

재활용, 재사용이 가능한 상용 PCL 기반 비트리머 소재와 4D 프린팅 응용

4D 프린팅이란 3D 프린팅에서 한단계 발전된 개념으로, 프린팅 된 구조체가 외부 자극에 반응하여 형태, 강성, 색상 등을 변환하여 다른 구조체로 변하는 소재 및 공정 기술이다. 4D 프린팅은 나노디바이스, 소프트 로봇, 생체공학, 항공, 우주 등 다양한 분야로 확장 가능해 많은 관심을 받으며 연구가 되어오고 있다. 형상기억고분자는 4D 프린팅의 핵심소재로 열이나 빛, 자성 등의 외부자극에 반응하여 형태를 변형한다. 이 때 고분자 사슬의 가교는 영구적인 형태로의 변형을 유도하는 탄성 제공의 핵심이다. 한편 이 가교 구조로 인해 한번 출력 된 구조체는 재가공, 재사용이 어렵다는 단점이 있다. 본 연구에서는 상용 고분자 중 하나인 폴리카프로락톤 (PCL)의 개질을 통해 비트리머화를 구현, 동적가교결합을 기반으로 가교 고분자의 특성을 가지면서도 재활용과 재사용이

가능한 4D 프린팅용 소재를 개발하였다. 상용 PCL의 말단을 물성 유지를 위해 우레탄 결합으로 개질 하고, 여기에 다시 가교도를 높임과 동시에 교환반응의 site를 제공할 수 있는 폴리스티렌-알릴알콜공중합체(PSA)와 트랜스에스터리피케이션 촉매의 도입으로 비트리머화 하였다(그림 1a). 만들어진 소재는 가교 구조체의 특성으로부터 상용 PCL 보다 높은 열적, 수치 안정성을 보였고 내용제성을 보였다. 한편 가교가 있음에도 외부의 스트레스를 교환반응을 통한 토폴로지 재정렬로 완화할 수 있는 특성을 확인하였고, 이를 바탕으로 자가치유 및 재가공이 가능함을 보였다(그림 1b). 이 소재는 가교를 가지고 있어 형상기억 특성을 가질 수 있음을 보였고, 가소성을 갖는 가소화 온도(T_g) 이상에서는 재가공을 통해 영구형상을 변형할 수 있음을 확인하였다. 만들어진 소재는 소형 압출기를 통해 필라멘트화, 압출방식의 소형 3D 펜을 이용해 3차원의 구조체를 구현하고 형상기억 특성을 기반으로 한 4D 프린팅 응용이 가능함을 보였다(그림 1c). 만들어진 구조체는 기존의 4D 프린팅 소재와 달리 수리, 접합 등의 공정이 가능하고

