

친환경 폴리우레탄 및 충전제 기술동향

김인태 · 주수현 · 오정석[†]

경상대학교 나노신소재융합공학과
 (2019년 09월 24일 접수)

Trends of Eco-friendly Polyurethane and Fillers

In Tae Kim, Soohyun Joo, Jeong Seok Oh[†]

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, RIGET, Gyeongsang National University,
 501 Jinju-daero, Jinju 52828, Republic of Korea

1. 서 론

최근 인구의 증가와 산업의 빠른 발전으로 인해서 화석연료의 사용량이 증가함에 따라 온실가스인 CO₂의 배출량이 꾸준히 증가하고 있는 추세이다[1,2]. CO₂ 가스의 배출은 산성비의 주요 원인으로 알려져 있으며, 지속적인 CO₂ 가스의 배출량 증가추세는 세계 기후에 홍수, 가뭄, 지역 불균형 등 일부 극한의 자연재해가 발생함에 따라 세계 기후에 위협을 줄 것으로 예상된다 [3]. 국제사회에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해서 환경관련 규제들을 강화하고 친환경적인 제품생산을 격려하고 있다. 바이오산업은 레드, 그린, 화이트 바이오 총 3분야로 구분된다. 그 중 화이트바이오는 화학분야에서 기존 석유 대신에 동·식물, 폐자원 등을 사용하여 바이오 연료나 바이오 고분자로 사용하는 것을 말한다[4]. 바이오 고분자는 CO₂ Neutralization 개념이 적용되었는데 이는 바이오매스를 이용하여 생산된 바이오 고분자는 사용 후 분해과정에서 발생하는 CO₂ 가스는 동물, 식물들의 성장에 다시 순환되므로 대기 중에 CO₂ 배출량이 없는 것을 의미한다(Fig. 1)[5].

2015년 파리 협약을 비롯하여 온실가스 배출 저감을 위해서 많은 노력을 하고 있고, 선진국들은 화이트바이오 연구개발에 적극적으로 지원하여 빠르게 기존의 화학산업을 대체할 것으로 전망된다. 예를 들어 미국은 2000년부터 ‘바이오매스 연구개발법(Biomass R&D Act)’를 통해 화이트바이어를 지원하고, 연구개발위원회를 신설하여 바이오매스 관련 연구개발을 위해 연간 1억 5천만 달러의 예산을 지원하고 있으며, 2030년까지 석유소비량 30%를 바이오매스로 대체할 예정이고, 유럽은 2020 전략에서 ‘호라이즌 2020 (Horizon 2020)’ 산하

에 총 37억 유로(EU 예산 9.75억, 민간투자 27억)를 화이트바이오산업 중심으로 투자하고 있다. 일본·중국은 탄소세 도입, 바이오제품 인증시스템 도입 등을 추진 중이다. 우리나라는 2017년 기준 바이오 분야 정부 R&D 투자액 중 레드, 그린바이오에 대부분 투자되고 있으며, 화이트바이오는 4.5%로 선진국에 비해 투자가 매우 미약하나 2020년까지 CO₂ 배출량에서 10.8% 저감을 목표로 하고 있고 친환경 기술 개발이 이슈화될 것으로 기대된다[6].



Figure 1. Schematic diagram of CO₂ Neutralization [5].



Figure 2. Growth Trends of Bio Industry in S.Korea [7].

[†] Corresponding author: Seung Man Noh (smnoh@kricr.re.kr)

국내·외 자동차업계에서도 전 세계적으로 더욱 강화되는 환경 규제에 대응하기 위해 바이오산업에 관심이 증가하고 있다(Fig. 2). 동물, 식물 유지(natural oil)에서 바이오 polyol를 제조하여 상용화하거나, 식물 자원에서 추출한 이소소르바이드(isosorbide)를 이용하여 플라스틱, 도료, 접착제 등의 다양한 화학물질을 대체하여 사용할 수 있고, 내구성, 내열성, 투과성 등이 향상되어 자동차 내장재에 적용할 수 있는 소재로 기대된다[8]. 석유 기반의 제품의 비용, 환경 위험 때문에 최근 바이오 복합재료에 관한 연구, 개발 및 응용에 대한 노력하고 있다. 바이오 복합재료는 고분자에 바이오충전제(Bio-filler)를 적어도 1가지 종류 이상 포함하는 것을 말한다. 바이오충전제는再生资源에서 유래된 케나프, 아마 섬유, 셀룰로오스, 리그닌, 난각막, 쌀겨 등이 주로 사용되고 있다[9].

2. 바이오 폴리우레탄

현재 폴리우레탄 산업은 석유 의존도가 높다는 문제점이 있으며, 유가 변화에 따라 가격이 불안정해질 수 있다. 지구온난화 같은 환경오염문제 및 석유자원의 고갈을 해결하기 위한 방법으로 석유 유래의 폴리우레탄을 대체하기 위해 바이오매스를 활용한 바이오 폴리우레탄 제조에 대한 관심이 높아지는 추세이다[10]. 이로써 환경 친화적인 바이오매스를 이용한 바이오 polyol과 바이오 isocyanate의 개발의 필요성이 증가하고 있다. 처음 상업화된 바이오매스 기반 PU의 경우 45%가 바이오매스 비중이며 나머지 55%가 석유로부터 얻어진 원료가 차지하였다[11]. 초기의 바이오매스를 이용한 폴리우레탄은 주로 식물성 천연 유지를 바이오 polyol을 사용하고 isocyanate는 기존의 석유 유래 isocyanate를 이용하는 것이었다. 바이오매스 기반의 polyol의 종류에는 다음과 같은 물질들이 있다.

바이오매스 기반의 PU polyol은 천연 유지 polyol (natural oil polyol, NOP), 1,3-propanediol(PDO), 1,4-butanediol(BDO)와 같은 diol로부터 얻는 polyether polyol, sorbitol, sucrose와 같은 당으로부터 얻는 polyether polyol, 숙신산이나 adipic acid와 같은 diacid로부터 얻는 polyester polyol, 폐기물 이산화탄소를 이용한 polyol, 리그닌과 cellulose, hemicellulose로 이루어진 목질계 biomass기반의 polyol 등으로 분류가 가능하다(Fig. 3) [5,6,10,11].

2.1. 식물성 천연 유지 polyol

식물성 천연유지로는 대두유(Soy bean oil), 피마자유(Castor oil) (Fig. 4), 홍화유(Safflower oil), 팜유(palm oil) (Table 1) 등을 주로 사용하며, 글리세롤 한 분자에 세 개



Figure 3. A raw material of bio-based polyurethane and its process [11].

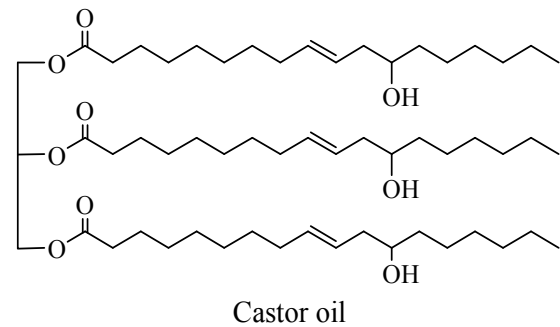


Figure 4. Structure of castor oil [8].

