



Chapter 18. 기능성고분자

- **Outline of Chapter**

- 기능성 고분자

기능성 고분자 (Functional Polymers)

기능성 고분자

- 오늘날 주요고분자들은 그들의 물리적 성질과 경제성에 기인하여 존재
- 20세기 말부터, 고분자 과학은 기능성 고분자에 많은 초점이 맞추어져 왔으며, 기능성 고분자의 가치는 물리적 성질보다는 그들의 기능성에 있다.
- 이온교환수지와 중공사 막, 광 고분자, 전기전도성 고분자, 광섬유, 생물고분자
- 광 고분자의 경우, 최근의 전자산업에 지대한 영향을 끼쳐 산업의 발달을 견인하고 있음 → Photolithography

광 전도성 고분자

- 전자사진은 1937년 C. F. Carlson에 의해 개발되었고, 최초의 상품은 1950년에 출시
- 건식인쇄에 대표적인 전자사진의 공정단계는 다음과 같다.

- 어둠에서 정전전하(靜電電荷: electrostatic charging)에 의한 빛에 대한 광전도면(selenium 또는 polyvinylcarbazole)의 감광성(sensitization)
- 영상노출(Imagewise exposure)
- 현상약(toner)으로 잠상(潛像: latent image)의 현상(現像: development)
- 영상을 종이로 이동
- 가열하여 종이 위에 이미지 고정
- 드럼으로부터 잔여 분말 제거

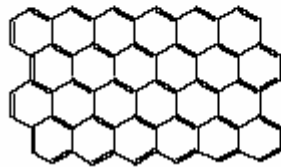
전기 전도성 고분자

- 1977년 일본의 shirakawa, 미국의 MacDiarmid, Heeger는 요오드로 폴리 아세틸렌 필름을 부분 산화시키면 광전도성이 상당히 증가하는 것을 발견 → 2000년 노벨상 수상
- 화학적 산화, 환원에 의하여 고분자가 전도성 형태로 변형되는 것을 도핑 (doping)이라고 함.
- 트란스 구조의 폴리 아세틸렌이 높은 전도성을 지닌다. 모든 전도성 고분자는 콘쥬게이션 이중결합을 가지고 있다. → 참조 표 46
- 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리티오펜 등은 용융되거나 녹지 않으므로 가공하기 어렵다. 이때, 곁가지를 치환한 폴리티오펜 (3-알킬)은 용해도와 용융성을 증대시켜 가공성을 증대시킬 수 있다.

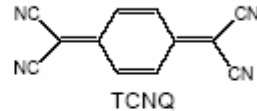
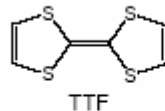
전도성 고분자의 분류

1. Electronically Conductive Polymers (Intrinsic)

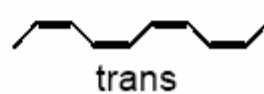
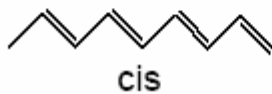
* Graphite-like polymers



* Charge transfer complex



* π -conjugated polymers



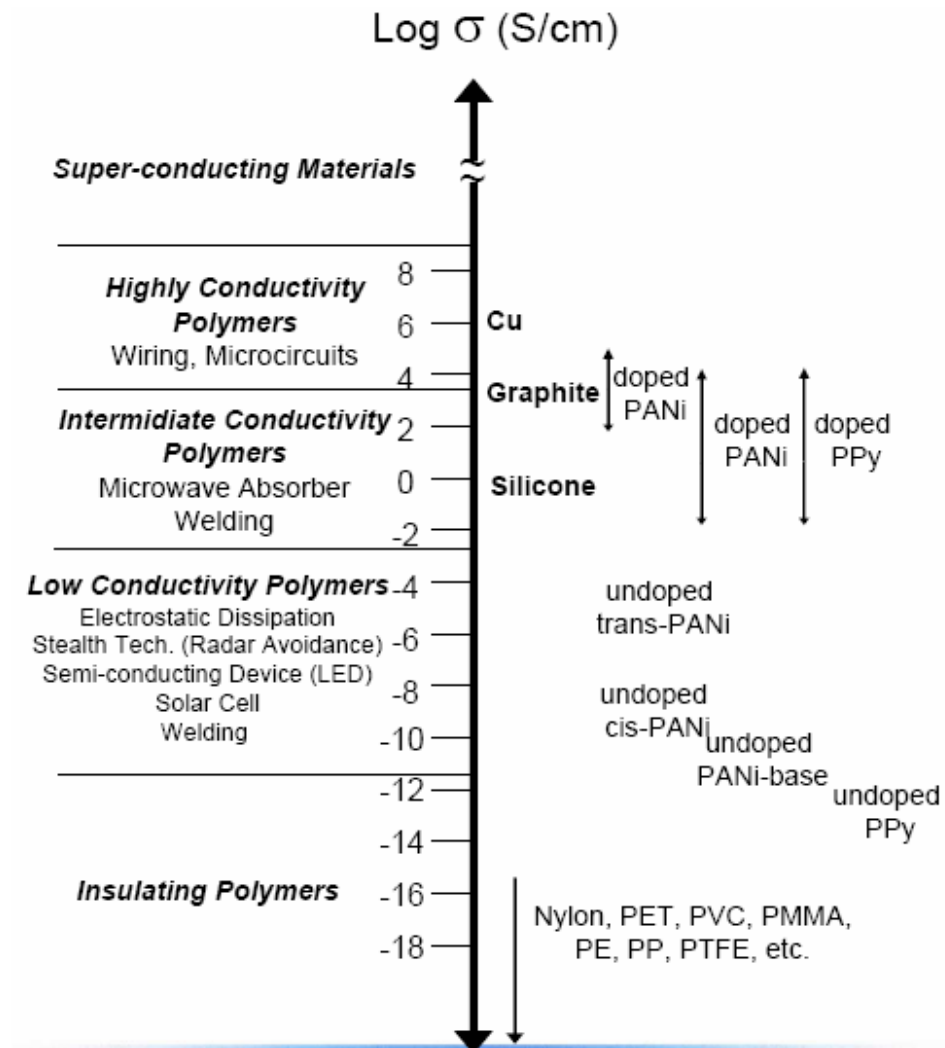
2. Ionically Conductive Polymers

- * Ion solvating polymer and salt
- * Polyelectrolyte
- * Ionomer

3. Electroconductive Composites : polymer/conductive filler

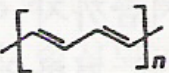
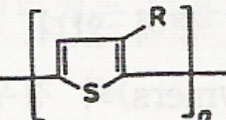
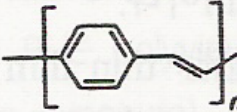

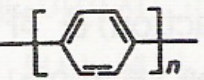
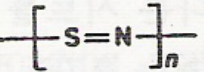
- * Electro-conductive molding materials
- * Electro-conductive paste (paint, adhesive)
- * Electro-conductive elastomer
- * Electro-conductive film

