

접착제 관련 고분자합성화학의 진보

Advances in Adhesive-related Polymer Synthetic Chemistry

이 영 시 / 한국계면활성제접착제공업협동조합 기술자문전문위원

I. 서론

접착제의 설계에는 유기화학, 무기화학, 물리화학, 합성화학, 고분자화학, 생화학, 계면화학, 분석화학, 재료공학, 기계공학 등 다양한 학문영역의 지식이 필요하다. 이 중 고분자합성화학은 접착의 기반기술로서 가장 중요하다고 할 수 있다.

고분자 합성화학은 신규 모노머의 설계와 신규 중합촉매의 개발이라는 두 바퀴로 나날이 진보하고 있다.

접착제 관련에서는 신규 접착제 분자 설계와 이를 통한 신규 및 고성능의 접착제의 연구개발에 있어 고분자 합성화학기술은 중심적인 역할을 하고 있다.

다음에 접착제에 관련되는 고분자 합성기술의 최근의 진보상황을 살펴본다.

1. 리빙 래디컬중합

래디컬(Radical)중합은 이온중합에 비해 제조

비용이 적게 들고, 수분의 영향을 받지 않는다. 또한 유기 아조계·과산화물계를 개시제로 사용하는 경우에는 촉매잔사에 기인되는 폴리머의 착색이나 열화가 적다는 점 등의 이점이 있다.

현재 시판되고 있는 고분자의 대부분이 래디컬중합에 의해 제조되고 있다. 전형적인 래디컬중합성 모노머에는 에틸렌, 스티렌, 아크릴산·메타크릴산에스테르가 있다. 아크릴수지계 접착제의 접착작업은 통상 실온에서 행하기 때문에 경화제로는 레독스계의 래디컬중합 개시제가 쓰여 지고 있다.

아크릴산에스테르는 부전지용의 점착제로도 사용되고 있다. 에멀전계의 목공용 본드로 쓰이는 폴리초산비닐은 래디컬중합에 의해 제조되고 있다.

래디컬중합은 범용성이 높고, 온화한 조건에서 행할 수 있다는 점에서 아크릴수지계 접착제를 위시한 많은 고분자재료의 합성에 쓰이고 있는 유용한 중합법이지만, 부(副) 반응으로서 이온중합에서는 일어날 수 없는 2분자 정지(停止)형상이 일어나고, 연쇄이동이 진행되기 쉽고, 생



특 집

성 폴리머의 분자량·분자량 분포의 제어가 곤란하다.

리빙 래디컬 중합(Living Radical Polymerization)은 중합성장말단(重合生長末端)이 실활(失活)하지 않아 중합 완결 후에도 모노머의 첨가에 의해 분자량이 더욱 증대하는 중합으로, 분자량이 제어된 고분자나 블록 공중합체를 얻는데 매우 유효한 방법이다.

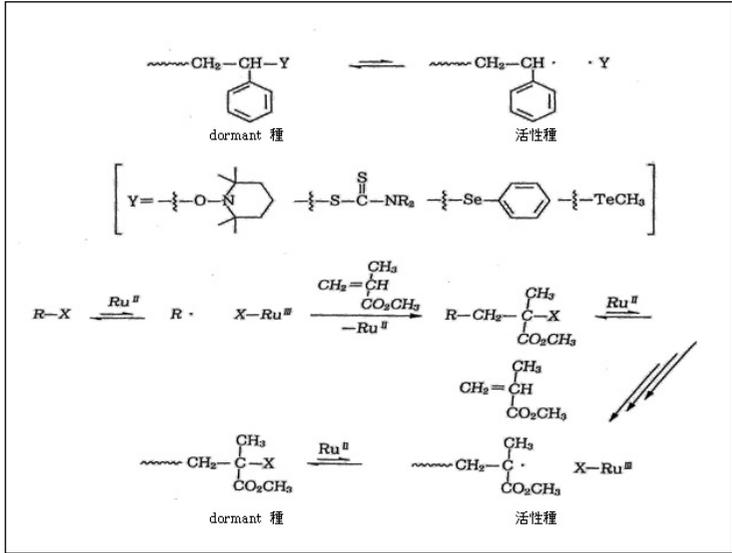
1950년대에 스티렌의 리빙 아ни온 중합이 발표된 이래 많은 모노머의 리빙 아ни온 중합, 나아가 리빙 배위 중합, 리빙 카티온 중합이 달성되고 있다.

