

바이오매스기반 고분자 재료의 개발

김현중 · 이병호 · 이현지

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학 전공,
 바이오복합재료 및 접착과학 연구실, 바이오매스 기반 바이오소재 연구팀
 (2010년 6월 28일 접수)

1. 개 요

플라스틱은 화학공업의 근간이 되는 산업이며, 우리의 일상생활에 빠뜨릴 수 없는 재료이다. 현재 대부분의 플라스틱은 석유로 만들어져 있지만, 탈석유, 지구 환경보호라는 관점에서 바람직하지 않다. 그래서 최근 지구 온난화를 억제하고 지구 환경을 생각하는 플라스틱 재료로서 “바이오 베이스 폴리머”가 주목 받아 왔다. 이는 천연물을 중심으로 재생 가능한 자원을 원료로 하고 있다. 바이오 베이스 폴리머는 자연계 물질 순환과의 같은 흐름하고 있기 때문에 이산화탄소의 증가와 결부되지 않는다(“카본 뉴트럴”). 이와 같이 바이오 베이스 폴리머는 순환형 사회 구축에 크게 기여하는 미래형 재료로 그 실용화가 시급한 실정이다.

대표적인 바이오 베이스 폴리머로 다당계 재료와 폴리유산(polyactic acid, PLA)을 들 수 있다. 전자는 주체에 당골격을 가져, 친수성을 띄므로 공업용으로는 제한이 있다. 여기서 기존 플라스틱에 가까운 성질을 지니는 폴리 유산(PLA)에 관한 연구가 활발히 행해졌다. 또한 폴리프로필렌 등의 석유 유래 플라스틱을 대체할 목표로 한 용도 개발이 적극적으로 검토되어 왔다. 그러나 폴리 유산은 석유 유래의 플라스틱의 2배 이상의 가격이며, 게다가 현시점에서는 물성·기능면에서 석유 유래의 플라스틱과 같거나 그 이하인 경우가 많다. 이 때문에 실용화 예의 대부분이 환경 대응을 목표로 하는 기업의 한정된 용도나 정부에 의한 조성사업(아이치 만 국박람회 등)에 머물고 있는 실정이다.

식물 유지방은 전 세계에서 연간 약 1억 톤이 생산되고 있어 범용 고분자 재료의 출발 물질로서 높은 잠재성을 가지고 있다. 값싼 콩기름 등의 트리글리세리드(triglyceride)의 불포화기 반응을 이용한 알키드 수지가 공업용 도료로 이용되고 있으며, 이는 안료 분산성이나 도장성이 뛰어나 마무리의 미관이나 좋은 내구성의 장점을 보인다. 최근에는 신문 잉크로 콩기름의 이용이 사회적으로 주목 받고 있다. 또 유지로부터 유도화한 폴리올(polyol)로 폴리우레탄도 개발하고 있다. 본고에서는 현재 필자가

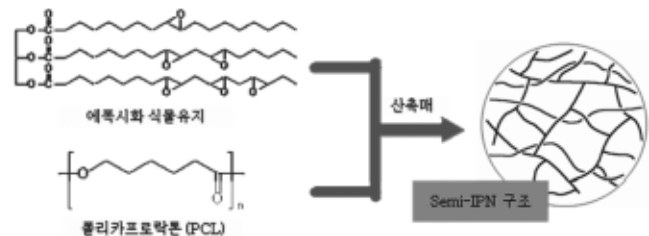


Figure 1. semi-IPN형 식물유지-PCL복합재료의 합성.

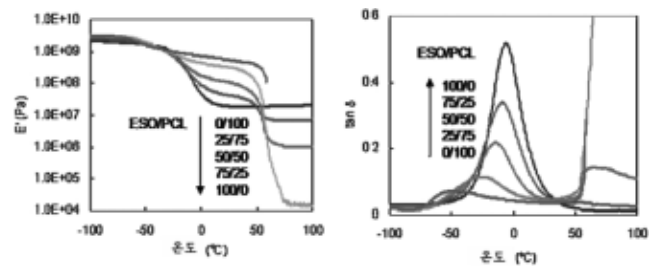


Figure 2. ESO-PCL 복합재료의 동적 점탄성 거동.

