

Special

Thema | 고분자 성질의 결정 요소

박 상수 교수
(서울보건대학 의료공학과)

송 민중 교수
(광주보건대학 의료정보공학과)

1. 서론

고분자(Polymer)란 무수히 많은 단위분자(Monomer)들이 화학결합을 통하여 연결된 물질들을 말한다. 대개 분자량 10,000이상의 분자들을 말하고, 단위분자들이 100개 이상 공유결합에 의하여 연결되어 있으며, 거대고분자의 경우는 연결된 단위분자의 수가 수십만 개가 될 수도 있다. 본 고에서는 고분자의 성질을 결정하는 요소들에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 단위분자들의 화학 구조

고분자를 구성하는 단위분자들은 크게 두 종류로 구분된다. 첫 번째는 이중결합을 가진 비닐(Vinyl) 계열이며, 에틸렌(Ethylene), 프로필렌(Propylene), 비닐아세테이트(Vinyl Acetate), 염화비닐(Vinyl Chloride), 메틸메타크릴레이트(Methyl Methacrylate), 스티렌(Styrene) 등이 대표적이다. 이들이 중합반응을 통하여 고분자가 되며 각각 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리염화비닐(PVC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS) 등이 만들어진다. 비닐 단위분자의 이중결합은 자유기(Free Radical)에 의하여 활성화되어 인접 단위분자와 결합하면서 사슬이 점점 길어진다. 이러한 방법에 의하여 만들어지는 고분자 합성법을 사슬중합(Chain Polymerization)이라 한다.

서로 다른 두 개의 단위분자들이 반응하여 사슬을 늘려나가는 중합방법을 응축중합 혹은 축중합(Condensation Polymerization)이라고 한다. 헥사메틸렌 디아민(Hexamethylene Diamine)과 아디프산(Adipic Acid)이 만나서 나일론 6,6을 만들면서 물이 부산물로 나오는 반응이 축중합의 예이다. 단위분자의 화학적 구조에 따라서 고분자 사슬의 운동성과 세그먼트 상호간의 인력이 결정되므로 단위분자의 화학적 구조는 고분자의 물리적 성질을 좌우하는 첫 번째 요인이다.

3. 분자량과 사슬의 모양

고분자 사슬의 모양은 운동장에 모여 있는 어린이들의 예를 가지고 상상할 수 있다. 어린이들이 서로 팔을 잡지 않고 있는 경우가 고분자가 만

들어지기 전의 단위분자들이며, 서로 자유롭게 운동할 수 있기 때문에 이들은 액체 혹은 기체 상태이다. 고분자 반응이 일어나면 어린이들은 서로 팔을 강하게 붙잡고 있는 형태가 되며, 이들의 운동은 제한된다.

단위분자가 10-100개 사이라면 이들은 단위분자에 비하여 운동의 속도는 크게 작아지나, 아직도 확산운동이 가능하기 때문에, 액체상태를 유지한다(그림1). 그러나 점도는 단위분자에 비하여 크게 증가한다. 분자량이 작은 실리콘이 여기에 속하며 진공기기의 연결부를 떼꾸어 주는 실리콘 오일로 사용될 수 있다. 단위분자가 100개 이상이 연결되면 고분자의 성질은 상온에서 대부분 고체로 변화하는데, 이것은 고분자의 길이가 길어지면서, 고분자들끼리 서로 꼬이는 현상으로 매듭(Knot or Entanglement)이 만들어져서 고분자 사슬들이 빠져 나가기 어려워지기 때문이다. 긴 실들을 풀어 놓았을 때 매듭이 지어져서 다시 감기 어려운 것과 같은 이치이다. 따라서 실리콘은 분자량이 증가하면 고체로 변화한다. 고체로 변한 고분자들이 매듭을 풀고 서로 흘러나오기 위해서는 사슬의 운동성을 증가시키기 위하여 높은 온도로 가열하여야 한다. 따라서 플라스틱은 원래 열가소성(Thermoplastic) 즉 열을 가하면 부드러워진다는 뜻에서 유래하였다.

