

알파 리포산 기반의 친환경 고분자 연구 동향

Trends in Eco-Friendly Polymer Based on α -Lipoic Acid

김민정 · 최청룡 | Minjeong Kim · Chungryong Choi

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

1. 서론

전 세계적으로 고분자 산업이 급격히 발전하면서 다양한 기능성 소재가 개발되고 있지만, 동시에 탄소 배출과 플라스틱 오염 문제가 심화되고 있다. 전통적인 석유화학 기반 플라스틱은 생산 공정에서 상당량의 이산화탄소가 발생하며, 폐기 과정에서도 분해가 원활하지 않아 매립·소각 시 추가적인 환경오염을 유발한다. 플라스틱 폐기물이 자연환경에 미치는 피해는 이미 심각한 수준에 이르렀으며, 특히 미세플라스틱에 의한 생태계 교란과 해양 생물의 피해는 글로벌 차원에서 큰 우려 사항으로 부각되고 있다.

이처럼 기존 플라스틱에 대한 환경적 우려가 커짐에 따라, 학계와 산업계에서는 재생 가능 자원에서 유래되거나 재활용 가능성이 높은 고분자 소재에 주목하고 있다. 이러한 대안 중에서 α -리포산(α -lipoic acid) 기반 고분자는 주목할 만한 가능성을 보여주는데, 이는 α -리포산이 (1) 동물과 식물의 대사 과정에서 중요한 생체분자로써 자연에서 추출 가능하고, (2) 1,2-다이싸이올레인(1,2-dithiolane) 고리 내 이황화 결합(disulfide bond)을 통해 쉽게 중합(polymerization)과 해중합(depolymerization)을 오갈 수 있는 동적 특성을 지니기 때문이다.

α -리포산을 고분자로 중합한 폴리(α -리포산)은 사용 후 특정 온도나 화학 반응 조건에서 단량체로 되돌릴 수 있어, 자원 순환과 환경 보전에 기여할 가능성이 높다. 본 총설에서는 α -리포산의 구조적 특징과 고분자화 기술, 고분자의 동적 거동 및 재활용 메커니즘, 그리고 소재 물성 제어 방법 및 응용 등에 관한 최신 연구동향을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 α -리포산의 분자구조적 특성

α -리포산 분자(그림 1a)는 생체대사에 필수적인 물질이며 동식물로부터 추출가능한 바이오매스 기반분자로써 항산화 효과가 뛰어나 영양보조제로 섭취할 수 있어, 시중에 판매가 되고 있기도 하다. α -리포산의 분자구조를 살펴보면 1,2-다이싸이올레인 (1,2-dithiolane) 고리 내 이황화(disulfide) 결합을 함유하고 있는 독특한 구조를 가진다. 이황화 결합의 결합에너지는 60 kcal mol^{-1} 로써 탄소-탄소 결합에 비해 매우 낮기 때문에 외부 자극에

Author



김민정

2021-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

의해 동적 교환 반응 또는 분해가 용이하다는 특징이 있다.¹ 더불어, α -리포산은 결합각 스트레인이 높은 오각형의 고리를 포함하고 있어, 일반적인 이황화 결합을 포함한 분자에 비해서 열, 빛, 산·염기 촉매 등의 외부 자극에 의해 더 쉽게 열리거나 다시 닫히는 특성을 지닌다. 이러한 현상은 1956년 Thomas와 Reed에 의해 처음으로 발견되었으며, 문헌에서 α -리포산을 단순히 가열하는 것만으로 점성이 강한 무색 고분자가 생성됨을 최초로 보고하였다.² 이후 연구자들은 열 또는 빛을 이용한

