

근대 高分子科學의 發展과 未來, 그리고 한국 高分子 40년의 이력

Recent Developments and Prospects in Polymer Science, and Its 40 Years' History in Korea

沈 貞 夔*

근대 高分子科學의 体系 확립

19세기의 초에서 말에 이르는 한 세기는 2차적인 힘에 의한 분자의 會合이란 현상이 당시 화학자들의 흥미를 끌었다. 이를테면 1904년 Green이 섬유소에 대하여 $C_6H_{10}O_5$ 가 기본 분자라고한 생각이라든지, 또한 고무에 대하여는 같은 해에 C. D. Harries가 isoprene의 2단위가 環狀으로 결합한 분자(C_5H_8)₂가 그 기본 분자라고 생각한 것들이 이것을 말해 주고 있는 것으로 이들은 기본 분자가 다수의 2차적인 힘으로 회합하여 소위 高分子의인 거동을 나타낸다고 생각한 것이다.

1920년에 이르러 M. Polanyi, W. Jancke 등은 섬유소의 X線圖적 연구를 수행하여, Cellulose 섬유는 結晶性을 나타내고, 그 결정의 幾何學的 단 위인 單位胞는 $C_6H_{10}O_5$ 를 4개 수용하는데 필요한 충분한 체적을 가지고 있다는 결과를 보고하였다. 이것은 종래의 결정학적 사고에 따른다면 섬유소 분자가 $C_6H_{10}O_5$ 그 자체던가, ($C_6H_{10}O_5$)₂ 던가, ($C_6H_{10}O_5$)₄임을 뜻하는 것으로 앞에서 언급한 섬유소의 低分子說과 일치하는 것이라 하겠다.

1925년 섬유소의 X선도 연구의 선도자였던 R. O. Herzog는 종래의 결정학에 의한 해석과는 달리 섬유소는 $C_6H_{10}O_5$ 가 다수 연결된 분자이며 이것들이 평행하게 배열하여 單位胞를 형성할 가능성이 있음을 지적은 하였으나 그 자신은 섬유소

분자가 ($C_6H_{10}O_5$)₂이라고 하는 저분자說을 지지하고 있었던 것으로 생각된다. 이러한 연유로 Bergmann, Mark, Pringsheim, Hess 등 당시의 碩學들은 모두 섬유소의 저분자說을 주장한 데 반하여 유독 H. Staudinger만이 高分子說을 위하여 孤軍奮鬪하는 실정이었다.

고분자說이 햇빛을 보게된 직접적 계기는 1926년에 보고된 L. O. Sponsler와 W. H. Dore의 연구 결과였다. 그들은 Polanyi등이 밝힌 바 있는 섬유소의 纖維周期 즉 섬유軸 방향으로의 분자의 反復단위의 길이가 1.03nm이고, 이 길이는 길게 일렬로 연결된 無水 glucose기 $C_6H_{10}O_5$ 2개의 길이에 해당하며, 이와 같이 다수 연결된 긴 섬유소 분자가 섬유축 방향으로 평행하게 배열하여 섬유를 형성한다고 주장하였는데 이러한 구조는 또한 섬유의 특성을 잘 설명하는 것으로 알려졌다.

그러나 Sponsler와 Dore의 보고에는 유기 화학적인 견지에서 약간의 오류가 있었으므로 1928년 K. H. Meyer와 H. F. Mark¹는 이것을 정정보완하는 한편 이러한 構造原理를 보다 확대 발전시켰는데, 이들은 비단 섬유소뿐만 아니라 silk fibroin의 0.70nm의 섬유 주기는 2개의 amino酸 殘基의 peptide 결합의 길이이고, 延伸에 의하여 결정화한 천연 고무의 0.82nm는 isoprene 殘基 2개의 cis 결합의 길이라고 주장하였다. 이리하여

* 서울대학교 공업화학과 (Jyong-Sup Shim, Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151, Korea)

섬유소에 한정된 感이 있던 領域이 한층 확대되었으며 이른바 고분자설은 일반적인 이해와 기초 위에 서게 된 것이다.

1930년 Frankfurt에서 개최되었던 “유기 화학과 colloid 화학” 年會討論에서는 Hess 한 사람만이 저분자설을 주장하였을 뿐, Staudinger, Meyer, Mark, Herzog등 모든 碩學들이 고분자설의 支持者로서 토론이 진행되었다. 高分子나 低分子나 의 논쟁에서 벗어나 토론의 중심은 고분자의 重合도가 Meyer-Mark가 주장하는 100단위의 화합물이나, 아니면 Staudinger가 다년 주장해 오던 1000 또는 10,000단위의 화합물이나에 이미 옮겨져 있었다.

