

바이오매스 기반의 동적 고분자 재료

Dynamic Polymeric Materials Based on Biomass-derived Molecules

전여진 · 이성민 · 최청룡 | Yeojin Jeon · Seongmin Lee · Chungryong Choi

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
61, Daehak-ro, Gumi-si, Gyeongbuk 39177, Korea
E-mail: crchoi@kumoh.ac.kr

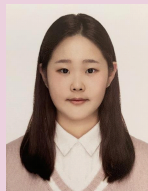
1. 서론

고분자의 개념이 처음 도입된 지 100여 년이 지난 오늘날, 고분자는 세라믹과 금속을 대체하는 재료로 크게 발전해왔으며, 앞으로 2030년까지 연간 생산량은 약 6억 톤에 달할 것으로 전망된다.¹ 이러한 발전의 역설적인 측면은 고분자의 성장이 동시에 우리의 환경을 서서히 오염시켜 왔다는 점이다. 최근에는 고분자에 의한 오염의 심각성을 인식하고 이를 해결하기 위해 다양한 노력들이 이뤄지고 있다. 고분자 오염을 줄이는 방법에는 고분자를 다시 단분자의 형태로 되돌려 활용하는 화학적 재활용, 고분자의 화학적 구조는 유지하면서 재성형하여 다시 활용하는 물리적 재활용, 그리고 고분자를 소각하여 발생하는 열에너지를 활용하는 열적 재활용 등이 있다. 그 중 물리적 재활용은 버려진 고분자만 깨끗하게 수거할 수 있다면 가장 간단하고 효과적으로 고분자 폐기물을 줄일 수 있는 방법으로 알려져 있다.²

한편, 고분자는 열에 의해 가공 가능한, 즉 흐름이 있는 열가소성 고분자와 열로 가공할 수 없는 열경화성 고분자로 분류되는데 열경화성 수지는 이러한 성질로 인해 물리적 재활용이 불가능하다는 한계를 가지고 있다. 따라서, 일상에서 널리 사용되는 타이어와 같은 열경화성 고분자 폐기물 처리 방법은 여전히 도전적인 과제로 남아있다. 이를 해결하기 위한 방안으로써 주목받는 방법은 열경화성 고분자 네트워크 내에 동적 공유 결합(dynamic covalent bond)을 도입하는 것이다.^{3,4} 동적 결합은 특정 환경(열, 빛 또는 pH 등)에서 서로 교환반응(exchange reaction)을 할 수 있으며 이는 일반적인 고분자 물질을 이루고 있는 탄소와 탄소 결합, 즉, 정적 결합(static bond)과는 대조적이다. 고분자 네트워크에 동적 결합을 도입하게 되면, 일반적인 환경에서는 열경화성 고분자처럼 거동하지만, 교환반응을 일으키는 조건에서는 마치 열가소성 고분자처럼 고분자 체인의 유동성을 가져 성형이 가능하다는 특징이 있다.

또한, 최근에는 탄소 중립을 실현하기 위해 동적 결합을 갖는 고분자 네트워크를 바이오매스 기반의 화합물을 이용하여 합성하는 연구들이 주목받고 있다. 본 특집에서는 고분자 네트워크에서의 동적 결합이 화학적으로 어떻게 거동하는지, 그리고 바이오매스 기반의 재료들을 활용하여 어떻게 탄소 중립과 고분자 폐기물 감축을

Author



전여진

2020-현재

금오공과대학교 고분자공학과 (학사)



이성민

2020-현재

금오공과대학교 고분자공학과 (학사)



최청룡

2013
2019
2022
2022-현재

부산대학교 고분자공학과 (학사)
포항공과대학교 화학공학과 (박사)
University of California, Santa Barbara (Post-Doc.)
금오공과대학교 고분자공학과 조교수

실현할 수 있을지에 대한 연구 내용들을 소개하고자 한다.

2. 본론

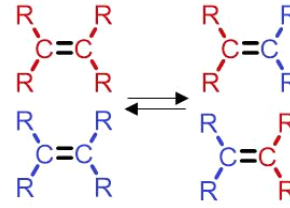
2.1 동적 공유 결합 및 교환반응

화학에서 가장 기본이 되는 것은 원자와 원자 사이의 결합이며, 이러한 결합에 의해 화합물의 고유한 특성이 나타난다. 가장 일반적인 공유 결합의 경우 동역학적으로(kinetically) 매우 안정하므로 비가역적이며 분해하기 힘들다고 알려져 있다. 반면, 그림 1에서 보듯, 동적 공유 결합(dynamic covalent bond)의 경우 비교적 낮은 활성화 에너지 또는 결합 에너지를 가지고 있으므로 일시적으로 해리되어 있는 중간체를 형성할 수 있으며, 이는 곧 가역적으로 결합 및 해리 반응을 할 수 있다는 것을 의미한다.⁵ 이러한 동적 공유 결합의 대표적인 예로 잘 알려진 알킨(또는 알카인) 자리바꿈 반응(metathesis),⁶ 산화환원에 의한 S-S(또는 Se-Se)⁷의 결합 및 분해 그리고 보로닉에스터의 교환 반응 등이 있다(그림 2).⁸

