

2.2 합성 고분자

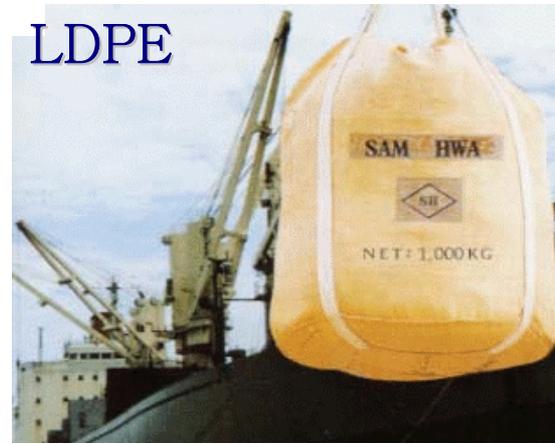
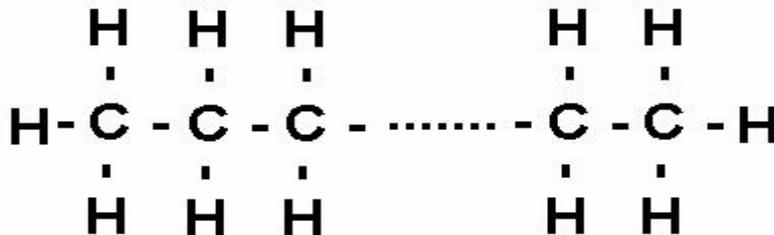
2.2.1 올레핀(Olefin)계 고분자

알켄계 탄화수소로 중합된 탄화수소 고분자로 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리아세틸렌(Polyacethlene), 폴리이소부틸렌(Polyisobutylene) 등이 여기에 속한다.

- Polyethylene : PE -CH₂-CH₂-

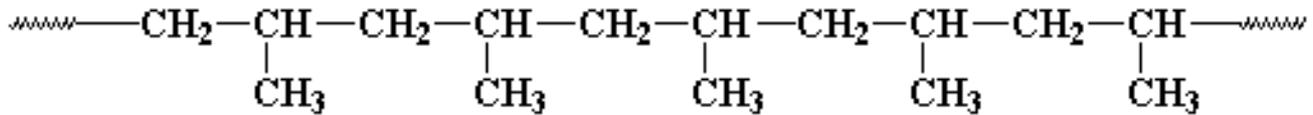
1935년에 에틸렌 용기내에 자연히 중합되어 있는 것을 우연히 발견한 이래로 오늘날 가정용품, 식품 포장, 산업자재 등 많은 분야에서 사용되고 있다. 폴리에틸렌은 에틸렌 (CH₂=CH₂)을 단량체로 중합하여 만들며, 원료 에틸렌은 유기화학품중에서 가장 많이 생산되는 화학품이다.

사용 용도에 따라 저결정성인 저가 벌크(bulk)제품 제조용 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE: Low Density Polyethylene)과 고결정성인 섬유 또는 필름 제조용 고밀도 폴리에틸렌(HDPE: High Density Polyethylene)이 있으며, 의료용으로 배액관, 카테터 등을 사용되며, 고강도-고탄성의 특수용도로 사용되는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMPE: Ultra High Molecular Polyethylene)은 인공고관절, 보철이음매 등에 이용된다.

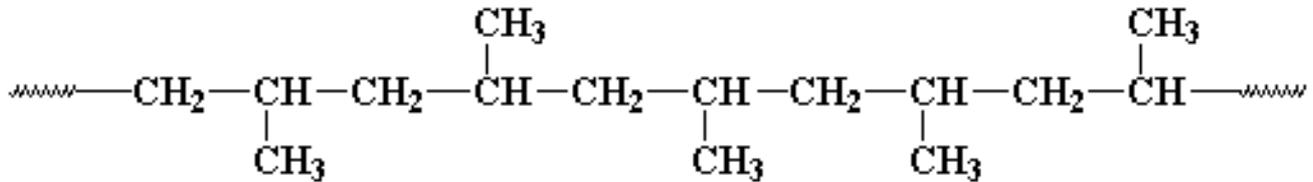


LDPE

단량체의 연결 위치에 의해 결정되는 메틸기의 입체규칙성에 따라 폴리프로필렌의 물성이 달라지며, 규칙적인 것을 아이소택틱 폴리프로필렌, 불규칙한 것을 어택틱 폴리프로필렌으로 구분된다.



isotactic polypropylene

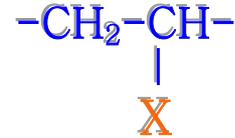


atactic polypropylene

고분자의 입체규칙성에 대해서는 5.1 고분자의 구조에서 자세히 다룰 것이다.

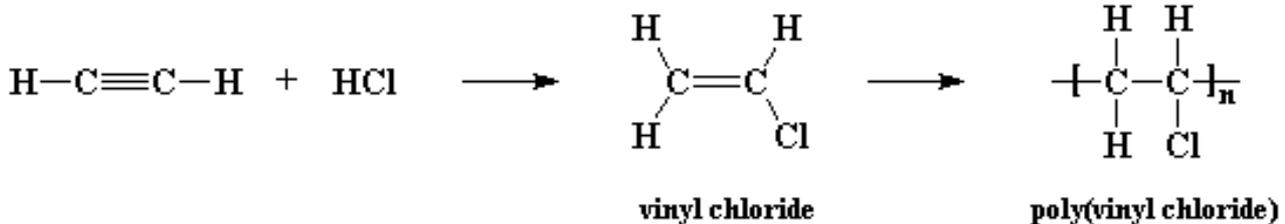
2.2.2 비닐(Vinyl)계 고분자

비닐계 고분자는 오른쪽 화학식과 같이 주쇄로 탄화수소 사슬(-CH₂CH-)에 측쇄로 다른 원자나 원자단(X)이 달려있는 화합물로서 폴리비닐클로라이드(Poly(vinyl chloride)), 폴리비닐플루오라이드(Poly(vinyl fluoride)), 폴리비닐아세테이트(Poly(vinyl acetate)), 폴리비닐알코올(Poly(vinyl alcohol)), 폴리아크릴릭에시드(Poly(acrylic acid)), 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile), 폴리스틸렌(Polystyrene), 폴리아크릴레이트(Polyacrylates) 등이 있다.



