재활용 가능한 동적 공유결합 고분자의 설계, 가공 및 응용 전략

Design, Processing, and Application Strategies of Recyclable Covalent Adaptable Networks

양미옥[1] · 윤여명[1] · 이시형[2] · 박성민[2] · 김채빈[1,3]
Miock Yang[1] · Yeomyung Yoon[1] · Sihyeong Lee[2] · Sungmin Park[2] · Chae Bin Kim[1,3]

[1]School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busandaehak-ro 63 beon-gil 2, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea
[2]Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Gajeong-ro 141, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea
[3]Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busandaehak-ro 63 beon-gil 2, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea
E-mail: parks@krict.re.kr, cbkim@pusan.ac.kr

1. 서론

전 세계적으로 플라스틱의 과도 사용과 낮은 재활용률로 인한 환경오염 문제가 심각해지고 있다. 특히, 높은 기계적 물성과 내화학성을 갖춘 열경화성 고분자는 가교 구조(crosslinked network)로 인해 경화 후 열적 가공(thermal processing)이 불가능하다. 이로 인해 대부분의 열경화성 폐고분자는 재활용되지 못한 채 소각되거나 매립되어, 탄소 배출 증가와 생태계 교란을 초래하고 있다.[1] 이러한 문제를 해결하기 위해서는 열경화성 폐고분자의 순환 사용이 가능한 재가공성 고분자 시스템의 개발이 필수적이다. 최근에는 그 대안으로 동적 공유결합 고분자(covalent adaptable network; CAN)가 큰 관심을 받고 있다. CAN은 기존 열경화성 고분자가 가지는 정적 공유 결합(static covalent bond)과 달리, 열, pH, 빛 등의 외부 자극에 반응하여 가역적인 결합 교환이 가능한 동적 공유 결합(dynamic covalent bond)을 갖는다. 이러한 결합 교환 반응은 다양한 자극으로 유도될 수 있고, 대부분 열에 의해 활성화되며 topology freezing transition temperature(T_v) 이상에서 네트워크 재배열되면서 가공이 가능해진다.[2] 이로써 열경화성 고분자와 유사한 기계적 물성과 내화학성을 유지하면서도 동적 결합 교환 반응(dynamic bond exchange reaction)을 통해 재가공, 자가치유, 재성형 및 재활용이 가능한 점이 CAN의 특징이다.[3,4]

일반적으로 CAN은 가교 결합의 교환 방식에 따라 해리형(dissociative)과 연관형(associative), 두 가지로 구분된다. 해리형 CAN은 네트워크 내 공유결합이 먼저 끊어져 반응성 작용기를 포함한 세그먼트가 방출되고,

Author

양미옥
2024 부산대학교 고분자공학과 (학사)
2024-현재 부산대학교 응용화학공학부 (석사과정)

윤여명
2022 부산대학교 고분자공학과 (학사)
2024 부산대학교 응용화학공학부 (석사)
2024-현재 부산대학교 응용화학공학부 (박사과정)

이시형
2023 충남대학교 유기재료공학과 (학사)
2024 충남대학교 고분자공학과 (석사)
2025 한국화학연구원 (석사후연구원)
2025-현재 한국화학연구원/연세대학교 화공생명공학과 (박사과정)

박성민
2011 연세대학교 화학공학과 (학사)
2017 연세대학교 화공생명공학과 (박사)
2017-2019 Rensselaer Polytechnic Institute (Post-Doc.)
2019-현재 한국화학연구원 선임연구원/책임연구원

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

이 세그먼트가 이동해 상보적 작용기와 반응함으로써 새로운 가교 결합이 형성된다. 대표적인 해리형 CAN 사례로는 Diels-Alder 반응,[5] boronate ester 형성,[6] thiol-Michael 반응,[7] aza-Michael 반응[8] 등이 있다. 반면, 연관형 CAN은 결합의 절단과 재형성이 동시에 일어나는 단일 단계 반응으로 네트워크가 재배열되며, 이 과정에서 가교 밀도가 일정하게 유지된다. 2011년 ESPCI Paris의 Ludwik Leibler 교수는 기존 열경화성 고분자의 한계를 극복하고자 연관형 CAN 개념을 적용한 새로운 형태의 가교 고분자인 비트리머(vitrimer)를 제시하였다.[2] 현재 이 분야에서 가장 널리 연구된 연관형 교환 반응은 transesterification[2,9]이며, 그 외에도 transcarbamoylation,[10] imine 교환 반응[11,12] 등이 보고되고 있다.

최근 다양한 화학적 메커니즘을 활용한 CAN 시스템이 보고되고 있다.[13,14] 그러나 이들 소재가 실제 산업 공정에 적용되기 위해서는 가공성과 기능성을 동시에 만족시켜야 한다. CAN의 경우, 경화 전 단량체는 대부분 액상으로 존재하여 용액 공정이 가능하지만, 경화 후에는 점도 증가와 느린 결합 교환 반응으로 인해 성형이나 인쇄 등 연속 공정 적용이 어렵다. 이러한 특성은 온도 변화에 따른 점도 감소 폭, 즉 fragility index가 낮기 때문이며, 이는 열을 가해도 점도가 급격히 감소하지 않아 고온에서도 유동이 제한되기 때문이다. 따라서 비록 CAN이 경화 후에도 재가공이 가능하더라도, 실제 산업 환경에서 재활용 가능한 소재로 적용되기에는 여전히 어려움이 존재한다. 또한, CAN이 재가공성과 자가치유성을 갖추고 있음에도 불구하고 실제 응용 사례는 주로 기계적 물성 회복에만 제한되어 있으며, 열전도성, 전기화학적 안정성, 계면 접착력 등 고기능 물성이 요구되는 응용 분야로의 확장은 매우 제한적이다.[15]

본 특집에서는 고분자 및 복합재의 리사이클링 전략 중 하나로 CAN을 다루며, 그중에서도 CAN의 응용성 확대를 위한 가공성과 구조 제어 전략, CAN의 동적 특성을 활용한 고방열 복합소재 및 고체 고분자 전해질 응용 사례, 그리고 상용 고분자에 CAN을 적용한 업사이클링 연구 등을 최신 연구 결과를 중심으로 살펴보고, 향후 기술 발전 방향과 전망을 논의하고자 한다.

