

5. 구조 및 용액 물성

5.1 고분자의 구조

고분자의 구조는 크게 화학적 구조와 물리적 구조로 나누어 볼 수 있다. 화학 구조란 좁은 의미로는 화학성분의 구성에 관한 것에 한정할 수 있으나, 넓은 의미로는 분자의 입체적 형태에 관한 것을 포함한다. 물리적 구조는 주로 분자집합체의 구조로 분자간 결합을 포함한 미세구조(Microstructure)를 일컫는다. 지금까지는 고분자의 화학적 성분구성에 관한 내용을 설명하였으며, 이 장에서는 고분자의 입체적 형태에 관해 살펴보기로 하자.

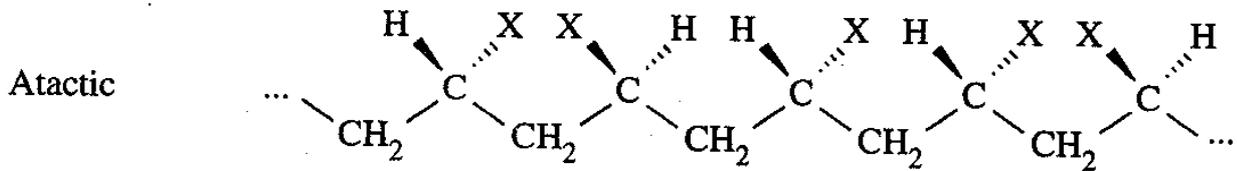
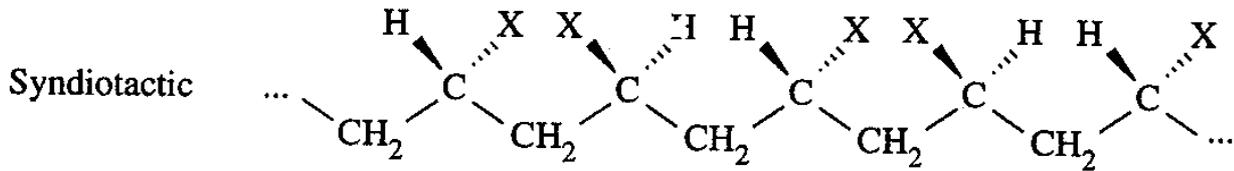
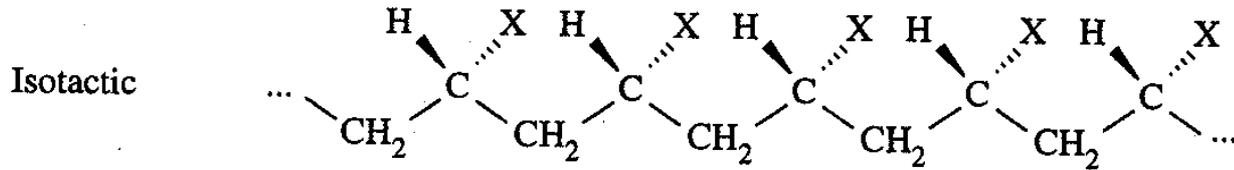
5.1.1 입체 배열 구조

화학적 성분은 같으나 입체적 배열이 다른 고분자를 동질 이성체 (Isomers)라 하며, 이는 중합 과정에서 단량체의 결합위치가 일정하지 않아 발생한다. 이러한 같은 화학성분으로 구성되어 있지만 분자간 결합이 형성되어 분자사슬을 절단하지 않고는 바꿀 수 없는 고분자의 입체 배열 구조를 Configuration 이라 한다.

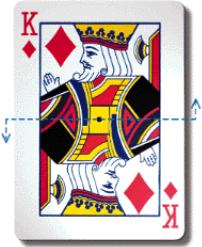
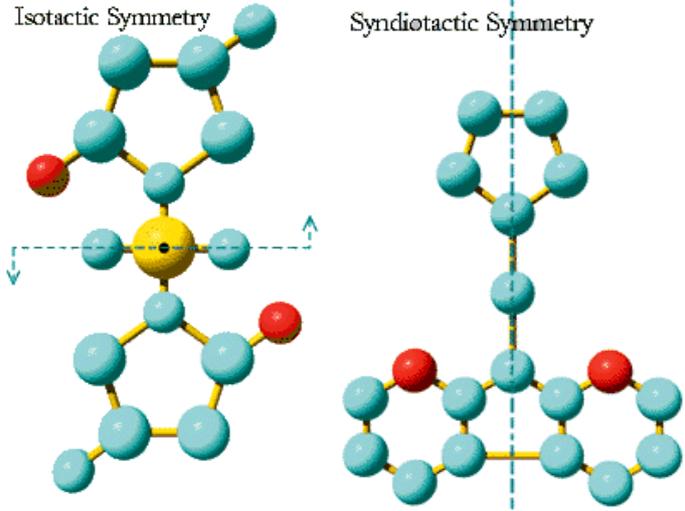
Configuration 은 중합되면서 결정되며, 인접한 분자간의 화학작용이 비슷하거나 같을 경우 많이 일어나고, 화학작용의 차가 클수록 규칙적인 구조를 가지게 된다. 고분자에 있어서 기본적인



configuration 은 isotactic, syndiotactic, 그리고 atactic 이다. 다음의 그림과 같이 항상 같은 위치에서 중합되어 특성 측쇄가 동일한 방향으로 향하고 있는 것을 **isotactic** 이라 하고, 약어로 이태릭자 ***i*** 를 화학명 앞에 붙이기도 한다. 중합 위치가 교호로 바뀌어 특성 측쇄가 교호로 향하고 있는 것을 **syndiotactic** 이라 하고, 약어로 이태릭자 ***s*** 를 사용한다. 또한 중합위치가 불규칙하여 특성 측쇄가 무질서하게 배열된 것을 **atactic** 이라 하며, 약어로 이태릭자 ***a*** 를 사용한다.



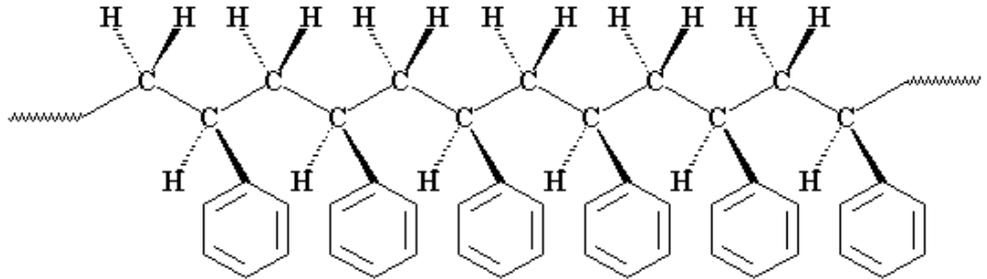
오른편 분자식과 같이 분자의 대칭성으로 본다면, Isotactic은 점대칭에 해당되며, syndiotactic은 면대칭에 해당된다. 그러면,



이 카드의 그림은 어느 대칭성에 해당되겠는가?

?

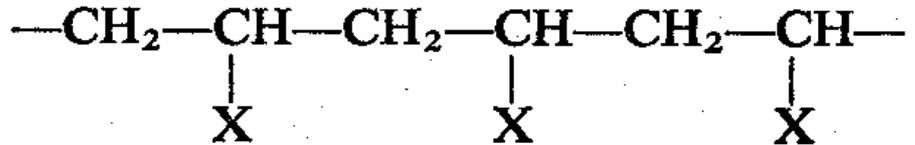
오른편 Polystyrene 분자에서 주쇄가 화상평면 상에 놓여있다고 보면, 굵은 선으로 표시된 결합은 화상면 앞으로, 점선은 화상면 뒤로 향하고 있다. 이것의 configuration은 무엇인가?