- Polyvinylchloride : PVC -Cl

폴리비닐클로라이드는 비닐클로라이드(CH₂=CHCl)를 단량체로 중합하며, 일반적으로 “비닐”이라 통칭하는 화합물로 방수성 및 방염성이 우수하여 파이프, 우비, 농업용 비닐, 포장용 필름 등으로 사용하며, 의료용으로는 튜빙, 혈액저장방지 등으로 이용된다.

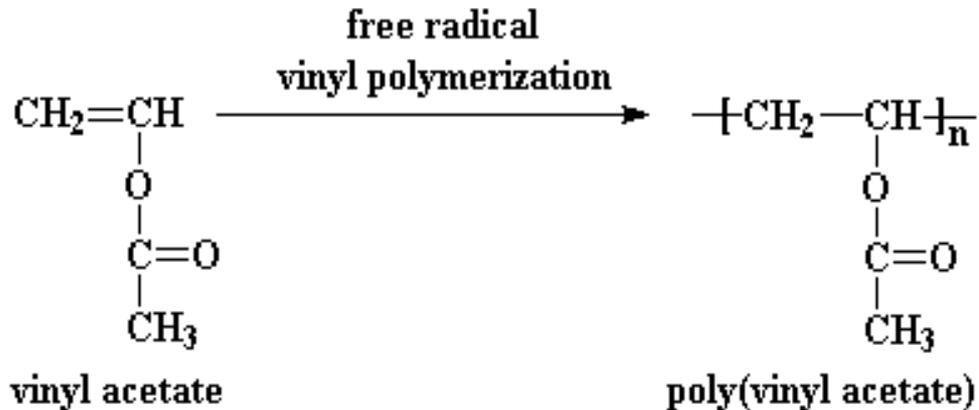


- Polyvinylfluoride : PVF -F

폴리비닐플루오라이드는 위의 PVC에서와 같이 비닐기에 염소대신 같은 할로젠족인 불소가 연결된 고분자이다.

- Polyvinylacetate : PVAc -OCOCH₃

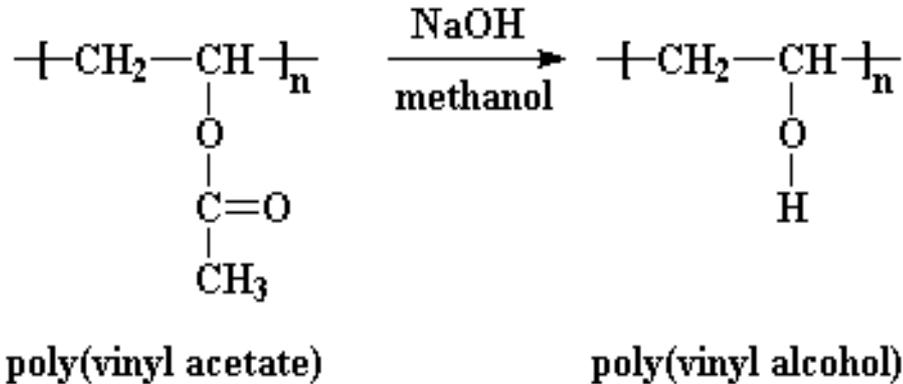
폴리비닐아세테이트는 비닐아세테이트(CH₂=CHOCOCH₃)를 단량체로 제조되며, 접착제, 수지, 및 섬유용 공중합체 또는 폴리비닐알코올의 원료 등으로 사용된다.



- Poly(vinyl alcohol) : PVA

-OH

폴리비닐알코올은 폴리비닐아세테이트를 원료로 아세테이트기(-OCOCH₃)를 알칼리에 의해 수산기(Hydroxy; -OH)로 변환시킴으로써 제조하며, 액체 상태에서는 수용성이나, 고체로 결정화되면 불용성이 된다. 용도로는 도료 증량제, 섬유, 투과막, 편광필름 등으로 사용된다.

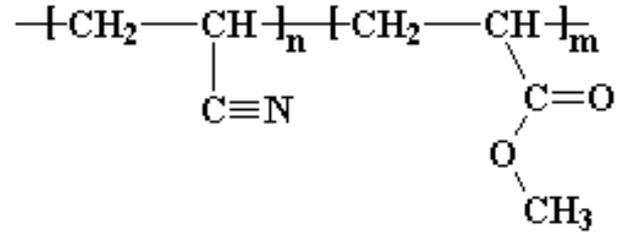
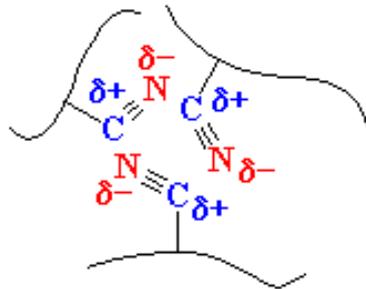


통상의 아크릴 섬유고분자는 아크릴로니트릴이 92%, 메타크릴레이트(Metacrylate)가 8% 정도 포함된 Poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate)이지만, 용도와 기능에 따라서 공중합 단량체(Comonomer)의 종류와 양을 달리하고 있다.

