高分子化學基礎理論

仁荷大 高分子工學科 盧 益 三

1. 高 分 子

纖維素, 蛋白質, 澱分, 天然고무 등과 같은 천연물질, PVC, Polyethylene등과 같은 플라스틱, Nylon과 같은 합성섬유등은 모두 分子量이 매우 큰 分子(macromolecule)로 되어 있다. 즉 低分子化合物이 여러개 연결되어 이루어져 있다. 高分子라는 말과 重合體(polymer)라는 말은 같은 뜻으로 사용되는 경우가 많은데 이는 mer 또는 monomer(單量體)라는 적은 分子가 여러개 붙어서 되었다는 뜻으로서 최근에는 高分子를 "polymer"라고 부르는 것이 일반적이다. 그러면 分子量이 어느 정도가 되어야 高分子라 할 수 있느냐 하는 문제에 대해서는 여러 사람이 의견을 달리하고 있으나 일반적으로 실용되고 있는 高分子는 分子量이 대개 5,000~20,000정도 이며 分子量이 큰것으로서는 1,000,000 또는 그 이상의 것도 실험적으로 만들어지는 경우가 있고 천연의 高分子는 수백만 내지 수천만이 되는 것도 알려져 있다. 分子量이 수 100정도의 重合體일지라도 사용시의 최종분자량이 커지거나 또는 용도가 플라스틱과 같은 목적으로 사용될때는 편의상 高分子物과 같이 분류하는 경우도 있다.

高分子物은 分子量이 크기 때문에 低分子物에서 볼 수 없는 여러가지 특성을 지니고 있다.

첫째로 低分子物은 명확한 氣, 液, 固體 즉 물질의 三態가 존재하나 高分子物은 그렇지가 않다. 따라서 高分子物은 蒸溜가 불가능하며 昇華性도 없고 일정한 融點을 나타내지 않는 경우도 있다.

둘째로 高分子物은 용매에 용해할 때는 팽윤과정을 거쳐 서서히 용해하며 용해된 용액은 저분자용액과 틀리는 여러가지 특성이 있다.

셋째, 高分子物은 分子量이 다른 여러分子들의 混合物이다. 즉 酸素, 물, 알코올등 저분자의 경우 分子는 일정수의 原子로 이루어지며 分子量은 化合物의 종류에 따라 일정하다. 그러나 高分子物은 分子量이 다른 同種分子의 집합체로서 측정되는 分子量은 平均分子量이다.

다음은 巨大分子의 집합체이기 때문에 나타내는 여러가지 物性이 근본적으로 저분자물과 다르다. 즉 다른 材料와 비교 할만한 강도, 큰 伸張度, 고무와 같은 彈性, 成型을 가능케하는 可塑性, 섬유, 필름을 만들 수 있는 能力, 전기절연성, 내수성, 耐藥品性등은 高分子物質을 構造材料로 사용할 수 있게 하는 원인이 되고 있다.

2. 分 子 量

高分子物의 分子量은 合成할 때나 응용할 때나 모두 중요하다. 즉 高分子物을 공업적으로 또는 실험적으로 만들 때 가장 중요한 것 중의 하나가 分子量 조절이고 高分子物의 기계적강도는 分子量과 직접적으로 관련이 있기 때문에 응용면에서도 分子量이 문제가 된다.

高分子物의 分子量은 앞에서 말한대로 平均分子量이며 平均하는 방식에 따라 數平均, 量平均等 여러가지 平均分子量이 있다. 分子量測定은 低分子物의 측정방법과는 전혀 다른 방법으로 행해지며 가장 많이 이용되고 있는 방법이 粘度法, 滲透壓法, 光散亂法 등이다. 粘度法은 특수한 장치가 필요 없이 간단한 粘度計로 分子量을 잴수가 있어 편리하다. 다른 方法들은 대개 값비싼 기계장치를 필요로 한다.

3. 重合反應

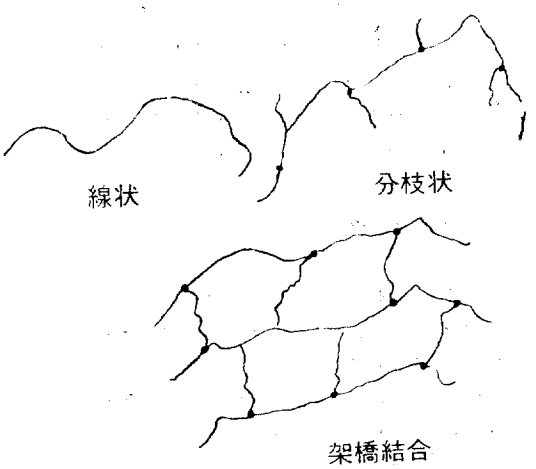
高分子는 低分子에서 부터 重合(polymerization)이라는 反應을 통해 이루어 진다. 이 重合反應을 할 수 있는 저분자화합물을 單量體라고 하는데 單量體는 二重結合을 가지고 있거나 反應性이 있는 官能基(functional group)를 가진 化合物이다.

