

## 바이오 폴리우레탄에 관한 연구

고종성<sup>†</sup> · 이진휘\* · 성기천\*\*

<sup>†</sup>한국과학기술정보연구원, \*서울과학기술대학교 화공생명공학과, \*\*대진대학교 화학공학과  
(2012년 9월 14일 접수 ; 2012년 9월 21일 수정 ; 2012년 9월 25일 채택)

### A Study on the Bio-Based Polyurethane

<sup>†</sup>Jong-Sung Ko · \*Jin-Hui Lee · \*\*Ki-Chun Sung

<sup>†</sup>*Korea Institute of Science and Technology Information, Seoul, 130-741, Korea*

*\*Department of Chemical and Biomolecular Engineering of*

*Seoul National University of Science and Technology, 139-743, Korea*

*\*\*Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea*

*(Received September 14, 2012 ; Revised September 21, 2012 ; Accepted September 25, 2012)*

**요약** : 본 논문은 바이오폴리우레탄의 연구동향에 관한 것이다. 바이오폴리우레탄은 원료 중의 식물유 폴리올과 이소시아네이트의 중부가 고분자이다. 피마자유의 주성분은 히드록시기를 갖는 리시놀산의 트리글리세라이드이다. 이외의 히드록시기가 없는 식물유는 이중결합 위치에서 에폭시화 후 고리열림, 히드로포르밀화 후 수소첨가, 가오존분해 후 수소첨가, 티올-엔 반응으로 히드록시기를 부여한다. 폴리올의 반응성 및 마이크로도메인의 모폴로지 조절을 위한 하이퍼브랜치 폴리올, 일차 알코올 폴리올, 다당류 폴리올이 있다. 의료용의 생분해성 폴리락트산 폴리올, 가수분해 방지용 지방산 다이머 폴리올, 이온성 기를 함유한 수 분산 폴리우레탄용 폴리올이 있다. 바이오폴리올을 이용한 바이오폴리우레탄은 경질 및 연질 폼, 코팅제, 접착제, 실런트, 엘라스토머에 쓰인다.

주제어 : 바이오폴리올, 바이오폴리우레탄, 식물유, 피마자유.

**Abstract** : The thesis covers the trend of research on bio-based polyurethane which is made from polyols derived mainly from plant oils and isocyanates. Castor oil is a triglyceride of ricinoleic acid containing hydroxyl group. Hydroxylation is done on the unsaturated bonds of the oils by the reactions of epoxidation/ring opening, hydroformylation/hydrogenation, ozonolysis/hydrogenation, and thiol-ene reaction. Polyols from hyperbranch, primary alcohol, polysaccharide have been studied to control the reactivity of the polyol and morphology of the microdomains. Besides, researches cover biodegradable polylactic acid polyol for medical use, fatty acid dimer polyol for the prevention of hydrolysis, and polyol with ionic group for water-borne polyurethane. Bio-based polyurethanes are being used in flexible and rigid foams, coatings, sealants, and elastomers.

*Keywords* : *bio polyol, bio-based polyurethane, vegetable oil, castor oil.*

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : jskol@reseat.re.kr)

### 1. 서론

고분자 소재는 유용성과 더불어 환경 배려가 요구되고 있고 이러한 요청에 적합한 소재로서 식물을 이용한 바이오 고분자가 주목을 받고 있다. 이산화탄소의 대기 중의 농도상승에 수반하는 이상기상의 빈번한 발생 등의 상황 하에 화석원료의 소비를 가능한 줄이고 지구온난화의 축진을 억제하면서 사회생활에 불가결하고 유용한 소재, 에너지를 공급할 필요가 있다. 3R(Reduce, Reuse, Recycle)에서 더욱 진전하여 재생 가능한 바이오매스의 활용이 검토되고 있다. Bayer 에서는 식물성 오일 이외 목질계 바이오매스를 이용한 폴리올 생산 기술을 검토하는 등, 바이오폴리올 생산을 위한 다각적 연구 개발이 진행되고 있다. 자동차 업계의 경우 국제적 환경 규제 및 무역 규제에 대한 대응책 중의 하나로서 부품 및 내장재의 바이오매스를 이용한 플라스틱의 사용 요구가 증가되는 추세이므로, 세계 유수 기업들이 자동차 소재용 폴리우레탄 제조를 석유계가 아닌 바이오매스로부터 생산하기 위해 적극적인 기술 개발을 수행하거나 이미 상업화 하고 있다. 석유자원의 매장량 한계와 친환경 재료에 대한 소비자의 정서적 수용에 따라 바이오 폴리우레탄의 연구 개발 현황을 파악하여 연구개발의 방향성을 확립할 필요가 있다.

### 2. 폴리우레탄

폴리우레탄은 Fig. 1과 같이 폴리올과 폴리이소시아네이트의 중부가 반응으로 생성된 우레탄(-NHCOO-) 결합을 포함한 고분자 화합물이다. Fig. 2와 같이 바이오 원료에 기반을 둔 폴리올을 바이오 폴리올, 이를 이용한 폴리우레탄이 바이오폴리우레탄이다. 폴리우레탄은 연질상과 경질상의 종류, 함량, 블록 길이, 미세 상 분리 정도와 경질상의 구조에 따라 다양한 물성을 갖는 소재로서의 분자설계가 가능하여 엘라스토머에서 엔지니어링 플라스틱에 이르는 폭 넓은 용도에 이용되고 있다.

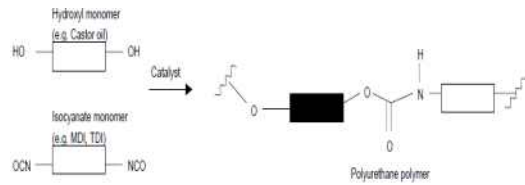


Fig. 1. Synthesis of polyurethane wherein the urethane groups —NH-(C=O)-O- link the molecular units<sup>(1)</sup>.

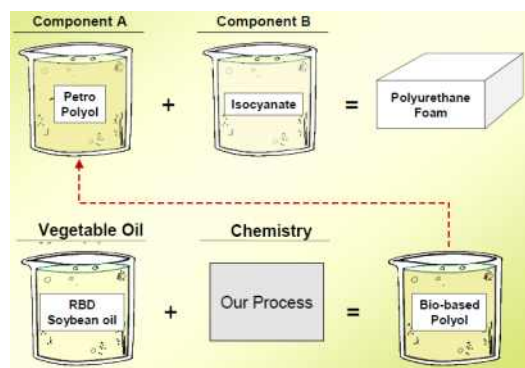


Fig. 2. Concept of bio-based polyurethane<sup>(1)</sup>

#### 2.1. 폴리이소시아네이트

이소시아네이트가 두 개 이상인 폴리이소시아네이트는 방향족과 지방족이 있다(Fig. 3). 방향족 이소시아네이트가 반응성이 더 크며 기계적 특성이 우수하다. 지방족 이소시아네이트는 값이 더 비싸지만 광에 의한 황변현상이 없는 장점이 있다. 지방족 이소시아네이트는 주로 코팅제로 쓰인다. 산업용 폴리우레탄의 90% 이상은 toluene diisocyanate (TDI), 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate(MDI)를 사용한다. 연질 폼에는 TDI가 주로 쓰인다<sup>(1)</sup>.