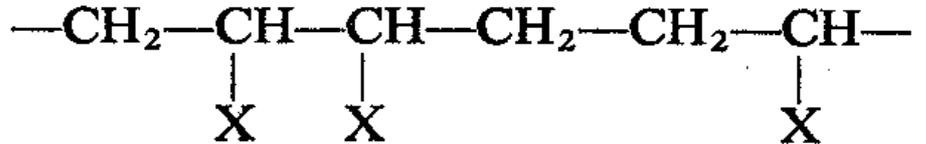
Here's how it works: the regular lines are chemical bonds in the plane of the screen. The dark heavy lines are chemical bonds pointed *out* of the screen. The dashed lines are chemical bonds pointed *into* the plane of the screen.

앞서 언급된 것 외의 configuration의 분류로 단량체가 중합될 때, 결합원소의 위치에 따라 Head-to-tail 과 Head-to-head 로 나눌 수 있다. 아래 분자식과 같이 Head-to tail은 정상적으로 규칙적인 중합이 일어난 경우이며, Head-to-head는 결합원소가 일정하지 않은 불규칙한 분자배열의 고분자이다. 균일한 물성을 갖는 고분자재료는 기본적으로 Head-to-tail 구조하여야 한다.

- Head-to-tail



- Head-to-head



다음은 원자간의 일차 결합의 회전운동으로 일어나는 분자형상의 변화에 대하여 살펴보겠다.

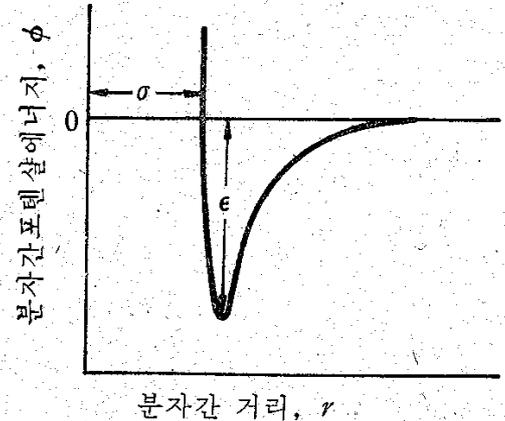
우선 결합분자간의 회전은 그 분자에 결합되어 있는 이웃하는 분자들사이의 위치에 의존한다. 즉, 이들 사이의 거리가 Van der Waals (VDW)거리라 불리는 특정 접촉거리이상에서는 비교적 회전이 자유로우나 그 이하에서는 회전이 제한적이다.

오른편의 그래프는 서로 떨어져 있는 두 분자간 거리(r)에 대한 아래식의 Lennard-Jones potential energy(ϕ)를 나타낸 것이다.

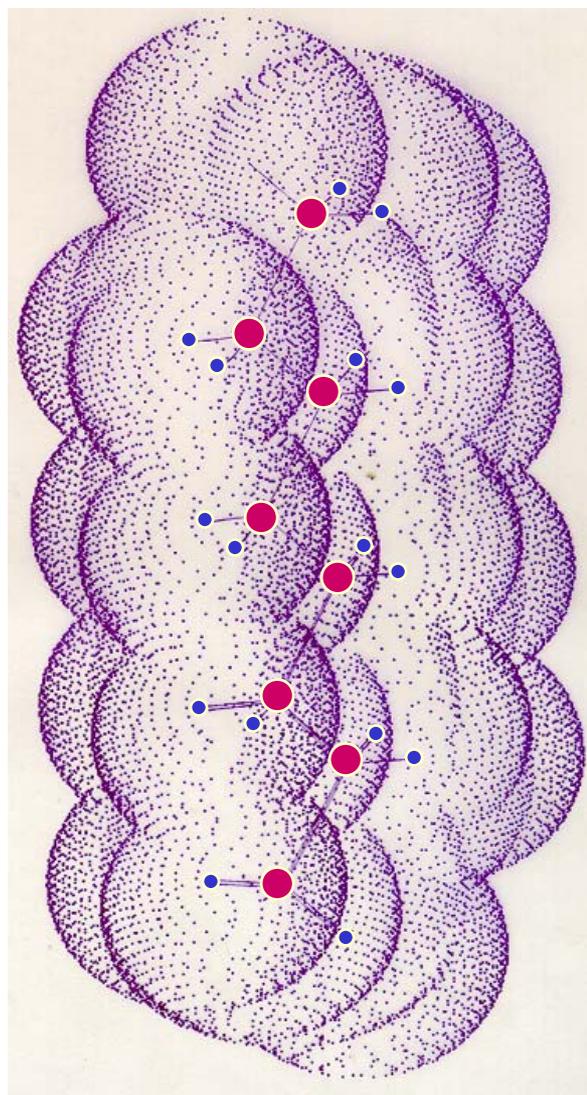
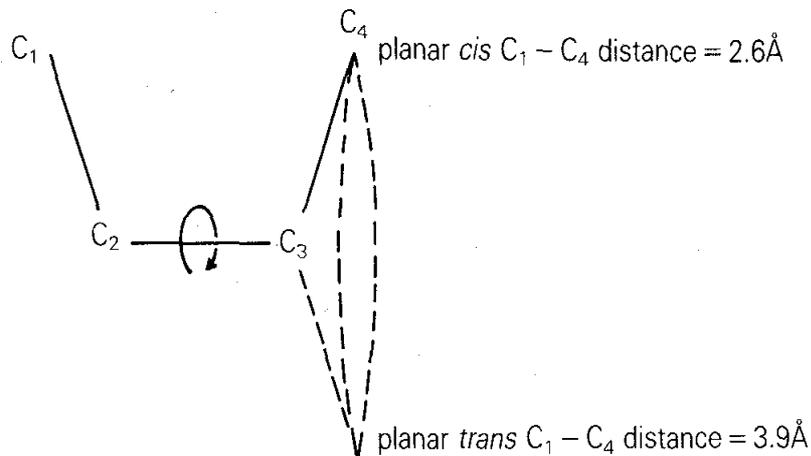
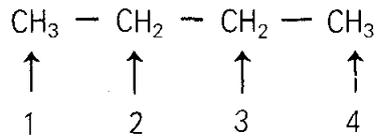
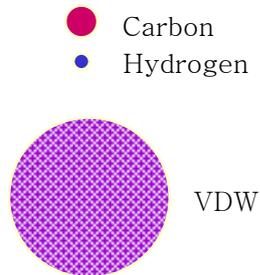
$$\phi = \epsilon \left[\left(-\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(-\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

가장 에너지가 낮아지는 지점이 Van der Waals 거리이며 이 지점에서 Van der Waals 결합이 일어난다. 예로 두 수소간의 VDW 거리는 1.9 Å이며 이때의 포텐셜에너지는 2.8 kcal/mol 이다. 원자가 클수록 거리도 멀어지며, 결합력도 증가한다.

따라서 고분자사슬의 주쇄 결합의 회전에 있어서 이웃하는 측쇄의 원자가 클수록 회전이 어렵게 된다. 다음 그림은 가장 단순한 고분자인 Polyethylene (PE)의 분자 모형으로 측쇄인 수소가 미치는 영향력의 범위를 모두 나타낸 것이다.



PE $(-\text{CH}_2-)$ 의 VDW 범위로 볼 때, 아래와 같이 주쇄를 형성하는 탄소결합의 회전은 상당한 에너지 저항이 있을 것으로 보이며, 사실 약 15 kJ/mol 전후의 에너지 장벽을 갖는다.