重合反應은 反應機構를 기초로 하여 다음과 같이 분류한다. 즉 反應性인 官能基의 階段的反應의 연속으로 고분자가 이루어지는 階段重合과 分子連鎖에 어떤 活性點이 생기면 이것을 기점으로 하여 單量體가 附加해 나가는 連鎖重合으로 나눈다.

(A) 階段重合(縮合重合)

階段重合에 의해 고분자가 형성될려면 單量體는 官能基를 각각 최소한 2개 이상씩 가지고 있어야 하며 이들 單量體끼리의 계단적인 反應으로 高分子를 이루어 간다.

고분자는 그 分子의 형태에 따라 線狀(linear) 重合體, 分枝狀(branched)重合體, 架橋結合 (crosslinked) 重合體(또는 網狀(net-work)重合體라고도 함)가 있는데 二官能性單量體가 중합을 할 때는 線狀重合體가 되고 二官能性單量體에 三官能性以上의 單量體가 混合되어 있으면 分枝狀 또는 架橋結合重合體가 된다. 이 架橋結合重合體는 어떠한 溶媒에도 녹지 않으며 加熱을 해도 熔融하지 않는다. 따라서 이런 重合體를 利用함에 있어서는 不溶, 不融상태가 되기 전에 반응을 끄치고 成型, 塗布(接着劑 및 塗料의 경우)或은 處理를 한 다음 加熱 또는 촉매로 반응을 더 진행시켜 不溶, 不融性인 架橋結合重合體를 생성케 한다. 不溶, 不融상태가 되기 이전의 重合體를 初期重合體(prepolymer)라 부르고 대개는 分子量이 300~5,000정도 이다. 대표적인 階段重合體(縮合重合體)로는 nylon, 폴리에스터, 폴리우레탄, 에폭시수지, 石炭酸수지, 尿素수지 등이 있다.



(B) 連鎖重合(附加重合)

二重結合을 가진 單量體인 에틸렌, 프로필렌, 鹽化비닐(VCM)등은 어떤 活性이 부여 될때 쉽게 二重結合이 열리면서 重合을 한다. 이와같은 連鎖重合은 때때로 비닐重合, 올레핀重合, 또는 附加重合등으로 불리울 때도 있다. 重合을 일으키는 活性點은 遊離래디칼 이거나 有機陽이온 또는 陰이온이다. 따라서 活性點이 무엇이냐에 따라 다시 래디칼重合, 陽이온重合, 陰이온重合등으로 불리운다. 單量體가 래디칼重合을 하느냐 이온重合을 하느냐 하는 것은 單量體의 化學構造에 따라 결정되는 것이며 공업적으로는 래디칼重合이 가장 흔하고 중요하다. 低密度폴리에틸렌, PVC, 폴리스타이렌, 아크릴수지등은 래디칼重合으로 만들어지고 있으며 폴리프로틸렌, 아세탈수지 등은 이온重合으로 만들어지고 있다.

連鎖重合의 진행과정은 活性點이 單量體에 들어가 붙는 開始段階와 重合이 開始된 活性分子鎖에 單量體가 붙어 들어 가는 成長段階와 다음 完全히 成長된 重合體連鎖에서 活性點이 없어지는 停止段階의 三段階를 거쳐 重合이 進行된다. 이사이에 連鎖移動이라하는 副反應이 불가피 하게 일어나(極히 드물지만 없는 경우도 있다)成長反應을 停止케 하며 이것은 모든 重合體分子의 크기가 동일하지 않은 즉 分子量的으로 불균일하게 만드는 원인이 되며 또 二官能性인 單量體에서도 分枝重合體가 만들어 지게 하는 원인이 된다.

래디칼을 발생시키는 방법으로는 열, 광선, 방사선 등에 의해서도 가능하지만 실용적으로는 래디칼을 쉽게 만들수 있는 化合物 즉 重合開始劑(때때로 촉매라고도 부른다)를 사용한다. 重合開始劑로는 有機, 또는 無機過酸化物(예 過酸化벤조일, 過酸化水素등), 아조化合物등이 있다.