연구하고 있는 바이오 베이스 고분자 재료의 새로운 전개로 식물유지방 베이스 고분자의 실용 재료로서의 잠재성을 설명하고자 한다.

2. 식물유지방 생분해성 폴리머 복합재료

대표적인 생분해성 폴리에스테르인 폴리(카프로락톤)(PCL)는 용점 60°C의 결정성 폴리머로, 낮은 내열성이 문제시되고 있다. 에폭시화 콩기름(ESO)의 경화 폴리머 네트워크에서 나노 레벨로 PCL을 분산화시키는 방법이 개발된 바 있다. ESO에 PCL을 용해시켜, 촉매를 첨가해 가열하는 간단한 방법으로 semi-IPN형의 ESOPCL 복합재료를 합성했다(Figure 1). 이렇게 얻어진 semi-IPN (화합물)의 동적점탄성 측정(DMA)에서, PCL의 첨가량이 증가할수록 상온 영역의 저장 탄성률(E')이 증가하고 고온 영역에서는 감소했다(Figure 2). 이것은 PCL의 용점이 60°C이기 때문이라고 생각된다. 또, 저장 탄성률과 손실 탄성률의 비로 나타내지는 tan δ의 피크

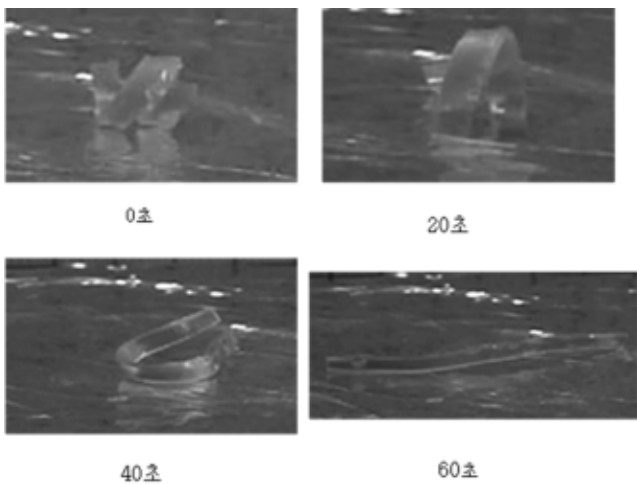


Figure 3. ESO-PCL 복합재료의 형상기억특성.

는 저온 측에서 이동(shift)했다. 이것은 PCL의 유리전이온도(60°C)가 에폭시화 콩기름 경화물의 유리전이온도(T_g)보다 낮기 때문이다. 또한 유리전이를 나타내는 피크가 단분산인 것으로 보아 에폭시화 콩기름 경화물과 PCL는 양호하게 분산되어 있음을 알 수 있었다.

에폭시화 유지의 단독 경화에서는 가교 밀도가 높기 때문에 충분한 연성은 얻을 수 없다. 그러나 PCL를 첨가하는 것에 의해서 가교 밀도가 감소해, 비틀리기 쉬워지므로 연성을 향상시킬 수 있는 것이다. 이 semi-IPN 화합물의 1축 신장 시험에서는 PCL의 첨가량이 증가함에 따라, 파단 강도, 초기 탄성률 및 파단 변형이 큰 폭으로 증가했다. 이러한 결과로부터, 복합화로 유지 경화 폴리머의 기계적 물성의 결점을 해소할 수 있음이 증명되었다. 또한 semi-IPN화에 의해 유지 경화 폴리머의 역학 특성이 큰 폭으로 향상하는 것과 동시에, 내열성이 좋지 않은 PCL를 용점 이상으로 사용할 수 있어, 내열성이 현저하게 개선된 것을 알 수 있었다. 더욱이 복합재료는 민감하게 형상 기억작용을 보였다(Figure 3). 결정성 고분자(PCL)의 상전이 현상을 스위치로 이용하는 semi-IPN 구조의 새로운 타입의 형상 기억 재료인 것이다.

