

無機高分子

Inorganic Polymers

한 동 근* · 한 양 규* · 김 영 하*

1. 서 론

무기고분자란 말을 세계적으로 처음 사용한 것은 1950년경으로, 이온고분자 또는 세라믹고분자라는 용어로도 사용되고 있다.

지난 40년동안 석유자원에 크게 의존하고 있는 유기고분자화학은 상당한 연구발전을 가져왔으나 석유파동이래 유기고분자의 성능향상에 한계를 느끼게 되었고, 또한 環境汚染問題 때문에 유기고분자의 연구개발은 그 素材性보다는 高性能과 高機能性을 부여하는 방향으로 전환되기에 이르렀다.

특히 일부학자들은 공업적으로 새로운 합성고분자는 이제 거의 합성되지 않을 것으로 예상하지만, Allcock는 아직 미개척분야가 남아있다고 주장하고 그것은 종래의 유기고분자가 아닌 무기고분자로서, 電導性高分子, 遷移金屬結合高分子와 生理活性高分子등이 장래 유망한 고분자임을 시사하고 있다¹.

최근 고분자를 분류함에 있어서 Fig. 1과 같이 크게 有機高分子, 生體高分子 및 無機高分子를 포함해서 상대적으로 구분하여 생각하게 된다.

즉 斜線部分은 각 고분자의 材料群을 나타내고, 아랫부분에 있는 생체고분자와 무기고분자의 材料群에는 천연고분자재료외에 합성된 재료

도 포함하고 있다. 또한 윗부분은 합성된 유기고분자재료(合成樹脂)를 나타내며, 圓內的 공간은 아직 미개척한 새로운 재료분야를 의미한다. 이와 같이 유기고분자가 고분자의 총칭적인 존재에서 무기고분자와 생체고분자를 대등하게 도입하여 취급함으로써 이후 제 2의 고분자재료의 개발을 기대할 수 있게 되었다.

이러한 관점으로부터 무기고분자는 플라스틱, 세라믹, 글라스, 시멘트뿐만 아니라 금속, 이온 결정類도 포함하는 아주 광범위한 고분자재료로서 거의 모두가 화학결합으로 구성원소가 강한 3차원 망상구조 또는 2차원 층상구조를 형성하고 있기 때문에 합성유기고분자에 비해 耐熱性, 難燃性, 強度, 硬度 및 耐藥品性등이 우수하다.

과거에 주로 연구된 有用한 무기고분자로는

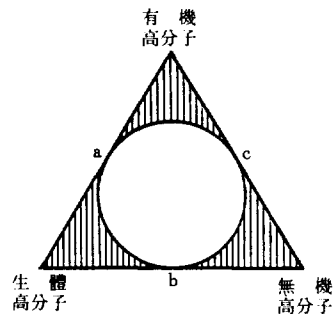


Fig. 1. Diagram of polymer composition.

* 한국과학기술원 섬유고분자합성연구실(Dong Keun Han, Yang Kyoo Han, and Young Ha Kim, Fiber & Polymer Synthesis Lab., Korea Advanced Institute of Science & Technology, 131, Dong Dae Mun, Seoul, Korea).

거의 탄소원소에 가장 근접한 원소 즉 B, N, O, Si, P, S 등의 호모나 헤테로고분자이었지만, 현재까지 개발, 이용되고 있는 汎用무기고분자로는 Si이외는 거의 없는 실정이다.

近年 유기금속화학의 진보에 의해서 금속-탄소 결합을 갖는 유기금속고분자의 연구가 半導體, 超傳導性材料, 耐熱材料, 液晶材料, 高性能触媒 및 光物性材料 개발의 응용에 기대되고 있다. 따라서 유기금속고분자를 응용한 무기고분자가 개발, 상품화될 날도 그리 멀지 않을 것으로 사료된다.

여기에서는 무기고분자의 기초와 합성, 응용 및 장래의 전망에 관하여 언급하고자 한다.

2. 무기고분자의 분류

제 1 회 무기고분자 국제회의²(1961년)에서, 主鎖結合에 탄소결합을 함유하지 않은 고분자를 무기고분자로 정의했다. 이러한 무기고분자의 분류는 "Key" 원소, 구조형식, 결합형식 또는 합성방법등에 따라서 분류할 수 있다. Korshak³는 무기고분자를 골격구조의 형성에 관계하는 원소에 따라서 다음과 같이 분류하고 있다.

1) 호모중합체 (Homopolymer)

주쇄가 同種元素間의 결합으로 되어있는 것
예) $\sim P-P-P-P \sim$, $\sim S-S-S-S \sim$

2) 헤테로중합체 (Heteropolymer)

주쇄가 二種 또는 그 이상의 다른 원소간의 결합으로 반복되어 있는 것

예) $\sim O-Si-O-Si-O \sim$, $\sim P-N-P-N-P \sim$

또한 Currell⁴ 등은 무기고분자의 정의에 의거하여 Table 1 과 같이 무기고분자를 분류했고, 1970년에 Holliday⁵는 모든 고분자를 3가지의 그룹으로 나누었다(Fig. 2).

즉 A 그룹(condensed inorganic networks)은 다이아몬드, 흑연, 실리카, 무기글라스 같은 높은 融點과 剛性率(rigidity)을 갖는 무기재료를 포함하며, 이들은 쇄상, 층상 및 3차원 망상구조를 갖는다.

B 그룹은 탄소고분자로서 전분, 셀룰로오스, 베크라이트(bakelite), 폴리스티렌, 폴리염화비닐 등과 같은 천연 및 합성유기고분자를 말한다.

C 그룹은 실리콘고분자, 포스파젠(phosphazene)고분자, 티아젠(thiazene)고분자 등과 같이 주쇄에 탄소결합을 함유하지 않은 합성고분자를 의미한다.

그리고 Fig. 2의 A/B, B/C, A/C의 경계영역은 미래에 개발되어야 할 새로운 고분자분야

Table 1. Classification of Inorganic Polymers

類	型	實 例
homopolymer		
(a) 元素만으로 된 것		(Si) _n , (S) _n
(b) 側鎖에 有機化合物을 含有한 것		(BC ₆ H ₅) _n
(c) anion性的인 것		CaB ₂ , CdBr ₃
heteropolymer		
(a) 骨格中에 halogen, 擬 halogen原子을 含有한 것		Ni(CN) ₂ , PdCl ₂ , NbI ₃ , SbF ₃
(b) 骨格中에 酸素, 硫黃原子을 含有한 것		Sb ₂ O ₃ , SO ₃
(i) 酸化物, 水酸化物		-{ Si(CH ₃) ₂ O ₂ } _n
(ii) 無水物		(BP) _n
(iii) 混合無水物		(NaPO) ₃ , 雲母, 石棉, 滑石
(iv) polyanion		(CH ₃ OLi) _n
(v) polyalkoxide		(SiS) _n , (MoS) _n
(vi) 硫黃을 含有한 heteropolymer		(BN) _n , (N ₃ PCl ₂) _n
(c) 骨格中에 窒素, 擬 halogen原子을 含有한 것		

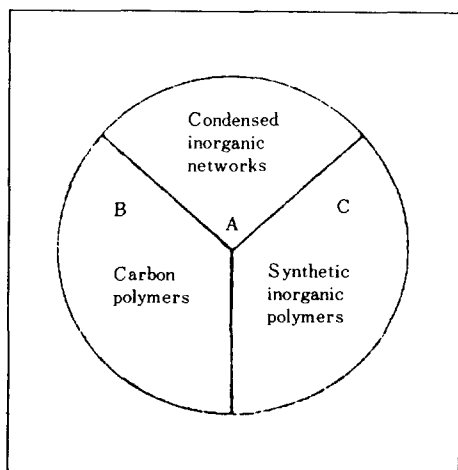


Fig. 2. Diagram of the total polymer field.