#### 2.2. 폴리올

폴리올은 폴리이소시아네이트와의 주 반응 파트너로 화학적 조성과 분자량이 폴리우레탄의 성질을 결정한다. 폴리올의 75%가 폴리에테르 폴리올이고 약 25%는 폴리에스테르 폴리올과 기타 폴리올이다. 폴리에테르 폴리올이 가수분해에 더 안정하나 산화에는 덜 안정하다. 따라서 폴리에테르 폴리올은 대부분 항산화제로 안정화 시킨다. 폴리에테르 폴리올은 고리형 에테르인 ethylene oxide(EO)나 propylene

oxide(PO)를 이작용기 이상의 출발 분자에 부가한다(Fig. 4). 이 반응에는 KOH와 같은 강염기가 촉매로 쓰인다. 지난 20년간 double-metal cyanide(DMC)를 촉매로 하는 새로운 공정(IMPACT)이, 특히 긴 사슬 폴리에테르용으로 개발되었다. 폴리에스테르 폴리올은 폴리올(예 부탄디올, 헥산디올)과 이염기산(예 글루타르산, 아디프산, 테레프탈산)의 반응으로 생성된다<sup>(1)</sup>.

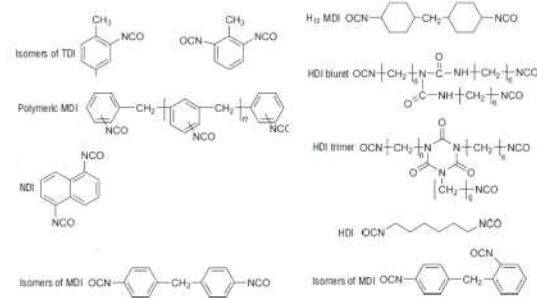


Fig. 3. Typical isocyanates<sup>(1)</sup>.

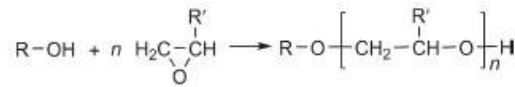


Fig. 4. Formation of polyether<sup>(1)</sup>.

**2.3. 폴리우레탄의 물성**

폴리우레탄의 물리적 화학적 성질은 조성 모노머와 반응 조건에 따라 광범하게 변화한다. 폴리에테르 폴리올 폴리우레탄에 비하여 폴리에스테르 폴리올 폴리우레탄은 기름, 그리스, 용제, 산화에 저항성이 더 크며 인장강도, 인열강도, 구부림 피로, 마모, 접착력, 치수 안정성과 관련한 물성이 더 우수하다. 폴리에스테르 폴리올 폴리우레탄은 가수분해와 미생물 공격에 더 민감하다<sup>(2)</sup>. 폴리에스테르 폴리올 폴리우레탄은 극성 폴리에스테르의 유연 세그먼트와 극성 강직 세그먼트 사이의 상용성이 더 좋아 작은 결정성 경직 블록이 더 잘 분산하여 기계적 성질이 좋다. 폴리에스테르 폴리올의 사슬이 긴 폴리우레탄은 유연성이 더 크고 가수분해에 더 안정하며 극성과 유리전이온도가 감소한다. 대부분의 폴리우레탄은 열경화성이지만 일부 폴리우레탄 엘라스토머는 열가소성으로 사출, 압출, 캘린더링, 취입으로 성형 된다<sup>(2)</sup>.

**3. 바이오 폴리우레탄**

**3.1 바이오 폴리우레탄의 개념**

바이오폴리우레탄은 원료인 폴리이소시아네이트나 폴리올이 식물에 기반을 둔 것이다. BASF의 DDI 1410은 이량화 지방산으로 만든 디이소시아네이트이다. 바이오 이소시아네이트는 코팅용에 쓰이고 폼 제조에는 부적당하다. 현재 생산되는 바이오폴리우레탄은 석유화학계 폴리이소시아네이트와 식물계 바이오폴리올과의 부가반응물이다. 바이오 폴리올은 바이오 원료를 이용한 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 올레오케미컬 폴리올이 있다(Table 1)<sup>(2)</sup>.

Table 1. Bio-based Polyols for Polyurethane<sup>(2)</sup>.

Polyether polyol	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sorbitol, sucrose, water</li> <li>- Polytrimethylene ether glycol from bio-based 1,3-propanediol</li> <li>- 1,2-propanediol from bio-based glycerol (which is a by-product of biodiesel)</li> </ul>
Polyester polyol	<p><b>Dicarboxylic acids:</b> Azelaic acid, dimer acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid from fermentation of sugar</p> <p><b>Diols (or glycols):</b> 1,10-dodecanediol; 1,6-hexanediol; 1,12-hydroxystearyl alcohol; dimeriol; ethylene glycol; 1,2-propanediol; 1,4-butanediol; glycerol.</p>
Vegetable oil based polyol (oleochemical)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Castor oil (ricinoleic acid) &amp; derivatives</li> <li>- Rapeseed oil (oleic acid) derivatives</li> <li>- Euphorbia oil (vernolic acid) derivatives</li> <li>- Sunflower oil and derivatives</li> <li>- Soybean oil derivatives</li> </ul>

**3.2 바이오 폴리올**

**3.2.1. 바이오 폴리에테르 폴리올**

경질 폼에 짧은 사슬 폴리에테르 폴리올로서 수크로오스, 솔비톨이 사용되고 있다. 이들 폴리올의 함량은 30% 이하이다. 옥수수 당의 발효로 만드는 1,3-propanediol은 엘라스토머와 스판텍스 섬유용의 소프트 세그먼트에 용도가 있는 polytrimethylene ether glycol의 제조에 쓰인다<sup>(2)</sup>.

**3.2.2 바이오폴리에스테르 폴리올**

폴리에스테르 폴리올은 일부가 바이오 원료일 수 있다. 이염기산은 succinic acid, adipic acid와 같은 발효제품이며 폴리올의 원료인 ethylene oxide(EO), 1,2-propanediol(propylene glycol, PG)도 바이오 경로로 만들 수 있다. PG는 바이오디젤유의 생산 시 부산물인 글리세롤

로 만들 수 있다. 바이오 폴리에스테르 폴리올은 아직 경제성이 없다. Table 1은 폴리우레탄용 바이오 폴리올의 원료이다<sup>(2)</sup>.