Conductivity of Polymer

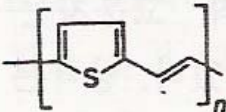
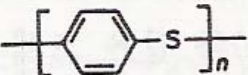
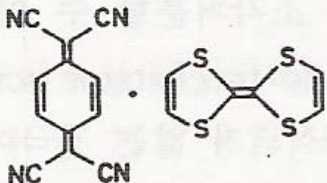
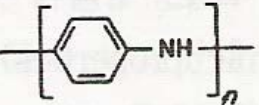
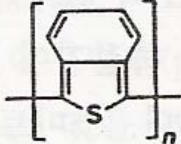


전도성 고분자

표 46 반도체 고분자와 전하이동 착물(Charge Transfer Complexes)

반도체 고분자	구조	전도도 σ_{RT} (Siemens/cm)
Polyacetylene		10,000*
Poly(3-alkylthiophene)		10,000*
Polyphenylene vinylene		10,000*
Polypyrrole		7,500
Polyphenylene**		5,000
Polythiazyl		3,700

전도성 고분자

Polythienyl vinylene		2,700*
Polyphenylene sulfide		500
TCNQ*** salt of TTF****		500
Polyaniline		200*
Polyisothianaphthene		50

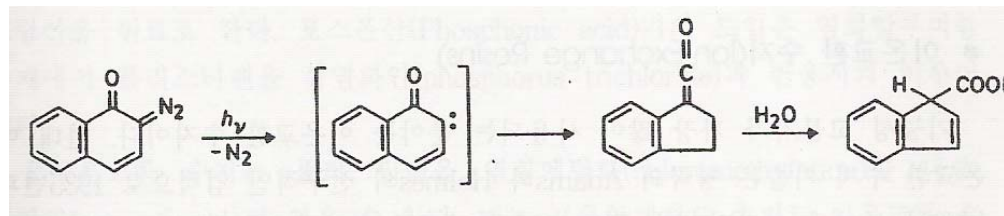
* 배향된 고분자
 ** Arsenic pentafluoride를 입힌 유리판에 *p*-terphenyl의 결정층을 처리하여 도핑시켜 제조
 *** 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane(acceptor).
 **** Tetrathiafulvalene(donor).

압전성 고분자

- 압전성 고분자 (변형에 의해 전기가 발생됨) 는 폴리 비닐리덴 플루오라이드이다.
- PVDF는 동질이상과 분자에 있는 두개의 쌍극자기(CF_2)에 의해 큰 유전성질 (Dielectric property)를 가지게 됨.
- 용도: 마이크로폰, 이어폰, 확성기, 도난방지기, 화재경보 장치

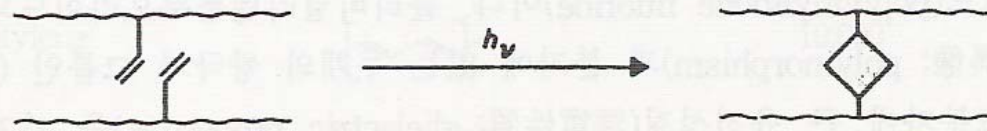
감광성 고분자

- 전자사진이 일시적인 영상을 만드는 반면, 영구영상은 광중합 또는 광 가교결합에 의해 제조
- 광중합 공정에서 단위체가 빛에 노출되면 선택적인 중합이 일어난다. 즉, 자외선이 노출된 부분은 가교결합이 일어나 불용이 된 반면, 노출되지 않은 부분은 용해성의 성형 고분자의 특징을 가지고 있어, 용매에 쉽게 녹여 낼 수 있음 (네가티브 형)
- 용도: 광제작, 인쇄용판, 마이크로 영상 (전자회로 패턴)
- 자외선 노출된 부분이 용융상태로 전이되는 고분자 (포지티브 형)이 많이 쓰임 → 퀴논아자이드가 고분자 매트릭스에 첨가시켜 염기에 녹게함

