한국산업위생학회지, 제24권 제3호(2014) ISSN 1226-4326(Print) ISSN 2289-0564(Online)
Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene, 2014: 24(3): 365-370
http://dx.doi.org/10.15269/JKSOEH.2014.24.3.365

Original Article

바이오디젤부산물인 폐글리세롤을 이용한 친환경 가소제의 개발

강수정 · 배성재 · 진대언[1] · 김진환*

성균관대학교 고분자시스템공학과, [1]동양미래대학교 생명화공과

Development of an Eco-friendly Plasticizer using Crude Glycol Derived from the Biodiesel Process

Soo-Jung Kang · Sung-Jae Bae · Dae-Eon Jin[1] · Jinhwan Kim*

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Republic of Korea
[1]Department of Biochemical Engineering, Dongyang Mirae University, Republic of Korea

ABSTRACT

Objectives: The major objective is development of an eco-friendly non-phthalate plasticizer using crude glycol derived from the biodiesel process.

Methods: Glycerol monolaurate(GML) was synthesized from glycol and triglyrcerides. Glycerol diacetomonolaurate(GDAL) was synthesized from GML and acetic acid.

Results: The synthesis of the GDAL plasticizer was measured with nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR). Mechanical properties were measured by universal testing machine(UTM) and the experimental values were compared with phthalate plasticizers such as dioctyl phthalate(DOP). In particular, the values for tensile strength and elongations with GDAL were higher than with DOP.

Conclusions: We confirmed the development of an eco-friendly non-phthalate plasticizer by NMR. Based on our results, applicability for food and drug packaging materials was found.

Key words : Biodiesel, glycerol diacetomonolaurate(GDAL), eco-friendly, non-phthalate, plasticizer

I. 서 론

화석연료의 고갈과 기후변화에 따른 국제환경규제로 인해 기존의 석유화학산업을 대체할 수 있는 바이오매스 기반 친환경 생물화학공정산업이 지속적인 성장을 이룰 것으로 전망되고 있다(Iranpour et al., 1999; Gross & Kalra,2002). 특히 친환경 바이오에너지 중 바이오디젤은 국내의 바이오에너지 중 가장 성숙단계에 있는 연구개발분야로서 생산량이 꾸준히 증가하고 있는 바이오디젤 부산물인 폐글리세롤의 이용에 관한 연구들이 주목받고 있다(Lee & Park, 2006; Park & Rang, 2009).

바이오 오일 활용분야 중 가장 큰 부분을 차지하고 있는 바이오디젤은 식물성 오일과 알코올의 전이에스테르화 반응에 의하여 생산되며, 생산시 약 10% 정도 발생하는 바이오디젤의 부산물인 글리세롤이 생성되고 있다(MiCo, 2005). 바이오디젤의 꾸준한 수요증가와 글리세롤 가격의 급격한 하락으로 인하여 글리세롤은 중요한 기반물질로 기대되고 있으며, 최근 글리세롤 유도체들(Glycerol derivatives)의 고부가가치 물질로의 전환 연구가 많이 이루어지고 있다(Kim et al., 2002; Jun et al., 2008).

*Corresponding author: Jinhwan Kim, Tel: 031-290-7301, E-mail: jhkim@skku.edu
2066 Seobo-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do
Received: August 1, 2014, Revised: August 21, 2014, Accepted: August 25, 2014

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

특히 활용분야인 가소제(Plasticizer)는 딱딱한 특성을 지닌 플라스틱에 유연성 및 탄성을 주어 제품으로서의 부드러운 특성을 갖출 수 있도록 첨가되는 물질로서, 주로 고분자 물질에 첨가되어 유연성을 부여함으로써 가공성을 개선하고, 내한성, 내휘발성, 전기적 특성을 강화할 목적으로 이용되고 있으며, 벽지나 바닥재 등의 주택 관련 전선 피복 및 폴리염화비닐(Polyvinylchloride, PVC) 필름・시트, 성형품, 도료 등에 이용되고 있다(Yoon et al., 2005).

