



식물성 오일 기반 바이오 탄성체의 합성과 특성

이 혁·곽경환·김진국[†]

경상대학교 고분자공학과

접수일(2012년 1월 12일), 수정일(2012년 1월 20일), 게재확정일(2012년 1월 27일)

Synthesis and Characterization of Bio-Elastomer Based on Vegetable Oils

Hyeok Lee, Kyung Hwan Kwak, and Jin Kuk Kim[†]

Department of Polymer Science & Engineering, Gyeongsang National University,
Gyeongnam, Jinju 660-701, Korea

(Received January 12, 2012, Revised January 20, 2012, Accepted January 27, 2012)

요약 : 새로운 스타폴리머인 바이오폴리부타디엔은 리빙 음이온중합이라는 고분자의 정밀 합성법을 통하여 분자량, 분자량분포, 조성 및 세부구조를 제어하였다. 리빙 음이온중합에 의해 n-BuLi으로 개시된 polybutadienyllithium (PBDLi)의 연쇄말단이 ESO(Epoxidized Soybean Oil)의 기능성 그룹과 커플링 반응을 일으키며 스타폴리머를 합성한다. 분자량이 1,000/5,000/10,000(g/mol)인 PBDLi을 중합하여 THF존재하에서 반응 후 GPC에 의한 분자량 및 arms분석과 ¹H-NMR, FT-IR에 의한 고분자 구조 분석을 통하여 바이오폴리부타디엔의 합성을 확인하였다.

ABSTRACT : Novel bio-polybutadiene polymers with controlled molecular weight (MW), MW distribution, chemical composition and micro structure were synthesized by a living anionic polymerization of butadiene and the subsequent coupling reaction of the thus obtained living polybutadiene and a vegetable oil. Anionic polymerization of butadiene was carried out in THF solvent using n-BuLi initiator. The resulting living polybutadienyllithium polymer was then reacted with epoxidized soybean oil (ESO) to obtain a star-polymer of polybutadiene and vegetable oil. Three different bio-elastomers were prepared by coupling living polybutadienes of MWs 1000, 5000 and 1000g/mol with ESO. The molecular structure and MW of the polybutadienes and bioelastomers were characterized by ¹H-NMR, FTIR and GPC techniques.

Keywords : polybutadiene, bioelastomer, vegetable oil, living anionic polymerization

I. 서 론

21세기의 세계적인 동향은 글로벌화의 가속화와 함께 국제적인 공동 환경규제, 석유자원 고갈 및 수요의 증가에 따른 원유가 급등, 기후변화 협약 등은 기존 에너지 및 화학 산업의 경쟁력을 점차 약화시키고 있다. 특히, 이산화탄소 같은 온실가스의 발생을 억제함으로써 지구환경을 보전하고자 하는 범세계적인 노력의 일환인 교토의정서(Kyoto Protocol), 유럽의 리치(REACH), 최근의 발리 로드맵(Balley Roadmap) 등은 석유자원을 중심으로 하는 기존의 에너지/화학산업에 대한 근본적인 해결책을 요구하고 있다. 천연가스나 석탄은 가격 측면에서는 석유대체자원으로 생각할 수 있으나 석유와 마찬가지로 유한 자원이며 온실가스와 같은 환경 문제 논란에서 벗어나기 어렵다.