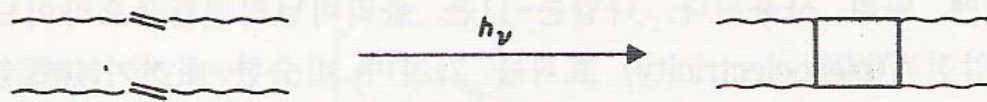


광가교결합

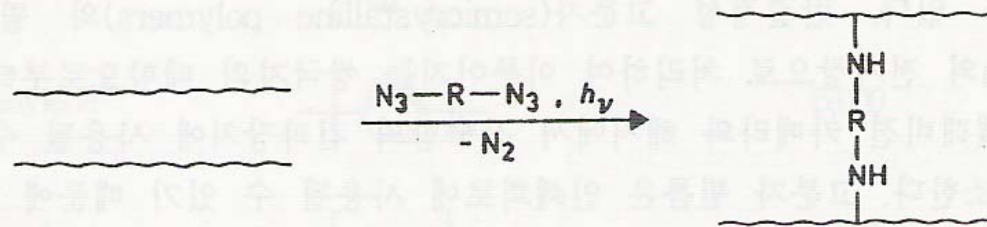
매달려 있는 광반응성 이중결합



사슬의 부분으로서 광반응성 이중결합

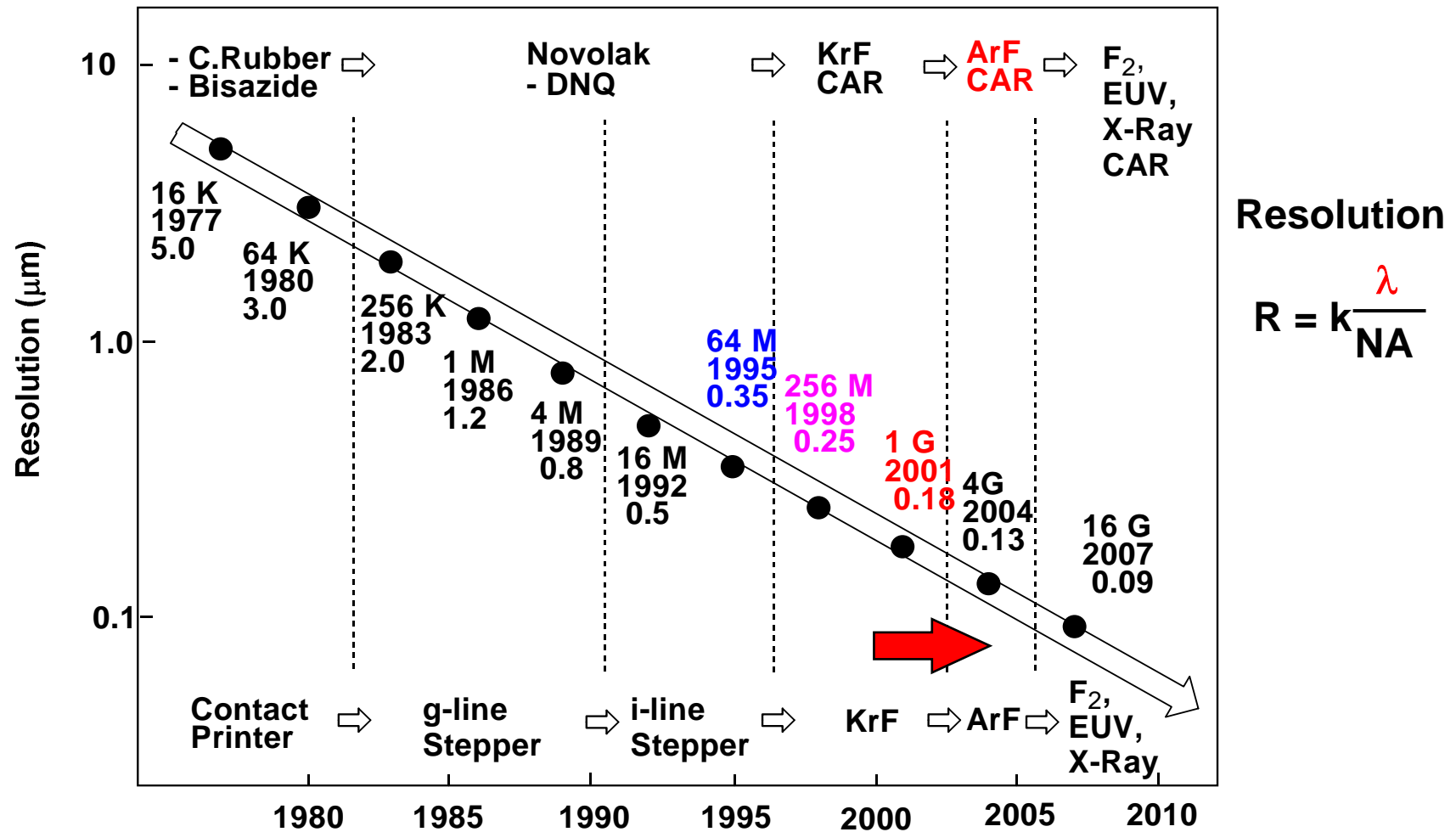


이작용기성 광가교결합제

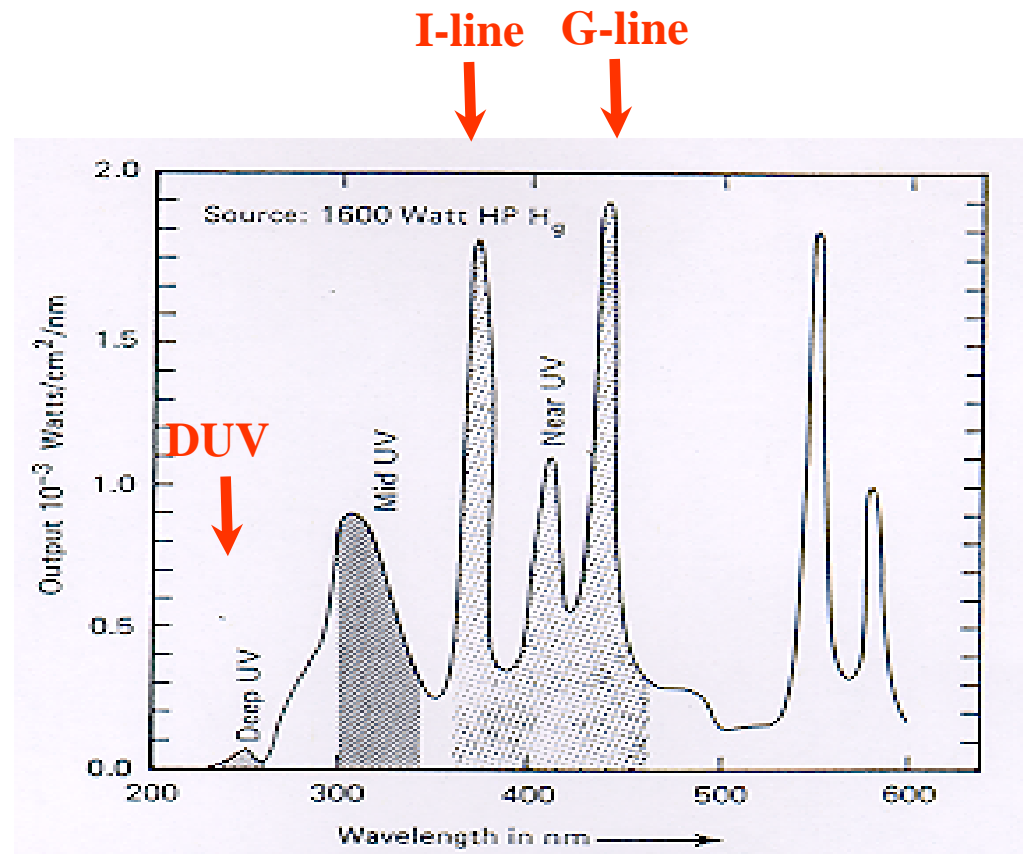


| 그림 49 | 광가교결합 메커니즘

Roadmap of Semiconductor Technology



Light intensity(output) of Hg-lamp as a function of wavelength

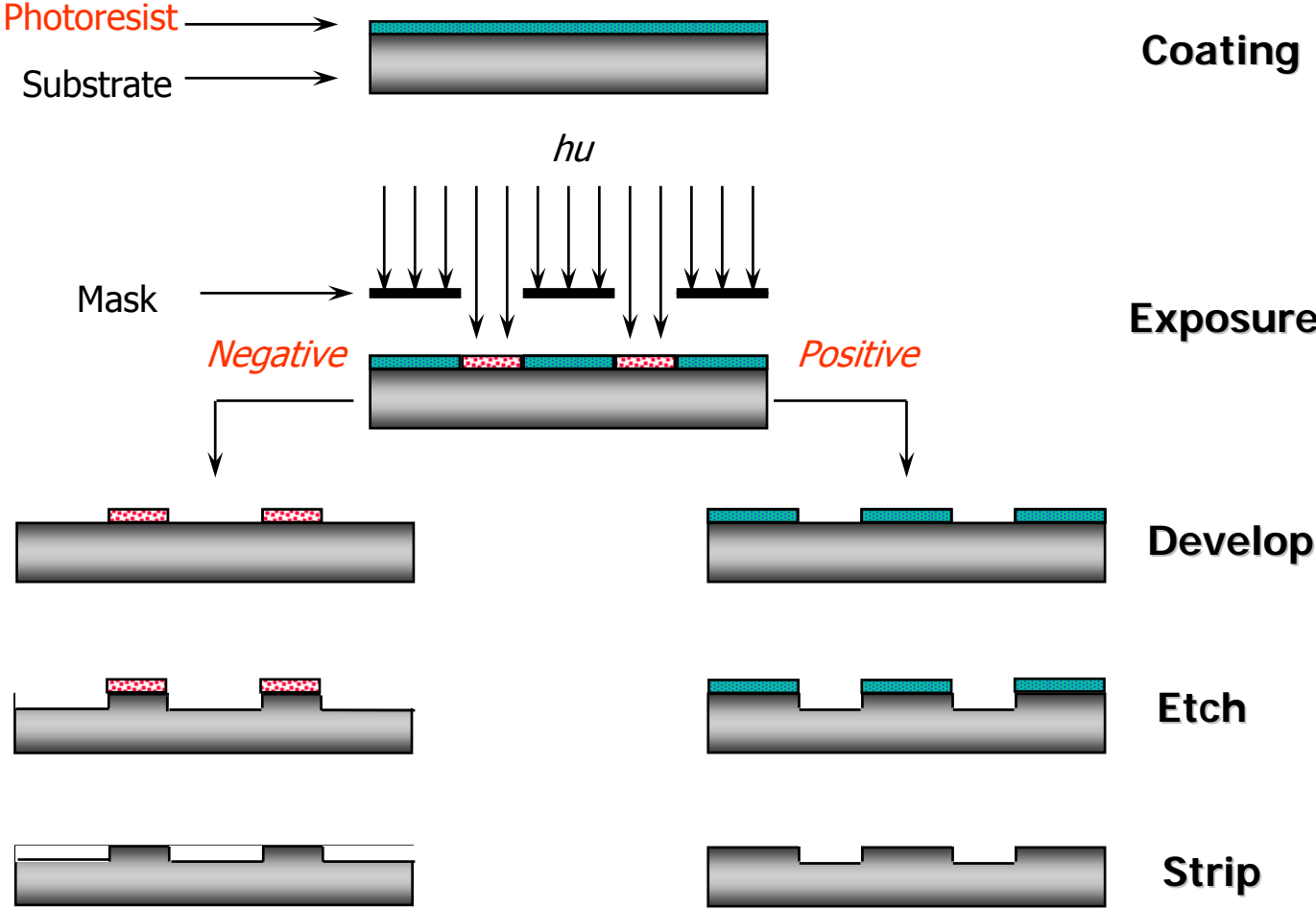


Thompson, L. F.; Willson, C. G.; Bowden, M. J. *Introduction to Microlithography*; 2nd Ed; ACS Professional Reference Book; American Chemical Society; Washington, DC, 1994

Photoresist

- Photoresist is an organic polymer which changes its chemical structure when exposed to ultraviolet light.
- It contains a light-sensitive substance whose properties allow image transfer onto a printed circuit board.
- There are two types of photoresist: positive and negative

PR Process



중공사 막

- 중공사막은 바닷물과 소금기가 있는 물의 담수화에서 역삼투 시스템에 사용됨.
- 한외여과 (Ultrafiltration), 미세여과 (microfiltration), 혈액투석, 기체 분리막으로 응용할 수 있다.
- 중공사막은 1mm이하의 직경의 모세관으로 벽은 반투막과 같은 기능을 가짐, 통상 원통형 막으로 제조하여 생산성을 극대화 시킴.
- 초산셀룰로오스, 폴리술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아마이드, 폴리벤즈이미다졸

Types of Membrane Separation

1. Reverse osmosis: (역삼투법: 1nm이내의 용질을 분리하는 막공정)
Desalination of brackish water 해수의 담수화
Treatment of wastewater to remove a wide variety of im-
