

Biomass 유래 퓨란계 단량체를 이용한 폴리에스터의 중합 및 특성 연구

서강진*** · 김명준*** · 정지혜* · 이영철*,† · 노시태*** · 정용석**

*한국생산기술연구원, **충북대학교 화학과, ***한양대학교 정밀화학공학과
(2011년 3월 28일 접수, 2011년 5월 4일 수정, 2011년 5월 31일 채택)

Polymerization and Characterization of Polyesters Using Furan Monomers from Biomass

Kang Jin Seo***, Myeong Jun Kim****, JiHea Jeong*,
Young Chul Lee*,†, Si Tae Noh***, and Yongseog Chung**

*Green Chemistry & Engineering R&D Department,

Korea Institute of Industrial Technology, Chungnam 331–825, Korea

**Department of Chemistry, Chungbuk National University, Chungbuk 361–763, Korea

***Department of Fine Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 429–791, Korea

(Received March 28, 2011; Revised May 4, 2011; Accepted May 31, 2011)

초록: 바이오매스에서 유래된 2,5-dihydroxymethylfuran(DHMF)을 KMnO_4 산화반응으로 furan-2,5-dicarboxylic acid(FDCA)를 합성하였다. 합성한 FDCA와 다이올류를 에스테르화 반응과 축중합 반응을 진행시켜 폴리에스터를 중합하였다. 폴리에스터는 NMR을 통해 조성을 분석하였고 DSC와 TGA를 통해 열적특성을 분석하였다. 합성된 폴리에스터의 고유점도는 0.78~1.2 dL/g으로 상용화된 poly(ethylene terephthalate) (PET)와 비슷하였다. 다이올의 길이가 증가할수록 Young's modulus와 strength는 낮아지고 elongation-to-break는 높아지는 경향을 확인하였다. 합성한 poly(ethylene furandicarboxylate) (PEF)의 Young's modulus는 3551 MPa, strength는 103 MPa로 상용화된 PET와 비슷하였다.

Abstract: Furan-2,5-dicarboxylic acid (FDCA) was synthesized by KMnO_4 oxidation of 2,5-dihydroxymethylfuran(DHMF) derived from biomass. Polyesters were synthesized by esterification and polycondensation of FDCA with various diols(ethane-1,2-diol, propane-1,3-diol, butane-1,4-diol, hexane-1,6-diol, decane-1,10-diol). The composition of polyesters was characterized by using ^1H NMR. Thermal properties of the polyesters were characterized by DSC and TGA. Intrinsic viscosities (IV) of the polyesters were measured to be 0.78~1.2 dL/g comparable with IV of commercial poly(ethylene terephthalate) (PET). As the chain lengths of diols increased, Young's modulus and strength decreased and elongation-to-break generally increased. Young's modulus and strength of the polyesters were measured to be 3551 MPa and 103 MPa, respectively, comparable with commercial PET.

Keywords: biomass, polyester, FDCA, furan.

서론

20세기 산업의 급속한 발전과 함께 화석원료 중심의 에너지 공급이 확대되고 화석원료를 이용한 화학 제품의 수요가 증가하여 제조 공정에서 발생하는 이산화탄소 및 폐기물의 배출로 인한 환경오염 문제가 대두되고 있다. 따라서 화석원료에 기반을 둔 화학산업을 대체하고 환경문제를 최소화할 수 있는 바이오 플라스틱에 대한 관심이 증가하고 있으며 이 분야에 대한 연구가 최근에 활발히 이루어지고 있다.

바이오 플라스틱은 화석원료에서 유래된 생분해성 고분자와 바이오

매스에서 유래된 고분자 그리고 천연 고분자를 모두 포함하는 개념이다. 이러한 바이오 플라스틱은 생분해성 고분자와 같이 분해과정에서 얻는 환경 친화적인 장점보다는 바이오 매스로부터 유래된 바이오 플라스틱과 같이 근본적인 화석원료의 사용을 줄이는 것과 사용한 폐기물의 분해 과정에서 발생하는 이산화탄소가 다시 식물 자원의 성장을 위하여 소모됨으로써 결과적으로 이산화탄소의 발생을 최소화하는 것이 중요한 부분이다.