이에 반해 옥수수, 사탕수수, 목질계 식물자원, 팜, 해조류

등과 같이 자연계에서 지속적으로 생산되는 식물자원으로 바이오매스(자연계에 존재하는 생물이 가진 유기 물질을 총칭)는 재생 가능할 뿐만 아니라 환경 친화적이기 때문에 석유자원을 대체할 수 있는 중요한 자원으로 부각되고 있다. 이와 같은 바이오매스를 원료로 생물 공학적 기술(효소, 효모 등 생촉매 이용)과 화학기술을 접목하여 ‘바이오 기반 화학제품’ 또는 ‘바이오 연료’ 등의 물질을 생산하는 기술을 산업 바이오 화학기술(Industrial Biotechnology)이라는 새로운 산업의 영역으로 미국 및 유럽을 중심으로 활발하게 연구를 진행하고 있다. 산업바이오 화학기술은 기존의 화학산업이 화석원료인 석유자원에 의존하던 것과는 달리, 자연계에서 빛에너지가 식물의 광합성을 통해 반복적으로 생산되는 생물자원(Biomass)을 원료로 하는 새로운 형태의 바이오-화학 융합형 기술이라 할 수 있다.

현재 고분자를 비롯한 화학소재 산업은 가격과 환경보호라는 두 가지 점에서 바이오매스를 원료로 사용하여 제조되는 바이오-기반 플라스틱(바이오 플라스틱)의 개발 및 생산으로

[†] 대표저자 E-mail: rubber@gnu.ac.kr

흘러가고 있다. 개발초기에는 바이오플라스틱이 제조 기술의 미흡함 때문에 가격이 높고 물성이 좋지 않아 외면되어 왔으나, 최근에는 기술의 발달과 함께 제조가가 감소하고 품질 개선이 진척되어 시장에서의 요구가 급증하고 있다. 식물성 오일, 목질계 식물자원, 전분 등의 바이오매스와 같은 식물자원(재생가능 자원)을 이용하여 제조된 바이오기반 고분자가 전형적인 바이오 플라스틱이라 할 수 있으며, 이러한 소재를 바이오 플라스틱(그린플라스틱)이라고 부르기도 한다.

기존의 석유기반 화학소재는 사용 후 폐기 시 다량의 CO₂를 발생시켜 인체와 환경에 악영향을 미치는 문제점이 있었으며, 이러한 문제점을 지닌 석유기반 화학소재를 바이오 기반 화학소재로 전환하려는 움직임이 진행되고 있다. 이러한 상황 속에서 바이오 플라스틱은 산업적으로 매우 중요한 소재가 되어가고 있다. 바이오기반 고분자는 원재료로 대표적 바이오매스인 식물자원을 사용함으로써, 지구온난화의 주범인 이산화탄소의 발생량을 최소화할 수 있는 화학소재이다. 따라서 바이오기반 고분자는 2013년부터 발효되는 교토 의정서에 의한 탄소세 제도를 효과적으로 대응할 수 있어, 제품의 경쟁력을 가지게 되어 산업적으로 중요한 화학 소재가 될 수 있다. 바이오매스를 활용한 바이오기반 고분자들 중 대표적인 것으로, 천연고분자인 셀룰로오스와 전분은 이미 기술이 성숙된 단계에 도달하였으며, 현재 많은 양이 사용되고 있다.

한편, 식물자원 기반 합성 고분자의 경우는 기술이 성숙단계에 미치지 못했으며, 최근 대표적 생분해성 고분자로 평가되는 폴리락티드(PLA)만이 현재 상업화 되어 대량 생산의 단계에 진입한 상태이다. 따라서 현재 PLA를 이용하여 부품소재 산업에 필요한 여러 가지의 제품들을 생산하기 위한 연구개발이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있는 실정이다. PLA 외에 현재 상업화 단계에 진입 중에 있는 고분자로 여러 가지를 들 수 있으며 대부분의 생분해성 폴리에스터들이 여기에 속하며, 대표적인 것에는 PHB와 PHA, PTT 등을 들 수 있다. 식물자원 유래 단량체를 이용한 폴리우레탄의 생산도 매우 많은 연구를 거쳐 상용화 단계에 있다. 이외에도 나일론과 PBS, PBT 등에 대해 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다.¹⁻³

본 연구에서는 부타디엔 고무와 식물성 오일(Epoxidized Soybean Oil)을 결합시켜 바이오 탄성체를 제조하였다.