2. 본론

2.1 CAN의 고기능화 가공 및 미세구조 제어 전략

2.1.1 화학구조 기반 유변 특성 제어를 통한 CAN의 압출 기반 4D 프린팅 공정

3D 프린팅은 기존 고분자 가공 공정에서 구현이 어려웠던 복잡한 구조의 형상을 정밀하게 제작할 수 있으며, 공정 자유도가 높아 다양한 응용 분야로의 확장이 가능한 플랫폼 기술로 주목받고 있다. 이러한 3D 프린팅 공정에 CAN을 적용할 경우, 기계적 및 열적 안정성을 갖는 구조체 구현이 가능하다. 또한 적층 과정에서 발생하는 계면 간 결합 교환 반응을 통해 층간 접착을 향상시켜 구조 전반의 물성 균일성을 확보할 수 있다. 더 나아가, CAN의 가교 구조를 네트워크 고정점(net point)으로 활용하면 형상기억 특성을 부여할 수 있으며, T_v 이상의 온도에서 기존 열경화성 고분자에서는 불가능하던 새로운 영구 형상으로의 변형도 가능하다. 그러나 CAN을 3D 프린팅 공정에 적용하기 위해서는, 압출 과정에서의 유동성과 형상 안정성을 동시에 만족시키는 유변 특성의 확보가 필수적이다. 한국화학연구원 김동균, 박성민 박사 연구팀은 CAN의 가교 밀도, 교환 반응 기능기, 조성 변화를 조절하여 유변학적 물성을 제어하고, 이를 기반으로 CAN의 압출형 4D 프린팅 가공 공정 전략을 제안하였다.[16,17] 연구팀은

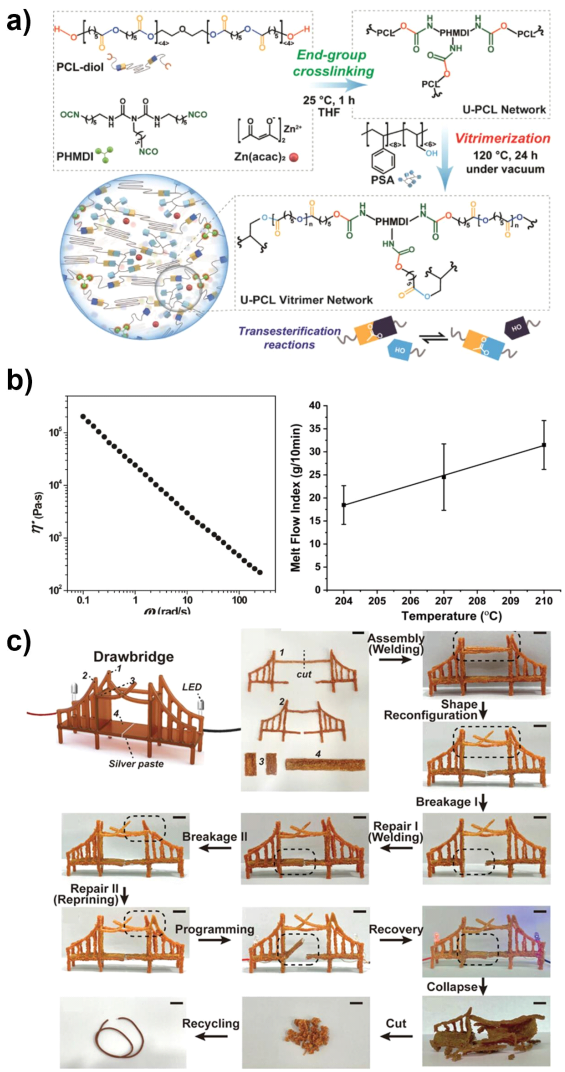

그림 1. (a) 상용 PCL 기반 비트리머의 합성 과정을 나타낸 모식도. (b) PCL 비트리머의 유변특성, (c) 4D 프린팅된 PCL 비트리머 구조체의 재형상화, 자가치유 및 재활용 시연.[16]

poly(ε-caprolactone)(PCL) 고분자에 poly(styrene-co-allyl alcohol)(PSA)과 $Zn(acac)_2$ 촉매를 도입하여, 가교 반응과 transesterification 교환 반응이 동시에 일어나는 구조를 설계하였다(그림 1a). 이러한 화학구조 제어를 통해 기계적 안정성과 3D 프린팅에 적합한 유변학적 특성을 동시에 확보한 PCL 기반 비트리머를 개발하였다.