이다. 예를들면 A 그룹의 실리케이트나 세라믹이 갖는 장점 (耐熱性, 耐藥品性 등)과 B 그룹의 합성유기고분자가 보유하는 장점 (耐衝擊性, 機能性, 柔軟性 등)을 동시에 갖는 A/B 경계영역의 새로운 고분자소재 개발이 요구된다.

3. 무기고분자의 합성

무기고분자의 합성법은 유기고분자처럼 다양하지 않고, 다만 縮重合이나 開環重合뿐이다.

무기고분자의 주쇄구성에는 극히 많은 원자가 가능하지만 그 합성법은 한정되어 있기 때문에 선택의 여지는 너무나도 적은편이다. 어떤 원소로부터 호모 또는 헤테로고분자를 합성할 수 있는 판단의 기준은 電氣陰性度 (electronegativity)와 結合에너지 (bond energy)이다. 즉 2 원자간의 전기음성도의 차는 이온결합의 경우를 나타내지만 그 합은 2 원자의 중합성을 나타내기 때문에, 2 원자의 전기음성도의 합이 5 ~ 6 이면 그 2 원자는 중합하여 고분자를 생성할 수 있다⁶. 또 2 원자간의 공유결합 에너지 ΔE가 30 kcal 이상이면 그 2 원자로부터 호모 또는 헤테로결합을 갖는 무기고분자를 합성할 수 있다.

Table 2와 3은 각각 호모고분자와 헤테로

Table 2. Elements Forming Homopolymer

III B	IV B	V B	VI B	VII B	0	
5	6	7	8	9	10	2p
B	C	N	O	F	Ne	2p
13	14	15	16	17	18	
Al	Si	P	S	Cl	Ar	3p
31	32	33	34	35	36	
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	4p
49	50	51	52	53	54	
In	Sn	Sb	Te	I	Xe	5p
81	82	83	84	85	86	
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	6p
sp	sp	sp	sp	sp	sp	sp
21	22	23	24	25	26	

Table 3. Elements Forming Heteropolymer

III B	IV B	V B	VI B	I H VII B	0	
5	6	7	8	9	10	
B	C	N	O	F	Ne	2p
13	14	15	16	17	18	
Al	Si	P	S	Cl	Ar	3p
31	32	33	34	35	36	
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	4p
49	50	51	52	53	54	
In	Sn	Sb	Te	I	Xe	5p
81	82	83	84	85	86	
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	6p
sp	sp	sp	sp	sp	sp	sp
21	22	23	24	25	26	

고분자를 생성하는 원소를 나타낸 것이며, Table 4는 결합에너지를 나타낸 것으로 호모결합보다는 헤테로결합을 형성한 편이 비교적 안정한 무기고분자를 얻을 수 있는데 이것은 헤테로결합이 호모결합보다도 결합에너지가 크기 때문이다.

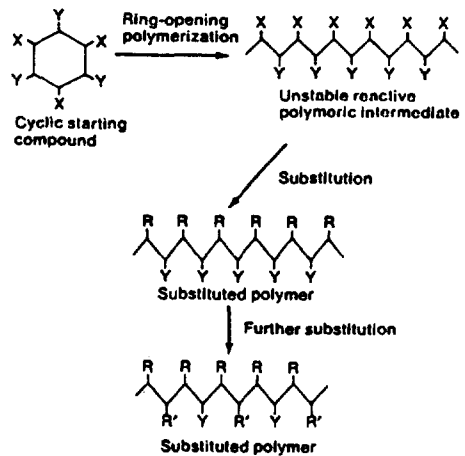
무기고분자의 특성中的 하나는 우수한 열안정성이다. 이것은 고분자를 형성하는 異種元素間的 결합에너지가 크기 때문이다.

무기고분자의 안정성에 영향을 주는 인자로는 결합에너지가 가장 크고 그 밖의 입체효과,

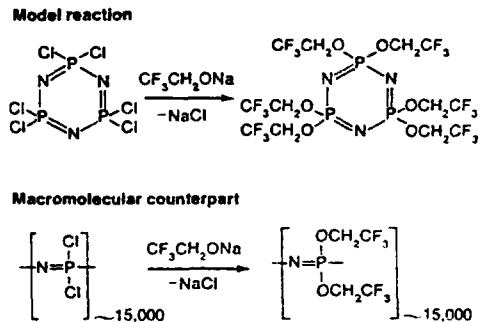
Table 4. Bond Energies of Homo and Hetero Polymers

(a) homopolymer		(b) heteropolymer	
結合	energy (kcal/mol)	結合	energy (kcal/mol)
C-C	80.0	B-O	119.3
S-S	63.0	B-N	104.3
P-P	53.0	Si-O	89.3
Se-Se	50.0	B-C	89.0
Te-Te	49.0	P≡O	81.7
Si-Si	45.0	C-O	79.0
Sb-Sb	42.0	C-N	66.0
Ge-Ge	39.2	As-O	64.0
As-As	39.0	Al-C	61.6
N-N	37.0	C-S	61.5
O-O	34.0	Si-S	60.9
		C-Si	57.6

Scheme 1.



Scheme 2.



극성효과, 격자효과, 공명효과와 有機그룹의 도입에 의한 영향등이다.

무기고분자의 연구가 처음 시작될 때는 주로 호모결합의 고분자합성이 중심이 되었는데, 그 이유는 C-C 결합의 유기고분자가 호모결합을 하고 있기 때문이었다. 그러나 무기고분자는 유기고분자와는 달리 성질이 양호한 고분자는 얻어지지 않기 때문에 최근에는 헤테로결합을 중심으로 한 무기고분자의 합성에 관심이 집중되고 있다.

이러한 무기고분자의 합성에는 無機環狀단량체의 開環重合의 재현성이나 생성된 중합체의 측쇄치환의 반응기구가 불분명한 몇가지 문제가 있다.

그래서 Allcock¹은 Scheme 1과 같이 먼저 무기고분자를 개환중합한 후 side group의 치환을 통해 고분자의 변형을 연구했으며, 또한 모델화합물을 이용해서 안정한 고분자량을 갖는 poly(organo-phosphazene)의 합성에 성공하였다(Scheme 2).