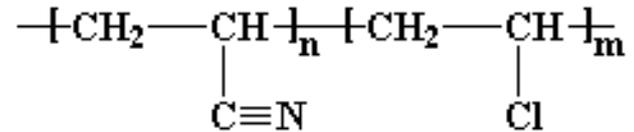
아크릴 섬유고분자는 현재 우리나라에서 한일합섬 및 태광산업에서 전 세계 생산량의 90%이상을 생산하여 공급하고 있다.

아크릴 섬유고분자의 공중합단량체로 비닐클로라이드(Vinyl chloride)를 40% 이상 사용하는 공중합체를 **모다크릴 섬유 (Modacrylic Fiber)**라 하며, 난연성 섬유로 사용하기 위하여 제조한다.

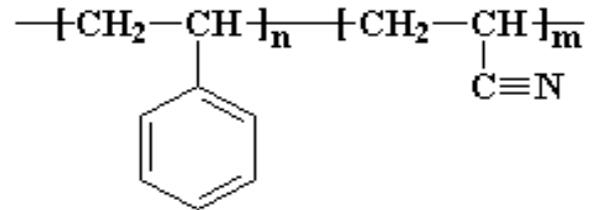
그밖에 아크릴로니트릴의 **공중합체**로 스티렌(styrene) 단량체와 공중합한 Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN)이 있으며, 이는 아크릴로니트릴의 결정성과 분자간 쌍극자 인력을 이용하여 비결정성의 스티렌의 물성 개선을 위한 소재이다.



poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate)

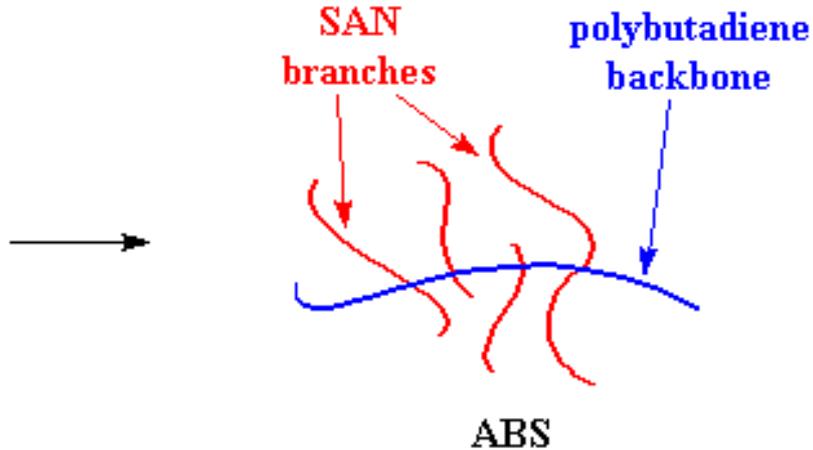
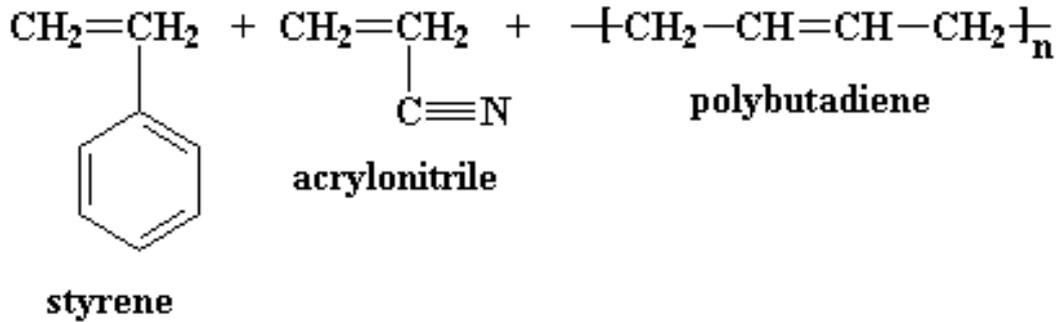


poly(acrylonitrile-co-vinyl chloride)



SAN

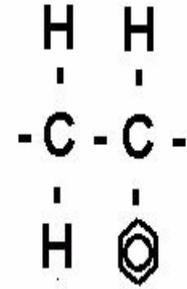
경량 고강도로 자동차 범퍼등 내충격성 소재로 사용하고 있는 ABS 수지 (Polybutadiene-branched-poly(styrene-co-acrylonitrile))도 아크릴로니트릴 [공중합체](#)이다.



- Polystyrene : PS

- ϕ (Phenyl group; Benzene ring)

폴리스티렌은 저가로 PE 다음으로 산업용 및 가정용 제품으로 많이 사용하는 범용 플라스틱이다. 일회용 용기를 포함한 각종 가정용품, 전자제품 외장재(Housing), 모형재료, 플라스틱 마개 등에 사용된다.

