

1.3 고분자의 개념

1.3.1 고분자 (Polymer) 란

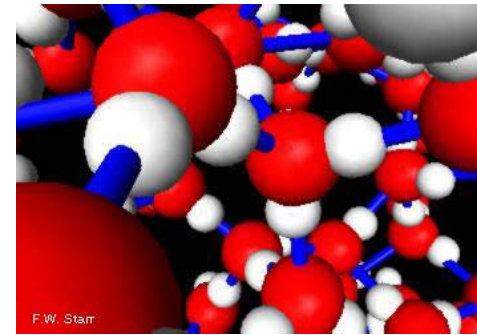
Polymer = Poly (多) + mer (개체)

Macromolecules = Macro (巨) + molecule(분자)

고분자(polymer)란 같은 종류의 분자개체가 반복적으로 많은 수가 연결되어 이루어진 크기가 큰 분자를 일컫는다. 또한 이러한 기본 반복단위를 가지고 연결된 분자란 의미로 중합체라 부르기도 한다. 따라서 고분자는 단순히 많은 수의 원자가 결합되어 큰 분자를 이루었다는 보다 포괄적 의미를 지니는 거대분자(macromolecule)와는 비교되는 의미를 가진다.

1.3.2 단량체 (Monomer) 와 중합 (Polymerization)

단량체(monomer)란 고분자(polymer)를 구성하는 이러한 기본 분자개체, 즉 고분자를 만드는 재료를 일컬으며, 이들을 서로 연결시켜 고분자로 만드는 반응을 중합(polymerization)이라 한다.



Monomer = Mono (하나) + mer (개체)

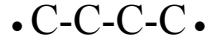
두개의 단량체가 연결된 분자를 다이머(Dimer), 3개의 단량체가 연결된 분자를 트라이머(Trimer),, 와 같은 식으로 호칭하며, 수개~수십개의 단량체가 연결된 분자를 올리고머(Oligomer)라 부른다.

Dimer = Di (둘) + mer, Trimer = Tri (셋) + mer

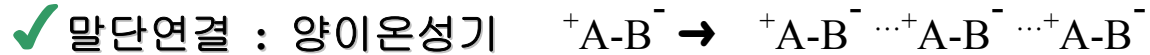
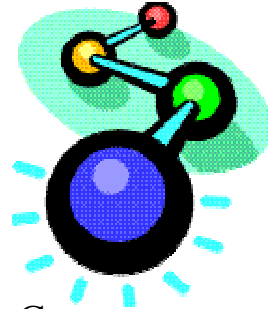
Oligomer = Oligo (여럿) + mer

고분자(polymer)의 단량체 개수는 그 종류마다 상이하어 보편적인 정의는 없지만, 개략적으로 수백~수만개의 단량체가 중합되어 이루어진다. 비교적 적은 개수의 단량체가 중합된 고분자를 “저분자량”이라 하고, 많은 개수의 단량체로 중합된 고분자를 “고분자량”이라 한다.

단량체는 중합되기 위해서 반드시 2개 이상의 관능기(function group)를 가져야 하며, 단 2개의 관능기만 가지면 한 줄로 연결된 선상고분자를 이루게 되고, 3개 이상의 관능기를 가지면 분지형 또는 가교형 고분자를 이루게 된다.



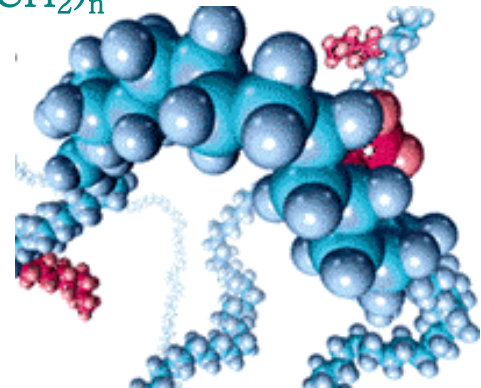
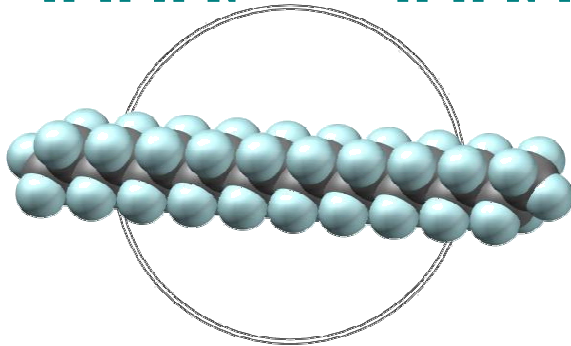
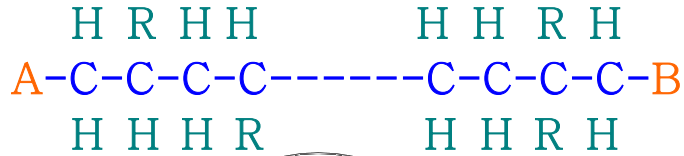
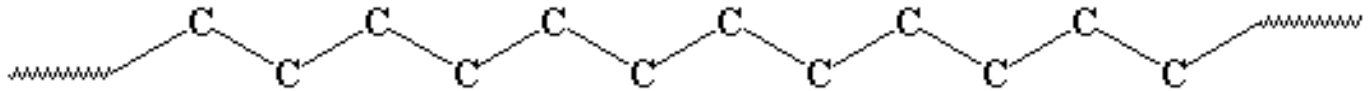
단량체의 관능기가 연결되는 기구는 2 가지로 대별된다.