3.2.3 식물유 폴리올

상업적으로 생산되는 식물유 폴리올은 대두유, 피마자유, 해바라기유, 채종유에서 생산된다. 식물유는 트리아실글리세롤이며 식물유에 결합된 지방산은 주로 palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid이다. 피마자유의 90%는 ricinoleic acid(12-hydroxyoleic acid)이다(Fig. 5). 대두유 트리아실 글리세롤은 5대 지방산이 35종의 조합으로 구성되어 있다. 식물유 폴리올은 석유계 폴리올과 경쟁하려면 몇 가지 조건을 충족해야 한다. 연질 폼에서 폴리올의 작용기는 3개 정도이고 분자량은 3,000~6,000(해당 OH가는

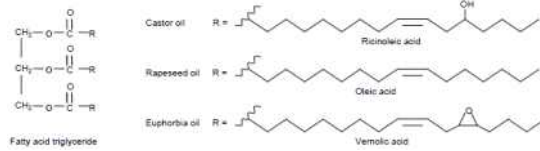


Fig. 5. Common plant oils(polyol precursors and polyols)<sup>(2)</sup>.

각각 56, 28 mg KOH/g)이 좋다(Table 2). 식물유는 비교적 분자량이 적다. 대두유의 분자량은 870-874이다. 식물유는 원하는 분자량의 트리올로 쉽게 변환하지 않는다. OH기는 이중결합 위치에 도입되며 석유화학 폴리올처럼 말단에 도입되지 않는다<sup>(2)</sup>.

Table 2. Properties and Uses of Polyether Polyols<sup>(2)</sup>.

Starter	Alkyene oxide	Functionality	Molecular weight (g/mol)	OH number (mg KOH/g)	Chain length	Use
PG	PO/EO	2	4,000	28	Long	Flexible foam
PG	PO	2	2,000	56	Long	Elastomers
TMP	PO/EO	3	4,800	35	Long	Flexible moulded foam
PG/TMP	PO	2.8	3,750	42	Long	Flexible slabstock foam
TMP	PO	3	305	550	Short	Rigid foam
TDA	PO/EO	4	475	470	Short	Rigid foam
Sucrose/PG	PO	5.8	856	380	Short	Rigid foam

최근 상업용 대두유 폴리올이 연질 폼에 사용되고 있다. 그러나 이들 폴리올은 앞에 언급한 결점을 보완하기 위해 저농도로 석유화학계

폴리올과 혼합 사용해야 한다. 연질 폼에 100% 식물유에 근거한 폴리올만 사용되지는 않는다. 식물유 폴리올은 (1) 산화 및 에폭시화, (2) 에스테르화, (3) 히드포르밀화, (4) 가오존분해로 만든다<sup>(2)</sup>.

3.2.3-1 식물유의 산화와 에폭시화

식물유의 이중결합에 과산화수소로 산화하여 에폭시기를 도입 후 알코올로 개환하거나 무기산이나 수소첨가로 개환한다. Fig. 6는 채종유에 히드록실기의 도입 과정이다. 채종유 이용 고분자는 피마자유의 경우보다 열안정성이 높고 분해성이 낮다<sup>(2)</sup>.

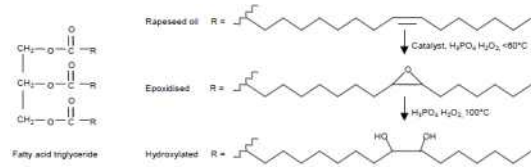


Fig. 6. Epoxidation and ring opening of plant oil to obtain a polyol<sup>(2)</sup>.

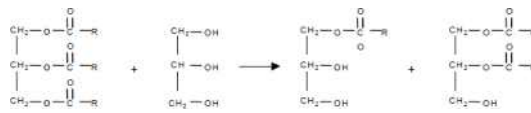


Fig. 7. Transesterification of castor oil with glycerine to produce a mixture of polyols with higher functionality<sup>(2)</sup>.

3.2.3-2. 식물유의 에스테르 교환

피마자유는 ricinoleic acid(12-hydroxyoleic acid)를 87~90% 함유하고 있다. 고순도 피마자유는 코팅제, 접착제, 주형성형재용 폴리올로 사용될 수 있다. Fig. 7과 같이 글리세린과 에스테르 교환으로 히드록실기를 더 많이 도입할 수 있으며 경질 폼에 사용할 수 있다<sup>(2)</sup>.

3.2.3-3. 식물유의 히드포르밀화

히드포르밀화 반응에서는 로듐카르보닐이나 코발트카르보닐을 촉매로 하여 식물유와 syngas(CO와 H<sub>2</sub>)를 반응하면 알데히드가 형성되며 환원하여 히드록실기로 변환한다. 히드포르밀화로 탄소가 한 개 더 도입된다. 따라서 에폭시화에 의한 폴리올에 비하여 사슬이

길어진다. 사슬이 긴 폴리올은 폴리우레탄을 부드럽게 하고 신장성을 준다. 이러한 폴리우레탄은 반응사출성형에도 쓰일 수 있다. 대두유의 히드로포르밀화의 변환은 로툼 촉매로 100%, 코발트 촉매로 60%이다. 그러나 로툼은 고가이므로 촉매를 리사이클링하지 않으면 경제성이 없다<sup>(2)</sup>.

3.2.3-4 식물유의 가오존화

식물유를 가오존화 하면 바로 말단에 OH기가 생성한다. 대두유를 가오존분해하면 트리올, 트리글리세라이드 디올, 일부 모노올이 생긴다. 대두유 폴리올의 실험결과 평균 히드록시기는 2.52개, OH가는 228 mg KOH/g이다<sup>(2)</sup>.

3.3. 기술적 고려사항

바이오 폴리우레탄이 기존 석유화학 폴리우레탄을 대체하려면 모든 가공성과 사용 시의 요구를 충족해야 한다. 소비자는 바이오 재료에서 생분해성을 연상한다. 카르복시기를 갖는 바이오 폴리올의 일부는 쉽게 생분해하지만 대부분의 폴리우레탄은 생분해성이 아니다. 이러한 잘못된 인상으로 바이오 폴리우레탄은 100% 석유화학 폴리우레탄보다 내구성이 없다고 생각할 수 있다. 자동차 시트, 가구, 신발에서 폴리우레탄 모폴로지의 리모델링으로 성능이 개선되고 있다. 바이오폴리우레탄이 다른 재료를 대체할 잠재력이 있다<sup>(2)</sup>.

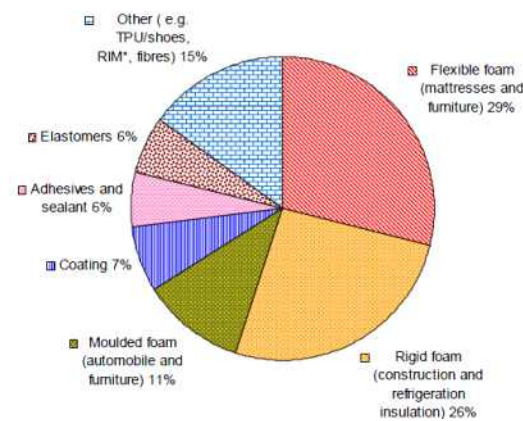


Fig. 8. Application of polyurethane by market sectors in 2003, worldwide PU consumption 10 Mt<sup>(2)</sup>.