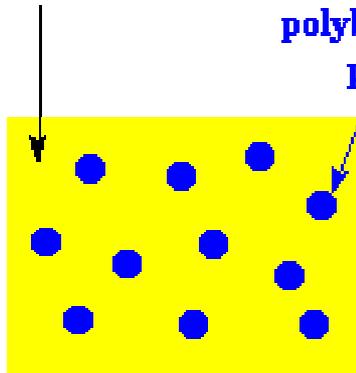


ϕ - benzene ring

폴리스티렌의 응용제품으로 발포 팽창시켜 굳힌 것을 스티로폼 (Styrofoam)이 있으며, 폴리스티렌의

내충격성을 보완시킨 폴리부타디엔과의 혼합체(blend)인 HIPS(High-impact polystyrene), 와 열가소성 탄성고무인 SBS고무 (Poly(styrene-butadiene-styrene) [copolymer](#))가 있다.

polystyrene phase



HIPS

polybutadiene phase

polystyrene block



polybutadiene block

polystyrene block

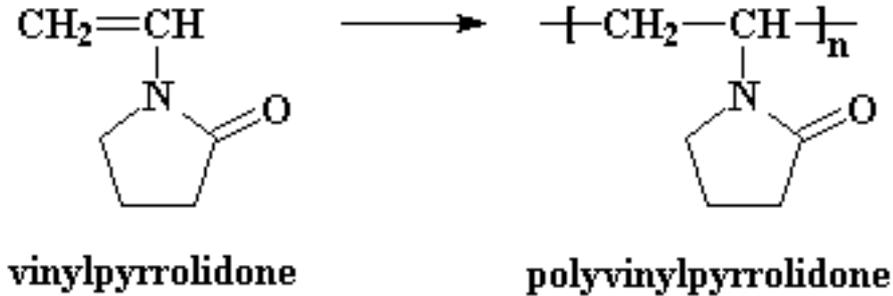
SBS

아크릴로니트릴 공중합체에서 언급된 SAN 과 ABS 역시 스티렌의 공중합체이다.

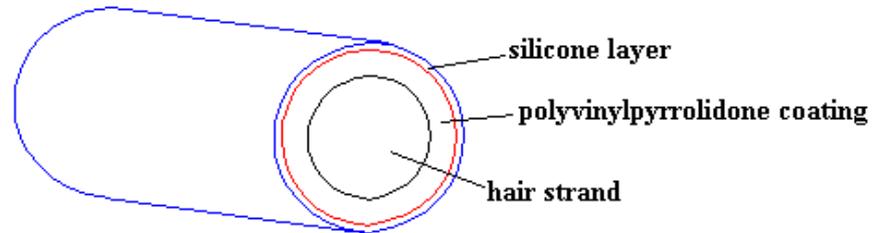
- Polyvinylpyrrolidone : PVP



폴리비닐피롤리돈은 조습성을 갖는 수용성 고분자로 비닐피롤리돈을 단량체로 중합된다. 비독성으로 식품, 화장품, 헤어스프레이 등의 보수접착용 첨가물로 사용되며, 혈장회석제로 이용되기도 하였다.

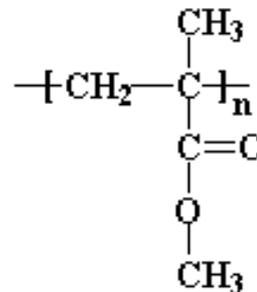
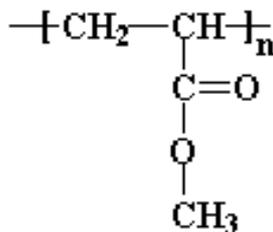
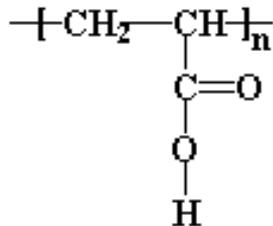
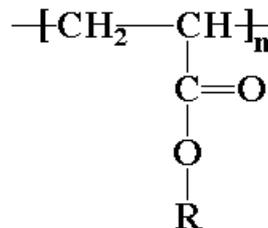


예로 헤어스프레이에서 폴리피롤리돈은 오른쪽 그림에 보이는 바와 같이 머리카락을 윤기나게 보이도록 하는 실리콘(Polydimethylsiloxane)층과 머리카락을 집착시켜 내구성을 증가시켜 주는 기능을 한다.



- Polyacrylates :

폴리아크릴레이트는 아크릴레이트기(-COOR)를 가진 비닐계 고분자를 통칭하여 폴리아크릴레이트라 하며, 각종 수지 및 플라스틱의 조제로서 사용되고 있다. 가장 간단한 구조의 폴리아크릴레이트는 앞서 이온성 고분자로 언급된 알킬기(-R)로 수소가 있는 폴리아크릴릭에시드이며, 다음이 메틸기로 치환된 Poly(methyl acrylate) 와 Poly(methyl methacrylate)가 있다.

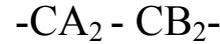


Polyacrylic acid:
Ionic polymer

This is poly(methyl acrylate).
It is soft and rubbery.

This is poly(methyl methacrylate).
It is a hard plastic.

• Divinyl 계 외

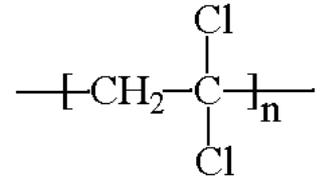


비닐기에서 두개의 수소가 다른 원소로 치환된 것을 말하며, 즉, 위의 화학식에서 A 와 B 자리의 4개의 수소중에 2 곳이상이 다른 원소로 치환된 고분자를 들어보자.

- Poly(vinylidene chloride) : PVDC



폴리비닐리덴클로라이드 역시 할로젠족인 염소 원소에 의한 방염성 물성을 이용하기 위하여 사용된다.