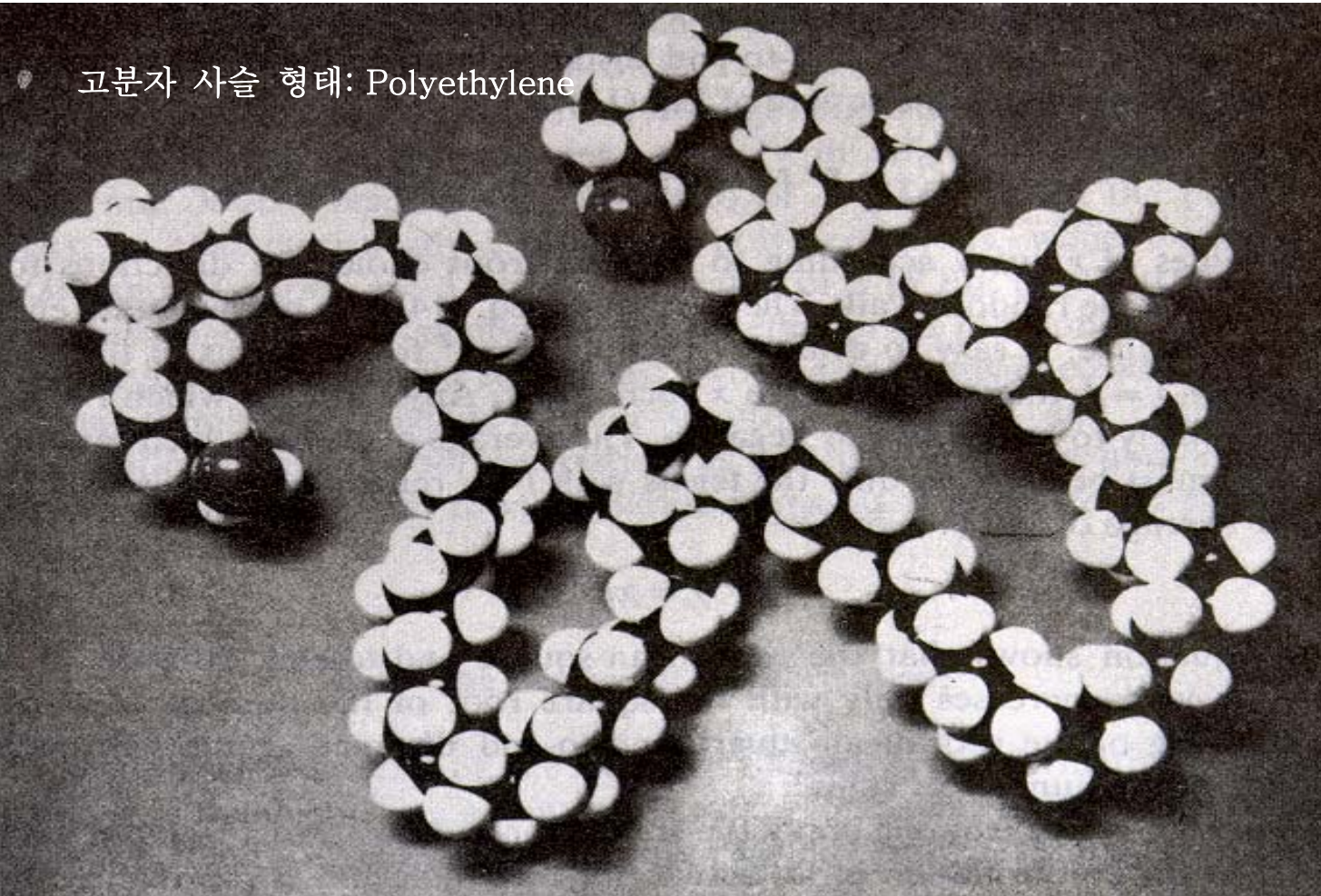
1. 연쇄연결 기구: 이중결합에 있어서 π 결합의 취약성을 이용하여 라디칼을 형성하게 하여, 이를 연결고리로 하여 중합시키는 방법
2. 말단연결 기구: 양(+)이온기와 음(-)이온기, 둘 다 가지는 양이온성 단량체 (amphoteric monomer)에서 이들 이온기를 연결고리로 하여 중합시키는 방법

1.3.3 고분자의 형태

고분자의 골격을 이루는 줄기 분자쇄를 **주쇄 (main chain)**라 하고 주쇄에 가지로 달려 있는 분자단을 **측쇄 (side chain)**라 한다. 주쇄의 양 말단에 있는 원자단을 **말단기 (end groups)**이라 한다.



고분자 사슬 형태: Polyethylene



1.3.4 고분자의 명명법과 대표적 고분자

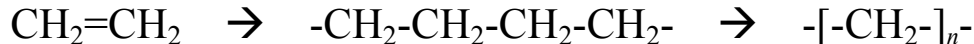
일상생활에서 사용되는 수많은 소재 중에는 예로부터 천연고분자를 사용하는 재료가 적지 않았으며, 현대에 와서는 합성고분자가 출현함으로써 그 종류와 수량이 기하급수적으로 늘어났다. 고분자의 명칭은 지금까지 관습적으로 여러 기준에 의해 명명되어 왔고, 상품명에 일반명화까지 더해져서, 한 종류의 고분자라 할지라도 여러 개의 명칭이 있을 수 있다. 그 중 가장 대표적인 명명법은 기본 반복단위명(단량체명)앞에 고분자임을 나타내는 “Poly”라는 접두어를 붙이는 것이다. 단량체가 여러 단어로 되어 있으면, ()를 사용하여 묶는다.

예로 에틸렌(ethylene)을 단량체로 하는 고분자는 폴리에틸렌(polyethylene)으로, 스티렌(styrene)을 단량체로 하는 고분자는 폴리스티렌(polystyrene)으로, 비닐클로라이드(vinyl chloride)를 단량체로 하는 고분자는 폴리비닐클로라이드(poly(vinyl chloride))로 표기한다.

또한 분류명으로 단량체를 연결하여 주쇄를 이루는 결합명에 “poly”를 붙여, 같은 결합기(bonding group)를 가진 고분자의 분류명으로 사용한다. 예로 에스테르*(ester)기로 연결된 고분자를 폴리에스테르(polyester)로, 펩티드**(peptide)로 연결된 고분자를 폴리펩티드(polypeptide)로 분류한다.