4. 결정(Crystalization)

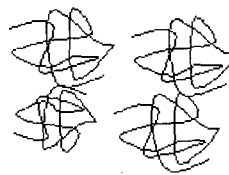
고분자는 위에서 말한 사슬이 길어지면서 자연스

럽게 만들어지는 매듭이외에도 결정에 의하여 사슬의 운동이 제한되기도 한다. 물이 규칙적으로 배열하여 얼음 결정이 만들어지듯이 고분자의 사슬들이 규칙적으로 배열할 때 결정이 만들어진다. 고분자 사슬이 결정을 만들기 위해서는 세그먼트간에 상호인력이 커야 하며, 이 상호인력은 고분자를 구성하는 단위분자의 화학구조에 의하여 결정된다. 같은 화학식을 가진 단위분자라 하더라도, 측쇄가 일정하게 배열된 Isotactic 혹은 Syndiotactic인 경우가 Random하게 배열된 경우에 비하여 결정을 더 잘 만들 수 있다. 그림2에서 왼쪽 부분은 고분자 사슬들이 나란히 배열한 결정구조이며, 오른쪽 부분은 사슬들이 자유롭게 배열된 무정형(Amorphous) 구조이다.

고분자의 합성 조건에 따라서 완전한 결정이 만들어질 수도 있고, 완전한 무정형으로 만들어질 수도 있다. 고분자의 종류에 따라서 결정의 비율이 서로 다르며, 또한 같은 종류의 고분자라도 제조시의 반응조건에 따라서 결정성이 달라지기도 한다. 폴리에틸렌의 예를 든다면, 결정이 전체 부피의 65% 이하이면 저밀도로 분류되며, 95% 이상이면 고밀도로 분류된다. 결정성이 클수록 밀도가 증가하며 인장강도도 증가한다. 상하수도에 사용되는 플라스틱의 경우 오랜 시간동안의 내구성이 요구되므로 고밀도 PE를 사용하게 되며, 인공관절에 사용되는 PE의 경우에는 마찰에 의하여 부스러기가 발생하면 인체에 독성작용을 일으키므로, 고밀도와 더불어 초고분자량(UHMW; Ultra High Molecular Weight)을 사용해야 한다.



(a) 단위분자



(b) 중합도 < 100



(c) 중합도 > 1000

그림 1. 고분자의 중합도와 사슬의 모양.

식용으로 사용하는 목은 젤의 형태를 가지고 있다. 목을 구성하는 녹말은 수용액 상에서 일부분이 결정을 형성하며, 이 결정부분들이 가교역할을 하여 녹말 고분자들이 흐트러지는 것을 막고 무정형부분의 녹말 분자들 사이에 물이 함유되는 구조이다. 폴리우레탄은 하드세그먼트와 소프트 세그먼트의 반응으로 만들어지며, 하드 세그먼트들은 미세결정(Microcrystal)을 형성하여 무정형의 소프트 세그먼트들을 잡아매는 가교 역할을 하여 폴리우레탄의 내마모성에 기여한다.

5. 가교화 반응

고온에서도 녹지 않는 플라스틱은 어떻게 만들까? 고온에서도 녹지 않는 플라스틱을 만들려면 고온에서도 고분자 사슬의 매듭이 풀리지 않아야 한다. 즉 고온에서 매듭이 풀리지 않으려면 물리적으로 영켜 있는 매듭 대신에 화학결합에 의한 매듭을 만들어야 한다. 이 화학반응을 가교화 반응(Cross-linking Reaction)이라 한다. 그림3에서 원으로 표시한 부분에 가교화 반응에 의하여 화학결합이 만들어진다면 온도가 올라가더라도, 고분자 사슬들은 서로 빠져 나오지 못하므로 고체 상태를 유지하며, 온도를 더 높이 올리면 고체 상태에서 연소하게 된다. 따라서 가교화 반응은 고분자 사슬의 분자량을 무한대로 증가시켜 사슬의 확산운동(Diffusion)을 불가능하게 한 것이라고도 해석할 수도 있다.