특히, PVC는 가격이 저렴하고 기능이 우수하여 산업전반에 걸쳐 광범위하게 사용되는 범용수지로, 우리가 원하는 제품을 만들기 까지 가공단계에서 가소제, 안정제, 산화방지제 등의 많은 첨가제를 사용하여 다양한 물성을 갖게 한다(Yoon et al., 2005). PVC 첨가제 중 가장 많이 사용되는 가소제는 프탈레이트계(Phthalate ester) 가소제가 주종을 이루고 있고, 그 중에서도 DOP(Dioctyl Phthalate) 또는 DEHP(Di 2-Ethyl Hexyl Phthalate)가 전 세계 가소제 생산량의 40% 이상을 차지하고 있다(Won & Kim, 1995).

프탈레이트계 가소제는 화장품, 장난감, 세제 등 각종 PVC 제품이나 가정용 바닥제 등에 광범위하게 사용되고 있으나, 1987년 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서 보고한 발암성, 생식기형 등 안전성 평가(JFEC, 1989) 이후, 인체 유해성에 대한 논란이 끊임없이 제기되고 있어 전 세계적으로 프탈레이트 사용 규제를 강화하고 있는 실정이다(Tstumra et al., 2001; MoHW, 2002; Lee et al., 2003; Kim, 2004; Becker & Massey, 2010). 프탈레이트계 가소제를 사용한 PVC 랩의 경우 내분비계장애를 유발하는 환경 호르몬 관련 제품으로 규제되고 있으며, 의료용 수액백 및 완구 제조 기업은 프탈레이트 가소제 사용을 금지하기로 합의 하였지만 그 외에 용도는 경제적인 이유로 계속 사용 중이어서 경제성을 가지는 비프탈레이트계 가소제 개발이 절실한 실정으로 친환경가소제 개발 기반구축의 중요성이 대두되고 있다.

본 연구에서는 환경호르몬의 유해성 논란이 되고 있는 프탈레이트계 가소제 대신 바이오디젤 폐기물인 글리세롤 활용 기술로 글리세롤 유도체를 이용하여 PVC용 비프탈레이트계 글리세롤 라우레이트 계열 친환경 가소제를 개발하고자 하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 시약

라우르산은 순도 98.5%이상의 일본 Junsei사의 특급시약을 사용하였으며, 글라세롤은 바이오디젤 생산공정으로부터 부산물로 생성되는 폐글리세롤을 정제하여 재자원화한 신흥유업(주)의 순도 95% 재생 글리세롤을 사용하였다. 산촉매는 일본 WAKO사의 순도 99%이상의 파라 톨루엔술폰산 그리고 산화방지제로서 일본 WAKO사의 순도 50%의 차아인산을 사용하였으며, PVC는 Aldrich(Mw 22,000)의 것을, DOP는 애경유화의 것을 사용하였다.

2. 글리세롤 모노라우레이트 합성

라우르산에 글리세롤을 1:0.95 몰비로 넣고 산촉매인 파라 톨루엔술폰산 1 wt%와 산화방지제인 차아인산 0.5 wt%를 첨가하여 230℃정도에서 6시간 반응시킨 후 감압증류하여 순도 90%로 정제 및 농축하였다.