대표적 합성고분자로는 폴리에틸렌 (Polyethylene)을 들 수 있다.

- 폴리에틸렌 (polyethylene)

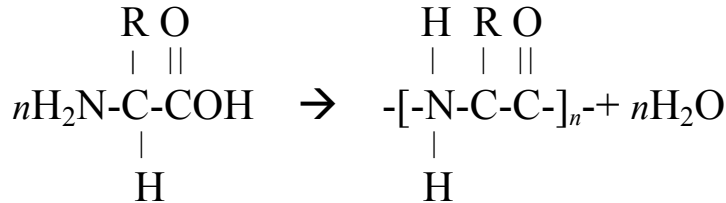


반복단위인 단량체 화학식을 $-[]-$ 사이에 넣어 표기하며, 임의의 반복회수로 n 을 $[]$ 의 아래첨자로 붙인다.

폴리에틸렌은 그 화학 구조가 탄소 주쇄에 수소 측쇄만으로 된 가장 단순한 구조를 가진 고분자로 물성의 제어가 가장 분명한 중합체로 현재 가장 많이 생산되어 사용되고 있다. 이러한 연유로 합성고분자의 대표적 예로 가장 먼저 이용되고 있다.

천연고분자의 대표로는 인체를 비롯한 생체를 구성하는 단백질분자를 우선 들 수 있을 것이다. 단백질(protein)의 화학분류명은 폴리펩티드(polypeptide)이다.

- 폴리펩티드 (polypeptide)



* Ester의 음역표기는 독일식 발음으로 “에스테르”로 표준화되어 있지만, 근래들어 미영식 발음으로 “에스터”라 표기하는 경우가 늘어가고 있다.

** Peptide는 천연고분자에 있어서 주쇄를 구성하는 amide group (-CONH-)을 일컫는 명칭.

1.4 고분자의 역사와 용도

1.4.1 역사

고분자를 이용한 역사는 식물과 동물을 구성하는 DNA, 단백질, 셀룰로오즈 등을 비롯한 생체가 대부분 천연고분자 물질이므로 고분자를 자연 그대로 사용한 역사는 인류 문명의 발달사와 함께 한다고 볼 수 있다. 그러나 천연 고분자를 화학적으로 개질하여 분자구조를 변형시킨 것은 그리 오래되지 않는 1832년에 목질 셀룰로오즈를 질산에 녹여 만든 cellulose nitrate를 고분자 이용의 초기로 볼 수 있다. 뒤이어 1839년 천연고무를 황으로 가열 처리하여 만든 황화고무를 들 수 있으며, 오늘날에도 강화고무로 이용되고 있다. 1970년에 장뇌(camphor)를 가소제로 하여 셀룰로오즈를 용해시켜 셀룰로이드(celluloid)라는 필름을 제조하였다.

최초 섬유화에 성공한 개질고분자는 셀룰로오즈를 황화탄소로 변성시켜 용해시키고, 이를 강알카리용액에서 섬유상으로 응고시켜 만든 1884년의 Viscose Rayon의 발명이다. 이는 이후 cellophane이라 부르는 필름상으로도 사용되고 있다.

- 1832, cellulose nitrate
- 1839, Vulcanized rubber (황화고무)
- 1870, Celloloid: 장뇌에 의한 cellulose용해
- 1884, Rayon (viscose process; cellophane)

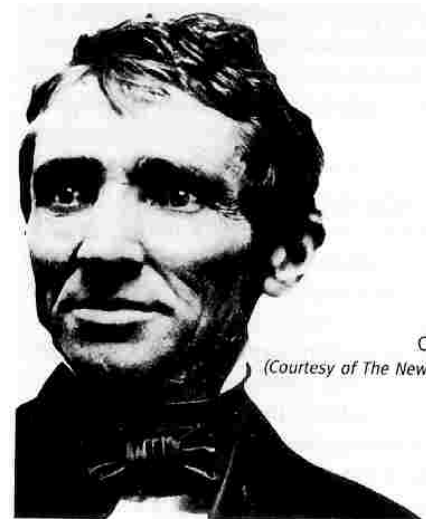
최초의 합성고분자(synthetic polymer)는 1905년 phenol-formaldehyde 수지의 합성으로 이전까지 나무, 상아 등 탄성재료로 사용되던 용도의 대체 물질로 사용되었다. 최초의 합성고분자로 1916년 2,3-dimethylbutadiene을 이용하여 methyl rubber가 제조되었다.

1920년까지 고분자는 단지 단분자가 2차 결합으로 묶어진 분자단으로 여겼으며, 1차 결합으로 연결된 하나의 큰 분자라는 개념이 인정되지 않았다. 고분자가 거대분자라는 인식은 1930년대에 들어와서 부터이며, 그 이후로 고분자과학에 있어서 눈부신 발전이 이루어 졌다.

실용적 섬유화에 성공한 최초의 합성고분자는 전후 Dupont사에 근무하던 연구원 Wallace Carothers에 의해 1934년 nylon이 발명되고 부터이다. 이후 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리비닐클로라이드 등 수많은 고분자가 발명되고 산업적으로 생산되었고, 이 시기를 기점으로 고분자의 이론적 기초와 실험적 업적이 확립되었다.

- 1905, phenol-formaldehyde Resin
- 1934, Nylon, Polyester

현재의 고분자과학은 지금도 새로운 고분자가 개발되고 있고, 그 용도가 개척되고 있으며, 그 범위와 용도가 지속적으로 확장되고 있는 성장기에 있는 학문 및 산업분야로 도전해 볼 만한 가치가 있는 분야이다.



Ch.
(Courtesy of The New York)

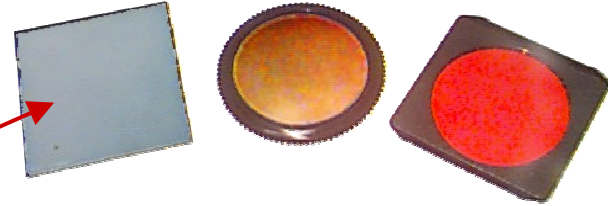
1.4.2 용도

일상생활에서 흔히 생활용품으로 사용되고 있는 고분자 재료를 소개한다.