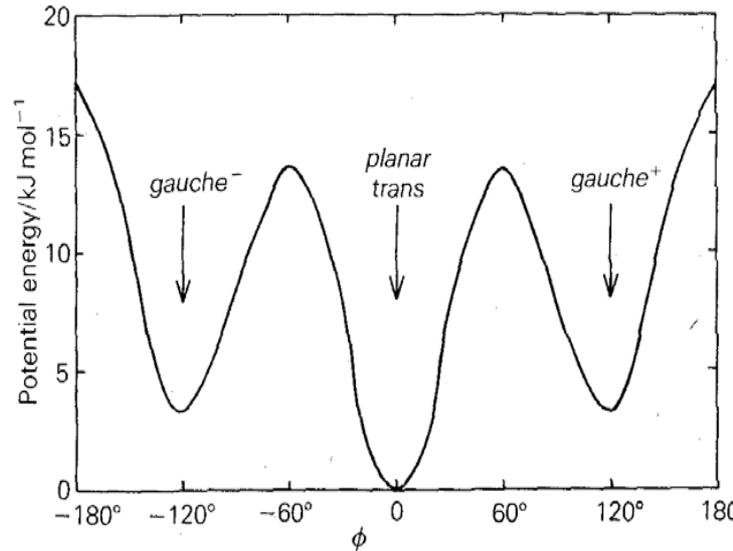
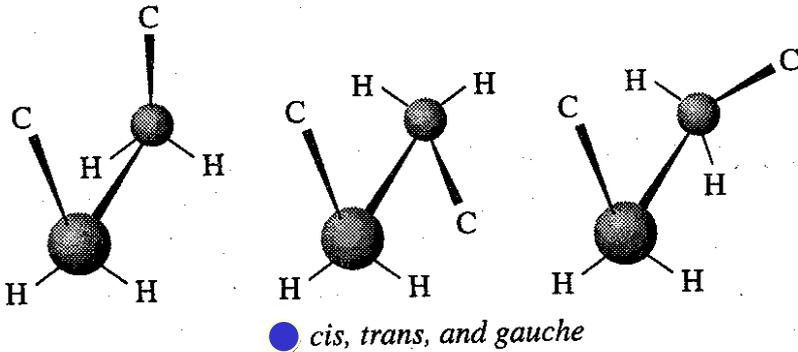




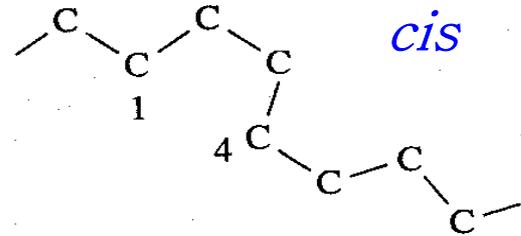
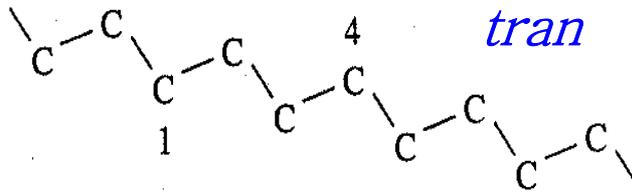
이와 같이 결합분자간에 회전에 의한 고분자의 입체 배열구조의 변화를 Conformation이라 하며, 이로 인해 고분자의 최종 형상이 결정된다.

Conformation 을 종류를 보면, 높은 에너지를 갖는 cis(*c*) conformation 은 형성되기 어렵우며, 가장 에너지 준위가 낮은 trans(*t*) conformation, 과 다음으로 낮은 gauche(*g*) conformation 이 고분자에 주로 형성된다.

Hard-sphere model로 본 conformation



따라서 완전히 펴진 고분자 사슬의 경우는 모든 결합이 trans conformation 을 가지며, gauche conformation을 가지면, 코일형으로 감겨진 사슬(Helical conformation)을 형성한다.



감겨진 사슬은 크게 두 종류로 나누어 볼 수 있으며, 첫째는 비틀려 감겨진 Twist 형으로 축쇄의 입체장애로 인하여 형성되는 conformation 이며, 다음은 Loop 형으로 극성 또는 고중량의 축쇄로 인하여 크게 감겨진 형태로서 이 경우에는 분자내 결합(intramolecular bond)이 동반된다.

Helical conformation 의 표기는 회전의 규칙적인 반복단위를 다음과 같은 식으로 나타낸다.

$$A*u/t$$

여기서 A는 단량체의 단위수, u 는 단량체의 수, t 는 회전수이다. 예로, 1*3/1 이라 표기하면, 1 단량체 단위로 3 개의 단량체가 1 회전하여 반복되는 Helical conformation 이다.

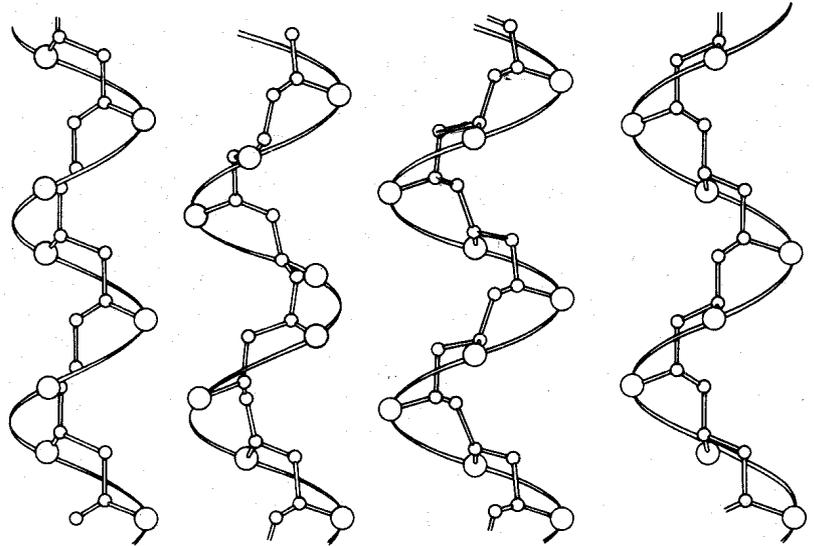
오른편의 그림은 각종 측쇄를 가진 고분자 사슬의 Helical conformation의 예를 측면도와 입면도, 그리고 그 표기를 나타낸 것이다.

측쇄를 가진 대부분의 고분자들은 Helical conformation을 가지며, 이는 고분자의 물성을 결정짓는 중요한 요소가 된다.

■ 입체장애

고분자의 측쇄에 덩치가 큰 원자나 원자단이 VDW범위 이내로 이웃하여 있다면, 입체적 장애가 최소가 되는 위치로 휘어지거나 감겨지는 conformation이 일어나게 된다.

이때 장애가 피할 수 있는 사슬 회전 범위가 좁을 경우, 이 고분자는 분자사슬의 유동성이 경직되어 딱딱한 물성을 지니게 된다.