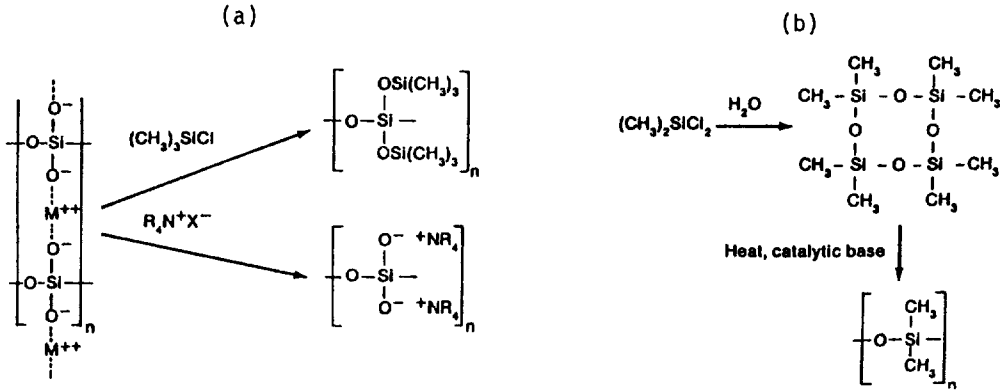
현재 주기율표에서 연구개발의 여지가 남아있는 영역은 III~VI族과 약간의 遷移元素(transition element)중 Si, P, S 등이 주쇄에 함유되

는 무기고분자의 개발과 무기고분자의 측쇄에 다양한 機能性を 보유한 유기치환그룹의 도입이다. 따라서 장래 가장 유망한 합성분야는 hybrid 무기-유기고분자가 될 것이다.

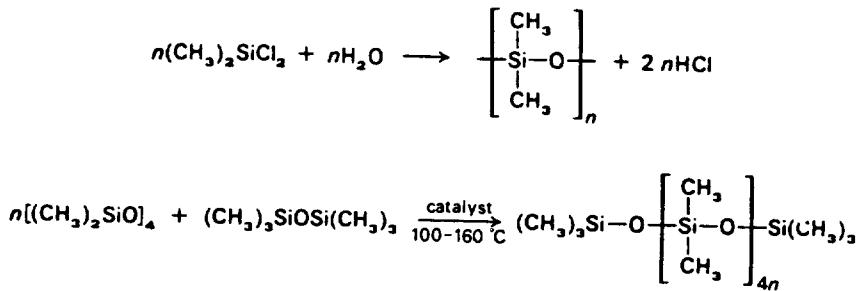
3-1. Si 함유 고분자

역사적으로 무기고분자의 연구는 -Si-O-의 交互結合으로 長鎖를 이룬 실리케이트로부터 시작되었다. 그 후 여러해 동안 무기고분자 연구의 하나의 목표는 유기고분자와 같은 용도면에서의 무기고분자의 多養性, 低揮發性, 酸化抵抗性과 形態安定性を 부여하는데 중점을 두었다. 이러한 목적을 위해서 실리케이트결격을 이용하여 다음의 2가지의 방법을 시도할 수 있다(Scheme 3).

Scheme 3.



Scheme 4.



즉, (a) 鉱物실리케이트內的 금속가교 결합을 유기물로 파괴하는 방법.

(b) 고분자를 합성하기 전에 측쇄에 유기치환기를 미리 도입하여 -Si-O- 고분자의 측쇄를 변형시키는 방법.

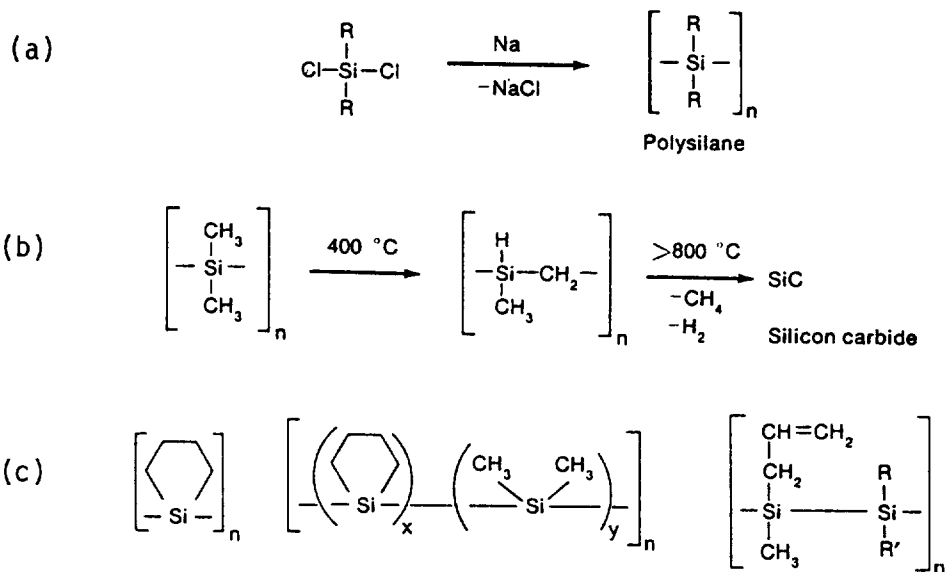
그 결과 鉱物실리케이트는 가교가 깨어져서 非極性, 非이온性을 갖는 유기고분자와 유사한 성질로 변화하며 (a), 소위 실리콘이라고 말하는 poly(dimethyl siloxane)는 매우 높은 굴곡의 굴곡성과 낮은 Tg(유리전이온도) 및 有機溶劑에 용해되는 탄성체(elastomer)로 改質된다 (b).

또한 고분자량의 유체고분자(fluid polymers)와 고무狀의 gums은 dimethyl-dichlorosilane를 가수분해한 혼합물의 분리물인 octamethyl-tetrasiloxane를 중합하여 얻을 수 있다. 이들

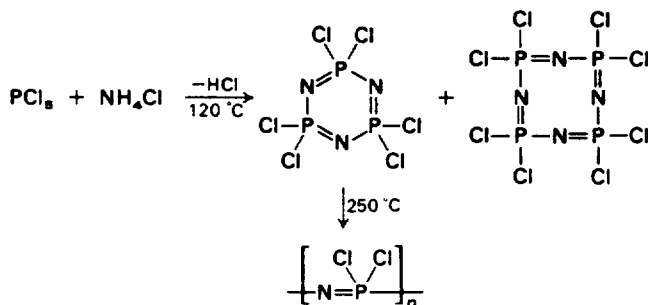
실리콘 무기고분자는 분자량을 임의로 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 합성된 고분자는 안정한 末端基를 가지고 있다(Scheme 4).