의 지방산이 결합된 트리글리세라이드(triglyceride)로 이루어져있다. 피마자유의 주성분인 ricinoleic acid는 수산기(-OH)를 포함하고, 피마자유 내의 수산기(-OH)는 트리글리세라이드(triglyceride) 분자에 전체적으로 분포되어 있어 가교 결합 구조를 형성할 수 있어 좋은 기계적 특성을 갖는 폴리우레탄을 합성할 수 있다[10].

반면에 수산기(-OH)가 적거나 존재하지 않는 불포화지방산 식물천연유지는 수산기(-OH)를 도입하는 방법으로 두 가지가 있다(Fig. 5). 식물성 천연유지에 구성성분은 아래의 Table 1과 같다. 한 가지는 효소를 사용하는 생물학적인 방법이고[12], 나머지는 에폭시화(epoxidation), 하이드로포밀화(Hydroformylation), 할로젠화(halogenation), 수소화(hydrogenation), 에스테르 교환반응(transesterification), 하이드록실화(hydroxylation), 아크릴화(acrylation), 오존분해(ozonolysis)를 통한 화학적인 방법이 있다[10,11].

대부분의 식물성 천연 유지 기반의 바이오 polyol은 에폭시화/교환반응을 이용한 공정을 통해 생산된다[15]. 에폭시화 공정을 통해 생성된 수산기(-OH)는 2차 알코올로, 1차 알코올에 비해 isocyanate와 반응이 덜 되는 단점이 있지만 가격 경쟁력이 높기 때문에 가장 선호하는 방법이다[16]. 하이드로포밀화 방법은 에폭시화

Table 1. Composition of vegetable natural oils [13]

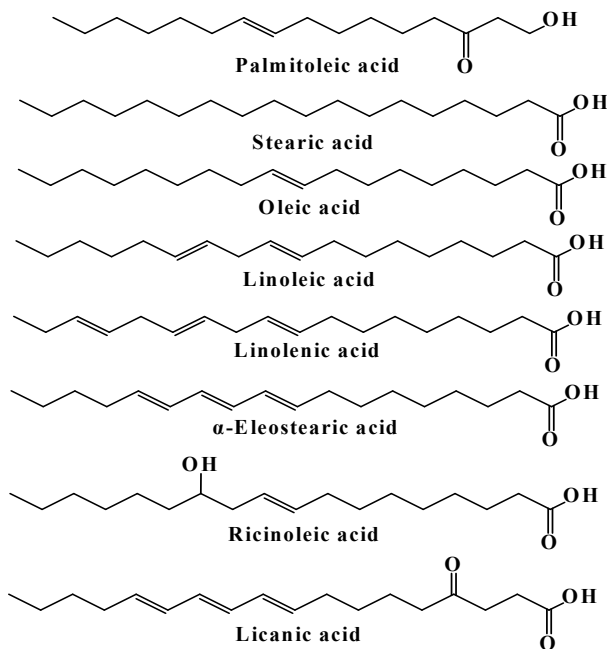
Natural Oil	Oleic acid (18:1)	Linolenic acid (18:2)	Linolenic acid (18:3)	Ricinoleic acid (18:1)	Stearic acid (18:0)	Palmitic acid (16:0)	Others
Soybean oil	24	54.5	6.8	-	3.2	10.9	0.6
Castor oil	6.0	1.0	-	89.5	1.0	2.0	0.5
Safflower oil	13.1	77.7	-	-	2.4	6.5	0.3
Palm oil	45.2	7.9	-	-	3.6	40.8	2.5

(A : B) = The numbers in the parenthesis indicates the total number of carbons and number of unsaturation sites in the fatty acid residue.

와 마찬가지로 탄소이중결합에 하이드로포밀화 후 수소첨가 반응을 통해 수산기(-OH)를 도입한다(Fig. 6) [17]. 에폭시화 같이 수산기(-OH)가 지방산 사슬 중간에 생성되긴 하지만 1차 알코올을 생성하여 에폭시화된 식물성 천연 유지 polyol보다 반응성이 더 높다[17].

오존분해를 통한 방법은 오존을 이용하여 탄소이중결합을 절단한 후 수소첨가를 통해 수산기(-OH)를 도입한다[19]. 이 방법으로 생성된 수산기(-OH)는 1차 알코올을 형성하며 이전 방법들과 다르게 수산기(-OH)가 탄소사슬 말단에 생성된다(Fig. 6).

피마자유(Castor oil)는 2차 알코올로 이루어져 있어 isocyanate와 반응성이 좋은 1차 알코올로 개질시킬 필요가 있다. 2차알코올을 1차알코올로 개질시키기 위해서는 알콕시화 반응과 에스테르 교환반응이 있다[20-22].

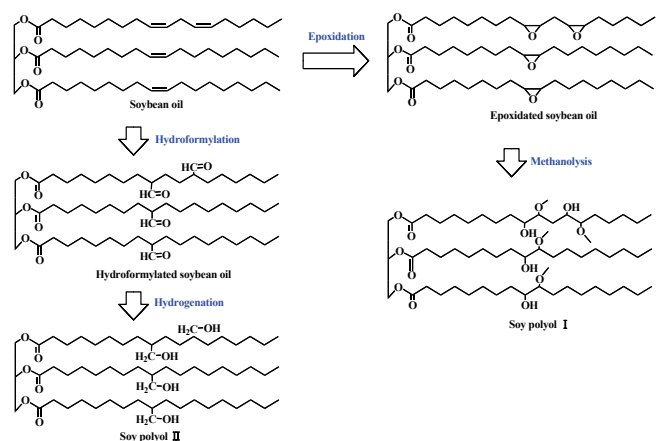
**Figure 5.** The chemical structures of the representative fatty acids [14].

2.1.1. 발효산물 PDO, BDO (diol)로부터의 polyether polyol

당의 발효로부터 얻어지는 PDO (DuPont사)와 BDO (Genomatica사)를 통해 얻어지는 polyether polyol을 이용하여 폴리우레탄을 합성한다. 먼저 PDO 혹은 BDO를 polyether polyol로 전환하고 diisocyanate와 반응하여 폴리우레탄을 만든다. 이렇게 얻어지는 polyol은 섬유, 코팅, 엔지니어링플라스틱에 유용하다. Dupont사의 Sustera®의 PDO를 이용하여 TPU(thermoplastic PU)를 생산했고, 이 가운데서 60% 정도가 재생가능 자원 함량이며 연간 10,000 ton을 생산한다. 이러한 TPU는 유압 tubing, 필름, 판, 압력 차단용 밀착 제품 등에 사용되며, injection molding, extrusion, melt coating, compounding, 접착 분야에서 좋은 성능을 나타내며, 석유 및 가스 개발 산업, 신발-의류, 자동차 등 다양하게 적용된다. 신발 밀착 생산에 사용되어 무게 15% 감소 및 가볍고, 내마모성, 추운 날씨에도 유연한 성질을 가진다[11].

2.1.2. 당(multi-hydroxyl화합물)으로부터의 polyether polyol

보통 sorbitol과 sucrose를 사용하여 polyether polyol을 합성한다. 이 당들은 작물에서 쉽게 얻어지며, polyether polyol과 diisocyanate가 반응하여 생산되는 PU는 단단한 foam의 형태를 나타낸다[11]. 옥수수 당의 발효물인

**Figure 6.** Preparation of biopolyol from soybean oil [18].

1,3-propanediol은 엘라스토머와 스판덱스 섬유의 소프트 세그먼트에 용도가 있는 polytrimethylene ether glycol의 제조에 쓰인다[23].

