

반응성 단량체로서의 고순도 로진-말레산 부가물의 합성

최 형 기 · 김 점 식* · 안 성 태**

국립공업기술원

*한양대학교 공업화학과

**동부석유화학 기술연구소

(1993년 10월 28일 접수, 1993년 12월 30일 채택)

Synthesis of Highly Purified Rosin-Maleic Anhydride Adducts as Reactive Monomer

Hyeong-Ki Choi, Jum-Sik Kim,* and Sung-Tae Ahn**

Nat'l Indust. Tech. Inst., Kwacheon 427-010, Korea

*Dept. of Indust. Chem., College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

**Technical R & D Center of Dong Bu Chemical Co., Ulsan 680-110, Korea

(Received October 28, 1993, Accepted December 30, 1993)

요 약 : 로진과 말레산무수물로부터 rosin-maleic anhydride adduct(RMA)를 합성하였다. 중합반응의 단량체로서 이용하기 위한 고순도의 RMA의 합성에는 정제공정을 수반하는 용융합성법과 정제공정이 불필요한 용액합성법을 이용하였다. 용액합성법에서 합성한 RMA의 수율이 용융합성법보다 높았다. 용융합성법의 최고수율은 40%였으나 사염화탄소 및 아세트산을 반응용제로하는 용액합성법에서 얻은 생성물의 수율과 순도를 검토한 결과 비교적 고순도의 RMA를 얻을 수 있었고, 수율은 사염화탄소 용제법의 경우 48%(이론수율 87.6%), 아세트산 용제법의 경우 51%(이론수율 94%)였다.

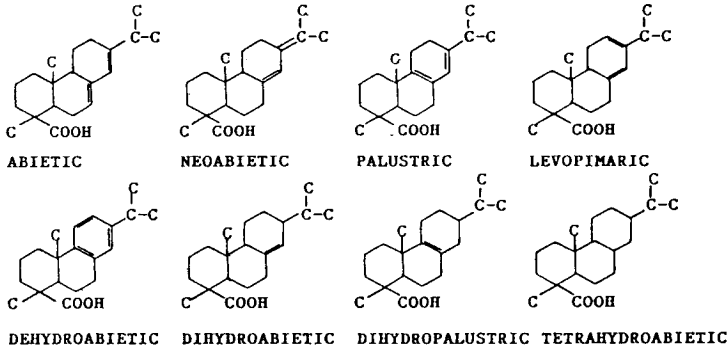
Abstract: Rosin-maleic anhydride adduct(RMA) was synthesized from rosin and maleic anhydride. Highly purified RMA for the application of polymerization monomer was synthesized by means of two methods; the melt reaction followed by further purification and the solution reaction. As a result of this study, the solution reaction was better than the melt reaction for obtaining higher yield of RMA. Maximum yield of RMA obtained by the melt reaction was only 40%. But the yield of RMA obtained by the reaction in carbon tetrachloride solution was 48%(theoretical yield 87.6%) and that obtained by the reaction in acetic acid solution was 51.5%(theoretical yield 94%) respectively.

1. 서 론

로진은 침엽수의 수지로부터 얻어지는 황갈색의 고체로서 대표적인 천연수지이다. 로진은 오래 전부터 해군용품(naval stores), 혹은 도료 및 제지에 다량 이용되어 왔으나, 최근에는 합성수지의 급속한 발

전으로 수요의 일부가 합성품으로 대체되고 있는 실정이다. 그러나, 다른 천연원료는 합성품에 밀려서 소량이 이용되고 있으나, 로진은 아직도 동물계인 shellac과 더불어 그 우수한 성능이 인정되어 공업적으로 가장 많이 이용되고 있는 천연자원 중 하나이다[1].

ABIETIC-TYPE



PIMARIC-TYPE

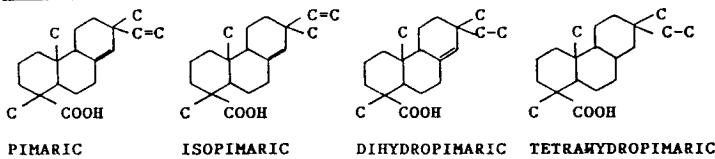


Fig. 1. Structure of rosin acids.