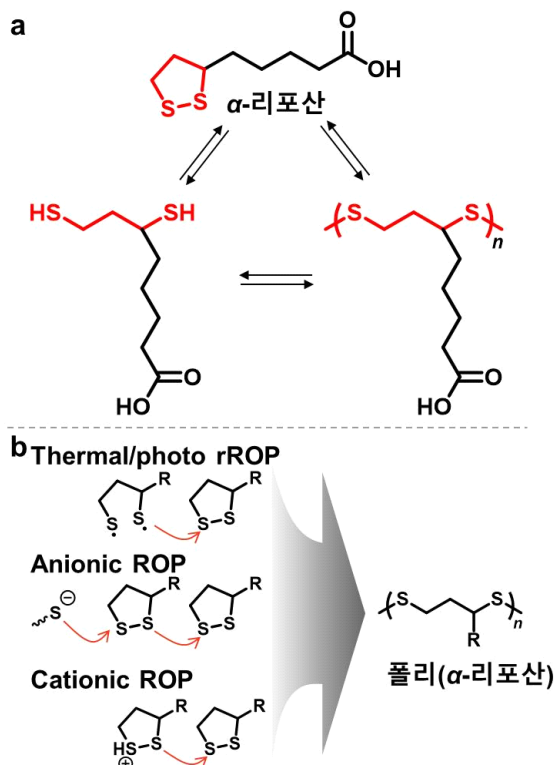


그림 1. (a) α -리포산 분자의 가능한 형태들. (b) α -리포산의 다양한 중합 방법을 나타낸 모식도.

라디칼 중합, 음이온 중합, 산 촉매 중합, 증발 유도 중합 등 다양한 방법을 개발하여 α -리포산의 중합 반응을 다방면으로 탐색해 왔다(그림 1b).³⁻⁹

특히, Waymouth 그룹에서는 α -리포산 및 그 유사 구조인 asparagusic acid의 단량체-고분자 평형(monomer-polymer equilibrium)이 치환기의 종류나 위치에 따라 열역학적·동역학적으로 크게 달라짐을 보고하였다. 이는 α -리포산으로부터 합성된 고분자의 최종 물성을 분자 구조 제어를 통해 원하는 방향으로 조절할 수 있음을 의미하며, 재활용성을 극대화하거나 기계적 강도를 높이는 등의 응용 연구에 중요한 시사점을 제공한다.¹⁰

한편, 그림 1에서 나타난 것과 같이 여러 합성 방법으로 얻은 α -리포산의 고분자 형태인 폴리(α -리포산)은 주쇄(backbone)가 이황화 결합으로 이루어져 있어, 환원 반응에 의해 다이싸이올(dithiol) 형태로 쉽게 분해될 수 있다. 반면 환원된 다이싸이올은 산화 과정을 통해 다시 α -리포산 단량체나 폴리(α -리포산)으로 되돌릴 수 있다. 즉, 그림 1a에서처럼 이 세 가지 분자 형태는 평형 및 화학 조건에 따라 가역적으로 전환되므로, 바이오매스 기반인 α -리포산이 재활용 가능한 고분자의 단량체로 활용될 수 있음을 보여준다.

2.2 결가지 구조에 따른 중합체의 특성

α -리포산의 카복실산기(-COOH)는 수소결합이나 금속 이온-카복실레이트(착화합물) 상호작용을 통해 비공유적 가교 효과를 나타내어 고분자의 기계적 물성을 폭넓게 조절할 수 있다. 예를 들어 그림 2a와 같이, 중합체에 금속 이온(Fe, Zn 등)을 도입하면 인장강도와 탄성률, 신율 등이 크게 변화하는데, Tian 그룹은 철 이온과 착화합물을 형성한 폴리(α -리포산)의 신율을 15,000%까지 끌어올릴 수 있음을 보고하였다.⁶