이 바이오 플라스틱 중에서 셀룰로오스, 천연고무와 같은 천연 고분자는 이미 많은 연구가 이루어져 크게 발전하였으며 현재 많은 양이 사용되고 있다. 그러나 바이오 매스에서 유래된 고분자 관련 기술은 최근에 발전하기 시작하였다. 전체 바이오 플라스틱 생산량의 20%를 차지하는 poly-

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ylee@kitech.re.kr

lactic acid (PLA)와 생산량 8%를 차지하는 polyhydroxyalkanoates (PHA)만이 현재 상업화되어 대량 생산에 진입한 상태이다. 이 외에 poly(trimethylene terephthalate) (PTT), poly(butylene terephthalate) (PBT), poly(butylene succinate) (PBS), polyamide, polyurethane (PU) 등은 아직 상업화 단계에 이르지 못하고 여러 분야에서 많은 연구 및 개발이 진행되고 있다.^{1,2} 그리고 바이오 플라스틱은 기존의 화석원료에서 유래된 플라스틱에 비하여 물성이 떨어지고 생산단가가 아주 높으며 가공성이 용이하지 못하고 용도가 제한적이어서 상용화에 대한 어려움이 있다. 따라서 더욱 넓은 범위에서 응용 가능하고 가격 경쟁력을 갖는 새로운 바이오 플라스틱의 연구 및 개발이 필요한 상황이다.

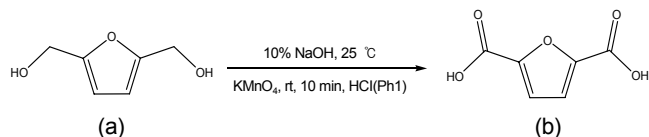
2004년 중순 미국 에너지성(DOE)에서는 미래의 대체 화학 물질을 발표하면서 화학적인 변형을 통하여 단당류 원료로부터 생산될 수 있는 12개의 기본 요소 화합물을 선정하였다.³ 선정된 화합물 중 5-hydroxymethylfurfural (HMF)을 이용하여 DHMF와 본 실험의 단량체인 furan-2,5-dicarboxylic acid (FDCA)을 합성할 수 있다. 이로부터 중합되는 폴리에스터는 독특한 구조적 특성으로 푸란계 바이오 플라스틱이 기존의 지방족, 방향족 고분자와 차별화된 독특한 물성을 나타낼 가능성이 있다. 따라서 푸란계 단량체와 바이오 매스로부터 생산 가능한 다른 단량체들을 활용함으로써 모든 원료를 재생이 가능한 자원으로부터 얻을 수 있고 기존의 고분자와 구별되는 물성 및 활용도를 지닌 고분자 소재를 개발할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 바이오 매스에서 유래된 단량체인 FDCA와 5가지 다이올을 이용하여 폴리에스터를 중합하였다. 중합한 폴리에스터는 각각의 구조적 특성을 확인하였고 고유 점도를 측정하여 상업화 가능성을 확인하였으며 기존의 화석원료 유래 플라스틱 및 이미 생산되고 있는 바이오 플라스틱과 비교하기 위하여 다이올에 따른 열적 및 기계적 특성을 분석하였다.

실 험

시 약. 실험에 사용된 시약은 모두 정제 과정 없이 사용하였으며 단량체의 합성에 사용한 DHMF (97%)는 Pennakem사에서 구입하여 사용하였고 중합에 사용된 단량체인 ethane-1,2-diol (99.8%), propane-1,3-diol (99%), butane-1,4-diol (99%), decane-1,10-diol은 Aldrich사, hexane-1,6-diol (98%)은 삼진화학에서 구입하여 사용하였다. 그리고 NMR 용매인 DMSO, $CDCl_3$, trifluoroacetic acid-d (TFA)와 중합에서 사용되는 촉매인 titanium(IV) triethanolaminate-isopropoxide (Tyzor)는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

기기분석. 합성한 단량체와 폴리에스터의 구조분석에 사용된 핵자기 공명 분석은 Bruker Avance사의 500 MHz 1H NMR를 이용하였고 폴리에스터의 고유점도는 Brookfield사의 DV-2pro에 UL (ultra low) adapter를 연결하여 사용하였다. 용매는 페놀과 1,1,2,2-tetrachloroethane을 부피비 5:5로 혼합하여 사용하였고 0.1~0.5 g/dL 5가지의 농도의 용액을 제조하여 25 °C에서 각각 측정하였고 측정된 절대점도를 이용하여 고유점도를 구하였다. 시차주사열량 분석은 Perkin Elmer사의 DSC8000을 사용하였고 질소 기류 하에서 10 °C/min의 속도로 0~250 °C의 구간에서 1차 승온곡선과 강온곡선 그리고 2차 승온곡선을 측정하였다. 열 안정성은 Perkin Elmer사의 TGA7을 사용하여 질소 기류 하에서 10 °C/min의 승온속도로 800 °C까지 측정하였다. 기계