3.4. 용도

처방 조절에 따라서 폴리우레탄은 강도, 경도, 밀도를 광범하게 조절할 수 있다. 용도는 연질 폼, 경질 폼, CASE(coating agent, adhesive, sealant, elastomer)의 세 분야로 분류될 수 있다<sup>(2)</sup>.

3.4.1. 연질 폼

OH가 100mg KOH/g 이하이고 분자량이 2,000-8,000g/mol의 긴 사슬 폴리올이 연질 폼의 기본이다. 연질 폼은 자동차 시트, 소파, 매트리스에 쓰여 편안함을 준다. 연질 폼이 폴리우레탄의 가장 큰 용도이다(Fig. 8)<sup>(2)</sup>.

3.4.2. 경질 폼

분자량이 1,000g/mol 이하이고 OH가 200mg KOH/g 이상의 짧고 곁가지가 많은 폴리올이 경질 폼의 기본이다. 경질 폼은 건축 및 냉장의 단열재 등에 쓰인다<sup>(2)</sup>.

3.4.3. 코팅제, 접착제, 실런트, 엘라스토머 (CASE)

바이오 우레탄의 원료의 용도는 Table 3과 같다<sup>(2)</sup>.

Table 3. PU Formulations with a Bio- based Component and Main Applications<sup>(2)</sup>.

Type 1: Oleochemical polyols, and hydroxyl-functionalised derivatives thereof.	
Type 2: Other polyols with one or more bio-based components.	
Type 3: Other bio-based PURs.	
Class of raw material	Type of PUR formulation & main applications
Type 1: Hydroxy-functional oils (natural oils - fatty acid triglycerides; derivatives thereof)	2 pack systems, aqueous drying industrial coatings, casting resins, rubber and fibre binders, adhesives. Derivatives have superior hydrolytic stability against alkali and acids, high chemical resistance against corrosives, improved mechanical properties.
Type 1: High molecular weight diacids and polyester derivatives	Aqueous PUR dispersions, laminating, adhesives
Type 1: High molecular weight diols	Aqueous PUR dispersions, casting, adhesives, thermoplastic polyurethanes (TPUs), building blocks for soft segments in TPUs
Type 1: Derivatives of other plant-based substances	Plant components act as 'hard' segments (higher crosslinking density)
Type 2: Low molecular weight diacids and polyester derivatives	Used in the synthesis of the 'hard' segment in thermoplastic polyurethanes. Biodegradability enhancer.
Type 2: Low molecular weight diols	Polytrimethylene ether glycol from bio-based 1,3-PDO can be used for thermoplastic polyurethane (TPU) in the application areas of cast elastomers and spandex fibres. Chain extender in the synthesis of the 'hard' segment. Some types (e.g. glycerol) introduce a small, defined degree of branching
Type 3: Natural Fibres	PUR resin sprayed onto preforms of natural fibres for low-density door panels for cars.

3.5. 바이오 폴리올/바이오 폴리우레탄 주 메이커

바이오 폴리올과 바이오 폴리우레탄의 주 메이커는 Table 4와 같다. 바이오 폴리우레탄의

생산량은 대략 13kt이다. 이것은 전 폴리우레탄 생산량의 10% 이하이다. 2012년 중에 20 kt으로 증가할 것으로 예상된다<sup>(2)</sup>.

Table 4. Raw Material, Trade Names and Major Producers of Bio-based Polyols and PU<sup>(2)</sup>.

Bio-based raw material	Commercialised product	Trade name	Application of PUR	Company	Capacity p.a.
Soybean oil	Polyol	BioAl™	Flexible foams	Cargill	~10 kt <sup>1</sup>
	Polyol	Renova™	Flexible foams and CASE <sup>2</sup>	Dow	n/a
	Polyol	SoyOyl®	Flexible and rigid foams, PUR spray foam, elastomers	Urethane Soy System	23-34 kt
	Polyol PUR	Agro® Bio-based	CASE, moulded foams	Bio-based Technologies	n/a
Castor oil	PUR	Baydur®	Rigid and flexible foams <sup>3</sup>	Bayer	n/a
	Polyol	Lupranol® BALANCE	Rigid foams /mattresses	BASF	n/a
	Polyol	POLYOLIN™	Coating	Vertellus	n/a
	PUR		Flexible and rigid foams	Mitsui Chemcats	n/a

### 3.6. Bayer의 바이오 폴리우레탄의 신발 적용 예측

Bayer는 바이오 폴리우레탄이 Fig. 9와 같이 신발에 적용될 것으로 기대하고 있다<sup>(3)</sup>.



Fig. 9. The 'Green Shoe' concept<sup>(3)</sup>.

## 4. 연구동향

### 4.1. 바이오 폴리올

#### 4.1.1 사슬말단 폴리올

기존 바이오 폴리올은 히드록시기가 사슬 중간에 있다. Fig. 10과 같이 트리글리세라이드에 결합한 말레산에 글리세롤을 에스테르 반응으로 사슬 말단에 결합한 폴리올의 이소시아네이트와의 반응물인 폴리우레탄은 물리적, 기계적

성질이 우수하다<sup>(4)</sup>. Fig. 11과 같이 글리세롤에 PEO, PPO를 결합하여 말단에 히드록시기를 도입한 폴리올이 사용된 폴리우레탄은 기계적 물성이 우수하다<sup>(5)</sup>. Fig. 12는 글리세린에 프로필렌옥사이드를 부가하여 사슬 말단에 히드록시기를 도입한 것이다. 글리세롤을 석유화학 원료가 아닌 식물유에서 얻으면 반 바이오 폴리올이 된다<sup>(6)</sup>.

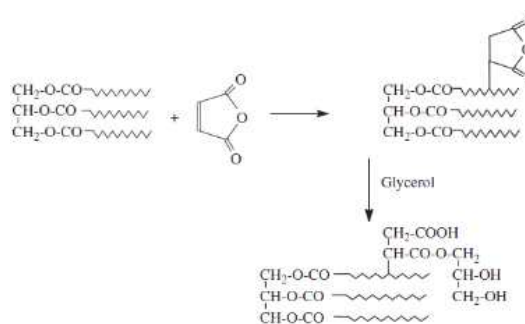


Fig. 10. Maleinization of triglyceride oil<sup>(4)</sup>.

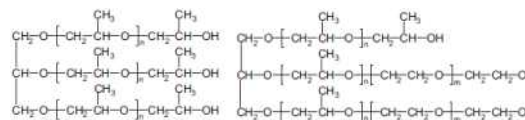


Fig. 11. Chemical structures of the PPO(left) and PPO/PEO(right) polyols<sup>(5)</sup>.