purities
Treatment of surface and ground water
Concentration of foodstuffs
Removal of alcohol from beer and wine
2. Dialysis:(확산투석법: 농도차를 이용 분리)
Separation of nickel sulfate from sulfuric acid
Hemodialysis (removal of waste metabolites, excess body
water, and restoration of electrolyte balance in blood) 인공신장
3. Electrodialysis:(전해 투석법: 전위차를 이용분리)
Production of table salt from seawater
Concentration of brines from reverse osmosis
Treatment of wastewaters from electroplating
Demineralization of cheese whey
Production of ultrapure water for the semiconductor in-
dustry

Types of Membrane Separation

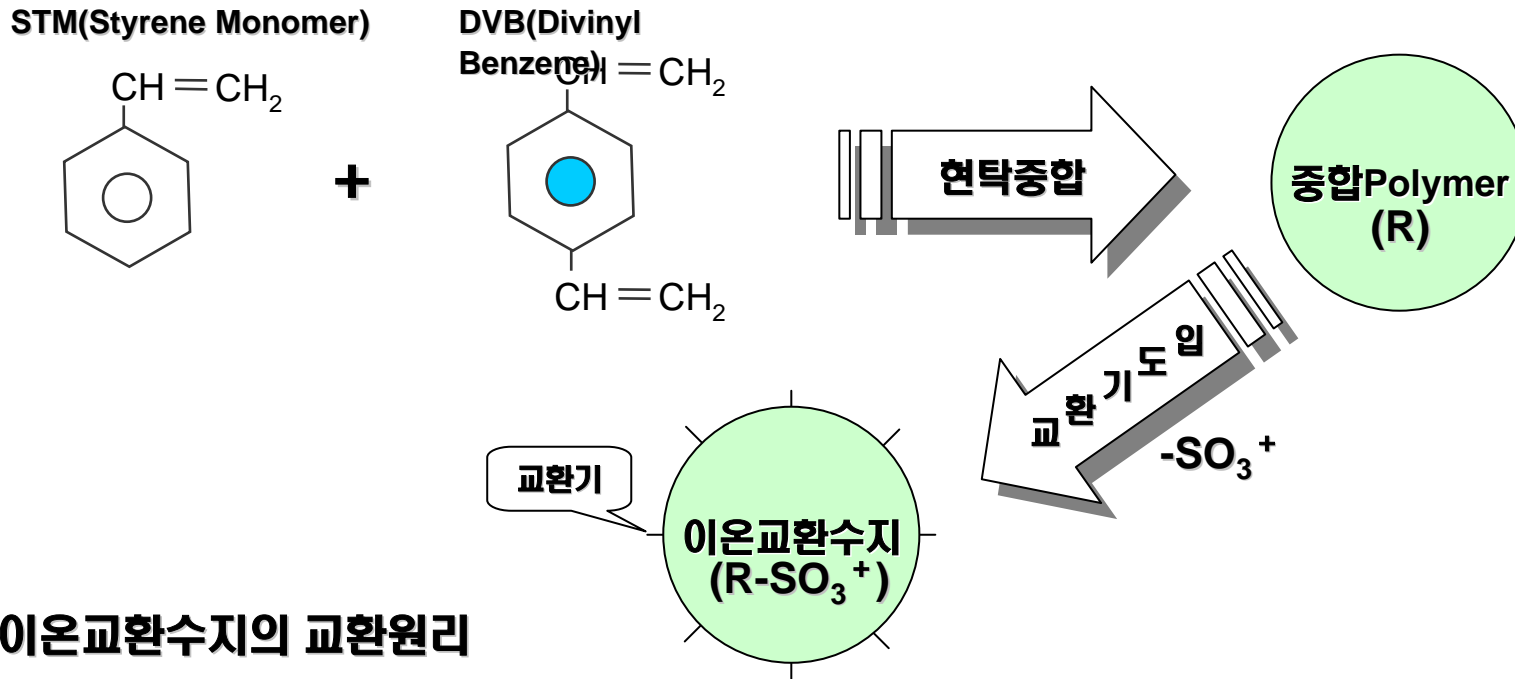
4. Microfiltration: (정밀여과법): 0.1–10micrometer 정도의 분리: 압력차를 이용
 - Sterilization of drugs
 - Clarification and biological stabilization of beverages
 - Purification of antibiotics
 - Separation of mammalian cells from a liquid
5. Ultrafiltration: (한외여과법): 1–100nm 정도의 분리: 압력차를 이용
 - Preconcentration of milk before making cheese
 - Clarification of fruit juice
 - Recovery of vaccines and antibiotics from fermentation broth
 - Color removal from Kraft black liquor in paper-making
6. Prevaporation: (투과증류법): 흡착, 확산 탈착현상을 이용
 - Dehydration of ethanol–water azeotrope
 - Removal of water from organic solvents
 - Removal of organics from water