래디컬 중합에 있어서 분자량의 제어는 2000년대에 들어 니트로실 래디컬, 디치오에스테르, 천이금속 착체, 유기 텔루르 등을 활용한 리빙 래디컬 중합의 연구가 비약적으로 발전했다. 최근에는 스티렌, 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 아크릴아미드, 비닐에스테르, 공액 디엔 등 많은 모노머의 리빙 래디컬 중합이 가능하게 되었다.

리빙 래디컬 중합의 대표적인 예로서 과산화물과 니트로실 래디컬을 사용한 스티렌 중합과 할로겐화 알킬과 르테늄(Ru) 착체를 활용한 메타크릴산메틸의 중합 등이 있다. 리빙 래디컬 중합의 반응기구를 [그림 1]에 나타냈다.

오늘날에는 다종다양한 리빙 래디컬 중합 개시제가 개발되고 있어 이를 활용하는 보다 정밀한 접착제의 개발이 요망된다.

(그림 1) 리빙 래디컬 중합의 반응기구

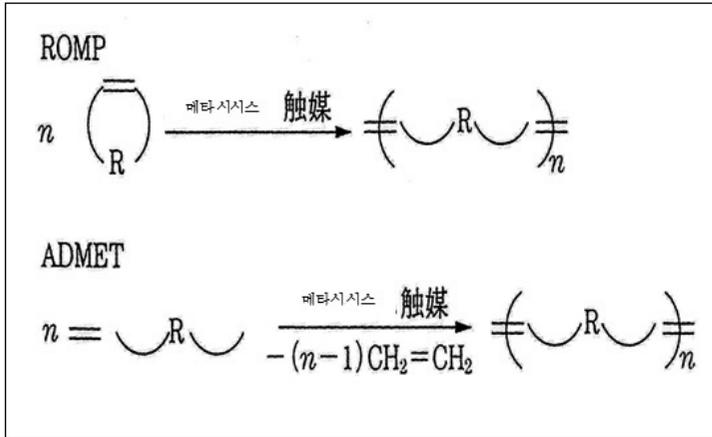


최근 일본의 선연화학(線研化學)이 리빙 래디컬 중합법의 하나인 가역적 부가 개열(開裂)인쇄 이동(RAFT) 중합법을 공업적으로 이용하여 내열성 보호필름용의 아크릴 접착제를 개발했다. 할로겐이나 중금속을 사용하지 않고도 분자량이나 반응점이 다양한 폴리머 중합이 가능하다.

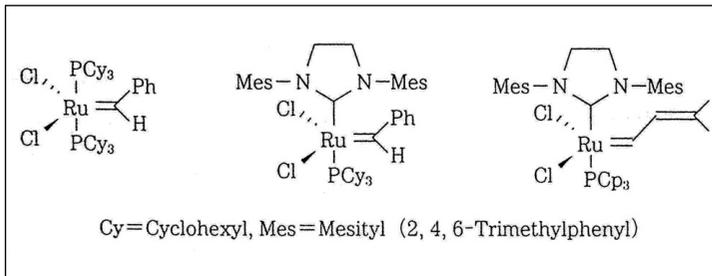
2. 메타시시스 중합

1960년대에 발견한 메타시시스반응(Metathesis Polymerization)은 WCl_6 또는 $MoCl_5$ 등의 금속염화물을 촉매로 사용하는 2중결합의 변환반응이다. 처음에는 특이한 반응으로 생각되었지만, 탄소-탄소결합 생성반응으로서의 유용성이 여러 가지 천연물 합성에서 실증되면서 최근에는 유기합성에 있어서 매우 중요한 반응의 하나가 되고 있다.

(그림 2) 올레핀 메타시스중합



(그림 3) 금속 카르벤착체형 메타시스시스 촉매의 예



올레핀 메타시스시스중합은 메타시스시스반응을 이용한 중합인데, (그림 2)와 같이 개환 메타시스시스중합(Ring-Open Metathesis Polymerization, ROMP)과 에틸렌의 탈리(脫離)를 수반하는 α , ω -디엔의 비환상(非環狀) 디엔 메타시스시스(Acyclic Dien Metathesis, ADMET) 중축합이 있다.

1990년대에 금속카르벤화합물이 온화한 조건에서 메타시스시스반응을 효율적으로 촉매하는 것이 보고된 이래, 반응기구의 해석 및 배위자에 의한 촉매활성의 제어기술이 획기적으로 발전했

다. (그림 3)에 나타난 루테늄 카르벤착체는 특히 촉매활성이 높고, 또 극성 관능기에 대한 안정성이 있기 때문에 최근에 널리 이용되고 있다.