II. 실험

1. 재 료

음이온 중합에 사용된 시약으로는 1,3-butadiene(99%, Aldrich)와 개시제인 n-Butyllithium (2.0M solution in cyclohexane, Aldrich)은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다. 극성 첨가제로 사용된 Tetrahydrofuran(THF, 99%, SAMCHUN)와 cyclohexane(99%, SAMCHUN)은 CaH₂에서 충분히 교반 후

에 사용하였다. 식물성 오일인 Epoxidized Soybean Oil(PAPLEX G-62, HallStar)은 진공라인에서 감압 증류하여 사용하였다.

2. 제 조

질소 분위기의 고압반응기에서 Cyclohexane을 용매로 하여 Butadiene monomer를 개시제인 n-Butyllithium(2.0M)과 THF를 첨가하여 40 °C, 1시간 반응시켜 리빙 음이온중합을 통해 말단이 살아있는 저분자 폴리부타디엔을 형성한 뒤에 ESO(Epoxidized Soybean Oil)를 함량별로 조절하여 커플링하였다. ESO-coupled 폴리부타디엔을 합성한 후 methanol에 침전시켜 바이오 탄성체를 얻었다.

3. 특성 분석

폴리부타디엔의 비닐함량과 ESO와 폴리부타디엔의 결합을 ¹H-NMR 분석에 의해 얻을 수 있다. ¹H-NMR분석은 CDCl₃ 5% 용액상에서 300 MHz에 의하여 분석하였다. 고분자들의 분자량 및 분자량 분포는 size exclusion chromatography를 사용하여 40 °C에서 전개용매로서 THF를 이용하여 0.3%의 용액으로 만들어서 이동상 속도 1.0 ml/min으로 분석하였다. 또한 Functional group을 확인 하기 위해 FT-IR(Frequency range : 500~4000 cm⁻¹)로 특성 피크를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 식물성 오일 분석

본 실험을 준비하기 위하여 야자유(palm oil), 유채유와 대두유(soybean oil)을 선택하여 성분분석을 하였다. 그 결과, Table 1에 나타난 바와 같이, 식물성 오일에서는 팔미트산, 스테아릭산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 등의 지방산이 주요 성분으로 검출되었다. 이 중에서 에폭시 그룹을 함유하고 있는 에폭시화 대두유(Epoxidized Soybean Oil)을 선택하여 실험에 사용하였다.^{4,5}

FT-IR 로 분석한 결과 Figure 1과 같이 나타났으며, ¹H-NMR 로 분석한 Figure 2에 나타난 결과 Carboxyl group과 Epoxy group이 4:6의 비율로 구성되어 있음을 확인하였다.⁶

Table 1. Vegetable oil components

A kinds of fatty acid	palm oil (%)	rape seed oil (%)	soybean (%)
plamitic acid	39	4	12
stearic acid	5	2	4
oleic acid	45	56	24
linoleic acid	9	26	53
linolenic acid	-	10	7

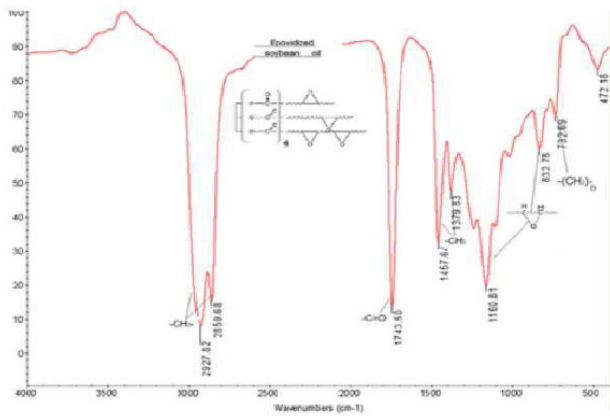


Figure 1. FT-IR spectra of ESO (Epoxidized Soybean Oil).