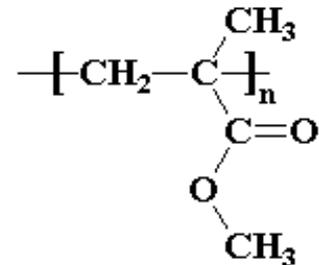


- Poly(methyl metacrylate) : PMMA



투명 플라스틱으로 일명 “아크릴판” 이라 불리는 유리대용으로 사용되는 고분자로, 튜브, 라텍스 등으로 사용되고 있다.

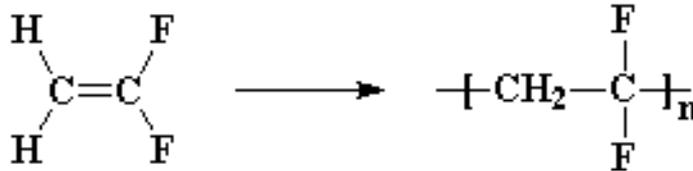
강도가 무기질 유리(glass)보다 강하기 때문에 고강도 투명판으로 대형 수족관 유리, 항공기 창유리 등에 사용되며, 유제 및 화학품에 쉽게 용해되는 단점이 있다. 플라스틱 광섬유의 재료이나 굴절율이 무기질 유리보다 부정확하여 정보전달용으로는 사용되지 못하나 디스플레이 또는 정밀 조명용으로 사용되고 있다. 의료용으로는 콘시멘트 각막렌즈 등으로 이용된다.



- Poly(vinylidene fluoride) : PVDF

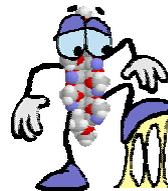


폴리비닐리덴플루오라이드는 절전성, 내광성, 그리고 방염성이 우수한 고분자로 비닐리덴플루오라이드로부터 중합되며, 그 물성으로부터 항공용 관(케미칼 파이프), 화학품용 병(bottles), 아크릴 창유리 (PMMA windows)등에 사용된다.



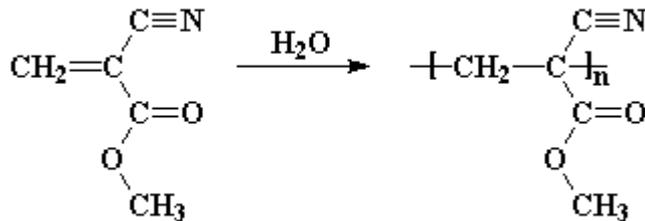
또한 이 고분자는 압전성을 가지므로 압전고음확성기의 진동자 등 기능성 소재로 이용된다. 이 고분자가 압전성을 가지는 원리는 주쇄를 중심으로 편재되어 있는 측쇄 불소(F)원자의 (-) 극성이 전기장 하에서 전기장의 상대극 방향으로 배열하려는 특성을 띄게 되고, 따라서 교류환경에서 이 고분자의 얇은 막은 고주파의 진동을 일으키게 됨으로써 고음의 발생을 용이하게 한다.

* **압전성** (Piezoelectricity) : 물리적인 힘에 의해 분극이 발생하는 현상 또는 그 역 현상.

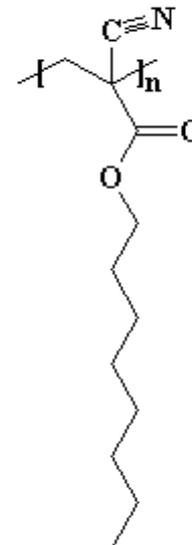


- Polycyanoacrylates : $-H_2$ $-CN$ $-COOCH_3$

폴리시아노아크릴레이트는 시아노아크릴레이트 단량체의 우수한 중합성능을 이용하여 순간접착제로 사용하는 고분자이다. 단량체는 공기중의 수분(H_2O)을 개시제로 음이온 비닐중합을 일으켜 빠른 속도로 고분자를 형성하게 된다.



poly(octyl cyanoacrylate)

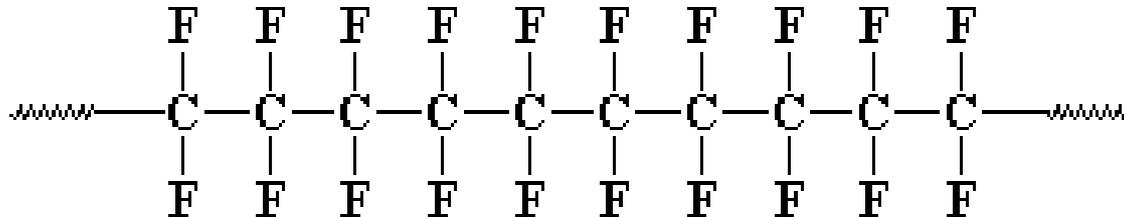


폴리시아노아크릴레이트는 분류명이며, 측쇄인 알킬에스테르기(alkyl ester; $-COOCH_3$)에 있는 알킬(CH_3)의 크기, 즉 ethyl, butyl,,,octyl, 등에 따라 고분자의 물성이 달라지며, 구체적인 화학명이 정해진다. Metyl로 된 Poly(methyl cyanoacrylate)와 같이 측쇄기의 크기가 작을수록 중합반응성이 커지며, 신경에 자극적이며, 점도가 낮아지는 반면, Poly(octyl cyanoacrylate)와 같이 알킬이 클수록 반응속도가 느려지고, 점도가 높고, 비자극적이 되며, 비독성으로 의료용 접착제로 이용되기도 한다.