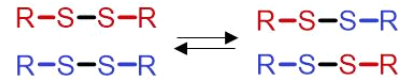
2.2 동적 공유 결합이 도입된 고분자 네트워크

열경화성 플라스틱은 고분자의 구조가 3차원으로 연결되어 있으므로 외부 환경(열, 용매 등)에 저항이 높다는 장점이 있다. 반면 열가소성 플라스틱과 달리 한번 생산되면 재가공 또는 분해할 수 없다는 단점이 있어 환경에 치명적인 영향을 미친다. 최근 수년간, 이를 해결하기 위해 동적 공유 결합을 가교된 열경화성 고분자에 도입하려는 다양한 연구들이

a Alkene (or alkyne) metathesis



b Disulfide exchange



c Boronic ester exchange



그림 2. 동적 공유 결합의 몇 가지 예시들.

소개되었으며, 이러한 고분자를 covalent adaptable network (CAN) 또는 동적 재료(dynamic material)라고 부른다. 동적 공유 결합을 포함하는 고분자 네트워크의 경우 메커니즘에 따라서 세 가지 종류로 분류할 수 있다. 첫 번째는 특정 외부 자극(주로 열)에 의해 완전히 끊어진 결합이 자극을 제거해 주면 결합이 다시 원래의 상태로 돌아오는 해리형(dissociative) 동적 재료가 있으며, maleimide와 furan의 가역적인 Diels-Alder(DA)와 retro-DA 반응이 가장 대표적으로 사용되는 화합물이다. 다음 모델은 중간체(intermediate)를 형성함으로써 교환반응이 일어나는 결합형(associative) 동적 재료가 있으며, 2011년 Ludwik Leibler에 의해 처음으로 소개된 후, 비트리머(vitrimer)라는 이름으로 알려져 있다.⁹ 대표적인 예시로는 하이드록시(-OH) 그룹과 에스터(-COO-) 그룹 간의 상호 에스터 교환 반응(transesterification)이 있다. 마지막으로 반드시 두 쌍의 동적 공유 결합이 하나의 중간체를 형성하여 교환이 일어나는 쌍 교환 반응(pair exchange) 동적 재료가 있으며 이 반응의 대표적인 예시로는 그림 2에서 언급하였던 알킨(또는 알카인) 자리바꿈 반응, 다이설파이드/보로닉에스터 교환 반응이 있다. 동적 공유 결합을 고분자 네트워크에 도입함으로써 다양한 장점을 얻을 수 있는데, 첫째로는 고분자 재료가 손상을 입었을 경우 외부 자극에 의해서 자가 치유가 가능하다는 것이다. 두 번째로 일반적인 열경화성 고분자의 외부 응력을 완화하는 능력(stress relaxation)이 현저히 떨어지는 것에 반해, 동적 재료는 특정 조건에서 외부에서 작용한 힘을 충분히 완화할 수 있다는 특징이 있다. 이는 바꾸어 말하면, 가교된 구조로 되어 있음에도 불구하고, 형태를 다시 바꿀 수 있어, 재활용이 가능하다는 것을 의미한다(그림 3).^{10,11} 뿐만 아니라, 복합체 형성 과정에서 충전재와의 결합(compatibility)이 향상될 수 있으며,¹² 가역적인 접착¹³을

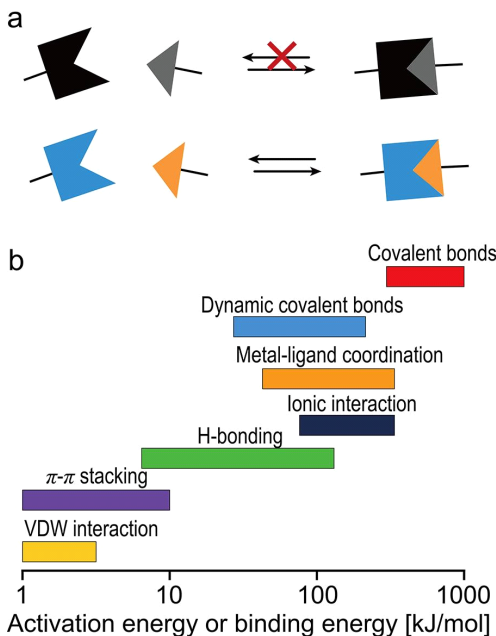


그림 1. (a) 일반적인 공유 결합과 동적 공유 결합의 차이를 보여주는 모식도, (b) 다양한 화학 결합들의 활성화 에너지와 결합 에너지.