합성된 PCL 비트리머는 전단 박화(shear thinning) 거동을 나타내어, 압출 시 낮은 점도로 원활한 유동이 가능하며, 압출 후에는 점도가 빠르게 회복되어 형상 안정성이 유지되었다(그림 1b). 또한 200 ℃ 이상에서 5.0 kg 하중 조건에서 20 이상의 용융지수(melt flow index, MFI)를 보여, 압출 기반 3D 프린팅 공정에 적합한 유변학적 특성을 확보하였다. 제조된 PCL 비트리머는 필라멘트 압출기를 이용하여 균일한 필라멘트 형태로 가공되었으며, 이를 fused deposition modeling(FDM) 방식의 3D 프린팅에 적용한 결과, 복잡한 형상의 구조체 제작이 가능함을 확인하였다. 인쇄된 구조체는 가교구조에 기인한 높은 기계적·열적 안정성을 보였으며 CAN의 동적 특성에 의해 형상 재구성, 손상 수리, 형상기억, T_v 이상에서의 영구 형상 변환, 그리고 재프린팅 가능한 필라멘트로의 재활용 등 다양한 기능성을 구현하였다(그림 1c). 이러한 결과는 CAN의 화학구조 및 유변 특성 제어를 통한 가공성 극대화가 가능함을 입증하며, CAN의 압출 기반 4D 프린팅 공정으로의 적용과 확장 가능성을 제시하였다.

2.1.2 광반응성 이황화 결합 기반 CAN의 광유도 가공 제어

기존에 보고된 대부분의 CAN은 열에 의해 활성화되는 교환 반응 메커니즘을 갖는다. 한편, CAN의 다양한 동적 결합 중 이황화 결합(disulfide bond)은 열뿐만 아니라 빛을 통해서도 교환 반응이 가능하다고 알려져 있다.[18] 부산대학교 김채빈 교수, 한양대학교 위정재 교수, 동의대학교 정소담 교수 공동 연구팀은 이러한 이황화 결합을 도입한 신규 동적 공유결합 고분자(DS-CAN)를 보고하였다(그림 2a).[19]

상온에서 수행한 응력 완화 실험 결과, 빛을 조사한 시편은 조사하지 않은 시편에 비해 현저히 빠른 응력 완화 거동을 보였으며(그림 2b), 그 속도는 빛 조사 없이 100-120 ℃로 가열했을 때와 유사한 수준이었다(그림 2c). 또한, 그림 2d,e와 같이 손상된 시편을 석영 슬라이드로 덮고 클립으로 가볍게 압착한 상태에서 상온에서 자외선을 조사하였을 때, 약 10분 후 균열 부위가 완전히 치유되는 것이 관찰되었다. 반면 빛을 조사하지 않은 경우, 균열 분위가 전혀 치유되지 않음을 확인하였다. 이러한 결과는 자외선 조사가 단순 보조 자극이 아닌 열적 자극과 동등한 수준으로 동적 교환 반응을 유도함을 명확히 보여준다.

빛에 의해 유도되는 가공성은 빛 조사 중 발생하는 동적 교환 반응과 충분한 세그먼트 운동성(segmental mobility)을 필요로 하며, 유리전이온도(T_g)가 상온 이하인 고분자에서 상온 가공이 가능하다. 따라서 상온에서의 유연한 소재 가공뿐만 아니라, 열과 빛의 이중 자극을 병행함으로써 높은 T_g를 갖는 고분자에서도 온화한 조건 하에서의 저온 가공이 가능할 것으로 기대된다. 또한, 빛으로 유도된 동적 교환 반응은 변형 후에도 사슬의 잔류 응력을 효과적으로 완화시켜 형상 고정(shape fixation)을 가능하게 한다. 연구팀은 이를

