

Nano Application을 위한 올리고머의 친환경 종합 기술

안정호

1. 서론

올리고머(oligomer)라 함은 정확한 기준은 정해져 있지 않으나 통상 분자량 10000 이하의 물질을 의미하며 일반적으로는 이의 생성이 바람직하지 않은, 즉 종합과정의 원치 않는 부산물로 여겨져 왔다. 그러나 최근 새로운 경향, 즉 nano particle의 출현과 응용, ink jet technology의 발달이나 VOC(volatile organic compound)의 규제와 같은 환경 문제의 중요성으로 인하여 새로운 인식을 요구하는 분야가 되고 있다. 본 총설에서는 연구 배경과 현황 그리고 문제점들을 제시하고자 한다.

2. 본론

2.1 Oligomers in Need

2.1.1 Oligomer와 Ink Jet Technology: Keep the Nano as Nano

최초의 대량생산된 ink jet printer는 IBM 4640 ink jet printer로서 ink drop이 계속적으로 공급되는 continuous type의 기기였다. 이를 뒤따라 기술적으로 우수한 drop on demand type의 기기로서 1979년 canon의 bubble jet 그리고 1984년 HP의 thermal jet이 등장하였다. 특히 HP의 thermal jet type은 ink와 printer head가 하나의 카트리지에 일회용으로 장착되어 ink jet printer의 신뢰성을 확보하여 ink jet printer의 보급에 전기를 마련한 바 있다.

현재의 ink jet head는 thermal head와 piezo-

electric head로 크게 2가지 type으로 구분되며 thermal head에는 그 구조적 구조에 따라 HP, Lexmark, Olivetti 등이 채택하고 있는 roof-shooter type thermal ink jet, Canon과 Xerox가 채택하고 있는 side-shooter type thermal ink jet로 구분된다. Piezoelectric head에는 Siemens, Tektronics, Epson의 일부 모델이 채택하고 있는 bend mode, Data-products, Trident, Epson이 채택하고 있는 push mode, Spectra, Xaar 등이 사용하고 있는 shear mode로 구분된다(그림 1, 그림 2).

Printer head의 종류와 무관하게 잉크 방울의 형성은 수십 micro second 사이에 이루어지고 ink jet printer의 품질향상을 위해서는 좀 더 작은 크기의 방울(smaller droplet), 빠른 방울 형성 속도(faster drop frequency), 가능한 많은 수의 노즐(higher number of nozzle)이 요구된다. 이러한 개선이 최소한의 비용으로 이루어져야 함은 물론이다. 그림 3의 버블 형성 과정에서 볼 수 있듯이 이미지의 질은 인쇄할 표면(printing media)의 성격은 물론 잉크 자체의 물성



안정호

- 1981 서울대학교 공업화학(학사)
- 1983 한국과학기술원 화학공학(석사)
- 1987 Lehigh University 고분자 공학(박사)
- 1987~1988 RIKEN, Frontier Research Program, 연구원
- 1988~1994 포항공과대학교 화학공학과 조교수, 부교수
- 1994~현재 성균관대학교 고분자공학과 부교수, 교수

Oligomers for Nano Technology

성균관대학교 고분자공학과(Jeong Ho An, Department of Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Cheoncheon-dong, Jangan-gu, Suwon 440-476, Korea) e-mail: jhahn1us@skku.edu

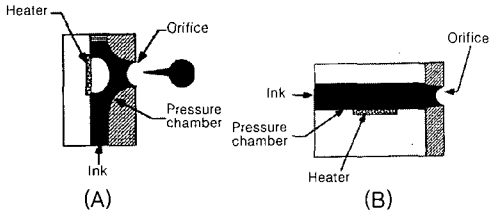


그림 1. Thermal head for Ink Jet; (A) Roof shooter and (B) Side shooter.

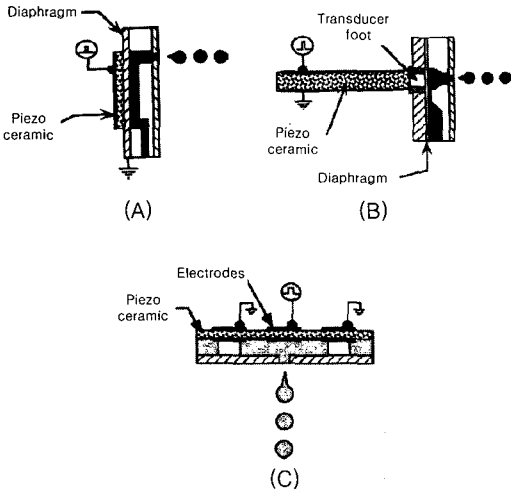


그림 2. Piezoelectric head; (A) Bend mode, (B) Push mode, and (C) Shear mode.

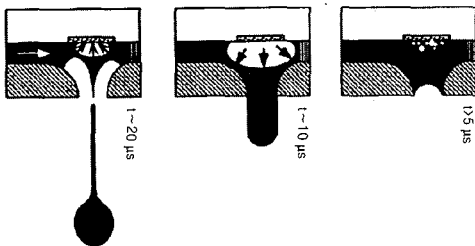


그림 3. Bubble formation in the head.

즉 점도나 표면장력에 크게 영향 받게 된다.