그리고 무기-유기고분자의 새로운 분야에 속하는 polysilanes는 실리콘 원자가 직선상의 주쇄를 이루고 각각의 골격원소에 2개의 有機基가 곁에 붙어있는 형태이다. 이 고분자는 공업적으로 고분자화학, 무기화학과 세라믹기술의 경계에서 중요한 역할을 하고 있다. polysilanes는 Scheme 5에 나타난 것처럼 diorganodichlorosilane의 dechlorination으로부터 제조할 수 있으며 (a), 압력이나 촉매下에서 400~500°C로 가열하면 주쇄에 Si와 C가 교대로 배열된 고분자를 얻을 수 있고, 계속해서 800~1250°C에서 열분해(pyrolysis)하면 실리콘카바이드(silicon carbide)가 얻어진다 (b). 또한 West

Scheme 5.



Scheme 6.



는 cycloalkane과 불포화 지방족의 치환기를 가진 흥미로운 고분자를 합성하였으며 (c), Interrante는 aluminosilicate 세라믹의 제조에 있어서 poly(aluminum alkoxides)를 precursor로 이용하였다¹.

3-2. P 함유 고분자

고분자합성의 관점에서 보면, 포스파젠은 그 구조적인 다양성에 있어서 실리콘고분자보다 훨씬 더 많이 개발되고 있다. 폴리포스파젠은 고분자량을 가진 직선상의 고분자로서, 골격에 P와 N 원자가 교대로 되어있고, 각각의 P에 2

개의 치환기가 붙어있는 형태이다. 이 고분자는 1934년에 Liebig⁷가 phosphorus amide의 합성중에 副産物로 생긴 화합물로, PCl₅와 NH₄Cl의 반응으로부터 얻어진 (PNCl₂)₃와 (PNCl₂)₄등의 헤테로環 구조를 열중합해서 얻은 고무상 탄성체(무기 rubber)인 특이한 화합물이다⁸ (Scheme 6).

이러한 포스파젠고분자의 일반적인 합성방법은 개환중합과 축중합이 보고되고 있다(Scheme 7). 그 합성루트는 3가지로 특히 루트 2에서는 고분자량의 중합체를 얻을 수 없다^{9~14}.

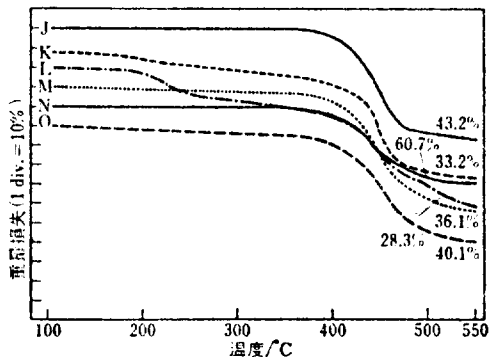
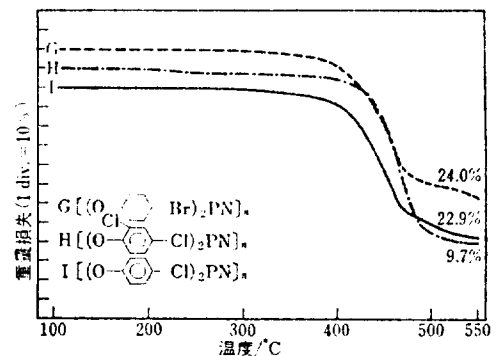
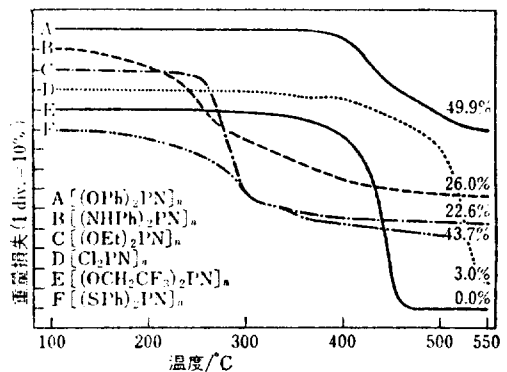
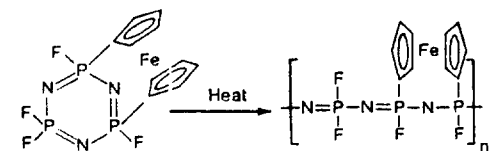
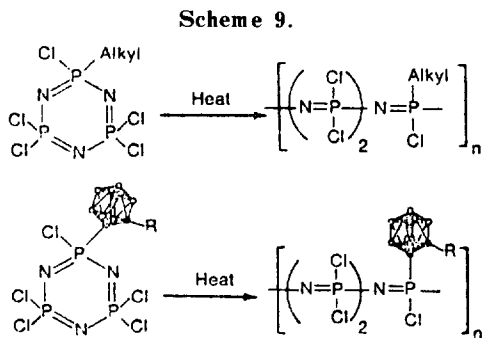
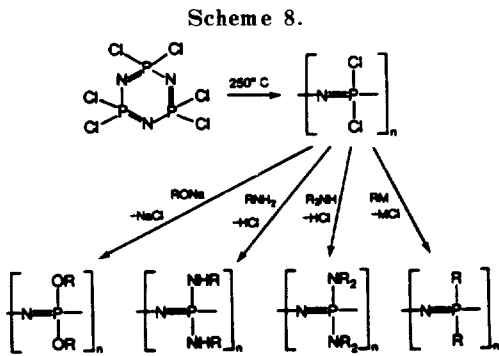
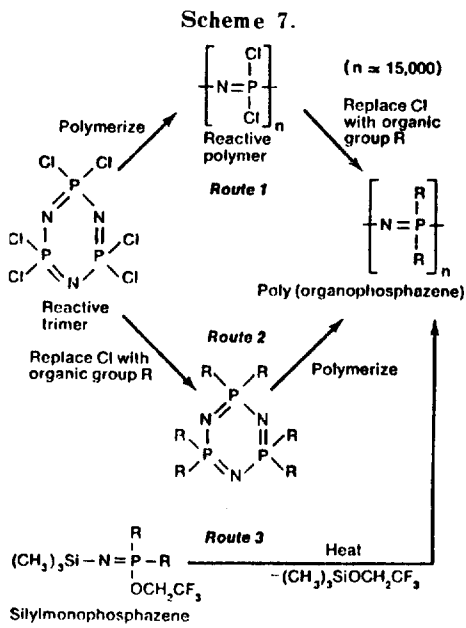


Fig. 3. TGA curves of inorganic polymers.

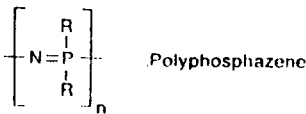
P에 결합되어 있는 할로젠은 많은 유기기에 의해 치환되어서 유기환상포스파젠이 되는데¹⁵⁻²¹ 이 폴리포스파젠의 할로젠은 OR, NR₂, NHR, R

(R; Alkyl, Aryl) 등으로 치환이 가능하지만 (Scheme 8), 6개의 할로젠중 1개나 2개를 치환한 치환체 또는 3개를 치환한 nongem 형은 치환기의 종류에 따라서 저분자량의 중합체가 얻어진다 (Scheme 9).

이러한 포스파젠유도체에 대해서 片山²² 등은 Fig 3 과 같이 열적중량분석을 행하였는데, 그 결과 芳香族系의 포스파젠쪽이 일반적으로 耐熱성이 우수하다는 사실을 알았다.