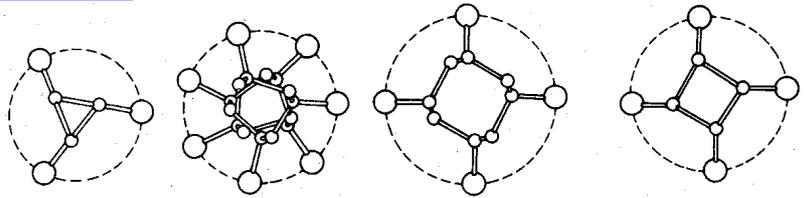


1*3/1

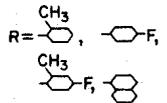
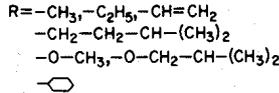
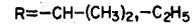
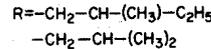
1*7/2

1*5/1

1*4/1



R

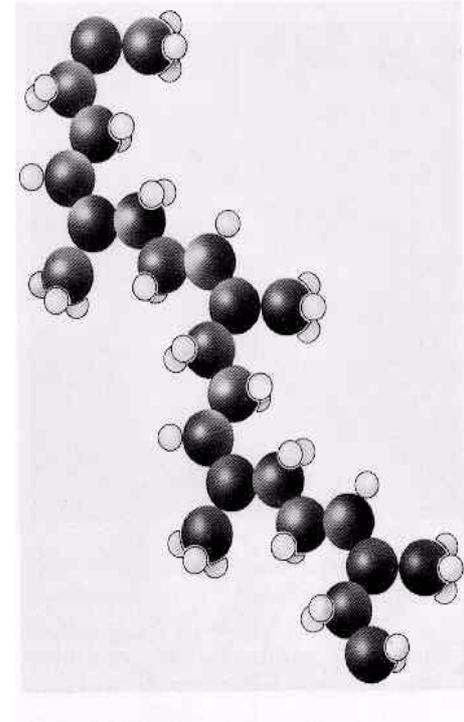


그 예로 Polyacrylonitrile은 측쇄에 쌍극자성의 nitrile기를 갖는 분자로 입체적 장애로 인하여 불규칙하게 감겨진 (kinked) 구조를 가지며, 이로 인해 비교적 강직한(rigid) 물성을 가진다.

한편, 장애를 피할 수 있는 사슬의 회전범위가 비교적 넓은 경우는 분자사슬은 감겨져 유연성을 가진다. 그 예로 Polyisopropene은 고무의 화학적 성분으로 오른편 그림과 같이 4개의 탄소사슬마다 측쇄에 methyl기를 가지고 있다. 이 기의 입체장애에 의하여 주쇄는 감겨진다. 고무가 당겨졌다 외력이 제거되면, 이 입체장애의 반발력에 의해서 원래 형태로 되돌아 간다.

인위적으로 합성되는 대부분의 고분자는 앞 장에서 설명한 중합법에 의해 제조됨으로 기본적으로 입체배열구조(configuration)를 조절할 수 있는 방법은 없다. 하지만 근래 몇몇 축매반응에 의해 초보적인 인위적 배열구조의 제어가 가능할 수 있다는 점이 발견되었고, 그 첫째가 isotactic polypropylene 을 중합한 Ziegler-natta 축매이며, 현재까지 이 방법에 의해 생산되고 있다.

다음 절에는 몇몇 축매를 이용한 고분자의 tacticity control 방법에 대하여 살펴보기로 한다.



5.1.2 Tacticity control

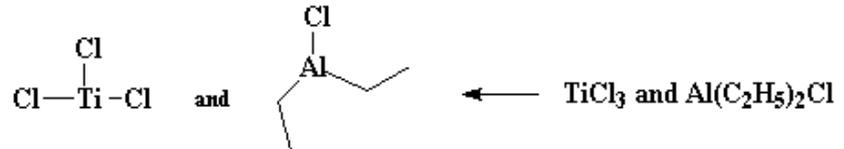
최초 인위적인 입체배열구조를 만든 Ziegler-natta 촉매를 사용한 중합법에 대하여 살펴보고, 다음에는 Metallocene을 이용한 새로운 중합법에 대하여 설명한다.

■ Ziegler-Natta 중합

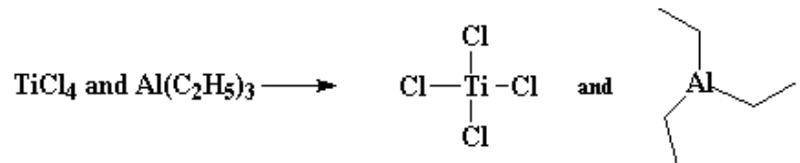
금속 산화환원촉매를 사용하는 일종의 자유라디칼 중합으로 isotactic polypropylene 을 중합한다. 가지가 없는 탄화수소로된 고분자를 만드는 유용한 방법이다.

사용하는 촉매는 오른쪽 그림과 같이 $TiCl_3 / Al(C_2H_5)_2Cl$ 또는 $TiCl_4 / Al(C_2H_5)_3$ 또는 $VCl_4 / Al(C_2H_5)_2Cl$ 등으로 Ziegler-Natta 촉매와 그 조촉매이다.

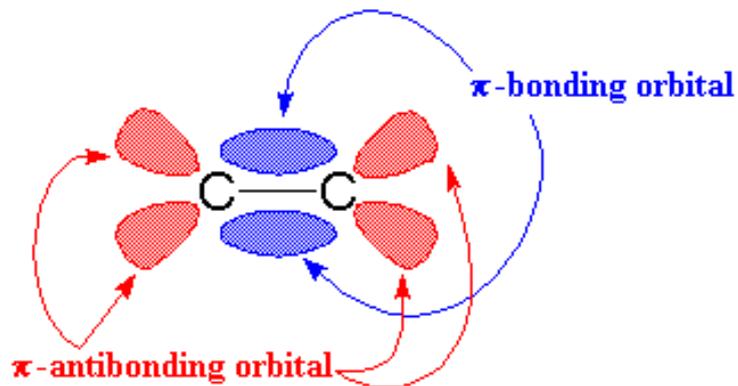
촉매와 조촉매의 금속배위 상호작용으로 활성화 된다.



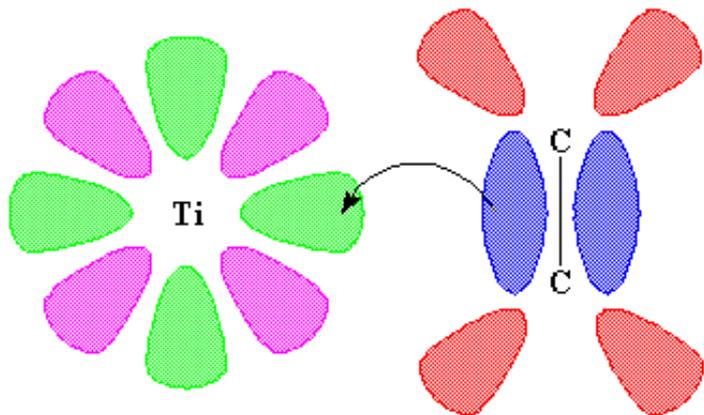
These are two sets of Ziegler-Natta catalyst/co-catalyst systems. Either way, we have four chlorine atoms.



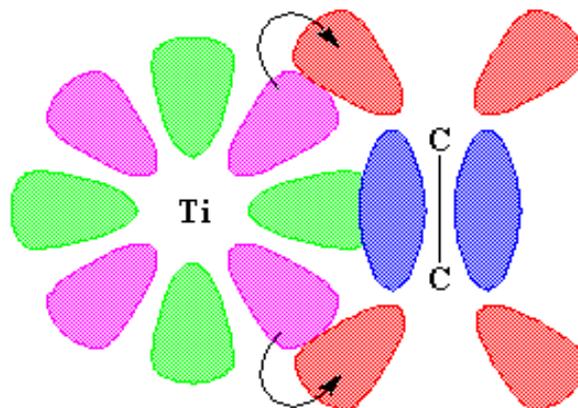
먼저 촉매금속(Ti)이 단량체의 이중결합 π 전자를 당겨 자신의 빈 궤도를 채우는 금속 배위반응으로 시작된다. 이때 Ti의 비공유 전자쌍은 단량체의 이중결합 탄소의 비공유 궤도에 공급되어 보다 강한 배위체가 형성된다.



