

바이오매스 기반 고분자 중합 및 응용

Biomass-Derived Polymerization and Applications

김소연 · 이수민 · 구병진 | Soyeon Kim · Sumin Lee · Byungjin Koo

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
152, Jukjeon-ro, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi 16890, Korea
E-mail: bkoo@dankook.ac.kr

1. 서론

탄소중립, 지속가능한 개발 등 국제적 친환경 트렌드는 다양한 산업분야의 변화를 요구하고 있다. 국제 에너지기구 통계에 따르면 우리나라는 탄소 배출량 7위(2019년)를 기록하였고, 파리 기후협약에 따라 약 7억 톤(2018년)의 이산화탄소 배출량을 약 5억 톤(2030년)까지 제한¹하기로 하여, 온실가스 저감을 위한 여러 산업 분야의 노력이 요구되고 있다. 석유화학 산업의 일부인 고분자는 일반적으로 원유에서 얻어지는 단량체를 통해 만들어지며, 약 8%의 원유가 플라스틱 생산에 사용되고 있으나 2050년에는 그 비율이 20%까지 증가할 것으로 예측된다.² 포장재, 의류, 전자기기, 자동차 내장재 등 고분자의 사용이 우리 생활 전반에 걸쳐있음을 감안할 때 향후 수 년간 플라스틱의 사용과 그 생산에 따른 이산화탄소 발생은 지속적으로 증가할 것으로 예상되며, 또한 유기 변동과 석유 고갈 등의 이유까지 함께 고려하면 고분자 산업의 탈석유화는 필수적이라고 생각된다.

탈석유화를 위한 고분자 생산 방법으로서 자연으로부터 단량체를 얻어 고분자를 중합하는 바이오매스 기반 고분자 중합(biomass-derived polymerization) 기술이 최근 큰 관심을 받고 있다. 이러한 단량체들은 대부분 식물에서 발견되고 추출될 수 있는 물질들로서, 이는 빛을 이용하여 순환되는 자원이기 때문에 지속가능하며 에너지 절감에서도 유리하다는 특징을 갖는다. 또한, 식물의 대사작용에서는 이산화탄소가 소모되기 때문에 효과적인 탄소저감 방법이 될 수 있다.

바이오매스 기반 단량체로 고분자를 합성하기 위해서는 먼저 사용하고자 하는 바이오매스의 화학구조 분석을 통해 고분자 중합이 가능하지 확인하여야 한다. 만약 카복실산, 알코올, 아민 등의 관능기가 단량체 당 2개 이상 있다면 축합 중합을 통해 손쉽게 고분자를 합성할 수 있을 것이다. 혹은 단량체 내에 이중결합을 가지고 있다면 라디칼 중합을 통해 고분자 합성이 가능할 것이다. 하지만 바이오매스 기반 단량체는 많은 경우에 단관능기를 가지게 되므로, 적절한 화학반응을 통해 이를 중합가능한 단량체로 바꿔주는 것이 필수적이다. 이러한 화학의

Author



김소연

2022 단국대학교 고분자시스템공학부
(학사)
2022-현재 단국대학교 고분자시스템공학부
(硕사과정)



이수민

2022 단국대학교 고분자시스템공학부
(학사)
2022-현재 단국대학교 고분자시스템공학부
(硕사과정)



구병진

2012 서울대학교 재료공학부 (학사)
2017 MIT 재료공학과 (박사)
2017-2020 UC Berkeley 화학과 (Post-Doc.)
2020-현재 단국대학교 고분자시스템공학부 조교수

보편적인 예시를 그림 1에 나타내었다.³ 카복실산으로 기능화된 바이오매스 단량체의 경우, 루트 (a)에서는 *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) 혹은 *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide(EDC)와 같은 carbodiimide reagents를 통해 카복실산을 좋은 이탈기로 활성화시킨 후, 수산화기를 가지고 있는 아크릴레이트를 넣으면 에스터를 가지는 아크릴레이트 기반 단량체가 생성될 수 있다. 이 때, 경우에 따라서는 활성화 된 카복실산의 반응성을 높이기 위해 4-(dimethylamino)pyridine(DMAP) 혹은 1-hydroxybenzotriazole(HOBt)를 첨가할 수도 있다. 루트 (b)에서는 카복실산을 4-(chloromethyl)styrene으로 알킬화반응(alkylation)을 진행하여 스타이렌 형태의 중합 가능한 바이오매스 단량체를 얻을 수 있다. 이 때 카복실산의 deprotonation을 위해 주로 사용되는 반응물로는 non-nucleophilic 염기인 *N,N,N',N'*-tetramethylguanidine(TMG)가 가능하다. 루트 (c)와 (d)에서는 수산화기를 가지고 있는 바이오매스 단량체를 고분자 중합이 가능한 단량체로 바꾸는 것을 나타낸다. 구체적으로, 루트 (c)에서는 acryloyl chloride(혹은 methacryloyl chloride)와 수산화기를 반응시켜 아크릴레이트 형태로 만들거나, 루트 (d)에서는 methacrylic anhydride와 DMAP을 촉매로 이용

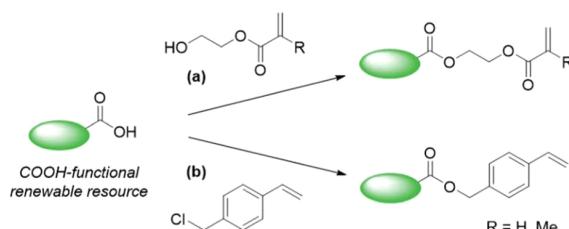


그림 1. 카복실산 혹은 수산화기를 가지고 있는 바이오매스 단량체를 고분자 중합이 가능한 단량체로 바꾸는 화학 반응들.³

하여 메타아크릴레이트 형태의 바이오매스 단량체를 만들 수 있다.