Ink jet head의 노즐의 직경은 $10\ \mu\text{m}$ 내외이고 pigment based ink의 경우 $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$ 내외의 pigment 들을 정확히 분사하여야 한다. Head내에서의 pressure drop은 viscous drop, surface tension drop, dynamic pressure drop을 합하여 $1\sim 1.5\ \text{atm}$ 에 해당하여 상당한 압력이 가해짐을 알 수 있다(그림 4).

현재의 ink jet head는 $10\ \text{pico-liter}$ 내외의 drop 을 초당 2만회 가까이 분사하며 head 하나당 수백 개

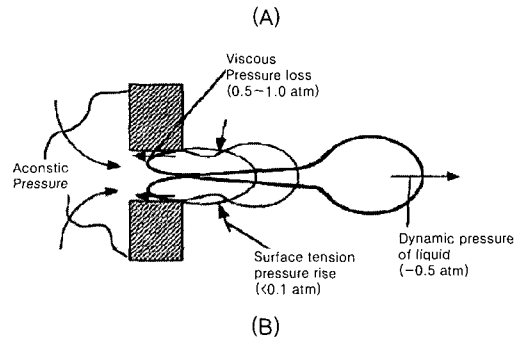
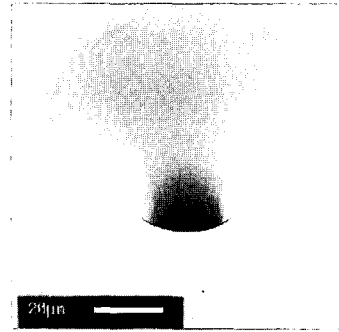


그림 4. (A) Shape of nozzle and (B) pressure drop during bubble formation.

표 1. Typical Viscosity Requirement for Printing Ink

Ink for Jet Printing	
Aqueous Ink Jet	1~3 cps at 20 °C
Continuous Ink Jet	1~5 cps at 20 °C
UV Ink Jet	10~20 cps at 55 °C
Hot Melt Ink Jet	10~25 cps at 120 °C
Ink for Traditional Printing	
Gravure	20~200 cps at 25 °C
Flexographic	50~500 cps at 25 °C
Lithographic	10000~80000 cps at 25 °C

의 노즐을 갖고 있다. 이러한 조건을 만족하여 최적의 ink formulation을 도출하려면 가장 중요한 것은 매우 낮은 점도를 유지하여야 한다는 점이다. Ink jet용 ink에 요구되는 점도의 수준은 표를 보면 잘 알 수 있다(표 1).

고품질의 인쇄를 위하여서는 점점 더 작은 pigment 를 요구하고 있다. 작은 크기의 pigment는 optical density, transparency, gloss 등 기본적인 인쇄 품질 향상에 필수적이다. 실제 요즘 출현되는 nano-pigment 들은 그 직경이 수십 나노에 불과하며 여타의 세라믹 이나 금속 분말들도 나노의 크기로 합성하는 것 또한 그다지 어려운 일이 아니다(그림 5).

단순한 인쇄 방법의 역할을 초월하여 새로운 물질

가공 공정으로서 ink jet technology를 사용하고자 하는 시도는 위의 nano-technology의 발달에 힘입은 바 크다. 그 예로서 titanate 분말을 사용하여 pillar 형태의 미세 구조물을 가공하거나 열 경화성 수지를

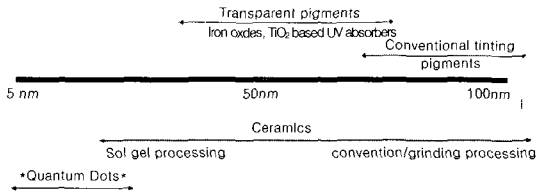


그림 5. 나노 입자의 제조.

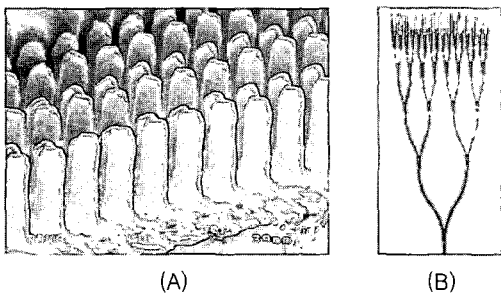


그림 6. (A) Array of lead zirconate titanate pillar prepared by drop on demand ink jet and (B) 32 channel splitter on the glass by ink jet.

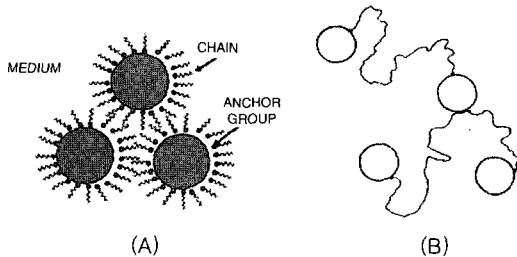


그림 7. (A) Ideal stabilization; relatively short chain length due to nature of steric stabilization and (b) bridging coagulation.

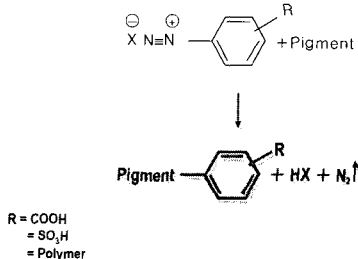


그림 8. Oligomer attached pigments(patented by Cabot).