The π -orbitals of an alkene monomer



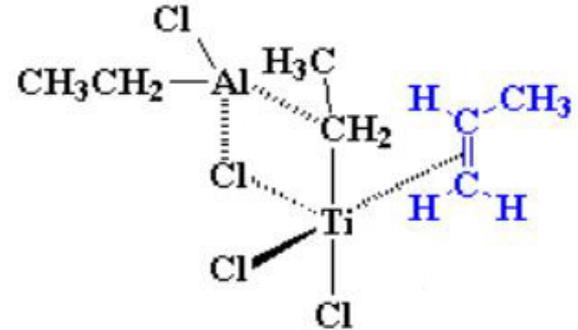
The electrons from the alkene's π -bonding orbital fit nicely into the empty orbital of the titanium.



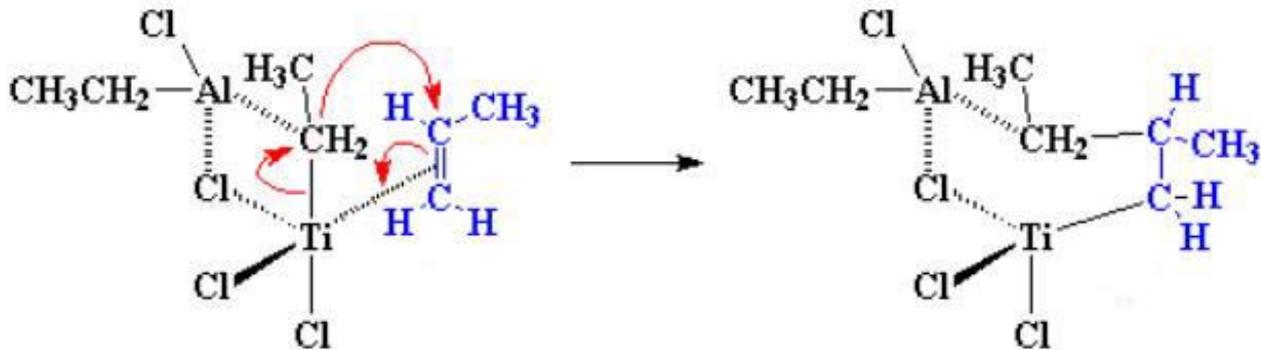
Then electrons from one of the filled orbitals can slip into the alkene's π -antibonding orbital, making the titanium alkene complex stronger.

Isotactic polypropylene with $TiCl_3$ and $Al(C_2H_5)_2Cl$

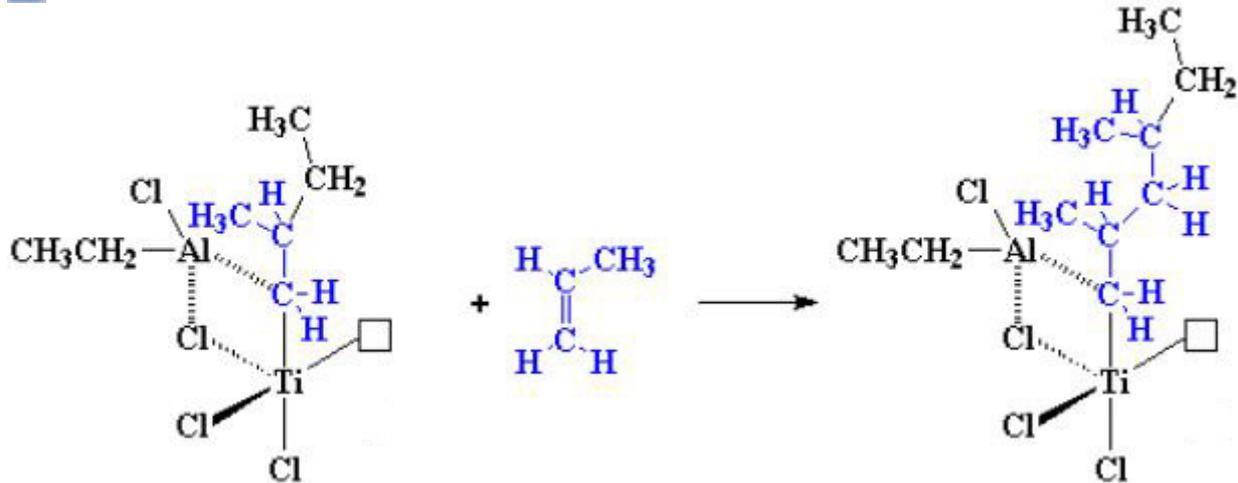
$TiCl_3$ / $Al(C_2H_5)_2Cl$ 반응계에서 propylene의 π 전자는 티타늄의 빈 궤도에 채워진다. 이어 아래 그림과 같이 이중결합 한편의 탄소 π 전자가 Ti으로 완전히 이전되고, Ti에 붙들려 있는 Al의 에틸 탄소는 Ti에서 분리되어 단량체 이중결합의 분리된 π 전자에 의해 생긴 라디칼과 결합한다.



The π -electrons from propylene end up filling titanium's empty orbital.



에틸을 분리시킨 Al 은 다시 처음과 같이 Ti 에 연결된 단량체의 탄소에 배위되어, 새로운 단량체를 항상 같은 방향에서 맞이 한다. 이렇게 계속되어 Polypropylene이 형성된다. 새로운 단량체가 부가되는 반응은 성장체 말단의 촉매와 단량체의 입체구조에 의해 부가되는 단량체가 항상 같은 방향으로만 접근하여야 결합할 수 있기에 isotactic configuration을 갖는 고분자가 될 수 있다.

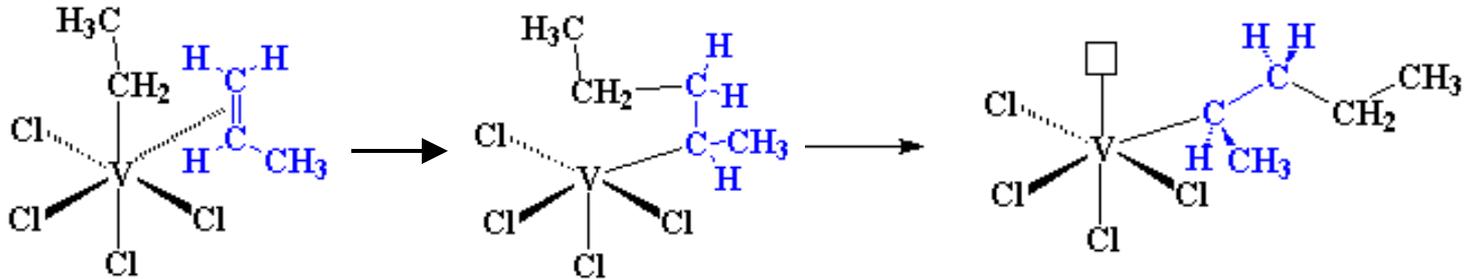
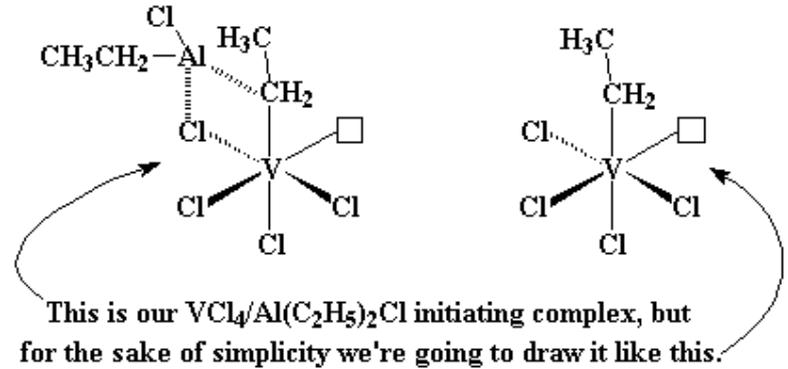


이번에는 $VCl_4 / Al(C_2H_5)_2Cl$ 반응계에서 syndiotactic polypropylene의 중합과정을 살펴보자.

