

해중합 가능한 고신축성과 고강도 바이오매스 기반 고분자 합성

강나원 · 최청룡[†]

금오공과대학교 고분자공학과
(2024년 10월 11일 접수, 2024년 10월 19일 수정, 2024년 10월 25일 채택)

Biomass-based and Depolymerizable Polymer with High Toughness and Strength

Nawon Kang, Chungryong Choi[†]

*Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi 39177, Republic of Korea*

(Received October 11, 2024; Revised October 19, 2024; Accepted October 25, 2024)

요약: 고분자 재료의 광범위한 사용은 환경오염과 재활용 한계 등의 문제를 야기하고 있다. 이를 해결하기 위해 친환경 고분자와 화학적 재활용 기술 개발이 중요한 과제로 떠오르고 있다. 본 연구는 바이오매스 기반 재료인 lipoic acid (LA)와 석유화학 기반 methacrylic amide (MA)를 결합하여 수소 결합 네트워크를 통해 향상된 기계적 성질을 갖는 친환경 고분자 Poly(LA)/Poly(MA)를 합성하고, 화학적으로 완전한 재활용 가능성을 탐구하는 것을 목표로 한다.

Abstract: The widespread use of polymer materials has caused environmental pollution. To address this challenge, the development of eco-friendly polymers and chemical recycling technologies has emerged as a critical focus. This study aims to synthesize an eco-friendly polymer, Poly(LA)/Poly(MA) blend, by combining biomass-derived lipoic acid (LA) and petroleum-based methacrylic amide (MA), which exhibits enhancement of mechanical properties through hydrogen bonding, and to explore its potential for complete chemical recyclability.

Keywords: *Depolymerization, Improved toughness, Chemical recycling, Lipoic acid, Biomass*

[†] Corresponding author: Chungryong Choi (crchoi@kumoh.ac.kr)

1. 서론

고분자 재료는 다양성과 편리성 덕분에 산업 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 이러한 고분자 사용의 증가는 심각한 환경 문제를 야기하고 있다. 따라서 폐플라스틱으로 인한 환경오염, 처리 과정에서 발생하는 온실가스, 그리고 재활용의 한계는 현재 인류가 직면한 주요 과제 중 하나이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근 연구들은 친환경 고분자 재료의 개발과 효과적인 재활용 방법에 초점을 두고 있다[1-4]. 특히 화학적 재활용은 물리적 재활용과 달리 혼합물 처리가 용이하고 재활용된 소재의 물성 유지가 가능하며 제거와 분류 과정이 간소화되어 산업적 활용도가 높은 방법으로 주목받고 있다[5-9].

한편, 탄소배출 저감을 통한 탄소 중립 실현, 석유화학 자원 고갈 방지의 대안으로 바이오매스 기반의 고분자가 주목받고 있다. 석유화학 기반 고분자를 바이오매스 기반으로 대체하면 대비 생산 및 가공 시 발생하는 온실가스를 약 25% 저감할 수 있을 것이라 기대하고 있어 많은 주목을 받고 있다[10]. 그러나 현재까지 재활용 가능한 바이오매스 기반의 고분자들은 기존의 석유 기반 고분자들에 비해 물리적 특성이 현저히 떨어진다는 한계를 보여왔다.

본 연구는 이러한 한계를 극복하고자, 바이오매스 기반 재료와 석유 추출 재료를 결합하여 기존 바이오매스 기반 고분자의 한계를 극복하고 화학적으로 완전 재활용 가능한 고분자 합성을 목표로 한다. 이전 연구에서 알파 리포산(α -Lipoic acid; LA)을 기반으로 한 친환경 화학적 재활용이 가능한 단량체를 개발한 바 있으며[11], 이를 바탕으로 새로운 고분자 구조를 적절하게 블렌드하여 고분자 재료의 물성을 향상시키고자 한다[12-18]. 구체적으로, 자연에서 추출 가능한 알파 리포산 유도체를 기반으로 하는 poly(lipoic acid)와 기계적 물성이 우수한 석유 기반 단량체인 메타크릴아미드(Methacrylic amide; MA)를 조합하여 Poly(LA)/Poly(MA) 블렌드를 한 단계 반응으로 합성하는 방법을 제안한다. 이러한 고분자는 선택적 해중합을 통해 단량체 상태로 회수될 수 있어, 폐쇄 루프 재활용의 가능성을 열어줄 것이다.