또한 Feringa 연구팀에서는 α -리포산을 acylhydrazine으로

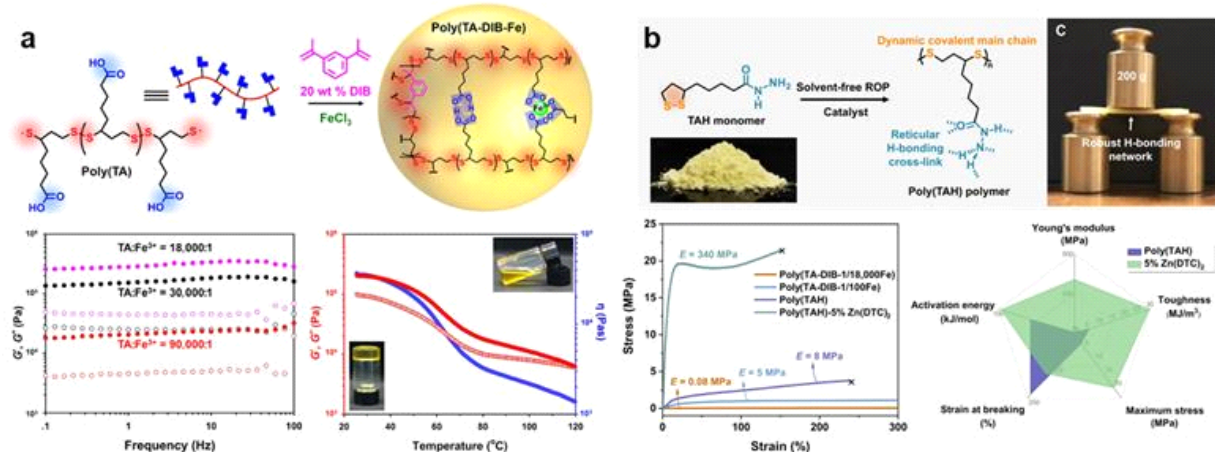


그림 2. (a) α -리포산 중합체와 금속이온의 상호작용에 의한 물성 변화.⁶ (b) α -리포산 중합체의 결가지 화학에 따른 특성 변화를 보여주는 연구.¹¹

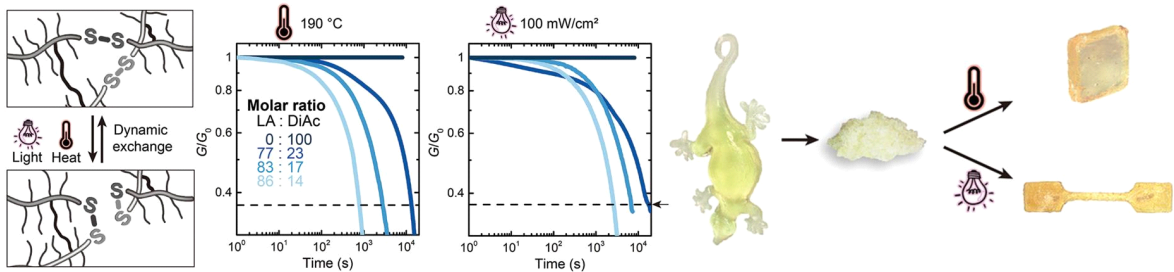


그림 3. α -리포산 중합체의 동적 교환반응에 의해 나타나는 재가공 특성.¹³

개질하여 중합체를 형성할 경우, acylhydrazine에 의한 강력한 수소결합으로 망상구조를 갖는 중합체가 합성됨을 보고하였다. 일반적인 α -리포산 중합체가 유연한 사슬 구조를 갖는 것과 대조적으로, 이렇게 만들어진 중합체는 수백 MPa 수준의 모듈러스를 지니면서 소성변형 구간을 가지는 플라스틱형 거동을 나타낸다고 보고하였다(그림 2b).¹¹

즉, α -리포산의 카복실산기를 에스터화(esterification)하면 합성된 중합체의 유연성이나 기능화 정도를 쉽게 조절할 수 있다. 결과적으로 기계적 강도, 내열성, 표면 특성 등 다양한 물성을 제어할 수 있어, 응용 분야별로 친환경 고분자를 맞춤형으로 설계하는 길이 열리고 있다.