PET



Polycarbonate



Filter

Case:
Polystyrene



Poly(vinyl chloride)





일반: Polypropylene,
microwave용:
Poly(ether sulfones)

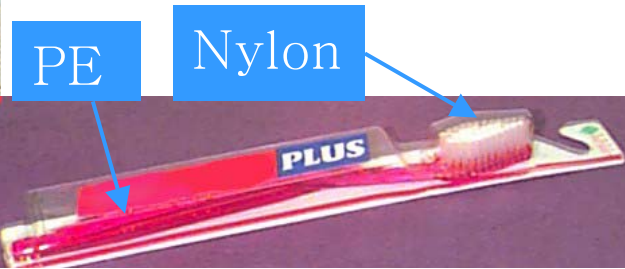
Polyethyleneterephthalate
(PET)



Thickener: hydroxyethyl cellulose
Conditioner: silicones

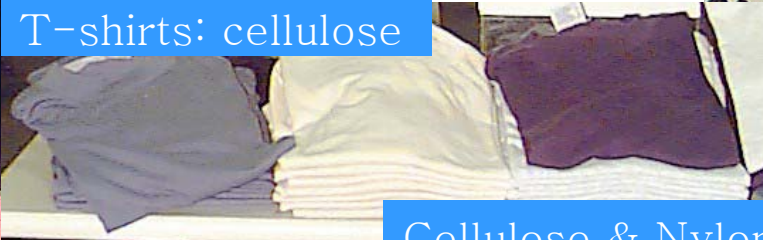


Hair spray: Polyvinylpyrrolidone

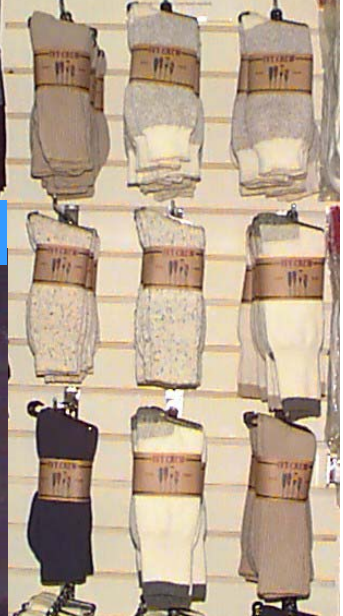




T-shirts: cellulose



Cellulose & Nylon

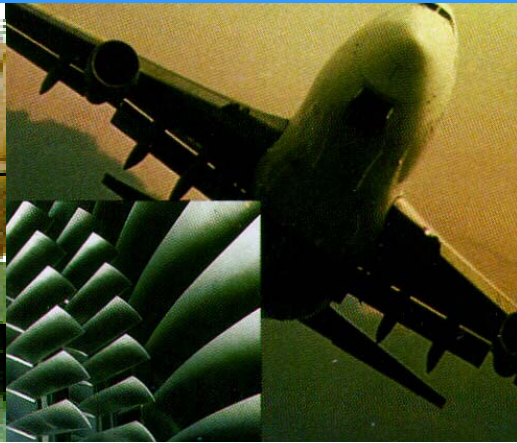
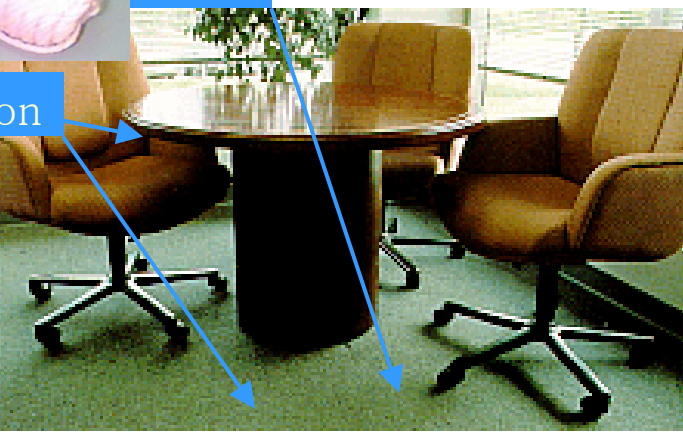