2.1.3. 숙신산과 adipic acid 및 diacid로부터의 polyester polyol

이러한 Polyester polyol은 diacid와 diol의 고분자 반응에 의해서도 얻어지고, hydroxyacid의 고분자 반응으로도 얻어질 수 있다. 또한 lactide와 같은 lactone의 개환반응(ring-opening polymerization; ROMP)에 의해서도 얻어질 수 있다. 지금까지는 adipic acid를 diacid로 사용한 polyester polyol이 주를 이루었다. Adipic acid를 diacid로 사용하였을 때, 재생가능 원료함량을 66%까지 향상시켰다. 하지만 미생물을 이용한 숙신산의 생성이 생산 단계로 적용 가능해져 숙신산이 앞으로는 adipic acid를 대체 가능하게 될 것이다. Myriant사가 발표한 자료에 따르면 숙신산을 생산하는 석유 기반 숙신산과 석유 기반 adipic acid에 비해 CO2의 배출량이 현저히 낮으며 (Fig. 7), 원료인 옥수수수와 석유의 가격 변동 추이도 adipic acid에 비해 안정적이다(Fig. 8)[11].

2.1.4. 목질계 바이오매스로부터 바이오 polyol 제조

목질계 바이오매스는 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 리그닌으로 이루어져있다. 리그닌과 같은 목질계 바이오매스는 전처리 공정이 까다롭다. 하지만 목질계 바이오매스를 액화시키는 공정이 개발되어 이를 다양한 화합물 제조에 활용할 수 있는 방법이 있다[24]. 액화 공정을 통해 cellulose, hemicellulose와 리그닌을 저분자량의 물질로 전환시킴으로써, 반응성이 높아져 다양한 방면에 이용할 수 있다[25-27].

첫 번째는 유기용매(phenol 또는 polyhydric alcohols)

상에서 촉매 없이 180~250°C 정도의 높은 온도로 진행된다. 두 번째 방법은 산 또는 염기 촉매(organic 또는 inorganic)를 사용하여 120~180°C에서 이루어진다[25-27].

유기용매를 사용하여 액화 공정을 하면 그 후 생성된 산물에서 추가적으로 폐놀을 제거하는 공정이 필요한데, 이는 비용뿐만 아니라 환경오염을 야기한다. Dioxane은 lignin을 녹여내는데 적합한 용매이며 dioxane[28,29]과 극성 용매(메탄올, 에탄올 또는 에틸렌글리콜)를 혼합하여 액화공정의 용매로 사용할 경우 약간의 물과 유기황산 촉매가 존재할 때 폐놀 없이 95% 액화 수율을 얻는 공정을 진행할 수 있다. 특히 polyhydric alcohol (글리세롤 또는 PEG400 등)을 이용한 바이오 polyol을 사용하여 바이오폴리우레탄을 제조하면 기존의 상업화된 폴리우레탄과 비슷한 특성을 얻을 수 있다[30,31].

2.2. 바이오매스기반 바이오 이소시아네이트(isocyanate)

방향족 isocyanate는 방향족 diamine과 phosgene과의 반응에 의해 생성되므로 연구에 한계가 있기 때문에 바이오매스를 이용한 isocyanate 제조에 관한 연구가 많이 이루어지지 않고 있다[10]. 가장 상업화된 방법은 N-브로모석신이미드, AgNO₃와의 반응시켜 트리글리세라이드에 isocyanate를 삽입하는 방법이다[32].

2.2.1. 식물성 천연 유지 기반 바이오 이소시아네이트 제조

은 기존 산업에서 주로 사용되었던 isocyanate는 2,4-톨루엔 isocyanate, 4,4'-디페닐메탄 diisocyanate 같은 방향족인데 반해 식물성 천연유지 기반 isocyanate는 방향족 diisocyanate보다 반응성이 떨어진다. 폴리우레탄의 폼을 형성할 때 매우 높은 반응성이 필요하여 식물성 천연유지 기반 isocyanate는 부적절하지만 코팅 응용층

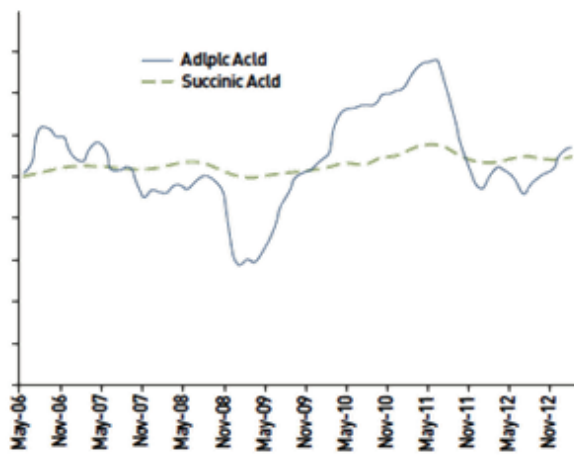


Figure 7. Price fluctuations of succinic acid and adipic acid [11].

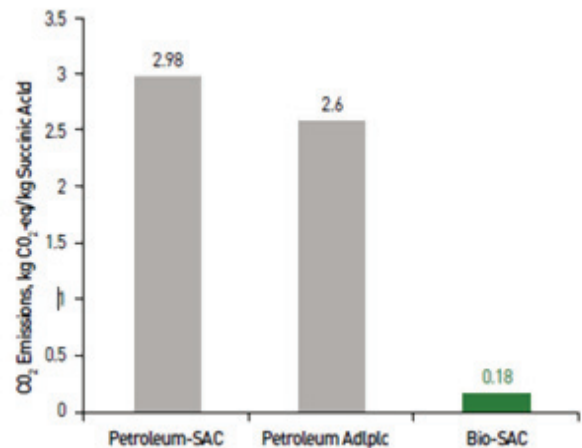


Figure 8. Comparison of carbon dioxide emissions from Biomass-based succinic acid (Bio-SAC), Petroleum-based succinic acid (Pet-SAC), and adipic acid [11].

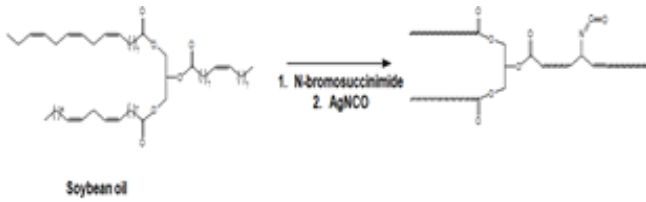


Figure 9. Linear diisocyanate synthesis using natural vegetable oils (soybean oil) [33].

면에서는 적용 가능하다[10].

트리글리세라이드가 N-브로모석신이미드와 반응하면 반응성이 큰 브롬으로 개질되고, AgNO₃와 반응시켜 지방산 사슬 내에 isocyanate기가 트리글리세라이드 당 약 2.1개가 생성된다(Fig. 9). 이 공정은 AgNO₃로 인해 공정비용이 상승하지만, 은과 결합한 isocyanate의 질소가 산소보다 높은 반응성을 가지고 있어 재사용이 가능하다[32]. 다른 방법으로는 올리브유에 포함된 지방산 oleic acid를 curtius 전이반응을 통해 바이오매스 기반의 isocyanate 합성이 가능하다[34,35].