메타시스시스중합은 용액 중에서는 물론 고상(固相) 중에서도, 실온에서도 진행한다고 하는 점에서 접착제 분야에서의 응용이 기대되고 있다. 폴리에스테르, 나일론 등의 섬유표면에 ROMP에 의해 폴리노르볼렌층을 형성시킴으로써 천연고무와의 접착성이 향상된다.

3. 메탈로센 촉매 이용

폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 대표로 하는 폴리올레핀은 오늘날 가장 대량으로 제조되고 소비되는 폴리머로, 값싸고 내수성

이 뛰어나기 때문에 공업적으로 또 일상생활에서도 많이 쓰이고 있다.

메탈로센(Metallocene) 촉매((그림 4)는 고활성의 균일계 올레핀 중합촉매로, 1980년대 보고된 이래 많은 연구개발이 이루어졌다. 메탈로센 촉매는 지글러 나타(Zigler-Natta) 촉매와는 다르게 활성점이 균질의 싱글사이트 촉매이다.

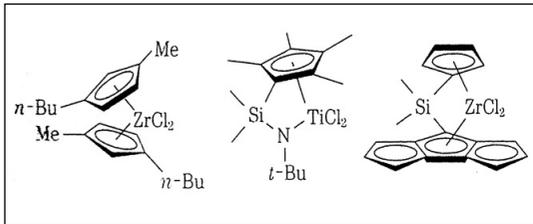
메탈로센 촉매의 출현에 의해 배위자의 변환에 의한 착체 설계가 가능하게 되고, 올레핀중합의 촉매 활성 및 생성 폴리머의 테크티시티의 제어기술이 비약적으로 진보했다. 현재 메탈로센



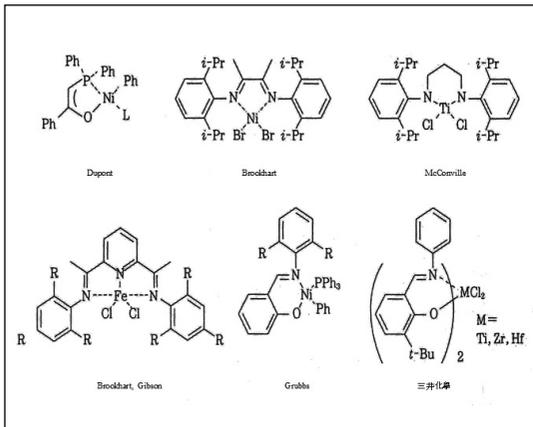
특 집

촉매를 이용한 직쇄상 폴리에틸렌, 아이소택틱 폴리프로필렌, 신디오택틱 폴리프로필렌의 제조가 공업화되기에 이르렀다.

(그림 4) 메탈로센 촉매의 예



(그림 5) 포스트 메탈로센 촉매의 예



최근에는 메탈로센 촉매보다 더 높은 활성을 나타내는 차세대 고성능 싱글사이트 촉매로 포스트 메탈로센 촉매의 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다. (그림 5)에 대표적인 포스트 메탈로센 촉매의 예를 나타냈다. 미쓰이화학에 의해 개발된 페녹시아민 촉매는 특히 활성이 높아 그 촉매 회전효율은 42,900회/s · atm에 이르렀다.

폴리올레핀은 C, H로만 되어 있어 극성이 낮

고, 그 접착은 용이하지 않다. 폴리올레핀에 극성을 부여하여 접착성을 향상시키기 위한 방법으로 코로나 방전, 프레임 처리, 자외선 조사 등에 의해 표면을 개질하는 방법 외에 극성기를 갖는 모노머의 공중합이 시도되고 있다.

에틸렌-비닐알코올 공중합체는 에틸렌과 초산 비닐의 래디컬 공중합체를 가수분해하는 방법으로 생산되고 있다.

최근에는 에틸렌 · 프로필렌과 핵세놀의 Al(i-Bu)₃-MAO를 이용한 공중합, 에틸렌과 아릴아민, 아릴알코올의 공중합에 의한 수산기 함유 폴리올레핀의 1단계 합성이나 연쇄이동제로 붕소를 이용하여 말단에 붕소를 갖는 폴리올레핀을 합성하고, 말단의 가수분해에 의해 수산기를 도입하는 방법 등이 보고되고 있다.

또 α-올레핀의 1종인 이소부틸렌이 무수 말레인산과 공중합하는 것을 이용하는 α-올레핀계 접착제가 개발되고 있다.