로진의 대표적 용도는 제지용 싸이즈제, 합성고무 유화제, 인쇄잉크, 도료 및 접착제 공업분야이고, 로진을 그대로 혹은 화학적으로 변성하여 이용하고 있다[2-6].

로진의 유도체 중에서 말레산무수물 부가물인 “말레화로진”은 그대로 강화로진 싸이즈제로 이용되거나, 글리콜, 글리세롤 및 펜타에리트리톨 등으로 에스테르화하여 전술한 용도에 이용하고 있다. 그러나 공업용으로 이용하고 있는 보통의 말레화로진은 정제공정없이, 혹은 증류법에 의해서 일부 미반응성분만을 제거하여 사용할 뿐, 순수한 말레화로진은 사용하지 않고 있다[7].

1965년 이후 R. V. Lawrence 등이 순수한 rosin-maleic anhydride adduct(이하 RMA)를 제조하여 비닐중합체와 비닐공중합체[8, 9], 폴리에스테르수지[10], 알키드수지[11], 폴리에스테르아미드수지[12] 등의 반응원료로 이용하는 연구를 진행해왔다. 그러나 천연물인 로진은 성분이 다양하여 순수한 RMA를 얻기 위해서는 복잡한 정제공정을 거쳐야 하기 때문에 수율이 낮아지는 문제가 남아 있어 그 이후에도 계속 순수한 RMA의 제조연구가 진행되어왔다[13, 14].

로진의 성분은 비교적 분자량이 큰 유기산과 중성 물질의 혼합체로서 산성분은 알킬 hydrophenanthrene 고리를 갖는 모노카르복시산이다. 산성분 중에서 가장 많이 함유되어 있는 산은 abietic acid로서 $C_{20}H_{30}O_2$ 의 분자식을 갖는 디테르펜이다. 로진의 산 성분은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 abietic 산계와 pimaric 산계로 구분할 수 있다[15-17]. 이들 산성분 중에서 diene계만이 Diels-Alder 반응을 할 수 있으나 levopimaric acid만이 그대로 말레산무수물과 반응하게 되고, diene계의 다른 이성체는 가열에 의하거나, 혹은 산 존재 하에서 가열하면 levopimaric acid로 이성체화되어 Diels-Alder 반응에 참여하게 되는 것으로 알려져 있다[13, 18].

본 연구에서는 고분자 합성의 반응성 단량체로서 이용할 수 있는 고순도의 RMA를 합성함을 목적으로 하고 있다. RMA의 제조법으로는 용융합성법과 용액합성법을 이용하였고, 용융합성법에서 합성한 불순한 RMA는 에테르/석유에테르, 아세트산 및 사업화탄소를 사용한 정제공정으로 정제하여 순수한 RMA를 제조하였고, 각 정제공정에서의 수율을 검토하였다. 또한 정제공정에서 이용하였던 아세트산 및 사업화탄소를 반응용제로 하여 정제공정없이 고순도,

고수율의 RMA를 제조하려 시도하였다. 합성된 RMA는 산값, 녹는점, TLC(thin layer chromatography) 분석으로 순도를 확인하고 각 제조공정에 따른 수율을 비교·검토하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

RMA 제조에는 중국 광동성산 gum rosin(WW grade)과 말레산무수물(Junsei Chemical Co.)을 그대로 사용하였다. 정제 및 반응용제로는 에테르(Tedia Co.), 석유에테르(Tedia Co.), 아세트산(Junsei Chemical Co.) 및 사염화탄소(Junsei Chemical Co.)를 용액합성법의 반응촉매로는 p-toluenesulfonic acid (PTSA, Shinyo Chemical Co.)를 각각 사용하였다.

2.2. RMA의 합성

RMA는 로진과 말레산무수물을 녹여서 반응시키는 용융합성법과 아세트산 혹은 사염화탄소에 용해하여 반응시키는 용액합성법으로 제조하여 수율을 비교하였다.