2.2.2. 목질계 바이오매스인 리그닌 기반 바이오이소시아네이트 제조

리그닌은 종이를 생산할 때, 화학 용해 과정을 통해 cellulose fiber로부터 분리되며, 매년 미국에서 생산되는 리그닌 양은 2,400만 톤에 달한다. 식물성 천연유지를 사용하여 합성한 바이오 isocyanate와 다르게 리그닌을 이용하여 합성한 바이오 isocyanate는 방향족 diisocyanate의 합성이 가능하다. 리그닌을 이용한 방향족 isocyanate 합성에 대한 연구를 활발히 진행하면 기존의 바이오매스 isocyanate가 지방족 isocyanate에 국한되는 문제점을 해결할 수 있다. 리그닌 유래의 diisocyanate를 합성하는 방법 중에 Sodium azide pathway와 hydrazide pathway와 비교했을 때, 리그닌 유래 polyol을 hexamethylene diisocyanate(HDI)로 capping 하여 합성하는 것이 간단하다[10].

2.3. 바이오매스기반 이소시아네이트를 사용하지 않는 방법

Fig. 10은 다양한 Non-isocyanate 폴리우레탄 제조방법이다. 부가 중합은 가장 적절한 방법인데, 이는 반응물이 유해하지 않고 이 둘의 반응은 VOC도 생성하지 않는다[36].

Cyclic carbonate는 바이오 디젤 부산물인 glycerol을 이용해 cyclic carbonate를 합성한 뒤 diamine과 반응하여 phosgene free PU를 합성하고자 하는 연구가 발표되었고, 더욱더 친환경적인 재료를 통해 합성이 가능하다 [11,37].

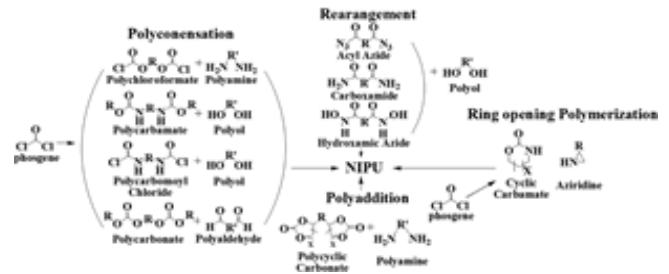


Figure 10. Synthesis of non-isocyanate polyurethane [36].

2.3.1. Cyclic Carbonate와 Amine기반 폴리우레탄 합성

Five-membered cyclic carbonate와 amine의 개환반응을 이용하여 isocyanate를 사용하지 않고 폴리우레탄을 합성할 수 있다. 에폭시화를 통해 식물성 천연유지에 이산화탄소 첨가를 통해 카보네이트기를 도입하고 2차 또는 3차의 아민과 반응시켜 isocyanate free PU를 합성할 수 있다(Fig. 11)[38].

2.3.2. Glycerol Carbonate기반 폴리우레탄 합성

수산기(-OH)를 갖는 폴리우레탄을 합성하기 위해 glycerol carbonate와 phenyl chloroformate의 반응을 통해 얻어지는 phenoxycarbonyloxymethyl ethylene carbonate를 이용한다(Fig. 12). 수산기(-OH)를 갖는 폴리우레탄은 새로운 특성을 띠는 고분자 합성을 위한 출발 물질로 활용 가능하다. 이 단량체는 2개의 친전자성 반응 위치를 가지며, 아민과의 반응에 의해 바이오 폴리우레탄 합성에 이용될 수 있다[39].

Diamine의 methylene group수 증가와 폴리우레탄 결합 사이의 유연성 증가로 인해 유리전이온도가 감소와 methylene group 개수 증가로 인해 열적 안정성이 증가하는 특성이 나타난다[39].

3차 아민을 사용할 경우 폴리우레탄의 높은 가교결합이 발생하고, 이로 인해 유리전이 온도와 인장강도, 모듈러스가 높고 수용성이 낮다[38].

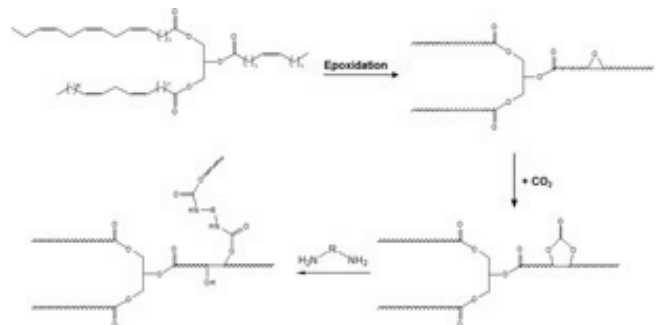


Figure 11. Reaction of five-membered cyclic carbonate soybean oil with amine for non-isocyanate bio-polyurethane polymerization [33,38].

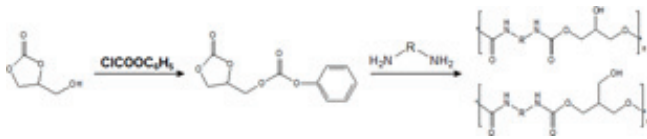


Figure 12. Reaction scheme to prepare non-isocyanate-based bio-polyurethanes using glycerol carbonate [39].

2.4. 바이오매스기반 폴리우레탄 접착제

식물성 천연유지에서 바이오 기반 폴리우레탄 접착제의 최근 동향과 개발이 늘고 있는 추세이다. 생태학적 안전, 비용 절감 및 건강 관련 문제에 기초한 최근 관심은 식물성 천연유지로부터 재생 가능한 자원으로 부터 중합체 물질을 생성한다[40-45].

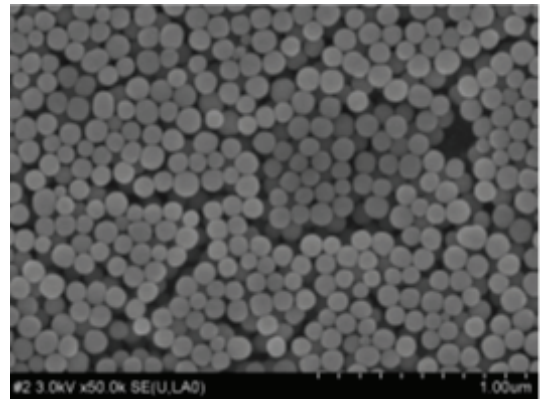
접착제는 기재 표면에 적용될 때, 두 부분을 영구적으로 결합을 형성하는 중합체로부터 유도된다. 접착은 기계적 접착력이 접착제의 계면을 가로질러 전달될 수 있도록 계면 접촉에 의해 2개의 다른 몸체의 결합이다. 이는 목재-목재[46-48], 알루미늄-알루미늄[49], 플라스틱-플라스틱, 고무-고무에 적용되며 일반적으로 중합체 성 기관은 무기 및 비극성이다[50]. 일반적으로 사용되는 중합체성 접착제의 특정 예는 시아노크릴레이트 폴리에스테르 접착제, 폴리비닐아크릴레이트 (PVA) 접착제, 푸란 접착제, 에폭시 접착제 및 PU 접착제 등이 주로 사용된다[51].