사용하여 splitter를 유리판 위에 가공한 예를 들 수 있다(그림 6).

미세 부품을 세라믹이나 금속으로서 layer by layer로 가공하는 것은 ink jet technology가 내재하고 있는 장점을 최대화하고 있는 좋은 예이다. 나노 크기의 각종 미세 부품을 세라믹, 금속 분말로 가공하기 위해서는 무엇보다도 먼저 필요한 작업이 나노 크기로 형성된 분말에 분산 안정성을 부여하는 것이다. 0.1~10 micron 정도의 분산에는 5~10 nanometer 정도 길이의 분산제(dispersant)만으로 충분하며 실제로 이보다 긴 고분자계 분산제는 그 결과가 상대적으로 좋지 않음을 보고하는 예가 다수 존재한다. 지나치게 긴 길이의 분산제는 여러 입자들을 서로 연결하여(bridging) 기대하였던 분산안정성보다는 오히려 분산도를 감소시키는 결과를 초래할 수도 있다(그림 7). 이러한 사례는 nano-science의 발달에 의해 나노 입자의 제조가 활발해지기 이전에는 찾아보기 힘들었지만 장래 올리고머에 대한 새로운 수요의 창출을 대변하고 있다.

이와 유사한 예로서 pigment나 입자의 표면 위에 올리고머를 화학적으로 결합시켜 제품의 분산 성능을 보장하려는 시도 또한 존재한다(그림 8).

2.1.2 Oligomer와 VOC Regulation

VOC의 정의는 나라마다 조금씩 달라 미국의 경우 “any organic compound that participates in atmospheric photochemical reaction except those designated by EPA”, 유럽의 경우 “any organic compound having at 293.15 K a vapor pressure of 0.01kPa or more, or having a corresponding volatility under the particular use condition”으로 정의된다. 어느 정의를 따르던 대부분의 유기용매가 VOC에 속하게 된다. VOC 방출을 그 출처 별로 분류하면 표 2와 같다. 이 표에 따르면 VOC 방출의 원인으로서는 용매 사용이 가장 많은 부분을 차지하며 그 다음으로 교통 기관, 각종 공정의 순으로 전체 방출의 반 이상이 유기용매의 사용 때문임을 알 수 있다. 이러한 유기용매의 사용처를 다시 분류해 보면(표 3) 페인팅(painting), 코팅(coating), 인쇄(printing) 부분이 대부분을 차지하고 있다. 따라서 VOC 방출과 관련하여 페인팅, 코팅, 인쇄산업과 밀접한 관련을 맺고 있는 고분자 산업은 자유스럽지 못한 형편임을 틀림이 없다.

코팅이나 페인팅과 관련하여 VOC 방출을 줄일 수 있는 방법으로는 수성화 기술(water based tech-

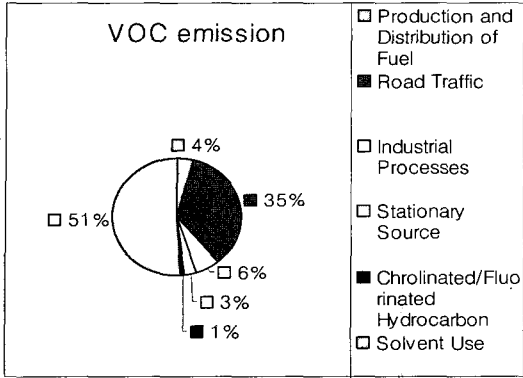


표 2. VOC Emission Classified by Sources

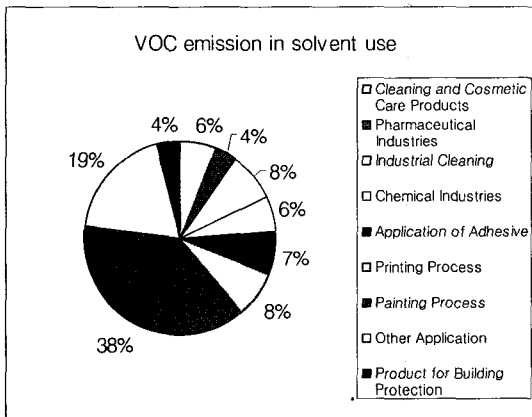


표 3. VOC Emission in Various Solvent Uses

technology)이나 분체 코팅(powder coating)과 같이 유기용매를 전혀 사용하지 않는 방법도 존재하나 그 적용 범위는 한정되어 있으며 아직도 많은 응용 분야에는 종래의 solvent based coating을 사용할 수 밖에 없는 실정이다. 기본적으로 solvent based coating에서 유기용매를 사용할 수 밖에 없는 근본적인 원인은 도포(application) 공정에는 각 공정마다 반드시 만족하여야 하는 점도 범위가 존재하기 때문이라고 할 수 있다(그림 9).

VOC 방출 감소의 목표는 국가별로 또는 구체적인 응용 분야에 따라 서로 다르나 평균적으로 보아 1990년의 480 g/L에서 2010년까지 300 g/L 이하로 줄일 것을 요구하고 있다. 이는 전통적인 solvent based coating을 기준으로 30~40% 고형분(solid content)을 갖는 formulation에서 60~80%의 고형분으로 전환해야 함을 의미한다. 따라서 고형분에 해당하는 고분자의 분자량을 기준으로 한다면 엄청난 분자량의 감소를 요구한다고 할 수 있다.