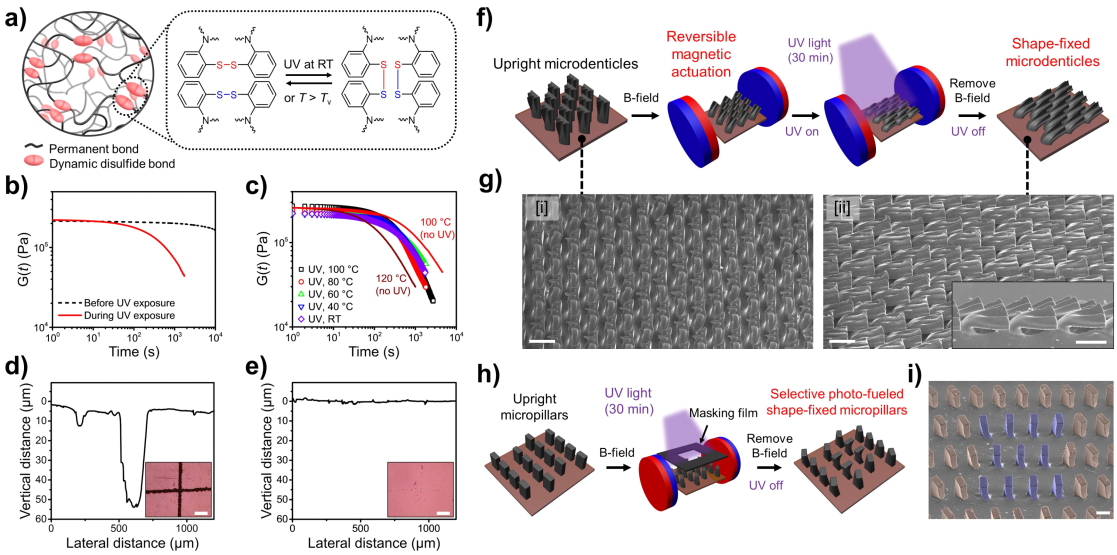

그림 2. (a) 자외선 및 열 감응형 이황화 결합 기반 DS-CAN의 모식도. (b) 상온에서 자외선 조사 유무에 따른 DS-CAN의 응력완화 결과. (c) 다양한 온도에서 자외선 조사 및 미조사에 따른 응력완화 결과. (d) 자외선 조사 전 손상된 DS-CAN 필름의 높이 프로파일 및 광학현미경 이미지. (e) 자외선 조사 후 치유된 DS-CAN 필름의 높이 프로파일 및 광학현미경 이미지. (f) DS-CAN/자성입자 복합소재의 굽힘 및 형상 고정 과정 모식도. (g) DS-CAN/자성입자 복합소재의 [i] 직립 상태와 [ii] 형상 고정 상태의 주사 전자 현미경 이미지. (h) DS-CAN/자성입자 복합소재의 비틀림 및 공간 선택적인 형상 고정 과정 모식도. (i) 공간 선택적으로 형상 고정된 DS-CAN/자성입자 복합소재의 주사 전자 현미경 이미지.[19]

활용하여 외부 접촉 없이도 자유자재로 변형 및 형상 고정이 가능한 마이크로 구조를 구현하였다.

자연계의 생물들은 각기 복잡하고 정교한 미세 구조를 지니며, 이를 인공적으로 재현하기 위한 다양한 시도가 이루어져 왔다. 최근에는 외부 자극을 이용해 정밀한 형태를 제어할 수 있는 기술로서 자기 구동(magnetic actuation)이 주목받았다.[20] 그러나 자기장을 이용해 변형된 미세 구조는 자기장이 제거되면 즉시 원래 형태로 돌아가는 한계가 있으며, 이러한 변형된 형상을 고정하기 위해 기존에는 열·기계적 고정 혹은 미세 구조 하부에 미경화 레진을 주입해 경화시키는 추가 공정이 필요하였다. 연구팀은 자외선 감응형 DS-CAN과 자기 구동을 결합함으로써 상어 피부 구조를 모사한 정밀한 마이크로 구조를 구현하여 이러한 한계를 극복할 수 있었다(그림 2f,g). 해당 마이크로 구조는 DS-CAN과 자성 입자를 혼합한 복합소재로 제조되었으며, 초기에는 세워진 형태를 가진다. 이때 자기장을 인가하면 자기장의 방향을 따라 굽힘이 유도되고, 자기장을 제거하면 원래의 세워진 구조로 되돌아간다. 그러나 자기장 인가 중 자외선을 조사하면 DS-CAN의 동적 교환 반응이 활성화되어 변형된 형상이 영구적으로 고정될 수 있다. 이러한 자외선 감응형 DS-CAN 기반 형상 고정 전략은 소재 전체에 열을 가하는 기존 열·기계적 고정이나 미경화 레진 주입·경화 기법에 비해 훨씬 단순하면서도 필요한 부위에 선택적인 빛 조사를 통해 형상 고정의 시공간적 제어가 가능하다는 큰 장점을 지닌다(그림 2h,i).

2.2 CAN의 기능성 응용 및 시스템 구현

2.2.1 PBAE CAN을 이용한 방열 복합소재 개발

최근 전자기기의 성능이 높아지고 부품의 집적도가 점차 증가함에 따라, 열을 안정적으로 제어하는 일, 즉 열 관리 기술이 소재 설계의 결정적 과제로 떠오르고 있다.[21-27] 특히 고분자 기반의 방열 복합소재는 열전도도가 낮고 열적 안정성에도 한계가 있어 전자소자의 발열 문제를 효과적으로 잡아내기란 여전히 쉽지 않다. 그간 많이 사용되어 온 방식은 열전도성이 우수한 세라믹 방열 필러(alumina, boron nitride 등)를 열가소성 또는 열경화성 고분자 수지에 분산시켜 제조하는 방식이다. 그러나 필러가 지나치게 균일하게 분산될 경우, 필러간 접촉이나 연속적인 네트워크 형성이 제한되어 저함량에서는 충분한 열전도 경로를 확보하기 어렵고, 높은 열전도도를 얻기 위해서는 매우 많은 필러가 필요하다. 또한 대부분의 방열 복합소재는 비가역적 공유결합을 가지는 열경화성 수지를 사용하므로 재성형이나 재활용이 거의 불가능하다.

이러한 한계를 극복하기 위한 방안으로 부산대학교 김채빈 교수 연구팀은 CAN 구조를 적용한 PBAE 기반 복합소재를 새롭게 제안했다(그림 3a).[28] PBAE 네트워크 내에 존재하는 β-amino ester[29]와 β-hydroxyl[14]의 반응성을 이용해 transesterification과 dynamic aza-Michael 반응이 자발적으로

