

고분자 교육의 어려움

정 진 철

1. 서 론

고분자에 대해서는, 내용과 양은 다르겠지만, 여러 학과에서 가르치고 있고 큰 갈래는 아마도 화학/화공계열과 재료계열이라고 생각된다. 아마도 화학/화공계열 학과에서는 고분자 교육에 별로 어려움이 없을지 모르지만, 일반화학밖에 배우지 않은 상태에서 고분자를 배우기 시작하는 재료계열 학부생들에게 고분자 과목, 특히 고분자 유기화학을 가르치는 것은 상당히 어렵다는 것을 지난 10여 년 동안에 절실히 느껴왔다.

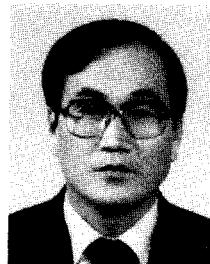
지금까지 약 20여 권의 교과서들이 출간되었는데 이들의 제목에는 대체적으로 polymer chemistry 또는 polymer science라는 말이 포함되어 있다. Polymer science는 물론 고분자에 대한 모든 것을 다룬 것이므로 내용구성이 어떤가에 대해서는 별다른 이의가 없다. 그러나 polymer chemistry를 다룬 교과서 내용들은 상당히 다양해서 학부생들에게 혼란을 주고 있다고 생각한다.

포항공대 재료·금속공학과에는 무기재료, 금속재료 및 고분자 재료의 세 분야에 각각 개론과목이 열려 있고 대부분의 학생들은 이 세 과목을 모두 이수하고 있다. 고분자 개론이나 고분자 화학을 가르쳐 보면, 학생들이 무기나 금속에 비해서 고분자는 매우 어렵다고 말한다. 그 이유를 들어보면 두 가지다. 하나는 고분자들의 이름이 너무 많고 또 비슷해서 구분하기 어렵고 또 한 가지는 고분자에서 다루는 개념들이 논리적으로 합당치 않은 것들이 많다는 것이다. 전자는 유기화학 기초가 부족하기 때문이라

고 치부하고 넘어갈 수 있지만 자세히 따져 볼 필요가 있는 부분도 없지 않다. 후자에 대해 고분자 전공자들은 이미 익숙해 있기 때문에 별다른 이의나 불편이 없는 것으로 보이지만 다시 생각해 보면 문제점이 없지 않다는 것을 알게 될 것이다.

2. 고분자 화학이란?

고분자 과학은 여러 종류의 학과에서 강의되며 이 학부 보다는 오히려 공학부에서 더 많이 가르친다. 이런 측면에서 보면 polymer science보다는 polymer engineering, technology, materials 제하의 교과서들이 많을 법도 한데, 저자가 아는 한, polymer material이란 말을 담은 교과서는 Rosen¹ 및 Cowie² 책뿐이고 polymer engineering, technology가 제목에 들어간 책은 Fried³ 것과 McCrum⁴ 두 권뿐이다.



정진철

1964	전북대학교 화학과(학사)
1972	서울대학교 화학과(석사)
1976	Technische Hochschule Darmstadt(박사)
1976 ~ 1978	한국과학기술연구소 선임연구원
1978 ~ 1988	한국화학연구소 고분자화학 연구부장
1989 ~ 1992	포항산업과학기술연구소 부소장보
1988 ~ 현재	포항공과대학교 재료금속공학과 교수

Difficulty of Polymer Education

포항공과대학교 재료·금속공학과(Jin Chul Jung, Department of Materials Science & Engineering, Pohang Univ. of Science & Technology)

그런데 학부생들에게 애매한 것은 polymer chemistry에 담겨져야 할 내용이다. Polymer chemistry는 어떻게 정의돼야 할 것인가? 화학에서는 전 분야를 다룬 책은 일반화학으로 따로 구분돼 있다. 이런 면에서 볼 때 고분자 화학은 고분자의 일반화학에 해당되는가? 고분자의 유기화학 또는 물리화학의 한 분야만 취급해도 되는가? 두 분야를 고루 포함해야 되는가? 여기에 대한 교과서 저자들의 시각을 알아보기 위해서, 먼저 고분자의 유기화학 분야는 중합화학 및 고분자 반응 등에 관한 것으로 정하고, 6권의 고분자 화학 교과서 내용을 분석해서 물리화학 분야 비중을 알아 본 결과 대략 다음 표 1과 같았다. 여기서 유기화학 분야 chapter는 제외하고 나머지 것만 검토했다.

표 1을 보면, 비슷한 이름의 고분자 화학 교과서임에도 불구하고 다른 세부내용은 대단히 차이가 많다는 것을 알 수 있다. A. Ravve⁹ 책은 완전히 유기화학만을 다루고 있고 J. M. G. Cowie⁸는 기계적 성질과 Testing을 포함시켰으며 P. C. Hiemenz⁵는 광산란을 별도의 chapter로 상세히 취급하고 있다. P. J. Flory⁷는 중합반응에 대해서도 statistics 위주로 다루고 있고 R. B. Seymour⁸는 첨가제에 대해서 두 chapter를 할애한 점이 특징적이다. Allcock는¹² kinetics에 4장을 할애하고 가공, 시험, biomedical 응용까지 다루고 있다.