결론적으로, 이러한 연구는 단순히 새로운 재료의 개발을 넘어서, 지속 가능한 순환 경제 시스템 구축을 위한 중요한 기반을 제공할 것으로 기대된다. 보다 높은 물성과 화학적 재활용 가능성을 동시에 갖춘 이 새로운 고분자 시스템은 환경 보호와 산업적 요구 사이의 균형을 맞출 수 있는 해결책이 될 것이다.

2. 본론

2.1. 재료 및 장비

2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)(AIBN)을 제외한 모든 화학 물질과 용매는 추가 정제 없이 받은 그대로 사용하

였다. AIBN은 3번의 재결정을 통해 정제하여 사용하였다. α -lipoic acid (Sigma—62320, purity >98%), Methacrylic amide (Sigma—109606, purity >98%)은 Sigma에서 구매하였으며, Ammonium Peroxydisulfate (APS, TCI—A2098, purity >99%)은 TCI에서 구입하였다. AIBN (Samchun—A1481, purity >98%), Acetone (Daejung—1009-4410, purity >99.5%)와 Trifluoroacetic acid (TFA, Samchun—T0670, purity >99%)은 덕산종합과학에서 구매하였다.

양성자 핵자기 공명(Proton Nuclear Magnetic Resonance; ^1H NMR) 스펙트럼은 CDCl_3 , d-acetone, D_2O 를 중수소 용매로 사용하여 BRUKER—AVANCE III 400으로 측정하였다. 응력-변형 곡선은 만능 재료 시험기(UTM, QURO—QRS-M101)를 사용하여 측정하였다. 시차 주사 열량계(DSC, KITS—Thermo plus EVO II DSCvesta)와 열 중량 시차 열 분석기(STA, KITS—STA(TG-DTA) 8122 Series)를 사용하여 열분석을 진행하였다.

2.2. Poly(LA)/Poly(MA)의 one-pot 합성

Poly(LA)와 Poly(MA) 블렌드의 합성은 LA 단량체(1 g, 1 mol), AIBN 유기계 개시제와 MA 단량체(0.412 g, 1 mol), APS 수계 개시제를 기반으로 한 원-포트 합성 방법을 통해 수행되었다. LA는 5 ml의 아세톤에, MA는 5 ml의 H_2O 에 녹인 후 상온에서 단일 반응 용기에 동시에 투입하게 되면, 이 과정에서 두 용액의 계면에서부터 자발적인 중합 반응이 개시되어, 효율적인 원-포트 합성이 진행된다(Fig. 1). 합성 결과로 얻어진 Poly(LA)/Poly(MA)는 보다 높은 고성능 바이오매스 기반 고분자의 실현을 위해 특별한 구조를 갖도록 설계되었다. 여기서 Poly(MA)를 선택한 이유는, lipoate 단량체와 methacrylate 단량체의 공중합 모델 실험을 통해 두 단량체의 반응성 비(reactivity ratio)가 모두 1보다 큰 값을 가지므로, 공중합체가 아닌 각각의 단일 중합체가 형성되는 것을 확인하였기 때문이다(Fig. S1). 결과적으로 합성된 Poly(LA)/Poly(MA) 블렌드는 두 가지 주요 분자 간 상호작용을 기반으로 한다. Poly(LA)와 Poly

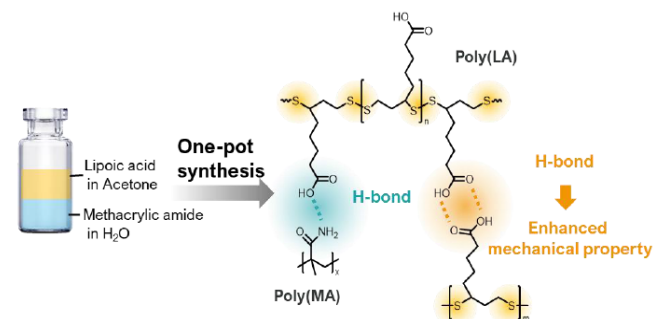


Figure 1. A schematic of one-pot synthesis of the Poly(LA)/Poly(MA) from lipoic acid and methacrylic amide.