상기한 폴리포스파젠 고분자들의 응용으로는 難燃劑, 耐熱性彈性體, 医用高分子 (外科用移植材, 縫合材料등), 高分子医藥担體 및 高性能触媒活性이나 生化學的 活性을 갖는 포스파젠 유도체 고분자의 합성이 최근 주목되고 있다 (Scheme 10, 11).

Scheme 10.



For water solubilization, R =

CH₃NH, Glucose residues, CH₃OCH₂CH₂O

For water destabilization, R =

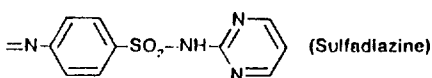
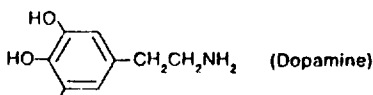
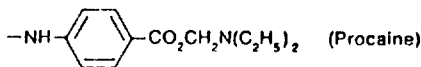
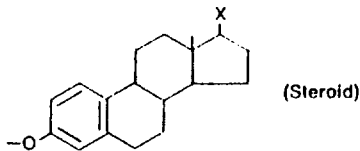
CH₃CH₂O₂CCH₂NH, Imidazolyl

For water stabilization, R =

CF₃CH₂O, C₆H₅O, C₆H₅, CH₃

For biological activity, R =

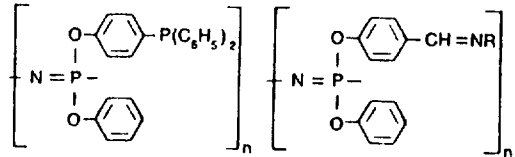
Heparin, PtCl₂ (as N-coordination adduct),



3-3. S 함유 고분자

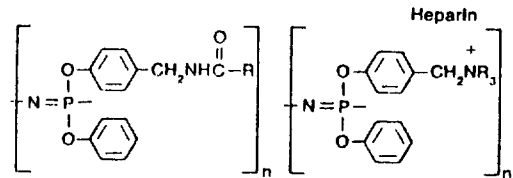
플라스틱유황은 여러해 동안에 걸쳐 알려진 또다른 무기고분자이다²³. 이 고분자유황은 S₈ 환 (rhombic sulfur)의 열적개환중합으로 제조된다 (Scheme 12, a).

Scheme 11.



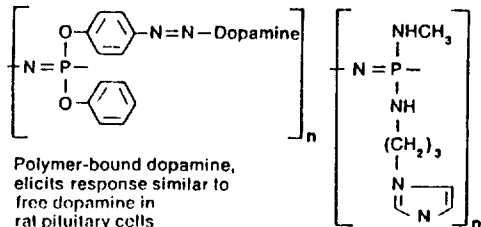
Carrier polymer for transition metal catalysts

Schiff's base, hydrolyzable to release bioactive amine



Amide-coupled bioactive species

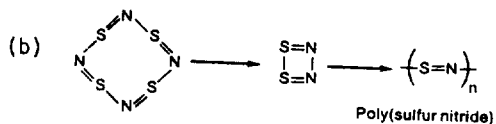
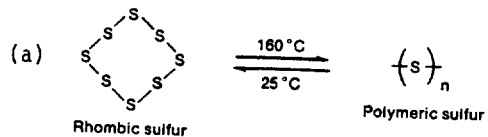
Nonthrombogenic biomedical polymer



Polymer-bound dopamine, elicits response similar to free dopamine in rat pituitary cells

Carrier molecule in solution and solid states for metalloporphyrins

Scheme 12.



또한 poly(sulfur nitride), (SN)_n는 금속원자를 함유하지 않은 超電導體 (superconductor)²⁴로서 잘 알려져 있으며 (Scheme 12, b), 물성은 유연하고 비교적 展性이 있어서 얇은 sheet 狀으로 제조될 수 있다.

4. 무기고분자의 물리적 성질

4-1. 기계적 성질

대부분의 무기고분자와 비교하여 지금까지 개발된 무기고분자는 일반적으로 強度, 硬度가 있는 반면에 脆弱하고 보통 不溶性이다. 또 몇가지 예외(集合狀 sulfur)를 제외하고는 不燃이며 상당히 높은 온도에서만 軟化해서 溶融한다.

무기고분자의 특성인 高彈性率, 延性の 결핍, 不溶性, 耐熱性등은 高度로 가교된 網狀構造로부터 나타난다.

Young 率과 같은 기계적 성질은 고분자의 종류에 따라서 상당히 다르지만, 거의 모든 무기고분자의 탄성률보다 훨씬 큰 값을 가지고 있다. 예를들면 실리카, 重合狀 硅酸鹽과 여러가지 酸化글라스의 Young 率은 일반적으로 40GNm⁻²보다 크다. 한편 대부분의 무기고분자의 Young 率은 15GNm⁻²이다.

Holliday²⁵는 고분자의 Young 率과 單位體積中の 網狀構造의 결합분자수와의 사이에 상호관계가 존재한다는 것에 주목했다. 즉 같은 형태의 동일한 母體網狀構造로 誘導된 각 성분을 함유한 산화글라스의 탄성률은 단위 체적중의 산소원자의 평균수에 거의 비례한다. 중합시료는 여러가지 힘에 의해서 지지되고 있는 고분자 세그먼트(segment)의 集合體라고 생각할 수 있고 이 힘의 종류는 Van der Waals force, 수소결합과 강력한 공유결합까지도 포함한다. 그러나 分子間力은 분자內的 공유결합에 비해 약하기 때문에 무시할 수 있다. 그러므로 이러한 집합체의 Young 率은 힘의 상수와 단위체적중의 網狀分子中の 공유결합한 수의 합에 거의 비례하며, 힘의 상수는 응력의 방향에 관련된 결합의 배열상태에 따라서 결정된다. 따라서 硅酸鹽글

라스의 경우 탄성률은 Si-O 결합의 體積分率에 비례한다.

4-2. 유리전이온도

유리전이온도, T_g는 어떤 고분자 물질의 열적거동을 정확하게 관찰할 수 있는 하나의 목표가 되는 온도이다.

가교량이 증가할수록 T_g는 상승하지만, 가교가 없는 폴리아미드, 폴리에스테르의 T_g는 낮아진다. di Marzio, Gibbs²⁶는 가교고분자가 T_g에 미치는 가교도의 영향을 다음과 같이 정량적으로 표현했다.

$$T_x/T_0 = 1/(1 - Kx) \quad (1)$$

여기서 T₀는 어떤 未架橋 고분자시료의 T_g, T_x는 가교도가 x인 고분자시료의 T_g, K는 고분자 종류에 무관한 상수이다.

(1) 식의 관계는 무기고분자에서 가교밀도가 낮은 경우 성립된다. 또한 2Kx - K²x² < 1의 범위에서는 (2) 식에 의해 가교밀도의 증가에 따른 T_g의 증가비율이 급격하게 증가하는 것이 예상된다.

$$dT_x/dx = KT_0 / (1 - Kx)^2 \quad (2)$$

유기고분자의 경우에는 가교밀도가 약 25%를 초과하면 T_g가 고분자의 분해온도를 초과하기 때문에 고분자는 분해되고 軟化는 볼 수 없다. 가교된 무기고분자가 보통 成形加工을 할 수 없는 것은 바로 이 때문이다.