3. 수분산 폴리우레탄

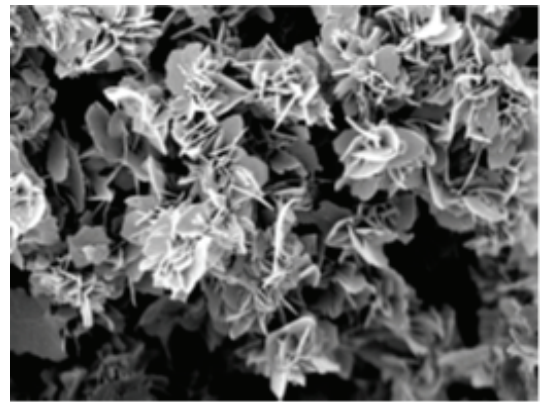
폴리우레탄은 다양한 물성을 지닌 물질로, 코팅, 접착제, 탄성체, 직물, 합성가죽, 발포체, 탄성체, 섬유, 합성피혁, 방수제, 도료, 접착체, 생물의학재료 등 다양한 분야에 적용된다[52-54]. 기존의 가장 상업화된 폴리우레탄은 polyol의 강한 소수성으로 인하여 유성으로 제조되어 왔다. 그러나 제조 공정 또는 사용할 때 휘발성 유기용매(volatile organic compounds)의 방출로 화재의 위험성 및 대기오염과 같은 환경오염을 유발하게 된다. 환경보존이나 작업환경 개선을 위해 유기 용제를 사용하지 않는 수분산 폴리우레탄 연구가 현재 추세이다[55].

자동차에서 시트의 커버로 사용되는 인조피혁에 사용되는 resin은 PVC와 PU가 주로 사용이 됐지만 PVC는 포르말린이라는 유해성분이 지속적으로 배출되어 인체에 해로운 뿐만 아니라 규제의 강화로 인해 근래에는 PU 합성피혁으로 많은 대체가 이루어지고 있다[56].

물을 용제로 사용하는 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)의 제조는 소수성인 수지를 외부 유화제 없이 물에 분산시키기 위해 폴리우레탄 구조 내에 폴리우레탄을 아이오노머(ionomer)로 합성한다[57-62].



(a) Spherical shape



(b) Rose shape

Figure 13. Nanoparticle reinforced waterborne polyurethane [72].

수분산 폴리우레탄으로 형성시킨 코팅 도막은 유용성 PU에서와 같이 hard segment(HS)/soft segment(SS)의 상 분리 현상을 이용해 다양한 물성을 용이하게 제어할 수 있다[63-65]. 그러나 수분산 폴리우레탄의 다양한 응용성에도 불구하고 열적 안정성 및 기계적 물성이 낮은 단점이 있다[66].

이러한 문제를 해결하기 위해 수분산 폴리우레탄에 silica 또는 alumina와 같은 무기물 첨가 또는 단독 polyol을 사용하기보다는 서로 다른 polyol을 함께 사용하거나, Si-O-Si 결합을 PU 주사슬에 도입하는 유-무기 하이브리드를 이용하여 열적 특성 또는 기계적 성질을 향상시키기 위한 연구가 꾸준히 증가되는 추세이다[67-70].

3.1. 무기물 첨가된 수분산 폴리우레탄 코팅제 제품의 개선된 접착성

수분산 폴리우레탄은 작업 환경성 보완 및 친환경 등의 유리한 장점에도 불구하고 생산성이 낮으며, 가격 경쟁성이 떨어지며, 내구성 문제, 코팅 층 간의 끈적임 등의 문제점이 있다[71]. 내구성 향상을 위해 졸-겔법을

이용해 구형의 실리카 나노입자 제조, 주형을 이용하여 장미꽃송이 모양의 실리카 나노 구조체 형성하여 물성 향상에 관한 연구이다(Fig. 13)[72].

3.2. Aminopropyl triethoxysilane 기반 수분산 폴리우레탄

수분산 폴리우레탄의 미흡한 열적 안정성 및 기계적 물성을 보완하기 aminopropyl triethoxysilane을 사용하였다. IPDI, PTMG, DMPA를 출발 물질로 사용하여 NCO terminated pre-polymer를 제조한다. Pre-polymer에 aminopropyl triethoxysilane(APS)을 첨가하여 주쇄 말단의 잔여 NCO기를 capping시켜 silane terminated pre-polymer로 유도하고, 아민기로 중화시킨 뒤 수분산 및 분산된 상태에서 사슬 연장 과정을 거쳐 pre-polymer 분산 공정법으로 silane terminated waterborne polyurethane (STWP)을 합성하였다(Fig. 14)[66]. APS의 첨가량이 증가하면 NCO stretch 강도가 줄어, 더 많은 NCO가 APS로 capping된 것을 알 수 있다. APS첨가량이 증가하면 경도가 증가하지만, 광량을 첨가 시 경도가 감소한다. Silane terminated polyurethane의 열적 안정성은 Si-O-Si 결합으로 인해 아무것도 첨가하지 않은 수분산 폴리우레탄보다 증가한다[66].

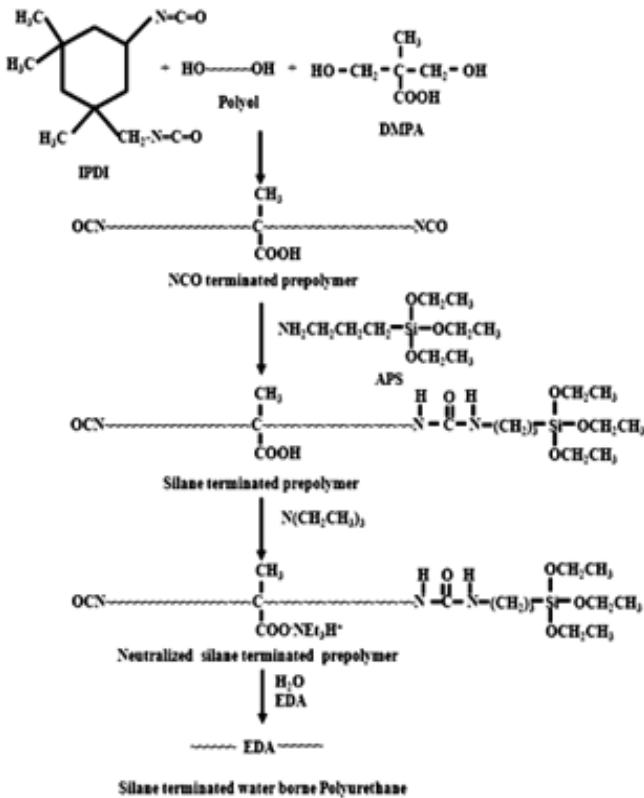


Figure 14. Synthesis of overall reaction process silane terminated polyurethane [66].