바이오매스의 종류에는 그림 2에서 보는 바와 같이 식물에서 얻을 수 있는 다양한 종류의 분자들이 존재한다. 본 총설에서는 이 중 많이 사용되고 있는 테르펜, 야채 오일, 리그닌에 대해 중점적으로 알아보고자 한다. 각 섹션에서는 해당되는 바이오매스의 개요와 단량체 전환 방법, 고분자 중합법, 얻어진 고분자의 성질 등에 대해 논의하도록 하겠다.

2. 본론

2.1 테르펜(Terpenes)

테르펜과 테르페노이드는 식물에서 발견되는 물질이다. 특히 침엽수(소나무)에서 자연적으로 많이 생성되고 있으며, 식물은 테르펜과 테르페노이드를 합성하고 유출함으로써 스스로를 병원균이나 초식동물로부터 보호한다.⁴ 이들의 다양한 구조를 그림 3에 나타내었다.⁵ 테르펜은 일반적으로 탄소와 수소 및 고리형 이중결합을 가지고 있으며, 공통적인 화학 단위로서 이소프렌 부분을 지니고 있어 라디칼 중합을 할 수 있는 가능성을 보인다. 테르페노이드는 테르펜 유도체

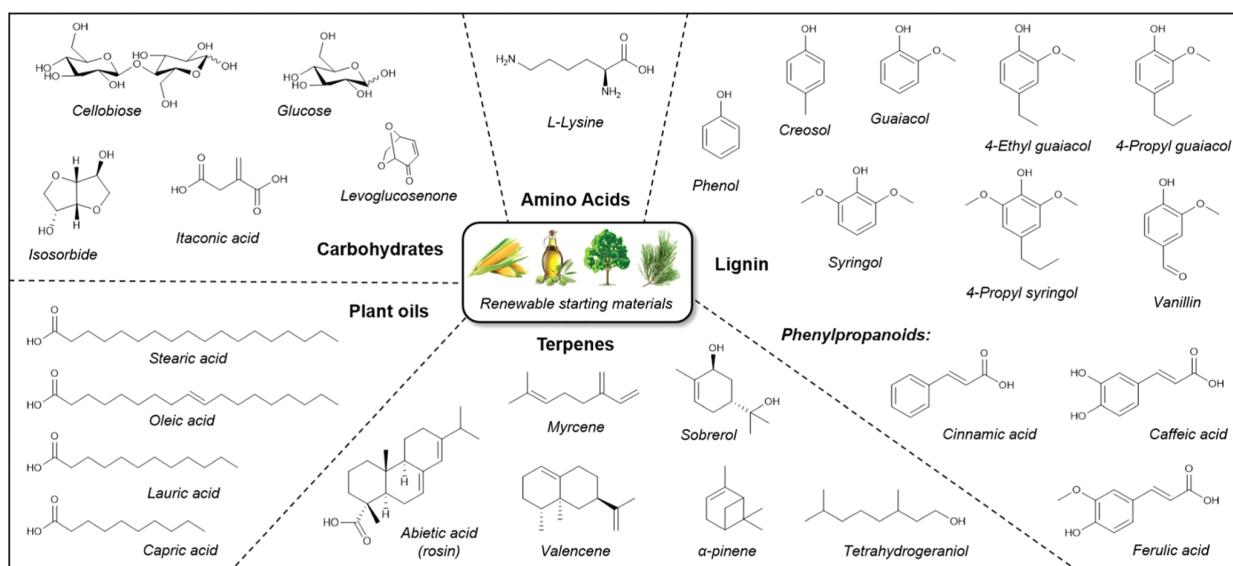
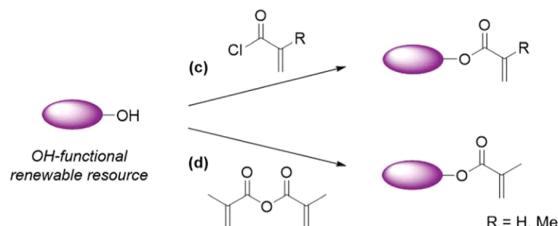


그림 2. 바이오매스 기반 단량체들의 예시.³

로서 카보닐과 같은 관능기를 가지고 있어 추가적인 구조적 변형이 가능하다. 천연 고무가 폴리이소프렌의 구조를 가진 것처럼, 테르펜과 테르페노이드의 중합을 통해 폴리테르펜을 합성할 수 있고 이는 폴리이소프렌처럼 고분자 수지나 고무로서 사용될 수 있다.

소나무에서 추출할 수 있는 테르펜의 일종인 알파-피넨(α -pinene)을 이용한 고분자 중합이 일본 나고야 대학의 Satoh 그룹과 Kamigaito 그룹의 공동연구를 통해 2016년 *Angewandte Chemie*에 보고되었다(그림 4).⁶ 알파-피넨과 베타-피넨을 주 성분으로 포함하고 있는 테레빈유는 소나무 기름의 일종으로 매년 30만톤이 생산되고 있다. 두 피넨 유도체는 서로 이성질화(isomerization)가 가능하나, 화학적으로는 치환체가 많은 알파-피넨이 더 안정한 구조를 가지고 있어 더 풍부한 편이다. 알파-피넨은 이소프렌 부분을 가지고 있음에도 불구하고 화학적 안정성 및 steric hindrance의 이유로 고분자 중합이 불가능한 것으로 알려져 있다. 이를 해결하기 위해, Satoh 그룹과 Kamigaito 그룹의 연구에서는 tetraphenylporphyrin을 광감응제(photosensitizer)로 사용하여 singlet oxygen 생성하고 이를 통해 알파-피넨의 광산화(photooxidation)를 수행하였다. 그 결과 (+)-pinocarvone이라는 단량체를 얻었는데, 이 물질은 일종의 α,β -unsaturated ketone으로 exo-cyclic 이중결합을 지니게 된다(그림 4). 따라서 steric hindrance가 낮아지고, 라디칼을 이용한 개화 중합(ring-opening polymerization)이 가능하게 되어 중합 후 폴리케톤을 형성하게 된다. 개화정도는 용매에 따라 달라짐이 보고되었고, 분자량은 20 ~ 50 kDa, 다분산도(polydispersity index)는 1.7 ~ 3.2 정도를 나타내었다. 유리전이온도는 최대 162 °C로 상온에서 우수한 기계적 성질을 나타내었고, 이를 hard block으로 사용하여 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)를 제작할 수 있음을 보여주었다.