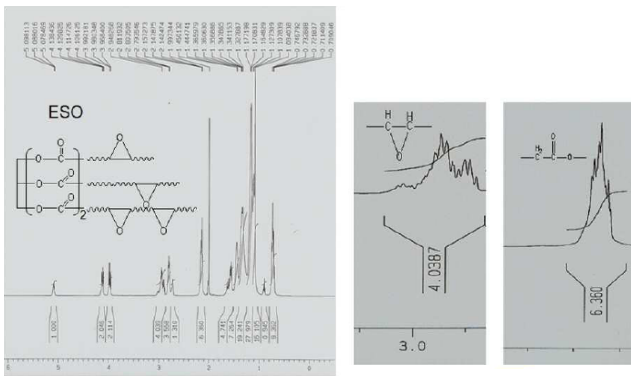


Figure 2. ¹H-NMR spectra of ESO (Epoxidized Soybean Oil).

2. 폴리부타디엔과 ESO를 결합한 바이오 탄성체 합성

본 실험에서는 리빙 음이온중합으로 폴리부타디엔과 ESO를 결합하여 바이오 탄성체를 제조하기 위하여, 하기 Table 2에 기재된 조성과 같이 n-부틸리튬의 함량과 ESO의 함량을 조절하여 합성하였다.⁷⁻¹⁴

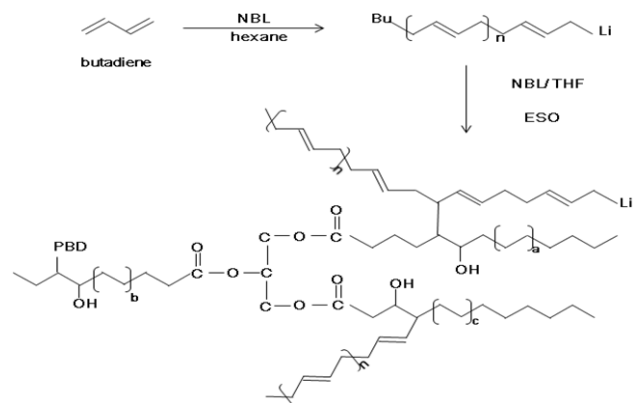
반응식 1은 폴리부타디엔과 ESO의 합성과정을 나타낸 화학반응식이다.

3. 분자구조 설계

위와 같이 실험한 물질의 가지사슬(arms)과 중량 평균 분자량을 분석하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 그 결과, 폴리부타디엔의 분자량 범위가 10,000 ~ 15,000일 때, 대부분의 물질은 1-arm을 갖는 바이오 폴리부타디엔으로 ESO의 함량을 5 ~ 20%로 증가 시키면서 안정화시켰다. 그러나 분자량의 범위가 5,000 ~ 10,000일 때, 물질은 1-arms, 2-arms, 3-arms를 모두 포함하는 폴리머로 2-arms star-branch 폴리머는 60%

Table 2. Synthesis formulation of bioelastomer

Number	Butadiene (g)	n-butyllithium(ml)	THF (ml)	ESO (g)	Molecular weight of Bioelastomer
1	60	2	0.6	0	15,000
2	60	2	0.6	3	
3	60	2	0.6	6	
4	60	2	0.6	9	
5	60	3	0.6	0	10,000
6	60	3	0.6	4.5	
7	60	3	0.6	9.0	
8	60	3	0.6	13.5	
9	75	5	0.75	0	7,500
10	75	5	0.75	3.6	
11	75	5	0.75	7.2	
12	75	5	0.75	15	
13	60	6	0.6	0	5,000
14	60	6	0.6	3	
15	60	6	0.6	6	
16	60	6	0.6	12	
17	60	10	0.6	0	3,000
18	60	10	0.6	5	
19	60	10	0.6	10	
20	60	10	0.6	20	
21	60	20	0.6	0	1,500
22	60	20	0.6	10	
23	60	20	0.6	20	
24	60	20	0.6	40	



반응식 1. Formation mechanism of bioelastomer.