축중합 고분자 중에는 단위분자의 반응기가 3개 이상인 것들이 있는데 예를 들면 페놀의 경우 포름

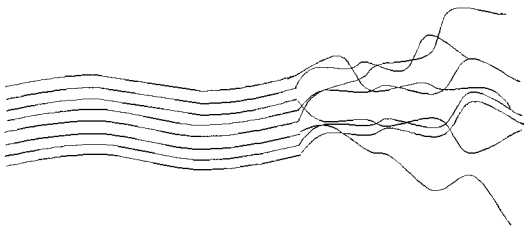


그림 2. 고분자의 결정(왼쪽)과 무정형(오른쪽).

알데히드와 반응할 때, Ortho-, Metha-, Para-의 세 개 위치에서 포름알데히드와 반응할 수 있다. 이 경우 축중합 반응은 선형의 고분자 대신 고분자 사슬들이 화학결합에 의하여 가교가 형성되는 망중합(Network Polymerization) 반응을 일으키게 된다(그림3). 일차적으로 합성된 저분자량의 원료들을 가열하여 망중합 반응을 일으키므로 열을 가하면 딱딱한 고체로 변화하는 성질이 있어서 열경화성 고분자라고 부른다. 망중합에 의하여 가교가 형성되어 있으므로 열에 가해도 부드러워지지 않는 특징이 있어 고온에서도 사용이 가능하며 견고하고 하중에 잘 견딜 수 있다. 열경화성 고분자로는 페놀 플라스틱인 베이클라이트, 멜라민 수지, 요소 수지, 에폭시 수지 등이 있다.

고무 등의 탄성체는 가교에 의하여 사슬들이 연결되어 있다는 점에서 열경화성 고분자와 비슷하다. 그러나 중요한 차이점은 가교의 밀도이다. 탄성체의 경우 가교의 수가 적기 때문에 외부의 힘(Stress)에 의하여 사슬의 길이가 늘어날 수 있지만 열경화성 고분자의 경우에는 가교와 가교 사이의 세그먼트 길이가 짧아서 외부의 힘을 가해도 많이 늘어날 수 없다(그림4).

위의 두 경우와 비교하여 가교가 만들어지지 않은 고분자를 열가소성 고분자라 한다. 공유결합이 없기 때문에 온도를 가하면 사슬간의 매듭이 풀리면서 흐를 수 있게 된다. 즉 멜트(Melt) 상태가 될 수 있다. 위에서 언급한 사슬중합 고분자들이 대부분 열

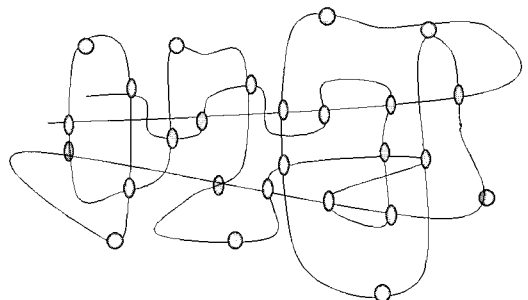


그림 3. 망중합반응에 의하여 형성되는 열경화성 고분자. 열을 가하면 원으로 표시된 부분에 가교화 반응이 일어나면서 경화된다.

가소성 고분자이며 외부에서 가해주는 힘에 의해서도 사슬의 매듭이 풀어질 수 있으므로 소성변형이 가능하다.

6. 수용성 고분자

단위분자에 수산기(-OH) 나 아미노기(-NH₂) 또는 이온 등이 포함된 고분자는 물에 녹을 수 있는 성질을 가지게 된다. 폴리 아크릴산과 폴리 메틸메타 크릴산은 카복시산(-COOH)을 가지고 있어서 수용성의 성질을 가지며, 키토산은 아미노기를 가지고 있어서 물에 녹을 수 있다. DNA와 RNA는 인산기를 가지는 생체 수용성 고분자이며, 단백질은 카복시산과 아미노기를 동시에 가지는 생체 수용성 고분자이다.