일부 테르페노이드 중에는 이중결합을 가지지 않은 것들도

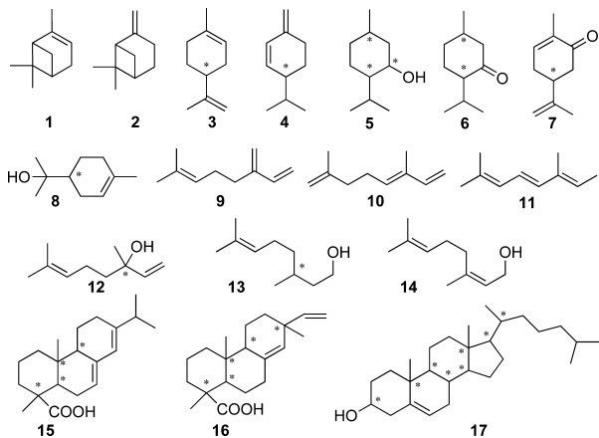


그림 3. 테르펜과 테르페노이드의 예시 구조들. 고리형(1-8), 선형(9-14), 다중고리형(15-17)의 테르펜 및 테르페노이드가 존재한다.⁵

있는데, 이 때에도 적절한 화학반응을 통해 고분자 중합이 가능한 단량체로 바꾸는 것이 필수적이다. 예를 들면, 멘톤(menthone, 그림 3의 6번)은 모노테르펜의 일종으로 민트향이 나는 방향유인데, 야생 민트로부터 얻어지는 멘솔(menthol) 유도체의 산화반응을 통해 얻어진다. 미네소타 대학의 Tolman 그룹(현재 세인트루이스 소재 워싱턴 대학교)과 Hillmyer 그룹의 공동연구⁷에서는 멘톤을 먼저 Baeyer–Villiger 산화반응을 통해 (-)-menthide를 만들었는데, 이는 고리형 에스터로서 개환중합이 가능한 형태가 된다. (-)-Menthide에 촉매인 tin(II) ethylhexanoate($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), 개시제인 diethyl glycol(DEG)을 첨가하여 개환중합을 진행하였다(그림 5). 이 연구에서는 응용분야로 삼중블록(triblock) 형태의 열가소성 탄성체를 제작하고자 하였다. 따라서 (-)-menthide로 얻어진 고분자의 양말단(수산화기)을 ATRP(atom transfer radical polymerization)를 수행하기 위해 2-bromoisobutyryl bromide를 첨가하여 개질하고, 그 다음 구리 촉매하에서 ATRP를 수행하여 삼중블록 공중합체를 만들었다. 이 때 사용된 단량체는 툴립에서 발견되는 천연물인 tulipalin A를 사용하여, 최종적으로 menthide가 가운데 블록(soft), tulipalin A가 양 말단 블록(hard)을 구성하는 바이오기반 열가소성 탄성체를 합성할 수 있었다. 이 테르펜 기반의 고분자는

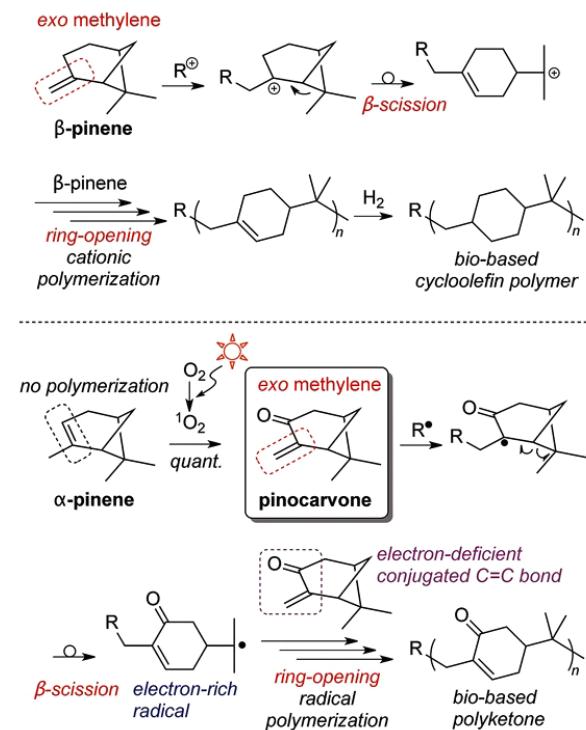


그림 4. 알파-피넨을 이용한 고분자 중합 반응.⁶ 알파-피넨은 중합이 어렵기 때문에 이를 베타-피넨 형태로 바꾸는 것이 중요하다. 위쪽 그림에서는 베타-피넨의 양이온 중합반응을, 아래쪽 그림에서는 자연계에 더 풍부한 알파-피넨을 베타-피넨 유도체로 바꾸어 라디칼 중합하는 과정을 나타낸다.