2.3 α -리포산 중합체의 친환경 특성

동적 교환반응(dynamic exchange reaction)이 가능한 고분자 주쇄는 가교된 고분자에 자가 치유(self-healing) 특성과 재가공 가능성(reprocessability)을 부여한다. 일반적으로는 재활용이 불가능한 열경화성 고분자 재료에 이러한 동적 결합 화학을 적용하면, 재활용 가능한 열경화성 재료로 만들 수 있다.¹² α -리포산 기반 고분자는 가역적인 이황화 결합을 골격으로 지니고 있어, 주쇄에서 동적 교환 반응을 일으킬 수 있다는 점이 특징이다.

그림 3은 α -리포산 중합체 주쇄에 있는 이황화 결합이 온도나 자외선에 의해 동적 교환 반응을 일으킬 수 있음을 보여주며, 이를 통해 한 번 가교된 탄성체를 분쇄 후 다시 몰딩(molding)하여 새로운 형태로 재가공할 수 있음을 보여준다.^{8,13}

이러한 동적 교환 반응은 특정 조건에서 α -리포산 중합체의 고리-닫힘 해중합(ring-closing depolymerization)을 유도할 수 있다. 이때 해중합의 정도는 단량체-중합체 평형에 의해 좌우되며, 온도·농도·촉매 선정 등이 매우 중요하다. 본 연구팀은 이와 같은 조건을 최적화하여 α -리포산 중합체를 100% 단량체로 전환할 수 있는 방법을 확립함으로써 화학적 재활용의 길을 열었고, 이를 통해 고분자 복합체 내 단량체와 첨가제를 성공적으로 분리하기도 했다(그림 4).¹⁴

또한 앞서 언급했듯, α -리포산 중합체 주쇄의 이황화 결합은 환원 과정을 거쳐 사이올(thiol)기로 쉽게 분해될 수 있다.

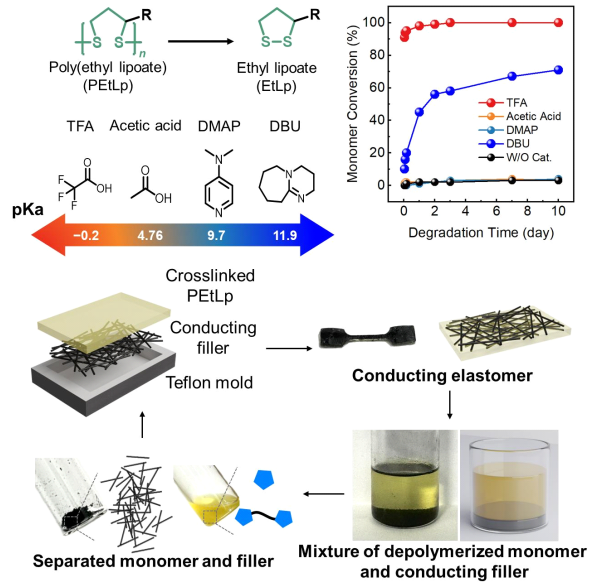


그림 4. α -리포산 중합체의 화학적 재활용 가능성을 보여주는 그림 및 이를 활용해 복합체에서 단량체와 첨가제를 분리한 결과를 보여주는 그림.¹⁴

특히 α -리포산과 바이닐 단량체를 공중합할 경우, 바이닐 고분자의 특성을 유지하면서도 주쇄 곳곳에 이황화 결합이 도입되므로, 후처리를 통해 비교적 작은 올리고머 단위까지 분해가 가능하다(그림 5).⁴

2.4 응용

이처럼 α -리포산 중합체는 물성 조절의 용이성, 높은 접착력, 생체 적합성, 친환경성 등의 장점을 바탕으로 최근 다양한 분야에서 각광받고 있다. 예를 들어 그림 6a에서 보듯, α -리포산 중합체는 혈관 내피세포 형성(re-endothelialization)을 촉진하는 동시에 평활근 세포(smooth muscle cell)의 과도한 증식을 억제하는 효과가 있는 것으로 알려져 있다.¹⁵