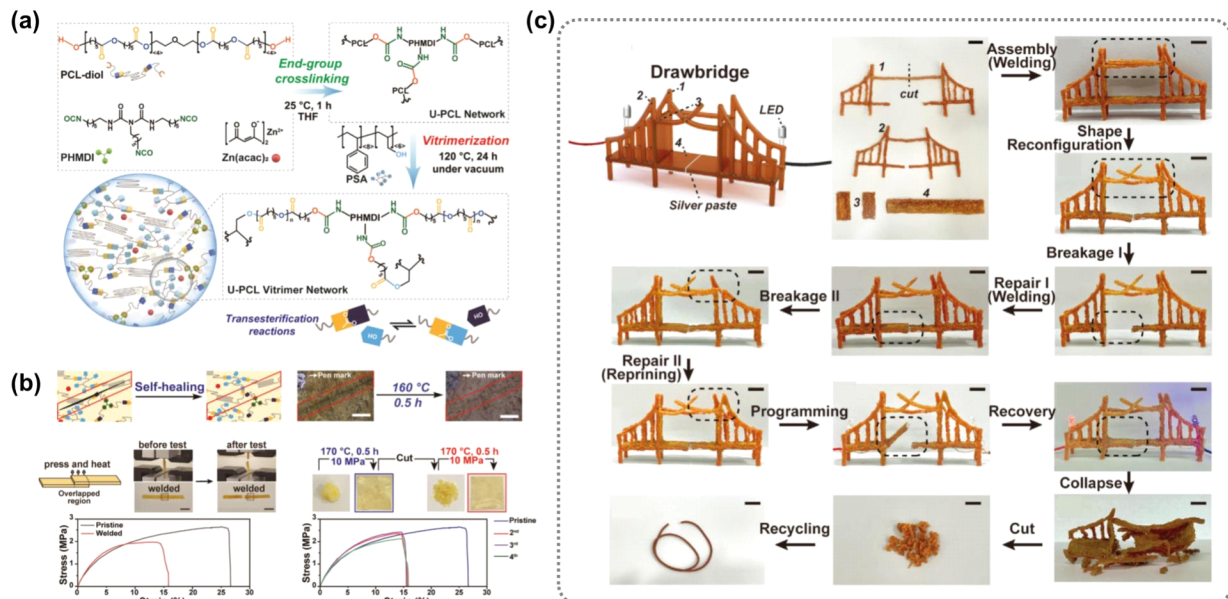


그림 1. (a) 상용 PCL 소재의 비트리머화, (b) 만들어진 소재의 자가치유 및 재가공 특성, (c) 수리, 접합 및 재사용이 가능한 4D 프린팅 소재 응용.

다시 필라멘트화 및 새로운 구조체로 프린팅이 가능함을 보여, 친환경 4D 프린팅 소재의 확장에 기여하였다.

본 연구는 “A 4D Printable Shape Memory Vitriimer with Repairability and Recyclability through Network Architecture Tailoring from Commercial Poly(ϵ -caprolactone)”의 제목으로 2021년 *Advanced Science*에 게재되었다.

◁J. Joe *et al*, *Adv. Sci.*, **8**, 2103682 (2021),
DOI: 10.1002/advs.202103682▷

필요한 때 필요한 부분을 비트리머화할 수 있는 광촉매 기반의 가교 고분자 소재

비트리머 소재는 열경화성 고분자와 같이 가교 구조로부터 오는 우수한 기계적 물성과 내용제성을 가짐과 동시에 열가소성 고분자와 같이 가공온도에서 흐름 특성을 가져 재가공을 가능하게 한다. 이러한 특성으로 인해 비트리머는 최근 많은 문제가 되고 있는 플라스틱 쓰레기 배출 문제에 대한 해결 방안 중 하나로 많은 관심을 받으며 연구가 되어오고 있다. 한편 비트리머 고분자의 교환반응을 활성화 해 가공성을 부여할 수 있는 온도인 비트리머 전이온도(T_v)는 비트리머의 사용온도(service temperature) 가공온도(processing temperature)를 구분하는 중요한 온도이다. 이 때 T_v 를 높게 제어하면 가교 고분자로의 물성을 나타내는 사용온도의 범위는 넓어지지만

열손상 없이 가공할 수 있는 가공온도의 범위가 줄어들어 가공성이 떨어지고, T_v 를 낮게 제어하면 가공온도 범위가 확장되지만 실제 사용온도의 범위가 줄어들게 된다. 본 연구에서는 염기촉매 기반의 트랜스에스테리피케이션이 아닌 루이스산 기반의 트랜스에스테리피케이션 반응에 착안, UV 조사 시 강산을 방출하여 가교된 열경화성 고분자를 필요할 때, 필요한 부분을 비트리머화할 수 있는 소재를 개발 하였다. 티올-마이클 부가반응을 통해 가교된 고분자를 만들고 이 때 트랜스에스테리피케이션이 일어날 수 있는 하이드록실기와 에스터 그룹이 포함되도록 가교 고분자를 설계 하였다. UV를 조사하면 강산인 트리플산을 생성하는 트라이페닐설폰트립레이트(TPS)는 가교된 고분자가 루이스산 기반의 트랜스에스테리피케이션이 일어나 토폴로지 재배열이 가능하게 하였다(그림 2a). 만들어진 소재는 UV를 조사하기 전에는 일반 가교 고분자와 같이 재가공과 치유가 되지 않는 특성을 보였으나 UV를 조사한 후에는 재가공과 치유가 가능한 비트리머의 특성을 보였다. 한편 만들어진 비트리머 소재는 재가공 후에도 기존의 물성을 유지함을 확인하였다(그림 2b). UV 조사 전후의 달라진 유변 특성이 레오미터를 통해 분석되었고, 레오미터 데이터의 time temperature superposition (TTS)을 이용한 마스터 커브를 활용해 기존과 다른 비트리머 전이온도 T_v 의 새로운 해석을 제안하였다. 이 소재의 개발과 접근 방식은 향후 에스터와 하이드록실 그룹을 갖는 다양한