(C) 共 重 合

連鎖重合에 있어서 한 종류의 單量體로 부터 만든 重合體를 單重合體(homopolymer)라 하고 2종 이상의 單量體를 혼합하여 중합해서 만든 것을 共重合體(copolymer)라 한다. 共重合體는 각 單量體의 성질을 공유하게 됨으로 공업적으로 여러가지 성질의 重合體를 만들기 위해 많은 共重合體가 만들어 지고 있다. 대표적인 예로는 스타이렌/뷰타다이엔(耐衝擊폴리스타이렌 및 SBR고무), 스타이렌/아크릴로니트릴(AS수지), 뷰타다이엔/아크릴로니트릴(NBR 고무)등이 있다. 세가지의 單量體로 된 共重合體를 三元共重合體(terpolymer)라 하며 공업적으로 이용되는 것으로는 아크릴로 니트릴/뷰타다이엔/스타이렌 共重合體인 ABS수지와EPDM이라는 합성고무등이 있다.

4. 分子構造와 結晶性

高分子物質을 섬유, 고무, 플라스틱 등으로 이용하는 것은 각 高分子物에 고유한 分子構造와 그 分子構造에 연유되는 分子들의 집합상태에 따라 결정되는 특유한 物理的, 機械的성질을 활용하는 것이다. 高分子物의 여러가지 성질에 미치는 分子構造에 기본이 되는 것은 分子의 化學的인 組成, 原子의 배치상태, 分子의 크기와 모양등 여러가지 인자가 있다.

고체상태에서 고분자의 구조는 線狀重合體일지라도 마치 국수를 풀어 놓은것과 같이 전혀 불규칙한 상태(random coil)로 존재하는 경우와 규칙적으로 배열되어 있는 경우가 있다. 고체속에서 分子가 불규칙하게 존재하고 있는 것을 非結晶性(또는 無定形)高分子라하고 규칙적으로 배열되어 있는 것을 結晶性高分子라 한다. 高分子는 分子의 길이가 길기 때문에 低分子結晶에서 볼 수 있는 것과 같이 分子전체에서 규칙성을 기대할 수는 없고 分子鎖의 일부분은 結晶性을 이루고 다른 일부분은 非結晶性으로 되는 경우가 많다. 100%의 結晶性重合體는 드물고 대개는 5~95%의 結晶性을 가지는 部分結晶重合體가 많다. 高分子의 結晶化는 근본적으로 分子構造가 立體的으로 特異하게 되어 있거나 分子間 引力이 크게 작용하고 있는 경우 잘 이루어진다. 이와 같은 結晶을 이루게 되면 非結晶性重合體에서 볼수 없는 物性이 나타난다. 우선 强度가 커져서 섬유로서도 이용할 수 있게 되고 일정한 融點을 나타낸다. 같은 高分子라 해도 結晶性이 크면 密度가 커지고 용매에 잘 녹지 않으며 기계적강도가 커진다. 예를 들면 結晶性이 65%程度인 低密度 폴리에틸렌은 密度가 0.92이며 95%의 結晶性을 가진 高密度폴리에틸렌은 密度가 0.96이다. 引張强度도 高密度 PE가 低密度 PE에 比해 2倍以上이다.

非結晶性高分子는 일정한 융점을 나타내지 않고 열에 의해 서서히 연화 한다. 이런 고부분자를 용융상태 또는 고무상태에서 냉각해 가면 유리상으로 고화한다. 다시 말하면 일정한 온도에서 分子는 마치 지렁이가 한데 뭉쳐 움직이고 있는 것과 같이 끊임 없이 운동을 하고 있다. 이때 分子의 운동은 分子전체가 이동하거나 움직이는 것이 아니라 分子중의 부분이 움직이는 세그멘트 운동이다. 이 운동은 온도가 올라 갈수록 심해지고 내려가면 적어 진다. 그런데 어떤 일정한 온도하에서는 이런 운동이 정지 하고 만다. 이 온도를 글라스轉移溫度 또는 二次轉移點이라 하며 Tg로 표시한다. 즉 Tg란 分子鎖의 운동이 동결되는 온도를 말하며 이 이하의 온도에서는 플라스틱의 可塑性을 잃는다. 천연고무도 Tg이하에서는 유리와 같이 충격에 의해 깨어지고 만다.

플라스틱의 可塑性이나 고무의 彈力性등은 分子鎖의 세그멘트운동이 가능함으로서 나타나는 성질이며 Tg이하에서는 단지 原子의 結合角 또는 原子間거리의 可塑的變形만 있으므로 약간의 彈性變形만이 존재 하여 마치 유리와 같이 딱딱하고 깨어지기 쉽다. 따라서 高分子의 變形加工 즉 成型加工은 Tg이상의 온도에서 행하게 된다. 폴리에틸렌같은 것은 Tg가 極히 낮지만(−120°C) 結晶性을 가지고 있기 때문에 실온에서도 분자의 운동이 자유스럽지가 않아 유연성은 있으나 물엿 같이 흐르지는 않는다. 非結晶性重合體인 폴리스타이렌은 그의 Tg인 100°C정도에서는 이미 강도를 잃고 물엿과 같이 되는 것이다.