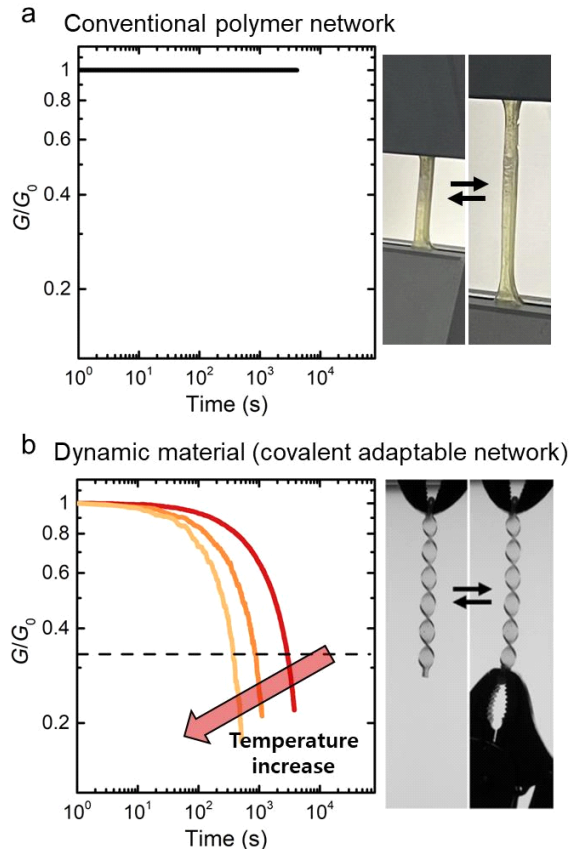


그림 3. (a) 일반적인 열경화성 수지와 (b) 다이내믹 재료(또는 covalent adaptable network)의 stress relaxation 거동.

형성하는 등 다양한 곳에 응용할 수 있다는 잠재력을 가지고 있다.

2.3 바이오매스 기반의 동적 고분자 재료

최근, 이러한 동적 공유 결합을 포함한 열경화성 고분자가 친환경 소재로 주목받고 있지만, 여전히 이런 고분자 재료는 석유 화학에서 추출한 화합물을 기반으로 합성된다. 따라서, 탄소 중립의 실현을 위해 동적 고분자 소재를 천연에서 얻을 수 있는 바이오 기반의 화합물을 통해 합성하려는 다양한 연구들이 진행되고 있다. 따라서, 어떤 천연 화합물이 동적 소재를 합성하는 데 어떻게 활용될 수 있는지를 소개하고자 한다.

2.3.1 천연 유래 해리형 동적 재료

그림 4와 같이 해리형 동적 공유 결합에 활용될 수 있는 대표적인 화합물은 furan과 maleimide 또는 furan과 triazole-dione과 같이 DA 반응을 할 수 있는 화학종이다. 이 둘 간의 결합은 DA 반응에 의해 상온에서도 자발적으로 일어나며, 온도가 상승함에 따라 역반응인 retro-DA 반응으로 해리될 수 있다는 특징이 있다. Maleimide 또는 triazole-dione과

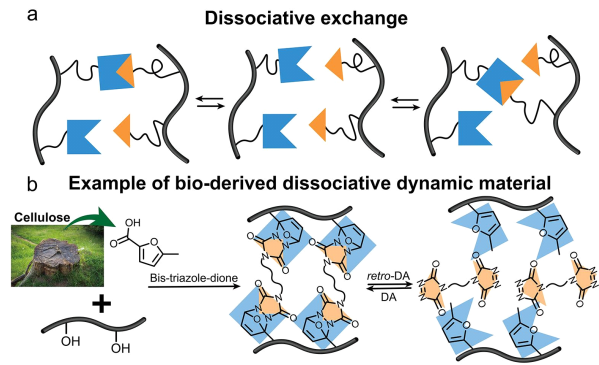


그림 4. (a) 해리형 교환 반응의 모식도, (b) 천연에서 유래할 수 있는 해리형 동적 재료 예시.