PET

Composites: Graphite Fiber



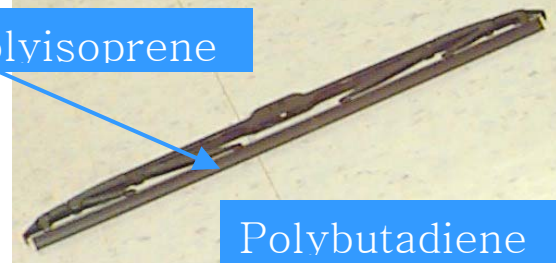
Nylon



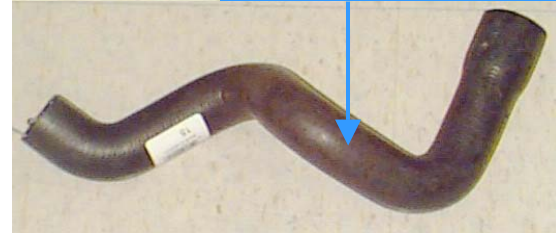


Polycarbonate

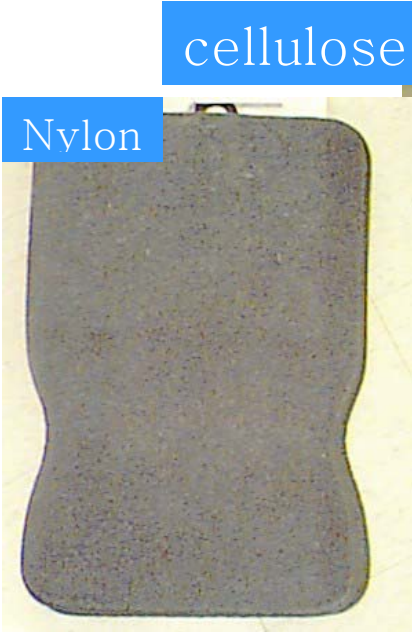
자동차 내외장재: ABS resin



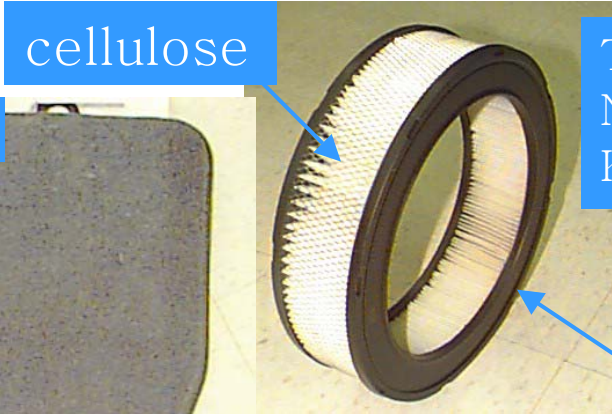
Polyisoprene



Polybutadiene

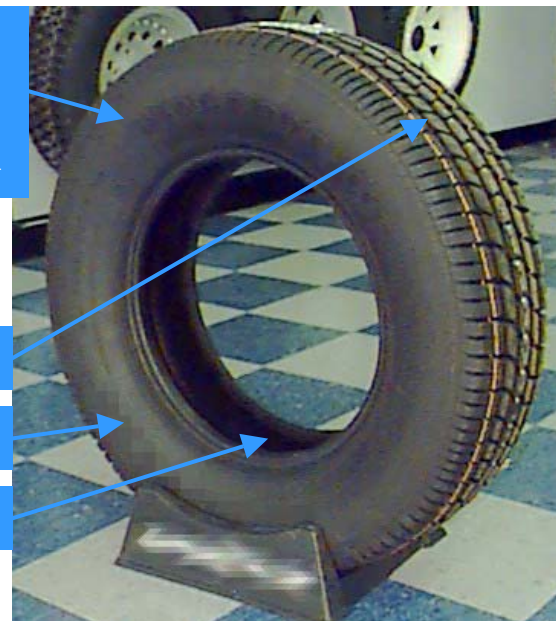


Nylon



cellulose

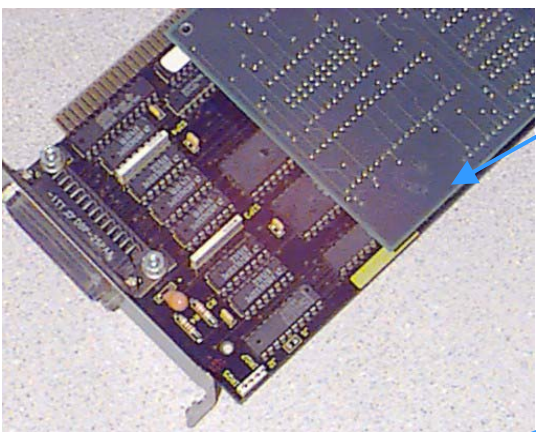
Tire cord:
Nylon, PET,
Kevlar, Metal



outer: SBS

side: Polyisoprene

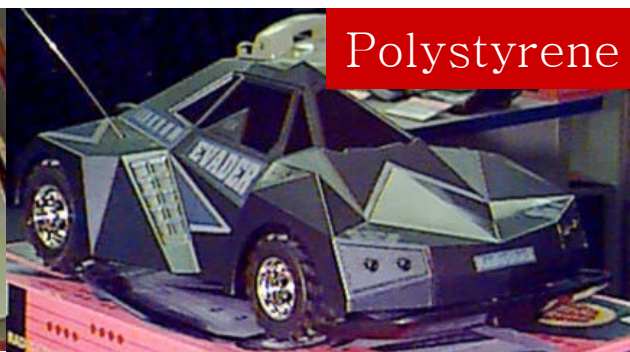
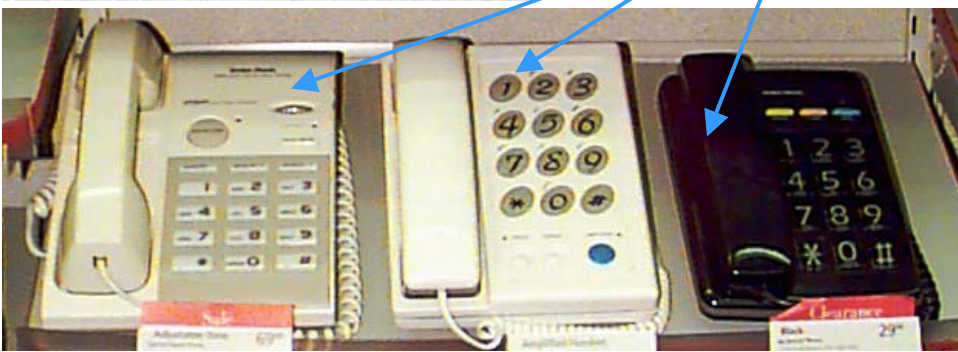
inner: Polyisobutylene



