 금속 촉매 리빙 라디칼 중합의 조합 등이 포함된다. 이들 고분자 재료의 탄성과 물성 등에 대해서도 간단히 언급하였다.

14. 리빙 라디칼 중합과 새로운 블록 공중합체

리빙 라디칼 중합 (living radical polymerization, LRP)은 라디칼 성장에 대한 가역적인 비활성화 과정에 의해 고전적인 라디칼 중합과는 구별된다. 리빙 라디칼 중합은 가역적인 비활성화 메커니즘에 의해 몇 가지 다른 분야가 있다. 이 논문에서는 최근 자료를 검토하여 LPR 이론, 동력학, 기술 등을 소개하였으며, LPR의 성공적인 응용을 위한 이해의 중요성을 강조하였다. 열가소성 엘라스토머를 포함한 새로운 블록 공중합체의 합성을 위한 LPR의 응용과 가능성 등에 대해서도 서술하였다.

15. Metallocene 기술을 이용한 열가소성 탄성체의 개발

이 논문에서는 metallocene 촉매를 이용한 고분자의 합성과 새로운 엘라스토머의 개발에 대해 기술하였다. 특히, 에틸렌이 기본이 되는 엘라스토머로서 ethylene-norbornene 공중합체와 프로필렌을 기본으로 하는 새로운 엘라스토머 폴리프로필렌을 소개하였다. 새로운 폴리프로필렌은 metallocene 촉매로 제어하는 기술에 의해 합성되었다. 에틸렌이 기본이 되는 엘라스토머는 유기 탄성체 폴리올레핀 시장에서 장래 주요 물질이 될 것으로 예상한다. 프로필렌을 기본으로 하는 새로운 엘라스토머는 중요한 위치를 차지할 것으로 여겨진다.

16. 열가소성 폴리에스터 탄성체의 최근 개발 동향

열가소성 폴리에스터 탄성체는 탄성을 부여하는 soft segment의 종류에 따라 두 가지로 분류된다. 폴리에스터-폴리에테르 형태는 hard segment가 PBT이고 soft segment가 PTMG인 블록 공중합체이다. 이 물질은 일반 용도로 사용되는데, 유연성이 뛰어나고 내열성, 내한성, 내약품성, 공정성 등이 우수하다. 폴리에스터-폴리에스터 형태는 hard segment가 PBT이고 soft segment가 PCL인 블록 공중합체로 폴리에스터-폴리에테르 형태에 비해 물성이 우수하고 열노화와 광노화에 강하다. 최근에는 매우 우수한 내피로 특성과 내유성을 갖는 고내구성 특별 폴리에스터-폴리에테르 형태가 개발되어 CVJ boots에 적용되었다. 또한 hard segment로 PBN을 사용하는 차세대 TPEE는 가수분해, 약품, 오일, 고온, 마모 등에 강하고 낮은 팽창계수를 갖는다. 이 물질은 TPEE의 한계를 넓혀줄 것이다.

17. 잘 정의된 축합 고분자를 포함하는 블록 공중합체의 합성과 새로운 열가소성 탄성체에의 응용 가능성

축합 고분자가 포함된 열가소성 탄성체는, 축합 반응이 리빙 중합과 유사한 사슬 성장 중합식이 아닌 단계적 성장 중합 방식으로 진행되기 때문에 다중 블록 공중합체로 만들어진다. 우리는 최근에 새로운 축합 방법을 개발하였는데, 이는 정의된 분자량과 낮은 분산도를 갖는 축합 고분자를 얻는 사슬 성장 방법에서 개시제로부터 진행된다. 이 축합 방법은 블록 단위로 잘 정의된 축합 고분자가 포함된 삼블록 공중합체와 별모양 블록 공중합체로 만든 새로운 열가소성 탄성체로의 접근을 가능하도록 하였다. 여기서 우리는 사슬 성장 축합과 블록 공중합체와 별모양 블록 공중합체의 합성의 예로 잘 정의된 방향족 폴리아미드에 대한 축합을

기술하였는데 이 물질은 축합 고분자와 polystylene과 poly(ethylene glycol)과 같은 범용 고분자로 이루어졌다. 새로운 열가소성 탄성체의 합성에 대한 응용도 기술하였다.