- Polytetrafluoroethylene : PTFE



폴리에틸렌테트라플루오로에틸렌은 에틸렌의 4개의 수소가 모두 불소로 바뀐 고분자이다. 따라서 불소의 화학특성상 수소보다 원소의 부피가 커서 이웃하는 불소간에 입체구조적 반발로 인해 고분자사슬이 꼬여진 상태로 경직되어 있으며, 또한 불소의 큰 전기친화성으로 인하여 탄소 주쇄에 경고하게 결합되어 있고, 공유결합된 상태로 최외각레도가 옥텟을 이루고 있으므로 주위의 다른 원소와 반응성이 매우 낮은 물리적 화학적 특성을 가지고 있다.



이와 같은 특성으로 인하여 우수한 방오성과 소수성을 나타내므로 각종 코팅 및 팩킹제로서 사용되며, 듀폰(Dupont)등에서 테프론(Teflon)등의 상품명으로 시판되고 있다. 의료용으로는 인조혈관 등 혈액 접촉부위의 생체재료와 그 코팅제로 이용된다.

질문: 다른 물질과 거의 결합력이 없는데 어떻게 cooking pan의 표면에 코팅하였을까 ?

2.2.3 아마이드(Amide)계 고분자

주쇄중에 아마이드기(-CONH-)로 규칙적으로 연결된 고분자를 통칭하여 폴리아마이드(Polyamides)라 부르며, 각 개체 고분자는 이들 아마이드기 사이의 분자식에 따라 그 이름이 정해진다.

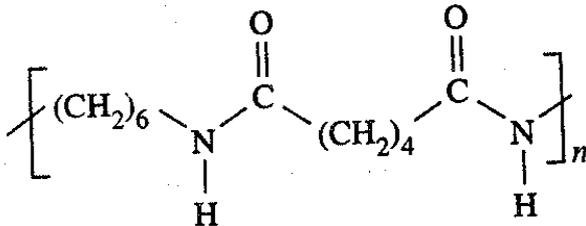


-CONH- ~~~~~ -CONH- ~~~~~ -CONH- ~~~~~ - : 명명 Poly ~~~~~

폴리아마이드의 대표적 개체 고분자로는 최초의 합성섬유로 개발에 성공한 나일론 고분자가 여기에 속한다. 나일론(Nylon)은 Dupont사에서 개발한 섬유소재로서 매 아마이드기 사이에 6개의 메틸렌기와 4개의 메틸렌기로 연결된 고분자이다.

- Polyhexamethyleneadipicamide : Nylon 6,6

최초로 합성섬유로 개발된 고분자로 헥사메틸렌디아민(hexamethylene diamine)과 애디픽에시드(adipic acid)를 단량체로하여 중합한다.



로프등 산업용 섬유와 스타킹, 양말등 의류용 섬유로 사용되고 있으며, 일명 Nylon6,6이라 부르기도 한다.



- Polycaprolactam : Nylon 6

폴리아마이드중에서 Nylon6,6과 더불어 가장 많이 사용되고 있는 고분자로 일명 **Nylon 6**라 하며, 우리나라에서 양산되는 폴리아마이드이다. 카프로락탐을 단량체로 중합되며, 화학적 성분은 Nylon 6,6와 동일하다.



이 고분자의 물성은 Nylon6,6와 거의 유사하지만, 제조원가가 적고 비교적 유연하여 의류용 섬유에 더 적합한 편이다. 섬유로 사용하는 분자량은 약 12,000 ~ 20,000 g/mole 로 스타킹, 어망, 낙하산, 외투, 시트등에 사용되며, 의료용으로는 외과용 봉합사 등에 이용된다.



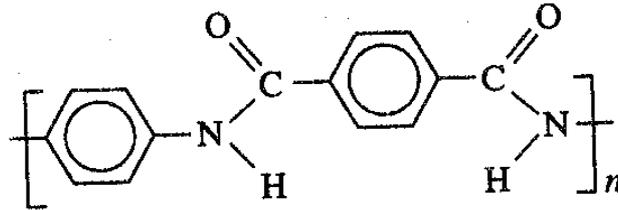
- 그외 Polyamides

아마이드기 사이의 메틸렌수에 따라 Nylon 4, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 4,12, Nylon 6,10 등등 수많은 종류가 있으며, 각각의 용도에 사용되고 있다, 대체로 메틸렌의 수가 많을수록 소수성으로 내수성을 가지나, 강도가 약해지는 경향이 있으며, 반대로 수가 적어지면 경직성을 띄게된다.

반면에 아마이드기 사이에 메틸렌과 같은 지방족 사슬(Aliphatic chain)이 아닌 방향족(Aromatic)인

페닐렌 형태의 분자가 올 경우 매우 강직하고 뻣뻣한 고분자가 된다. 이러한 고분자는 그 경직성으로 인하여 액체상태에서도 결정상(crystalline phase)을 형성하는 성질을 가짐으로써 **액정성 고분자 (LCP: Liquid Crystalline Polymer)**라 부르며, 주로 섬유강화 플라스틱(FRP: Fiber Reinforced Plastics), 섬유강화 콘크리트(FRC: Fiber Reinforced Concrete)등의 강도 보강용 섬유소재로 사용된다.

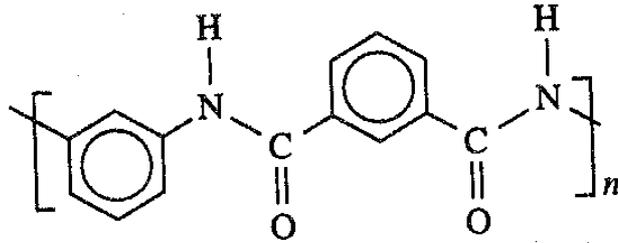
이러한 아미드계 LCP를 **아라미드(Aramids: Aromatic amides의 합성어)**라 부르며, 강도보강용 섬유외에 방탄복, 소방복등 고강도, 고탄성, 내열성을 이용한 기능성 제품에 이용되고 있다. 대표적인 아라미드로는 para-phenylene으로 구성된 폴리아라미드인 Poly(para-phenylene Isophthalamide) (PPTA) 이며, T_m 500 °C 이상인 고강력 고탄성 섬유고분자로 Kevlar^R 이란 상품명으로 시판되고 있다.