상업적으로 이용되고 있는 SBS(poly(styrene–butadiene–styrene)) 고분자의 기계적 물성 범위와 비슷한 6.0 MPa 이상의 탄성계수를 나타내었다. 미세 상분리를 AFM 분석을 통해 관찰할 수 있으며, 유리전이온도는 약 170–190 °C로 측정되었다.

위에서 알아본 바와 같이, 테르펜과 테르페노이드의 고분자 중합을 위해서는 바이오 단량체의 적절한 화학반응을 통해 중합가능한 단량체로 바꾸는 것이 필수적이다. 좀 더 자연친화적인 생산을 위해서는 이러한 단량체 전환 화학반응이 효율적이어야 할 것이다. 또한 테르펜은 다른 바이오 원료보다 가격이 저렴하지 않아 대량생산이 이루어지는 데 경제적 한계가 있어, 고부가가치를 가지는 고분자의 생산에 적용되는 것이 바람직해보인다. 또는 저렴한 석유기반 고분자와 혼합하여 사용하는 등의 노력을 통해 점차 그 응용 범위를 넓혀갈 수 있을 것이다.

2.2 야채 오일(Vegetable oils)

야채 오일은 가장 풍부한 재생 가능한 자원 중 하나로, 예를 들면 콩기름(soybean oil), 팜유(oil palm), 유채유(rapeseed oil), 해바라기씨유(sunflower) 등이 있다.⁸ 2020년 기준 약 2억 톤 이상 생산될 정도로 대량생산이 가능하다.⁹ 많은 문헌에서 야채 오일과 식물 오일(plant oil)을 동의어처럼 사용하는 경우가 많으나, 식물 오일이 더 포괄적 개념이다. 정확히 말하자면, 식물 오일은 방향유(essential oil)와 야채 오일로 크게 구분되고, 방향유는 앞서 언급한 테르펜 계열의 향기가 나는 기름을 뜻하며, 본 섹션에서는 트리글리세라이드를 가지고 있는 야채 오일에 대해 설명하고자 한다.

화학 구조의 관점에서 보면, 야채 오일은 트리글리세라이드를 주 성분으로 하는 물질로서 글리세롤과 세 개의 지방산이 결합된 에스터(ester) 형태를 지닌다(그림 6).² 트리글리세라이드에 있는 세 지방산의 화학구조는 식물 오일에 따라 모두 같거나 서로 다를 수가 있고, 또한 지방산의 알킬

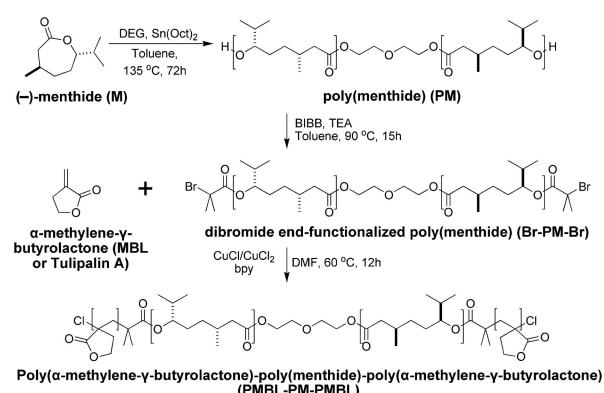


그림 5. 모노테르펜으로부터 얻어질 수 있는 고리형 에스터인 (-)-menthide를 이용한 개환중합반응과 tulipalin A와의 공중합체 반응.⁷

사슬에 이중결합이 없는 경우(포화지방산)와 이중결합이 있는 경우(불포화지방산)가 공존한다. 고분자 중합을 위해서는 일반적으로 트리글리세리드를 촉매 하에서 가수분해 혹은 에스터 교환 반응(transesterification)을 통해 에스터로부터 세 지방산을 분리해야 하는 절차가 필요하고, 이를 통해 얻어진 지방산을 이용하여 고분자 중합을 진행할 수 있다.

포화지방산을 이용하여 열가소성 플라스틱을 만든 연구가 Robertson 그룹(휴斯顿대학교)에서 수행되어 *Macromolecules*지에 보고되었다.¹⁰ 열가소성 플라스틱은 양 끝에 hard block과 가운데에 soft block이 있는 트리블록 공중합체로서, 포화지방산의 경우 긴 알킬 사슬에 의해 soft block으로 사용될 가능성이 있다. 이에 착안하여, Robertson 그룹에서는 탄소 12개로 구성된 라우르산(lauric acid)과 탄소 18개로 구성된 스테아르산(stearic acid)으로부터 아크릴레이션(acrylation)을 통해 만들어질 수 있는, 중합가능한 단량체인 라우르 아크릴레이트와 스테아르 아크릴레이트를 RAFT 중합법을 이용하여 soft block을 합성하였다. 그 다음 스티렌(styrene)을 넣어 양 말단의 hard block을 합성하여 최종적으로 트리블록 공중합체를 만들었다(그림 7). 상온에서의 저장 모듈러스(storage modulus)는 약 10^4 – 10^5 Pa 사이로 기계적 성질은 그다지 좋지 못한 편이나, 이는 알킬사슬이 상당히 길기

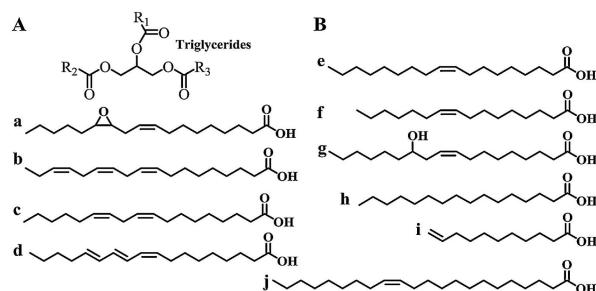


그림 6. (A) 트리글리세라이드의 일반적인 구조.² 글리세롤을 골격에 지방산 (R_1 , R_2 , R_3)이 붙은 형태를 뜻한다. (B) 지방산의 예시 구조들. (a) 베른놀산, (b) 리놀렌산, (c) 리놀레산, (d) α -엘레오스테아르산, (e) 올레산, (f) 팔미톨레산, (g) 리시놀레산, (h) 팔미트산, (i) 10-운데세노산, (j) 에루스산.