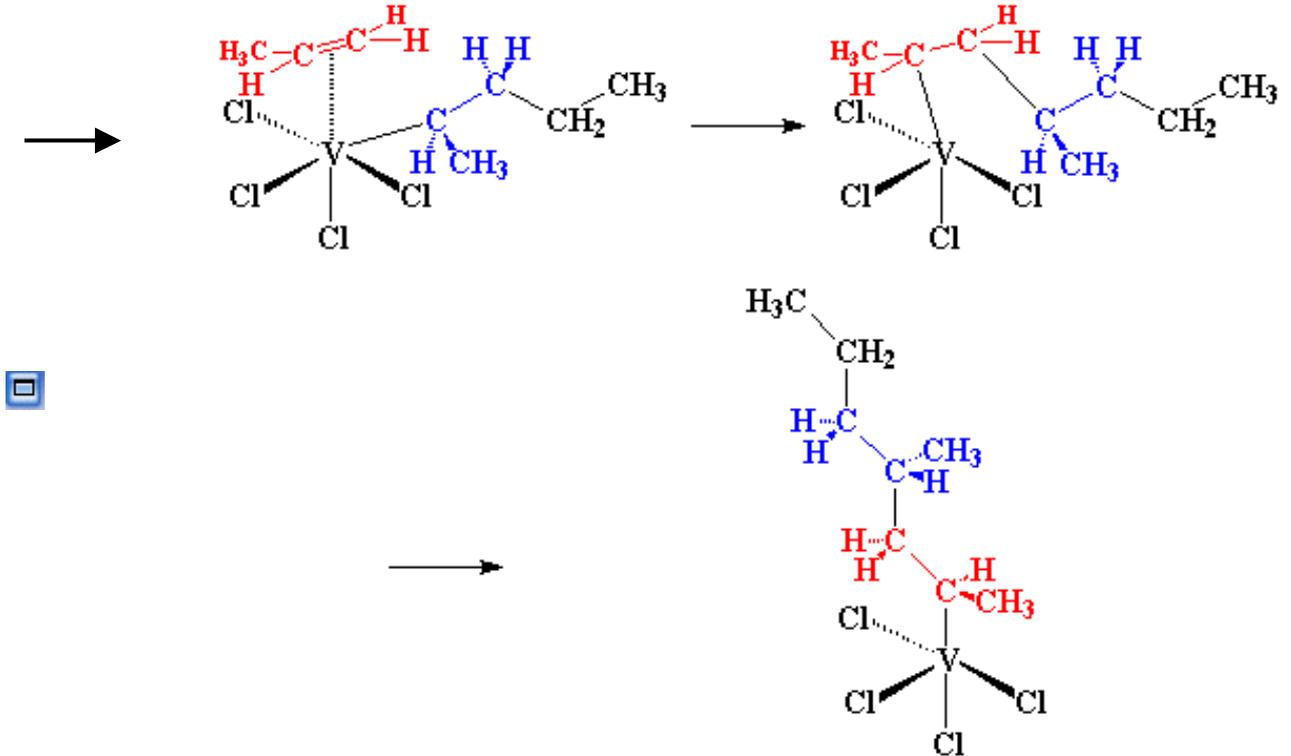
먼저 두 촉매의 결합으로 오른편 그림과 같이 단량체 이중결합의 π 전자를 유인할 준비가 된다.

앞으로 이 상태의 표기를 지면의 사정상 Al의 결합부분은 생략하고 표기한다.

앞서 설명한 티타늄촉매와 같이 바나듐 역시 단량체의 π 전자를 유인하여 결합하여 아래 그림과 같이 활성화된다.

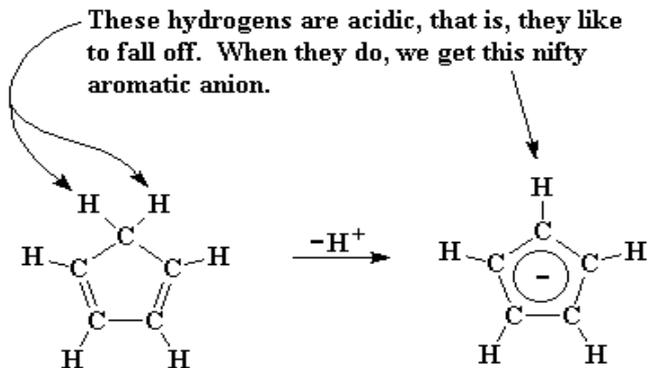


같은 방법으로 촉매측에서 계속 단량체를 중합시켜감으로써 고분자를 완성한다. 이 과정에서 중합체가 바나듐촉매의 빈 두 전자궤도에 교대로 위치함으로써 부가되는 단량체가 그 반대 방향으로 교호로 연결됨으로써 Syndiotactic configuration으로 고분자가 만들어 진다.



■ *Metalocene* 중합

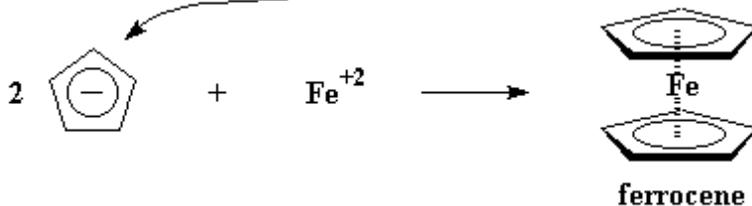
Metalocene 이란 2 개의 cyclopentadienyl 음이온 사이에 끼인 금속 양이온이다. Cyclopentadiene은 아래 왼편 그림과 같이 수소가 쉽게 양이온으로 분리되어 환형 음이온이 된다. 이 cyclopentadienide 음이온 두개가 금속 양이온, 아래 오른편 그림에서는 철(Fe) 2가 양이온을 둘러싸며 결합하여 ferrocene을 형성하며, 지르코늄 등에 의해 bis-chlorozirconocene 등을 형성한다.



