

재활용 가능한 열경화성 고분자 개발을 위한 비트리머의 동적 가교 결합 교환반응의 광화학적 제어법

Photochemical Approaches to Manipulating Dynamic Bond Exchange Reaction in Vitrimers toward Recyclable Thermoset Polymers

전두표¹ · 윤여명¹ · 김채빈^{1,2} | Dupyo Jeon · Yeomyung Yoon · Chae Bin Kim

¹School of Chemical Engineering,

²Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University,
Busandaehak-ro 63 beon-gil 2, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

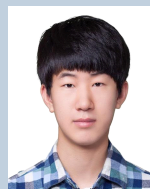
E-mail: cbkim@pusan.ac.kr

1. 서론

페플라스틱에서 유래한 전세계적인 환경 문제로 인해 플라스틱 재활용에 대한 수요가 급증하고 있다.^{1,2} 현존하는 플라스틱 재활용 방법으로는 물질 재활용(material recycling), 화학적 재활용(chemical recycling), 그리고 열적 재활용(thermal recycling)이 있다. 일반적으로 가장 많이 사용되는 재활용법은 물질 재활용 방법 중 하나인 기계적 재활용(mechanical recycling) 방법으로 플라스틱을 열로 녹이고 재가공하여 새 제품을 만드는 방법이다. 이러한 기계적 재활용은 공정 측면에서 가장 간단하고 효율적이며 친환경적인 재활용법이다.³ 다만, 열경화성 고분자와 같이 고분자 사슬 간 공유 결합에 의해 영구적으로 가교된 고분자는 고온에서 유동적이지 않아 기계적 재활용이 불가능하다. 이러한 한계에도 불구하고 열경화성 고분자는 경량성과 함께 우수한 기계적 물성, 내열성, 그리고 내화학성을 지녀 항공기, 자동차, 풍력 발전기 블레이드, 구조 재료, 타이어 등 다양한 산업에서 사용되고 있다. 특히, 고성능 경량 고분자 복합소재에 대한 수요가 증가하는 만큼 열경화성 수지의 생산량/폐기량 또한 꾸준히 증가하고 있다.⁴ 하지만, 친환경이 더 이상 선택이 아닌 현대사회에서는 재활용이 불가능하다는 열경화성 고분자의 단점이 점차 더 부각되고 있다.

지난 2011년 ESPCI Paris의 Ludwik Leibler 교수는 가교된 분자구조를 지님에도 재가공과 재성형이 가능한 비트리머(vitrimer)라는 새로운 고분자 시스템을 보고하였다.⁵ 비트리머는 열경화성 고분자의 정적 가교 결합(static network bond)과 달리 동적 가교 결합(dynamic network bond)을 갖는 고분자로, 이 결합의 교환반응에

Author



전두표

2021
2021-현재 부산대학교 고분자공학과 (학사)
부산대학교 응용화학공학부 (석사)



윤여명

2022
2022-현재 부산대학교 고분자공학과 (학사)
부산대학교 응용화학공학부 (석사)



김채빈

2011
2016
2016-2019
2019-현재 Univ. Minnesota Twin Cities 화학공학과 (학사)
Univ. Texas at Austin 화학공학과 (박사)
한국과학기술연구원 복합소재기술연구소 연구원
부산대학교 고분자공학과 조교수

의해 흐름성과 가공성을 갖는 신개념 고분자 시스템이다. 따라서, Williams-Landel-Ferry(WLF) 공식에 따라 점도-온도의 관계를 갖는 일반적인 열가소성 고분자와 달리, 비트리머의 점도-온도 관계는 화학반응의 속도와 온도의 관계식인 Arrhenius 공식을 따른다.^{6,7} 일반적으로 온도 상승에 따른 점도의 감소폭(fragility index)은 WLF 공식보다 Arrhenius 공식에서 더 낮게 예측되며, 이러한 유변 물성 변화는 유리의 특성과 유사하다 하여 해당 신규 고분자 시스템을 비트리머(vitriimer, or vitreous polymer)로 명명하였다.