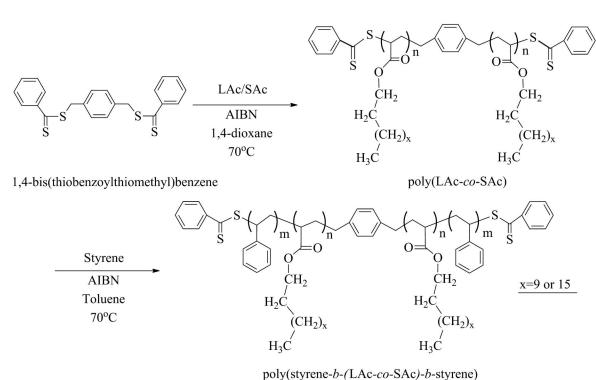


그림 7. 아크릴레이트화 된 지방산(라우르산, 스테아르산)을 이용한 열가소성 탄성체 합성 과정.¹⁰

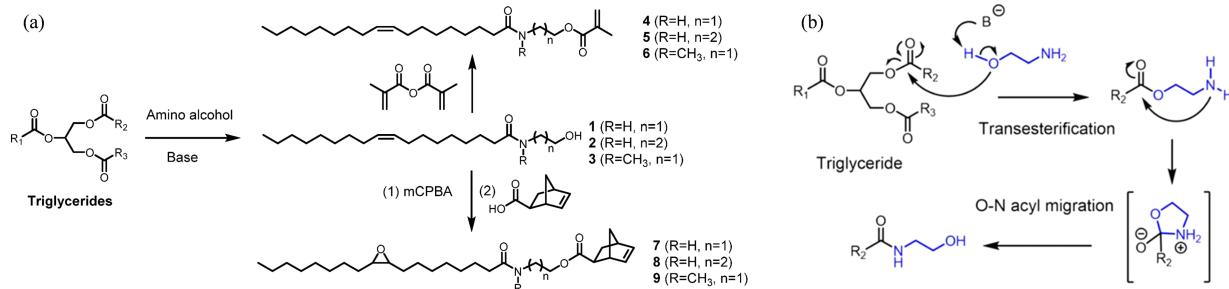


그림 8. (a) 트리글리세라이드의 분해 및 고분자 중합을 위한 개질 과정, (b) 트리글리세라이드와 아미노 알코올의 반응 메커니즘.¹¹

때문으로 예상되며, 향후 짧은 알킬체인을 가지고 있는 바이오매스 단량체 등을 도입한다면 기계적 물성의 향상을 기대할 수 있을 것이다.

앞선 연구에서는 직접 트리글리세라이드를 사용하지 않았지만, 그 이후 Tang 그룹(사우스 캐롤라이나 대학교)에서는 트리글리세라이드부터 시작하여 지방산으로 분해, 추가적인 화학변형 후 고분자 중합을 한 연구를 2015년 *Macromolecules*지에 보고하였다(그림 8a).¹¹ 트리글리세라이드의 분해 반응에서는 아미노 알코올과 염기를 이용하여 먼저 알콕사이드(alkoxide)를 만들어 에스터 교환 반응을 진행하고, 그 다음 이어지는 O-N의 분자내 아실 이동(intramolecular acyl migration)을 통해 일종의 rearrangement가 진행되며 아마이드가 형성된다(그림 8b). 이렇게 분해된 지방산은 말단에 수산화기가 존재하여, 도입부의 그림 1d에서 소개한 바와 같이 아크릴레이션 하거나(그림 8a, 위), 혹은 노보닌 카복실산과 EDC/DMAP을 이용하여 노보닌-지방 에스터를 만들 수도 있다(그림 8a, 아래). 아크릴레이션 된 지방산은 자유라디칼 중합을 통해 고분자를 만들 수 있고, 노보닌-지방에스터의 경우에는 그립스(Grubbs) 3세대 촉매를 이용하여 ROMP(ring-opening metathesis polymerization)를 하여 고분자를 만들 수 있다. ROMP에서 한 가지 중요한 점은, 지방산에 존재하는 이중결합이 olefin metathesis 반응에서 그립스 촉매를 교란시킬 수 있다는 점이다. 따라서 이 연구에서는 mCPBA(3-chloroperbenzoic acid)를 이용하여 먼저 불포화지방산의 이중결합을 에폭사이드로 바꾸고 ROMP를 진행하였다.