고분자의 물리화학 분야나 유기화학 분야 모두 고분자 화학에 속하는 것은 틀림없다. 그러나 두 분야가 잘 균형된 교과서는 사실상 polymer chemistry

라기 보다 polymer science라고 해야 옳지 않겠는가 싶다. 또 학부에서 개론 1과목만 가르치는 학과의 경우 담당교수들이 학부생을 가르칠 때 자기가 잘 모르는 분야라고 하더라도 공부해서 전수할 수는 있겠지만, 일반적으로 유기화학 전공자는 물리화학 분야를 잘 가르치기 어렵고 물리화학자는 유기화학에 약할 것이므로, 한 교수가 일관성 있게 위 고분자화학 교과서 내용 전부를 잘 가르치기는 쉽지 않을 것이다. 따라서 교수는 먼저 자기 전공분야를 많이 다룬 교과서를 선정할 것이고 또 비전공 분야에 대해서는 아무래도 교육에 자신감이 덜할 것이다. 학부에서 고분자 과목을 비교적 많이 가르치는 학과에서는 고분자 개론, 고분자 화학, 고분자 물리 사이를 어떻게 구분해야 좋을 것인지 쉽지 않을 것이다. 그러므로 담당교수가 바뀌면 강의내용이 상당히 바뀔 것이 예상되고 결국 선배와 후배의 교육배경이 달라지게 되는 것이다.

고분자 화학의 영역은 어디까지이고 고분자 과학과는 어떻게 차별화되는가? 저자의 생각으로는 아직 해답이 없고 아무도 큰 관심이 없는 것으로 보인다.

3. 고분자 이름

고분자의 이름은 일상인들에게나 고분자를 배우기 시작하는 학부생들에게 너무 어려운 것 같다. 우선 고분자에 이름을 붙이는 방법부터 상당히 많다고 생각한다. 고분자 명명법에는 관능기 방법, IUPAC

표 1. 고분자화학 교과서의 유기화학을 제외한 Chapter 비중

저자명	Stevens ⁴	Hiemenz ⁵	Seymour ⁶	Flory ⁷	Cowie ⁸	Ravve ⁹	Allcock ¹²
총 Chapter 수	17	10	17	14	14	8	22
분자량/분자량 분포	0.5	1	1	3.5	1		2
상평형				1			
용액론	0.5	2		2	1		1
구조/구조-물성 관계	1.5		0.5	1.5	2		
morphology	0.5		0.5				1
기계적 성질/testing					1		1
중합반응 kinetics				3			4
characterization	1		1		1		2
viscous state/가공		1					1
additives			2				
viscoelasticity		1		1	1		
무정상/결정상		1				2	
광산란		1					
물리화학 비중(%)	40	60	20	75	50	0	60

방식,^{10,11} trivial 명명법(poly(monomer) 방법), 상품명, source-based nomenclature의 5가지나 있다. Poly(functional group) 방식은 우리가 고분자를 크게 분류할 때 사용하며 trivial nomenclature는 poly(monomer) 방식으로서 가장 흔히 사용되는 것이고 source-based nomenclature는 poly(isoprene)처럼 정확한 구조를 모를 때 쓰인다. IUPAC에서 정한 CRU(constitutional repeat unit) 기준 명명법은 원칙적으로 합성방법에 무관하게 엄밀한 규칙에 의거한 것이지만, 단위체를 쉽게 떠올릴 수 없다는 단점 때문에 특히 공학자들에게는 전혀 받아들여지지 않고 있다. 그래서 IUPAC 자체도 거의 모든 chain-growth polymers와 상당히 많은 step-growth polymers에 대해 trivial 명명법을 인정 내지 권장하고 있다. 고분자의 이런 면은 유기화학과 달리 명명에서부터 원시성을 탈피하지 못한 상태라고 볼 수 있다. 그러기에 가르치기도 어려운 것이다.

Step-growth polymer들 중에서는 polyester와 polyamide를 제외하면 유기화학 방식에 따라 명명 할 수 있는 고분자는 전혀 없다. 예를 들어 그림 1 을 보자. 고분자 I은 poly(p-phenyleneterephthalate), II는 poly(p-phenyleneterephthalamide)로 명명되고 있으나, 1,4-benzenediisocyanate(BDI) 와 1,4-dihydroxybenzene(DHB)의 축합에서 합성된 것으로 보이는 고분자 III (polyurethane) 및 epichlorohydrine(ECH)과 1,4-dihydroxybenzene에서 만들어지는 고분자 IV(phenoxy resin)에 대한 일상이름은 전혀 없다. 이럴 경우 보통 “BDI와 DHB에서 얻은 polyurethane”, “ECH와 DHB로부터 유도된 phenoxy 수지”라고 부른다. 이런 표시법은 명명법에 속하지도 않지만, 사용상 편리한 점이 있다. 이들에 대한 IUPAC 명명법에 따르자면 단위체가 무엇인지 전혀 짐작조차 할 수 없게 되기 때문이다. 각각에 대한 IUPAC 명은 poly(oxy-p-

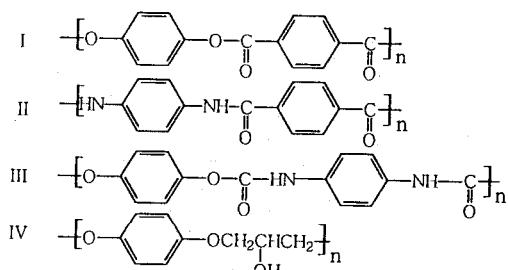


그림 1. Structure of some polymers.

phenyleneoxycarbonylimino-p-phenyleneimino-carbonyl) 및 poly(oxy-2-hydroxypropyleneoxy-p-phenylene)인데 합성화학자라 할지라도 쉽게 해당 단위체를 연상하기는 곤란할 것이다. 아래서 IUPAC 명명법이 외연당하고 있으며 고분자 명명법이 5가지나 되는데도 불구하고 학술논문에서 조차 명명법도 아닌 방법으로 고분자를 표시하고 있는 것이다.