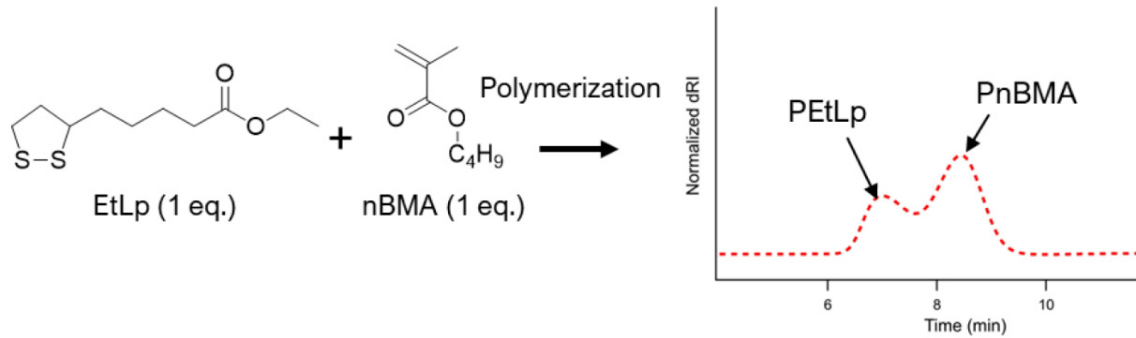


Figure S1. Gel permeation chromatography results of copolymerizing ethyl lipoate and n-butyl acrylate. This results in distinct bimodal distribution due to their reactivity ratio differences.

(MA) 사슬은 LA의 카복실기와 MA의 아미드기 사이의 정전기적 인력 및 수소결합으로 강하게 상호작용을 형성한다. 이러한 상호작용은 재료의 기계적 강도와 탄성을 향상시키는 역할을 한다. 이러한 분자 수준의 구조 설계는 바이오매스 유래 단량체인 LA의 환경친화성과 석유화학 기반 단량체인 MA의 우수한 기계적 특성을 결합하여, 고성능 친환경 고분자 재료의 개발을 가능케 한다. 합성된 Poly(LA)/Poly(MA)의 구조적 특성은 NMR을 통해 체계적으로 분석되었다. Poly(LA)와 Poly(MA) 사슬 간에 형성된 이온성 결합의 존재로 인해, 각 고분자 성분은 선택적 용매 시스템을 이용하여 분리 분석이 가능하였다. 구체적으로, Poly(LA)는 아세톤에, Poly(MA)는 중수(D₂O)에 각각 용해시켜 ¹H NMR 스펙트럼을 얻을 수 있다(Fig. 2a). Fig. 2b와 2c에 제시된 스펙트럼 분석 결과는 Poly(LA)/Poly(MA)의 구조적 특성을 명확히 보여준다. 아세톤에 용해된 시료에서는 LA 단량체와 Poly(LA)의 특징적인 피크가 관찰되었으며, 중수에 용해된 시료에서는 MA 단량체와 Poly(MA)의 피크를 확인할 수 있다.

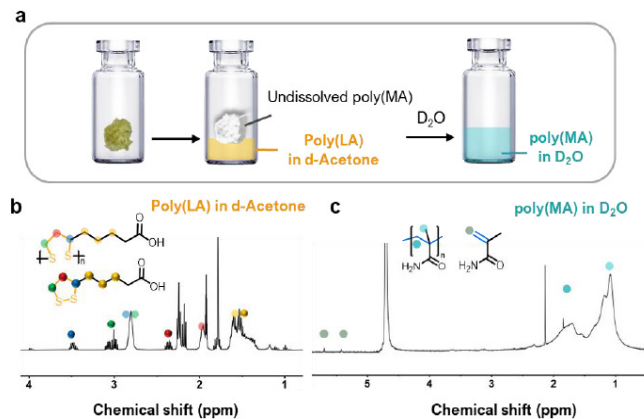


Figure 2. (a) Process to verify the synthesis of Poly(LA)/Poly(MA); ¹H NMR spectra corresponding to chemicals extracted in (b) d-acetone and (c) D₂O.