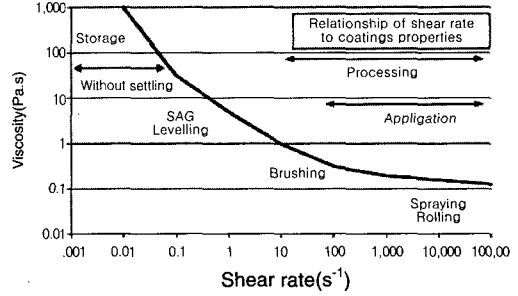


그림 9. Shear rate and Viscosity range required for various coating methods.

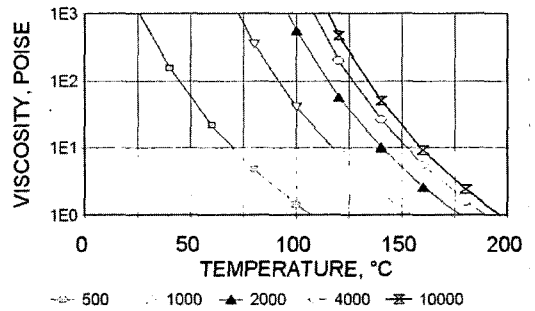


그림 10. Viscosity vs temperature for oligomers with $T_g = 50$ °C.

이는 즉 대부분의 polymer based formulation으로부터 oligomer based formulation으로의 전환을 요구한다고 해석할 수 있다. 그림 10은 유리전이온도 50 °C를 갖는 가상의 고분자의 분자량별 점도를 온도에 대해 제시한 것으로 실용적인 수준의 점도 감소를 위해서는 일반적으로 기대한 것보다 훨씬 큰 분자량 감소를 요구하고 있음을 알 수 있다. 물론 피막으로서의 최종 물성을 발현하기 위하여서는 2차 가공(curing)에 의한 고분자화 공정이 가능한 기능기들을 포함한 올리고머가 설계되어야 함을 전제하고 있으며 그러한 올리고머들을 얼마나 현실적인 비용으로 생산해 낼 수 있는지의 문제 또한 여전히 숙제로 남아 있다.

2.1.3 올리고머와 Drug Delivery

약물 전달(drug delivery)에 사용되는 고분자는 생체 적합성(bio-compatibility)이나 비독성(non-toxicity)은 물론 신체 내부의 대사과정을 거쳐 체외로 배출될 수 있어야 한다. 따라서 일정 수준 이하의 분자량을 갖거나 체내에서의 생분해 과정을 통해 일정 수준 이하의 분자량으로 분해될 수 있어야 한다. 경우에 따라서는 약물 전달 과정 자체에 절대적인 영향을

미칠 수도 있으며 이 좋은 예로는 MDI(Metered Dose Inhaler)를 들 수 있다. MDI란 천식약과 같이 미세 분말형태의 약물을 aerosol 형태로 폐를 통해 전달하는 기술로서 1950년도 후반 개발되어 가장 경제적이고 효율적인 약물 전달 방법의 하나로 자리잡아 현재 6억 unit이상의 제품이 사용되고 있다. MDI의 formulation은 매우 간단하여 drug(대개 micronized crystalline form), propellant, 그리고 excipients로 이루어져 있다. Propellant로는 ozone 파괴의 주범인 CFC 계열이 주로 사용되어 왔으나 이의 규제에 따라 이의 대체품으로서 HFA(hydrofluoroalkane) 계열이 사용되며 excipients라 불리는 성분은 suspension aids, cosolvent, valve lubricant와 같은 복합적인 역할을 하며 MDI의 성능을 좌우하게 된다(그림 10).

새로운 종의 excipients로서 표 4와 같은 수종의 올리고머의 사용이 검토된 바 있다. 이러한 oligomeric excipients의 사용은 매우 안정된 형태의 suspension을 유지함은 물론(그림 11) 되풀이되는 사용 후에도 항상 일정한 양의 약물이 전달될 수 있는 신뢰성을 확보할 수 있게 하여 준다(그림 12).

Oligomeric expedients의 사용에 있어서 가장 중요한 요소는 분자량과 분자량 분포로서 oligolactic

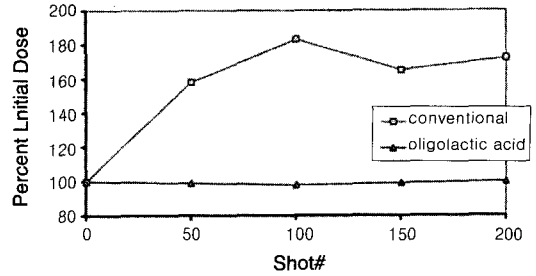


그림 12. Oligomeric expedients는 MDI의 사용시 오랜 기간 일정한 양의 약물 전달을 가능하게 하여 준다.

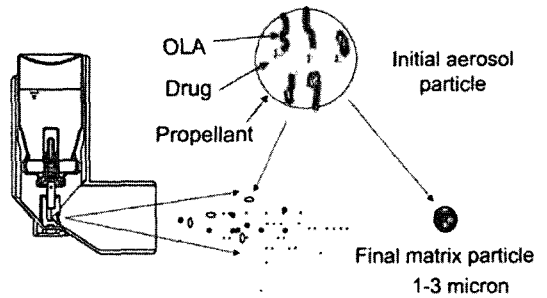


그림 13. 올리고머에 의해 안정돼 있던 drug 입자는 분사 후 propellant가 제거되며 micron size의 drug containing particle로 전환 된다(Drug Delivery Technology Article 76).