고분자 I과 II의 명명법도 완전히 옳바른 것이라고 할 수 없다. 고분자 I이 p-dibromobenzene과 disodium terephthalate에서 만들어졌다면 poly-(p-phenyleneterephthalate)가 맞겠지만, 현실적으로는 p-dihydroxybenzene과 terephthalic acid(dichloride)를 축합시켜 합성할 것이며 p-dihydroxybenzene의 산소가 고분자에 나타나기 때문에 poly-(p-phenyleneterephthalate)란 이름은 옳지 않다. 그러나 이 잘못은 원래 유기화학에서 유래된 것이기 때문에 잘못을 고분자로 돌릴 수는 없다. 유기화학에서도 ethanol과 acetic acid와의 ester를 ethyl acetate라고 부르기 때문이다.

이런 점은 고분자 II의 경우도 마찬가지이다. 이것이 p-dibromobenzene과 terephthalamide의 축합을 통해 합성되었다면 위에서 제시한 명명법이 옳바르지만, 현실적으로는 p-benzenediamine과 terephthalic acid(chloride)와의 축합을 통해 얻어지는 것으로 poly(p-phenyleneterephthalamide)는 옳바른 이름이 아니다. 해당 유기화학도 마찬가지다.

그림 1과 관련해서 또 하나 지적하고 싶은 것은 고분자 I - III은 poly(functional group) 방식에 해당하지만, 고분자 IV는 여기에 걸맞는 이름조차 없어서 phenoxy polymer도 아닌 phenoxy resin이라고 구분하고 있다는 점이다. 차라리 phenylenedioxy polymer라고 한다면 더 나을 것이라고 생각한다. Phenoxy는 1 관능성이기 때문이다. 이런 면에서 보면 unsaturated polyester도 50% 이상 함유된 vinyl monomer의 존재를 무시한 것이며 cured epoxy resin도 경화제를 완전히 무시한 이름이다. Polysulfone도 AB type은 polysulfone, AABB type은 poly(ethersulfone)이라고 부르는 것에도 문제점이 없지 않다.

고분자 명명법이 5가지나 있음에도 불구하고 “polymer derived from A and B” 방식이 훨씬 더 편리한 극단적인 예를 한 개만 들어본다. 그림 2에는 poly(benzimidazole)의 구조식이 나와 있는데

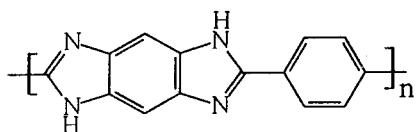


그림 2. Polybenzimidazole.

이는 1,2,4,5-tetraaminobenzene(TAB)과 terephthaloyl chloride(TC)를 축합시켜 precursor를 얻고 이를 탈수고리화시켜 만든다는 것을 알 수 있다. 이 고분자의 이름은 IUPAC 명명법에 의존하지 않고는 명명이 불가능한데 IUPAC 이름은 poly(1H, 7H-benzo-[1,2-d;4,5-d']bisimidazole-2,6-diyl)이다. 이 정도에 이르면 웬만한 대학원생들에게도 대단히 가르치기 어렵고 또 가르쳐도 쓸모가 별로 없다. 오히려 “polybenzimidazole derived from TAB and TC”로 구분하는 것이 훨씬 편리할 것이고 실제로도 학술논문에서 조차 그렇게 하고 있다. 그림 2와 같은 예는 비교적 간단한 예라고 할 수 있다. Diels-Alder Polymer나 방향족 polyimides, double strand polymer에 이르면 IUPAC 이름은 대단히 복잡해지게 된다.

우리가 흔히 쓰는 poly(monomer) 명명방식에도 심각한 문제가 없지 않다. Monomer unit를 어떻게 불것인가가 그것이다. 그림 3을 보면, polyvinylene은 acetylene을 중합해서 만들기 때문에 흔히 polyacetylene이라고 부른다. 하지만, 이것은 그다지 문제될 것이 없다. 모노머가 문자량의 변화없이 monomer unit로 변환되기 때문이다. 그러나 그림 3의 나머지 3개의 고분자는 통상 polythiophene, polyaniline, polysilane이라고 부르는데 이는 분명한 오류이다. 그러므로 그림 3에서 보인 바와 같이 명명되어야 한다. 이들을 보면, 중합방법에 상관없이 모두 모노머와 monomer unit사이에 문자량 차이가 있다. 더구나 고분자량 polysilylene은 dimethylsilane의 탈수소화 반응에 의해서가 아니라 그림 3에서 보인 것처럼 Wurz 반응에 의해서 합성되므로 silane과는 50% 밖에 상관없다. 그럼에도 불구하고 많은 사람들이 polysilane으로 부르고 있는 것은 대단히 잘못된 것이다.