2.3. Poly(LA)/Poly(MA) 조성 및 열적 특성

고분자 내 LA와 MA의 정량적 조성비를 정확히 파악하기 위해 열중량 분석을 수행하였다. 온도 증가에 따른 중량 감소를 통해 각 고분자 성분의 함량을 정량적으로 파악할 수 있다. 그래프에서 관찰되는 두 단계의 중량 감소는 각각 Poly(LA)와 Poly(MA)의 분해에 해당한다. Poly(LA)는 약 200~300°C 범위에서 주요 분해가 일어나며, 이는 그래프의 첫 번째 급격한 중량 감소 단계로 나타난다. 이후 300~400°C 구간에서 관찰되는 두 번째 중량 감소 단계는 Poly(MA)의 분해에 기인한다. 그 결과, Poly(LA)/Poly(MA) 내 LA와 MA의 함량비는 각각 약 35%와 52%로 추정된다(Fig. 3a). 반응 시 LA와 MA의 중량 비율이 1:0.4이었음을 고려하면 MA의 반응속도가 LA에 비해 빠르다는 것을 알 수 있으며, 반응물의 비율을 조절하면 다양한 조성의 Poly(LA)/Poly(MA)를 합성할 수 있음을 시사한다.

2.4. Poly(LA)/Poly(MA) 기계적 특성

본 연구의 목표는 바이오매스 기반 소재로부터 석유 추출 재료를 결합하여 높은 인성을 지닌 고분자를 합성하는

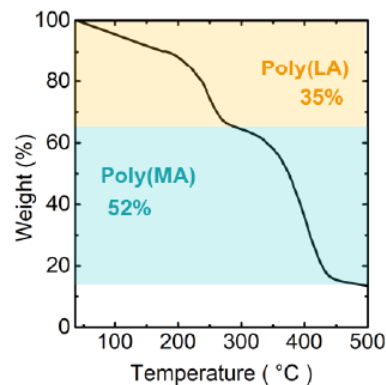


Figure 3. TGA of the Poly(LA)/Poly(MA) indicates that the ratio of poly(LA) to poly(MA) is 35:52 by mass.

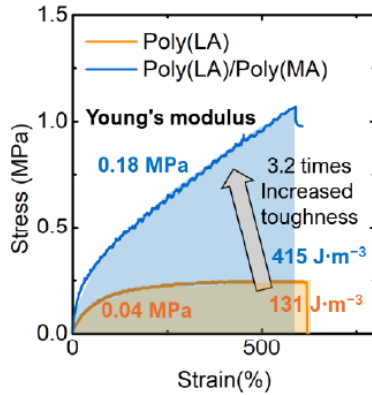


Figure 4. Tensile stress–strain curves of Poly(LA)/Poly(MA) and poly(LA).

것이므로 Poly(LA)/Poly(MA)와 순수한 poly(LA)의 인장 응력-변형률 곡선을 비교 분석하였다(Fig. 4a). Poly(LA)/Poly(MA)는 Poly(LA)에 비해 현저히 향상된 인장 강도와 인성(toughness)을 보여주어 두 재료의 기계적 거동의 차이를 명확히 확인할 수 있다. 또한 기계적 평가 결과, Poly(LA)/Poly(MA)의 인성은 $415 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ 로, 순수 poly(LA) ($131 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$) 대비 약 3.17배 증가했다. 마찬가지로 인장 모듈러스는 0.04 MPa에서 0.18로 4.5배가 증가한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Poly(LA)/Poly(MA)에서 각 고분자 사슬 사이의 이온성 결합과 수소결합 네트워크가 재료의 기계적 성질을 크게 향상시켰음을 시사한다. 따라서, 본 결과는 poly(LA)/Poly(MA)가 향상된 기계적 특성을 요구하는 응용 분야에 적합함을 시사한다.