위의 예시에서 보듯이, 불포화지방산의 특징은 이중결합이 존재하여 이를 화학적으로 바꿀 수 있다는 점이다. 앞선 연구에서는 ROMP를 방해할 수 있기 때문에 에폭사이드로 바꾼 것이지만, 일반적으로는 인위적으로 에폭사이드로 바꾸어 고분자 중합을 하는 경우가 많다. 예를 들면, Mija 그룹에서는 에폭시화된 야채 오일에 개시제(이미다졸)를 넣어 열경화성 고분자를 제작한 연구를 2020년 *Biomacromolecules*지에 보고하였다.¹² 이중결합의 또 다른 변형 방법 중 하나는 click chemistry라 불리는 thiol-ene 반응이다. 이 반응의

메커니즘은 크게 (1) 광개시에 의한 라디칼 첨가반응 혹은 (2) Michael addition으로 나뉘는데, 야채 오일의 이중결합에는 electron-withdrawing group이 없기 때문에 Michael addition 루트로 가지 않고 라디칼 첨가반응에 의해 진행된다. Auvergne 그룹에서는 야채 오일에서 얻을 수 있는 불포화지방산인 올레산(oleic acid)와 2-mercaptopropanol을 이용한 thiol-ene 반응에 대해 심도있는 연구를 수행하여 *Macromolecules*지에 보고하였다(그림 9).¹³ 라디칼 생성을 위해 UV (250~450 nm)를 이용하였는데, 반응 분위기는 비활성기체가 아닌 공기중에서 반응을 한 것이 특징이다. 반응결과 이중 결합은 대부분(quantitative yield) thiol-ene 반응에 참여하여 C-C단일결합과 C-S결합이 형성되었다(그림 9a). 하지만 상당한 양의 부반응(side reaction)이 진행되었는데, 대표적으로 2-mercaptopropanol의 알코올부분과 지방산의 카복실산 사이의 에스터화 반응이다(그림 9b). 2-Mercaptoethanol의 thiol 부분도 에스터화 반응에 참여할 수 있으나, thioester의 경우 장시간(10 h), 고온(140 °C), 산 혹은 염기촉매가 필요한 것으로 알려져있고 본 연구에서는 mild한 조건에서 진행이 되어 thioester는 관찰이 안 된 것으로 보인다. 이 부반응 외에도 dimer 형성 등 다양한 부산물이 얻어졌다. 이 연구에서는

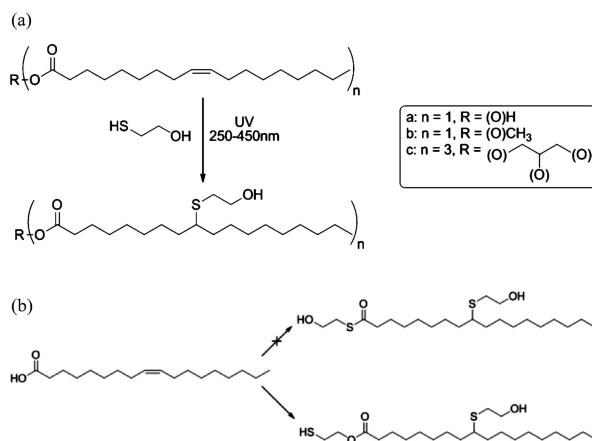


그림 9. (a) 지방산과 2-mercaptopropanol 사이의 thiol-ene 반응 결과, (b) 가능한 부반응의 반응 경로.¹³

고분자 중합에 대한 내용을 다루지는 않았으나, 이러한 부반응들을 억제할 수 있는 화학을 개발하는 것이 향후 고순도 고분자 중합에 필요할 것으로 생각된다.

자연적으로 매우 풍부한 지방산을 고분자로 전환하는 연구가 최근 활발히 이루어져 왔지만, 지방산 유래 고분자는 아직까지도 현재 상업화되고 있는 고분자를 대체하기에는 열적, 기계적 물성 측면에서 경쟁력이 낮다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 다른 기계적 물성이 좋은 석유유래 고분자와의 블렌드 혹은 공중합체의 형성이 필요해보인다. 또한 불포화지방산의 이중결합을 효율적으로 전환시켜 원하는 관능기를 붙이고 고분자를 중합하는 방법이 필요하며 이를 통해 우리가 원하는 성질을 갖는 바이오매스 기반 고분자를 제작할 수 있을 것이다.

2.3 리그닌(Lignins)

리그닌(lignin)은 식물의 목질부를 구성하는 폐놀(phenol)계 고분자이며, 따라서 식물의 기계적 지지체 역할을 한다. 리그닌 바이오매스는 주로 펠프와 종이 산업에서 나오는 부산물로서 얻어지며, 여기에서 매년 5천만톤의 리그닌 바이오매스가 생산되지만 약 2%만이 화학제품으로 재활용되고 있다.¹⁴ 그 이유로는 리그닌의 전체적인 구조가 불균일하고 분자량 분포가 매우 넓기 때문이다.¹⁵ 또한 이러한 불균일한 구조 때문에 리그닌 바이오매스는 타물질과의 혼화성이 적고 유기용매에서의 용해도도 좋지 않은 편이다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 리그닌을 화학적으로 개질하여 리그닌의 성질을 변화시키고 복합재료로 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그림 10을 통해 리그닌의 화학구조를 살펴보면, 방향족 고리, 5각형 고리구조 및 여러 수산화기로 구성된 것을 알 수 있다.¹⁶ 개질할 수 있는 위치는 수산화기가 가능할 것으로 예상되며, 따라서 화학적 개질연구가 대부분이 수산화기에 집중되어 있다.