Types of Membrane Separation

7. Gas permeation: (기체분리법): 막내에서의 확산계수의 차이를 이용
 - Separation of CO₂ or H₂ from methane and other hydrocarbons
 - Adjustment of the H₂/CO ratio in synthesis gas
 - Separation of air into nitrogen- and oxygen-enriched streams
 - Recovery of helium
 - Recovery of methane from biogas
 8. Liquid membranes: (액막법): 선택적 용해도 차이를 이용 추출/역추출 이용
 - Recovery of zinc from wastewater in the viscose fiber industry
 - Recovery of nickel from electroplating solutions
-

이온교환수지

2.1 이온교환수지의 제조원리



2.2 이온교환수지의 교환원리

이온교환수지의 반응은 가역반응(Reversible Reaction)

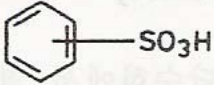
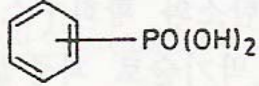
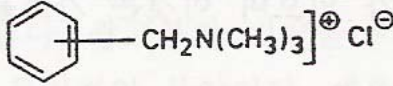
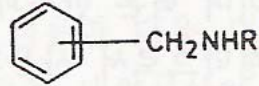
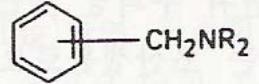
이온교환수지 + Target Ion → 이온교환수지-Target Ion (ex) R-SO₃H + Na⁺ → R-SO₃Na + H⁺

이온교환수지-Target Ion + 재생제 → 이온교환수지 + Target Ion (ex) R-SO₃Na + H⁺ → R-SO₃H + Na⁺

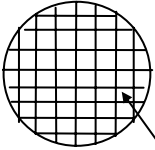
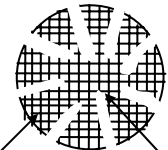
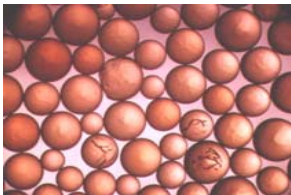
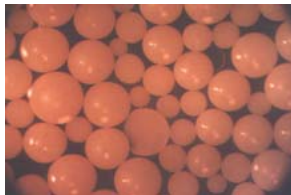
가역반응 → 1회용이 아니고 재생을 통하여 지속적으로 사용 가능

이온 교환 수지

표 47 이온교환 수지의 타입

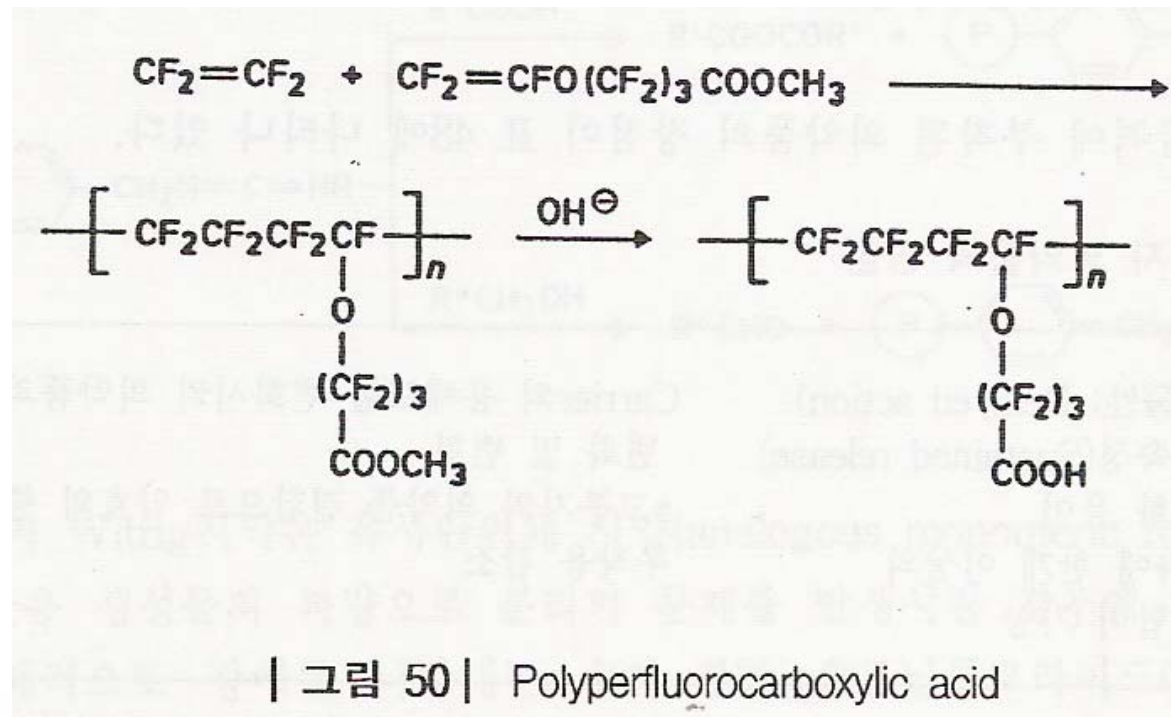
활성기	구조
양이온교환 수지	
술폰산	
카복시산	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
포스폰산	
음이온교환 수지	
사차암모늄염	
이차아민	
삼차아민	

Gel, Porous Type 이온교환수지

구분	Gel Type	Porous Type
구조모형	 <p>Micro Pore 0~數100Å</p>	 <p>Micro Pore 0~數100Å</p> <p>Macro Pore 數10~數1000Å</p>
수지외관	 <p>투명구상</p>	 <p>불투명구상</p>
수지표면	Micropore	Micropore + Macropore
내열성	비교적 높다	높다
내유기오염성	낮다	높다
반응속도	빠름	매우 빠름

이온교환막

- ▶ 테트라플루오르에틸렌과 비닐이터퍼플로록시드와의 공중합체로 제조된 막은 높은 전도성과 나트륨이온에 대한 투과성, 염소와 가성소다에 우수한 내화학성을 지님