그림 3에서 polythiophene을 굳이 polythiophenylene으로 ylene 앞에 e를 붙여둔 것은 polythiophenylene으로 명명할 경우 poly(phenylene sulfide)와 같아지기 때문이다. 가장 정확한 이름은 물론 poly(thiophene-2,5-ylene)이다. 물론 polypyrr-

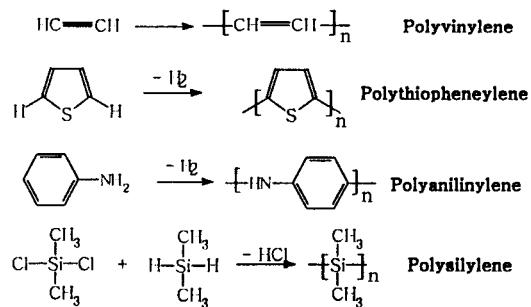


그림 3. Polymers with correct naming.

role도 polypyrrylene으로 불러야 정확한 것이 된다.

왜 이렇게 되었는가? 원천적인 이유는 아마도 고분자 과학이 태동하기 전에 이미 고분자 기술은 상당히 진보되어 기술인들이 과학적인 체계를 생각지 않고 편리한 대로 이름을 붙였기 때문이라고 생각된다. 고분자 역사를 보더라도 H. Staudinger의 고분자가설이 1930년에 인정됐지만 고무의 유황가교기술은 그 보다도 100년쯤 전에 완성되어 왕성한 사업을 펼쳐왔던 것을 생각하면 짐작할 수 있는 일이다. IUPAC이 생긴 이래 체계화를 위해서 많은 노력을 기울여 왔지만, 미국의 비협조로 인해서 큰 성과가 없는 실정이다. 뿐만 아니라 화학을 전공하지 않은 많은 타전공자들이 고분자 이름을 잘못 붙여서 퍼뜨린 것에도 원인이 있다고 본다.

이유야 어떻든 고분자 이름은 배우기도, 가르치기도 어렵다. 그래서 고분자 교육은 상당한 난점은 있고 있다고 생각한다.

4. 애매한 개념들

학문은 논리의 연속적 구성이다. 그런데 고분자 과학에는 논리성이 부족한 용어들이 상당히 많다. 이런 용어들은 유기화학의 기초가 약한 상태에서 새로 고분자 과학을 배우기 시작하는 학부생들에게는 더욱 혼란스럽게 비쳐지고 있다. 아래에서 논의할 용어들의 비논리성은 대부분의 고분자 전공자들에게 수긍하기 어렵다고 보거나 지나치게 논리를 따진다고 볼 수 있는 면도 없지 않을 것이라고 생각한다.

4.1 Polymer와 Macromolecule

폴리머는 “많은” mer가 결합해서 생성된 물질을 말하는데 얼마나 많은가는 mer의 개수로 정의한 것

이 아니라 분자량이 큰 것이라고 돼있고 구체적으로 mer 몇 개 또는 분자량 얼마 이상이란 선은 정의되지 않았으며 단지 “많은”으로 정의돼 있다. 여기에는 두 가지 비논리가 함유돼 있다. 먼저, 분자량은 물질에 대해서가 아니라 분자에 대해서 논의돼야 하므로 당연히 polymer가 아닌 polymer molecule의 분자량을 정의해야함에도 불구하고 우리는 전혀 이 두 가지를 구분하지 않고 있는 것이다. 그런데 polymer molecule은 사실상 존재하지 않는 것이나 마찬가지라는 데에 더 심각한 문제가 있다. mer가 많으면 자연히 말단기는 너무 적어서 알기 어렵고 실제로 아무런 관심도 없어서 폴리머 구조식은 말단기를 전혀 표시하지 않으므로 분자식이 없는 것이다. 분자식도 없는데 무슨 polymer molecule이란 말인가?

Polymer라는 용어에는 반복구조가 있다는 뜻을 함유하고 있다. 동일한 mer가 많기 때문이다. 그런데 잘 알려진 바와 같이 isoprene을 radical 중합하면 1,2-결합, 1,4-결합, cis-trans, tacticity, Diels-Alder structures 등 대단히 많은 종류의 mer structure가 생긴다. 그러므로 이런 경우에 대비해서 source-based nomenclature가 있는데 polyisoprene이 그것이다. 그렇다면, 엄밀히 말해서 polyisoprene에는 반복구조가 존재하는가? 사실상 존재하지 않는 것이다. 즉 polymer가 아닌 것이다. 이런 면은 random copolymer도 마찬가지이다. 여기에는 sequence까지 달라지기 때문에 반복성은 거의 존재하지 않는다. 물론 alternating copolymer는 이야기가 다르다.

Macromolecule은 거대분자를 말하므로 mer가 존재할 필요는 전혀 없다. 다만, 분자이므로 말단기를 포함한 완전한 분자식을 알아야 되는데 현실적으로 분자량이 작은 일부 dendrimer 같은 경우 외에는 말단기를 알 수 없어서 분자식을 알 수 없고 그러기 때문에 macromolecule은 현실성이 전혀 없다고 밖에 할 수 없다. Dendrimer 같은 경우에도 “많음”의 한계를 어떻게 보느냐에 따라 단지 macromolecule이 아닌 단순한 molecule로 취급해서 안될 이유는 없다고 볼 수도 있고 또 “oligomolecule” 또는 “mediomolecule”이란 용어를 새로 만들어 쓰면 어떨까 싶기도 하다.