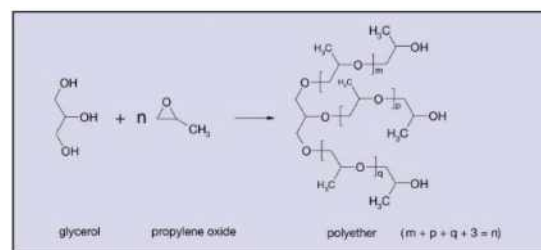


Fig. 12. Polyether production using a trihydric alcohol as an example<sup>(6)</sup>.

#### 4.1.2. 하이퍼 브랜치 폴리올

Mesua ferra L 종자유의 모노클리세라이드, poly( $\epsilon$ -caprolactone)diol, 2,4-toluene diisocyanate, 하이퍼브랜치용 폴리올로서 글리세린을 촉매 없이 반응하여 생성된 Fig. 13의 하이퍼브랜치 폴리우레탄은 poly( $\epsilon$ -caprolactone)diol의 긴 세그먼트의 얽힘으로

선상 고분자에 비하여 우수한 물성을 나타내며 코팅제로 적합하다<sup>(7)</sup>. 일본 Biobase Corporation은 식물성 유지와 폴리락트산을 이용한 다분기형 폴리올을 개발하였다. 다분기형이어서 폴리락트산의 결정성을 억제하여 폴리락트산의 과제인 유연성을 향상시킨다. Fig. 14의 다분기형 폴리올은 이소시아네이트와 반응하여 경질 우레탄 폼을 만들 수 있다<sup>(8)</sup>.

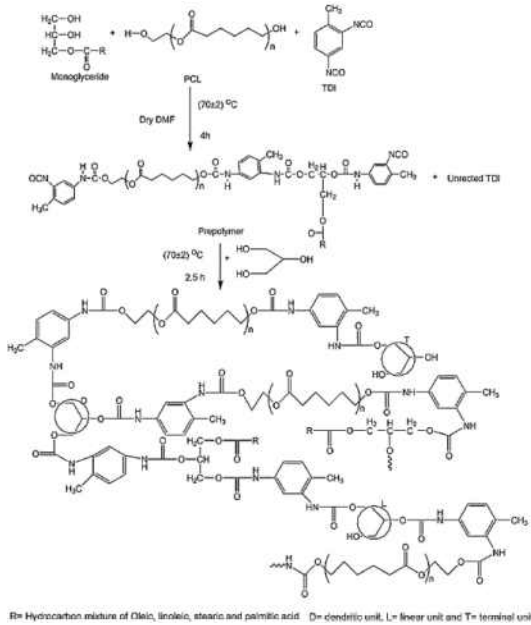


Fig. 13. Synthesis of Hyperbranched polyurethanes<sup>(7)</sup>.

**4.1.3. 지방족 폴리에스테르 폴리올**  
poly(L-lactide) diols, 1,4-butanediol(BDO), hexamethylene diisocyanate(HDI)를 이용하여 합성한 Fig. 15의 polylactide polyurethane(PLAU)은 150%의 연신이나 두 배의 압력 후에 완전히 원형을 회복한다. 지방족 폴리에스테르 폴리올인 PLA diol의 Mn과 하드 세그먼트/소프트 세그먼트의 비율의 변화로 PLAU의 Tg와 형상회복온도를 체온 부근으로 조절할 수 있으며 생분해성으로 의료용으로 기대된다<sup>(9)</sup>.

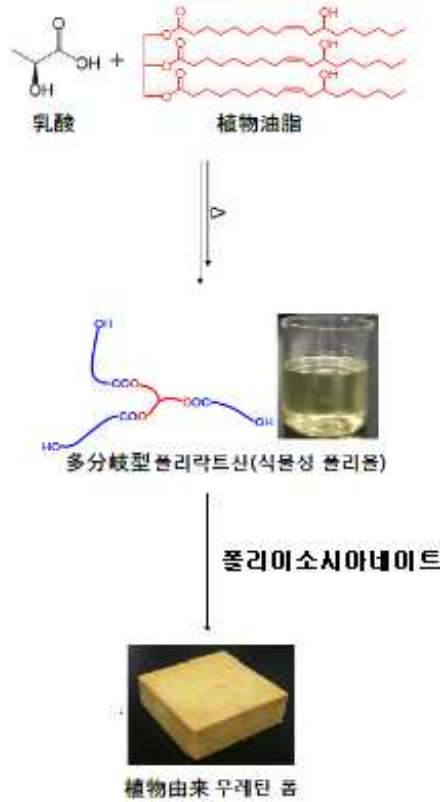


Fig. 14. Polyurethane foam from hyperbranched polyol<sup>(8)</sup>.

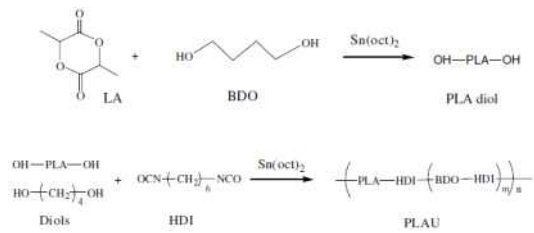


Fig. 15. The synthesis of poly(L-lactide) polyurethanes<sup>(9)</sup>.

**4.1.4. 티올=엔 반응 폴리올**

식물유는 주로 식물 종자에서 추출되는 것이다. 식물유는 가격 경쟁력, 내재하는 기능(에스테르 작용기, 불포화 작용기)이 있어 매력적이다. 올레오케미컬의 개발은 두 방법이 있다. 하나는 식물유의 이중결합을 개질하는 것이다. 또

하나는 가수분해 식물유의 카르복시산을 개질하는 것이다. 불포화 기름의 히드록시기 부여는 에폭시 중간체를 경유한다. 기름의 이중결합을 에폭시화 한 후 초산, 황산, 과산화수소를 이용하여 히드록시화 한다. 이외에 트리글리세라이드를 에폭시화 한 후 알코올이나 아민과 같은 이작용기 분자를 이용하여 옥시란을 개환한다. 식물유의 이중결합을 히드로포르밀화 한 후 수소첨가를 하면 일차 알코올로 변환한다. 식물유의 가오존분해로도 말단 일차알코올이 도입된다. 이들 작용기 부여 공정은 보통 2단계 이상의 반응이 요구되며 때로는 고가촉매가 필요하다<sup>(10)</sup>.

티올-엔 커플링과 같은 부가로 불포화 고분자에 작용기를 부여한다. Meier는 개시제 없이 10-undecenoate와 thiol로 티올-엔 반응을 하여 폴리올을 만들었다. 티올-엔 반응은 수율이 높고 단순성을 갖는 클릭 반응에 속한다. Myriam Desroches은 Fig. 16과 같이 올레산에 광 개시제 없이 자외선으로 라디칼을 발생시켜 2-mercaptoethanol의 결합에 의한 티올-엔 반응으로 일차 알코올을 도입하였다<sup>(10)</sup>.