고분자 시약

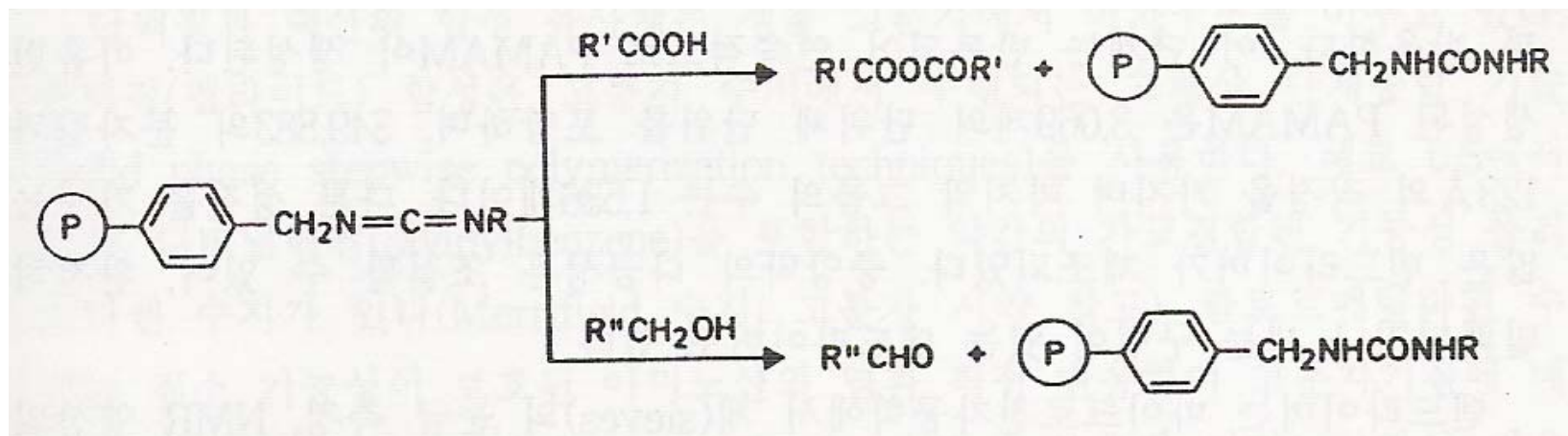
표 48 고분자 의약품의 장점

- | | |
|------------------------------|-------------------------------------|
| · 지발성(遲發性: Delayed action) | Carrier의 용해도를 변화시켜 의약품과 약효의 변화 및 변형 |
| · 활성의 지속성(Sustained release) | *고분자와 의약품 결합으로 약효의 증가, 부작용 감소 |
| · 약물 표적화 용이 | |
| · 동일고분자에 한개 이상의 의약품 결합이 가능 | |

* 예를 들면, 폴리아크릴산(polyacrylic acid)과 복합체가된 테트라사이클린(tetracycline)의 약효증가. 이 고분자산(polymeric acid)은 혈류에 항생물질의 흡수를 더욱 향상시킨다.

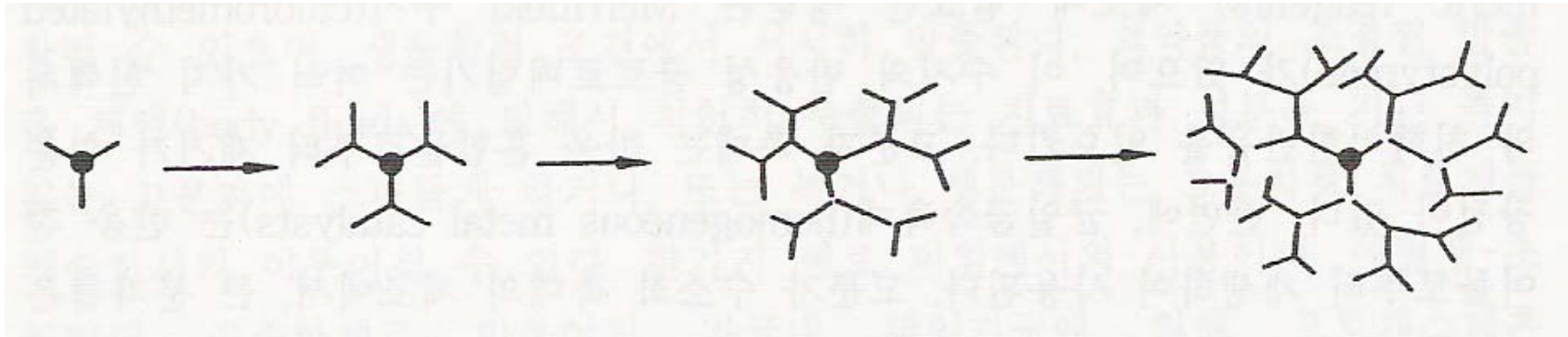
Merrifield 수지

- Merrifield 수지: 고분자와 결합된 촉매와 시약 → 고분자 촉매는 반응 혼합물로 부터 제거가 쉬운 장점을 지닌다.
- 고분자와 결합된 carbodiimide는 카르복시산으로부터 무수물을 제조, 또는 불안정한 알코올로 부터 알데히드를 합성하는 반응에 사용할 수 있음.



Starburst Dendrimer

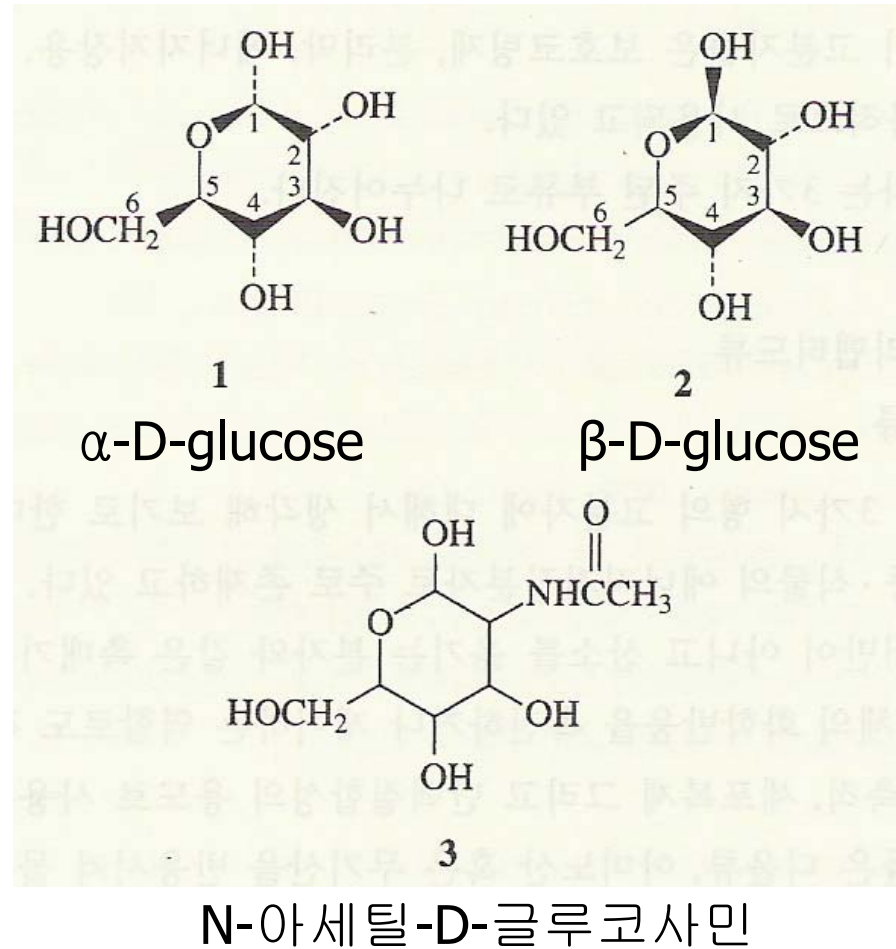
- 덴드리머: 별이 폭발하는 모양을 가지는 3차원 분지상의 고분자
- 1980년대 중반 Dow Chemical에서 개발, 최초의 덴드리머는 암모니아와 메틸아크릴레이트 그리고 과량의 에틸렌 디아민으로 반응 시킨 세개의 가지가 달린 중심에서 성장된 Polyamidoamine (PAMAM)임
- 용도: 마이크로 전자공학에서의 체의 눈금측정, NMR 영상의 콘트라스트 시약, 촉매담체