비트리머의 최초 보고 이후 동적 가교 결합을 지닌 고분자에 관한 연구들이 활발히 이루어지고 있다.^{8,9} 비트리머는 연관형(associative)과 해리형(dissociative) 중 연관형 동적 가교 결합을 지닌 고분자를 일컫는다. 연관형 동적 가교 결합은 하나의 결합이 끊어짐과 동시에 다른 하나의 새로운 결합이 생성되므로 가공이 가능한 고온에서도 균일한 가교도를 유지하여 우수한 내화학성 및 내열성 등과 같은 열경화성 수지의 장점을 지닌다.¹⁰ 연관형 동적 가교 결합의 교환반응은 주로 촉매와 함께 열에 의해 활성화되며 가교된 분자구조의 재배열을 가능케 한다.¹¹ 이에 따라 비트리머는 고온에서 성형 및 가공이 가능하기 때문에 기계적 재활용이 불가능한 기존의 열경화성 고분자를 대체할 신규 친환경 고성능 고분자로 주목받고 있다.

비트리머를 실제 산업 환경에 적용하기 위해서는 사용중인 비트리머의 교환반응이 충분히 느려 흐르지 않고 우수한 기계적 강도를 갖도록 해야 하며, 흐름성 혹은 재활용 및 재성형이 필요할 시에만 동적 가교 결합의 교환반응이 매우 빠르도록 반응의 속도를 제어하거나 반응을 촉진할 수 있어야 한다. 하지만 비트리머의 기계적 물성 및 흐름에 대한 저항성은 대개 재가공성과 상반관계를 갖는다. 이러한 상반관계는 비트리머가 재활용 가능한 열경화성 수지로 자리잡고 재활용이 어려운 기존의 열경화성 수지를 대체하는 데 걸림돌이 된다.¹² 이러한 한계점을 근본적으로 해결하기 위해선 열 외에 빛과 같은 외부 자극으로 동적 가교 결합의 교환반응을 시공간적으로 제어 및 활성화할 수 있는 기술이 필요하다. 본 특집에서는 빛에 반응하는 촉매를 사용하여 비트리머의 연관형 동적 가교 결합의 교환반응을 제어하는 최근 연구들을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 PBG를 이용한 티올-티오에스터(thiol-thioester) 기반 비트리머의 동적 가교 결합 교환반응 제어

콜로라도대학교 볼더의 Christopher N. Bowman 교수 그룹은 자외선에 노출 시 염기 촉매를 방출하는 빛-염기 발생제(photo-base generator; PBG)를 티올-티오에스터

(thiol-thioester) 교환반응 기반의 비트리머에 도입하여 빛으로 비트리머의 흐름성을 제어하는 방법을 보고하였다(그림 1a).¹³ 촉매가 없는 비트리머의 티올-티오에스터 교환반응은 150 kJ/mol의 높은 활성화 에너지를 가져 상온에서 교환반응이 불가능하고 반응 활성화를 위해서는 가열이 필수적이다. 그러나 자외선을 조사하면 PBG로부터 염기 촉매가 방출돼 교환반응의 활성화 에너지가 25 kJ/mol로 급감한다. 그 결과, 상온에서도 교환반응이 일어나 비트리머 시편이 흐름성을 갖고 그림 1b와 같이 자외선에 조사된 시편만 재성형(reshaping)이 가능했다. 또한, 응력완화 시험을 통해서도 이러한 결과가 나타났다(그림 1c). 응력완화 시험은 시편에 일정한 변형을 가한 뒤 시간에 따른 응력을 측정하는 시험으로 PBG를 포함한 비트리머 시편은 자외선에 조사되기 전까지 상온에서 유의미한 응력완화 거동을 보이지 않았다. 반면, 자외선에 노출되자마자 동적 가교 결합의 교환반응을 통해 모든 응력을 빠르게 완화했다. 이는 자외선에 반응하여 방출된 염기 촉매가 티올-티오에스터 교환을 상온에서도 효과적으로 활성화했음을 의미한다.