이러한 LCP 고분자는 고내열성이고 매우 강직하여 극한 사용조건에 적합한 반면에 그 생산성이 매우 낮아 제조 비용이 비싼 단점이 있다. 따라서 보다 완화된 사용조건에서 저비용으로 생산하여 사용할 수 있도록 여러 형태의 불규칙한 방향족 분자사슬을 페닐렌 대신에 넣은 폴리아라미드도 제조되고 있다. 이 중 대표적인 것으로 para-phenylene 대신에 meta-phenylene을 사용한 Poly(meta-phenylene isophthalamide) (PMIA)이다. 이 고분자의 강도는 다소 낮지만, 열안정성은 우수하여 Nomex^R 등의 상

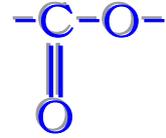


품명으로 시판되고 있다.



2.2.4 에스터(Ester)계 고분자

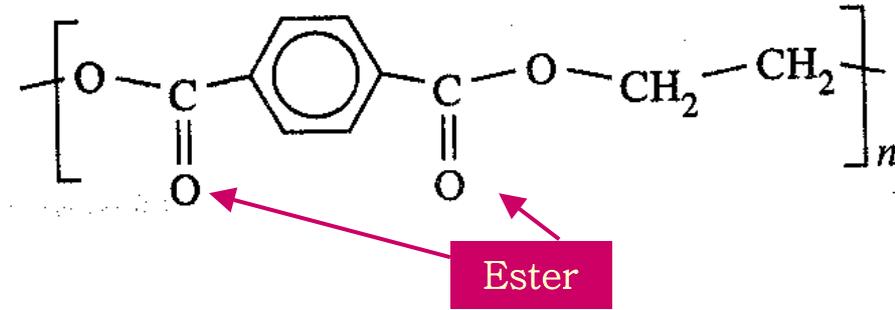
주쇄중에 에스터(에스테르; -COO-)기가 규칙적으로 연결된 고분자를 통칭하여 폴리에스터(Polyesters)라 부르며, 각 개체 고분자는 이들 에스터기 사이의 분자식에 따라 그 이름이 정해진다.



- Polyethyleneterephthalate : PET

주쇄의 에스터기 사이에 방향족 세그먼트(페닐렌)와 지방족 세그먼트(에틸렌)으로 연결된 고분자로 섬유화 하기에 가장 적절한 물성을 지니고 있어 주로 섬유화 하여 사용하며, 섬유 외에도 플라스틱, 병, 필름, 수지 등 수많은 용도로 사용되고 있으며, 의료용으로는 대구경 인조혈관, 인플란트 고정재, 탈장치료 보강재, 인대 구축재, 복강투석선트의 코팅제, 조직재생 보강제 등에 사용된다.





폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)는 가장 대표적인 섬유고분자로 가장 많이 사용하기 때문에 분류명인 그대로 “폴리에스터(폴리에스테르)”이라 부른다. 섬유로 사용하는 분자량은 15,000~25,000 g/mole으로 테릴렌, 테트론 등 수많은 상품명으로 출시되고 있다.



- 그외 Polyesters

폴리에스터의 물성을 보완하는 방법으로 지방족 세그먼트의 길이를 증가시키면, 보다 유연해지고 내열성이 낮아지며, 방향족 세그먼트가 증가되면, 보다 경직되고 내열성이 증가된다.

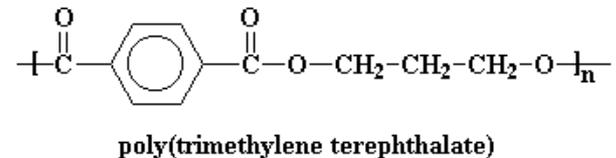
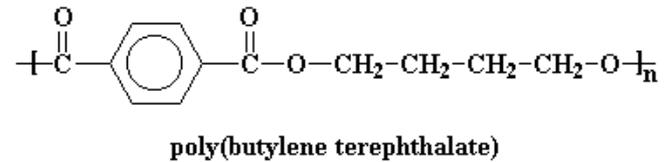
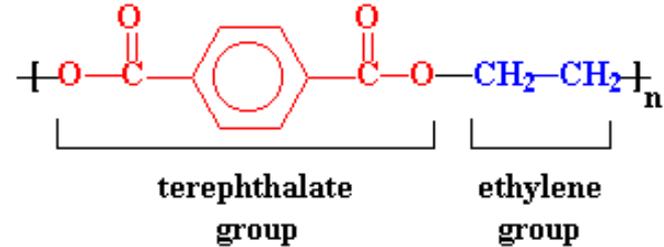
폴리에틸렌테레프탈레이트는 가공온도가 100도 이상으로 가공에 따른 여러 문제가 발생하므로 이를 해결하기 위해 그 내열성은 낮추기 위한 방법으로, 혹은 보다 부드러운 물성을 부여하기 위하여 에틸렌 세그먼트 대신에 프로필렌 또는 부틸렌 세그먼트로 치환하여,