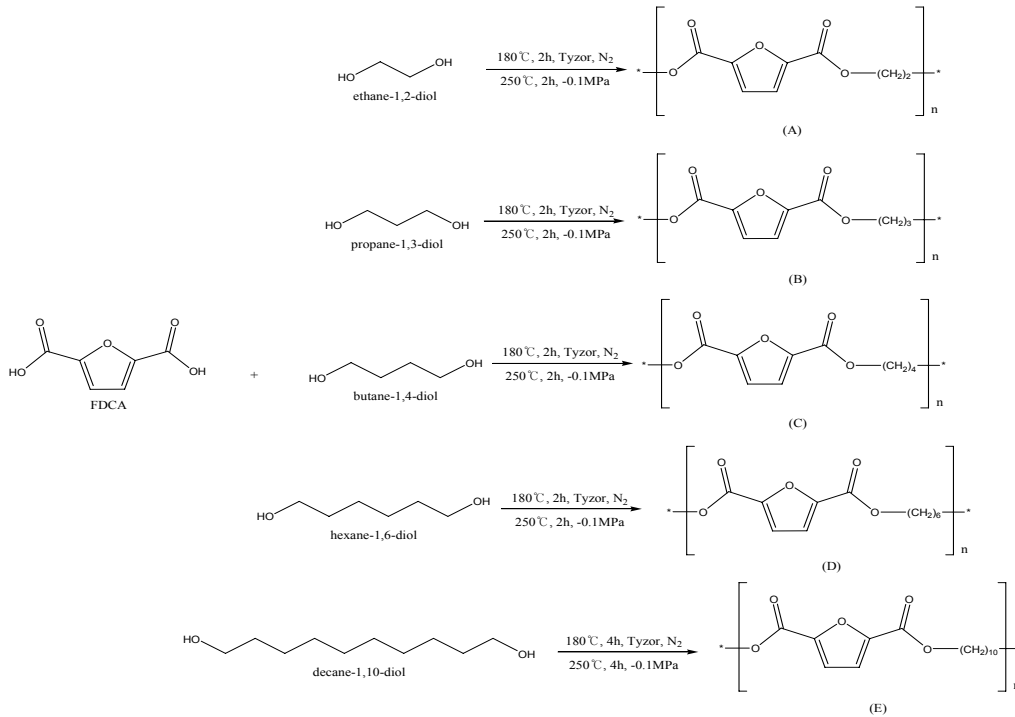


Scheme 1. Synthesis of FDCA (b) from DHMF (a).

적 물성을 측정하기 위해 폴리에스터를 가열프레스에서 시료에 따라 150~210 °C의 온도로 가열 압착하여 두께가 균일한 필름을 제조하고 dog bone 형태로 잘라내어 시편을 준비하였다. 시편의 측정 폭은 5 mm 이고 측정길이는 18.7 mm이며 cross-head speed는 5 mm/min으로 상온에서 Zwick Roell사의 z005TN을 사용하여 5회 실험한 후 평균값을 산출하였다.

FDCA의 합성. FDCA의 $KMnO_4$ 산화 실험은 문헌을^{4,5} 참조하여 합성하였다(Scheme 1). 비이커에 10%-NaOH (23 eq) 수용액을 넣고 온도를 25 °C로 유지시키면서 DHMF (1 eq)를 넣은 뒤 충분히 교반한다. 정확한 양의 $KMnO_4$ (3.5 eq)를 넣고 10분 동안 교반한다. 이때 manganese oxide 침전물이 생기면서 플라스크 내부의 온도가 상승한다. Manganese oxide 침전물은 크기가 매우 작아 일반 종이필터를 통과하므로 미리 준비한 celite 필터로 manganese oxide 침전물을 필터한다. 여과액을 큰 비이커로 옮기고 상온에서 교반하면서 HCl을 조금씩 떨어뜨린다. 중성이 되면 기포가 발생하기 시작하고 생성물이 침전하기 시작하며 반응기 내부의 온도는 상승한다. HCl을 더 가하여 pH 1 이하가 되게 하고 온도가 상온이 될 때까지 충분히 교반한다. 침전물을 필터하고 증류수로 세척한 후 진공 오븐에서 용매를 완전히 제거하여 FDCA를 얻었다.