를 나타내고, 분자량의 범위가 1,000 ~ 5,000일 때, 대부분의 물질은 3-arms star branch 폴리머이고, 다른 부분은 4-arms로 구성되어 있다. star-branch 폴리머에 의존하는데 폴리부타디

엔의 분자량이 낮을 때 가지사슬(arms)이 많아지고, 이에 따라 폴리부타디엔의 분자량이 낮을수록 바이오 탄성체의 합성이 용이하다는 것을 알 수 있었다.¹⁵⁻¹⁶

4. 바이오 탄성체 분석

폴리부타디엔의 분자량 10000, ESO의 첨가비율 10%일 때 제조된 바이오 탄성체의 GPC 분석 결과를 Figure 3에 나타내었고, 폴리부타디엔의 분자량 10000, ESO의 첨가비율 20%일 때 제조된 바이오 탄성체의 GPC 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그 결과, 폴리부타디엔과 ESO를 중합시켰을 때 일반 폴리부타디엔(오른쪽 피크)보다 분자량이 증가하였으며, 여러 가지 기가 결합되었음을 확인할 수 있었다.

본 실험에 따라 제조된 폴리부타디엔과 ESO를 합성시켜 제조한 바이오 탄성체와 순수한 폴리부타디엔의 IR 스펙트럼을 분석하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그 결과, Figure 5을 참조하면, 순수한 폴리부타디엔의 경우 에폭시그룹은 볼

Table 3. Molecular structure of bioelastomer

number	1-arm (%)	2-arms (%)	Arms (average)	Molecular weight (average)
1	-	-	-	15,000
2	-	-	-	-
3	76	10	1.1	18,500
4	-	-	-	-
5	-	-	-	10,000
6	-	-	-	-
7	62	16	1.2	11,360
8	-	-	-	-
9	-	-	-	7,500
10	-	-	-	-
11	49	13	2.1	9,500
12	-	-	-	-
13	-	-	-	5,000
14	-	-	-	-
15	52	14	2.2	7,000
16	-	-	-	3,000
17	-	-	-	-
18	-	-	-	-
19	52	14	3.2	9,500
20	-	-	-	-
21	-	-	-	1,500
22	-	-	-	-
23	67	13	3.1	7,000
24	-	-	-	-

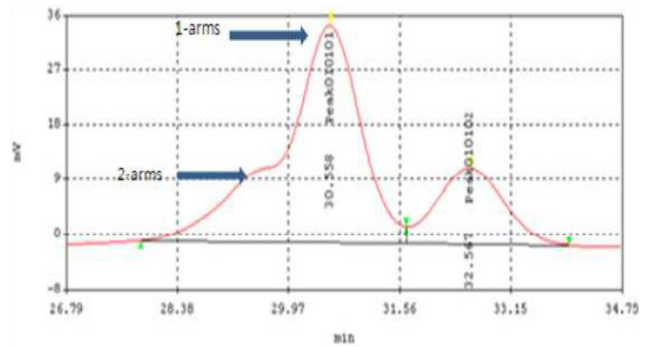


Figure 3. GPC curve of bioelastomer from polybutadiene (MW 10000) and 10% ESO.

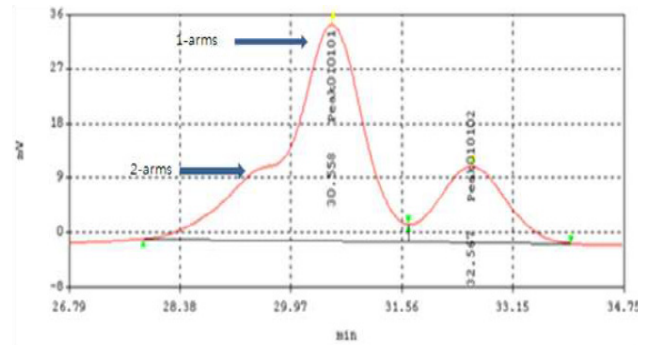


Figure 4. GPC curve of bioelastomer from polybutadiene (MW 10000) and 20% ESO.

