

Peroxidase를 이용한 cardol의 중합과 경화 거동

박승영 · 김용환 · 류정용 · 송봉근

한국화학연구원 응용화학연구부

Tel:042-864-7642, FAX:042-860-7649

Abstracts

Enzymatic polymerization of cardol derived from cashew nut shell liquid have been examined. t-Butyl alcohol aqueous systems showed high yield of polycardol when SBP was as biocatalyst. Compared other solvents, peroxidase activity was maintained stable, which was seemed major cause. Solvent aqueous system and concentration of hydrogen peroxide were found to have an influence on the yield and molecular weight distribution of polycardol under the reaction of enzymatic polymerization using peroxidase. The polymer was subjected to the hardening by methyl ethyl ketone peroxide and cobalt naphthenate catalyst, giving a crosslinked tough film. Polycardol was cured rapidly and the hardness increased with time. Finally, the pencil scratch hardness reached to 7H, which is enough hard for industrial uses.

1. 서론

Cashew nut shell liquid(CNSL)는 천연물유래의 재생 가능한 원재료로 해서 주로 인도와 브라질에서 생산되고 있다. 그 생산량은 약 100만 톤/year 규모이며, 부산물의 유효이용이라는 관점에서 매우 흥미 있는 biomass소재이다. CNSL의 주성분은 anacardic acid (60%)이며, cardol(20%), cardanol(10%), 그 외에 소량의 2-methylcardol 포함되어 있다¹⁾. 특히 CNSL은 옷의 주성분인 urushiol과 유사한 구조를 가지고 있어 옷 칠 유사도료로 사용되고 있다.

본 연구의 목적은 페놀계 분자를 중합하는데 있어서 유독한 formaldehyde을 일절 사용하지 않고 생촉매 중합 process를 이용하여 cardol의 효소중합 거동에 미치는 영향인자와 경화 거동을 검토하여 신기능성 코팅소재를 탐색하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

미국 Palmer International사로부터 technical CNSL (AF6155, cardanol 50-60%, cardol

25-35%)을 구입하였다. Cardol은 technical CNSL로부터 Kumar법에¹⁾ 의하여 추출 단리하여 순도 93% 이상의 것을 생촉매 중합 시료로 사용하였다. 일반적인 시약과 peroxidase(SBP, HRP)는 Sigma-Aldrich의 것을 사용하였다. 대표적 cardol의 생촉매 중합은 그림2와 같다.

기본적인 효소 중합법은 50ml 2-neck joint round bottom flask를 이용하여 cardol 0.632g(2.0mmol), peroxidase 20mg, t-Butyl alcohol 12.5ml, 0.1M phosphate buffer pH 7.0 12.5ml를 넣고 자석 교반기로 혼합하였다. 10% 과산화 수소 340ul(1.0mmol)는 syringe pump를 이용하여 5시간 동안(68ul/h) feeding하여 24시간동안 반응시켰다. Polycardol의 분석은 GPC와 1H-NMR로 측정하였다.

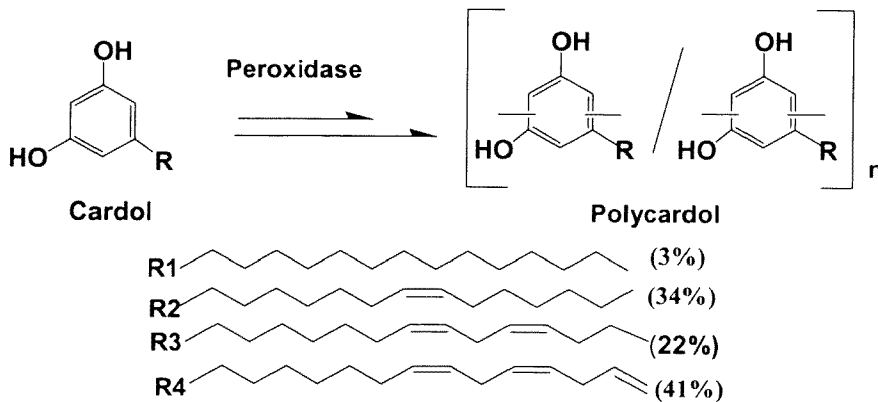


Figure 1. Scheme of enzymatic polymerization using cardol

3. 결과 및 고찰

3-1 Cardol의 생촉매 중합에 있어서 합수유기용매의 선발

Peroxidase를 이용하여 cardol대한 각 유기용매와 0.1M phosphate buffer pH 7.0의 비율과의 관계에 대하여 효소의 활성에 미치는 영향을 검토하였다. IPA, 메탄올, 에탄올, 1,4-dioxane, DMF 및 acetone 등의 유기용매와 buffer와 혼합한 합수용매에서는 대부분 peroxidase의 활성이 나타나지 않았지만, t-butyl alcohol과 buffer와 혼합한 합수유기용매에서는 peroxidase의 활성이 양호한 것으로 나타났다. 특히 완충용액이 증가함에 따라서 효소의 활성이 증가하였으며, t-butyl alcohol과 완충액의 비가 5:5였을 때 최적조