PEF의 합성. PEF의 합성은 문헌을⁶⁻⁸ 참조하여 실험하였다. 500 mL 삼구 둥근 플라스크에 증류장치와 교반기를 부착하고 FDCA (1 eq)와 ethane-1,2-diol (3 eq)를 넣고 질소 기류 하에서 30분동안 충분히 교반시킨다. 그리고 20 ppm의 Tyzor 촉매를 가하고 180 °C의 온도로 2시간 동안 교반한다. 이때 에스테르화 반응이 일어나면서 FDCA가 서서히 녹아 들어가기 시작하고 증류 장치를 통하여 H_2O 가 빠져 나오는 것을 확인할 수 있다. 그 다음 공정인 축중합 반응은 가하던 질소를 멈추고 온도를 250 °C로 올려준다. 그리고 천천히 감압하여 고진공을 유지하면서 2시간 동안 교반한다. 이때 소량의 물과 과량으로 넣었던 단량체인 ethane-1,2-diol이 증류 장치를 통하여 나오는 것을 확인할 수 있다. 1시간 정도 지나면 반응물의 점도가 점점 높아지면서 교반기의 torque가 증가하기 시작하고 1시간이 더 지나면 점도가 크게 증가하여 교반할 수 없게 된다. 온도를 상온까지 내려주고 페놀과 1,1,2,2-tetrachloroethane을 부피비 5:5로 혼합한 용매를 이용하여 반응물을 녹이고 과량의 메탄올에 한 방울씩 떨어뜨리는 재침전 과정을 거쳐서 불순물을 제거한다. 침전물을 필터하고 진공오븐에서 용매를 제거하여 생성물을 얻었다. 이 생성물은 아직 분자량이 낮은 상태이기 때문에 고분자량을 얻기 위해 축중합 반응을 같은 방법으로 한번 더 반복하면 연노란색 섬유 형태의 PEF를 얻을 수 있다. PEF와 동일한 중합방법으로 다이올을 변화시켜 poly(propylene furandicarboxylate) (PPF), poly(butylene furandicarboxylate) (PBF), poly(hexamethylene furandicarboxylate) (PHF), poly(decamethylene furandicarboxylate) (PDF)를 중합하였다(Scheme 2).



Scheme 2. Polymerization of PEF (A); PPF (B); PBF (C); PHF (D); PDF (E).

Table 1. Yield of FDCA

Amount of KMnO_4 (eq)	Yield of FDCA (%)
2.5	—
3.0	37.2
3.5	55.2
4.0	36.5
4.5	39.2
5.0	33.8
6.5	—

결과 및 토론

FDCA의 합성. 합성한 단량체 FDCA는 Table 1과 같이 KMnO_4 의 당량에 따라 수율의 차이가 크게 나타난다. KMnO_4 당량을 각각 2 eq부터 0.5 eq의 단위로 6.5 eq까지 변화시켜 측정한 결과 Table 1과 같이 3.5 eq에서 55%의 최고 수율을 확인할 수 있었고 2.5 eq 이하 또는 6.5 eq 이상에서는 FDCA를 얻을 수 없었다. 합성한 FDCA를 dichloromethane : 메탄올 : 아세트산=6 : 2 : 0.5의 혼합 전개용매를 이용하여 얇은막 크로마토그래피(TLC)에 전개한 결과 Rf 값이 0.79로 문헌의 값과 동일하게 나타났다. FDCA의 ^1H NMR 분석결과 furan ring에 있는 수소의 피크는 7.2 ppm 부근에서 측정되었고 -OH에 있는 수소의 피크는 13.5 ppm에서 측정할 수 있었으며 시작물질인 DHMF에 있던 $-\text{CH}_2-$ 의 수소 피크가 없어진 것이 확인되었다. FTIR 분석결과 DHMF에 없는 에스터기의 피크가 $1710\sim 1725\text{ cm}^{-1}$ 에서 측정되었고 furan ring의 피크인 sp^2 -stretch와 C=C stretch가 각각 $3010\sim 3095\text{ cm}^{-1}$, $1620\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 에서 측정되었으며 O-H stretch의 피크가 $3200\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 에서 측정되었다. 그리고 DSC 분석을 통하여 melting

temperature (T_m)가 $363\text{ }^\circ\text{C}$ 로 측정되어 문헌값과 동일함을 알 수 있었다.