스탠포드 대학의 Sattely 그룹에서는 리그닌의 수산화기를 타겟하여 PLA(poly(lactic acid))를 중합시킨 연구를 2013년

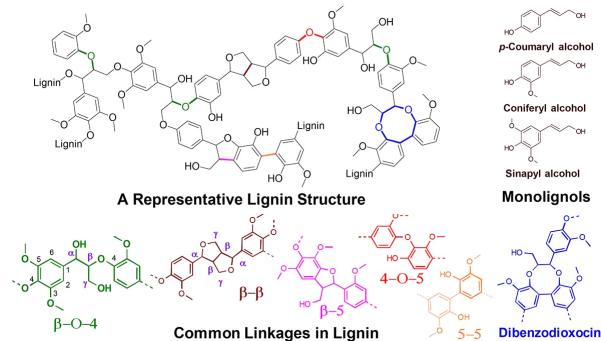


그림 10. 리그닌의 대표구조(왼쪽 위), 반복단위의 구조(오른쪽 위) 및 소단위들의 연결 방법들(아래).¹⁶

*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*에 발표하였다 (그림 11a).¹⁷ 기존의 연구와는 달리 이 연구에서는 특별한 전처리없이 무용매 중합을 했다는 점에서 개질과정이 친환경적이라는 평가를 받는다. 중합과정을 살펴보면, 리그닌, 락타이드(lactide)와 더불어 유기촉매인 TBD(triazabicyclododecene)을 이용하여 중합이 수행되었음을 알 수 있다. 유기촉매인 TBD는 구아니딘(guanidine) 타입의 염기이며 nucleophile로 역할을 하기도 하는데, 중합과정에서는 TBD와 락타이드가 먼저 반응하여 고리가 열리며 *N*-acylated TBD가 형성된 다음, 리그닌-OH의 수산화기가 acyl을 공격하여 리그닌-O-acyl 형태가 만들어지는 구조이다(그림 11b). TBD를 이용한 개환중합은 이미 2006년 스텐포드 대학의 Waymouth 연구팀과 IBM의 Hedrick 연구팀에 의해 개발되어 미국 화학회지(*Journal of the American Chemical Society*)에 보고된 바 있다.¹⁸ 이렇게 합성된 리그닌-g-PLA는 기존의 PLA보다 약 16% 향상된 Young's modulus를 나타내며, 또한 100 - 315 nm의 UV를 거의 완벽하게 흡수함으로써 기계적 물성이 향상된 UV 흡수재를 개발할 수 있었다.

리그닌과 콩기름을 함께 이용하여 RAFT 중합법으로 그래프트 고분자 복합체를 만든 연구가 Tang 그룹에 의해 소개되었다(그림 12).¹⁹ 이 연구에서도 역시 리그닌의 수산화기를 타겟하였는데, 리그닌의 수산화기와 카복실산을 가지고 있는 RAFT CTA(chain transfer agent)를 DCC를 통해 에스터화 반응을 수행(그림 1a 참조)하면 리그닌-RAFT CTA 복합체가 만들어지고, 여기에서 일종의 graft-from 방법으로 고분자를 성장시킬 수 있다. 이 때 단량체로는 콩기름을 화학적으로 개질하여 아크릴레이트 형태로 만든 분자를 사용하였다. RAFT 중합을 통해 만들어진 리그닌-콩기름 바이오 복합체는 콩기름 기반의 homopolymer와

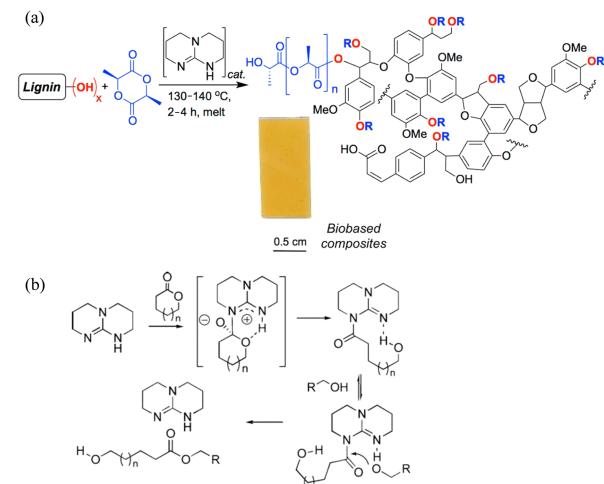


그림 11. (a) 리그닌에 락타이드를 중합시켜 제작한 리그닌-PLA 바이오 복합 소재,¹⁷ (b) TBD를 이용한 개환중합 과정,¹⁸ R-CH₂-OH가 리그닌에 해당된다.

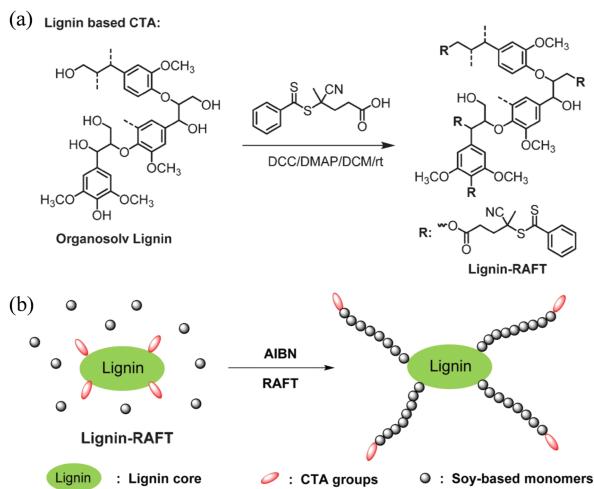


그림 12. (a) 리그닌-RAFT의 합성 과정, (b) 리그닌-RAFT 물질로 graft-from 형태의 고분자 중합 과정, 단량체로 콩기름으로부터 유래된 지방산이 사용되었다.¹⁹

비교했을 때, 파단신율이 증가($140 \rightarrow 230\%$)하는 특성을 보였으나 파단강도는 2.0 MPa 에서 1.6 MPa 로 오히려 다소 감소하는 경향을 보인다. 하지만 이 연구에서 흥미로운 점은, 콩기름 단량체를 RAFT 중합전에 에폭시화시켰다는 점이다. 따라서 리그닌-콩기름 바이오 복합체 생성 후, 콩기름에 있는 에폭시를 가교시켜 에폭시 레진까지 제작하였다. 이 레진의 파단강도는 약 17 MPa 로, 가교 전보다 약 10배 이상 상승하여 고강도 소재로 쓰일 수 있는 가능성을 제시하였다.