표 4. Oligomers for MDI expedients

Oligo lactic acids, OLA	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O}))_n-\text{OH}$
Acyl amide-acids	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
Mono-functionalized -PEGS	$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

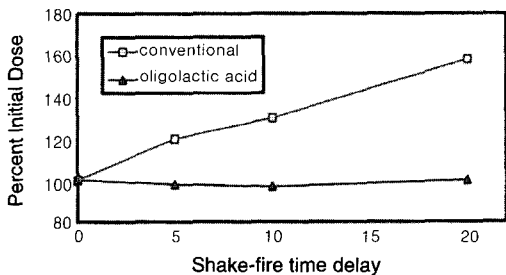


그림 11. Oligomeric expedients의 사용은 매우 안정된 suspension을 형성하여 초기 shaking후 오랜 시간이 지나도 동일한 양의 약물을 전달할 수 있게 하여 준다.

acid의 경우 6개에서 15개 사이의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다고 알려져 있으며 이러한 이유는 그림 13에서 보는 바와 같이 올리고머의 분자량이 suspension의 안정화는 물론이고 분사 후 micron size의 입자 형성에 직접적인 영향을 미치기 때문이다. 또한 올리고머의 말단 관능기나 화학적 변환에 따라 조절된 전달(controlled delivery) 혹은 steroid와 같은 여타 약물을 MDI system에 적용될 수 있도록 설계할 수 있다.

2.2 올리고머의 제조

아이러니칼하게도 고분자 중합 공정에서는 누구나 생성을 억제하고자 하는 것이 올리고머이지만 올리고머만을 제조하는 것은 고분자를 제조하는 것보다 기술적으로 훨씬 어렵고 경제적 측면에서도 훨씬 불리하다. 그 몇 가지 이유를 들어 보면 다음과 같다. 우선 고분자와 올리고머에서의 분자량 분포는 그 의미가 크게 다를 수 있다. 대부분의 고분자의 용도는 어느 정도의 분자량 분포를 허용하고 실제로 적절한 분자량 분포를 갖는 것이 유리한 경우도 드물지 않다. 반면에 올리고머의 응용에서 허용되는 분자량 분포는 훨

신 엄격하다. 나노 입자의 분산제나 ink jet용 pigment의 분산제에 만약 소량의 고분자 물질이 포함된다면 그 결과는 치명적일 수 있다. 잉크 내 pigment 분산의 장기 안정성은 물론 ink jet nozzle의 clogging 등 바람직하지 못한 결과의 근본 원인이 될 수 있다. 두 번째, 경제적 이유로써 올리고머의 합성은 고분자의 합성보다 훨씬 많은 비용이 들 것으로 예상할 수 있다는 점이다. 작은 분자량 분포를 갖는 올리고머의 합성에는 ionic이나 controlled radical과 같은 기술의 사용이 불가피한데 이 대부분의 기술은 고가의 initiating species를 요구한다. 고분자가 목표일 경우 단위 무게의 생산에 요구되는 initiating species의 양이 소량인데 반하여 올리고머의 경우 훨씬 많은 양을 요구한다. 이러한 비용은 올리고머의 분자량이 작아지면 작아질수록 더 증가할 수 밖에 없다. 또한 합성 후 최종 목표물의 분리 정제란 측면에서도 올리고머의 분리, 정제는 순수하게 화학적 측면에서만 보더라도 상대적으로 어렵고 더 많은 비용을 요구한다. 세 번째로 상대적으로 높은 생산 비용에도 불구하고 올리고머가 용도에서 첨가제로 분류될 수 없을 정도의 다량의 올리고머가 요구된다는 점이다. 예를 들어 나노 입자의 분산제로 사용될 경우 입자의 크기가 줄어들면 줄수록 그 표면적은 기하 급수적으로 증가하고 이러한 표면의 보호에는 엄청난 양의 분산제가 요구된다는 것이다.

잘 조절된 분자량과 분자량 분포를 갖는 올리고머의 합성 방법으로는 우선 각종의 living technique을 들 수 있다. 이 범주에 드는 방법으로는 다음의 것들이 존재한다.

- Anionic Polymerization
- Cationic Polymerization
- Group Transfer Polymerization
- Ring Opening Metathesis Polymerization

이러한 living technique들은 그 우수한 성능에도 불구하고 많은 기능성 단량체에 적용할 수 없거나 엄격한 반응 조건 등으로 인하여 이중 본격적으로 상업화된 것은 2가지 정도 밖에 존재하지 않는다. 우선 1950년에 처음 발견된 음이온 중합(anionic polymerization)의 경우 shell에 의해 상업화된 Kraton Rubber 공정이 존재하고 또 다른 하나로서는 DuPont의 automotive division에 의해 생산되고 있는 GTP(group transfer polymerization) 공정에 의한 pigment 분산제이다(그림 14). DuPont의 GTP 공정은 좀 더 살펴볼 만한 교훈을 담고 있다. DuPont의 연구