생체 수용성 고분자 중에서 양이온 혹은 음이온을 띠고 있는 고분자를 이온성 고분자 (Polyelectrolyte)라고 부른다. 이온성 고분자는 이온 사이의 정전기력(Electrostatic Force)이 강하게 작용하여 세그먼트들이 서로 반발하는 특징이 있다. 따라서 중성 고분자가 구형의 형태를 가지고 있는데 반하여 이온성 고분자는 수용액 상태에서 막대 모양을 가지고 있는 경우가 많으며, DNA가 그 중의 한 예이다. 사슬 세그먼트간에 작용하는 정전기력은 수용액의 Ionic Strength의 영향을 받으므로 이온성 고

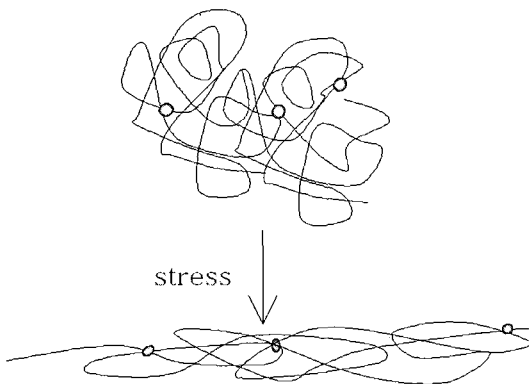


그림 4. 탄성체는 가교와 가교 사이의 사슬의 길이가 길므로 외부의 힘(Stress)에 의하여 길이 방향으로 쉽게 늘어날 수 있다

분자들은 염(Salt)의 농도를 증가시키면 중성고분자와 비슷한 성질로 바뀐다.

7. 유리 천이온도와 녹는 점

고분자는 낮은 온도에서 전혀 움직일 수 없지만, 온도를 상승시키면 사슬을 구성하는 세그먼트들이 자유롭게 움직이면서 사슬의 확산 운동이 가능해진다. 세그먼트들이 움직이면서 부드러워지는 온도를 유리 천이 온도(Glass Transition Temperature; T_g)라고 하며, 유리 천이 온도 전후에서 고분자의 물리적 성질은 크게 변화한다. 이 유리천이 온도는 무정형 고분자에서 일어나는 성질의 변화이며, 결정성 고분자에서는 유리 천이 온도보다 높은 온도에서 결정이 녹는 현상이 일어나는데 이 온도를 고분자의 녹는 점(Melting Point; T_m)이라 한다. 무정형 고분자의 경우에는 유리 천이 온도가 고분자의 물성을 좌우하는 가장 큰 요인이지만, 결정성 고분자는 결정의 녹는 점 부근에서 물리적 성질이 크게 변화한다.

무정형 고분자의 성질을 좌우하는 유리 천이 온도는 고분자의 화학구조와 연관이 깊다. T_g는 단위

표 1. 무정형 비닐 고분자들의 유리 천이 온도. 측쇄의 크기가 커질수록 유리 천이온도는 상승한다.

고분자 종류	T _g (°C)
polyethylene	-81
polypropylene	-14 ~ -35
poly(vinyl acetate)	29
poly(vinyl chloride)	82
polystyrene	80-100
polymethylmethacrylate	103-104

표 2. 비닐 고분자 결정의 녹는 점. 폴리프로필렌의 측쇄 -CH₃로부터 측쇄의 길이가 길어질수록, 사슬 간의 상호인력을 약화시키므로 T_m은 낮아진다.