같은 화합물은 천연에서는 유래할 수 없는 물질이지만, furan 유도체는 셀룰로스(cellulose)의 가수분해(hydrolysis) 및 탈수반응(dehydration)을 통해 천연에서 얻을 수 있다. 이렇게 얻어지는 furan 유도체는 일반적으로 하이드록시, 알데하이드 또는 카복실산을 포함하고 있어 개질이 용이하다는 장점이 있다.

그림 4와 같이 천연에서 유래한 furan 유도체를 이용해 고분자를 개질하면 DA 반응이 가능한 고분자 체인을 얻을 수 있으며, bis-maleimide 또는 bis-triazole-dione 등을 첨가해 주면 자발적으로 경화(curing)가 일어나게 된다. 가교된 고분자는 온도를 높여주면 retro-DA 반응에 의해 해리되어 다시 재가공 및 재생성이 가능한 상태가 되며 이러한 반응은 가역적이므로 천연 유래 친환경 열경화성 고분자를 만드는 데 활용된다.¹⁴

2.3.2 천연 유래 결합형 동적 재료

그림 5의 결합형 동적 재료(vitrimer)에 활용되는 대표적인 반응은 에스터 상호 교환 반응이다. 에스터 상호 교환 반응은 에스터 그룹과 하이드록시 그룹이 결합형 중간체(associative intermediate)를 형성하여 교환이 일어나므로 반드시 고분자 내 에스터 그룹과 하이드록시 그룹이 함께 존재해야 한다.

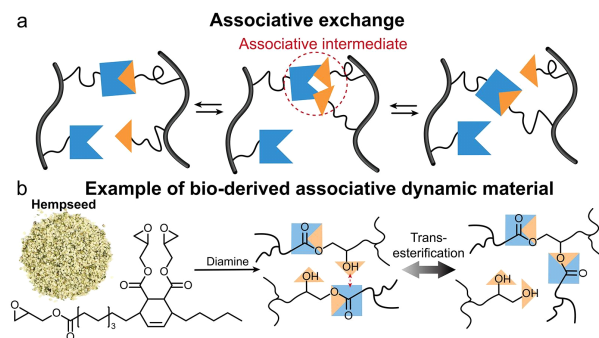


그림 5. (a) 결합형 교환 반응의 모식도, (b) 천연에서 유래할 수 있는 결합형 동적 재료 예시.

한편, 에폭시 그룹은 반응성이 높은 작용기로, 반응 후 다시 반응(post-modification) 할 수 있는 하이드록시 그룹을 형성하기 때문에 활용도가 매우 높다. 따라서 그림 5와 같이 자연에서 유래한 에스터 그룹을 포함한 분자를 에폭시로 개질함으로써 열경화성 에폭시 수지를 합성하는 데 활용할 수 있다. 대표적인 자원으로는 에폭시화된 식물성 기름(예를 들어, hemp seed oil)이 있다. 둘 이상의 에폭시를 포함한 천연 유래 분자는 둘 이상의 아민을 포함한 분자(다리아민, 트리아민 등)와 반응하여 열경화성 수지를 형성하며, 이때 에폭시 그룹의 개환에 의해 생성된 하이드록시 그룹은 식물성 기름 내에 존재하는 에스터 그룹과 상호교환 반응을 할 수 있으며 이를 활용하면 손쉽게 동적 재료를 합성할 수 있다. 이 경우 에폭시 그룹과 에스터 그룹의 개수 및 밀도에 따라 다양한 기계적 특성을 조절할 수 있어 광범위한 분야에 동적 재료를 적용할 수 있다는 장점이 있다.¹⁵

2.3.3 천연 유래 쌍 교환 동적 재료

다이설파이드 그룹은 열 또는 빛에 의해 상호 교환 반응을 할 수 있는 대표적인 동적 공유 결합이다. 천연 유래 다이설파이드는 시스테인(cysteine) 아미노산으로부터 합성되는 케라틴(keratin)에서 찾아볼 수 있지만 일반적으로 이를 천연에서 얻기는 쉽지 않다. 그러나, 그림 6에서 보듯 동/식물에서 추출할 수 있는 리포산이라는 분자는 다이설파이드를 포함하는 오각형의 고리로 구성되어 있으며, 이 고리는 입체적으로 보면 상당히 뒤틀린 상태로 존재하기 때문에 라디칼, 음이온, 빛 또는 열에 의해 쉽게 중합을 할 수 있다는 특징이 있다. 또한 이렇게 만들어진 고분자 체인의 반복 단위(repeating unit)는 다이설파이드를 포함하기 때문에 동적 공유 결합을 고분자 주사슬에 도입할 수 있는 효과적인 분자로 알려져 있다. 따라서, 리포산 및 리포산 유도체를 활용하여 그림 6과 같이 가교된 리포산 기반의 고분자를 합성하면 후처리 없이도 빛 또는 열에 의해서 교환 반응을 일으킬 수 있게 되어,¹⁶ 재가공이 가능하고 자가 치유가 가능한 탄성체 및 접착제 등으로 활용할 수 있다.¹⁷