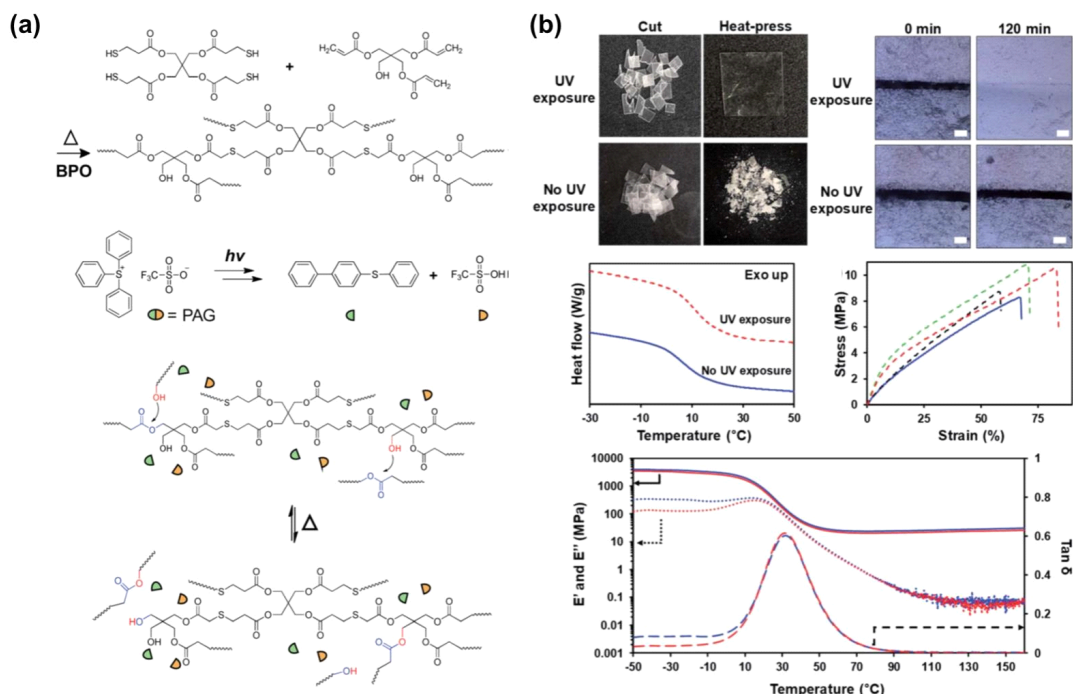


그림 2. (a) 포토에시드 제너레이터 기반 시공간 선택적 비트리머 소재 합성, (b) UV 조사 전후 비트리머화 특성 확인 및 재가공 후 물성 유지 특성.

가고 고분자의 비트리머화에 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구는 “Spatiotemporal vitrimerization of a thermosetting polymer using a photo-latent catalyst for transesterification”의 제목으로 2022년 *Journal of Materials Chemistry A*에 게재되었다.

◀J. Park et al., *J. Mater. Chem. A*, **10**, 6475 (2022),
DOI: 10.1002/advs.202103682

용매 사용없는 비트리머 업사이클링 광경화 레진과 DLP 3D 프린팅 소재

비트리머의 재가공성은 많은 장점을 제공하지만, 현재까지 대부분의 비트리머 재가공 방법은 비트리머의 형태를 핫프레싱이나 몰드 성형 등을 통한 단순한 구조체로의 재가공이 주로 연구되어 왔다. 한편 3D 프린팅된 비트리머 구조체들의 재사용의 경우 FFF(fused filament fabrication) 방식의 3D 프린팅은 구조체를 다시 필라멘트화하여 재가공한 사례가 있었으나 DIW(direct-ink writing)나 SLA(stereo lithography apparatus), DLP(digital light processing)와 같이 광경화를 사용하는 경우에는 에틸렌 글리콜과 같은 촉매를 추가로 사용한 후 증발시키는 복잡한 공정과 부산물을 발생시키는 방법들만 제안되어 왔다. 본 연구에서는 트랜스에스터리피케이션을 일으킬 수 있는 단량체와 가교제로 이루어진 비트리머를 먼저 만들고, 이를 마이크로파티클 파우더로 그라인딩 후 다시 유사한 구조로 이루어진 UV curable recycling(UVR)과

혼합하여 DLP 방식의 3D 프린팅으로 프린팅해 다시 재사용 및 upcycling할 수 있는 공정 기술을 소개하였다(그림 3a). 기존의 방법과 달리 에틸렌글리콜을 이용한 분해와 용매 증발의 공정이 필요하지 않고 UVR에 프린팅된 구조체를 다시 마이크로파티클 파우더화하여 섞어주는 방식으로 계속해서 새로운 구조체를 프린팅할 수 있게 설계하였고, 이렇게 프린팅된 구조체는 재사용 전과 같은 물성을 가짐을 보였다. 한편 UVR 레진은 출력된 비트리머 구조체의 계면에서 교환반응을 통해 접합을 가능하게 하고, 이를 통해 기존에 3D 프린팅으로 출력하기에 복잡한 구조들의 형상화가 가능함을 보였다(그림 3c). UVR 레진은 본 논문에서 사용된 트랜스에스터리피케이션 기반의 비트리머 뿐만 아니라 설계에 따라 보로에스터 교환반응, 트랜스카바모일레이션, 트랜스알칼레이션 등 다양한 동적교환 반응의 비트리머에 확장 가능하다는 장점이 있다.