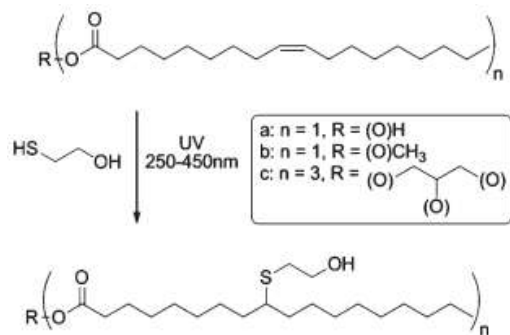


Fig. 16. 2-Mercaptoethanol Photoaddition onto Fatty Compounds Bearing One Double Bond per Chain<sup>(10)</sup>.

4.1.5. 다당류 폴리올

키틴은 생체친화성, 생분해성, 항균성, 무독성이어서 분자 분리, 식품포장 필름, 인공피부, 골대체 용도에서 광범하게 검토되었다. 키틴은 전이금속이온 및 유기성분 흡착체로 광범하게 쓰여 왔다. isophorone diisocyanate(IPDI), PEG, 키틴으로 합성한 Fig. 17의 chitin-based

polyurethane(TRCPU)은 극성 유기용매에서 온도의존성 졸-겔 변환을 한다. 소프트 세그먼트인 PEG는 엘라스토머의 성질과 친수성을 나타내며 키틴과 IPDI의 하드 세그먼트는 극성 우레탄 결합을 하여 물리적 가교점 역할을 하고 소수성을 나타낸다<sup>(11)</sup>.

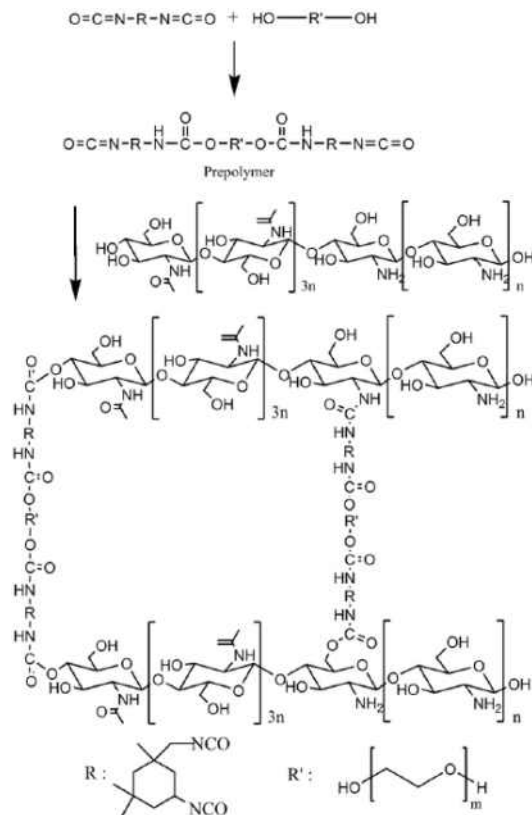


Fig. 17. Schematic representation of thermally responsive chitin-based polyurethanes composed of isophorone diisocyanate, PEG and chitin<sup>(11)</sup>.

4.1.6. 천연지방산 다이머 폴리올

수성 폴리우레탄은 무독성, 불연성, VOC의 미사용에 의한 환경 비오염의 특징을 살려 코팅, 페인트, 접착제 분야에 광범위하게 사용된다. 폴리우레탄의 소프트 세그먼트는 엘라스토머 성질을 주고 하드 세그먼트는 열가역적 가교점과 강화 충전제의 역할을 하여 기계적 강도를 높인다. 폴리우레탄의 물성은 폴리올, 디



이소시아네이트, 사슬 연장제의 화학적 성질과 조성과 미세 상 구조에 의존하므로 분자구조를 용도에 맞추어 설계할 수 있어 폴리우레탄은 다양한 분야에서 쓰이고 있다.

폴리우레탄을 수성화 하려면 폴리우레탄 사슬 중에 이온성 측쇄나 친수성기를 도입한다. 수성화 방법에 따라 점도, 입자 크기, 입자 크기 분포도가 달라진다. 수성화 방법은 크게 프리폴리머 혼합공정과 아세톤 공정이 있다. 고분자 사슬 중에 친수성기가 있어서 가수분해 저항성이 약하고 특히 폴리에스테르 폴리올계 수분산 폴리우레탄은 가수분해 되어 분자량이 감소하고 물성이 저하하기 쉽다. 가수분해 저항성을 개선하려면 에스테르기의 가수분해를 입체적으로 방해하도록 해야 한다. 폴리우레탄 사슬에 알킬 결사슬을 도입하면 입체장애를 줄 수 있다. 식물유와 같은 천연자원의 구조 중에 탄화수소 사슬을 도입하면 수분확산을 늦추어 가수분해를 지연시킨다. 다이머 지방산은 불포화 지방산 두 분자를 분자 간 반응으로 36개 탄소의 화합물로 된 것이다. 천연 지방산 다이머와 NPG의 폴리에스테르폴리올을 소프트 세그먼트로 하여 MDI, dimethylol propionic acid를 반응시켜 아세톤법으로 얻은 수분산 폴리우레탄 필름(Fig. 18: PND, Fig. 19: 개념도)은 지방산 다이머의 일부 또는 전부를 아디프산으로 바꾸어 NPG와의 폴리에스테르폴리올로 하여 이하 같은 방법으로 만든 수분산폴리우레탄 필름(Fig. 18의 PNM 및 PNA)에 비하여 물 접촉각

이 크고 수분 침적 시 수분 흡수량이 적고 가수분해 저항성이 우수하다<sup>(12)</sup>.

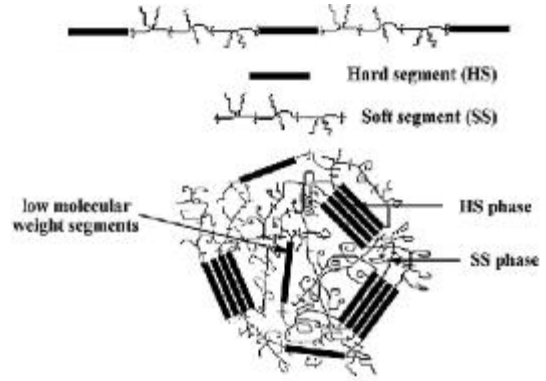


Fig. 19. Structural models of microphase separation structures of waterborne polyurethane and change of microphase under low polarity atmosphere<sup>(12)</sup>.