2.2.1. 용융합성법

환류냉각기 및 질소주입장치를 부착한 반응기에 로진 1몰을 넣고 온도를 올리면서 교반하여 완전히 녹인 후, 말레산무수물 0.9몰을 투입하고 180°C에서 90분간 질소분위기에서 합성하였다. 생성물을 분말상태로 하여 에테르/석유에테르, 아세트산 및 사염화탄소를 사용하여 정제, 건조한 후 수율을 검토하였다.

에테르·석유에테르 정제법은 먼저 미정제 RMA를 10배 양의 에테르에 용해시킨 후 이 용액을 석유에테르에 투입하여 석출시키는 방법을 이용하였다. 아세트산정제법은 미정제 RMA를 1.5배 양의 아세트산에 90°C에서 용해시킨 후 1일간 방치하여 재결정하는 방법을 이용하였다. 또한 사염화탄소정제법은 약 4배 양의 사염화탄소에 RMA를 투입하고 1시간 동안 환류한 후 여과하는 방법을 이용하였다.

2.2.2. 용액합성법

반응용제로는 용융합성법에서 RMA의 정제에 사용한 아세트산과 사염화탄소를 이용하였다.

용융합성법에서와 동일한 반응장치에 30.2g(abietic acid 기준 0.1몰)의 로진을 넣고 교반하면서 180

°C로 승온하여 로진의 산성분 중 abietic acid, neoabietic acid, palustric acid를 levopimaric acid형으로 이성체화시킨 후 70°C로 냉각하고, 사염화탄소 또는 아세트산의 반응용제를 각각 넣고 8.82g(0.9몰)의 말레산무수물을 추가하여 상이 균일해졌을 때 촉매인 p-toluenesulfonic acid를 첨가하고 반응용제의 환류온도에서 5시간 동안 반응을 진행하고, 반응을 종료하였다. 반응종료 후 상온으로 서서히 냉각시켜 1일 동안 방치하였다. 방치 후 석출된 생성물을 감압여과하고 공기건조 후 과량의 클류수로 여러 번 씻은 다음 여과, 건조하였다. 각각의 최종 생성물은 산값, 녹는점, TLC로 순도를 확인한 후 수율을 측정하였다.

2.3. 기기 및 분석

합성한 RMA의 구조확인에는 적외선분광분석기(IR, Perkin-Elmer 735B)와 핵자기공명분석기(NMR, Varian S-60T)를 사용하였다.

합성한 RMA의 순도를 확인하기 위해 산값, 녹는점 및 TLC를 이용하였다.

산값(AV)은 정제한 RMA를 0.1N KOH-에탄올 용액으로 적정하여 측정하였으며 녹는점은 실리콘오일 중탕에서 모세관법으로 측정하였다.

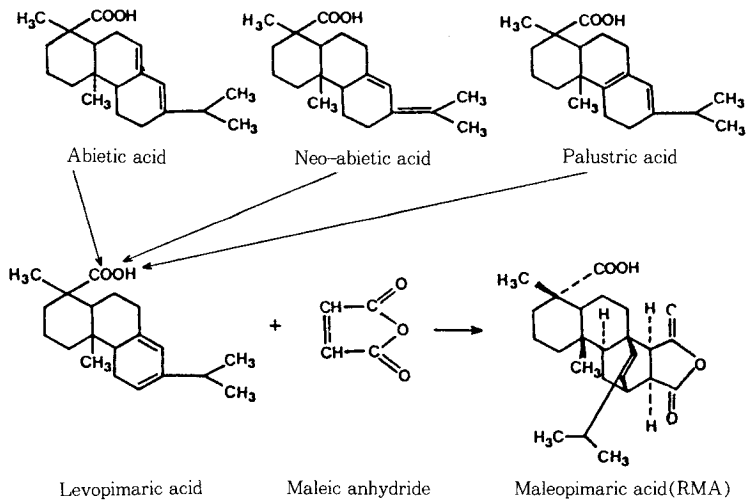
TLC는 1차 전개(클로로포름 : 메탄올 : 아세트산 = 50 : 50 : 5)와 2차 전개(n-헥산 : 이소프로필 에테르 : 아세트산 = 80 : 20 : 1)를 하는 2차원 전개(two dimensional development)를 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RMA의 합성

로진의 성분은 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 abietic형 수지산과 pimaric형 수지산으로 구분된다. 이중 abietic형 수지산에서 짝지은 이중결합을 갖고 있는 abietic acid, neoabietic acid, palustric acid 및 levopimaric acid만이 Diels-Alder 반응에 참여할 수 있는 산성분이다.