4.2 Monomer

폴리머에 mer가 많다는 것은 폴리머에는 반복구조가 있다는 것을 의미하며 실제로 반복구조를 이용해서 고분자를 표시하고 있다. 그런데, 그림 4에서

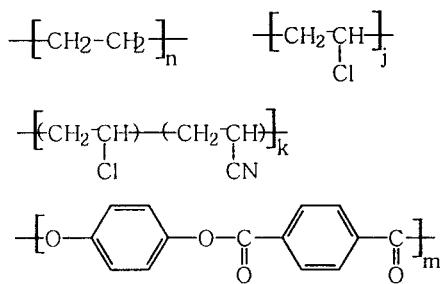


그림 4. Some polymers.

n, j=2의 것은 dimer, n, j=3인 것은 trimer 등등으로 정의돼 있다. 그러면 당연히 논리적으로는 n, j=1인 것이 monomer가 돼야 할 것이다. 그렇지만, monomer에 대해서는 예외를 인정해서 monomer unit로 부르기로 정해졌고 이를 mer라고 할 수 있다. 그렇다고 하더라도, 그림 4에서 k, m=2, 3의 것을 dimer, trimer라고 부르지 않는데 이 점은 학부생들에게 논리적으로 납득시키는 것은 쉬운 일이 아니다. 또 poly[(vinyl chloride)-co-acrylonitrile] 및 poly(ethylene-terephthalate)의 [] 안에는 mer가 2개씩 존재하고 있으므로 k, m=2인 경우를 tetramer라고 부를 수 없는 가에 대한 논리를 반박하기도 쉽지 않다. 이런 구차함을 피하려면 monomer 대신 *propolymer*라는 용어를 도입하는 것이 어떨까 생각된다. 이 경우 n=1인 것을 monomer unit이라고 하지 말고 monomer라고 해도 좋을 것이다.

또 n, j, k, m이 아주 크면 polymer, 어느 정도 크면 oligomer라고 부른다. 그런데, 이미 언급한 바와 같이, 폴리머 분자의 크기는 mer의 개수가 많은 것이 아닌 분자량이 높은 것으로 정의하였다. 이것은 monomer unit의 분자량이 높을 경우 dimer도 곧 polymer가 될 수 있다는 것을 뜻한다. 이것은 oligomer의 정의에 어긋나게 된다. 서로 모순인 것이다.

4.3 Molar Mass, Molecular Weight, Mono-disperse

Molar mass는 ¹²C의 mass를 12.0000 g/atom으로 볼 때 어떤 물질의 무게로 정의돼 있으므로 g/mol이란 단위를 가지지만, molecular weight는 molar (또는 molecular) mass를 atomic mass constant로 나눈 것으로 dimension이 없으며 relative molar mass에 해당되는 것이다. 양쪽의 수치에는 차이가 사실상 없기 때문에 문제가 발생하지는 않지만, 거의 모든 고분자 교과서에서는 molecular

weight를 쓰고 있고 또 g/mol 단위를 가진다고 기록하고 있는 것은 문제점으로 지적돼야 할 것이다.

고분자는 분자량이 다른 여러 가지 포함하고 있고, 즉 polydisperse하고, 이를 정량화하기 위해서 polydispersity(index)를 정의해서 쓰고 있다. Polydispersity 값이 1.0에 상당히 가까운 경우 우리는 이를 monodisperse 고분자라고 한다. 그런데 disperse와 mono는 서로 완전히 상충되는 개념이며 monodispersity란 명사는 전혀 사용되지 않는다. 이 경우 차라리 monosized 또는 monomassive 고분자라고 부르는 것이 옳지 않을까 생각된다.

4.4 Degree of Polymerization(DP)

학부생들에게 그림 4의 고분자 구조식을 보여주고 molar mass 값을 주면서 DP를 계산하라고 하면 거의 모든 경우 n-, j-polymer는 각각 polyethylene, poly(vinyl chloride)로 간주, n, j=고분자 분자량/monomer unit 분자량으로 계산하며 k-, m-polymer에 대해서는 상당히 많은 학생들이 동일한 방식으로 계산하는 것을 흔히 본다. 이런 오류는 학생들이 분자량은 고분자의 구조나 합성방법을 모르더라도 얼마든지 추정해낼 수 있는 개념이지만, DP는 중합(정)도이므로 단위체와 중합법을 모르면 계산 불가능하다는 사실을 간과하기 때문에 그리고 n-polymer의 구조식만 보면 관념적으로 ethylene에서 중합된 것으로 인정해 버리기 때문에 발생한다. n-Polymer의 경우 사실 여러 가지 방법으로 합성할 수가 있다. 예를 들면 diazomethane을 monomer로 쓰는 경우이다.

또 한가지의 착오는 k- 및 m-polymer에서는 k, m=2 고분자 분자량/반복구조 분자량으로 계산하지 않고 지수 2를 간과하는 것이다. 이것은 많은 교과서(예 : S. L. Rosen 책¹)들이 m-polymer를 예로 보이고 m를 DP라고 엉터리로 정의하고 있는 것이 주원인이며 또한 학생들이 깊이 생각하지 않는 데에도 원인이 있다.