이 무렵 Staudinger 및 그 공동 연구자들은 고분자에 관하여 이미 많은 實驗의 사실을 가지고 있었는데 특히 섬유소의 경우 末端基로부터 구한 화학적 분자량, 滲透壓에서 구한 분자량, 그리고 유명한 그의 粘度律에서 구한 분자량이 잘 일치함을 실험적으로 밝히게 되어 드디어 근세 高分子科學의 터전이 잡혀졌던 것이다. 이러한 언저리에 대하여는 Staudinger의 Novel상 수상 강연에서 상세히 언급되어 있다.

高分子科學의 발전

고분자 개념쪽으로 기울게 한 1920년대의 몇몇 구라파 대학에서의 集中的인 노력이 끝나갈 무렵인 1930년대초 美國에서는 Du Pont社의 W. H. Carothers가 nylon의 발견에 이르는 重縮合의 철저한 연구가, 그리고 한편 독일에서는 polystyrene 등 vinyl계 중합물의 합성이 시작되고 있었다. 이리하여 섬유소系나, 熱硬化性인 bakelite에 대하여 합성 線狀 폴리머가 공업적으로 등장함에 따라 그 학술적 관심도 높아지게 되었다. 처음에는 有機化學적인 색채가 짙었던 반응의 연구도 점차로 고분자 生成論적 경향을 띠게 되어 중축합에서의 反應도와 중합도나 그 분포의 관계, 비닐중합에서의 radical 連鎖중합설, 그 속도론과 重合度式이 1940년경까지 거의 확립되었다.

Staudinger가 제시한 환원점도와 분자량의 비

례 관계가 반드시 일반적으로 성립하지 않는다는 점에서 線狀폴리머를 자유로이 屈曲하는 chain이라고 생각한 統計論이 생긴 것도 1930년대 중엽이었다. 이것은 용액 粘度의 해석에, 그리고 수년 후에는 고분자 용액의 熱力學에 받아들여져 蒸氣壓의 異常性, 그 밖에 많은 현상들이 다양한 분자형태에 따른 entropy의 효과로서 이해되었다. 또한 고무의 entropy 彈性도 일찌기 거론되고 있었으나 自由로운 屈曲chain이라는 고분자의 본질에 바탕을 둔 정량적 分子論은 1940년대 초에 탄생하였다. 이리하여 1950년 경까지에는 segment間的 상호작용에 의한 excluded volume, theta용액 등의 개념이 나오게 되어 현재까지도 통용되는 高分子과학의 골격이 바로 이 시기에 이루어졌다고 볼 수 있으며 그 전말을 集大成한 것이 P. J. Flory의名著 “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press (1953) 이다.

1950년대 후반에 K. Ziegler가 발견하고 G. Natta가 발전시킨 配位축매에 의한 立体規則性 중합은 그 효과가 고분자 구조론이나 물성론에까지 크게 파급되었다. 이를테면 이 새 축매에 의하여 polybutadiene과 polyisoprene의 입체 규칙성 중합체의 합성, α -olefin 상호간의 공중합, allyl모너머들의 중합, 環式olefin들의 중합등이 이루어졌다. 한편 이 축매로 vinyl폴리머의 不齊탄소의 입체배치, diene폴리머의 cis·trans 배치의 제어, 이 밖에 olefin의 低壓중합도 가능하게 되었다. 그리고 이 성과는 결정구조와 回轉 potential의 연구를 촉진하였고, 또한 저압중합에 의한 分枝가 없는 polyethylene에서 처음으로 관찰된 고분자 單結晶은 folded-chain이라고 하는, 여러 物性에 크게 관여되는 고분자 特有의 高次구조 발전에 이 어진다.