같은 연구에서 위의 접근법과 반대로, 이미 염기 촉매를 가져 상온에서 가공 가능한 티올-티오에스터 교환반응 기반의 비트리머에 빛-산 발생제(photo-acid generator; PAG)를 첨가하여 빛 조사 후 상온에서 가공이 불가능한 비트리머로 다시 전환하는 방법도 보고하였다. 그림 1d에서 제시된 바와 같이, 자외선에 반응하여 PAG로부터 방출된 산 촉매가 기존의 염기 촉매를 중화해 티올-티오에스터 교환반응을 더 이상 촉진할 수 없도록 염기 촉매를 비활성화하는 메커니즘이다. 따라서, 염기 촉매와 PAG를 동시에 포함하는 비트리머 시편에 자외선을 조사하면, 상온에서 흐름성과 응력완화 거동을 잃고 일반적인 열경화성 고분자와 같은 고체의 특성을 보이는 것으로 나타났다(그림 1e,f). 따라서, PBG 혹은 PAG와 자외선을 이용해 동적 가교 결합의 교환반응을 활성화 혹은 비활성화함으로써 상온에서의 비트리머의 흐름성을 제어할 수 있었다.

2.2 PBG를 이용한 에스터 교환반응(transesterification) 기반 비트리머의 동적 가교 결합 교환반응 제어

상기 소개한 연구는 비트리머에 PAG/PBG를 첨가해 상온에서 티올-티오에스터 교환반응의 제어가 빛으로 가능함을 보고했지만, 상온보다 높은 온도에서도 교환 반응 제어가 가능한지에 대한 의문은 해소하지 못했다. 이는 고온에서 티올-티오에스터 교환반응은 대개 촉매 없이도 활성화되기 때문이다. 고온의 작업 환경에서 사용되는 다양한 열경화성 고분자의 대체를 위해선 높은 온도에서도 가공성이 전혀 없다가 빛 조사 후에만 가공성/흐름성 제어가 가능해야 한다. 최근, Sandra Schlögl 연구팀은 티올-티오에스터 교환반응보다

높은 활성화 에너지를 지녀 촉매 없이 열에 의해 활성화되지 않는 에스터 교환반응(transesterification) 기반의 비트리머를 선택함으로써 고온인 90 °C에서 동적 가교 결합 교환반응의 제어가 가능함을 보였다.¹⁴

그림 2a와 같이, 자외선에 반응해 강한 염기 촉매인 triaza-bicyclodecene(TBD)를 방출하는 PBG와 광화학을 촉진하는 2-isopropyl thioxanthone(ITX) 감광제를 통해 비트리머의 에스터 교환반응을 제어하였다.^{14,15} 빛 조사 후 PBG에서 방출된 TBD 촉매는 수소결합을 통해 알코올 부분의 하이드록실(hydroxyl) 작용기와 에스터 부분의 카보닐(carbonyl) 작용기와 동시에 배위됨으로써 효과적으로 활성화 에너지를 감소시켜 에스터 교환반응을 촉진한다.¹⁶ 90 °C에서의 응력완화 시험 결과, 자외선 조사 전까지는 응력완화가 매우 느린 데에 비해, 자외선이 조사되자마자 빠른 속도로 응력을 완화하는 것을 확인할 수 있었다(그림 2b). 또한, 더 강한 세기의 자외선이 조사될수록 응력을 더 빠르게 완화했는데, 이는 더 많은 양의 TBD 촉매가 더 빠르게 방출됐기 때문이다(그림 2c).

하지만, 주목할 점은 자외선에 조사되지 않은 샘플도 초기

응력의 14%를 완화했다는 점이다. 이는 비트리머 합성 시 사용된 염기성의 잔여 피리딘(pyridine) 용매에 의해서 에스터 교환반응이 촉진돼 다소 완화거동을 보였다고 설명하였다.¹⁴ 즉, TBD-PBG와 ITX를 단량체들과 균일하게 섞기 위해 피리딘 용매를 사용하였는데, 건조 후에도 합성된 비트리머 내부에 소량의 피리딘이 남아있었던 것으로 이해해 볼 수 있다. 하지만, 빛으로 방출되는 TBD에 비해 피리딘의 염기성이 매우 낮아 빛 조사 전후 유의미한 응력완화 속도 차이를 갖는 것을 확인하였다.