2.5. Poly(LA)/Poly(MA) 해중합

Poly(LA)/Poly(MA)의 화학적 재활용 가능성을 조사하였다. 특히 폐쇄 루프 재활용 시스템 구현을 목표로, 고분자를 구성하는 단량체들의 선택적 회수에 초점을 맞추어서 재활용 시스템의 실현 가능성을 입증하였다(Fig. 5). 본 실험은 이전 연구에서 알파 리포산의 해중합 방법 실험을 바탕으로 진행하였다[1]. Poly(LA)/Poly(MA)의 선택적 해중합은 클로로폼(CF) 용액에 트리플루오로아세트산(TFA) 첨가하여 Poly(LA) 부분을 선택적으로 해중합한다. 이 과정에서 LA 단량체가 회수되며, Poly(MA)는 클로로폼에 용해되지 않으므로 녹지 않은 상태로 남는다. 그 후 필터링을 통해 LA를 분리하면, 원래의 순수한 알파 리포산의 단량체로 전환된 것을 NMR을 통해 알 수 있다. 이는 TFA의 존재 하에서 알파 리포산 단량체의 완전한 해중합이 달성되었음을 나타낸다. 이 결과는 Poly(LA)/Poly(MA)에서 Poly(LA) 성분이 선택적으로 그리고 효율적으로 재활용될 수 있음을 입증한다. 회수한 LA 단량체는 다시 새로운 재료를 합성하는 데 사용할 수 있으며, 회수된 Poly(MA)는 본 연구에서 제안하는 고분자 블렌드를 합성하는 데 템플릿으로써 활

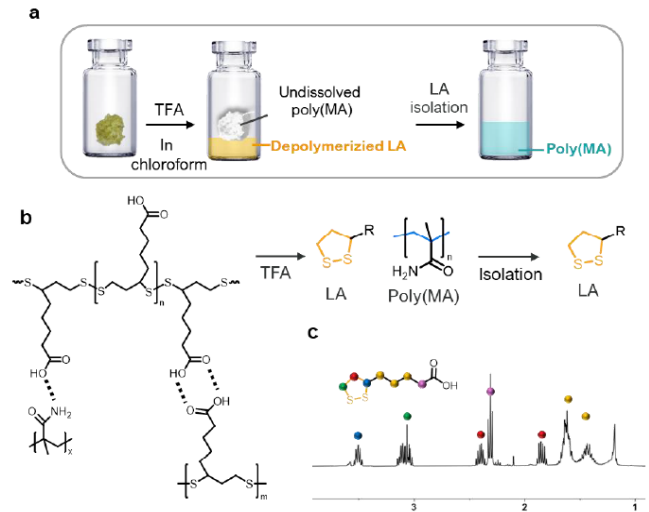


Figure 5. (a) Diagram and (b) schematic representing the selective depolymerization and separation process of Poly(LA)/Poly(MA) into LA and MA, and (c) ^1H NMR spectrum of depolymerized LA catalyzed by TFA.

용할 수 있을 것이다. 따라서, 이러한 선택적 해중합 및 재활용 방법은 복잡한 고분자 시스템에서 각 구성요소를 효과적으로 분리하고 재사용할 수 있는 가능성을 제시하며, 이는 지속 가능한 순환 경제 시스템 관점에서 중요한 의미를 담고 있다. 이러한 접근법은 바이오매스 기반 고분자와 석유화학 기반 고분자를 결합한 하이브리드 재료의 지속가능성을 크게 향상시키며, 향후 환경친화적이면서도 고성능인 고분자 재료 개발에 새로운 방향을 제안할 것으로 기대한다.

3. 결론

본 연구에서는 바이오매스 기반 단량체인 lipoic acid (LA)와 석유화학 기반 단량체인 methacrylic amide (MA)를 결합하여 Poly(LA)/Poly(MA)를 성공적으로 합성하였다. Poly(LA)/Poly(MA)는 이온성 결합과 수소 결합 네트워크를 통해 우수한 기계적 성질을 발현하였으며, 특히 인장 강도와 인성이 단일 중합체에 비해 크게 향상된 것을 하였다. 이는 LA와 MA 사이의 상호작용이 고분자 네트워크를 강화하여 재료의 유연성을 유지하며 강도를 개선했기 때문이다.

또한, 선택적 해중합 과정을 통해 LA 단량체를 효율적으로 회수함으로써 폐쇄 루프 재활용 가능성을 입증하였다. 이는 복합 고분자 재료의 재활용성과 환경친화성을 고려한 새로운 접근법으로, 지속 가능한 재료 개발에 중요한 기여를 할 수 있다.