Biopolymer

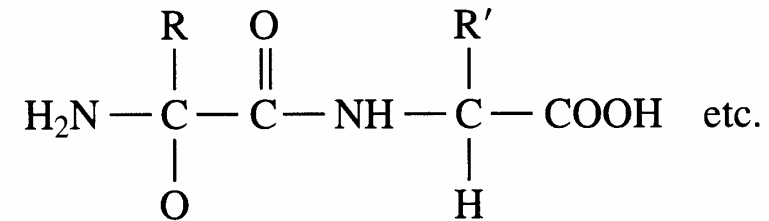
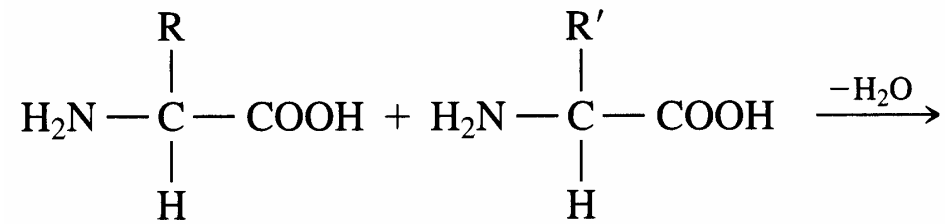
- 천연거대분자: 단백질, 핵산, 다당류
- 일차구조: 사슬에 따른 단위체의 순서
- 이차구조: 서로 사슬에 따라 단위체의 상호작용으로 형성 → 수소결합에 의한 DNA의 나선구조
- 단백질: 아미노산으로 만들어진 천연 생물 고분자 → RNA, DNA

다당류의 일반조성




- 생물학적 고분자의 종류
다당류, 단백질과 폴리펩티드류,
핵산 고분자류
- 생체고분자는 축합중합체임
- 다당류는 당류의 축합반응으로
생성된 선형 폴리에테르
- 셀룰로오스, 녹말, 글리코겐:
글루코스의 단독중합체
- 키틴: N-아세틸-D-글루코사민의
단독중합체