플라스틱의 성형, 섬유의 紡糸, 실용 특성과 밀접한 관계가 있는 고분자의 流變的, 熱的성질의 연구들이 크게 진전한 것도 1950년대 부터이며 이리하여 動的粘彈性이 시간-온도에 관하여 互換性이 있다는 것과 나아가서 재료의 온도를 유리轉移온도 또는 그에 상응하는 기준 온도로 표

현함으로써 거의 一般화된 경험적 관계식 즉 Williams-Landel-Ferry (WLF) 식이 얻어졌다. 이 밖에 living중합, 開環중합, 용액論의 정예化, rheology의 분자론 등등, 수 없이 많은 학문적, 실용적 업적들이 탄생하였다. 이처럼 50년대, 60년대에 고분자 과학은 石油化學工業, 高分子工業과 서로 상부 상조하면서 일대 도약을 이룩한 것이다.

1970년대 이후 금일에 이르는 고분자학에서는 두 가지 새로운 흐름을 엿볼 수 있으니, 그 중 하나가 生体现상과의 접근이다. 입체구조나 高次구조 및 고분자 電解質의 연구 발전은 생체고분자와 합성고분자의 구별을 약하게 하였으며, 단백질의 α -helix, 核酸의 二重나선 그밖에 生体系의 여러 문제들에 대한 활발한 거론, 고차구조를 가진 酵素反應, 생체의 注型중합에의 접근 등등은 이러한 맥락으로 받아들일 수 있다.

다른 하나는 고분자의 fine化이다. 고분자를 力學的 특성과 機械的 특성을 중심으로 한 賦形材料로서 만이 아니고 電磁氣, 光, 熱 등 각종 자극에 기인하는 高分子의 應答에 대하여 많은 연구가 전개되고 있을 뿐만 아니라 어떤 특성만을 살릴 수 있는 미묘한 고분자를 합성하는데 필요한 반응의 개척도 활발하다. 이처럼 고분자학은 항상 젊은 活氣를 갖고 전진을 거듭하고 있는 것이다.

우리의 高分子 40년의 발자취

1950년 말을 근대 고분자 과학의 体系上的 확립이라고 한다면 우리에게는 그 무렵이 바로 光復직후이어서 左右翼 대립으로 인한 政情의 불안정, 資本과 技術 빈곤으로 인한 업계의 마비, 國大案 反對 등, 學界인들 어찌 안정하였으리요. 그 당시 서울대학에는 金東一박사(人造섬유, 酸·알카리), 田豊鎭박사(제제 및 펄프), 李升基박사(高分子化學·合成섬유, 6·25동란 때 납북) 등 여러 교수가 재직했었다. 이 분들은 직접 또는 간접으로 고분자와는 관련이 깊었으며 특히 李升基 교수는 日政時부터 京都大부설 화학연구소에서 고분자 용액의 粘度 및 PVA系 섬유에 관한 연구

업적이 많았던 분으로 해방과 더불어 귀국하여 처음으로 서울대학에서 高分子化學 講座를 개설하였다.

해방 직후의 혼란에서 미처 學問연구의 터전이 마련되기도 전에 6·25동란으로 국토는 폐허가 되어 버렸다. 釜山 피난때의 일이다. 책방에서 고분자에 관한 新刊에 접할 때마다 그 줄기찬 진전에 새삼 놀라지 않을 수 없었다. 筆者가 서울대에서 고분자 및 플라스틱 공학 강좌를 갖게 된 것은 서울 再收復후 1954년부터였다. 新興학문 분야로 주위의 관심이 적지 않았다는 것은 사실이나 정밀실험 기자재의 결핍, 시약들의 입수 곤란 등으로 자신의 연구와 학생들의 지도에 애로가 많았다는 것 또한 사실이다.

이렇듯 光復후 1950년대 말까지 이 나라 理工系 학문의 진전이 부진했듯이 고분자의 경우도 例外는 아니어서 두드러진 진전은 없었던 것 같다. 60년대에 접어들면서 연구의 기운이 서서히 움트기 시작하였으니 이를테면 그 초기에 國立公업연구소의 成佐慶, 慮益三, 金霆燁박사를 중심으로 한 고분자 물질들의 熱分解에 관한 연구를 위시하여 인하대 鄭基現박사의 acrylamide와 styrene의 共重合에 관한 연구, 한양대 崔奎碩박사의 금속이온 결합성 고분자 chelate에 관한 연구, 원자력 연구소 邊衡直박사를 중심한 放射線중합에 관한 연구 등이 있다. 서울대 필자의 연구실에서도 洪性一교수, 洪錫柱, 全榮升박사 등이 주로 附加系 고분자의 합성·반응, 구조·물성 등의 연구를 그리고 姜斗煥박사 등이 感光性고분자에 관한 연구를 시작하였다. 이 당시는 고분자 家族이 많지 않았기에 연구 분야가 다양하지 않았으며, 고분자 합성과 반응 그리고 그들의 구조와 물성 검토가 그 주류를 이루고 있었음이 특징이라 하겠다.