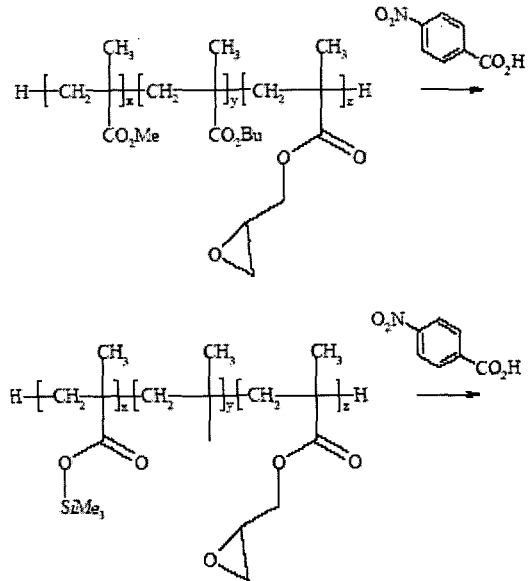


그림 14. Dispersant via GTP by DuPont. (A) Pigment dispersant for automotive finish and (B) pigment dispersant for ink jet.

진들은 1970년 중반 음이온 중합에 의해 합성된 아크릴계 블록 공중합체가 pigment 분산제나 automotive finish의 점도 조절제로서 훌륭한 물성을 갖고 있음을 발견하였다. 그러나 영하 80 °C에서 이루어지는 이 공정은 상업적 경제성을 갖출 수 없다는 판단 하에 상업화를 포기하였다. 상온에서 이루어질 수 있는 리빙 중합을 찾고 있던 DuPont의 연구진은 1983년 GTP의 성공을 세상에 발표하기에 이르렀다. 그러나 음이온 중합보다 훨씬 향상된 경제성을 지닌 GTP라 할지라도 고가의 개시제는 상업화의 걸림돌로 여전히 남아 있었다. 처음 생각했던 automotive finish resin에의 첨가는 역시 경제적인 문제로 포기되었고 GTP에 의한 star polymer, 복사기의 토너 분산제, fuel oil sludge inhibitor 등의 아이디어도 역시 경제성 문제로 포기되었다. 그러던 중 1980년도 후반 커다란 전환기를 맞게 된다. Water based pigment ink jet이 그것이다. ink jet printing은 GTP가 처음 발표될 당시 존재하지도 않았던 분야이지만 ink jet용 ink의 값은 값비싼 GTP based dispersant를 사용하기에 충분한 경제성을 갖춘 용도이었기 때문이다. Ink jet용 pigment 분산제와 automotive finish용 pigment 분산제는 지금도 DuPont 아이오와 공장의 주 생산품으로 번창하고 있으며 HP사의 정품잉크는 DuPont의 분산제 기술이 근간이 되고 있다. 지금 현

표 5. Characteristics of Various Controlled Radical Polymerization

Feature	NMP (Nitroxide Mediated)	ATRP (Atomic Transfer)	DT (Degenerative Transfer)
Monomers	<ul style="list-style-type: none"> styrene for TEMPO acrylate, acrylamide, isoprene for new nitroxides no methacrylate 	<ul style="list-style-type: none"> all monomers except acrylic acid and vinyl acetate 	<ul style="list-style-type: none"> nearly all monomers but? MADIX: no methacrylics RAFT: no vinyl esters
Conditions	<ul style="list-style-type: none"> conventional initiators elevated temperature water born system possible sensitive to oxygen 	<ul style="list-style-type: none"> initiator: halide from R.T to 150 °C water born system possible some tolerance to oxygen 	<ul style="list-style-type: none"> conventional initiators moderate temperature water born system possible sensitive to oxygen
End Groups	<ul style="list-style-type: none"> alkoxyamines only a few examples of chemical modification 	<ul style="list-style-type: none"> alkyl halides can be easily displaced 	<ul style="list-style-type: none"> thiocarbonyl thio (dithioesters xanthanates) can be transformed into SH or by radical chemistry
Other Feature	<ul style="list-style-type: none"> no additives but can be accelerated with acyl compound thermally unstable 	<ul style="list-style-type: none"> transition metal catalyst may contaminated the product thermally stable reverse mode possible 	<ul style="list-style-type: none"> no other additives dead chains created by the initiators

재도 또 다른 용도를 모색하고 있지만 GTP 기술의 비용을 감당할 만한 용도는 쉽사리 나타나지 않고 있는 형편이다.

분자량 조절을 위한 또 한 부류의 방법은 controlled radical polymerization이다. 이 방법 에 속하는 기술 들은 진정한 의미의 리빙 중합은 아니지만 단량체의 선택 과 중합 조건에 따라 상당히 만족스런 결과를 얻을 수 있어 많은 연구가 진행되고 있는 분야이다. 각 구 체적 기술들의 장·단점은 표 5에 요약된 바와 같다.

2.3 Opportunities in Oligomer Synthesis in Supercritical Carbon Dioxide

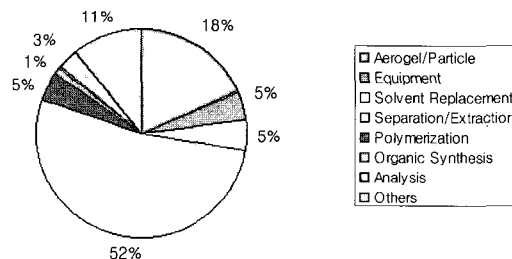
초임계 이산화탄소는 반응 매체로서 상당한 매력 을 지니고 있다. 일반적인 장점을 열거하면 다음과 같다.