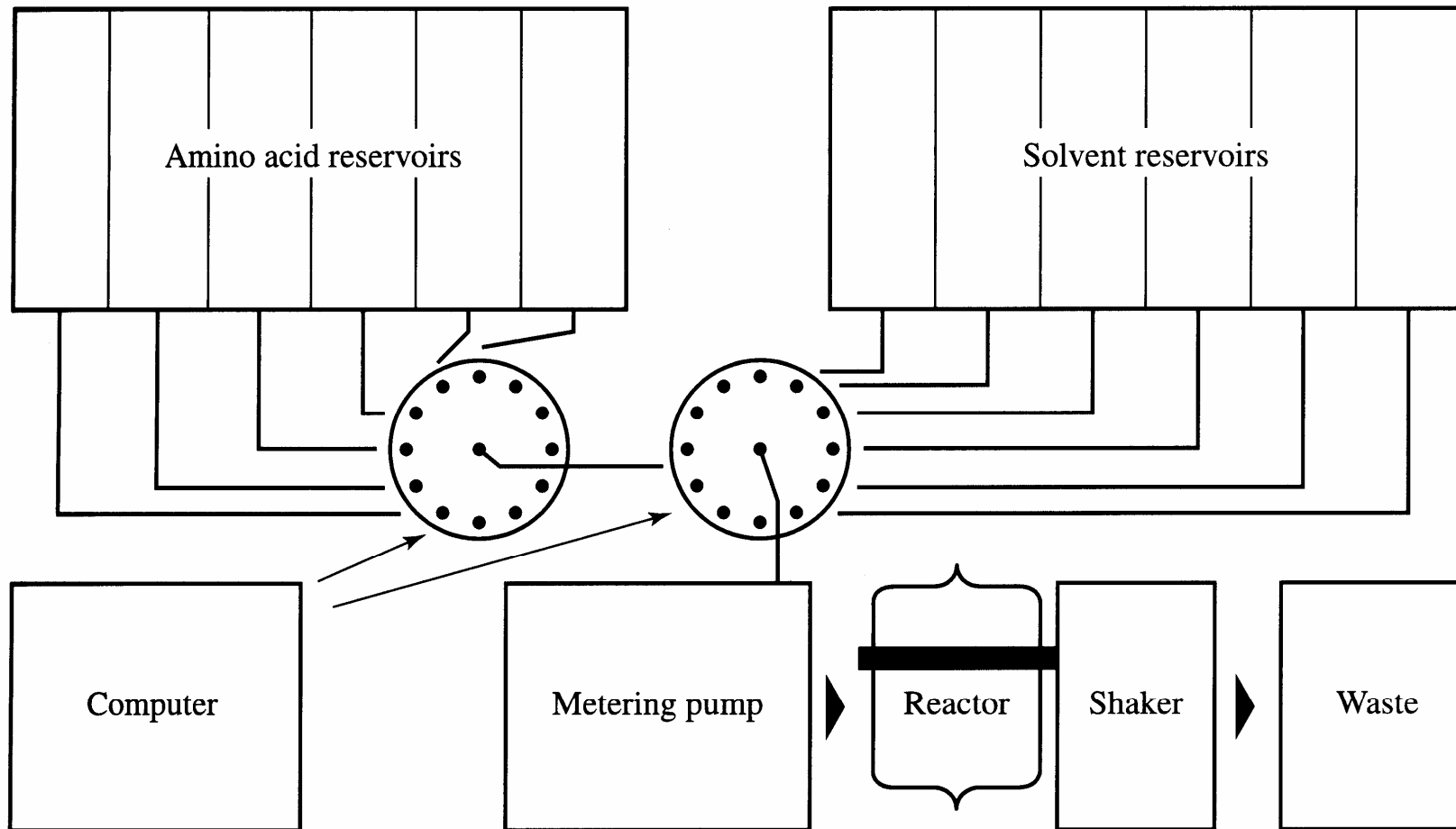
단백질류의 반응



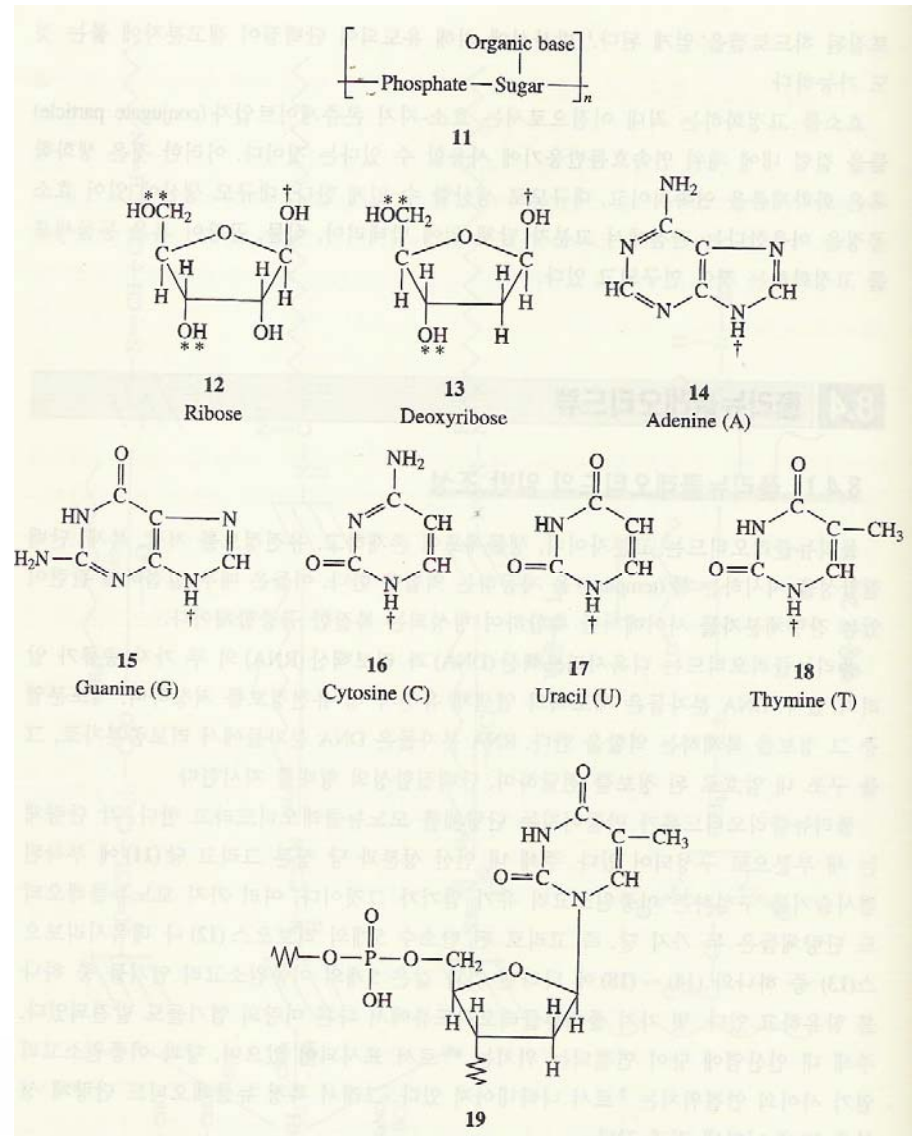
천연 아미노산

명칭	구조	기호	분자 내 상호작용성	
Alanine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Ala (or A)	} 무극성, 소수성 결사슬	
Phenylalanine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Ph} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Phe (F)		
Valine	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Val (V)		
Leucine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Leu (L)		
Isoleucine	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Ile (I)		
Methionine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Met (M)		
Proline	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HN}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Pro (P)		
Tryptophane	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ 	Trp (W)		
Glycine	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Gly (G)		} 극성, 친수성 결사슬
Serine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Ser (S)		
Cysteine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Cys (C)		
Threonine	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Thr (T)		
Tyrosine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Tyr (Y)		
Asparagine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Asn (N)		

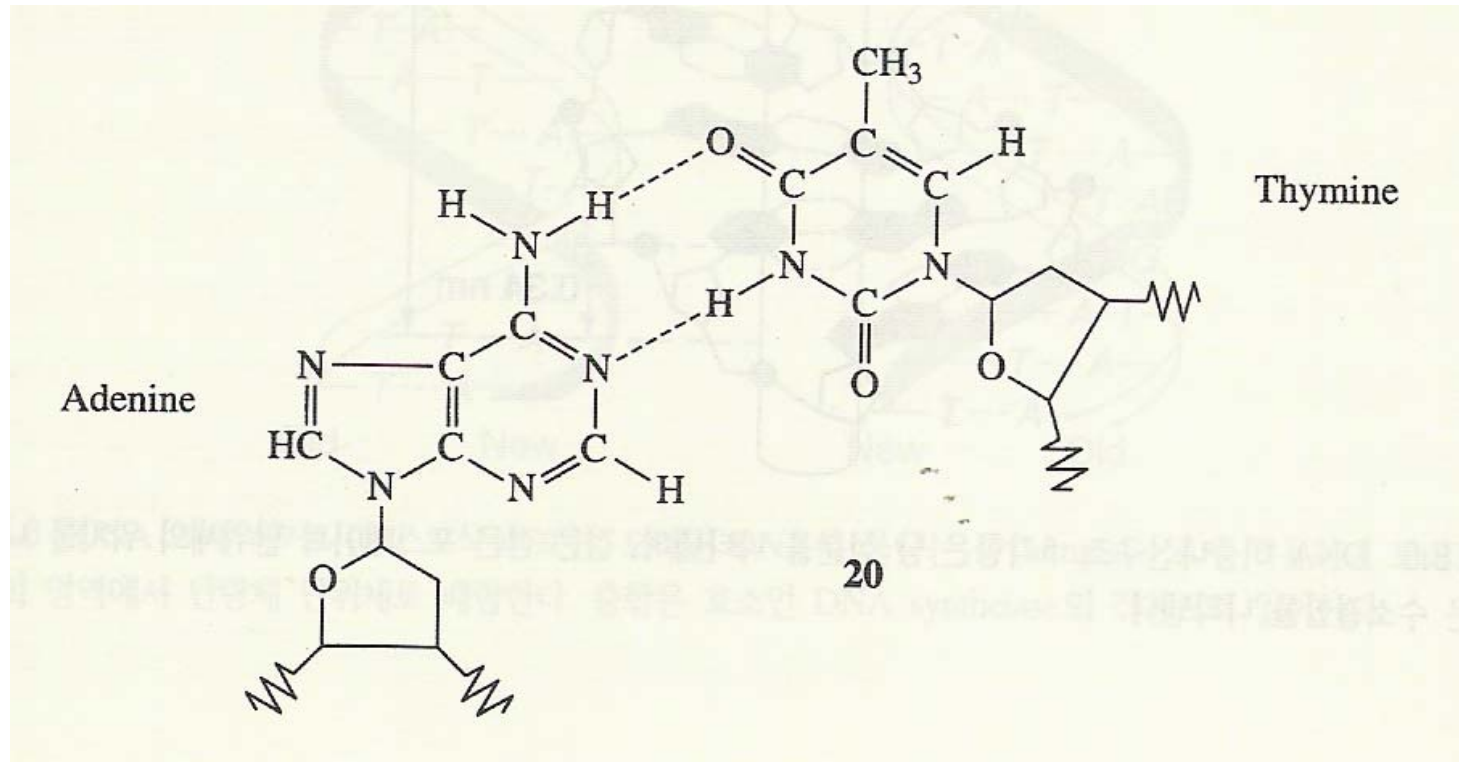
Merrifield 단백질 합성기



폴리뉴클레오티드의 일반조성



폴리뉴클레오티드의 역할



DNA의 이중나선구조