3.3. 수분산 폴리우레탄 최근 동향

환경 오염문제, 특히 VOC규제 때문에 유기용제를 사용하지 않는 것이 세계적인 추세이다. 최근 코팅산업은 베트남, 인도 나이지리아, 코트디부아르, 브라질에서 대부분 생산하고 있는 식물성 천연 유지 일종인 캐슈넛 껍질 오일(cashew nut shell liquid oil; CNSL)을 차세대 친환경 소재로 주목하고 있다[73]. CNSL은 cardanol, anacardic acid 및 2-methylcardol로 구성되어있고 페놀고리의 메타 위치에 긴 알킬 사슬이 존재하여 유기용매에 대한 용해도가 높고 우수한 가공성을 나타낸다. Carandol은 폴리우레탄 합성시 사용되는 polyol, 폴리에스터, 에폭시수지, 페놀수지 등의 전구체로 활용되고 있다.

CNSL로부터 얻어진 cardanol 기반의 difunctional diglycidyl ether(DDE)와 2차 아민과의 개환반응을 통해 3, 4, 5개의 수산기(-OH)를 갖는 방향족 polyol을 제조하였다.

CNSL기반 다관능 polyol과 에테르계 polyol과 실리콘계 사슬연장제를 이용하여 PUD를 합성하였다(Fig. 15). 코팅한 내용제성, 내스크래치 특성 및 표면경도, 인장강도, 탄성률과 같은 기계적 물성 및 열적 특성을 고찰하였다[74].

4. 바이오 충전제

4.1. 셀룰로오스(Cellulose)

셀룰로오스는 지구상에서 흔히 볼 수 있는 재생 가능한 고분자이고, 가장 중요한 유기화합물로 여겨진다. 환경 친화적인 재료이면서 연간 7.5×10¹⁰톤 이상 정기적으로 생산되기 때문에 제품에 대한 수요가 증가하더라도, 공급이 가능할 것으로 추정된다. 셀룰로오스는 무색, 무취, 생분해성의 특징을 가진다[75].

이미 많은 논문들이 셀룰로오스에 관하여 발표되었고, 최근에는 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose Nano Fibril, CNF), 셀룰로오스 나노결정(Cellulose Nanocrystal, CNC)

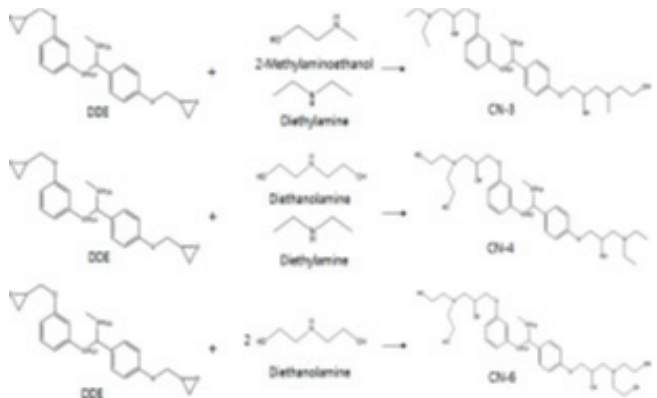


Figure 15. Various CNSL-based polyol synthesis methods [74].

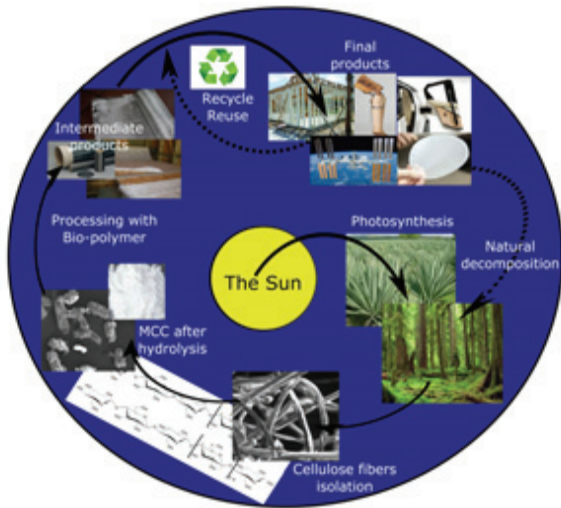


Figure 16. Life of cellulose-based biopolymer and composite materials [75].

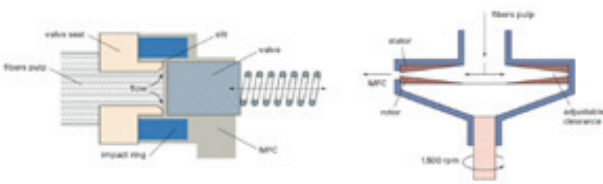


Figure 17. Structure of high pressure homogenizer and grinder [76].

에 관심이 증가되고 있는 추세이다(Fig. 16). 나노 규모의 셀룰로오스의 경우에는 고분자들을 물성을 향상시켜주는 역할에 적합한 충전제로 알려져 있다. 셀룰로오스 나노섬유(CNF)와 셀룰로오스 나노결정(CNC)은 제조방법에 따라 구분되는데, 고압 균질기(High-pressure homogenizer), 그라인더(grinder) 등을 이용하여 큰 전단응력을 가하면 셀룰로오스 마이크로섬유에서 셀룰로오스 나노섬유(CNF)로 물리적인 방법으로 제조할 수 있다(Fig. 17).

셀룰로오스는 결정질 영역과 비결정질 영역으로 임의로 번갈아가면서 이루어져 있는데, 셀룰로오스에 강산을 가하면 가수분해를 촉진하여 시간이 흐를수록 비결정질 영역이 제거되고 결정질 영역만 남게 된다(Fig. 18).

나노셀룰로오스를 제조하는 방법은 고압 균질기, 그라인더와 같이 기계적 방법, 강산을 이용하여 셀룰로오스 나노결정을 만드는 화학적 방법 2가지로 크게 구분된다. 기계적인 방법은 보통 셀룰로오스 나노섬유를 제조할 때 많은 에너지와 시간이 필요하여 상용화에 어려움을 겪고 있어 개선하여 공정 비용을 줄이는 연구가 필요하며, 셀룰로오스 나노결정의 경우에는 생산과정이 간단하고 공정 비용은 적으나 수율이 낮은 단점이 있다.

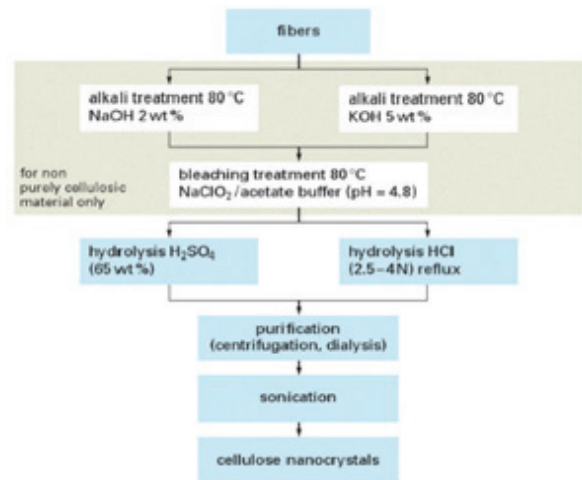


Figure 18. Preparation of nanocrystalline from cellulose [76].

4.2. 리그닌(Lignin)

리그닌은 재생 가능한 자원 중에서 셀룰로오스 다음으로 풍부한 자원이다. 리그닌은 펄프 공정에서 부산물로서 흑액(Black liquor)으로 생성되고, 이 흑액에 강산으로 처리하면 주로 리그닌만 침전하여 추출할 수 있다 [77,78].