4.1.7 수분산 폴리우레탄 폴리올

글리세린과 피마자유(Fig. 19)의 에스테르 교환반응에 의한 폴리올(Fig. 20)과 DMPA, isophorone diisocyanate를 이용한 수분산 폴리우레탄 폴리올(Fig. 22)과 PEG-PHDI (polymeric hexamethylene diisocyanate)과의 이액형 코팅제의 막은 경도, 인장강도, 내수성이 우수하여 목재용 코팅제로 적합하다<sup>(13)</sup>.

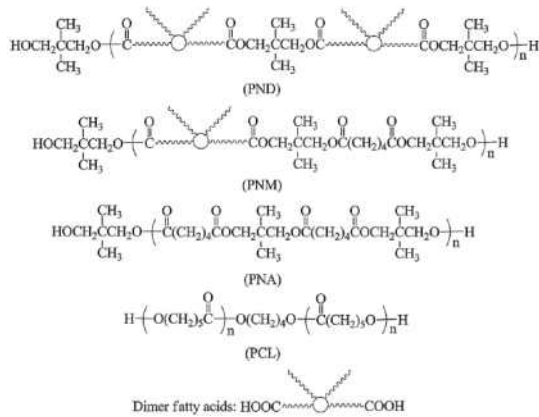


Fig. 18. Schematic structures of four polyester glycols<sup>(12)</sup>.

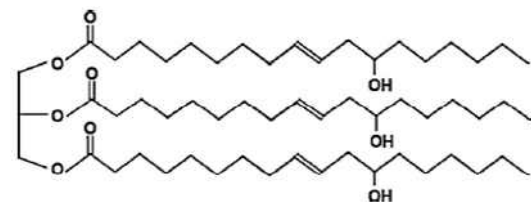


Fig. 20. The example structure of castor oil<sup>(13)</sup>.

4.1.8. 일차 히드록시 폴리올

우수한 접착력, 중량 대비 강도, 내구성을 갖는 폴리우레탄 경질 단열재는 폴리우레탄 총생산의 23%를 차지한다. Omni Tech International Ltd.가 시행한 자료에 의하면 대두출발 원료는 석유출발 원료에 비하여 지구온

난화, 스모그 형성, 생태 독성 등의 환경충격을 75% 감소시킨다고 한다. 피마자유와 lesquerella oil 등의 몇몇 기름을 제외하면 대부분의 천연유는 이소시아네이트와 결합하여 우레탄 결합을 만드는 히드록실기가 없다. 천연유의 불포화 부위는 히드록실기의 도입에 이용되며 여러 방법이 개발되어 있다<sup>(14)</sup>.

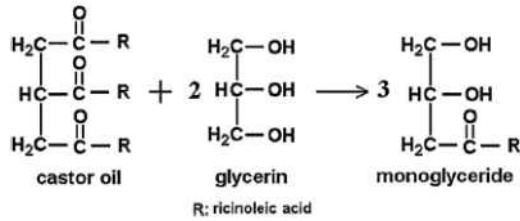


Fig. 21. Transesterification of the castor oil and glycerin<sup>(13)</sup>.

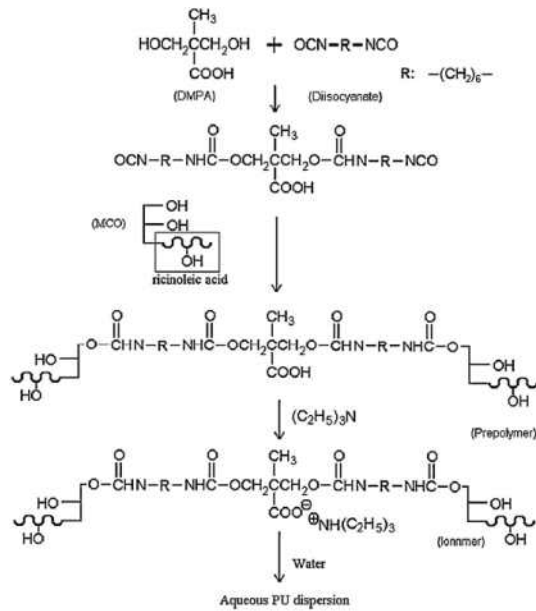


Fig. 22. The preparation of the PU dispersion<sup>(13)</sup>.

대두유 폴리올은 대두유를 에폭시화한 후 가메탄올분해를 하면 이차알코올의 폴리올이 된다(폴리올 타입II). 대두유를 히드로포르밀화 한 후 수소첨가 하면 일차알코올의 폴리올이 된다(폴리올 타입 I).

폴리올 타입 I은 폴리올 타입 II보다 이소시아네이트와의 반응성이 더 크다. 이것은 폴리우레탄 겔 시간, 유리전이점, 경질 폴리우레탄 폼의 기계적 강도에서 확인된다. 폴리올 타입 I은 경질 폼 처방에서 촉매 필요량이 적다. 폴리올 타입 I을 이용한 폴리우레탄 경질 폼의 강도는 OH 함량에 비례하나 폴리올 타입 II는 비례하지 않는다(Fig. 23)<sup>(15)</sup>.

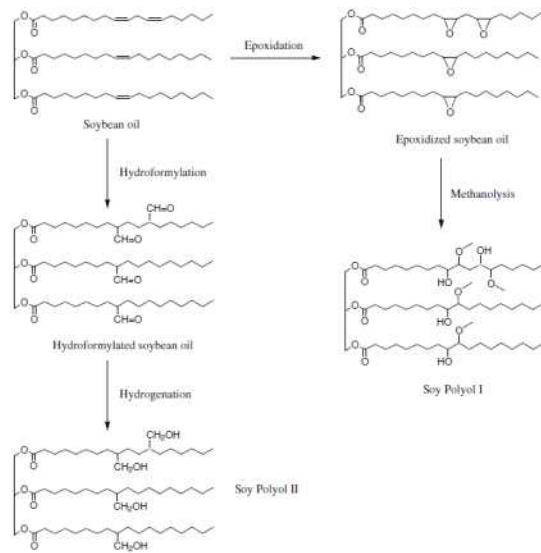
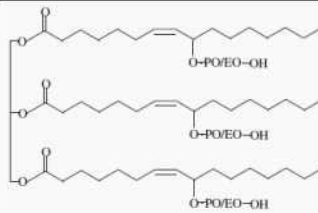


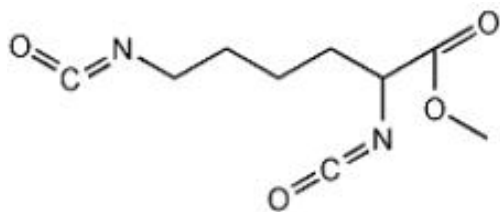
Fig. 23. Primary and secondary polyols derived from soybean oil<sup>(15)</sup>.