70년대에 들어서면서 이 나라 高分子學도 한결 活氣를 띠게 되었다. 고분자를 전공한 少壯들이 대학에서 그리고 한국과학기술연구소, 한국과학원, 한국화학연구소, 企業들의 연구소(이들 대부분이 70년대에 설립되었음) 등에서 연구활동을 시

작한 까닭도 있었으리라. 따라서 자연 발생적으로 지금으로부터 꼭 10년 전인 1976년 10월에 한국高分子學會가 創立되었고 1977년 春季定期총회(제 1 회) 및 학술연구발표회에서는 인하대 李東宙박사의 polyisocyanate의 稀溶液 성질에 관한 연구 外 13편이 발표되었다. 70년대에 들어와 蔚山 및 麗川 2개의 石油化學工業단지를 건설하면 서부터 시작된 우리나라 石油化學工業의 발전과 보다 다양해진 高分子工業에 힘입은 고분자學은 힘찬 전진을 계속한 것이다. 이러한 鼓動은 1980년을 중심하여 전후 1~2년 사이의 한국고분자학회지 Polymer(Korea)에 수록된 주요 논문들에서도 쉽사리 엿볼 수 있다.

여기에 수록된 연구분야를 살펴보면 radical 중합, ion중합, 光·放射線중합, ring-opening중합, polyaddition, polycondensation, 전이金屬촉매중합, graft·block중합 등등 다양한 프로세스에 의한 폴리머 합성·반응 그리고 구조·물성 등이 主流를 이루고 있는 한편 金啓用교수팀의 分離기능성 고분자, 金殷泳박사팀의 醫用고분자, 洪性一교수팀(일부는 외국학술지에 수록^{2,3}), 鄭鎮喆박사팀의 機能性고분자, 姜斗煥교수팀, 安光德박사팀의 感光性고분자, 陳政一교수의 液晶에 관한 연구들이 선보이고 있다. 이것은 우리의 연구가 근대 고분자 응용연구의 흐름의 하나인 fine化에의 추주로 받아들여진다. 이렇듯 우리의 고분자 연구 대상분야의 폭은 우선 연구내용과 그 질은 차치하고 점차 국제적 면모를 갖추어 가고 있음을 알 수 있으며 국내에서 이루어질 연구들이 외국 學術誌에 자주 수록되고 있음도 이를 뒷받침해 주고 있다.

1985년 한 해에 Polymer(Korea)에 수록된 총 논문 수는 金殷泳⁴박사팀의 인공 신장용 cellulose acetate중공사막의 제조의 53편이었다. 量에 있어서도 연구대상 분야의 넓이에 있어서도 10년 전에 비하면 격세지감이 나거니와 앞서 언급한 80년대 전후의 연구대상 분야외에 고분자의 力學的 성질, 열적·열역학적 성질, 전기적 특성, 용융체의 rheology 등을 내포하는 고분자 고체물성, 고

분자 용액물성에 관한 연구 그리고 安泰玩교수의 공중합체와 중합체의 相容性에 관한 연구, 曹元鎬교수의 중합체와 중합체blend의 결정화 속도에 관한 연구(일부는 외국 학술지⁵에 수록) 등 polymer blend 분야에 관한 것과 또한 崔三權교수팀의 음이온 開環중합에 의한 pyrrolidone유도체의 합성연구(일부는 외국 학술지⁶에 수록), 趙義煥교수의 tetrahydrofuran 유도체의 합성과 중합(일부는 외국학술지^{7,8}에 수록) 등 heterocyclic화합물의 개환중합에 관한 것들이 수록되어 있다. 더우기 金殷泳박사팀의 生体高分子에 관한 연구와 金源澤교수, 金點植교수, 盧時台박사를 중심으로 고분자 複合材料에 관한 연구가 시작된 것은 매우 뜻있는 일이라 하겠다.

근대 高分子學의 體系上的 확립을 1950년대 말로 보고 우리들의 始發을 1960년대 초로 친다면 그 갭은 불과 10년밖에 안된다. 문제는 산술적인 차이가 아니고 學問的 역사와 그 底力에 있음은 두말할 나위가 없겠지만 불과 30년의 經綸으로 이룩해 놓은 이나라 高分子學 현실로 미루어 볼 때 그 전도는 실로 양양하리라 믿어 의심치 않는 바이다.