빛으로 동적 가교 결합의 교환반응을 제어하는 방법의 장점 중 하나는 시공간적 제어가 가능하여 원하는 부위 및 시간에 교환반응 속도를 조절할 수 있다는 점이다. 예를 들어 그림 2d의 재생형 실험에서 볼 수 있듯, 자외선에 노출된 부분은 TBD 촉매가 방출돼 90 °C에서 교환반응이 일어나는 반면, 포토마스크(photomask)로 자외선에 노출되지 않은 부분은 TBD 촉매가 방출되지 않아 90 °C에서 흐름성을 갖지 않는다. 포토마스크를 통해 빛 조사 후 시편을 끈 상태로 90 °C에서 25분동안 방치하면, 빛이 조사된 부분만 응력을 모두

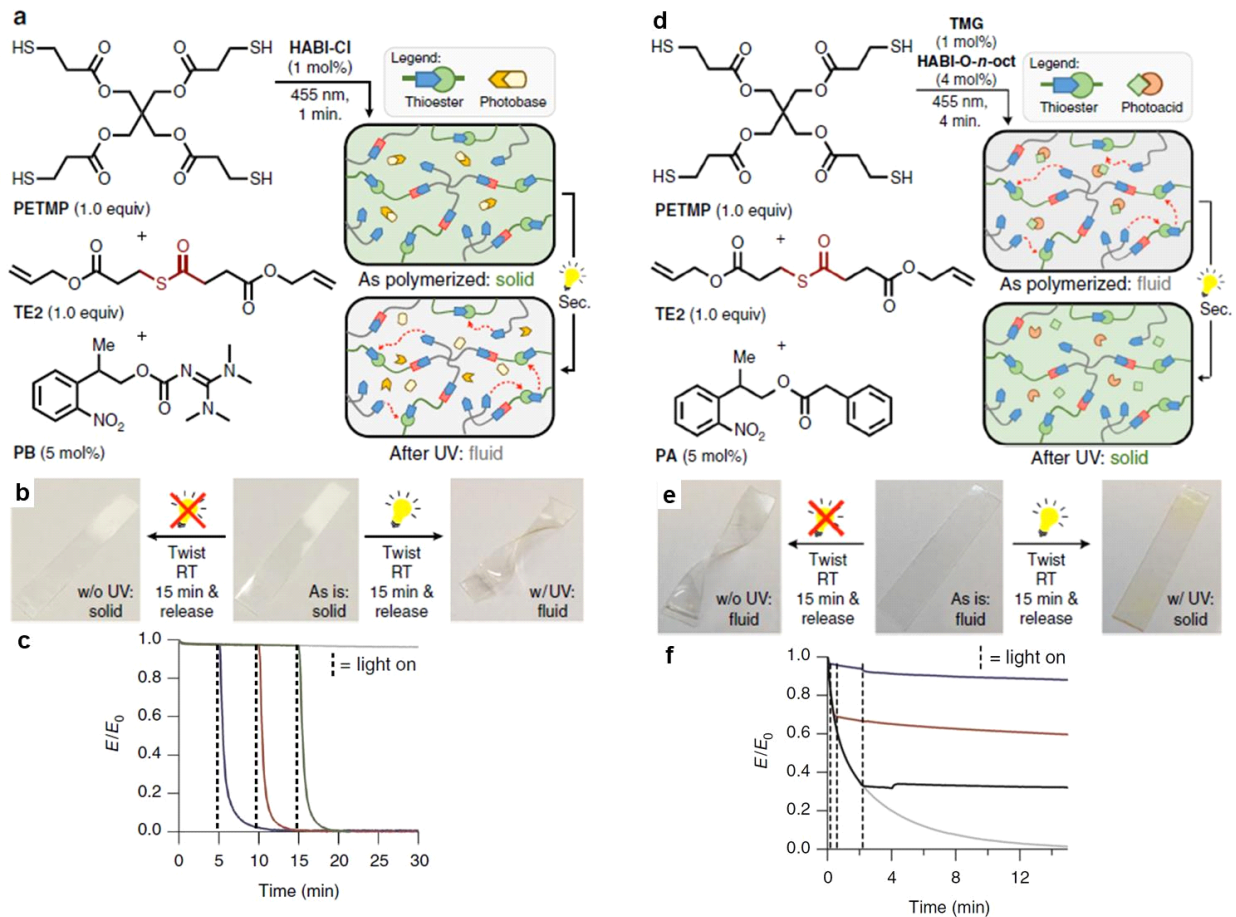


그림 1. (a) PBG 그리고 (d) PAG를 이용하여 티올-티오에스터 교환반응 기반 비트리머의 동적 가교 결합 교환반응을 광화학적으로 제어하는 방법을 설명하는 모식도. (b) PBG 그리고 (e) PAG를 포함한 비트리머의 빛 조사 전후 재생형 실험 결과 비교 사진. (c) PBG 그리고 (f) PAG를 포함한 비트리머의 빛 조사 전후 25 °C에서의 응력완화 시험 결과.¹³