18. 동적 가황에 의한 새로운 열가소성 탄성체

동적 가황에 의해 제조되는 열가소성 탄성체(TPE)는 일반적으로 열가소성 가황물 (TPV)라 부른다. TPV는 열가소성 물질과 탄성체의 고분자 합금이다. TPV에 대한 요구는 증가하고 있으므로 TPV는 주요한 TPE 중의 하나가 된다. TPV의 성능을 향상시키고 비용을 절감하기 위해 제조 방법이 개선되고 있다. Banbury mixer와 같은 배합기가 초기에 사용되었으나 최근에는 twin screw extruder가 주로 사용된다. Twin screw extruder는 Banbury mixer보다 연속적인 공정에 더 적합하다. TPV의 성능은 3가지 요소에 의해 조정된다. 연속상 고분자 (열가소성 고분자)의 특성과 분산상 고분자 (가황 탄성체)의 특성, 그리고 그들의 형태 등에 의해 조정된다. 분산상의 크기는 기계적 특성, 특히 인장 강도와 압축성 등에 중요하다. 분산상이 작아질수록 성능이 좋아진다. 분산상의 크기는 배합기의 작동 조건에 의해 조정된다. 올레핀 형태의 TPV가 주로 생산되나 지금은 다른 종류도 상업적으로 개발되고 있다. 앞으로 제조 방법이 발전되면서 새로운 TPV가 개발될 것이다.

19. SBR/NR 블렌드에 대한 NR의 상구조와 결정화 거동

-25℃에서 dilatometry를 사용하여 Styrene-butadiene rubber(SBR)에 분산된 천연고무(NR)에 대한 등온 결정화 거동에 대해 연구를 진행했다. 결정화 거동에서 자연적으로 생성된 가지구조의 영향을 조사하기 위한 광경화된 모델 혼합물은 NR에 dicumyl peroxide로 경화하여 제조하였다. SBR matrix에 분산되여 있는 NR의 형태학적인 특성은 경화밀도에 의존하며, 이는 경화밀도가 상구조와 점도사이에 경험적인 관계를 반영한 것으로 볼 수 있다. SBR matrix에 분산된 NR에 대한 결정화 속도와 Avarami 지수는 고무입자의 크기와 밀접한 함수 관계를 가진다.

주제어 : 천연고무, SBR, 결정화, 기핵화, 결정 성장 속도, 블렌드, 경화, 상 크기 분포

20. NMR로 관측한 고분자 전해질중의 이온과 확산

$LiN(SO_2CF_3)_3$로 도핑된 PEO 기지의 고분자 전해질을 다핵 NMR로 연구했다. 여기서 고분자, 리듐이온, 그리고 음이온의 움직임과 확산은 각각 ^1H, ^7Li, 그리고 ^{19}F NMR에 의해서 독립적으로 측정하였다. ^1H, ^7Li NMR의 완화시간(T_1)에 대한 온도 의존성은 최소화하여, 고분자 세그멘트와 리듐 이온의 움직임에 대한 상관관계 시간을 얻을 수 있었다. 확산현상은 pulsed field-gradient spin-echo(PFG) NMR 방법에 의해서 측정했다. 염이온의 도핑없이, methyl terminal기를 있는 가지고분자 사슬은 자유 확산를 나타내고, 측정된 자기확산 계수는 시간에 대한 의존성을 보였다. .

주제어 : 고분자 전해질, 이온 확산, 세그멘트 운동, NMR

21. 에폭시 수지/실리카 하이브리드 재료

본고에서는 에폭시 수지를 기재한 여러가지 유기-무기 하이브리드 재료에 대한 특성을 소개했다. 하이브리드 재료는 졸-겔(Sol-Gel) 공정을 통해 알콕시실란(Alkoxysilane)으로부터 합성하였다. 하이브리드 재료중 함유된 무기 성분은 나노크기로 유기 고분자 매트릭스에 분산시켰다.

유기-무기 하이브리드 재료는 에폭시 단독 또는 에폭시/Clay 복합재료보다 유리전이온도(Tg)는 높고, 열팽창계수는 작다. 이 현상은 에

폭시 네트웍의 마이크로 브라운 운동이 미세하게 분산된 실리카 네트웍에 의해서 제약을 받기 때문이다.

주제어 : 에폭시, 실리카, 하이브리드, 졸-겔 공정

22. 접착테이프의 기초와 물성 2. 주요 점착제의 조성물

점착제는 열과 용매가 없이 작은 압력만으로 피착제를 접착할 수 있다. 점착제 테이프는 이와 같은 성질을 이용하여 폭 넓게 사용되고 있다. 점착제는 기본적으로 두가지 성분으로 구성된다. 적어도 한가지 이상의 점착수지를 포함하며, 하나 또는 그 이상의 엘라스토머와 첨가제가 혼합되여 점착의 성질을 나타낸다. 한가지 분자구조에 의해서도 점착 성질을 발현할 수도 있다.