건을 시사하였다. 이것은 t-butyl alcohol과 phosphate buffer 합수유기용액이 2개의 수산기와 불포화탄화수소(C₁₅H₂₇)로 된 페놀 유도체인 cardol을 생촉매 중합하는데 있어서 훌륭한 합수유기용매로서 중요한 정보를 제공해 주고있다.

생촉매를 통한 페놀성 유도체를 효소 중합하는데 있어서 합수 유기용매는 소수성기인 cardol의 균일한 용해와 과산화 수소 첨가하였을 경우, 효소의 활성이 안정적으로 유지해야 효소중합이 가능한 것으로 생각된다. 따라서 생촉매를 이용한 cardol의 효소 중합하는데 있어서 합수유기용매의 선발과 비율은 효소중합거동에 중요한 인자로 작용하는 것으로 판단되었다.

3-2 생촉매 중합에 있어서 합수유기용매의 영향

그림2는 생촉매를 이용한 cardol의 효소 중합하는데 있어서 합수유기용매 t-butyl alcohol에 대한 0.1M phosphate buffer의 양을 증가하였을 경우, polycardol의 수율과 분자량에 미치는 영향을 검토한 것이다. 효소중합은 25℃의 온화한 온도에서 기질 2mmol(기질농도 2.4%)로 과산화수소 1mmol을 5시간 feeding하여 24시간 반응시켰다. 합수유기용매 5:5에서는 효소 중합 반응하는 동안 반응시간이 진행함에 따라 콩알만한 크기의 응집 물이 형성하여 합수유기용매에 돌아다니는 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 이것은 중합 전 균일계 반응이었지만 과산화 수소를 첨가함에 따라서 cardol monomer가 생촉매 중합에 의하여 polymer로 석출되고 있는 것을 시사하고 있는 것으로 생각되었다. 24시간 반응 후 기질은 대부분 소비된 것으로 확인되었다. Polycardol의 분자량을 GPC로 측정한 결과, 11,000에서 17,000범위의 폴리머인 것으로 확인되었다.

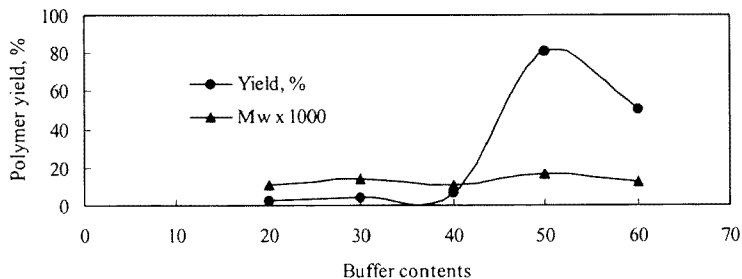


Figure 2 Relationship between polymer yield and molecular weight under various solvent aqueous conditions

¹H-NMR 이용하여 cardol과 polycardol의 스펙트라를 비교한 결과 polycardol의 대부분의 피크는 cardol의 피크보다 broad하게 보이는 것을 확인하였다(그림생략).

이러한 것은 cardol 측쇄의 불포화기는 생촉매 중합하는 동안에 반응하지 않는 것으로 판단되었고, 단지 페놀성 부위만 중합하는 동안에 중합되는 것을 시사하였다.

한편, 페놀의 산화중합은 보통 모노머의 탈 수소와 관련되어 있으며, 모노머로부터 수소의 탈리는 생촉매 효소 중합하는 동안 일어나는 것으로 추측되었다^{2),3)}.