고분자의 말단기를 정확히 알고 있는 경우 말단기들은 분자량 계산에는 당연히 포함돼야겠지만, DP에도 포함돼야하는가는 상당히 애매한 문제이다. 어느 교과서도 여기에 대해 언급하지 않고 있으나, 이례적으로 Stevens는⁴ 포함된다고 기록하고 있다. 그러나, chain-growth polymer의 경우에는 어느 정도 일리가 없지 않으나, step-growth polymer에서는 두 말단기 모두 포함되지 않아야 올바른 것으로 저자는 생각하고 있다. Chain-growth polymeri-

zation의 대표적인 radical 중합의 경우 개시반응도 중합으로 볼 수 있는데 성장이 disproportionation 및 growing radical combination에 의해서 정지되었다면 개시제 moiety도 DP에 포함되는 것이 옳은 것으로 보인다. 그러나 primary radical termination에 의해서 정지된 사슬은 개시제 moiety 중 한 개는 DP에 포함시키지 않는 것이 올바른 논리라고 믿기 때문이다.

4.5 Repeat Unit, Base Unit, CRU, Monomer Unit

많은 교과서에서 고분자 구조를 그림 3의 j-polymer 방식으로 표시하고 있고 [] 안의 구조를 repeat unit라고 정의하고 있는 것을 볼 수가 있다. 그러나 이 것은 IUPAC에서도 지적된 잘못이다. 사실 repeat unit을 염밀히 정의한다면, 대단히 많은 수가 존재할 수 있다. Dimer, trimer, tetramer 등 등이 모두 repeat unit이기 때문이다. 그러므로 그림 4의 j-polymer의 구조를 repeat unit의 뜻대로 표시하자면 $-[(CH_2-CHCl)_x]_j-$ 로 해야 된다. Repeat unit 중에서 가장 작은 것, 즉 $x=1$ 인 것은 base unit이 되거나 또는 CRU가 된다. 둘 사이의 차이는 base unit이 structural seniority를 무시한 것인데 반해서 CRU는 IUPAC이 정한 seniority에 따른 것이라는 점이다. 그러므로 CRU는 $-CHClCH_2-$ 로 된다. 그림 4의 n-polymer가 polyethylene이라면 이의 base unit(이 경우는 CRU와 동일)는 $-CH_2-$ 이고 반복구조는 $-[(CH_2)_x]_y-$ 로 돼야 한다.

Base unit와 CRU는 합성방법과는 전혀 관계가 없으나, monomer unit은 monomer를 알아야 되기 때문에 반드시 합성과 연계되고 따라서 poly(monomer) 방식의 명명법과 직결된다. 그림 4의 n-polymer가 만약 $Cl-(CH_2)_5-Cl/Zn$ 으로부터 합성됐다면 이 고분자의 반복구조는 $-[(CH_2)_5]_a-$ 로 표시돼야 하며 이는 poly(pentamethylene)이 되고 monomer unit은 $-(CH_2)_5-$ 으로 된다. 그러나 base unit나 CRU는 모두 $-CH_2-$ 로 된다. 그림 4의 k- 및 m-polymer가 각각 poly[(vinyl chloride)-co-acrylonitrile] 및 poly(p-phenyleneterephthalate)라면 이들의 base unit 및 CRU 안에는 monomer unit이 두 개씩 존재하게 되며 CRU는 물론 structural seniority에 따라 적어야 된다.

따라서 monomer unit은 base unit보다 클 수도, 같을 수도, 작을 수도 있는 것이다. Degree of polymerization은 고분자 사슬에 함유된 monomer

unit의 수로 정의할 때 가장 정확한 것이지만, 이미 언급한 바와 같이, 말단기에 대해서는 아직 합의된 것이 없다.

4.6 Copolymer

일반적으로 공중합체는 두 개 이상의 단위체를 혼합, 중합해서 합성된 고분자로 정의돼 있다. 이 정의에서 우리가 간과해서는 안될 것은 두 개 이상의 단위체와 합성방법이 무엇인지를 정확히 알아야 된다는 것이다. 그렇지 않고는 공중합체를 논의할 수 없는 것이다. 합성방법까지 알아야만 되는 이유는 예를 들어 acrylamide의 경우 음이온 중합하면 poly(acrylamide)가 생기는 것이 아니라 H-이동에 의해서 poly[1-imino-1-oxo(trimethylene)]이 생기기 때문이다.

이 정의에 따라서 그림 4의 k-polymer {poly[(vinyl chloride)-co-acrylonitrile]}와 m-polymer [poly(p-phenyleneterephthalate)]를 보면 [] 안에는 모두 두 개의 monomer unit가 있음을 알 수 있다. 그렇다면 이 두 고분자는 모두 공중합체인가? 물론 전자는 공중합체이지만, 후자는 아니다. 왜냐면 poly(p-phenyleneterephthalate)의 단위체인 terephthalic acid와 hydroquinone은 서로 반응할 수 있지만, 자기끼리는 반응할 수 없기 때문이다. 그러므로 공중합체의 정의는 두 개 이상의 동일한 중합반응을 할 수 있는 단위체를 혼합해서 합성된 고분자로 정의돼야 정확함을 알 수 있다. 그렇지만, 대개의 교과서들은 이와 같이 엄밀하게 정의하지 않고 있는 것이 현실이어서 초심자들에게는 혼란을 야기할 수 있다.

4.7 Tactic Polymer

잘 알려진 바와 같이 vinyl monomer는 부가중합하면 tactic center를 가지는 monomer unit가 생긴다. 이럴 경우 vinyl monomer는 prochiral compound가 되고 얻어진 vinyl polymer는 tacticity를 가질 수가 있으며 실제로 isotactic, syndiotactic, heterotactic의 세 가지가 있고 tacticity가 없는 것은 atactic이라고 부르는 것은 잘 알려진 사실이다. 또한 base unit 안에 stereoisomeric center가 두 개 존재하는 경우 ditactic, 세 개인 경우 tritactic 등으로 정의하고 있는 것도 잘 알려져 있다. 이것과 관련된 첫 문제점은 상당히 많은 교과서들이 heterotactic과 atactic을 동일한 것으로 기술하고 있다는 것이다. 이것은 매우 큰 잘못인 것이다.