본 연구에서 사용한 gum rosin은 메틸에스테르로 전화시킨 후 GC-MS로 분석한 결과 Table 1에 나타난 바와 같이 전체 로진 산성분 중 Diels-Alder 반응에 참여할 수 있는 산성분의 조성은 54%임을 알 수 있었다. 시료에 말레산무수물을 반응시킨 후 1N-NaOH 수용액으로 적정한 디엔값으로도 기기분석결과와 거의 일치하였다.

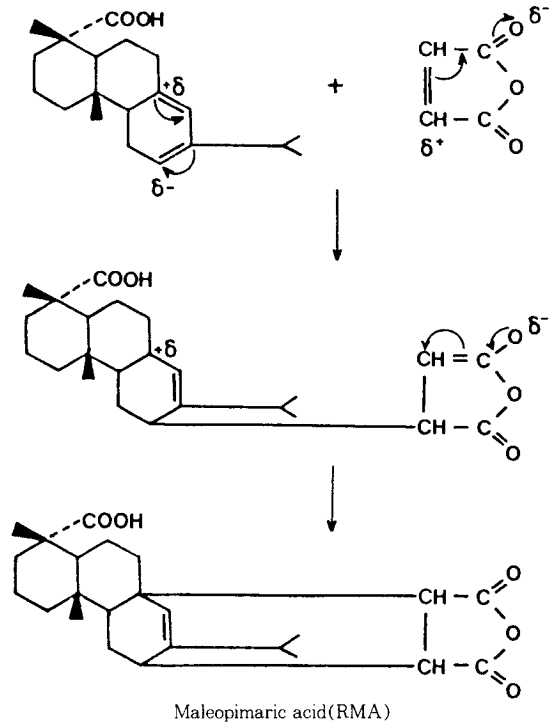


Scheme 1. Maleation of abietic-type gum rosin acid.

Table 1. Composition of Gum Rosin Used(as Methyl Esters)

Compounds	Content (%)
Methyl tetrahydroabietate	< 1
Methyl tetrahydropimarate	< 1
Methyl dihydroabietate	< 1
Methyl dihydropimarate	< 1
Methyl dihydropalustate	< 1
Methyl dihydroisopimarate	< 1
Methyl abietate	34
Methyl neoabietate	13
Methyl palustate	5
Methyl levopimarate	< 2
Methyl pimarate	5
Methyl isopimarate	18
Methyl dehydroabietate	<10
Total	about 90

로진과 말레산무수물을 반응시키면 로진의 성분 중에서 짝지은 이중결합을 갖고 있는 abietic acid, neo-abietic acid, palustric acid 및 levopimaric acid 가 Diels-Alder 반응에 의하여 말레산무수물과 반응하여 RMA가 합성된다. 이 반응에서는 Scheme 1에 나타난 바와 같이 abietic acid, neo-abietic acid 및 palustric acid는 고온에서 levopimaric acid로 이성체화하여 말레산무수물과의 반응에 참여하는 것으로 알려져 있다[13, 18]. Levopimaric acid의 말레화반



Scheme 2. Maleation mechanism of levopimaric acid.

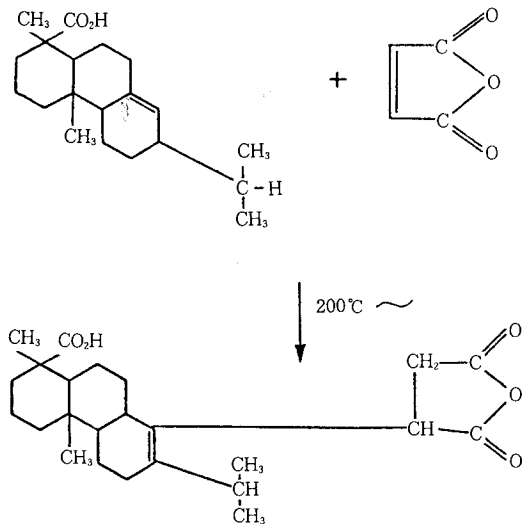
응메카니즘은 Scheme 2에 표시하였다.