Epoxy resin

Polypropylene

HIPS



Polystyrene

PET



Melamine-formaldehyde resin





Chloroprene



Polydicyclopentadien



Polyurethane
& Kevlar



PE

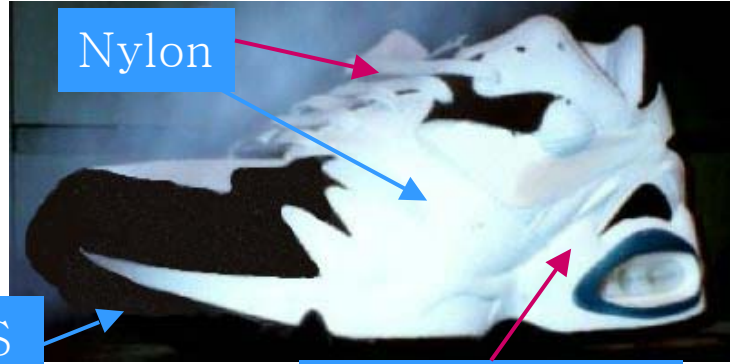
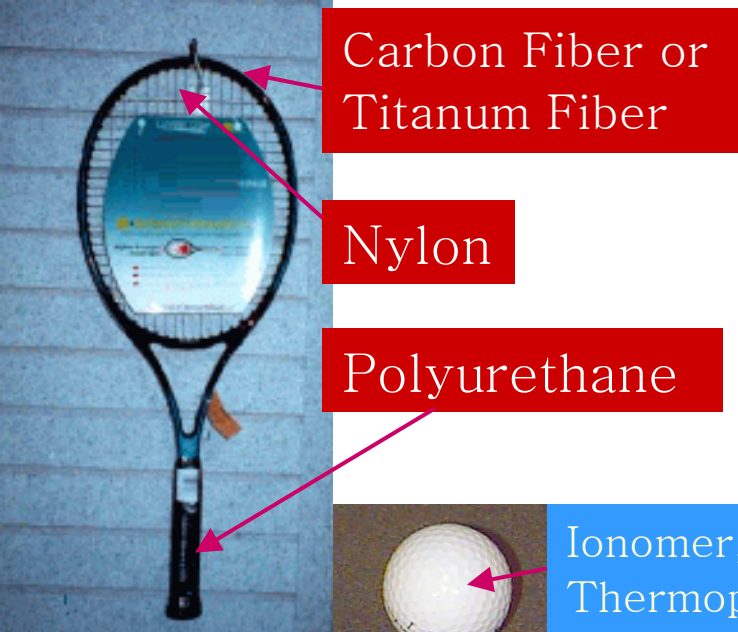


Polyisoprene

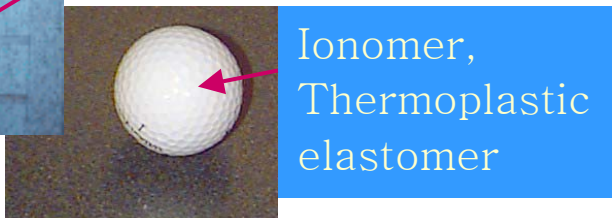


PVC

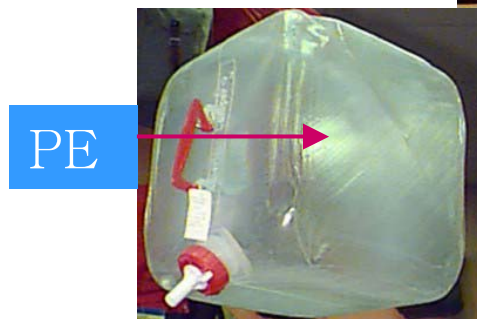




Polyurethane



Gore-Tex:
PTFE and Polyurethane





Dacron (PET)



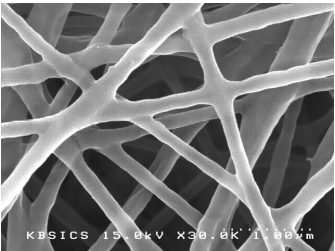
Goretex (e-PTFE)



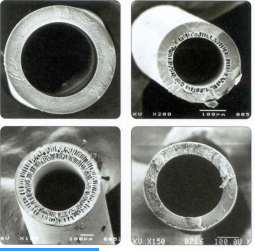
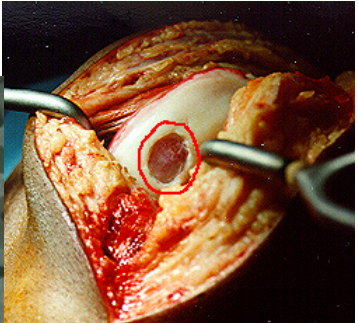
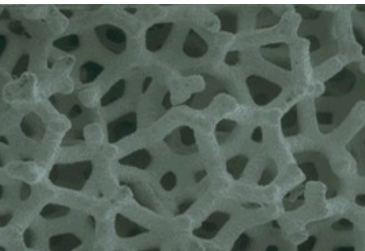
PMMA+Ti alloy



Open PE+PU Closed



KBSICS 15.0kV x30.0k 1.00um



PLA

Ti

Medical Biomaterials

PAN



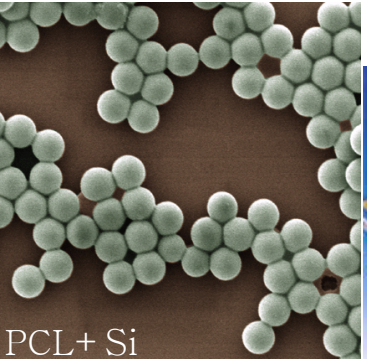
PVA



PHEMA



PU



PCL+ Si



Cellulose

2. 고분자의 분류와 특성

2.1 분류

2.1.1 산출에 따른 분류

고분자가 어떻게 생성되는가에 따른 분류로 자연적으로 만들어지는 천연고분자와 인위적으로 중합하여 만들어지는 합성고분자로 분류될 수 있다.

자연히 생성되는 천연고분자중 유기천연 고분자로는 Cellulose, Protein, Rubber, 녹말, Silk 등이 있으며, 무기천연고분자로는 석면, 흑연, 다이아몬드, Asphalt, 호박 등이 있다.

인위적으로 만들어지는 합성고분자중 유기 합성고분자로는 나일론, 아크릴, 합성고무, 실리콘수지 등이 있으며, 무기합성고분자는 Polysilicate, Polysulfurnitride, graphite 등을 들 수 있다.