그러나 무기고분자의 경우는 다르다. 즉 高度로 가교된 무기고분자의 경우 T_g이상의 온도에서도 분해하지 않는 耐熱性이 있고, T_g보다 높은 200~400°C의 고온에서도 軟化하기 때문에 成形加工이 가능하다. 따라서 di Marzio의 (1) 식이 무기고분자의 경우에도 성립한다. 이와같이 무기고분자와 유기고분자의 물성의 차이가 크게 나는 원인은 가교된 무기고분자의 경우, 근본적으로 緩和機構 (relaxation mechanism) 가 유기고분자의 것과 다르기 때문이다.

Eisenberg²⁷가 지적하고 있는 것처럼 용융상태에서 무기고분자는 일반적으로 交換反應을 일으킨다 (Fig. 4). 즉 가교가 안된 무기고분자

의 경우에는 이 때문에 T_g 이하에서도 활발한 응력완화현상을 일으킨다. 이러한 교환반응을 일으키는 성질은 무기고분자의 본질적인 성질이며 이점이 근본적으로 유기고분자와의 차이점이다. 그러므로 무기고분자의 경우는 오히려 高度로 가교되어도 交換機構 때문에 T_g 가 낮고, 따라서 可塑流動을 일으켜서 脆性(brittleness)이 저하한다. 예를들면 가교된 폴리인산염의 경우, T_g 는 전형적인 可塑性 유기고분자의 경우와 유사한 정도로 낮다.

4-3. 결정성

유기고분자는 100%의 結晶性을 갖지 않으며 대부분 결정부분과 비결정부분으로 이루어져 있다. 兩部分의 비율은 고분자의 冷却速度에 의 존재서 변화한다. 이로 인하여 고분자의 密度, 기계적 성질이 변화한다.

한편 무기고분자의 경우는 보통 100%의 결

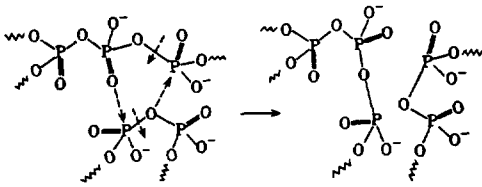


Fig. 4. Exchange reaction of inorganic polymer.

정성을 갖는다. 즉 石英, cristobalite 등의 무기고분자는 서로다른 결정형태가 집합하여 결정성을 나타내고 있다. 그러나 chalcogen glass와 같은 무기고분자는 대부분 비결정성을 갖고, 세라믹시멘트와 같은 무기고분자의 경우는 일부 결정성을 이루지만 그 수는 상당히 적다. pyroceram과 같은 부분결정된 글라스는 전형적인 세라믹이며, 구조중에 서로다른 결정부분과 비결정부분을 갖고 있다.

5. 무기고분자의 응용

무기고분자의 用途는 상당히 광범위하기 때문에 여기서는 앞으로 기대가 되는 분야인 医用生体材料, 電導性材料, 無機纖維 및 彈性体에 대해서만 소개하고자 한다.

5-1. 医用生体材料

최근 生体에 관련된 여러가지 무기 고분자의 존재가 알려지고 있다. 그 중 医科 및 齒科用으로서 carbon, bioglass, bioglass-ceramics, tricalcium-phosphate (TCP), apatite와 세라믹 효소체등의 연구개발이 bioceramic의 발전을 가져왔다. 또한 생리적인 不活性(inertness)과 生体親和性이 있는 재료의 개발에 많은 관심을

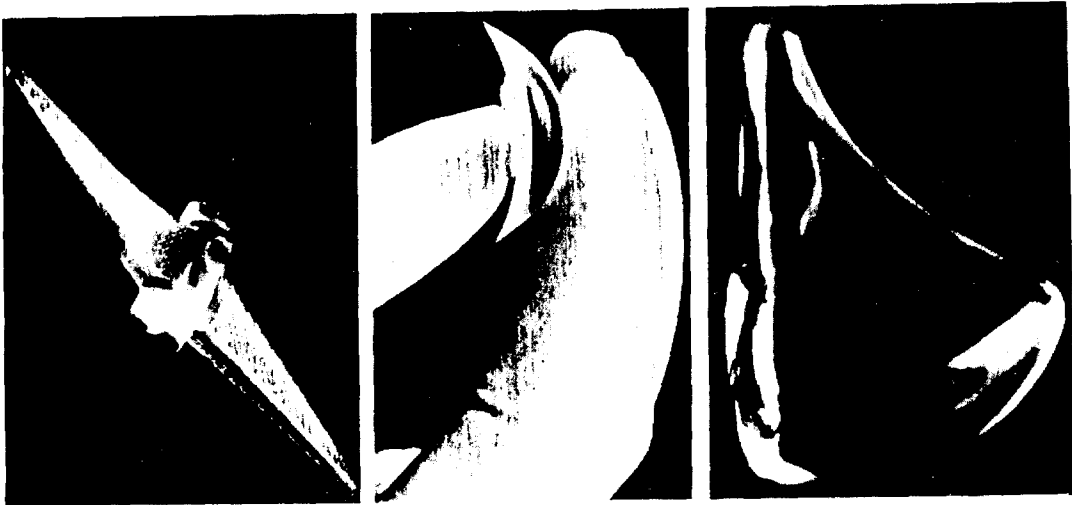


Fig. 5. Dow Corning silastic implants, left to right: finger joint, gel-filled chin and mammary contour.

보이고 있다. 특히 Fig.5에서 보는바와 같이 실리콘 고무는 인공유방으로 이용되고 있으며²⁸, 鼻膜의 貫通의 고정, 인공귀, finger joint 및 보철방광(prothetic bladder)는 실험적으로 사용되고 있다.

또한 폴리포스파젠유도체도 이 분야에 상당한 잠재력을 가지고 있다²⁹. fluoro alkoxy phosphazene 는 撥水性(water repellency)이 양호하고 생체와 親和性이 우수하기 때문에 인공심장의 펌프 및 밸브와 인공혈관으로 응용될 가능성이 크다.

아미노포스파젠中, glycine ester로 치환된 포스파젠³⁰은 無害한 生体分解性 고분자로서 체온 정도의 온도에서 서서히 가수분해하여 아미노산, 에탄올, 암모니아, 인산염이 된다. 즉 Fig.6과 같은 형태로 藥理活性을 갖은 D를 포스파젠쇄中에 넣으면 徐放性 医藥(controlled-release medicine)이 된다. 또 glycine ester로 치환된 포스파젠은 Tg가 -23°C 정도로 可撻性이 있기 때문에 手術用 縫合糸로 이용될 수 있

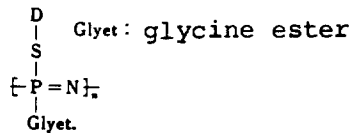


Fig. 6. Polyphosphazene having medical action.