3. 식물유지방 로진 유도체 복합재료

천연물인 로진(송진)의 각종 유도체는 비교적 싼 가격으로, 접착·점착력을 부여할 수 있는 것으로부터 공업용으로 폭넓게 이용되는 수지 개질제이다. 로진계 첨가제(로진펜타에리트리톨에스테르 및 로진 변성 페놀수지)를 도입함으로써 기계적 특성이 뛰어난 새로운 복합재료를 개발했다. 이러한 로진 유도체를 포함하는 ESO에 양이온 열잠재성 개시제를 첨가해 가열 처리를 실시, 투명한 수지 경화물을 얻을 수 있었다(Figure 4).

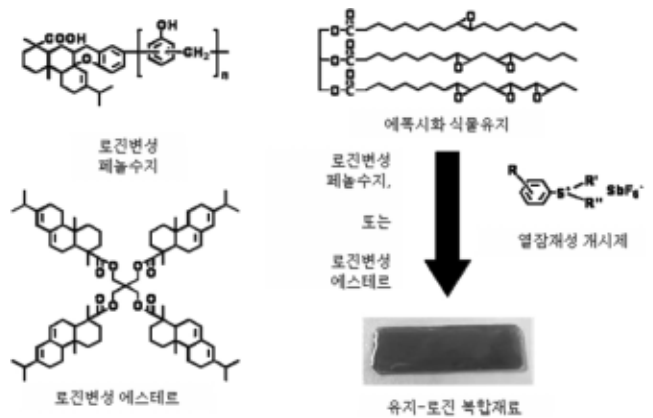


Figure 4. 식물유지-로진 복합재료의 합성.

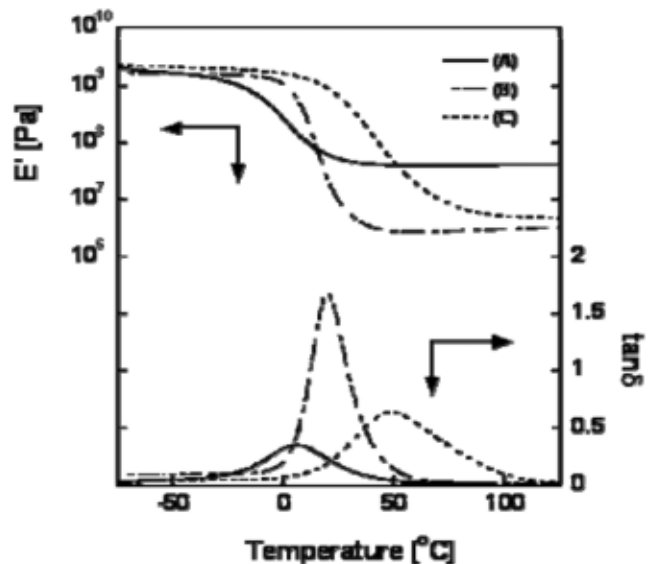


Figure 5. ESO-로진복합재료의 동적점탄성거동: (A) ESO 단독 경화물, (B) 로진변성 에스테르첨가, (C) 로진변성 페놀수지 첨가.

이러한 복합재료의 동적점탄성 측정에서는(Figure 5), ESO 로진펜타에리트리톨에스테르계 경화물은 ESO 단독 경화물과 비교해 고무 영역에서는 저장탄성률이 작고, 보다 유연함을 보였다. $\tan \delta$ 커브는 고온 측에서 시프트(shift)하여 유리전이온도가 보다 높음을 분명하게 알 수 있었다. 또 1축 신장 시험에 의해 로진펜타에리트리톨에스테르 첨가제는 ESO 단독 경화물에 비해 탄성률이 작고 유연함과 동시에, 파단 변형이 약 10배 상승해 기계적 특성이 뛰어난 것을 알 수 있었다(Figure 6).