#### 4.1.9. 사슬 연장제 바이오 디올

Table 5의 PO/EO 개질 피마자유 폴리올과 1,6-hexamethylene diisocyanate(HDI)로 프리폴리머를 만든 후 사슬 연장제로 옥수수 당 출발 1,3-프로판디올을 사용 시 석유 출발 1,4-부탄디올에 비하여 하드 세그먼트의 결정화도가 약간 낮아서 무정형 소프트 세그먼트/결정성 하드 세그먼트의 계면의 응력 집중을 막아 하드 세그먼트의 기계적 물성을 개선한다. 부탄디올을 사용한 폴리우레탄은 결정화도가 더 높아 열안정성이 더 높다<sup>(16)</sup>.

Table 5. Raw Materials of Polyurethane<sup>(16)</sup>

Chemicals	M.W (g mol <sup>-1</sup> )	T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>m</sub> <sup>b</sup> (°C)
	3365	-62.8	-
Castor oil-based polyol OCN-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NCO	168	-	-
1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI)			
OH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	90	-	20
1,4-butanediol (BD)			
OH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	76	-	-
1,3-propanediol (PD)			

Fig. 24. Lysine diisocyanate(LDI)<sup>(17, 18)</sup>.

#### 4.2. 바이오 폴리이소시아네이트

Lysine diisocyanate(LDI)(Fig. 24)/poly (caprolactone) diol(Mw = 1250)/ethylene diamine (2/1/1)으로 합성한 폴리우레탄은 과과인 효소에 의해 가수분해 된다. 10 $\mu$ m 두께의 폴리우레탄 필름을 인산염 완충액(pH 7)에 과과인 효소를 1mg을 가하여 37 $^{\circ}$ C에 방치 시 1 일 동안에 30%가 가수분해를 한다. 가수분해는 먼저 LDI의 결가지 메틸에스테르가 급속히 가수분해 하고 이어서 주 사슬의 우레탄 결합이 서서히 가수분해한다<sup>(17)(18)</sup>.

### 5. 결론

바이오폴리우레탄은 원료 중의 식물유 폴리올과 이소시아네이트의 중부가 고분자이다. 피마자유의 주성분은 히드록시기를 갖는 리시놀산의 트리글리세라이드이다. 이외의 히드록시기가 없는 식물유는 이중결합 위치에서 에폭시화 후 고리열림, 히드로포르밀화 후 수소첨가, 가

오존분해 후 수소첨가, 티올-엔 반응으로 히드록시기를 부여한다. 이외에 이중결합에 불포화무수산의 부가결합 후 글리콜의 후속 결합으로 히드록실기가 부여된다. 폴리올의 반응성 및 마이크로도메인의 모폴로지 조절을 위한 하이퍼브랜치 폴리올, 일차 알코올 폴리올, 다당류 폴리올이 있다. 의료용으로 생분해성을 위한 폴리락트산 폴리올, 가수분해를 억제하기 위한 천연 지방산 다이머 폴리올, 이온 기를 함유하는 수분산 폴리우레탄용 폴리올이 있다. 옥수수 당으로 만든 1,3 프로판디올은 사슬 연장제로 사용된다. 바이오이소시아네이트로는 라이신디이소시아네이트가 있다. 바이오폴리올을 이용한 바이오폴리우레탄은 경질 및 연질 폼, 코팅제, 접착제, 실런트, 엘라스토머에 쓰인다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술정보연구원(KISTI)이 교육과학기술부 과학기술진흥기금으로 수행하는 「2012 ReSEAT 프로그램」에 의해 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. Yusuf Wazirzada, Cargill Biobased Polyurethanes, *Commercialization of Bio-Polymers*, 23 (2012).
2. Li Shen, Juliane Haufe, and Martin K. Patel, Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-based Plastics, *PRO-BIP, Final Report*, June, 4 (2009).
3. G Avar, U Meier-Westhues, H Casselmann, and D Achten, Polyurethanes, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, **10**, 411 (2012).
4. F. Seniha Guner, Yusuf Yagci, A. and Tuncer Erciyes, Polymers from Triglyceride Oils, *Prog. Polym. Sci.* **31**, 633 (2006).
5. M. Carme Coll Ferrer, and David Babb, Anthony J. Ryan, Characterisation of

- Polyurethane Networks Based on Vegetable Derived Polyol, *Polymer*, **49**, 3279 (2008).
6. Manfred Kapps, The Production of Rigid Polyurethane Foam, File No.: PU21012-0406 En (2004).
  7. Harekrishna Deka, and Niranjana Karak, Bio-Based Hyperbranched Polyurethanes for Surface Coating Applications, *Progress in Organic Coatings*, **66**, 192 (2009).
  8. <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~uyamaken/biobase.pdf#search='バイオポリウレタン%20PDF'>.
  9. Wenshou Wang, Peng Ping, Xuesi Chen, and Xiabin Jing, Polylactide-Based Polyurethane and its Shape-Memory Behavior, *European Polymer Journal*, **42**, 1240 (2006).
  10. Myriam Desroches, Sylvain Caillol, Vincent Lapinte, Remi Auvergne, and Bernard Boutevin, Synthesis of Biobased Polyols by ThiolEne Coupling from Vegetable Oils, *Macromolecules*, **44**, 2489 (2011).
  11. Szu-Hsien Chen, Synthesis and Characterization of Thermal-Responsive Chitin-Based Polyurethane Copolymer as a Smart Material, *Carbohydrate Polymers*, **88**, 1483 (2012).
  12. Xin Liu, Kai Xu, Huan Liu, Hualun Cai, Jiangxun Su, Zien Fu, Ying Guo, and Mingcai Chen, Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes with Natural Dimer Fatty Acids Based Polyester Polyol as Soft Segment, *Progress in Organic Coatings*, **72** 612 (2011).
  13. Chia-Wei Chang, and Kun-Tsung Lu, Natural Castor Oil Based 2-Package Waterborne Polyurethane Wood Coatings, *Progress in Organic Coatings*, **75**, 435 (2012).
  14. Suqin Tan, Tim Abraham, Don Ference, and Christopher W. Macosko, Rigid Polyurethane Foams from a Soybean Oil-Based Polyol, *Polymer*, **52**, 2840 (2011).
  15. Andrew Guo, Wei Zhang, and Zoran S. Petrovic., Structure-Property Relationships in Polyurethanes Derived from Soybean Oil, *J Mater Sci*, **41**, 4914 (2006).
  16. M.A. Corcuera, L. Rueda, B. Fernandez d'Arlas, A. Arbelaiz, C. Marieta, I. and Mondragon, A. Eceiza, Microstructure and Properties of Polyurethanes Derived from Castor Oil, *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 2175 (2010).
  17. Noboru Yamamoto, Atsuyoshi Nakayama, Maki Oshima, Norioki Kawasaki, and Sei-ichi Aiba, Enzymatic Hydrolysis of Lysine Diisocyanate Based Polyurethanes and Segmented Polyurethane Ureas by Various Proteases, *Reactive & Functional Polymers*, **67**, 1338 (2007).
  18. Merck and Co., Inc. *GB Patent* 1,118,916 (1968).