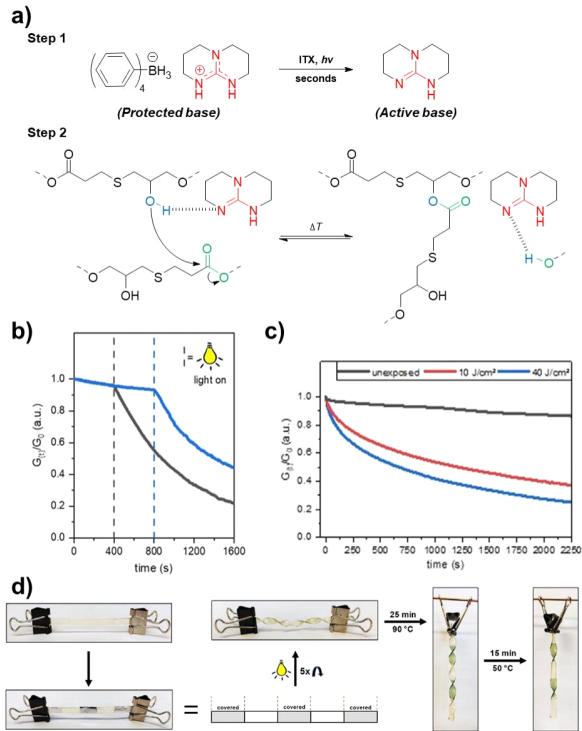


그림 2. (a) TBD-PBG를 이용한 에스터 교환반응 제어의 화학적 모식도. (b) 90 °C에서 빛 조사 전후 응력완화 시험 결과. (c) 빛 세기에 따른 90 °C에서의 응력완화 시험 결과. (d) 포토마스크를 이용하여 시간적 제어가 가능한 비트리머의 재생형/형상기억 실험 결과 사진.¹⁴

완화함으로써 끈 모양을 그대로 유지한다. 하지만, 빛 조사가 되지 않은 부분은 끈 응력을 완화하지 못해 유리전이온도 이상인 50 °C에서 그 응력에 의해 엔트로피적으로 선호되는 초기 모양으로 돌아가게 된다. 따라서, 포토마스크를 이용해 국부적 부위에만 선택적으로 흐름성을 부여할 수 있다는 장점을 활용해 복잡한 형태의 재생형 및 형상기억 제어가 가능했다.

2.3 열적으로 안정한 PAG를 이용한 에스터 교환반응 (transesterification) 기반 비트리머의 동적 가교 결합 교환반응 제어

앞서 소개한 TBD-PBG 시스템은 자외선 조사 전에도 비트리머 내부에 염기성 용매가 존재해 초기 응력의 14%를 완화했으며 고온에서 에스터 교환반응을 완벽하게 제어하지 못했다는 한계점이 존재한다. 최근 부산대학교 김채빈 교수 연구팀은 이러한 한계점을 개선하고자 열안정성이 우수한 triphenylsulfonium triflate(TPS) PAG를 이용해 비트리머의 분해 전 모든 온도에서 에스터 교환반응의 활성화를 오직 빛으로만 제어하는 연구결과를 보고하였다.¹⁷

그림 3a에서 볼 수 있듯이, TPS는 술포니엄(sulfonium) 양이온과 트라이플레이트(triflate) 음이온으로 구성되어, 254 nm 이하 파장대의 자외선을 흡수해 강산(strong acid)인