리그닌 바이오매스는 현재 매우 낮은 재활용률을 고려할 때 많은 연구가 필요한 분야이다. 리그닌의 화학적 개질을 통한 복합소재 제작은 물리적 개질에 비해 훨씬 더 높은 안정성을 보여주므로 다양한 화학반응을 적용하여 향상된 특성을 보이는 리그닌 소재의 제작 및 이를 통한 재활용률의 향상이 필수적이다. 또한 리그닌은 매우 진한 색을 지니고 있어, 다양한 색을 필요로 하는 분야에의 적용이 힘든 편이다. 리그닌의 성질을 개선시키면서 동시에 어두운 색을 없애는 연구 또한 진행된다면 리그닌 소재의 적용 분야가 한 층 더 넓어질 것으로 기대된다.

3. 결론

본 총설에서는 바이오매스 기반 단량체를 이용한 고분자의 중합 방법에 대해 알아보았다. 테르펜, 야채 오일, 리그닌에 대해 알아보았으며, 각 단량체의 화학구조, 이를 중합가능한 단량체로 바꾸는 화학 반응들, 그리고 중합된 고분자의 여러가지 특성에 대해 알아보았다. 이러한 단량체 외에도 탄수화물, 아미노산 등의 바이오매스도 존재하며, 이를 통해 고분자를 만드는 연구도 활발히 진행중이다.

바이오매스 단량체는 자연에서 얻을 수 있는 물질로,

기존의 석유화학 기반의 단량체 생산에 비해 매우 친환경적이며 지속가능하고 탄소저감 효과가 크다. 하지만 이 분야의 지속적인 발전을 위해서 해결해야 할 문제점들이 여전히 많다. 첫째로, 본문에도 언급하였듯이, 자연에서 얻은 단량체는 일반적으로 그 자체로는 중합이 불가능하기 때문에, 아크릴레이션 등을 통해 중합가능한 구조로 바꿔주는 화학반응이 필수적이다. 하지만 이러한 화학반응들은 엄밀히 친환경적이지는 않기 때문에, 좀 더 효율적이고 친환경적 반응들 - 예를 들면 click chemistry, 무용매 조건 - 이 요구되고 있다. 또한 앞서 언급된 대부분의 연구들은 실제로 자연에서 단량체를 얻은 것은 아니고, 정제된 단량체를 구매하여 실험을 수행한 경우가 많다. 정제 과정에서도 상당한 양의 케미컬과 에너지가 소모되기 때문에, 자연에서 얻은 바이오매스 단량체 자체를 정제없이 중합할 수 있는 기술이 개발된다면 고분자 생산의 원가 절감 및 친환경화에도 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다. 마지막으로, 정량화된 전 과정 평가(life-cycle assessment) 방법의 지속적인 개발이 필요하다. 즉, 바이오매스 기반 단량체를 이용하여 고분자를 중합하였을 때 발생하는 에너지 절감, 이산화탄소 저감, 환경 영향 등을 정량화하고 이를 석유화학기반 고분자와 정량적 비교가 가능하다면 향후 이러한 연구 분야의 지속적 발전과 투자가 가능할 것으로 생각된다.

참고문헌

- <https://www.iea.org/reports/korea-2020>.
- Z. Wang, M. S. Ganewatta, and C. Tang, *Prog. Polym. Sci.*, **101**, 101197 (2020).
- F. L. Hatton, *Polym. Chem.*, **11**, 220 (2020).
- J. M. Kopaczyk, J. Warguła, and T. Jelonek, *Environ. Exp. Bot.*, **180**, 104197 (2020).
- M. Winnacker and B. Rieger, *ChemSusChem*, **8**, 2455 (2015).
- H. Miyaji, K. Satoh, and M. Kamigaito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 1372 (2016).
- J. Shin, Y. Lee, W. B. Tolman, and M. A. Hillmyer, *Biomacromolecules*, **13**, 3833 (2012).
- Y. Zhu, C. Romain, and C. K. Williams, *Nature*, **540**, 354 (2016).
- <https://www.statista.com/statistics/263933/production-of-vegetable-oils-worldwide-since-2000/>.
- S. Wang, S. V. Kesava, E. D. Gomez, and M. L. Robertson, *Macromolecules*, **46**, 7202 (2013).
- L. Yuan, Z. Wang, N. M. Trenor, and C. Tang, *Macromolecules*, **48**, 1320 (2015).
- C. D. Mauro, S. Malburet, A. Genua, A. Graillot, and A. Mija, *Biomacromolecules*, **21**, 2701 (2020).
- M. Desroches, S. Caillol, V. Lapinte, R. Auvergne, and B. Boutevin, *Macromolecules*, **44**, 2489 (2011).
- C. Heitner, D. Dimmel, and J. Schmidt, *Lignin and Lignans*:

- Advances in Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- 15. J. Xu, C. Li, L. Dai, C. Xu, Y. Zhong F. Yu, and C. Si, *ChemSusChem*, **13**, 4284 (2020).
 - 16. Z. Sun, B. Fridrich, A. de Santi, S. Elangovan, and K. Barta, *Chem. Rev.*, **118**, 614 (2018).
 - 17. Y.-L. Chung, J. V. Olsson, R. J. Li, C. W. Frank, R. M. Waymouth, S. L. Billington, and E. S. Sattely, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **1**, 1231 (2013).
 - 18. R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, and J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4556 (2006).
 - 19. Y. Xu, L. Yuan, Z. Wang, P. A. Wilbon, C. Wang, F. Chu, and C. Tang, *Green Chem.*, **18**, 4974 (2016).