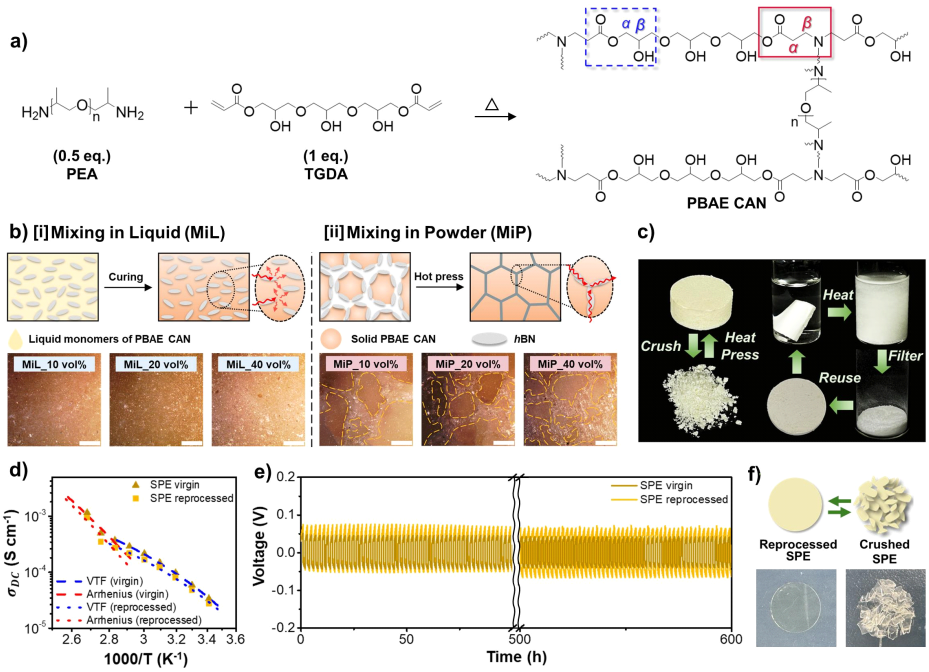

그림 3. (a) TGDA와 PEA의 aza-Michael 반응을 통한 PBAE CAN 합성 모식도. (b) PBAE CAN과 hBN의 복합소재의 제조 공정: [i] MiL 공정과 [ii] MiP 공정. (c) PBAE CAN의 물질 및 화학적 재활용 과정 모식도.[28] (d) 기존 SPE와 재가공된 SPE의 온도에 따른 이온 전도도 및 운동성. (e) 기존 SPE와 재가공된 SPE의 리튬 도금, 박리 과정 중 장기 전기화학적 안정성 구동 평가. (f) CAN 특성을 활용한 SPE의 열압공정 재가공 모식도 및 사진.[30]

동시에 일어나는 메커니즘을 구현해냈다. 이러한 내부 촉매 효과로 인해 강산이나 강염기 등의 외부 촉매 없이도 낮은 온도에서 가역적 결합 교환이 가능한 특성을 부여한다. 그 결과, 가교 고분자 특유의 높은 기계적 강도와 내화학성을 유지하면서도, 동시에 열가소성 소재와 유사한 유동성을 발휘할 수 있다. 이러한 특성은 복합소재 제조 시 필러 간 연속적인 네트워크 형성을 촉진하는 핵심 요인으로 작용한다.

본 연구에서는 PBAE CAN의 동적 결합 특성을 활용하여 방열 복합소재 내 필러의 segregated 구조를 구현하였으며, 이를 비교·분석하기 위해 두 가지 공정 방법으로 소재를 제작하였다(그림 3b). 그림 3b[i]은 액상 단량체에 hexagonal boron nitride(*h*BN)을 분산시키는 Mixing in Liquid(MiL) 공정이다. 이는 필러를 무작위로 분산시키는 방식이어서 필러 입자들 간의 접촉이 불완전하고 이로 인해 연속적인 열전달 경로가 잘 형성되지 않아 열전도도가 낮게 나타난다. 반면, 그림 3b[ii]에서 보이듯이, 고체 상태의 PBAE CAN과 *h*BN을 단순 가루 혼합하여 Mixing in Powder(MiP) 공정을 적용하였다. 경화된 PBAE CAN의 가단성과 온도 상승에 따른 완만한 점도 저하를 활용함으로써, 별도의 용매나 첨가제 없이 단순한 열압 공정만으로 필러가 CAN 도메인 경계에 선택적으로 배열된 segregated 구조를 구현하였다. 그 결과, 동일한 필러 함량에서도 연속적인 *h*BN 네트워크가 효과적으로 형성되었고 이는 13.5 W/m·K의 높은 열전도도를 달성할 수 있었다. 이 수치는 동일한 필러 첨가량을 가진 MiL 복합소재에서 얻은 열전도도의 196%에 해당한다. 또한 개발된 복합소재는 PBAE CAN의 동적 공유 결합을 통해 손상 후에도 재성형이 가능하다(그림 3c). 또한 물을 이용한 친환경 화학적 재활용 과정을 거치면(그림 3c) 필러 및 분해된 수지를 완전히 회수할 수도 있어 지속가능한 방열 복합소재로 적합함을 확인했다.

2.2.2 PBAE CAN을 이용한 고체 고분자 전해질

최근 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte; SPE)이 차세대 리튬 전지의 핵심 구성요소로 각광받고 있다. 하지만 우수한 성능을 보이는 대부분의 고체 고분자 전해질은 열경화성 고분자에 기반하기 때문에 재가공이나 재활용이 불가능하고 제조 과정에서 상당한 에너지를 소모할 뿐 아니라 많은 폐기물을 발생시키는 한계가 있다. 이러한 문제를 근본적으로 해결하고자 부산대학교 김채빈 교수 연구팀은 SPE에 PBAE를 기반으로 한 CAN 구조를 도입했다.[30] 상기 언급된 바와 같이 PBAE CAN 시스템은 별도의 외부 촉매 없이도 재성형이 가능하며 기계적 안정성과 전기화학적 성능을 동시에 확보할 수 있다는 점에서 완전 재활용이 가능한 고체 고분자 전해질의 새로운 가능성을 제시했다. 95-105 ℃라는 비교적 낮은 온도에서도 동적 가교 결합 구조가 재배열되며, 외부 촉매를 사용하지 않기 때문에 잔류물로 인한 전기화학적 특성 저하를 우려할 필요가 없다.