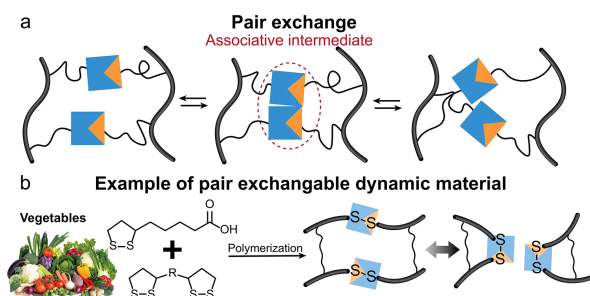


그림 6. (a) 쌍 교환 반응의 모식도, (b) 천연에서 유래할 수 있는 쌍 교환 동적 재료 예시.

3. 결론

동적 고분자 재료는 동적 공유 결합을 포함한 열경화성 고분자로서 기존의 열경화성 고분자와는 달리 특정 조건에서 재성형 및 재가공이 가능하다는 특징이 있어 친환경 소재로 주목받고 있다. 또한 최근 이슈인 탄소 중립 실현을 위해, 동적 고분자 재료를 석유 화학 추출물이 아닌 천연 유래 화합물을 이용해 합성하는 연구들이 활발히 진행되고 있다. 본 특집에서는 천연 유래 화합물을 활용한 동적 재료를 합성하는 방법을 소개하였다. 다양한 선행 연구들에도 불구하고 여전히 천연 유래 고분자 재료는 물리적 특성이 기존의 고분자를 뛰어넘지 못한다는 점과 생산성 및 비용의 한계가 있어 상용화되기까지는 다양한 추가 연구들이 필요할 것이다.

참고문헌

1. H. Frey and T. Johann, *Polym. Chem.*, **11**, 8 (2020).
2. F. Zhang, Y. Zhao, D. Wang, M. Yan, J. Zhang, P. Zhang, T. Ding, L. Chen, and C. Chen, *J. Clean. Prod.*, **282**, (2021).
3. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, and F. Wudl, *Science*, **295**, 1698 (2002).
4. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, and L. Leibler, *Science*, **334**, 965 (2011).
5. S. Samanta, S. Kim, T. Saito, and A. P. Sokolov, *J. Phys. Chem. B*, **125**, 9389 (2021).
6. M. Röttger, T. Domenech, R. V. D. Weegen, A. Breuillac, R. Nicolaÿ, and L. Leibler, *Science*, **356**, 62 (2017).
7. C. Choi, J. L. Self, Y. Okayama, A. E. Levi, M. Gerst, J. C. Speros, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, and C. M. Bates, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 9866 (2021).
8. J. Lee, B. B. Jing, L. E. Porath, N. R. Sottos, and C. M. Evans, *Macromolecules*, **53**, 4741 (2020).
9. M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, and L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7664 (2012).
10. B. R. Elling and W. R. Dichtel, *ACS Cent. Sci.*, **6**, 1488 (2020).
11. M. Podgorski, B. D. Fairbanks, B. E. Kirkpatrick, M. McBride, A. Martinez, A. Dobson, N. J. Bongiardina, and C. N. Bowman, *Adv. Mater.*, **32**, e1906876 (2020).
12. D. Jeon, Y. Yoon, D. Kim, G. Lee, S. K. Ahn, D. Choi, and C. B. Kim, *Macromolecules*, **56**, 697 (2023).
13. R. Kato, P. Mirmira, A. Sookezian, G. L. Grocke, S. N. Patel, and S. J. Rowan, *ACS Macro Lett.*, **9**, 500 (2020).
14. P. K. Behera, S. K. Raut, P. Mondal, S. Sarkar, and N. K. Singha, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3**, 847 (2021).
15. S. Zhang, T. Liu, C. Hao, A. Mikkelsen, B. Zhao, and J. Zhang, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 14964 (2020).
16. Q. Zhang, D. H. Qu, B. L. Feringa, and H. Tian, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 2022 (2022).
17. Q. Zhang, C. Y. Shi, D. H. Qu, Y. T. Long, B. L. Feringa, and H. Tian, *Sci. Adv.*, **4**, eaat8192 (2018).