3. 1. 1. 용융합성법

Levopimaric acid는 상온에서도 말레산무수물과

반응하는 것으로 알려져 있으나, 저온에서는 반응속도가 느리므로 보통은 120°C 이상의 반응온도가 필요한 것으로 알려져 있다. 그러나 200°C 이상의 고온에서는 Scheme 3과 같이 수소화수지산, 예를 들면 dihydroabietic acid 등의 일부가 말레산무수물과 반응하여 치환된 숙신산무수물부가형의 말레화반응에 참여하게 된다.

본 연구에서는 고수율의 RMA를 얻기 위하여 로진 : 말레산무수물의 몰비를 1 : 0.7~1 : 1.1까지 변화시키면서 반응온도 150°C~120°C의 범위에서 합성한 결과, 산값으로 확인한 최고 수율의 반응조건이 로진과 말레산무수물의 몰비는 1 : 0.9, 반응온도는 180°C임을 확인하고 이 조건에서 90분간 반응시켰



Scheme 3. Side reaction of other rosin acid with maleic anhydride at higher temperature over 200°C.

다. 180°C에서의 반응결과를 Fig. 2에 나타내었다.

생성물에는 거의 46% 정도의 미반응 수지산 등이 함유되어 있으므로 순수한 RMA를 얻기 위하여 용제에 의한 정제법을 이용하였다. 그 결과 Table 2에 나타난 바와 같이 에테르계 용제에 의한 정제법으로

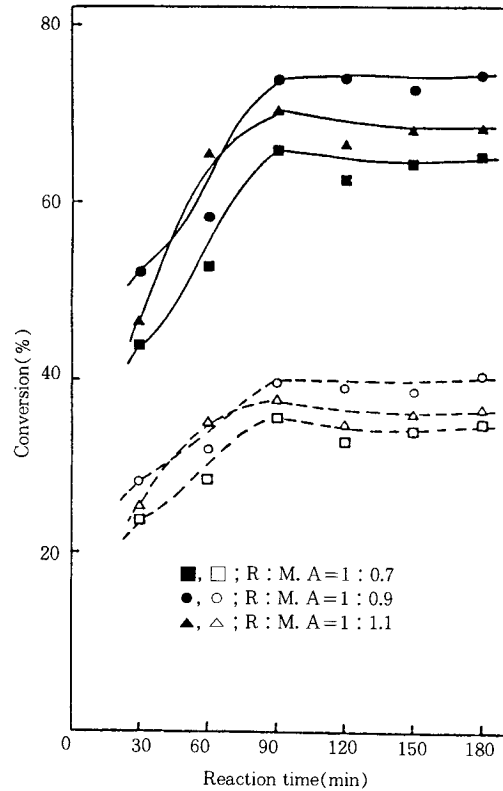


Fig. 2. Effect of reactant ratio on the conversion of rosin into RMA at 180°C(···; Found, —; Calculated conversion based on reactive rosin acids).

Table 2. Results of Three Purification Methods

Methods	Procedures	AV (KOHmg/g)	mp (°C)	Yield (%)
Ether/Petroleumether method	RMA Ether soln.(R : E=1 : 10)	273	200	(45)
	↓ Petroleum ether(E : P.E=1 : 2)			
Recrystallization	Solvent : Acetic acid(1 : 1.5wt/v)	283	220	30
Carbon tetrachloride method	RMA + CCl ₄ (1 : 4wt/v)	280	218	40
	↓ Reflux temp. 1hr			

는 미반응 로진성분이 완전히 제거되지 않음을 산값, 녹는점 및 TLC로 확인할 수 있었고, 사염화탄소와 아세트산에 의한 정제법으로는 비교적 고순도의 RMA를 얻을 수 있었으며 사염화탄소 정제법에 의한 수율은 약 40%(이론수율 약 74%)로서 비교적 높은 수율을 나타내었다.