또한 분자량이 다른 단량체(230, 2000, 4000 g mol^{-1})를 활용해 가교 밀도를 조절해 최적의 기계적 물성, 계면 접착력, 이온 전도도를 가지는 전해질을 개발했다. 낮은 T_g는 사슬 이동성을 향상시켜 높은 이온 전도도와 우수한 계면 접착력 발현에 기여하며, 상온 보다 높은 T_v는 상온에서의 리튬 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제하고 네트워크의 구조적 안정성을 확보한다. 특히 중간 크기의 분자량을 가진 단량체로 가교 구조를 이룬 PBAE_2000 시료는 낮은 T_g(-57 ℃)와 비교적 높은 T_v(103 ℃)가 조화를 이루어 상온에서는 우수한 점탄성 안정성과 기계적 안정성을 보인다. 이에 SPE로 적용하였다. 이러한 결과는 CAN의 가교 밀도와 네트워크 구조를 정교하게 제어함으로써, 고분자의 구조적 안정성과 가공성을 동시에 확보할 수 있음을 시사한다.

그림 3d에서 여러 온도에서의 이온전도도를 비교한 결과, PBAE CAN 기반 SPE는 상온에서 4.3 × 10^{-5} S·cm^{-1}의 이온전도도를 나타내었다. 낮은 T_g를 통한 향상된 사슬 운동성은 Li^+ 운반 경로를 활성화하여 높은 리튬 이온 전이수(t_{Li^+})를 유지하는 데 기여한다. 또한 높은 T_v는 실제 작동 온도에서 네트워크의 구조적 안정성을 제공하여 전극 계면에서 발생할 수 있는 미세 균열을 흡수하고, 충·방전 과정에서의 부피 변화에도 안정적인 계면을 유지하도록 돕는다. 실제 전지 적용을 통한 전기화학적 평가에서도 600시간 이상 안정적인 구동 특성을 확인하였다(그림 3e).

또한 PBAE CAN 기반 SPE는 그림 3f와 같이 열압 공정만으로도 기계적 강도와 전기화학적 특성을 손상 없이 복원할 수 있는 재가공성을 보였다(그림 3d,e). 이 같은 현상 PBAE CAN 네트워크 내에서 활발하게 일어나는 교환 반응이 응력 완화와 구조 재배열을 주도하기 때문에 나타난다. 그 덕분에 고온이나 용매 처리 없이도 연속적인 네트워크 구조가 다시 살아날 수 있다.

여기에 더해, 열처리와 tetrahydrofuran(THF) 용매를 활용한 선택적 팽윤 과정을 거치면 매트릭스가 구조적 안정성을 유지한 상태에서 LiTFSI 염을 고순도로 회수할 수 있다. 이런 결과는 CAN이 지닌 뛰어난 내화학성 덕분이다. THF가 네트워크 전체를 용해시키는 대신 일부만 팽윤시킴으로써 SPE 내의 리튬염을 효과적으로 분리 및 회수할 수 있다. 이처럼 CAN의 동적 결합 네트워크는 열에 의한 가역적 교환 반응을 반복할 수 있음을 보여주며 결과적으로 순환형 응용 소재 구현 사례라 할 수 있다.

2.3 CAN 도입을 통한 상용 고분자의 업사이클링

최근 과잉 생산된 상용 고분자 및 사용 후 고분자를 업사이클링하여 새로운 가치를 부여하려는 연구가 활발히 진행되고

있다. 특히 사용 후 고분자는 반복적인 재가공 과정에서 열적·기계적 손상이 누적되며, 열경화성 고분자의 경우 가교 구조로 인해 재가공이 불가능하여 대부분 폐기된다는 한계를 가진다. 이러한 문제를 해결하기 위한 접근으로, 기존 고분자에 CAN을 직접 도입하면 손상 복원과 구조 재배열이 가능해져 재가공성과 기능 향상을 동시에 실현할 수 있다. 이를 통해 내구성과 지속가능성을 갖춘 고부가가치 소재로의 업사이클링이 가능하다.

한국화학연구원 박성민, 김동균 박사 연구팀은 상용 고분자의 내열성 향상 및 새로운 기능성 부여를 목표로 폴리아마이드계 고분자의 비트리머화 연구를 수행하였다.[31] 본 연구에서는 상용 Nylon 6에 crosslinker를 도입하고, Scandium(III) triflate [$Sc(OTf)_3$] 촉매를 이용하여 트랜스-아미데이션 기반의 동적 네트워크를 형성하였다(그림 4a). 본 반응은 200 ℃ 이하의 고체상 중합(solid-state polymerization) 조건에서 진행되어 결정 구조를 유지하면서도 비정질 영역에서 선택적으로 가교가 형성되었고, 결과적으로 고온에서 네트워크 재배열이 가능한 비트리머 구조를 얻을 수 있었다.

합성된 폴리아마이드 비트리머(PAV)는 트랜스-아미데이션 메커니즘을 통해 동적 특성을 나타냈다(그림 4b). 특히 가교 구조를 가짐에도 불구하고 결합 교환 반응에 의해 응력 완화 거동을 보였으며, 응력 완화 속도가 Arrhenius 거동을 따름이 확인되어 비트리머의 특성을 명확히 입증하였다(그림 4c). 또한 PAV는 재가공성과 함께 기존 Nylon 6 대비 향상된 열안정성을 나타냈다. 높은 열안정성으로 인해 Nylon 6의 T_m 이상에서도 형상을 유지할 수 있었으며, 이를 활용하여 T_g와 T_m 두 전이 온도에서 구분되는 삼중 형상기억 거동(triple-shape memory behavior)을 구현하였다(그림 4d). 이를 통해 고온에서도 안정적으로 작동 가능한 새로운 고부가가치형 업사이클링 소재의 가능성을 제시하였다. 본 연구는 상용 Nylon 6을 비트리머화하여 업사이클링에 성공한 최초의 사례로, 고기능성 재활용 고분자 개발의 새로운 방향을 제시한다. 나아가 최근에는 CAN 기술이 단일 고분자의 비트리머화에 국한되지 않고, 혼합된 다종 고분자 폐기물의 상분리를 억제하여 재활용 공정의 상용화제로 활용될 수 있는 가능성도 제기되고 있어, 그 높은 응용 잠재력이 주목받고 있다.[32,33]

3. 결론

본 특집에서는 CAN의 응용성 확대를 위한 다양한 접근 전략과 그 가능성을 살펴보았다.