高分子의 미래

인간 생활이 고도화되고, 인류의 생존을 위한 자원에너지의 절약과 環境保全이 강조되는 금일에 미루어 볼 때 고분자科學의 연구 흐름에도 변화가 있을 것으로 예상된다. 현재 많은 관심이 쏠리고 있는 과제로는, 기초과학 분야에서 (1)타 領域과 연계된 高分子의 기초 (2)生体고분자, 응용분야에서는 (3)혹심한 환경에 견디는 고분자 (4)高度의 기능을 갖는 고분자들이다.

他영역과 연계된 고분자의 기초 새로운 고체촉매의 개발과 고분자 matrix상의 중합등에 의하여 각종 모너머에 대하여 높은 입체 규칙성구조를 가지는 고분자, 光學的으로 순수한 고분자, 균일한 분자량을 갖는 고분자, 모너머 chain에 定序性이 있는 主鎖구조를 가지는 高分子등의 합성시도가 예상된다.

한편 NMR 등 유력한 해석기기의 진보와 연계하여 고분자의 고체 상태에서의 conformation, 集合구조와 물성의 관계, 異相界面에서의 고분자 상호작용에 대한 규명이 진전됨에 따라 우수한 고분자의 설계가 가능해지고 따라서 그 加工法의 개량으로 고분자 재료에 새로운 성질을 부여할 수 있을 것이며 또한 이들의 교묘한 combination에 의한 block 및 graft 공중합체의 합성 나아가서 blending 가능성을 쉽사리 예측할 수 있는 길이 트일 것으로 본다.

생체 고분자 복잡한 생체 고분자의 구조와 기능 상관관계가 점차 밝혀진다면 이것은 生命 현상 解明에 관한 길잡이가 될 뿐만 아니라 나아가서 고분자科學 자체의 발전도 촉진할 것이 아닌가 본다.

酵素와 유사기능을 갖는 고분자 촉매의 연구는 전 化學工業 프로세스에 일대 혁명을 초래할 것이 분명하며 生体膜까지는 아직 멀지만 각종 고분자 膜은 인공 内臟用 재료로서 뿐만 아니고 公業 工程에서의 분리, 폐기물 처리 등 公業적 이용과 環境保畵에서 한몫을 단단히 할 것이 예상된다.

혹심한 환경에 견디는 고분자 고도의 文明 社會에서는 超低温, 超高温, 超高電壓, 강한 충격 및 마찰 등에 견디는 engineering plastics 나 彈性体들이 왕왕 요구된다. 이들의 충족을 위하여 aromatic polyamides, polyimides 외에 fluorine系 폴리머, 새로운 無機 고분자의 연구도 시급

하다. 금속이나 무기재료와의 複合재료가 장차 公業재료의 중심이 될 것은 쉽사리 예상되는 일이다.

기능성 고분자 Fine polymer에는 수 많은 기대가 걸려 있다. 분자 設計와 합성法의 진보와 더불어 높은 選擇性을 갖는 고분자촉매, 고분자 電解質과 같은 導電性재료, 光導電性 고분자 및 고분자 超전도체 등의 가능성이 예상된다. 이밖에 化學에너지를 力學 에너지로 또는 그 逆方向 등 각종 에너지 變換용 기능성 고분자들의 실현도 생각해 본다. 이처럼 고분자의 과학과 기술의 장래에 무한한 가능성을 기대해 보는 것이다.

참 고 문 헌

1. H. F. Mark, C. & E. N., April 6, p. 176-189, 1976.
2. Sung Il Hong, T. Kurosaki, and M. Okawara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3405 (1972).
3. Sung Il Hong, T. Kurosaki, M. Okawara, *ibid.*, **12**, 2553 (1974).
4. Sung Soo Kim, Bae-Hyeock Chun, Jae Jin Kim, and Un Young Kim, *Polymer (Korea)*, **9**, 510 (1985).
5. Won Ho Jo, M. Zeldin, and E. M. Pearce, *Macromolecules*, **13**, 1163 (1980).
6. Sam K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 223 (1981).
7. I. Cho and K. D. Ahn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3169 (1979).
8. I. Cho and J. B. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **21**, 433 (1983).