PEF, PPF, PBF, PHF, PDF의 ^1H NMR 분석. 합성한 폴리에스터는 공통적으로 furan ring에 있는 수소 피크의 면적을 적분하여 각각의 수소의 조성비를 구하였다. 분석결과(Figure 1) 공통적으로 FDCA에 없는 $-\text{OCH}_2-$ 의 피크와 $-\text{CH}_2-$ 의 피크를 확인할 수 있었다. PEF는 furan ring에 있는 수소의 피크를 7.2 ppm 부근에서 측정되었고 $-\text{OCH}_2-$ 에 있는 수소의 피크는 4.7 ppm에서 측정할 수 있었으며 각각의 조성비는 1:2로 측정되었다. PPF는 furan ring에 있는 수소의 피크를 7.2 ppm 부근에서 측정되었고 $-\text{OCH}_2-$ 에 있는 수소의 피크는 4.7 ppm에서 측정되었으며 $-\text{CH}_2-$ 에 있는 수소의 피크는 2.2 ppm에서 측정되었다. 그리고 각각의 조성비는 1:2:1로 확인되었다. PBF는 furan ring에 있는 수소의 피크를 7.2 ppm 부근에서 측정되었고 $-\text{OCH}_2-$ 에 있는 수소의 피크는 4.4 ppm에서 측정되었으며 $-\text{CH}_2-$ 에 있는 수소의 피크는 1.9 ppm에서 측정하였다. 그리고 각각의 조성비는 1:2:2로 확인되었다. PHF는 furan ring에 있는 수소의 피크를 7.2 ppm 부근에서 측정되었고 $-\text{OCH}_2-$ 에 있는 수소의 피크는 4.3 ppm에서 측정되었으며 $-\text{CH}_2-$ 에 있는 수소의 피크는 1.4~1.7 ppm에서 측정되었다. 그리고 각각의 조성비는 1:2:4로 확인되었다. PDF는 furan ring에 있는 수소의 피크를 7.2 ppm 부근에서 측정되었고 $-\text{OCH}_2-$ 에 있는 수소의 피크는 4.3 ppm에서 측정되었으며 $-\text{CH}_2-$ 에 있는 수소의 피크는 1.3~1.7 ppm에서 측정되었다. 그리고 각각의 조성비는 1:2:8로 확인되었다.

PEF, PPF, PBF, PHF, PDF의 점도 분석. 합성된 폴리에스터의 1차 축중합 반응 후 고유점도는 각각 PEF 0.62 dL/g, PPF 0.76 dL/g, PBF 0.54 dL/g, PHF 0.67 dL/g, PDF 0.6 dL/g으로 측정되었다. 2차 축중