점착제는 크게 3가지로 분류하여 구분한다. 고무계, 아크릴 고분자계, 실리콘 고분자계. 천연고무는 점착 성질을 나타내지 않기 때문에, 점착수지와 천연고무를 혼합하여 점착제를 제조한다. 아크릴과 메타아크릴계의 공중합체는 공중합조성에 따라서 여러가지 종류의 고분자를 만들 수 있다. 일반적으로 아크릴 고분자는 용매계에서 제조되지만, 앞으로는 용매를 전혀 사용하지 않는 유화중합법이 증가되는 추세이다.

주제어 : 점착제, 테이프, 천연고무, 점착수지, 아크릴 고분자

23. 복합재료의 계면과 접착 1. 실란 카플링제의 처리효과

여러가지 건조 및 가열조건하에서 모델 충진제로 사용된 유리비드(Glass bead) 표면에 실란를 처리하였다. 실란이 처리된 층에 대한 특성을 파악하였다. 처리제로는 아미노프로필 메틸 디에톡시 실란(3-Aminopropyl methyldiethoxysilane)을 사용했으며, 사용량은 비드(bead)를 monolayer로 피복할 수 있는 량에 0.5에서 10배까지 변화시켰다. 실란의 처리는 수용액 상태에서 이루어졌으며, 실란의 고정비율은 탄소분석에 의해서 평가하였다. 고정비율은 실란의 농도 뿐만아니라 처리조건, 즉 가열조건에 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 처리된 비드(bead)에 대한 100℃이상의 온도에서 열처리는 고정비율을 증가시키는데 매우 유용한 방법이었다. 실란 처리층의 topography는 AFM(Atomic force microscopy)을 이용하여 관찰했다. 결론적으로 관찰된 표면은 실란농도, 처리조건, 그리고 비드 표면에서 고정되지 않은 실란의 메탄올 세척공정에 영향을 받는 것으로 나타났다. 처리된 비드를 전형적인 연질 PVC 매트릭스에 충진하여 항복응력을 측정하였다. 실란 처리는 항복응력을 향상시키지만, 비드 표면에 고정되지 않은 실란은 물성 향상을 저해한다.

24. 고분자 재료의 평가, 해석기술과 재료설계

재료설계를 위한 고분자재료의 평가 및 분석기술에 대한 일반적인 개념을 2025년까지 재료평가에 대해 road map을 포함하여 많은 그림과 표로 기술하였다. 고분자 합금이나 고분자 나노기술과 같은 기술에 대한 몇가지 주제는 선택된 예제를 들어 설명하였다. 한 예는 3차원 투과현미경(TEM)의 전개이고, 다른 예는 단일 고분자사슬에 대한 응력-신율 곡선(Stress-strain curve)이다. 또한 이런 기술에 대한 미래의 문제를 고분자 메가 기술(mega-technology)과 연계하여 설명하였다.

주제어 : 고분자 합금, 고분자 나노 기술, 3차원 투과현미경, 나노 레올러지, 나노 마찰공학

25. 강자장에 의한 새로운 복합재료의 개발

최근 초전도 기술의 발전으로 인해 강한 자

기장은 매우 유용하게 이용되어진다. 강한 자장하에서 반자성과 상자성 물질의 거동에 대한 연구가 매우 활발하다.

유기섬유, 탄소나노 튜브, boron nitride, 알루미늄 옥사이드, 그리고 실리콘 카바이드와 같은 반자성 물질의 자장 감도는 이방성에 기인하기 때문에 강한 자장하에서 일정한 방향으로 물질을 배열하는 것이 가능하다. 단량체 매트릭스에 상자성 충진제를 분산시킨 다음 강한 자장하에서 충진제는 배열시키고, 매트릭스는 중합시켜면, 이방성의 기능 복합재료가 제조된다. 기능성 상자성 충진제가 사용되면 기계적, 열적, 그리고 전기적 성질등에 있어 이방성이 우수한 복합재료를 만들 수 있다.

주제어 : 자장 배열, 반자성 감도, 이방성, 복합재료

26. 공중합체에 대한 clay silicate층의 분산에 관한 고찰

수년 동안 고분자-Clay 나노 복합재료는 활발하게 연구되였다. 우리는 공중합체에 존재하는clay silicate층에 대한 박리현상을 연구했다. 다음에서 서술하는 4가지 형태의organophilic clay를 제조하여 실험을 진행했다. ① 알킬사슬 길이가 다른 알킬 암모늄 이온을 가져 이온교환이 가능한 organophilic clay, ② 알킬 암모늄 이온이 있어 부분적으로 이온교환, ③ 두개의 암모늄 이온를 포함한 organophilic reagent로 이온교환 ④ 수산기(-OH)를 가져 알킬 암모늄 이온으로 이온 교환. 고분자중에 실리케이트 층의 분산력은 고분자와 organophilic clay사이에 이루어지는 극성에 의존하게 된다.