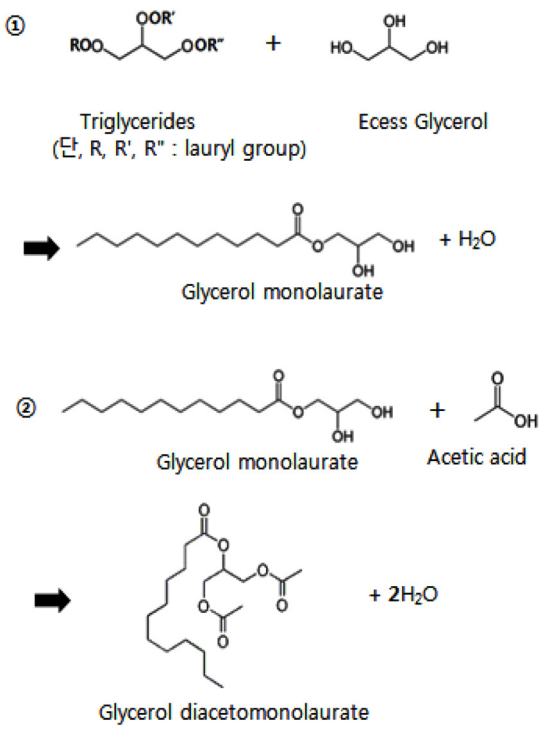

Figure 1. Synthesis mechanism of glycerol diacetomonolaurate

3. 글리세롤 모노라우레이트 디아세테이트 합성

앞서 합성한 글리세롤 모노라우레이트와 무수 아세트산을 1:3의 몰비로 질소조건하에서 24시간, 180~200℃에서 반응시킨 후 순도 92%로 정제하였다.

4. 시편의 제조

PVC 100 phr에 본 연구결과물의 가소제와 DOP를 각각 50 phr로 컴파운드 배합하여 Two-Roll Mill을 이용하여 175℃에서 5 min간 훈연하고 175℃에서 3 min간 Press, 2 min 냉각하여 PVC 시트를 제작하였으며, 물성분석용 시편으로 이용하였다.

5. 물성 분석

합성한 글리세롤 모노라우레이트와 글리세롤 모노라우레이트 디아세테이트를 분석하기 위하여 핵자기공명분광기(NMR; Unity Inova, 500 MHz, Varian Technology)를 사용하였다.

제작된 PVC 시트의 인장/신장 물성평가를 위해서는 만능시험기(UTM, LR30K Plus, Lloyd Instrument Ltd. UK)을 사용하였고, 휘발감량은 노화조건(100℃, 120 hr) 후 PVC 시트에서 휘발되는 가소제의 량을 전후의 무게변화율로 측정하였으며, 시트양면에 PS판과 ABS판을 대고 70℃, 72 hr 동안 1 kg/cm^{2}의 하중을 가하여 가소제의 무게 감량을 측정하여 PVC와 가소제와의 이행특성을 측정하였다.

Ⅲ. 연구결과 및 고찰

1. 글리세롤 모노라우레이트 합성

Figure 2에서 각각의 스펙트럼에서 우측 0.85 ~ 0.95 ppm 위치에 형성된 첫 번째 피크는 유기화합물의 양단에 메틸기(CH_3-)에서 수소의 존재를 파악할 수 있는 피크이며, 1.27 ppm 부근에 형성된 두 번째 피크, 세 번째 피크 및 네 번째 피크는 각각 유기화합물 중 내부의 메틸렌기(-CH_2-)에서 수소의 존재를 확인할 수 있는 피크들이다. 이들에 대한 상대적인 면적비를 기초로 수소의 개수를 추정한 결과 두 번 째 피크로부터 16개의 수소, 세 번째 피크로부터 2개의 수소 및 네 번째 피크로부터 2개의 수소가 각각 존재하는 것으로 추정되었으며, 이들 수소들은 글리세롤 모노라우레이트 중 라우릴기 중 메틸기 및 메틸렌기의 수소들이라 추정된