다. 또한 측쇄가 R = NHCH₂COOC₂H₅로 치환된 것은 R radical이 麻醉作用을 갖고 있기 때문에 麻醉藥으로서의 이용방법도 고려되고 있다³¹. 게다가 R = NHCH₃의 폴리아미노포스파젠과³² K₂PtCl₄와의 반응에 의해서 얻어진 백금을 함유한 포스파젠은 抗癌作用을 한다고 보고되고 있다.

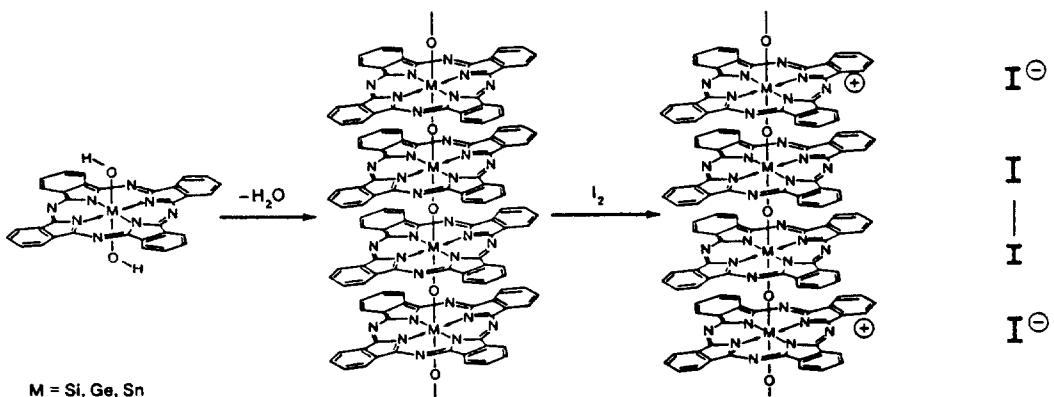
5-2. 電導性材料

무기고분자에는 電氣絶緣材料로도 응용되고 있지만, 電子의 전도를 이용한 電子伝導体나 光과 재료물성과의 상호작용을 이용한 optoelectrics 등의 電子材料로서 특히 주목받고 있다^{33,34}

금속원소를 전혀 포함하지 않은 공유결합에 의해 섬유상의 결정을 이루고 있는 (SN)_n고분자는 異方性的 高電導性을 나타낸다. 이 비금속 원소로 된 超伝導性 物体는 브롬을 doping 함으로서 (SN)_n 자체의 전기전도도를 10배이상으로 증가시켜 실온에서 백금과 같은 정도의 전도성을 나타낸다. 또 (Se)_x는 環狀構造와 鎖狀構造成분을 함유한 비결정체로 電子写真의 感光体和 光電導体로서 이용되며, 비결정체 Si는 太陽電池로 응용될 가능성이 있다^{35,36}.

그리고 phthalocyanine 고분자¹는 전기전도체로서 dihydroxy silicon-, germanium-, 혹은 tin-phthalocyanine의 縮合反應으로 만들 수 있으며 요오드를 doping 함으로서 고분자의 축방

Scheme 13.



향으로 전기가 전도된다(Scheme 13).

특히 hybrid phosphazene-천이금속의 합성 고분자인 "outrigger" polymer¹는 흥미있는 전기전도체가 될 것으로 예상된다(Scheme 14)

5-3. 無機纖維

가장 대표적인 무기섬유인 유리섬유는 有機 섬유와 같은 용융방사로 섬유상을 만들 수 있으나, 그 밖의 다른 무기섬유에 있어서는 이런 방법을 적용할 수가 없다. 원래 무기섬유는 유기 섬유에서 부족한 고온안정성, 不燃性등의 열적 성능과 強度, 剛性등의 기계적 성능이 요구되므로 원자가 3차원으로 강력하게 결합한 구조를 이루어야 한다. 이러한 구조를 가진 섬유는 不溶不融이므로 무기섬유의 제조시 독특한 precursor 방법이 주로 사용된다. 즉, 얻고자하는 섬유의 구성원소를 함유한 고분자를 먼저 섬유로 만든 다음 이 precursor를 적당한 조건下에서 燒成하여 잔류원소를 분해시켜 제거함으로써 무기섬유를 얻는 방법으로, 주로 탄소섬유,

알루미나섬유, 탄화규소섬유 및 질화규소섬유등의 제조에 이용된다.

최근 새로운 세라믹 또는 파인 세라믹의 precursor로서 非酸化物系인 SiC, Si₃N₄, BN과 TiB 등의 화합물이 이용된다³⁷. 또한 Saffil³⁸ 섬유는 알루미늄화합물의 농축된 수용액중에서 제조되는데 낮은온도下的 sol-gel process^{39,40}에 의한 것이다. 이 섬유는 우주왕복선의 熱遮光板 뿐만 아니라 고온단열재, 고온가스의 여과와 금속매트릭스복합재료등에 사용된다(Fig. 7).

5-4. 탄소체

일반적으로 실리콘탄성체는 dimethyl polysiloxane이 주성분이다. 이 polydimethyl siloxane 탄소체의 耐熱性を 향상시키기 위해서 페닐기를 도입한 실리콘탄성체도 합성되고 있다(Scheme 15).

Dimethyl siloxane 탄소체는 여러가지 분야에

Scheme 14.

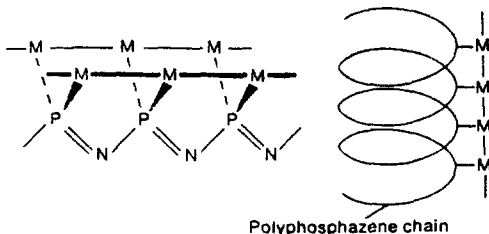
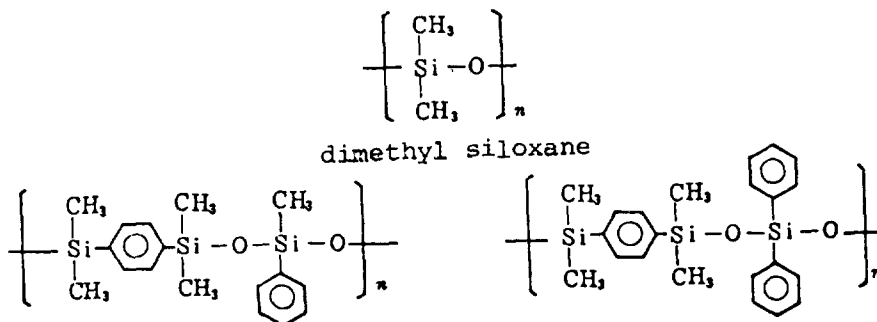


Fig. 7. Left: Roll of ICI Saffil fibres in mat form; right: photomicrograph of the fibres-the average fibre diameter is 3 μ m.

Scheme 15.