수 없고, 1169 cm⁻¹ 에서 -C-OH 기가 나타났다. 반면, ESO는 832.78 cm⁻¹에서 에폭시그룹을 볼 수 있는데(Figure 1 참조), 폴리부타디엔과 ESO를 합성시켜 제조한 바이오 탄성체에서도 비슷한 위치에서 에폭시그룹이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

제조된 폴리부타디엔과 ESO를 합성시켜 제조한 바이오 탄성체와 ESO의 NMR 스펙트럼을 분석하였으며, 그 결과는 Figure 6에 나타내었다. 그 결과, Figure 6에 나타낸 바와 같이, Figure 2에 나타낸 ESO의 ¹H-NMR 결과와 비교를 해보았더니 본 실험에 따른 바이오 탄성체는 δ 2.9 ~ 3.2 ppm에서 보듯이 에폭시 그룹의 이동이 감소하였고, δ 4 ~ 6 ppm에서 폴리부타디엔의 알켄(alkene)을 확인할 수 있었다. 또한, ring-opening 반응으로 인해 (a)-OH기가 δ 0.93에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다.¹⁷

IV. 결 론

최근 들어 환경물질에 대한 관심이 높아짐에 따라 식물성 오일을 기반으로 하는 고분자 물질에 따른 연구가 활발하다. 이에 따른 식물성오일을 기반으로 한 부타디엔고무의 바이오 탄성체를 합성하였다. 실험결과 바이오 탄성체가 성공적으로

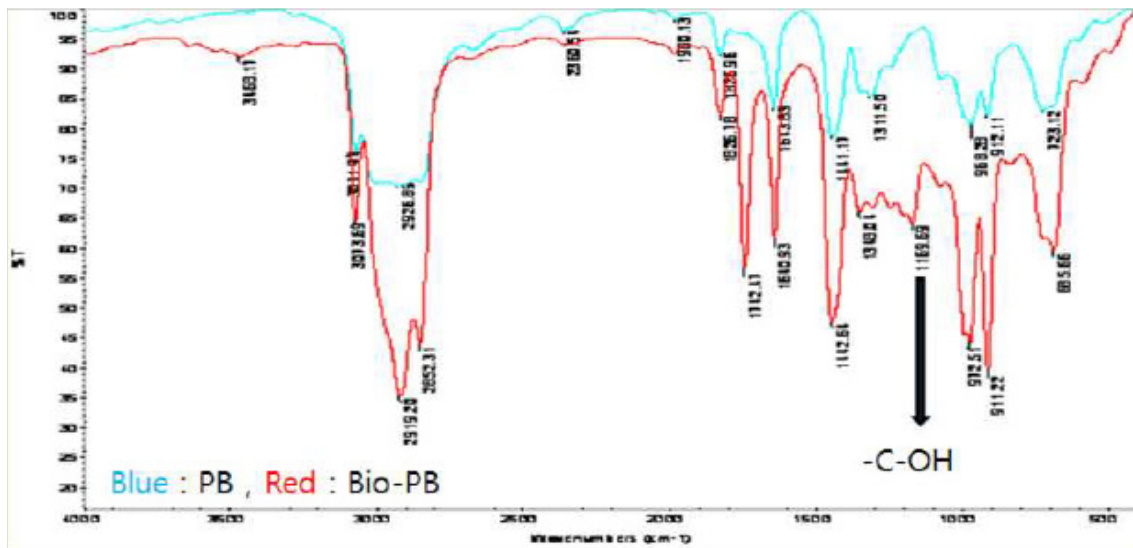


Figure 5. FT-IR spectra of butadiene and bioelastomer.