리그닌은 복잡한 화학구조를 가지고 있어, 석유자원을 대체할 수 있는 후보 물질로 여겨져 왔다. 기존에는 리그닌을 단순히 태워, 에너지 자원으로써 활용되어왔지만, 고부가가치를 창출하기 위해 상용 충전제를 대체하거나, 바이오 고분자 합성 등을 연구하고 있다[79]. 최근에는 탄소함량이 높고, 기존 상용 충전제와 유사한 분자 구조 때문에, 잠재적인 충전제와 흡착제 속성을 가질 수 있는 리그닌으로부터 높은 표면적을 가지는 활성탄(Activated carbon)을 제조하는 연구가 진행되고 있다. 활성탄을 제조하는 방법에는 두 가지 방법으로 나누어지는데, 먼저 낮은 온도에서 1차적으로 탄화시킨 뒤 2차적으로 CO₂ 대기 하에서 높은 온도(약 700°C)에서 다시 열처리하는 방법이 있고, NaOH, KOH와 같은 염기를 리그닌과 같이 섞어서 탄화하는 방법 2가지로 나누어진 다[80]. 이러한 방법으로 리그닌으로부터 제조된 활성탄들은 비표면적이 약 1,148 m²/g 나타나고, 상용적으로 판매하고 있는 활성탄의 경우는 620~1,350 m²/g 정도이다[81]. 이렇게 높은 비표면적을 가지는 활성탄들은 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)를 저감시켜 실내 공기질을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다[82]. 또한 핀란드 VTT 기술연구센터는 펄프공정에서의 부산물에서 활성탄 리그닌을 제조하고, 이를 이용하여 독성 페놀 성분 접착제를 대체할 수 있는 기술을 개발했다. 이러한 활성탄 리그닌은 탄소발자국이 페놀 성분 접착제 대비 약 20% 수준이다[83].



Figure 19. Bio-plastic application of automotive parts [5].

5. 응용분야

자동차 업계(Daimler-Chrysler, Ford, GM, Honda, Nissan, Toyota)는 자동차 부품에 사용되는 고분자 소재들을 향후 바이오 기반 고분자로 대체하기 위해 노력하고 있다. 바이오 플라스틱 경우 점차 물성이 우수해져 사용처가 확대되고 있으며, 일부는 내장재로 활용하고 있다. 내장재뿐만 아니라 외장부품에도 사용하는 것을 목표로 설정하고 연구를 진행하고 있다(Fig. 19)[5].

자동차 시트는 내장재 부품 중 큰 주량과 부피를 차지하는데, 그 중에서도 폼 패드는 가장 중요한 재료이며 바이오 폼 소재가 상용화 시에 수요를 창출할 것으로 기대된다. 이미 Ford 자동차에서는 대두유를 기반으로 한 바이오 polyol을 이용하여 바이오 폼을 5% 적용시켰으며, 이산화탄소의 절감효과를 얻은 것으로 보고되고 있다[5]. 크래쉬 패드는 자동차 내장재 부품으로, 계기판 및 공조장치, 편의 장치 등으로 구성되어 있고, 디자인, 편의성, 안전성 측면에서 중요한 부품이다. 크래쉬 패드 단면도를 보면 스킨, 폼, 코어로 이루어져 있는데, 충격 향상을 위해서 다량의 우레탄 폼이 사용된다. 바이오 polyol을 적용한 바이오 폼을 적용할 수 있는 부품 중 하나이다. 대시 아이소 패드는 엔진룸과 크래쉬 패드 사이에 위치하며 엔진소음을 저감시켜 자동차 실내의 정숙함을 유지시켜준다. 대시 아이소 패드에는 소음을 흡수할 수 있는 소재를 우레탄 폼을 사용하고 있다(Fig. 20).[84]

메르세데스-벤츠에서는 ‘메르세데스 Class E’에 셀룰



Figure 20. Polyurethane foam applications (car seats, crash pads, dash iso pads) [5].



Figure 21. Mercedes-Benz, bio-composite materials applied to ‘Mercedes Class E’ [86].

로오스 섬유를 충전시킨 바이오 복합재료를 이용하여 (Fig. 21)와 같이 자동차 내장재 부품에 적용시켰고, ‘메르세데스 Class A’에는 코코넛 섬유/라텍스 고무 복합재료를 자동차 시트에 적용하였다.[85] 아우디는 flax/sisal mat를 폴리우레탄에 충전한 바이오 복합재료를 도어 트림 패널에 적용하고, 셀룰로오스 섬유로 이용하여 바이오 복합재료를 seatbacks, 도어 패널 등에 응용하였다 [86].



Figure 22. BMW, bio-composites applied to ‘BMW 7 Series’ [87].

BMW 사는 BASF에서 천연 섬유(hemp, kenaf, wood)가 포함된 아크릴 공중합체 개발품인 Acrodur®을 ‘BMW 7 series’ 도어 패널에 적용시켰으며, 가교 공정 시에 페놀과 포름알데히드와 같은 유해 성분을 배출하지 않아 작업 시에 안정성을 고려하였다(Fig. 22)[87].

국내 자동차업체 기아자동차도 2014년에 열린 시카고 모터쇼에서 공개된 전기차 ‘쏘울 EV’ 모델에 바이오 기반 플라스틱을 총 23.9 kg, 바이오 기반 탄소량을 10% 적용하여 UL환경마크를 획득한 사례를 볼 수 있다[88].