2.1.2 형상에 따른 분류

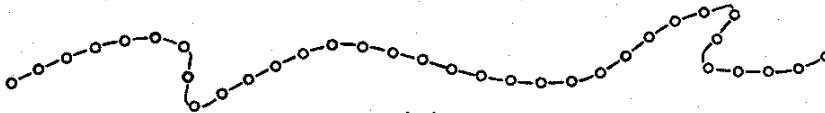
고분자는 그 형상에 따라 선상(선형) 고분자, 분지 고분자, 그리고 망상 고분자로 대별되며, 선상고분자는 그 구조가 가장 규칙적이고 단순하여 물성제어가 용이하므로 고분자 재료로 가장 고품질의 제품을 제조할 수 있으며, 따라서 섬유고분자로서 사용도 가능하다.

한편, 분지 고분자는 일반적으로 분지가 불규칙하고 구조가 복잡하여 물성제어가 어렵고 품질이 낮아 정밀한 제품을 제조하는데는 한계가 있으나, 경우에 따라서 선형고분자의 기능을 보완하기 위하여 의도적으로 분지화 하는 경우도 있다.

망상 고분자는 일종의 가교고분자로서 덩어리(bulk)상으로 중합되어 고분자 주쇄간에 가교가 형성된 후에는 강도와 탄성을 강화하는데 유리하나, 제조시 물성제어와 한번 형성된 재료의 성형가공이 어렵다.

(a) 선상고분자 (Linear polymers)

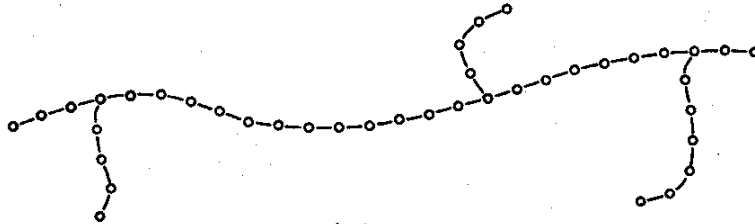
2 개의 관능기만을 가진 단량체에 의해 중합된 것으로 한 줄로 연결되어 선형 일차원 고분자이다.



(a) Linear

(b) 분지고분자 (Branched polymers)

3 개 이상의 관능기를 가지는 단량체가 포함되어 중합된 것으로 가지형의 측쇄가 달린 2 차원 고분자이다.

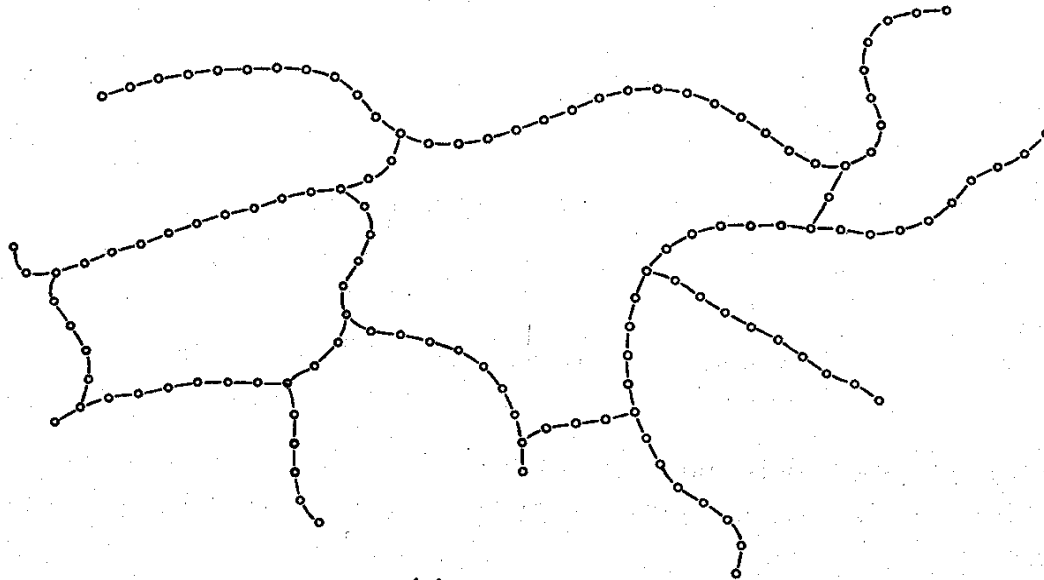


(b) Branched

분지고분자는 물성의 보완을 위하여 의도적으로 중합하는 경우도 있으나, 대개는 중합과정의 부반응으로 인하여 생성되어진다. 그러므로 그 용도에 따라 대개 저가 저품질의 재료용으로 적합하게 사용된다.

(c) 망상고분자 (Network polymers)

3 개 이상의 관능기를 가지는 단량체가 포함되어 중합된 것으로 주쇄간에 가교가 일어나 모든 고분자가 일차결합으로 연결된 그물 모양의 3 차원 고분자이다.



(c) Crosslinked

• 사다리형 고분자 (Ladder polymers)

일종의 가교 고분자로서 단지 가교가 이웃하는 두 주쇄 사이에 일차결합인 가교가 형성된 고분자이다. 이러한 고분자는 이중으로 연결된 구조로 인하여 그 유연성이 매우 떨어지게 되고, 따라서 고강도, 고탄성 및 내열성을 나타내는 재료로 유용하나, 반면에 그와 같은 물성으로 인하여 성형가공이 어렵게 된다.



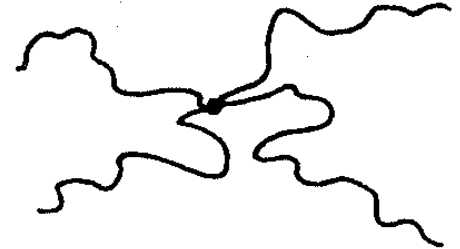
실용적으로 적절한 가공성을 부여하기 위하여 부분적으로 이중 구조를 해체한 오른편 그림과 같은 구조도 역시 사다리형 고분자의 분류에 속한다.



실제 이런 종류의 고분자는 유연성은 매우 낮으나, 고강도, 고탄성 및 고내열성이 우수하므로 경량 고강도 복합재료의 강화섬유용 고분자로 많이 이용되고 있다.