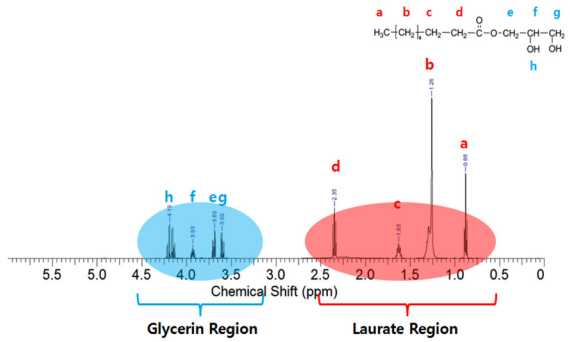

Figure 2. NMR spectra of glycerol monolaurate

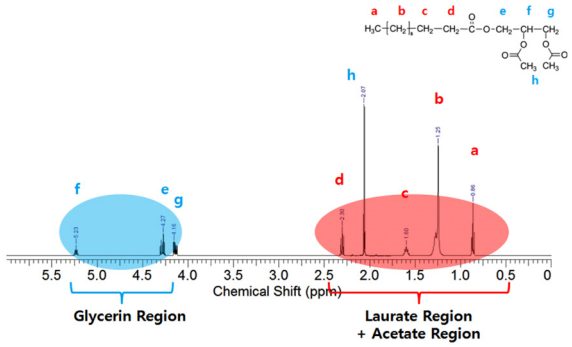

Figure 3. NMR spectra of glycerol diacetomonolaurate

다. 3.6 ~ 4.2 ppm 범위에 형성된 피크들 중 강하게 나타난 네 개의 피크는 글리세롤 모노라우레이트(Glycerol monolaurate, GML)의 글리세릴기 중 알코올의 수소를 제외한 나머지 수소들에 의해 나타난 피크로 판단되며, 글리세롤 모노라우레이트가 성공적으로 합성되었다고 판단된다.

2. 글리세롤 모노라우레이트 디아세테이트 합성

Figure 3은 글리세롤 모노라우레이트 디아세테이트(Glycerol diacetomonolaurate, GDAL)의 합성 결과를 보여주는 NMR로서 합성된 순도 92%의 시료에 대해 분석한 것이다. 0.8 ppm 위치에 형성된 첫 번째 피크는 유기화합물의 양단에 메틸기(CH_3-)에서 수소의 존재를 파악할 수 있는 피크이며, 1.27, 1.6 및 2.3 ppm 부근에 형성된 두 번째 피크, 세 번째 피크 및 다섯번째 피크는 각각 유기화합물 중 내부의 메틸렌기(-CH_2-)에서 수소의 존재를 확인할 수 있는 피크들이다. 이들은 모두 라우레이트 영역이라 볼수 있으며, 4.2 ~ 5.3 ppm 범위에 형성된 GML의 글리세릴

기 중 알코올의 수소를 제외한 나머지 수소들에 의해 나타난 피크로 판단되어지며, 2.1 ppm에 강하게 나타난 아세테이트 피크로 GDAL이 성공적으로 합성되었다고 판단된다.

Figure 4와 Figure 5는 본 연구결과물인 GDAL 가소제와 현재 PVC 가소제로 가장 많이 쓰이고 있는 DOP를 이용한 PVC 시트의 인장/신장 물성평가 결과를 나타내는 값으로 DOP는 인장강도(Tensile strength) 1.8 kg_f/mm^2, 신장률(Elongations) 310%의 결과가 나왔으며, GDAL 가소제는 인장강도 2.0 kg_f/mm^2, 신장률 342%의 결과가 나왔다. 본 연구결과 가소제는 DOP에 비해 11% 이상 높은 강도를 가진 것으로 나타났고, 신장률에 있어서도 10.3% 높은 것으로 분석되었다. 따라서, 연성물질에 적용시 더 효율적인 것으로 판단되어진다.

Figure 6과 Figure 7은 장기적인 물성을 나타내는 지표인 노화 인장/신장 잔률을 측정한 값으로 100에 가까울수록 노화 전/후의 변화가 없어 물성이 그대로