Monomer가 prochiral인 경우 polymer가 어떤

tacticity를 가질 것인가는 종합방법에 따라 결정되고 어떤 특정 tacticity를 지배적으로 나타나게 만드는 중합반응을 가리켜 stereospecific, stereoselective, stereoregular polymerization이라고 부르는 것도 잘 알려져 있는 사실이다. 그러므로 이 사실은 prochiral monomer를 중합한다고 해서 tactic polymer가 얻어지는 것은 아니라는 것을 의미한다. 물론 ethylene이나 ethylene glycol/terephthalic acid 같은 achiral monomer는 중합방법에 관계없이 결코 tactic polymer는 얻을 수 없다.

이런 의미를 명확하게 살리려면 새로운 용어의 도입이 필요하다고 생각된다. 즉 untactable 및 tactable이 그것이다. Polyethylene과 poly(ethylene terephthalate)은 untactable polymer이며 polypropylene은 tactable polymer인데 여기에는 tactic(iso-, syndio- 및 heterotactic)과 atactic이 포함되는 것으로 보는 것이 더 논리적이라고 생각한다. Olefin monomer에는 분명히 prochiral과 achiral로 구분돼 있는데 여기에 대응하는 고분자 용어가 없기 때문에 이런 생각을 가지게 된다.

4.8 Branched Polymer, Hyperbranched Polymer, Dendrimer

Ethylene을 고압중합하면 methyl, ethyl, propyl 및 n-butyl group들이 치환체로 나타나는 LDPE가 얻어지는 것은 잘 알려진 사실이다. 이 치환체들을 branch라고 부르고 이들은 치환체이므로 분자량이 매우 낮아야 된다. 한편 polystyrene은 phenyl 치환체를 가지는 polyethylene인데 이 경우 polystyrene을 phenyl-branched polymer라고는 부르지 않는다. Polystyrene과 LDPE의 차이점은 물론 side 치환체가 monomer에 처음부터 붙어있었느냐 아니느냐이다. 그러므로 branched polymer는 monomer에 원래부터 치환체를 넣지 않았음에도 불구하고 중합 결과 새로 생겨나는 경우에 사용되는 용어이다.

Linear LDPE는 1-butene, 1-hexene, 1-octene 같은 공단위체를 ethylene과 공중합시켜 얻는다. 그러므로 어느 공단위체를 쓰느냐에 따라 L-LDPE에는 각각 n-propyl, n-pentyl, n-heptyl 치환체가 붙어있다. 그런데 많은 학자들조차 이를 side branch라고 부르며 L-LDPE를 branched PE라고 한다. 이것은 잘못이다.

Hyperbranched polymer는, benzyl chloride의 양이온 중합 또는 3,5-dicarboxyphenol의 축중합 등에서 잘 알려진 것처럼, 마치 나무 가지가 뻗어

나오는 형상을 가진 고분자를 일컫는데 모든 나무 가지의 길이가 일정하지도 않고 그럴 필요도 없다. 또 hyperbranched의 원래의 의미는 “branch가 대단히 많이 된”인데 현재의 hyperbranched polymer는 원래 monomer에 넣지 않았음에도 불구하고 branch가 대단히 많이 생기는 것이 아니라 원래부터 monomer가 branch를 형성하도록 돼있는 것들을 사용해서 합성한다. 그러므로 hyperbranched polymer는 branched polymer의 뜻에 어긋나는 것이다. 필자의 생각으로는 hyperbranched polymer 대신 cascade polymer 또는 cascadomer란 용어를 쓰는 것이 옳을 듯 싶다. Cascade polymer는 한 때 사용된 적이 있었는데 불구하고 hyperbranched polymer에 위임되었다. Cascade는 dendrite와 대비되는 면이 있어서 더 합당하고 cascadomer는 dendrimer와 대비되어 좋은 것으로 보인다.

Dendrimer는 dendritic macromolecule, starburst dendrimer, star-burst polymer 등으로 불리우다가 최근에 와서 dendrimer로 통일돼가는 양상이다. 그런데 dendrimer는 시발점에서 말단점까지의 길이(D)가 모두 동일한 것을 말하므로 각 generation마다 사실상 구조결합이 없고 말단기도 명확히 알고 있는 macromolecule을 일컫는데, cascade polymer는 D가 일정할 필요가 없는 것이다. Cascade polymer의 시발점을 3관능 이상의 화합물과 반응시키면 convergent approach에 의해 합성된 dendrimer와 동일한 모양을 갖되 D가 일정하지 않은 것이 얻어지게 된다. 이런 형상의 고분자에 대해서는 아직까지 제정된 용어가 없다. 이 경우에 필자의 생각으로는 star cascade 또는 star cascadomer로 부르면 좋겠다.