4. 오늄염(Q⁺ X⁻) 촉매에 의한 에폭사이드의 부가반응

에폭시수지는 화학적, 물리적, 전기적 물성이 뛰어나 접착제 외에도 도료, 전기절연재료, 토목 · 건축, 콤포지트에 널리 사용되고 있는 중요한 재료이다.

에폭시수지는 주재(에폭시프레폴리머)와 아민계 또는 산(酸)무수물계 경화제를 사용 직전에 혼합하여 부가반응에 의하여 경화하는 2액형이 일반적이다. 2액형 수지는 저장안정성이 높지만, 혼련 조작 시 공기의 혼입이나 불균일한 혼합에 기인하는 접착력의 저하, 잔류용

력에 의한 휨, 변형, 크랙의 발생 등이 문제가 된다.

한편 에폭시프레폴리머를 미리 경화제와 혼합한 1액형의 에폭시수지는 2액형에 비해 저장안정성은 떨어지지만 조작성이 좋다. 1액형 수지의 저장안정성을 높이기 위해 보존 시에는 활성을 나타내지 않지만 사용 시에만 활성을 나타내는 경화제가 속속 개발되고 있다.

에폭사이드에 부가하는 화합물로서는 아민, 산무수물 외에 산(酸)클로라이드를 들 수 있다. 제4 오늄염(Q⁺ X⁻)을 촉매로 사용함으로써 에폭사이드는 산클로라이드 외에도 염화알킬, 아릴에스테르 등이 위치 선택적으로 효율 좋게 부

활용할 수 있다.

또 Q⁺ X⁻ 촉매는 에폭사이드와 마찬가지로 4 환상에테르인 옥세탄에 대한 부가반응에도 적용 가능하다. 옥세탄을 주성분으로 하는 수지는 에폭사이드계에 비하여 경화수축율이 적고, 보존안정성이 뛰어나고, 피부자극성이 낮다는 면에서 에폭사이드의 대체재료로서 앞으로의 발전이 기대된다.

5. 연쇄중축합반응

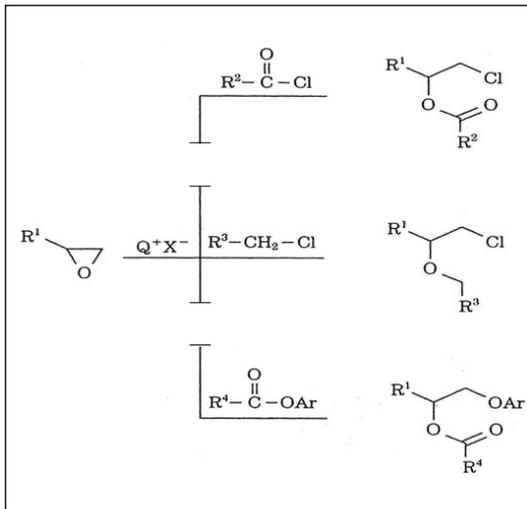
섬유재료, 성형재료로서 널리 쓰이는 폴리아미드, 폴리에스테르는 접착제로서도 제품 개발이 되고 있다. 일반적으로 폴리아미드는 디카본산과 디아민과의 중축합, 폴리에스테르는 디카본산과 디올의 중축합에 의해 제조된다.

방향족 폴리아미드를 생성하는 연쇄 중축합의 경우, 모노머는 염기에 의해 탈(脫)프로톤화 되고, 아미닐 아니온을 생성한다. 아미닐 아니온은 페닐에스테르와 반응하여 다시 아미드결합이 생성된다. 이 과정을 반복함으로써 모노머가 성장 단말에 순차 반응하여 연속 중합이 진행된다.

이같이 치환기 효과를 잘 이용함으로써 연쇄 중축합이 이루어지고 있는데, 분자량이나 분자량 분포가 제어된 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리설폰이 합성되고 있다.

최근에는 이밖에도 촉매 이동형 중축합에 의한 분자량이 제어되는 폴리알킬티오펜의 합성, 상분리형 중축합에 의한 폴리에스테르의 합성이 보고되고 있다. 앞으로 연쇄 중합의 방법을 활용한 보다 고성능의 접착제 개발이 기대된다. [K]

(그림 6) 에폭사이드와 각종 시약의 반응



가반응 한다((그림 6)).

이들 시약을 2관능화 하고, 2관능·다관능의 에폭사이드와 부가시키면, 경화성이 뛰어난 접착제로서 활용가능하다. 이 계(系)는 에폭사이드를 활용하는 신규 폴리머의 합성방법으로서도