Poly(butylene terephthalate) : PBT 혹은

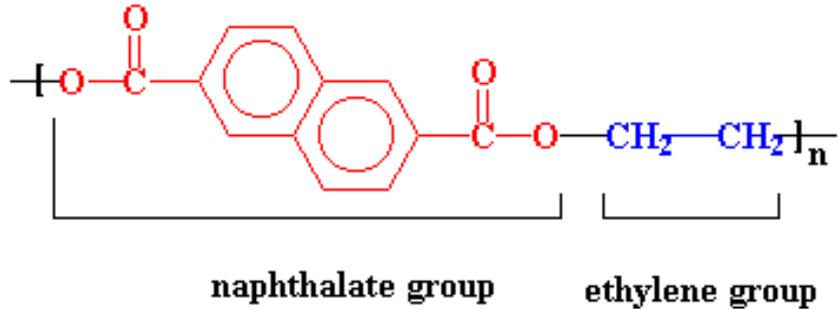
Poly(trimethylene terephthalate) : PTT 를 중합하여

저온염색직물, 소프트직물(Jean 등)과 같은 기능성 소재로 사용되고 있다.

한편, 폴리에틸렌테레프탈레이트로 만든 병(bottles)은 소독을 위한 가열온도에서 형태안정성이 없어 재활용할 수 없는 단점이 있다. 이를 개선하고자 최근 페닐렌 세그먼트를 나프탈렌으로 치환하여 그 내열성을 높인 새로운 폴리에스터가 상품화되고 있다.

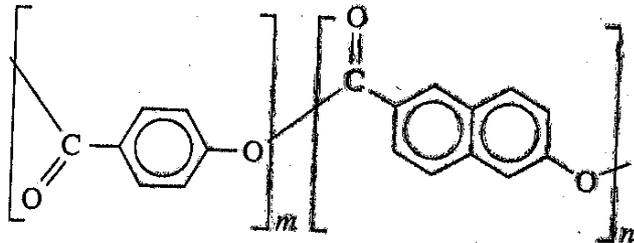


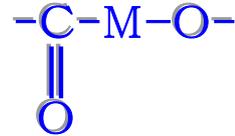
Poly(ethylene naphthalate)
: PEN



Poly(ethylene naphthalate), the polymer that bestows upon us the plastic jelly jar.

역시 에스터기 사이에 메틸렌과 같은 지방족 사슬(Aliphatic chain) 대신에 모두 방향족(Aromatic)인 페닐렌 또는 환(Cyclic) 분자로 치환할 경우 아마이드계 LCP와 마찬가지로 매우 강직하고 뻣뻣한 에스터계 액정성 고분자 (LCP)가 된다. Vectra^R, Vectran^R 등의 상품명으로 시판되고 있다





* 지방족 폴리에스터: PLA, PGA, PLGA, PCL, PHB 등

주쇄중에 ester기와 Aliphatic사슬(methylene 또는 branched methylene)이 규칙적으로 연결된 고분자로 in vivo에서 분해되어 흡수되는 성질(생분해성, 재흡수성)을 지닌다. 이들 고분자는 직접 단량체로 부터 합성하거나 미생물을 이용하여 만든다.

– Polyglycolic acid : PGA, Polyglycoactide



선형고분자로 결정성(50%)이 크고 유기용매에 불용이며, 열에 용융된다. 초기에 봉합사, 뼈고정핀 등으로 사용되었으나 근래는 주로 빠른 분해성 지지체와 DDS용 소재로 사용된다. in vivo에서 glycolic acid로 분해되어 배출된다.

– Polylactic acid : PLA, Polylactide



소수성인 메틸기를 가지로 가지고 있는 소수성 고분자로 가지의 위치에 따라 D형과 L형의 입체이성질체가 있다. 결정성은 이들 가지의 불규칙성으로 인하여 30-40% 정도이며, 체내 가수분해시 젖산(lactic acid)으로 분해되어 주변조직의 산성화를 가져온다. 분해속도가 느리고 강도가 높아 조직공학용 지지체와 소수성 약물의 분산성이 우수하여 약물전달체로 사용된다.

– Poly(lactic acid-co-glycolic acid) : PLGA

Lactic acid와 glycolic acid의 공중합체로서 분해성이 적은 PLA와 분해성이 큰 PGA의 비율에 따라 분해 시간의 조절이 가능하여 가장 많이 응용되는 소재이다.

- Polycaprolactone : PCL



생분해성, 무독성 고분자로 Tg(-60)가 낮으며, 다른 고분자와 혼합성이 우수하며, 체내 분해속도가 느려 주로 1년이상 유지해야 하는 약물제제 연구에 이용되며, 최근 상처 봉합용 스테플로 개발되어 임상에 사용되고 있다.

- Polyhydroxybutyrate : PHB



미생물에 의해 합성되는 고분자로 체내에서 독성이 적은 D-3-hydroxybutyric acid로 분해되며, 결정성이 크고 부서지기 쉬워 가공성이 없으나, 미생물 합성체인 polyhydroxyvalerate와 공중합체인 PHB-PHV는 유연성과 가공성이 양호하여 DDS제, 봉합사, 인공피부 등에 연구되고 있다.

- Polyanhydrides



합성섬유대체재로 개발되었으나 물성저하로 포기하였고, 근래 생분해성 생체재료 소재로 검토되고 있다. 생체적합성이 우수하여 DDS제 등으로 응용되나 화학반응성이 커 고온가공시 약물과 반응할 수 있다.

- Polyamino acids

합성아미노산은 가지의 선택이 다양하고 독성이 적어 약물전달소재로 주목받아 왔다. 그러나 난용성이며, 가공성이 낮아 실제 사용에 제약이 된다. 폴리글루탐산 등이 수술용 봉합사, 인공피부 등으로 연구가 되고 있다.