4.9 Chain-growth, Step-growth Polymerization

아직도 상당히 많은 개론교과서들은 중합반응을 addition polymerization과 condensation polymerization의 두 가지로 구분하고 있고 대표적인 예로서 vinyl polymerization과 polyesterification을 들고 있고 두 반응의 차이점을 여러 가지로 설명하고 있다. 중합반응을 당초 독일 교과서에서는 Polymerization, Polycondensation, Polyaddition의 세 가지로 구분했었다. Polymerization은 vinyl 중합같은 것을 나타내고 Polycondensation은 polyesterification처럼 저분자 부산물이 생성되는 축중합을 의미했으며 Polyaddition은 diol과 diisocyanate 또는 epoxy와 diol간의 반응처럼 부산물이 생성되지 않는

축합을 의미했다. 그러나 영미권에서는 Polyaddition을 condensation polymerization에 포함시켰고 Polymerization은 addition polymerization으로 바꿨다. 어떻든 지금의 addition polymerization과 condensation polymerization은 학생들에게 정확한 개념을 전달하기도 쉽지 않은데다가 반응 메카니즘과 관련된 것도 아니므로 전혀 학생들에게 가르칠 필요가 없는 개념이라고 생각된다. 그러므로 반응 메카니즘에 기반을 둔 step-growth 및 chain-growth polymerization을 처음부터 가르치는 것이 좋을 것이다. 최근의 교과서들은 이 부분을 명확히 하고 있어서 다행이라고 본다.

고분자 교육에서 중합반응의 메카니즘이 중요한 것은 반응에 대한 유기화학적 측면뿐만 아니라 생성되는 고분자의 평균분자량, gel point, 분자량분포 등을 이론적으로 계산해내는 데에도 결정적인 역할을 하기 때문이다.

잘 알려진 바와 같이 step-growth polymerization에서 중합반응의 전환율별 이론적 분자량을 계산하는 방법은 Carothers 식을 쓰는 것이다. 이 식에서 유의해야 할 것은 이것이 생성된 고분자만에 대한 것이 아니라 축합부산물을 제외하고 monomer까지 포함한 물질 전체에 대한 것이라는 점이다. 물론 Flory가 개발한 분자량분포 계산식도 고분자만에 대한 것은 아니다. 그러나 chain-growth polymerization에서는 동일한 계산식이 모두 monomer를 제외한 고분자만에 대한 것이다. 이 차이도 학생들에게 사유를 설명하기가 쉽지 않다.

5. 결 언

이상에서 일반화학밖에 선수과목을 이수하지 않고 고분자 공부를 시작하는 학생들을 가르치면서 느꼈던 고분자 교육의 어려움과 고분자 과학에서 쓰는 용어의 비논리성에 대해서 간단히 살펴보았다.

고분자 개론 교과서는 현재 대략 20권 정도가 출간된 것으로 알고 있는데 그들은 대부분 polymer science 또는 polymer chemistry라는 제목을 달고 있다. 하지만, 이들의 내용을 살펴보면 사실상 science와 chemistry가 명확히 구분돼 있지 않다고 말할 수 있다. 또 개론을 배우고난 학생들에게 고분자화학을 가르치기 위해서 polymer chemistry 책을 선택할 때에도 문제가 없지 않다. Polymer chemis-

try에 담아 내야할 내용 중에서 유기화학이나 물리화학 중 어느 한 쪽에 큰 비중을 둔 것도 있고 적당한 선에서 양쪽을 타협한 것도 있는데 물리화학 쪽은 고분자 물리와 중복되는 면이 상당히 많고 유기화학만 다룬다면 물리화학자들에게 불만스러울 것이기 때문이다. 이런 면은 앞으로 polymer physical chemistry와 polymer organic chemistry로 양분되는 것이 어떨까 싶다. 이럴 경우에도 고분자 물리화학과 고분자 물리와의 경계에 대해서 좀 더 연구할 필요가 있을 것이다.

언어란 물론 논리보다도 관련자들의 사용빈도에 의해서 생겨나는 것이지만, 과학용어는 일상언어와 달리 정확한 개념을 전달할 수 있는 것이라야 한다는 점에서 일부 고분자 용어에 대해서 비논리성을 지적하고 나름대로 생각한 새로운 용어를 제안해 보았다. 이미 익숙한 기성 과학자들에게 새로운 용어들은 아무리 논리성이 더하다고 하더라도 받아들이기 어려울 것이다. 그러나 학생교육을 맡고 있는 많은 분들이 습성에서 벗어나 한 번쯤 되새겨 볼 수 있는 기회를 제공했다면 다행스럽게 생각한다.

참 고 문 헌

1. S. Rosen, "Fundamental Principles of Polymeric Materials", John Wiley & Sons, New York, 1982.
2. J. R. Fried, "Polymer Science and Technology", Prentice Hall International Ed., New Jersey, 1995.
3. N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, "Principles of Polymer Engineering", Oxford Univ. Press, New York, 1997.
4. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry-An Introduction", 2nd Ed., Oxford Univ. Press, Oxford New York Toronto, 1990.
5. P. C. Hiemenz, "Polymer Chemistry-The Basic Concepts", Marcel Dekker, New York & Basel, 1984.
6. R. B. Seymour and C. E. Carraher, Jr., "Polymer Chemistry An Introduction", 2nd Ed., Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, New York & Basel, 1987.
7. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1971.
8. J. M. G. Cowie, "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", International Textbook, Bucks, 1973.
9. A. Ravve, "Principles of Polymer Chemistry", Plenum Press, New York, 1995.
10. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd Ed., Wiley & Sons, New York, 1989.
11. IUPAC, *Pure & Appl. Chem.*, **148**, 375 (1976).
12. H. R. Allcock and F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", Prentice Hall, New Jersey, 1981.