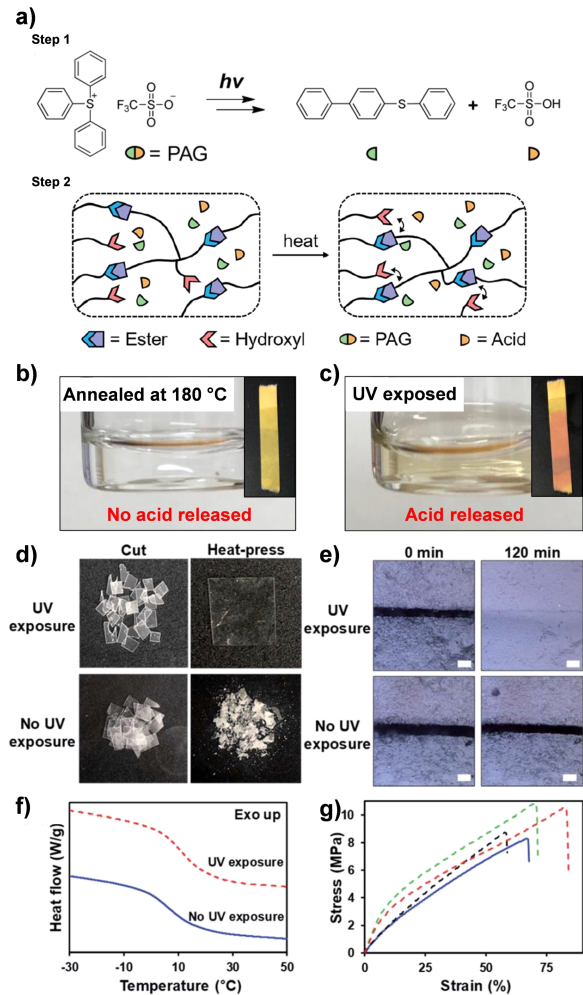


그림 3. (a) TPS-PAG를 이용한 에스터 교환반응 제어의 모식도. (b) 가열된 TPS의 산 방출 실험 결과. (c) 자외선에 노출된 TPS의 산 방출 실험. (d) 빛 조사 전후 180 °C에서의 재가공 실험 비교 사진. (e) 빛 조사 전후 180 °C에서의 자가치유 실험 비교 사진. (f) 자외선 조사 전후 비트리머의 DSC 결과. (g) 빛 조사 및 재가공 전(파란색)과 빛 조사 후 반복적 재활용 후의 기계적 물성을 비교한 응력-변형률 곡선.¹⁷

트라이플릭 산(triflic acid)을 방출함으로써 에스터 교환 반응을 촉진할 수 있는 PAG이다.^{18,19} TPS는 중성 용매인 아세톤에도 잘 녹기에, 합성 후 비트리머 내부에 아세톤이 남더라도 에스터 교환반응이 촉진되지 않는다. 또한, 해당 비트리머의 경화조건인 180 °C에서 TPS로부터 산 촉매가 방출되는지를 확인하기 위해, TPS 용액을 180 °C에서 장시간 가열한 뒤 리트머스 종이(litmus paper)를 이용해 용액의 pH를 확인했다. 그 결과, 그림 3b와 같이 산이 방출되지 않았고, 이를 통해 TPS의 열안정성을 확인할 수 있었다. 이는 다른 여러 비트리머 시스템에 TPS를 첨가 후 고온에서 가열하더라도 TPS로부터 원치 않게 산이 조기 방출되지 않을 것이라 예측할 수 있다. 따라서, 해당 비트리머에는 에스터 교환반응의 다른 촉매가 존재하지 않으며, 오로지 빛으로 방출되는 TPS에 의해서만 교환반응이 제어된다.

실제로 재가공 실험과 자가치유(self-healing) 실험을 통해서도 위 사실을 증명할 수 있었다. 자외선이 조사된 비트리머 시편들은 180 °C에서 에스터 교환반응을 통해 흐름성을 가져 재가공과 자가치유가 가능했던 반면, 자외선에 노출되지 않은 비트리머 시편은 고온/고압 조건에서도 재가공 및 자가치유가 되지 않았다(그림 3d,e). 즉, 자외선에 조사되지 않은 시편은 에스터 교환반응이 비활성화된 상태이고 흐름성을 전혀 가지지 않음을 재차 확인할 수 있었다. 그림 3f 시차주사 열량계(DSC) 그래프에서 볼 수 있듯이, 자외선 조사 전과 후 비트리머의 유리전이온도에 큰 차이가 없었다. 주목할 점은 자외선에 조사된 시편은 여러 차례 반복적으로 재가공이 가능했으며 모두 초기 물성과 유사한 기계적 물성을 보였다는 점이다(그림 3g). 따라서, 빛 조사 전에는 열경화성 고분자로 존재하다가 기계적 재활용 및 수리를 원할 시 자외선을 조사하여 비트리머로 전환 후 재가공이 가능함을 확인하였다.