또한 그림 6b에서처럼 이온성 첨가제와 함께 α -리포산을 중합하면 이온 전도성을 지니게 되어 웨어러블 기기의 기관이나 센서로 활용하기 적합하다.¹⁶ 특히 이 경우 높은 자가 치유 능력까지 갖추고 있어, 사용 후 손상된 센서를 재치유 혹은 재가공함으로써 환경 유해성을 낮출 수 있다는 연구도 여러

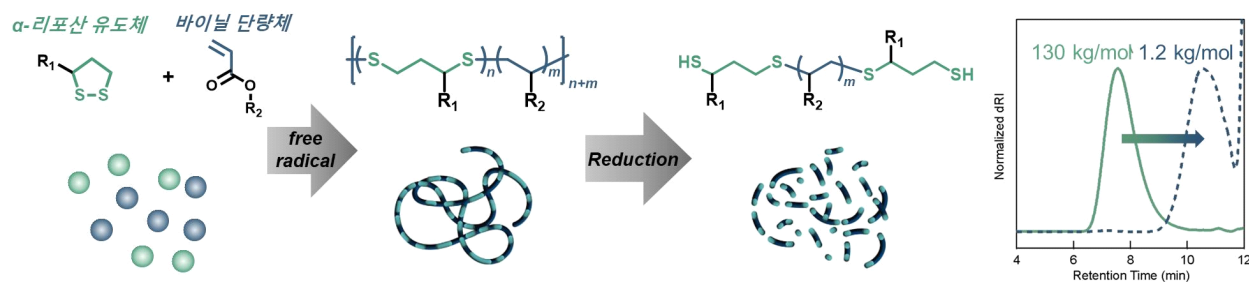


그림 5. α -리포산과 바이닐 단량체의 공중합 결과 합성되는 분해가능한 고분자 모식도와 분자량 변화 결과.⁴

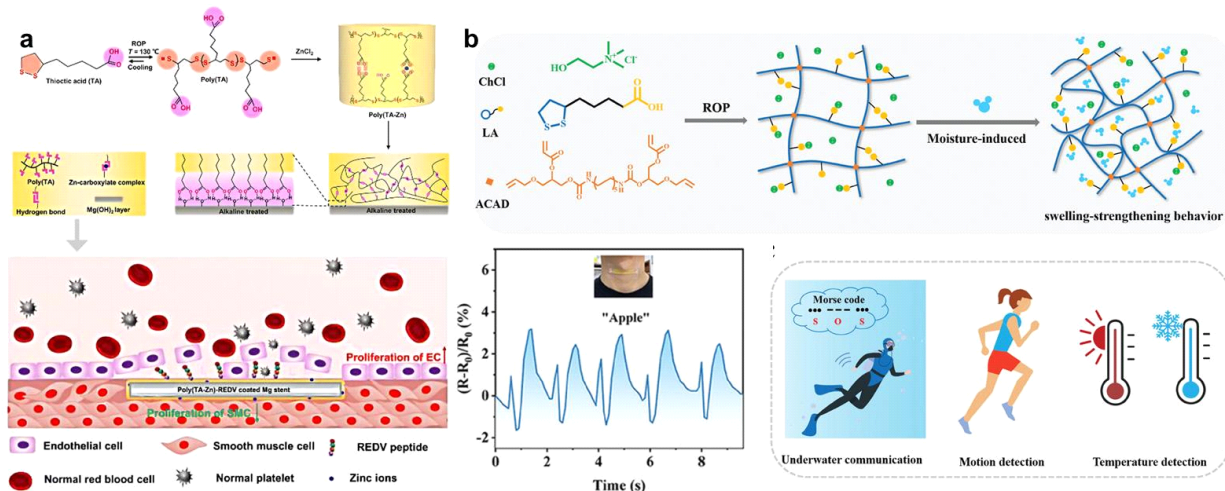


그림 6. α -리포산 중합체의 (a) 재생피화 및 협착방지제로의 응용¹⁵ 및 (b) 웨어러블 센서로 활용 방안 연구.¹⁶

차례 보고되었다. 이렇듯 α -리포산 중합체의 독특한 화학적·물리적 특성은 기존 고분자가 지니지 못한 기능을 부여하는 동시에 친환경성을 갖추고 있어, 접착제·의학용 소재·분해성 탄성체 등 다양한 응용 연구가 활발히 이루어지고 있다.