ESO 로진 변성 페놀 수지계 경화물은 로진펜타에리트리톨에스테르 첨가제와 같이 ESO 단독 경화물과 비교할 때 고무 영역에서의 저장탄성률이 작고, 보다 높은 유연성을 보였다. 또한 $\tan \delta$ 커브는 로진펜타에리트리톨에스테르 첨가제에 비해 고온 측에 시프트 해, 유리전이

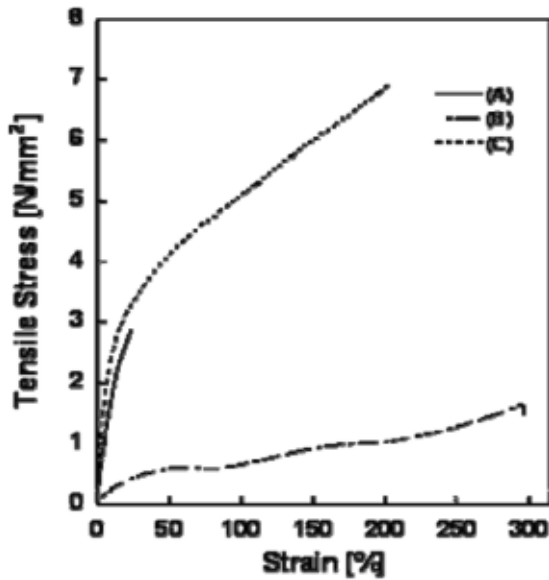


Figure 6. ESO-로진복합재료의 역학특성: (A) ESO 단독경화물, (B) 로진변성 에스테르첨가, (C) 로진변성 페놀수지 첨가.

온도가 보다 높은 것을 알 수 있었다. 1축 신장 시험으로부터, 로진 변성 페놀 첨가계는 ESO 단독 경화물과 비교해서 로진펜타에리트리톨에스테르 첨가계와 같이 과단 변형이 향상되어 기계적 특성이 뛰어났다. 이와 동시에 로진펜타에리트리톨에스테르 첨가계와는 달리 탄성률 및 인장 강도가 ESO 단독 경화물에 비해 커졌다.

4. 식물유지방 셀룰로오스 섬유 복합재료

천연에 가장 풍부하게 존재하는 바이오매스 자원인 셀룰로오스가 고강도인 것에 주목하여, 목질 펄프의 기계적인 해섬(解纖)으로 직경이 nano로부터 micro 미터까지 미세화된 마이크로피브릴화 셀룰로오스(microfibrillated cellulose, MFC)를 이용해 유지 폴리머와의 복합화를 검토했다. MFC 시트에 촉매량의 양이온 열잠재성 개시제를 함유한 에폭시화 유지를 함침·열경화시켜 식물유 지방 셀룰로오스 섬유 복합재료를 합성했다.

ESO/MFC 복합재(composite) 및 ESO 단독 경화물, MFC 시트의 동적점탄성 측정 결과를 Figure 7에 나타냈다. ESO단독 경화물에서는, 30°C 부근에서 유리전이 온도에 의한 저장탄성률의 큰 감소가 확인되었다. 이에 반해 단독 MFC 시트는 측정 온도 범위에서 저장탄성률의 큰 변화는 관찰되지 않았으며 이로부터 열적으로 안정적인 재료임이 분명해졌다. 이 MFC 시트에 ESO를 함침·경화시키는 것으로 얻은 ESO/MFC 복합재(composite)는 다공질인 MFC 시트에 비해 높은 저장탄성률을 나타내며, MFC의 보강 효과에 의해 고무 영역에서 ESO 경화물의 저장탄성률이 크게 감소했다. 또 MFC

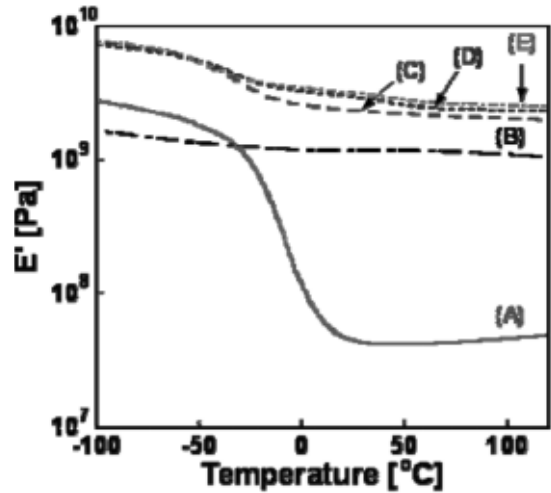


Figure 7. 동적점탄성 측정결과 (A) ESO 단독경화물, (B) MFC 시트, ESO/MFC 복합재 MFC 도입률: (C) 35 wt%, (D) 41 wt%, (E) 52 wt%.