Cyclopentadiene

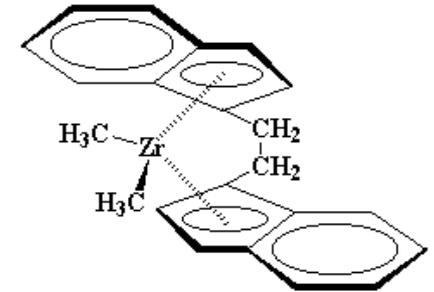
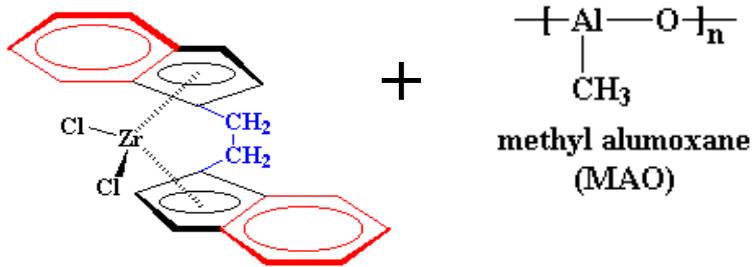
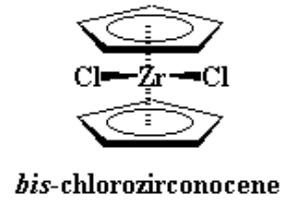
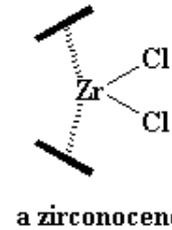
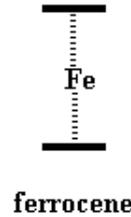
Cyclopentadienide anion

When we're feeling lazy we draw cyclopentadienide ions like this.

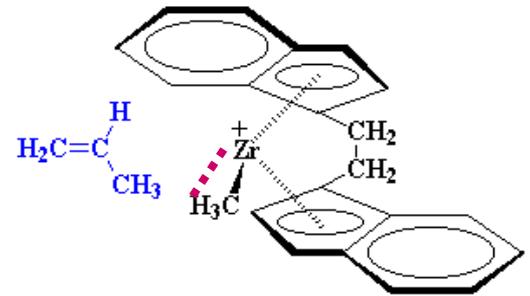


Cyclopentadienide ions react with iron(II) ions to give ferrocene, the iron sandwich.

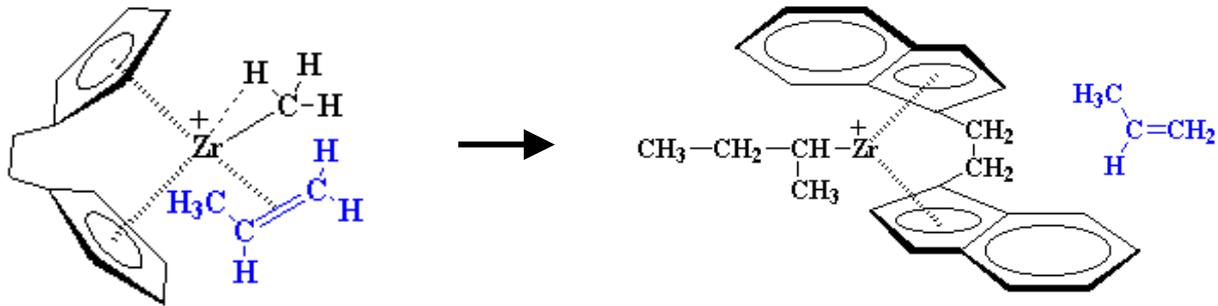
Zirconocene 유도체는 아래와 같이 methyl alumoxane polymer에 의해 염소가 메틸로 치환됨으로써 양이온 Metallocene 촉매가 형성된다.



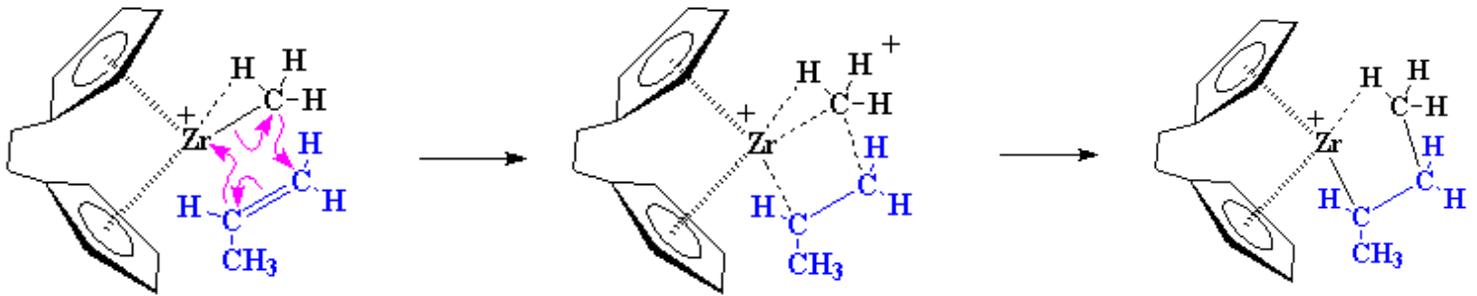
양이온 지르코늄은 결합된 메틸의 수소와 σ -agostic 회합으로 안정화되며, propylene 단량체는 메틸기를 촉매의 indenyl 리간드에 가장 멀리한 자세로 지르코늄 양이온과 결합된다.

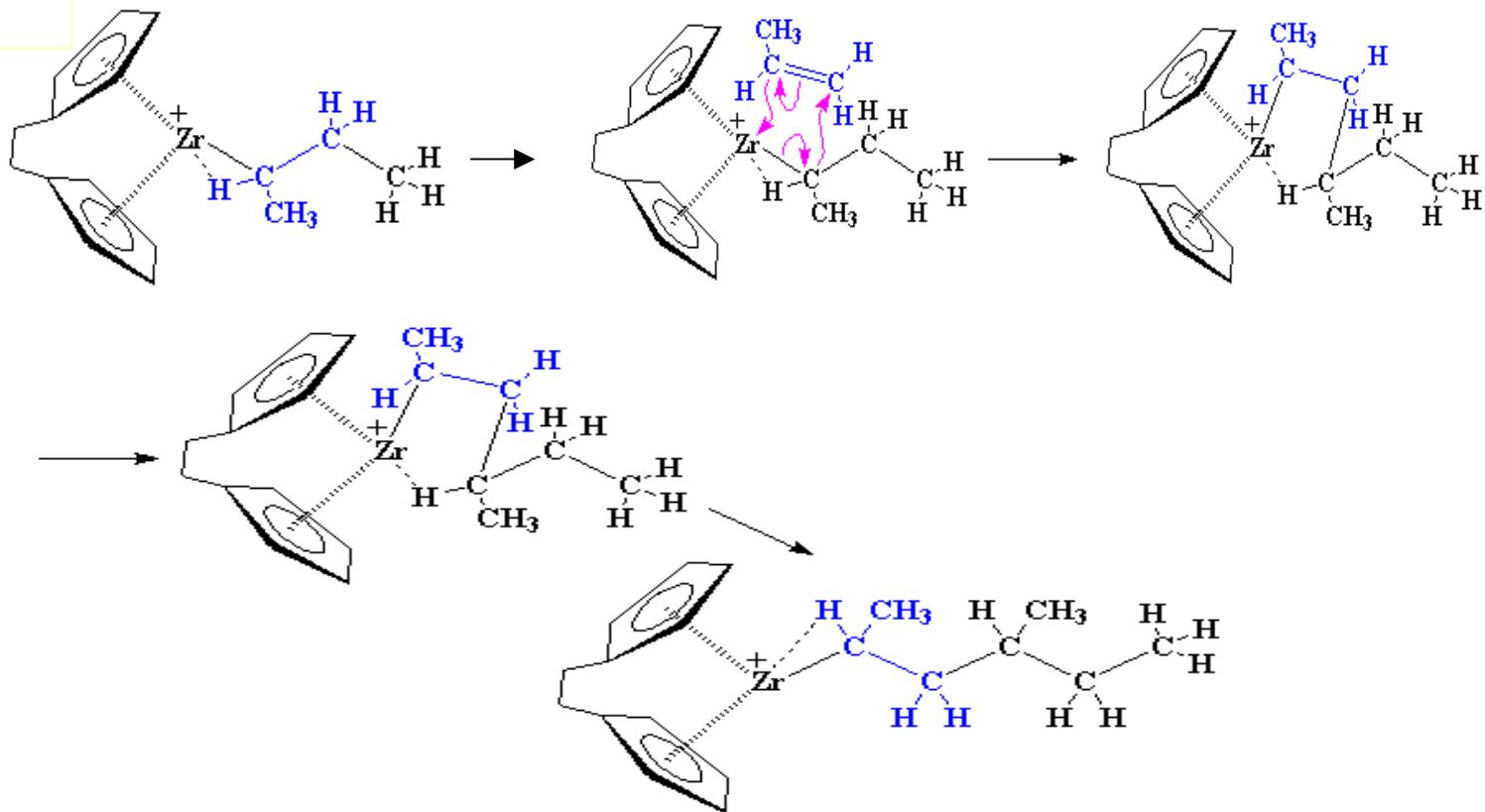


Propylene has to approach the catalyst with its methyl group pointed away from the indenyl ligand.