3.1.2. 용액합성법

아세트산과 사염화탄소를 반응용제로 하고 로진과 말레산무수물의 몰비를 1 : 0.9로 하여 각 반응용제의 환류온도에서 반응시킨 경우, 이 반응계에 대한 PTSA 농도의 영향을 Fig. 3에 나타내었다.

아세트산용액 반응은 PTSA 농도 1mole%, 사염화탄소용액은 3mole%일 때 최고 수율을 얻을 수 있었다.

또한 용액합성법의 경우 반응용제의 사용량이 RMA의 수율에 미치는 영향이 매우 컸다. 아세트산을 반응용제로 사용하는 합성법은 재결정의 원리에

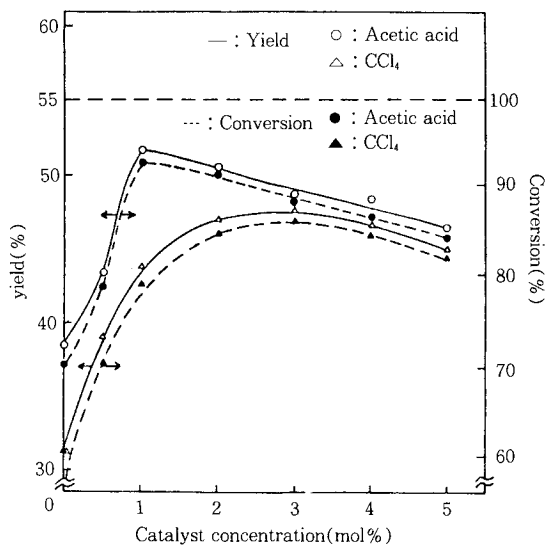


Fig. 3. Yield and theoretical conversion of RMA catalyzed by p-toluene sulfonic acid.

의해서 RMA를 얻는 방법이고, 사염화탄소를 반응용제로 사용하는 합성법은 미반응 로진은 용해하고 RMA만이 석출되는 용해도의 차를 이용하여 반응시키는 방법이기 때문이다. Fig. 4에 각 반응용제의 사용량에 따른 RMA의 수율을 나타내었다. 아세트산을 반응용제로 사용한 경우 아세트산의 사용량이 반응물의 약 3배일 때 51.5%의 수율(이론수율 94%)을 나타내었고, 사염화탄소를 반응용제로 사용한 경우 사염화탄소의 사용량이 반응물의 약 3.8배일 때 48%의 수율(이론수율 87.6%)을 나타내어 각 용제합성법에서 최고의 수율을 보였다. 그림에서 수율 55%에 표시한 점선은 로진 중 반응성 산 성분은 54%이므로 RMA의 생성량을 전체반응물의 양으로 나눈 실제수율로서 이론수율로는 100%를 의미한다. 이 결과를 요약하여 Table 3에 나타내었다.

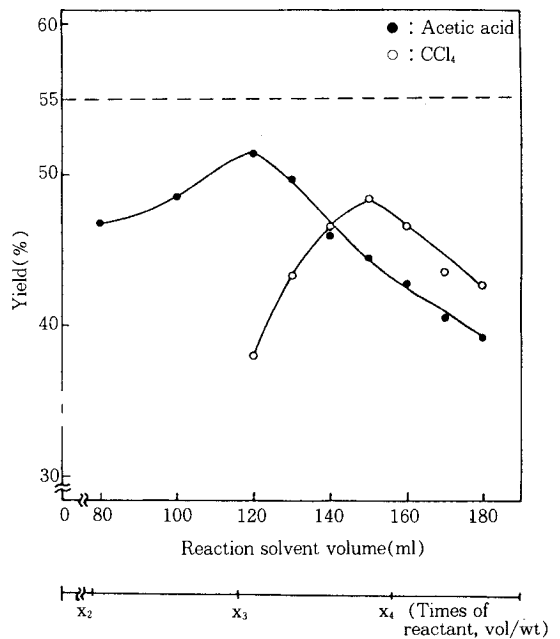


Fig. 4. Effect of reaction solvent volume on the yield of RMA.