- Non toxic, non flammable
- Cheap (\$100~200/ton)
- Environmentally benign
- Significant reduction in the cost of drying polymer or product (simple depressurizing)
- High initiator efficiency (no chain transfer)
- Easy recycling of SCF
- Easy recycling of un-reacted ingredients
- High mass transfer rate
- Solubility control by T & P (Tunable solvent)

이러한 장점에도 불구하고 초임계 이산화탄소가 고 분자 합성과 관련되어 이용된 예는 그리 흔하지 않다.

표 6은 현재까지 출원되어 있는 초임계 관련 특허를

표 6. 초임계 관련 특허의 분야별 분포



그 적용 분야별로 분류한 것이다.

출원 특허의 대부분이 초임계 유체를 기존의 유기 용매 대신 사용한 물리적 용도를 사용한 것이고 실제 반응을 위한 매체로 사용한 것은 매우 제한적이다. 출 원 특허 중 고분자와 관련된 것들을 좀더 구체적으로 분류하여 보면 그림 15와 같다. 초임계 이산화탄소의 이용은 크게 두 부류로 나누어 볼 수 있다. 온도 압력 의 변화에 따라 solvent power가 달라지는 tunable solvent로서의 역할을 활용한 경우와 순수하게 반응 매체로 사용한 경우이다.

그림 15의 green solvent 부분을 살펴볼 때 흥미로 운 점이 몇 가지 있다. 우선 균일중합의 경우 그 대부분 이 fluoro polymer의 중합에 집중되어 있다는 점이다. 이는 몇 가지로 그 이유를 정리하여 볼 수 있는데 우선 초임계 이산화탄소에서 지속적으로 녹아 있을 수 있는

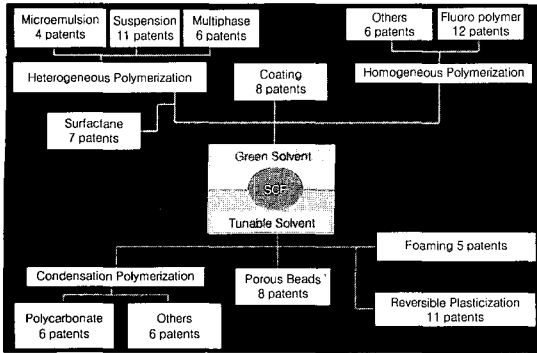


그림 15. Application of supercritical carbon dioxide in polymer related processes.

고분자 물질은 불소계 고분자 그것도 fluoro acrylate에 제한되어 있기 때문이다. 두 번째로는 현재 불소계 고분자를 합성하는 공정은 물에서의 현탁 중합을 사용하고 있는데 이때 사용되는 계면활성제가 불소계이고 이런 불소계 계면활성제는 잠재적으로 환경규제의 대상물질로서 이미 EPA가 검토하고 있다는 이유이다. 따라서 불소계 고분자의 생산업체로서는 어쩔 수 없는 선택이기도 하며 행운이기도 하다. 한편 대부분의 고분자는 초임계 이산화탄소에 녹지 않으므로 고분자량을 얻기 위해서는 수계에서의 현탁중합이나 유화중합처럼 heterogeneous system을 선택할 수 밖에 없다 (그림 15). 따라서 초임계 이산화탄소에서 작동할 수 있는 계면활성제들이 필요하게 되나 불행하게도 충분한 성능을 발휘할 수 있는 계면활성제로는 역시 불소계가 유일하며 이러한 불소계 계면활성제는 통상의 탄화수소계 계면활성제의 10배 이상의 가격을 요구하고 있다. 따라서 현재도 저렴한 계면활성제들을 찾기 위한 노력이 계속되고 있지만 커다란 전환점이 마련되지 않는 한 초임계 이산화탄소에서의 비-불소계 고분자의 합성은 전혀 상업적 가능성을 찾아 볼 수 없다.

그러나 올리고머의 경우는 조금 달라서 많은 단량체들이 초임계 이산화탄소의 압력에 따라 서로 다른 용해도를 보인다. 그림 16은 몇몇의 비닐계 고분자들의 압력에 따른 용해도의 조사 결과이다. 이산화탄소의 압력에 따라 용해도가 상당히 변하고 있는 것을 볼 수 있으며 따라서 고분자가 전혀 용해도를 보이지 않는 종류라 할 지라도 올리고머 상태에서는 충분한 용해도를 보일 수 있는 가능성을 시사하여 주고 있다. 그러므로 초임계 이산화탄소가 고분자가 합성을 목표로 할 경우에는 좋은 선택이 될 수 없지만 올리고머의 합성 매체로서는 충분한 가능성이 있다고 볼 수 있다.