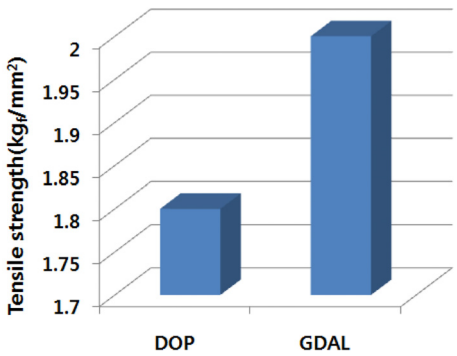

Figure 4. Tensile strength of PVC sheet

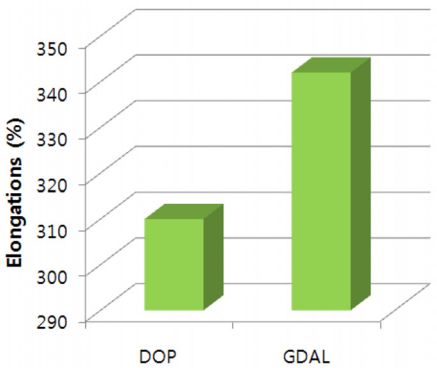

Figure 5. Elongations of PVC sheet

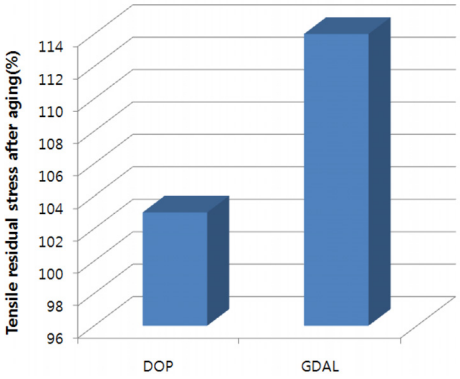

Figure 6. Tensile residual stress after aging

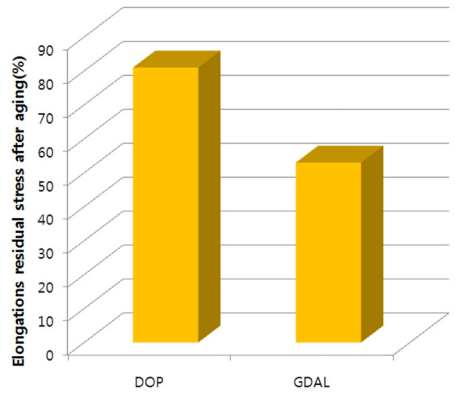

Figure 7. Elongations residual stress after aging

유지됨을 나타낸다. DOP는 노화잔률 인장 103%, 신장 잔률 81%의 결과가 나왔으며, GDAL 가소제는 노화잔률 인장 114%, 신장 잔률 53%으로 DOP가 더 우수함을 나타내었다. 이에 장기간 보관을 요구하는 제품보다 일회성으로 사용되어지는 식품포장용 랩이나 수액백, 수액줄에의 적용을 고려하는 것이 좋을 것으로 판단되었다.

Figure 8은 일정한 노화조건(100℃, 120 hr) 후 PVC 시트에서 휘발된는 가소제의 량을 노화 전후의 무게 변화율로 측정한 휘발성 결과로 DOP는 4.4 wt%, 본 연구결과물 GDAL 가소제는 acetic acid가 첨가되는 공정에 기인한바 14.3 wt%로 본 연구 결과물이 훨씬 많이 휘발됨을 알 수 있다.

Figure 9는 PVC 시트의 이행특성 결과인 내이행성을 나타낸 값으로 DOP는 PS Plate 2.1 wt%, ABS Plate 0.2 wt%, 본 연구결과물 GDAL 가소제는 PS Plate로 이행시 7.8 wt%, ABS Plate로 이행시 5.6

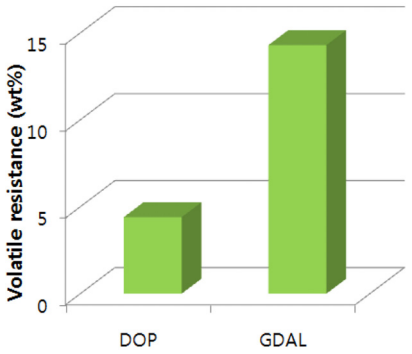

Figure 8. Volatile resistance of PVC sheet

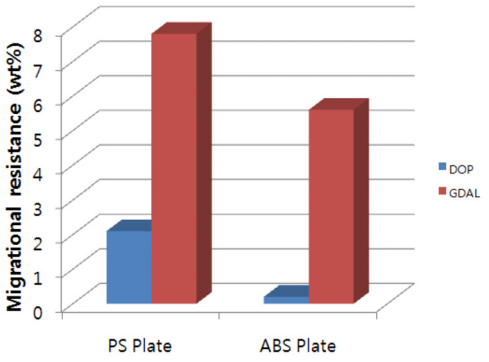

Figure 9. Migrational resistance of PVC sheet

wt%를 나타내었다. 내이행성 테스트 결과로 보면, 오랜기간 저장을 해야하는 제품에는 프탈레이트 계열의 DOP가 GDAL 가소제 보다 더 적한한 것으로 판단되나 1회용품에는 GDAL 가소제를 사용하는 것도 가능하다고 판단된다.