널리 이용되고 있지만 그중에서도 자동차부품에 사용되는데, 이는 내열성이 비교적 양호하기 때문이다. 또 내열성의 향상을 위해서 希土類元素(rare earth element), Ti, Fe 등의 산화물, 수산화물 또는 지방산염등이 有機基의 산화방지에 효과적이고, 주쇄결합 Si-O의 분해방지에는 실리카를 첨가하고 있다⁴¹. 그밖의 carborane siloxane, fluoro silicone 및 폴리포스파젠치환체가 탄성체의 재료로 쓰인다. 특히 실리콘탄성체는 상당한 고온저항성, 양호한 誘電性, film 형성능 및 撓水性이 있어 액체가스켓과 분무윤활제등에도 사용된다³⁸.

6. 무기고분자의 장래전망

특수한 기능적 성능은 제외하고, 무기고분자가 공업재료로서 사용될 수 있기 위해서는 다음과 같은 조건이 제시되고 있다⁴²

(1) 기계적 성질

- ① 고온으로 가열되어도 강도의 변화가 없는 것
- ② 보통의 분위기 下에서 380°C로 가열되어도 충진제를 함유하지 않은 고분자만의 상태로서 인장강도가 700~2,100 kg m⁻², 굽곡탄성률이 7,000~35,000 kgm⁻²을 가진 것

(2) 화학적 성질

- ① 315°C에서 500시간정도 가열후에도 90%이상의 중량이 보존되고 물에 대해서 안정한 것
- ② 유기용매에 침적해도 팽윤하지 않고, O₂, O₃, Cl₂, N₂O₄, 과산화물, HNO₃, Cr 산 등에 대해서도 산화하지 않는 것
- ③ alkali 및 光에 대해서도 안정한 것

(3) 경제성

- ① 원료물질의 비용이 낮고,
- ② 고분자의 합성수율이 높고,
- ③ 400°C이하의 온도와 70kgm⁻² 이하의 압력에서 가공할 수 있는 것.

이상과 같은 조건을 모두 만족하는 것은 아직 합성되고 있지 않지만 고분자물리학 및 화학의 새로운 합성방법에 의한 재료디자인에 목표를 둔다면 머지않아 어느정도 가능할 것으로 보인다.

오늘날 새로운 세라믹시대가 도래하여 보다 나은 연구보고와 관련제품이 나오고 있으며, 특히 關西케이트(주)의 "CELA"라고 하는 600°C 이상의 내열성을 갖는 실리케이트系의 塗料가 개발되어 시판되고 있다. 장차 내열성재료뿐만 아니라 전자제품분야등에도 많은 응용개발이 기대된다.

특히 무기고분자의 앞으로의 발전에 따라 금속, 세라믹, 유기고분자 등 각각의 결점을 보완한 超性能素材가 출현될 것으로 예상되며, 또한 무기물질과 고분자 상호간의 작용에 의해서 새로운 복합재료와 특수촉매등의 무한한 개발 가능성이 예측된다.

참 고 문 헌

1. H.R. Allcock, *C&EN*, **63**(11), 22 (1985).
2. *Nature*, **191**, 1046 (1961).
3. Korshak, *Nauka* (Moscow) (1966).
4. B.R. Currell and M.J. Frazer, *R.I.C. Reviews*, **2**, 13 (1968).
5. L. Holliday, *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 3 (1970).
6. J. Coubeau, *Angew. Chem.*, **69**, 77 (1957).
7. J. Liebig, *Ann. Chem.*, **11**, 139 (1934).
8. H.R. Allcock, *Angew. Chem., Int. Eng. Ed.*, **16**, 147 (1977).
9. H.R. Allcock and G.Y. Moore, *Macromolecules*, **8**, 377 (1975).
10. H.R. Allcock and D.B. Patterson, *Inorg. Chem.*, **16**, 197 (1977).
11. H.R. Allcock, J.L. Schmertz, and K. Kosydar, *Macromolecules*, **11**, 179 (1978).
12. H.R. Allcock and R.J. Best, *Can. J. Chem.*, **42**, 447 (1964).
13. H.R. Allcock, C.H. Kolich, and W.C. Kossa, *Inorg. Chem.*, **16**, 3362 (1977).

14. R.J. Ritchie, P.J. Hariss, and H.R. Allcock, *Macromolecules*, **12**, 1014 (1979).
15. H.R. Allcock, "Phosphorus-Nitrogen Compound", Academic, New York (1972)
16. H.R. Allcock, J.J. Fuller, D.P. Mack, K. Matsumura, and K.M. Smets, *Macromolecules*, **10**, 824 (1977).
17. H.R. Allcock, S.D. Wright, and K.M. Kosydar, *Macromolecules*, **11**, 357 (1978).
18. 横山正明, 日化, **80**, 1189 (1959).
19. 横山正明, 長 英夫, 工化, **67**, 1378 (1964).
20. 横山正明, 紺屋 榮, 工化, **68**, 2444 (1965).
21. 横山正明, 紺屋 榮, 工化, **72**, 376 (1969).
22. 片山 剛, 小野勝道, 村上謙吉, 未發表 data (1981).
23. B.R. Currell, and F.W. Pattett, *Chem. Can.*, **8**, 22 (1981).
24. 吉野勝美, 山辺時雄, 化學と工業, **23**, 237 (1979).
25. L. Holliday, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 333 (1968).
26. E.A. di Marzio and J.H. Gibbs, *J. Polym. Sci.*, **40**, 121 (1959).
27. A. Eisenberg, *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 75 (1976).
28. B.J. Tighe, "Biomedical Application of Polymers in Macromolecular Chemistry", Vol. 1 and 2, London, RSC, 1982.
29. J.E. Sheats, C.U. Pittman, and C.E. Carraher, *Chem. Br.*, **20**, 709 (1984).
30. G.W.J. Grolleman et al., 8th Annual Meeting of the Society for Biomaterials, Disney World (1982).
31. H.R. Allcock et al., *Macromolecules*, **15**, 688 (1982).
32. H.R. Allcock R.W. Allen, and J.P. O'Brien, *J. An. Chem. Soc.*, **99**, 3984 (1977).
33. 田中雅美, 服部信, "無機高分子" 日刊工業新聞社 (1973).
34. 早川茂, 南努, 工業材料, **26**(7), 50 (1978).
35. W.E. Spear and P.G. Lecomber, *Solid State Comm.*, **17**, 1193 (1975).
36. W.E. Spear, and P.G. Lecomber, *Phil. Mag.*, **33**, 935 (1976).
37. 梶原鳴雪, 高分子加工, **33**(11), 28 (1984).
38. B.R. Currell, *Chemistry in Britain*, 557 (1985).
39. H. Dislich, *Angew. Chem. Int. Eng. Ed.*, **10**, 363 (1971).
40. J.L. Woodhead and D.L. Segal, *Chem. Br.*, **20**, 310 (1984).
41. 梶原鳴雪, "無機高分子の合成と應用", p. 216 (1982).
42. 梶原鳴雪, 機能材料, **2**(7), 17 (1982).