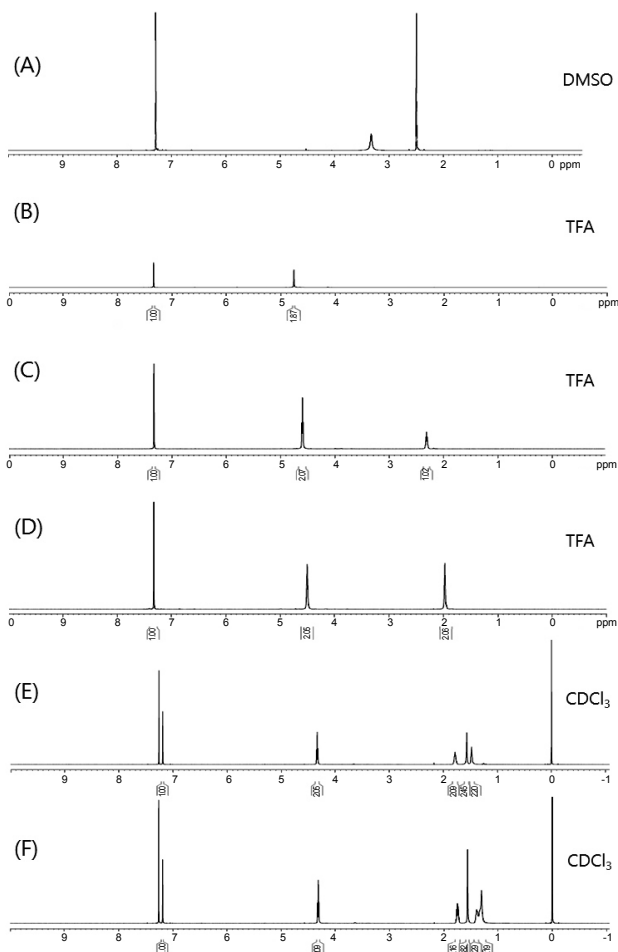


Figure 1. ¹H NMR Spectra of FDCA (A); PEF (B); PPF (C); PBF (D); PHF (E); PDF (F).

Table 2. DSC Properties of Polyesters

Polyester	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
PEF	88	—	206
PPF	55	—	161
PBF	38	97	165
PHF	10	50	138
PDF	—	—	108

합 반응후 고유점도는 각각 PEF 1.02 dL/g, PPF 0.94 dL/g, PBF 1.2 dL/g, PHF 0.78 dL/g, PDF 0.95 dL/g으로 측정되어 점도가 크게 향상 되는 것을 확인할 수 있었다. 일반적인 폴리머의 경우 고유점도가 0.6 dL/g 이상 되어야 상업화 가능성이 있다고 문헌에 알려져 있는데 합성한 폴리에스터의 경우 모두 0.6 dL/g 이상으로 상업화 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

PEF, PPF, PBF, PHF, PDF의 DSC 분석. 합성한 폴리에스터의 열적특성을 측정하기 위하여 DSC를 이용하였고 1차 승온곡선과 강온곡선 그리고 2차 승온곡선을 측정하여 각각의 glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c), T_m 을 Table 2에 정리하였다. 대체적으로 다이올의 사슬이 길어짐에 따라 T_g , T_c , T_m 이 낮아지는 것을

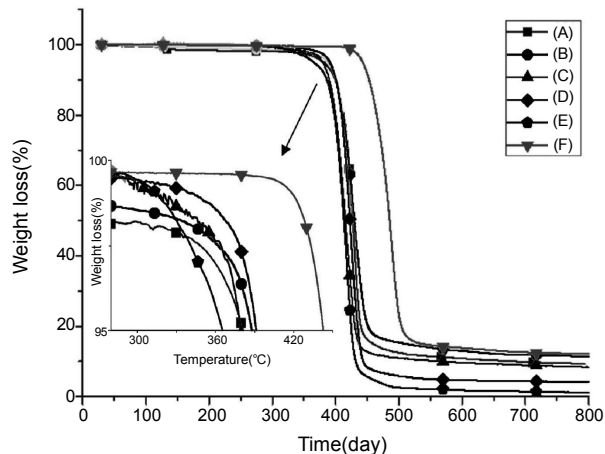


Figure 2. TGA thermograms of PEF (A); PPF (B); PBF (C); PHF (D); PDF (E); PET (F).

Table 3. Mechanical Properties of Polyesters

Polyester (IV, dL/g)	Young's modulus (MPa)	Yield point (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
PEF(1.02)	3551	—	103	3.5
PPF(0.94)	2302	—	61	2.5
PBF(1.2)	1637	33	56	92
PHF(0.78)	435	27	48	616
PDF(0.95)	243	14	28	404

확인할 수 있었다.

PEF, PPF, PBF, PHF, PDF의 TGA 분석. Figure 2에서 합성한 PEF의 5% weight loss 온도는 381 °C, PPF는 388 °C, PBF는 380 °C, PHF는 391 °C, PDF는 365 °C로 측정되었다. 합성한 폴리에스터는 시중에 판매되는 PET의 5% weight loss 온도 440 °C보다 대체적으로 50 °C 정도 낮은 것을 비교할 수 있었다.