Table 3. Results of Two Solution Methods

Methods	Reaction condition		Results		
	Catalyst	Reactant/Solvent (wt/vol)	AV	mp (°C)	yield (%)
CCl ₄ sol'n	PTSA 3mole%	1 : 3.8	286	206	48
Acetic acid sol'n	PTSA 1mole%	1 : 3	284	216	51.5

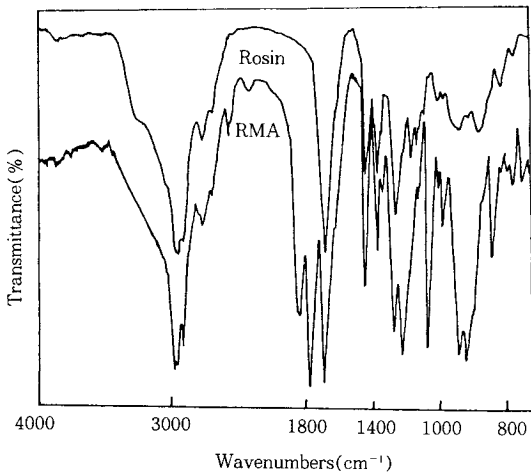


Fig. 5. IR spectra of rosin and RMA.

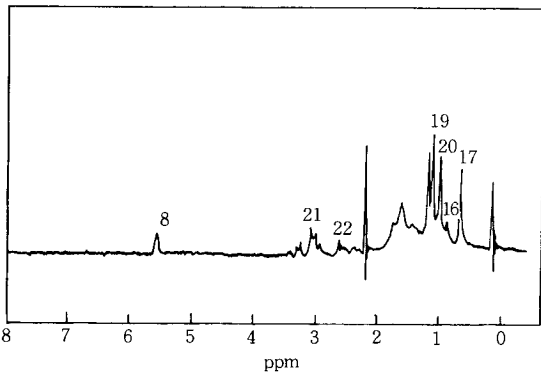


Fig. 6. NMR spectrum of RMA.

3.2. RMA의 분석

Table 4에서 원료인 로진은 0.1N KOH-에탄올용액으로 적정하여 측정된 산값(AV)은 163mg KOH/g, 용점이 62~65°C였으나 말레산무수물과 반응시켜서 아세트산으로 재결정한 후의 생성물은 산값 283 mg KOH/g, 용점 210~220°C로서 RMA의 합성을 확인할 수 있었다. 또한 로진에 함유되어 있는 불검화물도 거의 제거되었음을 확인하였다.

Fig. 5의 IR스펙트럼에서 원료인 로진에서는 1694 cm⁻¹와 3420cm⁻¹에서 카르복시기에 귀속되는 흡수피이크만이 나타났으나, 반응 후의 생성물에서는 이들 피이크 이외에 1777cm⁻¹와 1844cm⁻¹에서 산무수물의 특성피이크가 나타나는 것을 확인하였다.

Fig. 6에 나타낸 NMR 스펙트럼에서와 같이 RMA

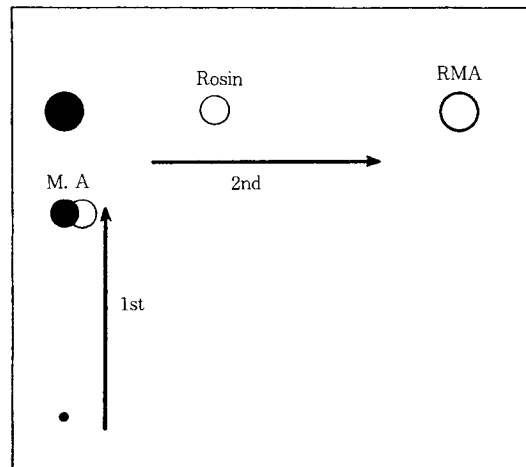


Fig. 7. Two dimensional development(TLC) of rosin, maleic anhydride and RMA.