주제어 : 점토(Clay), 나노복합재료, 공중합체, 박리현상, 극성

27. 카본블랙의 표면을 불소화하여 충진한 고분자재료의 전기적 및 역학적인 성질

본 연구에서는 카본블랙의 표면을 불소화하여 고분자 복합재료에 충진했을 때 이에 대한 전기적, 그리고 기계적 성질에 영향을 측정하였다. 잠열 측정법에 의한 표면에너지의 London 분산 성분(γ^d) 은 불소 함량이 증가함에 따라 크게 감소하는 경향이 있으나 극성성분(γ^p)은 약간 증가한다. 불소처리된 CB로 충진한 복합재료의 저항 측정에 의하면 불소 함량이 증가함에 따라 percolation threshold가 증가한다. 그리고 절연상태에서 전도상태로의 전이가 감소하였다. Epiclorohydrin-ethylene oxide-allyglycidyl ether(CHR)의 매트릭스에 불소화 처리된 CB를 충진한 복합재료에 대한 동적 실험(DMA)으로 상관계수(B)와immobilized 고분자의 층 두께($\triangle R$)는 불소함량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. CHR과 CB의 계면에 축척된 전하 이동에 의한Maxwell-Wagner-Sillars(MWS) relaxation peak는 CHR의 유리전이 온도보다 높게 나타났다. MWS relaxation의 활성화 에너지(E_{aMWS})는 불소 함량이 증가함에 따라 감소한다. DMA에 의해서 측정된 B와 $\triangle R$의 결과는 유전상수의 의한 E_{aMWS}의 결과와 일치하였다.

28. 전자 단층사진 측정법에 의한 고분자재료의 입체관찰

고분자재료의 여러가지 성질은 3차원 구조에 의존한다. 최근에 3차원 구조는 전자 단층사진 측정법에 의해서 측정되었다. 전자 단층사진 측정법은 초박막에 대한 일련의 경사 이미지를 컴퓨터 단층사진 측정법에 의해서 3차원적인 구조로 재구성하는 방법이다.

우리는 매우 규칙적인 배열구조를 가지는 여러가지 고분자 재료에 대해서 전자 단층 이미지를 관찰했다. 이 방법은 기존의 전자현미경에

의한 관찰에 비해서 3차원적인 구조를 평가하는데 있어 매우 효과적인 것으로 판명되었다.

주제어 : 단층사진술, 3차원 구조, 전자현미경, 고분자 재료

29. 고분자재료의 미세 불균질 구조에 대한 electron microtomology의 관찰과 해석

나노크기의 3차원 이미지를 제공하는 현미경에 대한 발전은 지속적으로 이루어져왔다. Transmission electron microtomography(TEMT)라고 불리는 방법은 기존의 투과현미경과 컴퓨터 단층촬영술이 결합되여 만들어진 것이다. +60°에서 -60°까지 경사각도를 변경하면서 얻은 물체에 대한 일련의 TEM 이미지는 물체의 3차원 이미지를 재구성한 CT에 해당한다.

TEMT는 블록공중합체에 대한 나노크기의 구조를 확인하는데 사용된다. 기존 투과현미경 하에서는 구조의 특성을 파악하는데 매우 복잡하지만, 반면에 TEMT으로 관찰하면 블록공중합체의 한 성분에 대한 주기적, 이중네트웍 구조를 명확하게 밝힐 수 있다. 3차원 이미지 분석(3D thining)은 배위수가 대부분 3라고 가정하고 네트웍 구조를 기하학적으로 평가하는데 사용한다. 네트웍 구조에 대한 결정학적 분석과 실험 결과를 결합하면 Ia3d 대칭 구조를 가지는 것으로 판명되었다. 이는 주기적으로 최소 표면(Gyroid)를 가지는 것으로 여겨진다. 결정 내부의 결점이나 grain boundary와 같은 치수 불안정 구조도 TEMT라는 방법에 의해서 연구할 수 있게 되었다.

주제어 : 투과 전자 단층촬영술, 컴퓨터 단층촬영, 블록공중합체, 미세 분리구조, 3D thining, Gyroid

일본고무협회의 허락을 득하여 일본고무협회지에 수록된 논문의 초록 부분을 번역하여 수록 하였습니다.(2003년 6월~10월호)