결론적으로, Poly(LA)/Poly(MA)는 바이오매스 기반 소재의 친환경적 특성과 석유화학 기반 소재의 기계적 우수성을 결합한 고성능 친환경 고분자 재료로서, 향후 다양한

산업 응용 분야에서 활용 가능성이 높다. 이 연구는 차세대 친환경 고분자 개발에 중요한 기초 자료를 제공하며, 지속 가능한 순환 경제를 위한 새로운 방향을 제시하였다.

Supplementary Information

Ethyl lipoate와 n-butyl methacrylate의 공중합

노말 뷰틸 메타아크릴레이트(nBMA; n-butyl methacrylate)와 에틸화 리포산(Ethyl lipoate; EtLp)의 공중합을 진행한 결과, GPC에서 각각의 단독 중합체에 해당하는 두 개의 독립적인 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 두 단량체 간의 반응성 비(reactivity ratio) 차이로 인해 공중합체가 아닌 각각 단일 중합체의 블렌드가 형성됨을 시사한다. 따라서 상기 선행 연구를 바탕으로, 본 연구에서는 메타크릴아미드(MA)를 선택하여 실험을 진행하였다.

Acknowledgements

이 연구는 국립금오공과대학교 대학 연구과제비로 지원되었음(2022~2024).

References

1. R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, *Sci. Adv.*, **3**, e1700782 (2017).
2. Solutions for plastic pollution. *Nat. Geosci.*, **16**, 655 (2023).
3. M. MacLeod, H. P. H. Arp, M. B. Tekman, and A. Jahnke, *Science*, **373**, 61 (2021).
4. W. W. Lau, Y. Shiran, R. M. Bailey, E. Cook, M. R. Stuchtey, J. Koskella, C. A. Velis, L. Godfrey, J. Boucher, and M. B. Murphy, *Science*, **369**, 1455 (2022).
5. Sustainable chemistry in practice. *Nat. Rev. Methods Primers*, **2**, 61 (2022).
6. G. Kwon, D.-W. Cho, J. Park, A. Bhatnagar, and H. A. Song, *J. Chem. Eng.*, **464**, 142771 (2023).
7. Z. O. Schyns, and M. P. Shaver, *Macromol. Rapid Commun.*, **42**, 2000415 (2021).
8. S. Billiet, and S. R. Trenor, *ACS Macro Lett.*, **9**, 1376 (2020).
9. P. Waribam, T. R. Katugampalage, P. Opaparakasit, C. Ratanatawanate, W. Chooaksorn, L. P. Wang, C.-H. Liu, and P. Sreearunothai, *J. Chem. Eng.*, **473**, 145349 (2023).
10. J. Zheng, and S. Suh, *Nat. Clim. Change*, **9**, 374 (2019).
11. D. Woo, N. Kang, H. Park, S. Myoung, G. Lee, J. K. Kim, and C. Choi, *J. Chem. Eng.*, **488**, 150818 (2024).
12. A. Kumar, N. von Wolff, M. Rauch, Y.-Q. Zou, G. Shmul, Y. Ben-David, G. Leituss, L. Avram, and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 14267 (2020).
13. J. H. Jeon, J. H. Jung, and C. Choi, *J. Polym. Sci.*, **62**, 662 (2024).
14. Y.-M. Tu, X.-M. Wang, X. Yang, H.-Z. Fan, F.-L. Gong, Z. Cai, and J.-B. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 20591 (2021).
15. X.-L. Li, R. W. Clarke, J.-Y. Jiang, T.-Q. Xu, and E. Y.-X. Chen, *Nat. Chem.*, **15**, 278 (2023).
16. M. A. Alraddadi, V. Chiaradia, C. J. Stubbs, J. C. Worch, and A. P. Dove, *Polym. Chem.*, **12**, 5796 (2021).
17. R. Xue, N. Zhou, S. Yin, Z. Qian, Z. Dai, and Y. Xiong, *J. Chem. Eng.*, **465**, 143072 (2023).
18. K. Liu, Y. Kang, X. Dong, Q. Li, Y. Wang, X. Wu, X. Yang, Z. Chen, H. Dai, *Chem. Eng. J.*, **470**, 143987 (2023).