3. 결론

본 특집에서는 광화학적 접근법을 통해 비트리머의 동적 가교 결합의 교환반응을 열이 아닌 빛으로 활성화하는 연구 동향을 살펴보았다. 비트리머는 가교 구조의 우수한 물성과 동적 공유 결합의 교환반응으로 인한 가공성을 동시에 가져 기존의 기계적 재활용이 불가능한 열경화성 수지를 대체할 새로운 친환경 고분자로 주목받고 있다. 그러나 주로 열로 활성화되는 교환반응에 의한 흐름성 때문에, 고온의 조건에서 소재가 원치 않게 변형될 수 있다는 한계점이 존재해 실제 산업적 적용은 매우 제한적이었다. 이를 개선하기 위해 PAG/PBG와 여러 동적 가교 결합을 도입함으로써 온도가 아닌 자외선으로 동적 교환반응의 활성화 제어에 관한 연구들을 본 일반 총설에 소개하였다. 이러한 제어법은 자외선 조사 전후의 응력완화 시험과 재가공, 자가치유 등의 실험을 통해 증명되었다. 이를 활용하여 향후 기계적 재활용이 불가능한 기존의 열경화성 고분자의 친환경 대체제로 비트리머가 활용될 수 있어 잠재성이 풍부하다고 할 수 있다.

참고문헌

1. J. F. Patrick, M. J. Robb, N. R. Sottos, J. S. Moore, and S. R. White, *Nature*, **540**, 363 (2016).
2. H. Sardon and A. P. Dove, *Science*, **360**, 6387 (2018).
3. K. Ragaert, L. Delva, and K. V. Geem, *Waste Management*, **69**, 24 (2017).
4. W. Post, A. Susa, R. Blaauw, K. Molenveld, and R. J. I. Knoop, *Polym. Rev.*, **60**, 359 (2020).
5. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, and L. Leibler, *Science*, **334**, 965 (2011).
6. Y. Nishimura, J. Chung, H. Muradyan, and Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 14881 (2017).
7. W. Denissen, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Chem. Sci.*, **7**, 30 (2016).
8. M. Goh, J. Shin, and C. B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, e50079 (2021).
9. G. Lee, H. Y. Song, S. Choi, C. B. Kim, K. Hyun, and S.-k. Ahn, *Macromolecules*, **55**, 10366 (2022).
10. M. Guerre, C. Taplan, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Chem. Sci.*, **11**, 4855 (2020).
11. M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, and L. Leibler, *ACS Macro Lett.*, **1**, 789 (2012).
12. F. V. Lijsebetten, T. Debsharma, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202210405 (2022).
13. B. T. Worrell, M. K. McBride, G. B. Lyon, L. M. Cox, C. Wang, S. Mavila, C.-H. Lim, H. M. Coley, C. B. Musgrave, Y. Ding, and C. N. Bowman, *Nat. Commun.*, **9**, 2804 (2018).
14. D. Reisinger, S. Kaiser, E. Rossegger, W. Alabiso, B. Rieger, and S. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 14302 (2021).
15. L. Chen, Y. Zheng, X. Meng, G. Wei, K. Dietliker, and Z. Li, *ACS Omega*, **5**, 15192 (2020).
16. M. K. Kiesewetter, M. D. Scholten, N. Kirn, R. L. Weber, J. L. Hedrick, and R. M. Waymouth, *J. Org. Chem.*, **74**, 9490 (2009).
17. J. Park, H. Y. Song, S. Choi, S.-k. Ahn, K. Hyun, and C. B. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 6475 (2022).
18. U. Schuchardt, R. Sercheli, and R. M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, **9**, 199 (1998).
19. H. Y. Koo, H.-J. Lee, J. K. Kim, and W. S. Choi, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3932 (2010).