Ⅳ. 결 론

개발된 GDAL과 범용 프탈레이트계 가소제인 DOP의 PVC 시트에 대한 물성 실험 결과 인장 및 신장 시험에 있어서는 본 연구결과의 가소제인 GDAL이 매우 우수함을 확인할 수 있었다. 장기간 보관을 요구하는 물성인 노화 시험 결과나 휘발감량 등에서는 DOP에 비해 떨어지나 일회성 등의 수액백 등을 제조시에는 GDAL 가소제가 신장 결과에서 보이는 것처럼 기존의 DOP 가소제 보다 우수하여 적용처에 따라 대체제로서 가능성이 매우 큼을 볼 수 있다.

이에 바이오디젤부산물인 폐글리세롤을 활용할 수 있는 기술이면서 비프탈레이트계 친환경 가소제의 개발을 확인할 수 있었다.

감사의글

본 연구에서는 한국연구재단의 일반연구자지원사업(과제번호: NRF-2013R1A1A2065755) 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

References

Becker ME, Massey RI. Toxic Chemicals in Toys and Children's Products: Limitations of Current Responses and Recommendations for Government and Industry, Environ. Sci. Technol., 2010;44(21)

Gross RA, Kalra B. Science, 2002;297:803

Iranpou R, Stenstorm M. , Tchobanoglous G, Miller D, Wright J, and M. Vossoughi. Science, 1999;285:706

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and contaminants (WHO Food Additives Series 24), Cambridge University Press;1989. pp. 222-265

Jun SA, Kang CH, Kong SW, Sang BI, Um YS. Biological production of 1,3-propanediol using crude glycerol derived from biodiesel process, Korean J. Biotechnol. Bioeng, 2008; 23(5): 413-418

Kim SH, Kim SJ, Park KG, Rhee SK, Kim CH. 1,3-Propanediol fermentation using the by-proudcts from fat industry, Korea J. Biotechnol. Bioeng, 2002; 17(3): 255-260

Kim, MS. Simutaneous GC/MS analysis of total and I-ividual Phthalic esters, Master's program in Chemistry Graduate School of Konkuk University, 2004

Lee, JS, Yun, YJ, Chung GW, Myoung YC, Lee SY. Analysis of Phthalate esters in Plastic Products, J. Korean Ind. Eng. Chem., 2003;14(5): 609-615

Lee SG, Park SH. Industrial biotechnology, Bioconversion of biomass to fuel, chemical feedstock and polymers, Korean Chem. Eng. Res. 2006;44(1): 23-34

Ministery of Health and Welfare(MoHW), Life and Health Bureau, About the use of PVC gloves to foods, Tokyo, 2002

Ministry of Commerce(MiCO), Industry and Energy, Industrial Biotech-nology : Current Status and National Policy for its Promotion; 2005

Park SK, Rang MJ. Recent Studies on New Value-added

Glycerol Derivatives, J. Korean Ind. Eng. Chem., 2009; 20(4): 363-369

Tstumra Y, Ishimitsu S, Nakamura Y, Yoshii K, Kaihara A, Tonogai Y. Di-(2-ethylhexyl) phthalate contaminatio of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods, Food Additives Contaminants, 2001; 18(6): 569-579

Won HY, Kim IW. Synthetic Process and Application of Plasticizers, Polymer science and technology, 1995;6(2): 101-107

Yoo KH, Ryu JC. Synthesis of new aromatic ester plasticizers and their endocrine disrupting screening, J. of Korean Oil Chemists' Soc., 2007; 24(3): 211-218

Yoon MH, Eom MN, Do YS, Jung HR, Jeong IH, Ko HU, Son JS. A study of plasticizer in food and drug PVC packaging, Korean J. Sanitation, 2005;20(2); 39-46