- 별형 고분자 (Starburst polymers)

한 점을 기준으로 여러 개의 분지로 뻗어나가는 모양을 가진 고분자로 분지점이 여러 군데서 나타나는 경우를 포함하여 다양한 형태가 있으며, 결국 최종적으로 성장한 거시적 모양은 구형 (sphere)이 된다.



- 고리형 고분자 (Cyclo polymers)

목걸이의 금속고리 사슬에서처럼 강도(tenacity)와 유연성이라는 서로 상반되는 물성을 동시에 가지게 하기 위해 고안된 미래형 고분자 구조이다.



2.1.3 열성에 따른 분류

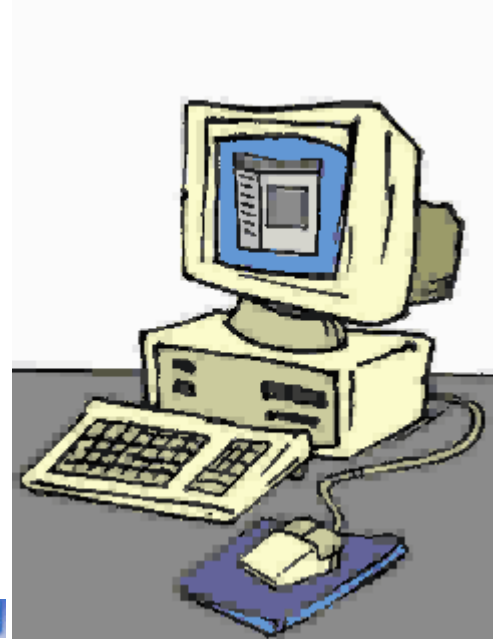
열에 대한 고분자의 물성, 즉 열에 의해 고분자쇄가 유동하여 액화되느냐, 그렇지 않느냐에 따라 열가소성(thermoplastic)과 열경화성(thermosetting)으로 분류한다.

- 열가소성 (Thermoplastic)

열에 의해 분자쇄가 유동하기 시작하여 고분자재료의 연성이 증가 되고, 최종적으로 용융될 수 있는 고분자의 물성을 말한다. 이 분류에 속하는 고분자는 폴리에틸렌(PE), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리스틸렌(PS) 등으로 유연한 분자쇄를 가진 고분자가 여기에 속하며, 용융후 성형가공이 가능하다.

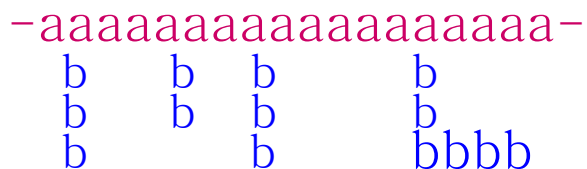
- 열경화성 (Thermosetting)

열을 가하면 도리어 硬化되는 고분자로 주로 경직된 분자쇄 또는 사다리형과 같은 이중구조를 가지거나 가교된 고분자에서 일어나는 열적 물성이다. 폴리에틸메타크릴레이트, 페놀수지, 멜라민수지, 액정 고분자, 셀룰로오즈 등이 여기에 속한다.



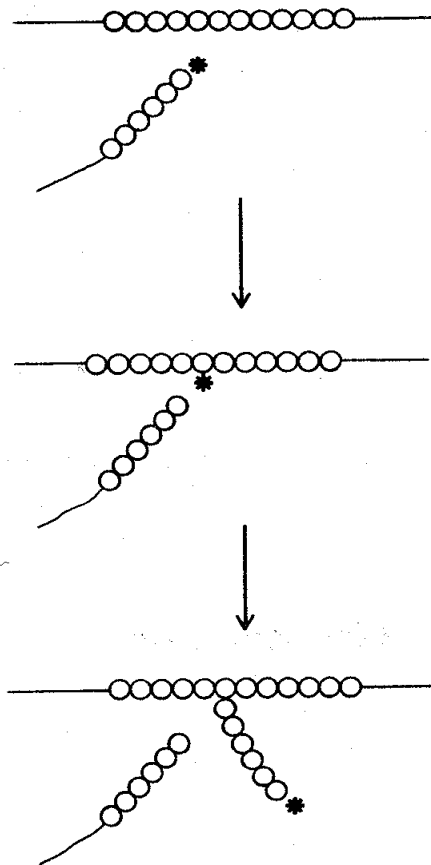
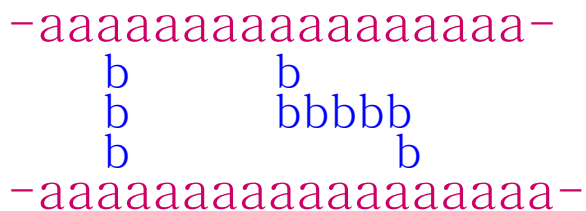
- 가지 공중합체 (Graft copolymer)

고분자 주쇄(a)에 측쇄로 다른 단량체(b)가 연결된 구조,



- 가교 공중합체 (Crosslinked copolymer)

고분자 주쇄(a)간에 다른 단량체(b)로 가교한 구조,



단일중합체는 비교적 그 구조가 일정함으로써 제어하기 쉬운 단순한 물성을 가지는 반면, 공중합체는 공중합 형태에 따라 그 구조가 다양하고 복잡하여 구조 및 물성의 제어가 어려우나, 특성적인 물성을 갖기 때문에 보다 복합적인 물성을 발현시키는데 장점이 있어 단일중합체의 결점을 보완하고 개선하기 위하여 사용된다.

공중합체의 표기는 고분자 명명 표기와 같이 접두어 “poly” 다음에 괄호()를 하고, 그 안에 구성된 각각의 단량체명(a와b)을 나란히 표기하고 그 사이에 공중합체라는 뜻으로 -co-를 삽입하여 표기한다.

즉, **poly(a-co-b)**로 표기한다.

예, poly(styrene-co-acrylonitrile)

만약 블록공중합체이라면 -block-으로, 가지공중합체이라면 -graft-로 각각 사용한다.

예, poly(styrene-block-butadiene)