본 연구는 “Solvent-Free Upcycling Vitrimers through Digital Light Processing-Based 3D Printing and Bond Exchange Reaction”의 제목으로 2022년 *Advanced Functional Materials*에 게재되었다.

◀H. Li et al., *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2111030 (2022),
DOI: 10.1002/adfm.202111030

자가치유, 재사용, 재가공이 가능한 바이오 기반 비트리머 탄소섬유 복합소재

탄소섬유 복합소재(CFRP)는 가볍고 강하고 우수한

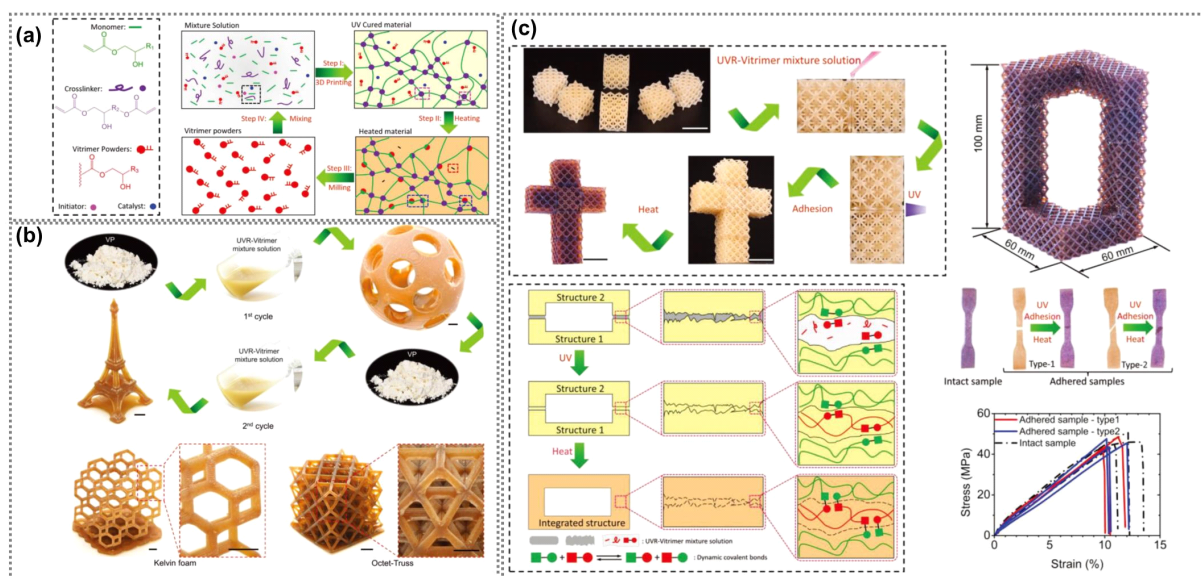


그림 3. (a) UV curable recycling(UVR) 레진의 모식도, (b) UVR 레진을 활용한 DLP 3D 프린팅과 재가공, (c) UVR 레진을 활용한 복잡한 구조체의 접합과 물성 유지 특성.