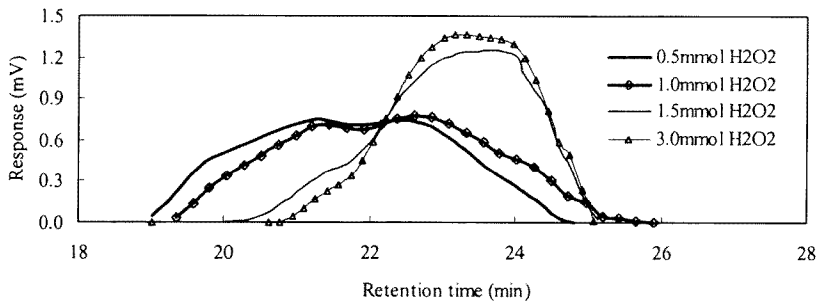


Figure 3. Molecular weight distribution of polycardol

3-3 생촉매 중합에 있어서 과산화 수소의 영향

그림3은 과산화수소 0.5~3.0mmol 농도에서 cardol의 생촉매 중합한 polymer를 GPC로 측정된 결과에 대하여 분자량분포를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보는 것처럼 과산화수소의 농도가 낮아질수록 polycardol 분자량이 고분자영역으로 이동하며, 과산화수소가 고농도일수록 저분자 영역으로 이동하는 것으로 확인되었다. 이러한 것은 과산화수소의 농도에 의하여 효소의 활성에 기인하는 것으로 추정되었다. 즉 과산화수소의 저 농도에서는 효소중합 반응하는 동안 전시간에 걸쳐서 살아 있는데 반하여 고농도의 과산화수소에서는 효소의 활성이 바로 실패되기 때문에 polycardol의 분자량 분포곡선에 직접적으로 영향을 주는 것으로 판단되었다.

3-4 Polycardol의 경화성

현재 시판되는 카슈 수지도료는 cardanol을 호루말린과 반응시킴으로 인해서 예비중합체(prepolymer)를 합성하고, 이것에 측쇄 올레핀 부위를 산화하는 촉매로 해서 유성도료로 사용되는 금속건조제를 첨가한 산화 중합형 도료이다. 그러나 최근 환경문제에 관한 의식이 높아짐에 따라서 카슈 도료에 있어서도 독성이 강한 포르말린을 일

절 사용하지 않는 새로운 중합법의 개발이 요구되어지고 있다.

Cobalt naphthanate를 부가하면 생촉매에 의해 중합한 polycardol은 실온 하에서 2시간만에 경화 도막이 형성되었다. Polycardol로부터 얻은 경화 막은 진한 갈색의 광택이 뛰어나며, 옷 도막과 유사한 도막이 형성되었다. Cobalt naphthanate의 부가농도에 따라서 경화도막의 형성이 빨라진 것을 알 수 있고, 옷 도막 보다 경화과정이 매우 빠르게 진행된 것을 알 수 있었다. Polycardol은 경화경도가 7H까지 형성하는데 20일 걸렸지만, 옷 도막은 90일 이상 걸리는 것으로 알려졌다⁴⁾.

4. 결론

폐놀계 분자를 중합하는데 있어서 유독한 formaldehyde 을 일절 사용하지 않고 생촉매중합 process를 이용하여 cardol의 효소중합 거동에 미치는 영향인자와 경화 거동을 검토하였다. Peroxidase에 의한 cardol의 중합성을 여러 가지 용매조건에서 실험한 결과 peroxidase는 t-butyl alcohol용매 시스템에서 효소의 활성이 가장 큰 것으로 나타났다. 생촉매를 이용한 효소중합의 거동은 완충액의 농도에 따라서 수율의 변화에 지대한 영향을 주는 것으로 났으며, 특히 함수유기용매 5:5영역에서 수율은 가장 높았다. Peroxidase를 이용한 cardol의 효소 중합 반응시 과산화수소의 농도는 중합체의 수율과 분자량 변화에 지대한 영향을 주는 요인으로 시사되었다. Polycardol의 코발트계 촉매에 의한 경화 실험에 있어서 도막의 강도는 촉매제의 영향을 받으며, 옷칠 도막의 강도 보다 우수한 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. P. P. Kumar, et al., "Process for isolation of cardanol from technical cashew nut shell liquid, Food Chem"(2002), 50, 4705-4708
2. Kobayashi S., "Enzymatic polymerization: a new method of polymer synthesis" (1999), J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 37, 3041-3055
3. Ikeda R., et al., "Enzymatic synthesis and curing of polycardanol"(2000) Polymer J., 32(7), 589-593
4. Watanabe O., et al., "Effect of primary amines on the curing reaction of lacquer tree paint film"(2001), The Chemical Society of Japan, 2, 103-110