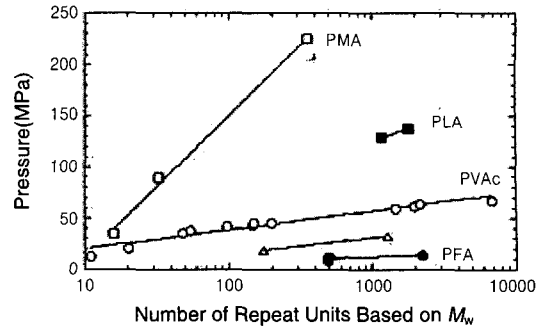


그림 16. Pressure dependent solubility of vinyl polymers. PMA=Poly (methyl acrylate), PLA=Poly(lactide), PVAc=Poly(vinyl acetate), PDMS=Poly(dimethyl silane), PFA=Poly(vinyl formate).

2. 결론

전통적인 고분자 산업에서 올리고머는 그 생성을 억제해야 할 원치 않는 부산물로 취급되어 왔다. 그러나 새로운 기술의 발달, 특히 ink jet technology와 nano technology의 출현에 따라 새로이 주목받고 있다. 올리고머의 활용에 있어 가장 큰 장애가 되는 것은 조절된 분자량과 구조를 지닌 올리고머의 제조는 고분자의 제조보다 훨씬 많은 비용이 수반된다는 점이다. 바로 이점으로 인하여 ink jet용 ink와 같이 이익률 (margin)이 큰 high end market 이외에는 별다른 활용 분야를 찾지 못하고 있는 것이 현실이다. 그럼에도 불구하고 올리고머와 관련된 기술은 nano-technology, micro device fabrication의 발달과 더불어 그 필요성을 부인할 수 없다. 현재의 기술적인 한계는 원하는 올리고머를 제조할 수 있는 기술이 존재하지 않는다는 점이 아니라 market에서 요구하고 있는 가격과 성능의 올리고머를 제조할 현실적인 기술이 없다는 것이다. 이러한 측면에서 현존하는 controlled polymerization과 supercritical fluid의 결합은 새로운 대안을 제시할 수 있으리라 기대한다.

참고문헌

1. B. Y. Tae and M. J. Edirisinghe, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 279 (2002).
2. *Smart Material Bulletin*, 5, September (2002).
3. J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, P. V. Coveny, and J. Eames, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2291 (2001).
4. C. J. Chang, S. J. Chang, S. Tsou, S. I. Chen, F.

- M. Wu, and M.W. Hsu, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **41**, 1909 (2003).
5. P. Calvert, *Chem. Mater.*, **13**, 3299 (2001).
 6. B. Y. Tay, H. Rashid, and M. J. Edirisinghe, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 1151 (2000).
 7. X. Zhao, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, and J. H. Song, *Ceram. Int.*, **29**, 887 (2003).
 8. P. F. Blazdell and J. R. G. Evans, *J. Mater. Process. Techn.*, **99**, 94 (2000).
 9. R. Danzebrink and M. A. Aegerter, *Thin Solid Film*, 115 (1999).
 10. A. L. Hart, A. P. F. Turner, and D. Hopcroft, *Biosens. Bioelectron.*, **11(3)**, 263 (1996).
 11. J. Mendel, D. Bugna, and A. D. Bernel, *Journal of Nanoparticle Research* **1**, 421 (1999).
 12. P. Cooley, P. Walkee, and B. Antohe, *JALA*, **7(5)**, 32 (2002).
 13. H. P. Le, *J. Imaging Sci. Techn.*, **42(1)**, 49 (1998).
 14. A. A. Gridnev and S. D. Ittel, *Chem. Rev.*, **101**, 3611 (2001)
 15. O. W. Webster, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2855 (2000).
 16. H. J. Spinelli, *Adv. Mater.*, **10(15)**, 1215 (1998).
 17. M. F. Cunningham, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1039 (2002).
 18. J. F. Baussard, J. L. Habib-Jiwan, A. Laschewsky, M. Mertoglu, and J. Storsberg, *Polymer*, **45**, 3615 (2004).
 19. J. Zhu, X. Zhu, D. Zhou, J. Chen, and X. Wang, *Eur. Polym. J.*, **40**, 743 (2004).
 20. Small Entity Compliance Guide: National Volatile Organic Compound Emission Standard, EPA, July (1999).
 21. F. Oosterhuis *et al.*, *European Environment*, **8**, 129 (1998).
 22. U. Christ, *Macromol. Symp.*, **187**, 759 (2002).
 23. R. Joseph, *Metal Finishing*, 43, December (2001).
 24. K. Adamson, G. Blackman, B. Gregorovich, L. Lin, and R. Matheson, *Prog. Org. Coat.*, **34**, 64 (1998).
 25. Y. Hatanaka, *J. Organometallic Chemistry*, **695**, 207 (2003).
 26. H. Yu, T. Wu, and C. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10302 (2002).
 27. A. Hatefi, D. Knight, and B. Amsden, *J. Pharm. Sci.*, **93(5)**, 1195 (2004).
 28. Y. Mei, K. L. Beers, H. C. Michelle Byrd, D. L. Vanderhart, and N. R. Washbern, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3472 (2004).
 29. K. Ibrahim, B. Lofgren, and J. Seppara, *Eur. Polym. J.*, **39**, 939 (2003).
 30. X. Wang, N. Luo, S. Ying, and Q. Liu, *Eur. Polym. J.*, **36**, 149 (2000).
 31. K. Hatada and T. Kitayama, *Polym. Int.*, **49**, 11 (2000).
 32. S. Liu and A. Sen, *J. Polym. Sci.; A: Polym. Chem.*, **42**, 6175 (2004).