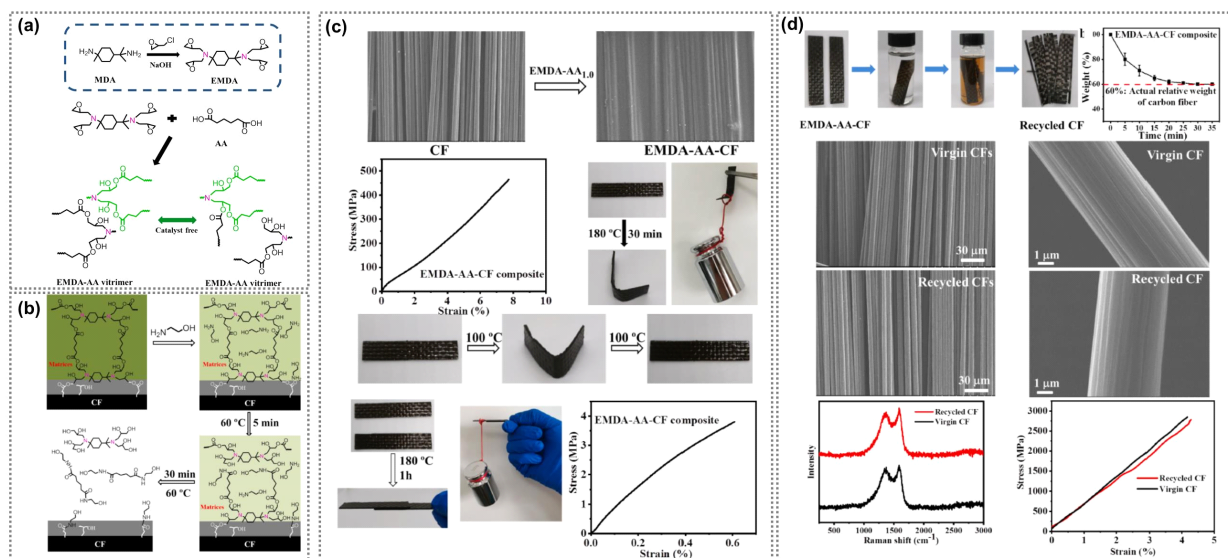


그림 4. (a) 바이오 유래 비트리머 EMDA-AA의 합성, (b) 비트리머 분해 모식도, (c) EMDA-AA-CF 복합소재 물성과 형상기억 및 접합 특성, (d) 비트리머 매트릭스 레진의 회수와 재사용 전후 CF 물성비교.

내열특성을 가지고 있어 모빌리티, 항공, 건축 등 다양한 분야에 중요하게 활용되고 있는 소재이다. 탄소섬유 복합소재는 보통 탄소섬유와 이 탄소섬유를 감싸고 있는 매트릭스 소재로 이루어져 있고, 매트릭스 소재로는 열경화성 고분자가 가장 많이 사용되고 있다. 이러한 열경화성 고분자의 사용은 열경화성 고분자가 용매에 녹거나 재가공이 어려워 상대적으로 값이 비싼 탄소섬유의 재활용이 불가하다는 문제가 있었다. 본 연구에서는 비트리머를 탄소섬유 복합소재의 매트릭스로 사용해 동적교환반응을 통한 재가공과 재성형이 가능하고 나아가 탄소섬유의 회수가 가능한 소재 및 공정기술에 대해 소개하였다. 한편 매트릭스에 사용된 비트리머는 모두 바이오 유래의 단량체들로 활용 되어 친환경 특성을 높였다. 테레빈유로부터 얻어지는 멘탄 다이아민(MDA)은 육각형의 간단한 화학구조로부터 기계적 물성을 확보하는데 사용되었고, 에폭시화를 시킨 MDA(EMDA)와 베지터블 오일로부터 얻어지는 아디프산(AA)과의 경화를 통해 비트리머로 만들어졌다(그림 4a). 이 때 EMDA에 포함된 3차 아민은 염기 촉매로 작용해, 금속 촉매 없이 트랜스에스터리피케이션 교환반응을 가능하게 하였다. 이 바이오 유래 비트리머를 사용한 탄소섬유 복합소재는 아민과의 아미데이션 반응을 통해 분해가 되고, 이를 통해 탄소섬유를 회수할 수 있었다

(그림 4b). 비트리머를 사용한 탄소섬유 복합소재(EMDA-AA-CF)는 강한 물성을 보이면서 가교의 특성으로부터 형상기억 특성을 보였고, 동적가교결합을 통한 계면 접합이 성공적으로 잘 이루어짐을 보였다(그림 4c). 한편 아민 처리를 통해 EMDA-AA-CF에서 탄소섬유만을 다시 회수 하였고, 이 때 매트릭스 소재가 잘 제거되었음이 라만 분광을 통해 검증, 그리고 탄소섬유의 물성이 재사용 전후가 동일함을 보여 완벽한 회수가 가능함을 확인하였다(그림 4d). 바이오 유래 기반 비트리머의 탄소섬유 복합소재화는 바이오 기반 소재를 사용할 뿐 아니라 탄소섬유의 재활용이 가능해 친환경 소재로서 그 가치가 매우 높다.

본 연구는 “Catalyst-free self-healing bio-based vitrimer for a recyclable, reprocessable, and self-adhered carbon fiber reinforced composite”의 제목으로 2022년 *Chemical Engineering Journal*에 게재되었다.

Y. Xu et al., *Chem. Eng. J.*, **429**, 132518 (2022), DOI: 10.1016/j.cej.2021.132518

<박성민, email: parks@kriect.re.kr>