3. 결론

α -리포산 기반 고분자는 자연에서 유래 가능한 원료로서, 동물·식물 대사 과정에서 얻을 수 있는 α -리포산을 단량체로 활용한다는 점에서 주목받고 있다. 동시에 주쇄의 이황화 결합(disulfide bond)의 동적교환 반응 및 고리 닫힘 반응으로, 물리적/화학적 재활용이 모두 용이하다는 장점이 있다. 이러한 환경적·산업적 가치로 인해, α -리포산 고분자에 관한 연구는 앞으로도 꾸준히 확장될 것으로 예상된다. 더 나아가 금속 이온과의 상호작용, 다양한 결 가지의 도입 등을 통해 기계적 물성 뿐 아니라 생체 적합성, 내약품성, 방오성(anti-fouling) 등의 특성도 맞춤형으로 설계할 수 있는 길이 열리고 있어, 다양한 산업 분야 활용 가능성이 높아지고 있다. 요약하자면, α -리포산 기반 고분자는 기존 석유화학 기반 고분자 소재에 대한 친환경적 대안이 될 수 있으며, 순환경제

(circular economy) 실현에 기여할 핵심 소재 중 하나로 자리매김할 소재로 각광받고 있으며, 다른 소재와의 융합을 통해 더 폭넓은 기능성과 안정성을 구현하는 연구가 이루어질 것으로 기대된다.

참고문헌

1. K. R. Albanese, J. R. de Alaniz, C. J. Hawker, and C. M. Bates, *Polymer*, **304**, 127167 (2024).
2. R. C. Thomas and L. J. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6148 (1956).
3. K. R. Albanese, P. T. Morris, J. Read de Alaniz, C. M. Bates, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 22728 (2023).
4. K. R. Albanese, Y. Okayama, P. T. Morris, M. Gerst, R. Gupta, J. C. Speros, C. J. Hawker, C. Choi, J. R. de Alaniz, and C. M. Bates, *ACS Macro Lett.*, **12**, 787 (2023).
5. C. Dang, M. Wang, J. Yu, Y. Chen, S. Zhou, X. Feng, D. Liu, and H. Qi, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1902467 (2019).
6. Q. Zhang, C.-Y. Shi, D.-H. Qu, Y.-T. Long, B. L. Feringa, and H. Tian, *Sci. Adv.*, **4**, eaat8192 (2018).
7. Y. Liu, Y. Jia, Q. Wu, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 17075 (2019).
8. 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).
9. B.-S. Wang, Q. Zhang, Z.-Q. Wang, C.-Y. Shi, X.-Q. Gong, H. Tian, and D.-H. Qu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202215329 (2023).
10. X. Zhang and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 3822 (2017).
11. Y. Deng, Q. Zhang, C. Shi, R. Toyoda, D.-H. Qu, H. Tian, and B. L. Feringa, *Sci. Adv.*, **8**, eabk3286 (2022).
12. M. J. Webber and M. W. Tibbitt, *Nat. Rev. Mater.*, **7**, 541 (2022).
13. C. Choi, Y. Okayama, P. T. Morris, L. L. Robinson, M. Gerst, J. C. Speros, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, and C. M. Bates, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2200883 (2022).
14. D. Woo, N. Kang, H. Park, S. Myoung, G. Lee, J. K. Kim, and C. Choi, *Chem. Eng. J.*, **488**, 150818 (2024).
15. Z.-Q. Zhang, P.-D. Tong, L. Wang, Z.-H. Qiu, J.-A. Li, H. Li, S.-K. Guan, C.-G. Lin, and H.-Y. Wang, *Chem. Eng. J.*, **451**, 139096 (2022).
16. W. Xu, T. Shen, Y. Ding, H. Ye, B. Wu, and F. Chen, *Small*, **20**, 2310072 (2024).