PEF, PPF, PBF, PHF, PDF의 기계적 특성 분석. 합성한 폴리에스터의 인장특성을 비교하기 위하여 UTM을 측정하였다. 분석결과는 Table 3에 정리하였는데 합성한 폴리에스터 중에서 PEF의 Young's modulus와 strength가 가장 우수하며 PET의 물성(Young's modulus: 400~3700 MPa, strength: 25~90 MPa, Elongation-to-break: 5%~400%)과 유사한 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. PEF와 PPF는 elongation-to-break가 각각 3.5%, 2.5%로 brittle한 것으로 나타났다. PBF, PHF, PDF는 Young's modulus와 strength가 비교적 낮게 측정되었으나 elongation-to-break가 92%~616%로 매우 높게 측정되어 용도에 따라 상용화 가능성이 있음을 확인하였다.

결론

본 연구는 화석원료에서 유래된 폴리에스터를 대체하고자 바이오매스에서 유래된 푸란계 단량체인 FDCA를 합성하였고 다이올류를 이용하여 5가지의 폴리에스터를 중합하고 분석하였다.

FDCA의 합성은 DHMF를 KMnO₄ oxidation하여 합성하였고 KMnO₄가 당량 3.5 eq일때 최대 수율을 얻을 수 있었다. ¹H NMR로

조성을 확인하였으며 시차주사열량 분석으로 T_m 이 363 °C로서 문헌값과 일치하였다.

폴리에스터의 중합은 FDCA와 ethane-1,2-diol, propane-1,2-diol, butane-1,4-diol, hexane-1,6-diol, decane-1,10-diol를 각각 에스테르화 반응과 축중합을 하여 PEF, PPF, PBF, PHF, PDF를 얻을 수 있었다. $^1\text{H NMR}$ 분석으로 조성을 확인할 수 있었다. 그리고 점도계를 이용하여 1차 축중합과 2차 축중합 결과의 고유점도를 비교하여 2차 반응시 고유점도가 크게 증가하는 것을 알 수 있었고 상업화되어 있는 PET의 고유점도 0.8~1.2 dL/g과 비교하여 상업화 가능성을 확인하였다. DSC 분석으로 각각의 T_g , T_c , T_m 을 측정하여 대체적으로 다이올의 사슬이 길어질수록 낮아지는 경향을 볼 수 있었다. TGA 분석결과 합성한 폴리에스터의 5% weight loss 온도가 시중에서 판매되는 PET의 온도보다 대략 50 °C 정도 낮은 것으로 측정되었다. PEF의 경우 PET와 비교하여 T_g 는 8 °C 정도 높으며 T_m 은 50 °C 정도 낮아 유용한 폴리에스터로 개발될 수 있는 것으로 생각된다. 그리고 기계적 특성 분석결과 대체적으로 다이올의 사슬이 길어짐에 따라 Young's modulus와 strength는 낮아지고 elongation-to-break는 높아지는 것으로 측정되었다. 합성한 폴리에스터 중에서 PEF의 Young's modulus와 strength가 가장 우수한 것으로 측정되었고 상업화되어 있는 PET (IV=0.8~1.2 dL/g)의 물성과 유사하여 기계적으로 유용한 폴리에스터임을 확인할 수 있었고 PBF, PHF, PDF는 elongation-to-break가 92%~616%로 여러 소재분야에 사용할 가능성이 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 중합한 5가지의 폴리에스터는 용도에 따라 상용화되어 있는 화석원료 유래 폴리에스터인 PET bottle, 필름, 섬유, 자동차 내장재 등을 대체할 가능성이 있다고 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행하였습니다.

참 고 문 헌

1. O. Wolf, M. Crank, M. Patel, F. M. Weidemann, J. Schleich, B. Husing, and G. Angerer, *European Commission Joint Research Center*, **EUR 22103 EN**, 37-157 (2005).
2. S. H. Park, *NICE*, **26**, 48 (2008).
3. J. S. Chang, *NICE*, **27**, 295 (2009).
4. R. G. Panari, R. B. Chougale, and S. T. Nandibewoor, *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 448 (1998).
5. T. Miura, H. Kakinuma, T. Kawano, and H. Matsuhisa, U.S. Patent 7,411,078 (2008).
6. M. T. Sheehan and H. T. Sounik, U.S. Patent 7,148,320 (2006).
7. K. Mitsuda, H. Matsuhisa, H. Hotie, and T. Komuro, U.S. Patent 0124763 (2009).
8. J. A. Moore and J. E. Kelly, *Macromolecules*, **11**, 568 (1977).
9. E. V. Martin and C. J. Kibler, *Man-Made Fibers*, **3**, 83 (1968).