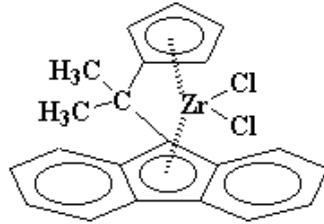
첫번째 단량체가 결합하면, 리간드 사이의 한편을 차지하므로 다음 추가될 단량체는 비어있는 그 반대편에서만 접근할 수 밖에 없으며, 리간드와 입체장애를 피하기 위하여 메틸기를 리간드와 반대 방향으로 향하고 결합된다. 따라서 단량체의 위치가 교호로 바뀌며 결합되지만, 메틸기의 방향도 동시에 바뀌게 되므로 결국 isotactic polypropylene이 형성된다. 다음은 그 전 반응과정을 나타내고 있다.



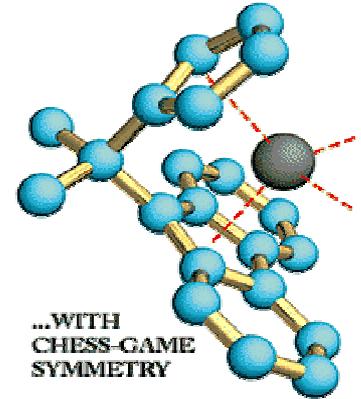


This alkene-metal complex leads to isotactic polypropylene

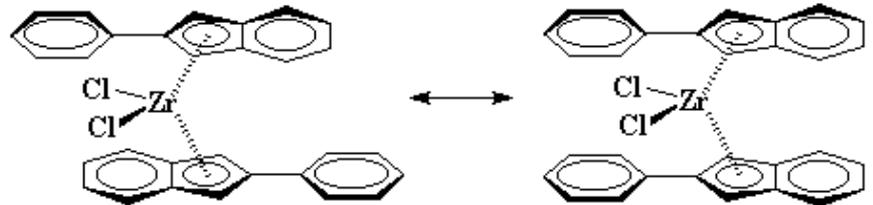
이번에는 다음 그림과 같은 metallocene 촉매를 사용하면, 단량체가 좌우 방향에서 교대로 접근하게 되지만 메틸기는 아래편 fluorenyl 리간드의 입체장으로 위쪽 한 방향으로 향한 자세로 중합된다. 따라서 결과는 syndiotactic polypropylene을 형성한다.



isopropyl(η^5 -cyclopentadienyl- η^3 -fluorenyl)zirconium dichloride



[문제] 아래 bis(2-phenylindenyl)zirconium dichloride의 metallocene 촉매로 만들어지는 polypropylene의 tacticity는 무엇이겠는가?



the *rac* form

the *meso* form

5.1.3 고분자 사슬의 길이

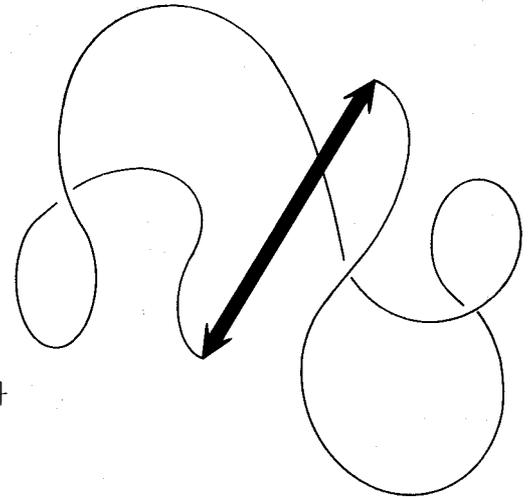
고분자 사슬의 길이는 고분자재료의 강도, 신도, 점도 등을 비롯한 각종 물성에 큰 영향을 미치는 주요 특성 중의 하나이다. 고분자 사슬의 형태는 화학적 구성에 따라 기본적으로 결정된다. 즉, 주쇄를 구성하고 있는 결합분자간의 회전성에 따라 사슬의 유연성이 정해지며, 유연성이 있는 분자사슬은 대체로 자유롭게 감겨진 형태(random coil)를 가진다. 반면에 결합분자간 회전성이 낮은 경우, 사슬은 강직해지고, 결과적으로 막대모양으로 펼쳐진 사슬 형태(extended chain)를 가지게 된다.

고분자 사슬의 펼쳐진 길이(contour length)는 각 마디의 길이 L 이고 개수가 n 이면 총 nL 이 된다. 하지만 실측에 있어서 펼쳐진 길이를 계측하기는 어렵다. 대부분의 선형고분자는 감겨져 있기 때문에 아래 그림의 화살표와 같은 말단거리 (end-to-end distance)

r 을 이용하는 것이 더 유용하다. 각 고분자의 말단거리는 고분자사슬의 conformation에 따라 달라 질 수 있으나, 다수의 고분자에 대한 확률분포에 의해 평균제곱근 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 으로 계산할 수 있다. 이 평균제곱근은 확률밀도함수를 사용하여 자유연결사슬에 대해 이론적 값을 유도하면, 아래와 같이 간단한 식으로 표현된다.

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = n^{1/2} L$$

예를 들면, 마디길이 3\AA 가 10000 개 있는 고분자의 펼쳐진 길이는 $nL=30000\text{\AA}$ 이며, 말단거리는 $\langle r^2 \rangle^{1/2} = 300\text{\AA}$ 이다



5.1.4 Polymer blend

두 종류 이상의 고분자를 섞어 놓은 것을 폴리머 블렌드라 한다. 폴리머 블렌드에서 가장 중요한 것은 이 두 고분자가 서로 잘 섞이는가 이다. 그 정도를 혼용성(Miscibility)라 하며, 잘 섞이는 경우를 혼용성이 있다(miscible)이라 하며 분자구조가 유사하거나 상호 화학작용으로 용해성이 있는 경우이다. 반면에 각각 따로 뭉쳐 섞이지 않는 경우를 혼용성이 없다(immiscible)이라 하고 아래 그림과 같이 각각의 상으로 분리된다.

Miscibility와 유사한 의미의 compatibility는 두 고분자간의 적합성을 나타낸다. 일반적으로 폴리머 블렌드가 안정된 물성을 나타내기 위해서는 두 고분자간에 적합성이 있어야 함이 중요하다.

한편 서로 잘 섞이지 않는(immiscible) 두 고분자를 아래 그림과 같이 물리적으로 블렌드하여 같은 성분끼리 가교시켜 물성을 향상시킨 것을 Inter-penetration network (IPN) 이라 한다.