먼저, 유변 특성 제어를 통해 CAN의 압출 기반 4D 프린팅 공정을 구현함으로써, 가공성과 형상 안정성을 동시에 확보할 수 있음을 확인하였다. 이는 CAN의 첨단 산업 가공 기술로의 확장 가능성을 제시하였다. 또한, 빛 반응성 이황화 결합을 활용한 연구는 열과 빛의 이중 자극을 통해 소재의 가공 윈도우를 확장하고, 공간적으로 선택적인 형상 고정을 가능하게 하여 CAN 기반 정밀 패터닝 및 스마트 구조체 설계의 새로운 방향을 제시하였다.

한편, CAN의 동적 네트워크 특성을 활용하여 재가공성과 성능을 동시에 확보한 고방열 복합소재 및 고체 고분자 전해질이 제시되었다. 특히, PBAE 기반 CAN은 외부 촉매 없이도 교환 반응이 자발적으로 일어나, 열전도 복합소재

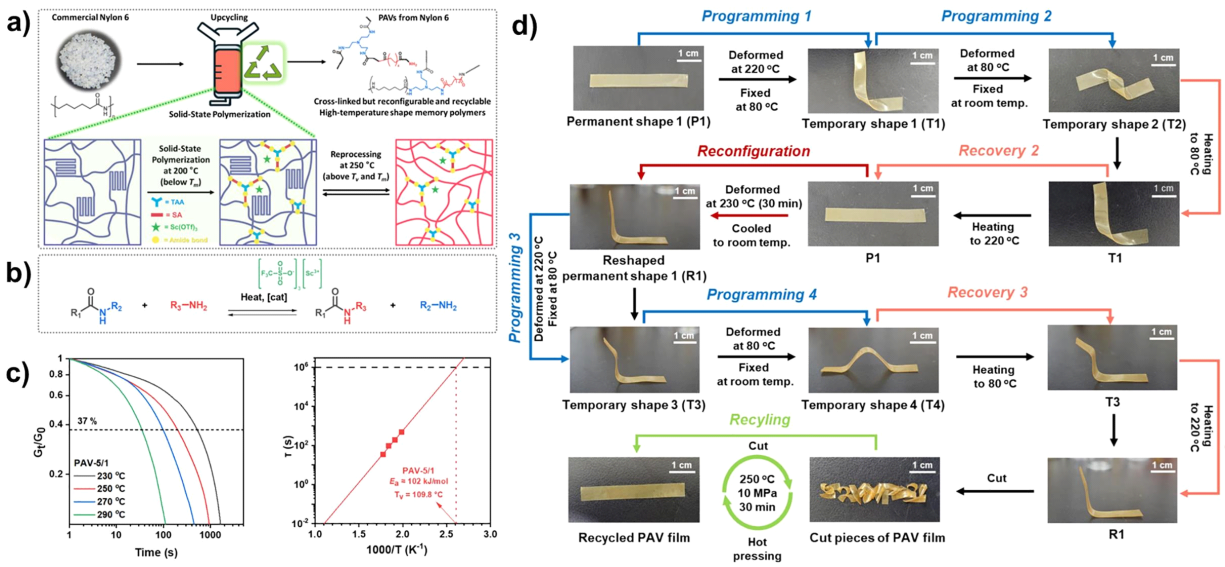

그림 4. (a) 고체상 중합을 통해 상용 Nylon 6를 비트리머화하여 polyamide 비트리머(PAV)로 업사이클링하는 과정. (b) Transamidation 반응 메커니즘의 모식도. (c) PAV의 응력 완화 거동과 아레니우스 플롯 기반 응력 완화 시간. (d) PAV의 삼중 형상 기억 거동 이미지를 통한 재구성 및 재활용 가능성 제시.[31]

및 재활용 가능한 전해질 시스템으로의 응용 가능성을 입증하였다. 이는 CAN이 단순한 "재활용 가능 소재"를 넘어, 실제 산업 환경에서 고성능 기능성 소재로 활용될 수 있음을 보여준다.

마지막으로, 상용 고분자의 CAN 도입을 통한 업사이클링 연구는 기존 폐고분자의 한계를 극복할 수 있는 실질적 전략으로 주목받는다. Nylon 6를 비트리머화하여 고온 안정성과 삼중 형상기억 기능을 부여한 사례는, 고분자 자원의 순환 활용과 고부가가치화의 가능성을 동시에 제시하였다.