Table 4. Properties of Rosin and RMA

Properties	Rosin	RMA
Color	Yellow	Brown
Molecular weight	302*	400
Melting point(°C)	62-65	210-220
Acid value(mg KOH/g)	163	283(281)**
Unsaponifiable matter(%)	4.1	trace
η_{inh}^{***} (dl/g)	0.01	0.03
Td****(°C)	253	307

* Based on abietic type rosin acids

** Theoretical acid value in parenthesis

*** Measured in NMP at 30°C

**** Decomposition Temperature

구조[17]의 12번 탄소에 인접해 있는 메틸기의 프로톤 3개가 0.63ppm에서 singlet으로, 이소프로필기 중에 인접된 2개의 메틸기의 프로톤이 1.01ppm과 1.18ppm에서 doublet으로 관측되었고 말레산무수물의 프로톤 2개가 3ppm에서 singlet으로 비닐기의 프로톤 1개가 5.6ppm에서 singlet으로 관측되었다.

최종 생성물은 또한 TLC 분석으로 확인하였다. Fig. 7에서 나타낸 TLC 확인에서 클로로포름 : 메탄올 : 아세트산 = 50 : 50 : 5의 1차 전개용제에서 말레산무수물이 분리되었고, n-헥산 : 이소프로필에테르 : 아세트산 = 80 : 20 : 1의 조성을 갖는 2차 전개용제

에서 로진과 RMA가 분리되었다.

4. 결 론

천연물인 로진과 말레산무수물을 반응시켜 중합체를 합성하기 위한 반응성 단량체로서의 고순도 RMA를 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용융합성법에서는 사염화탄소정제법을 이용한 경우 수율 약 40%로서 가장 높은 수율을 얻었다.
2. 용액합성법에서 최적반응용제량은 사염화탄소 반응의 경우 반응물의 3.8배(vol/wt), 아세트산반응은 3배였고, 최적 PTSA 농도는 사염화탄소반응 3mole %, 아세트산반응 1mole %였다.
3. 용액합성법에서는 정제공정없이 99% 이상의 고순도 RMA를 얻었으며 사염화탄소를 반응용제로 사용한 합성법보다 아세트산을 반응용제로 사용한 합성법에서 약간 높은 수율로 RMA를 제조할 수 있었고, 이때의 수율은 51.5%(이론수율 94%)였다.

참고 문헌

1. K. Matsuo, 日本接着協會誌, **24**, 105(1988).
2. 中里敏, 油脂, **2**, 104(1962).
3. W. D. Stonecipher and R. W. Turner, "Encyclo. Polym. Sci. Tech.", Ed. by H. F. Mark and N. G. Gaylord, **12**, 139, John Wiley & Sons (1970).
4. J. C. Weaver, "Encyclo. Chem. Tech.", 3rd Ed., Ed by H. F. Mark and D. F. Othmer, **20**, 197, John Wiley & Sons(1982).
5. M. S. Bhatnagar, *Paint Resin*, **53**, 45(1983)
6. *Ibid.*, **54**, 42(1984).
7. F. L. Mckennen, A. J. Johnson, E. T. Field, and R. V. Lawrence, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1949 (1958).
8. U. S. Pat. 3, 206, 440(1965).
9. F. C. Magne, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2079 (1968).
10. U. S. Pat. 3, 317, 445(1967).
11. France Pat. 1, 560, 418(1969).
12. (a) France Pat. 1, 561, 245(1969).
(b) U. S. Pat. 3, 554, 981(1971).
13. S. C. Saksena, H. Panda, Ahisaunddin, and Rakhshinda, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **64**, 299 (1981).
14. U. S. Pat. 3, 658, 891(1972).
15. C. A. Genge, *Anal. Chem.*, **31**, 1750(1959).
16. J. A. Hudy, *ibid.*, 1754(1959).
17. W. L. Meyer and R. W. Huffman, *Tetrahedron Letters*, **16**, 691(1962).
18. R. G. R. Bacon and L. Ruzicka, *Chem. Ind.*, 546 (1936) ; C. A., **30**, 6357(1936).