References

1. C. Jones, D.M. Kammen, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 895 (2014).
2. Y. Guo, J. Tian, N. Zang, Y. Gao, L. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, **52**, 7754 (2018).
3. R.C. Saxena, D.K. Adhikari, H.B. Goyal, *Renewable Sustainable Energy Rev*, **13**, 16 (2009).
4. A. Vilcinskis ed. *Insect Biotechnology*, **2** (2010).
5. 오정석, 광성복, *고무기술*, **16**, 75 (2015).
6. KISTEP, **212**, 1 (2017).
7. 한국바이오협회, *생명공학백서*, (2017).
8. J.H. Moon, S.B. Kwak, J.Y. Lee, J.S. Oh, *Elastomers Compos.*, **52**, 249 (2017).
9. H.Y. Li, Y.Q. Tan, L. Zhang, Y.X. Zhang, Y.H. Song, Y. Ye, M.S. Xia, *J. Hazard. Mater*, **217**, 256 (2012).
10. 조윤주, 최성희, 이은열, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 579 (2013).
11. 바이오화학산업동향지, *Trend In White Biotech*, 70 (2015).
12. 김광인, 김상범, *Korean Industrial Chemistry News*, **15**, 11 (2012).
13. G. Robbenlen, R.K. Downey, and A. Ashri, *Nature and Biosynthesis of Storage Protams, in Oil Crops of the World*, McGraw-Hill, 165 (1989).
14. M.N. Belgacem and A. Gandini, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 40 (2008).
15. J. Huang, L. Zhang, H. Wei, and X. Cao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 624 (2004).
16. Y.H. Hu, Y. Gao, D.N. Wang, C.P. Hu, S. Zu, L. Vanoverloop, and D. Randall, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 591 (2002).
17. A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, and Z.S. Petrovic, *J. Polym. Environ.*, **10**, 49, (2002).
18. A. Guo, W. Zhang, and Z.S. Petrovic, *J. Mater. Sci.*, **41**, 4914, (2006).
19. Z.S. Petrovic, W. Zhang, and I. Javni, *Biomacromolecules*, **6**, 713, (2005).
20. Y. L. Hsiao, US0229375 A1, (2006).
21. V.B. Veronese, R.K. Menger, M.M. de C. Forte, and C.L. Petzhold, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 530 (2011).
22. M.A. Mosiewicki, G.A. Dell’arciprete, M.I. Aranguren, and N.E. Marcovich, *J. Compos. Mater.*, **43**, 3057 (2009).
23. L. Shen, J. Haufe, and M.K. Patel, Report for European Polysaccharide Network Of Excellence (EPNOE) and European Bioplastics, 243 (2009).
24. N. Shiraishi, S. Onodera, M. Ohtani, and T. Masumoto, *Mokuzai Gakkaishi*, **31**, 418 (1985).
25. S. Pu and N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, **39**, 446 (1993).
26. D. Maldas and N. Shiraishi, *Biomass Bioenerg.*, **12**, 273 (1997).
27. M.H. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao, and N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 675 (1996).
28. T. Yamada and H. Ono, *Bioresour. Technol.*, **70**, 61 (1999).
29. S.P. Mun and E.M. Hassan, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 473 (2004).
30. Y. Yao, M. Yoshioka, and N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, **41**, 659 (1995).
31. Y. Yao, M. Yoshioka, and N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1939 (1996).
32. G. Çaylı and S. Küsefoğlu, *J. Appl. Pol. Sci.*, **109**, 2948 (2008).
33. D.P. Pfister, Y. Xia, and R.C. Larock, *Chem. Sus. Chem.*, **4**, 703 (2011).
34. L. Hojabri, H. Kong, and S.S. Narine, *Biomacromolecules*, **10**, 884 (2009).
35. L. Hojabri, X. Kong, and S.S. Narine, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **48**, 3302 (2010).
36. A. Cornille, R. Auvergne, O. Figovsky, B. Boutevin, and S. Caillol, *European Polymer Journal*, **87**, 535 (2017).
37. S. Schmidt, B. S. Ritter, D. Kratzert, B. Bruchmann, and R. Mulhaupt, *Macromolecules*, **49**, 7268 (2016).
38. B. Tamami, S. Sohn, and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 883 (2004).

39. L. Ubaghs, N. Fricke, H. Keul, and H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 517 (2004).
40. M.D.A. Azambuja and A.A. Dias, *Mat. Research*, **9**, 287 (2016).
41. S. Ibrahim, A. Ahmad, and N.S. Mohamed, *Bull. Mater. Sci.*, **38**, 1155 (2015).
42. M.R. Patel, et al. *Mat. Research*, **12**, 385 (2009).
43. K.P. Ang, C.S. Lee, S.F. Cheng, C.H. Chuah, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131 (2014).
44. A. Campanella, L.M. Bonnaillie, R.P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2567 (2009).
45. Y. Lu, R.C. Larock, *Chem. Sus. Chem.*, **3**, 329 (2010).
46. K.P. Somania, S.S. Kansara, N.K. Patel, A.K. Rakshita, *Int. J. Adhes. & Adhes.*, **23**, 269 (2003).
47. V. Eswaramoorthi, S. Jagadeesan, S. Palanisamy, P. Kandhasamy, S. Chitra, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **30**, 468 (2016).
48. R.K. Agrawal, L.T. Drzal, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **9**, 1381 (1995).
49. R.P. Mitesh, M.S. Jignesh, K.P. Natvarbhai, H.P. Ketan, *Mat. Research*, **12**, 385 (2009).
50. N. John, R. Joseph, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1185 (1998).
51. J. Drelich, J.D. Miller, R.J. Good, *J. Colloid. Interface Sci.*, **179**, 37 (1996).
52. B.S. Lee, B.C. Chun, Y.C. Chung, K.I. Sul, and J.H. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 27 (2002).
53. B.K. Kim, Y.J. Shin, S.M. Cho, and H.M. Jeong, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **38**, 2652 (2000).
54. J. Hu, Z. Yang, L. Yeung, F. Ji, and Y. Liu, *Polym. Int.*, **54**, 854 (2005).
55. Z.W. Wicks, Jr., D.A. Wicks, and J.W. Rosthauser, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 161 (2002).
56. J. Kim, C. Lee, A. Kim, C. Lee, *Sci. Emot. Sensib.*, **12**, 77 (2009).
57. J.S. Yoo, H.J. Chun, *Polym. Sci. Technol.*, **10**, 578 (1999).
58. M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, New York (1999).
59. D. Dieterich, *Prog. Organic Coatings*, **9**, 281 (1981).
60. S.Y. Lee, J.S. Lee, B.K. Kim, *Polym. Int.*, **42**, 609 (1996).
61. B.P. Thapliyal, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 735 (1990)
62. B.K. Kim, J.C. Lee, *Polymer*, **19**, 223 (1995).
63. J.B. Ahn, H.K. Cho, C.N. Jeong, S.T. Noh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 230 (1997).
64. K.H. Lee, B.K. Kim, *Polymer*, **37**, 2251 (1996).
65. T.K. Kim, S.J. Kim, B.K. Kim, *Polymer(Korea)*, **16**, 604 (1992).
66. 신용탁, et al. *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 434 (2010).
67. S.Y. Yoo, J.D. Kim, S.K. Kam, M.J. Moon, M.G. Lee, *J. Env. Sci. Int.*, **16**, 891 (2007).
68. F.S. Chuang, H.Y. Tsi, J.D. Chow, W.C. Tsen, Y.C. Shu, S.C. Jang, *Polym. Derad. Stab.*, **93**, 1753 (2008).
69. J.W. Lim, J.H. Yim, *Polymer(Korea)*, **33**, 569 (2009).
70. C. Zhang, X. Zhang, J. Dai, C. Bai, *Prog. Org. Coat.*, **63**, 238 (2008).
71. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons Ltd., (2000).
72. S.M. Park, et al., *The Korean Society of Dyers and Finishers* (2009).
73. D. Balgude, A.S. Sabnis, *J. Coat. Technol. Res.*, **11**, 169 (2014).
74. 환창민, et al., *Polymer(Korea)*, **41**, 1004 (2017).
75. D. Trache, et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, **93**, 789 (2016).
76. A. Dufresne, *Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG (2017).
77. Z. Zhang, J. Song, B. Han, *Chem. Rev.*, 117, (2016).
78. R. Ahorsu, F. Medina, M. Constantí, *Energies*, **11**, 3366 (2018).
79. D. Barana, et al, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 5258 (2016).
80. C.R. Catalina, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**, 8222 (2017).
81. D. Saha, et al., *Langmuir*, **30**, 900 (2014).
82. S. Kamravaei, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 1297 (2017).
83. 바이오화학산업동향지, *Trend In White Biotech*, 76 (2017)
84. 문준호, 이상현, 오정석, *Polym. Sci. Technol.*, **29**, 510 (2018).
85. S. Shinoj, et al., *Ind. Crops Prod.*, **33**, 7 (2011).
86. R. Campilho, Woodhead Publishing, 275 (2017).
87. R. Stewart, *Reinf. Plast.*, **54**, 22 (2010).
88. Green Car Congress (2014).