CAN은 단순한 재가공성 부여를 넘어 가공성, 기능성, 내구성을 통합적으로 설계할 수 있는 새로운 패러다임의 고분자 플랫폼으로 자리매김하고 있다. 향후에는 다양한 반응 메커니즘의 융합, 복합 구조체와의 계면 설계, 그리고 공정 통합형 CAN 시스템 개발을 통해 지속가능한 고분자 산업 전반에서 그 활용 영역이 더욱 확대될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. W. Post, A. Susa, R. Blaauw, K. Molenveld, and R. J. I. Knoop, *Polym. Rev.*, **60**, 359 (2020).
2. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, and L. Leibler, *Science*, **334**, 965 (2011).
3. M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, and L. Leibler, *ACS Macro Lett.*, **1**, 789 (2012).
4. M. Guerre, C. Taplan, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Chem. Sci.*, **11**, 4855 (2020).
5. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, and F. Wudl, *Science*, **295**, 1698 (2002).
6. X. Zhang, S. Wang, Z. Jiang, Y. Li, and X. Jing, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 21852 (2020).
7. B. Zhang, Z. A. Digby, J. A. Flum, P. Chakma, J. M. Saul, J. L. Sparks, and D. Konkolewicz, *Macromolecules*, **49**, 6871 (2016).
8. R. Baruah, A. Kumar, R. R. Ujjwal, S. Kedia, A. Ranjan, and U. Ojha, *Macromolecules*, **49**, 7814 (2016).
9. S. Mu, Y. Zhang, J. Zhou, B. Wang, and Z. Wang, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 5296 (2020).
10. D. J. Fortman, J. P. Brutman, C. J. Cramer, M. A. Hillmyer, and W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 14019 (2015).
11. P. Taynton, H. Ni, C. Zhu, K. Yu, S. Loob, Y. Jin, H. J. Qi, and W. Zhang, *Adv. Mater.*, **28**, 2904 (2016).
12. S. Kim, M. A. Rahman, M. Arifuzzaman, D. B. Gilmer, B. Li, J. K. Wilt, E. Lara-Curzio, and T. Saito, *Sci. Adv.*, **8**, eabn6006 (2022).
13. M. Goh, H. Shin, and C. B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 12 (2020).
14. G. Lee, H. Y. Song, S. Choi, C. B. Kim, K. Hyun, and S.-k. Ahn, *Macromolecules*, **55**, 23, 10366 (2022).
15. F. V. Lijsebetten, T. Debsharma, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202210405 (2022).
16. J. Joe, J. Shin, Y.-S. Choi, J. H. Hwang, S. H. Kim, J. Han, B. Park, W. Lee, S. Park, Y. S. Kim, and D.-G. Kim, *Adv. Sci.*, **8**, 2103682 (2021).
17. S. Choi, B. Park, S. Jo, J. H. Seo, W. Lee, D. G. Kim, K. B. Lee, Y. S. Kim, and S. Park, *Adv. Eng. Mater.*, **24**, 2101497 (2022).
18. M. Chen, L. Zhou, Y. Wu, X. Zhao, and Y. Zhang, *ACS Macro Lett.*, **8**, 255 (2019).
19. Y. Yoon, H. Moon, W. Cho, D. Lee, S. Jeong, J. J. Wie, and C. B. Kim, *Adv. Mater.*, **37**, 2503161 (2025).
20. J. E. Park, H. Je, C. R. Kim25, S. Park, Y. Yu, W. Cho, S. Won, D. J. Kang, T. H. Han, R. Kwak, S. G. Lee, S. Kim, and J. J. Wie, *Adv. Mater.*, **36**, 2309518 (2024).
21. D.-G. Kang, N. Kim, M. Park, C. Nah, J. S. Kim, C.-R. Lee, Y. Kim, C. B. Kim, M. Goh, and K.-U. Jeong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 3155 (2018).
22. C. B. Kim, J. Lee, J. Cho, and M. Goh, *Carbon*, **139**, 386 (2018).
23. I. Jeong, C. B. Kim, D.-G. Kang, K.-U. Jeong, S. G. Jang, N.-H. You, S. Ahn, D.-S. Lee, and M. Goh, *Polym. Chem.*, **57**, 708 (2019).
24. S.-B. Min, M. Kim, K. Hyun, C.-W. Ahn, and C. B. Kim, *Polym. Test*, **117**, 107838 (2023).
25. S.-B. Min, Y. Jo, S. Y. Ryu, J. Lee, C.-W. Ahn, and C. B. Kim, *Adv. Mater. Interfaces*, **11**, 2300860 (2023).
26. C. Na, S. Shin, D. Lee, Y. Yoon, S.-k. Ahn, H. An, J. Lee, and C. B. Kim, *Compos. Sci. Technol.*, **272**, 111400 (2025).
27. H. An, W. Roh, C. Na, S. Shin, J. Lee, and C. B. Kim, *Small Methods*, e01666 (2025).
28. D. Jeon, Y. Yoon, D. Kim, G. Lee, S.-k. Ahn, D. Choi, and C. B. Kim, *Macromolecules*, **56**, 697 (2023).
29. C. Taplan, M. Guerre, and F. E. Du Prez, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 9140 (2021).
30. M. Yang, Y. Jeon, Y. Yoon, U. H. Choi, and C. B. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **13**, 33160 (2025).
31. G.-Y. Noh, J. Lee, M. Kim, W. J. Choi, W. Lee, C.-G. Chae, H. Kim, S. Park, D.-G. Kim, and Y. S. Kim, *Chem. Eng. J.*, **505**, 159549 (2025).
32. R. W. Clarke, T. Sandmeier, K. A. Franklin, D. Reich, X. Zhang, N. Vengallur, T. K. Patra, R. J. Tannenbaum, S. Adhikari, S. K. Kumar, T. Rovis, and E. Y-X. Chen, *Nat.*, **616**, 731 (2023).
33. K. Yokoyama and Z. Guan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **63**, e202317264 (2024).