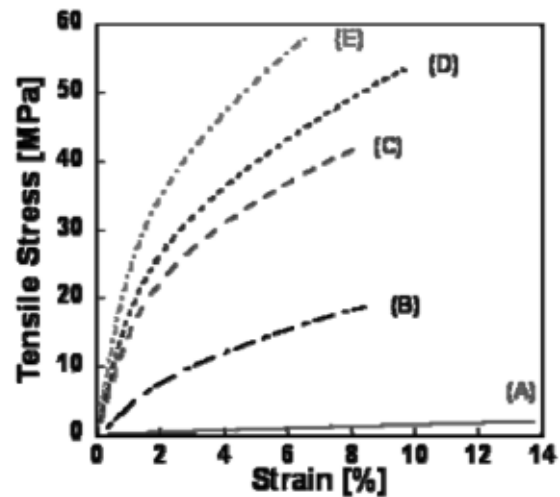


Figure 8. 일축신장 시험결과(A) ESO 단독경화물, (B) MFC 시트, ESO/MFC 복합재 MFC 도입률: (C) 35 wt%, (D) 41 wt%, (E) 52 wt%.

도입율이 높은 복합재(composite)일수록 보강 효과가 크고, 높은 저장탄성률을 유지하는 결과가 나타났다. 이러한 각 시료의 1축신장 시험을 실시한 결과, 본 복합재(composite)는 ESO 단독 경화물이나 MFC 시트보다 높은 과단 응력을 나타냈다. 또 MFC의 도입율의 증가에 따라 과단 응력이 향상해, MFC 도입율 52 wt%의 복합재(composite)는 최대 58 MPa까지 향상했다(Figure 8). 이것은 ESO 단독 경화물의 과단 응력 2 MP의 29배가 되는 것이다.

같은 방법으로 kenaf섬유를 유지 폴리머와 복합화 할 수 있다. Kenaf 섬유 시트에 에폭시화 아민유를 함침·열경화시켜 합성한 복합재료의 과단 응력은 최대 48

MPa까지 향상되었다. 또 동적점탄성 측정에서 고강도의 kenaf 섬유를 도입으로 복합재료 중의 ELO 경화물의 유리 전이에 의한 저장탄성률의 감소폭이 작아져 보강 효과가 현저함을 알 수 있었다.

5. 마무리

식물유지방을 이용하는 고분자 재료, 복합재료는 예부터 연구되어 왔지만, 실용적 물성을 얻기 어렵기 때문에 실용화된 예는 많지 않다. 그러나 지속적 사회 구축을 위한 재생 가능 자원(으로부터의) 재료 개발이 사회적으로 바람직한 실정인므로, 유지를 고분자 재료의 원료로 재검토해야 할 시기가 오고 있다고 생각한다. 필자는 위에서 언급한 유지와 유기물과의 복합화 기술 이외에 무기물과의 나노 복합체(nano-composite)를 개발해 고기능 도막 재료를 만들어내고 있다. 이러한 기술은 유기 혹은 무기물과의 나노 복합체를 통해 유지 단독

중합체에 부족한 물성·기능을 고성능화·고기능화가 가능함을 시사하는 것이다. 또한 이는 실용화를 위한 유지 폴리머의 분자 설계가 가능함을 보여준다. 유지는 그 조성을 유전자 레벨로 개질하는 기술을 이용하여 고분자 원료용으로 Tailor-Made유지의 개발도 가능하다. 향후, 폭넓은 분야의 연구자들이 모여 유지 기반바이오매스 기반 재료의 개발이 기대되는 바이다.

이 자료는 “植物油脂を基盤とするバイオベース高分子材料の開発” (大阪大学工学研究科 宇山 浩 教授)으로 日本粘着研究會 第116回에서 2010년 6월 23일 강연한 것을 중심으로 발췌하였으며, 원저자인 宇山 浩 教授의 번역 허락에 의하여 게재함을 알려 드립니다.

宇山 浩 教授

e-mail 주소 : uyama@chem.eng.osaka-u.ac.jp

연구실 Homepage : <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~uyamaken/>