측쇄의 종류	T _m (°C)
-H	140
-CH ₃	165
-CH ₂ CH ₃	124
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	75
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-55

분자상호간의 상호인력이 클수록 높아지며, 또한 단위분자의 측쇄의 크기가 커질수록 높아진다. 표 1에서 보는 바와 같이 비닐기의 측쇄에 수소가 붙어 있는 PE로부터 측쇄의 크기가 증가할수록 유리 천이 온도 T_g 가 높아지는 것을 알 수 있다. 이것은 측쇄의 부피가 커 질수록, Steric Hinderance가 커져서 온도를 높여주어야만 자유로운 운동이 가능해지기 때문이다.

표1에서 폴리 비닐아세테이트는 껌의 원료가 되는 것으로 껌은 상온에서 딱딱한 상태이지만 입속에 넣으면 체온에 의하여 T_g 이상으로 온도가 상승하므로 부드러워지는 것을 경험할 수 있다. 폴리에틸렌과 폴리프로필렌은 T_g 가 낮아서 상온에서 부드러울 것으로 예상되지만 대부분 상온에서 딱딱한 형태를 가지고 있다. 이것은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 단위분자가 규칙적으로 배열하여 결정을 만들기 때문이다. 이들 고분자들은 결정의 녹는 점 이상으로 가열하여야 부드러워진다. 표2는 결정성 고분자들의 녹는 점 T_m 과 측쇄와의 관계를 보여 준다. 측쇄가 수소인 폴리에틸렌에 비하여 메틸기인 폴리프로필렌이 약간 더 높은 T_m 을 가지고 있다. 그러나 측쇄인 알킬기가 더 길어질수록 T_m 은 급격히 감소하는데 이것은 측쇄의 길이가 커질수록 고분자 사슬간의 Close-packing을 방해하여 사슬간의 결합력을 약화시키기 때문이다.

위에서 살펴 본 바와 같이, 고분자의 성질은

- 1)단위분자들의 화학적 구조,
- 2)고분자의 평균 분자량,
- 3)가교의 존재 여부,
- 4)결정의 존재 여부에 따라서 크게 달라질 수 있다.

이러한 성질의 다양성이 금속이나 세라믹과는 다른 고분자만의 특징이다. 우리는 주변에서 똑 같은 이름의 고분자들이 성질이 크게 다른 것을 자주 발견할 수 있다. 고분자의 성질을 알기 위해서는 화학적 명칭 뿐 아니라 그 고분자의 제조 과정까지도 정확히 알아야 할 필요가 있다.

참고 문헌

[1] W. F. Smith, "Principles of Materials Science

and Engineering, 3rd Ed.", McGraw-Hill, 1999.

- [2] F. A. Bobey and H. Winslow, "Macromolecules Introduction to Polymer Science", Academic Press, 1987.
- [3] Hans Georg Elias, "Macromolecules, 2nd Ed.", Plenum, 1983.
- [4] D. R. Askland, "The Science and Engineering of Materials, 3rd Ed.", International Thompson Publishing Asia, 1995.
- [5] J. B. Park and R. S. Lakes, "Biomaterials An Introduction, 2nd Ed.", Plenum Press, 1992.
- [6] J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd. Ed.", John Wiley & Sons, Inc., 1980.
- [7] R. D. Deanin, "Polymer Structure, Properties and Applications," ,Cahners Publishing Company, Inc., 1972.

저자약력



성명 : 박 상수

- ◆ 학력
- 1984년 서울대 화학교육과 이학사
- 1992년 미국 위스컨신대 화학과 이학박사

- ◆ 경력
- 1993년 ~ 1994년 미국 위스컨신대 포스트닥
- 1994년 ~ 1999년 서울아산병원 의료재료 연구실장
- 1999년 ~ 현재 서울보건대학 의료공학과 교수



성명 : 송 민중

- ◆ 학력
- 1989년 원광대 전기공학과 공학사
- 1991년 원광대 대학원 전기공학과 공학석사
- 1996년 홍익대 대학원 전기제어공학과 공학박사

- ◆ 경력
- 1997년 ~ 현재 광주보건대학 의료정보공학과 교수