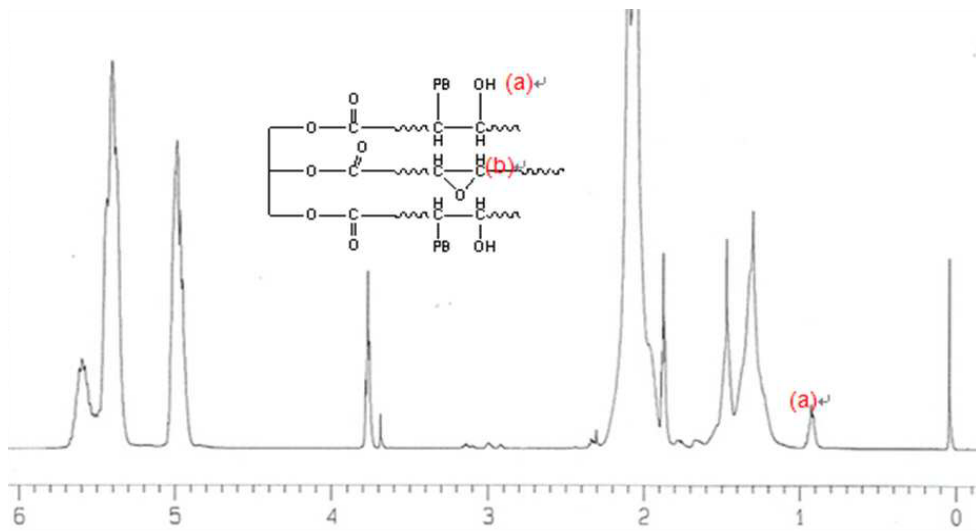


Figure 6. $^1\text{H-NMR}$ spectra of bioelastomer.

합성됨을 알 수 있었고, 향후 석유대체 고분자로서 활용 될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 환경부 “환경융합신기술개발사업”으로 지원에 의하여 연구 되었음. 또한 분석과 실험에 조언을 아끼지 않으신 박수환님에게 감사드립니다.

참고 문헌

1. H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto, and S. Kobayashi, *Biomacromolecules*, **4**, 211 (2003).
2. S.J. Park, F.L. Jin, and J.R. Lee, *Macromol.Chem. Phys.*, **205**, 2048 (2004).
3. J. Sriupayo, P. Supaphol, J. Blackwell, and R. Rujiravanit, *Carbohydr. Polym.*, **62**, 130 (2005).
4. Z.S. Liu, S.Z. Erhan, and P.D. Calvert, *Composites: Part A*, **38**, 87 (2007).
5. F. Ali, Y.W. Chang, S.C. Kang, and J.Y. Yoon, *Polymer Bulletin*, **62**, 91 (2009).
6. J. Zou, X. Chen, Y. Shu, and H. Zhou, *Polymer Bull.*, **66**, 318 (2011).
7. S.Y. Liu, C.Q. Zhang, F.J. Zeng, and Y.R. Wang, *China Synthetic Rubber Industry*, **29**, 227 (2006).

8. M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956).
9. H.L.Hsieh, R.P. Quirk, Marcel Dekker : New York, (1996) 71-92.
10. J.S. Wang and K. Matyjaszewski, *Chem.Soc.*, **117**, 5614 (1995).
11. M.Szwarc, *Nature*, **176**, 1168 (1956).
12. P. Malcolm, Stevens, Polymer Chem, Oxford University Press, Inc(1990).
13. K. Matyjaszewski, *Polymer Sci.*, **31**, 995 (1993).
14. O.W.Webster, *Science*, **251**, 887 (1991).
15. M. Morton, Anionic polymerization, New York (1983).
16. R.J. Flory, *Nature*, **62**, 1561 (1940).
17. D.J. Bmnel, In Ring-Opening Polymerization : Mechanisms, Catalysis, Structure, Utility, Henser, Munich (1993).