

Ethylene glycol에 의해 액화된 폐지로부터 polyester 제조

이동현, 김창준, 김성배*

Preparation of Polyester from Wastepaper Liquefied by Ethylene Glycol

Dong Hun Lee, Chang-Joon Kim, and Sung Bae Kim*

접수: 2011년 2월 15일 / 게재승인: 2011년 5월 16일
© 2011 The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering

Abstract: Polyester was prepared through the esterification reaction between wastepaper liquefied by ethylene glycol and carboxylic acid. Liquefaction was carried out at the previously determined condition of 100 minutes, 160 °C, and 3% sulfuric acid, and the hydroxyl value of the liquefied product was 411 mg KOH/g. In order to remove bubbles produced during the curing step, the method to introduce a slight nitrogen stream into reaction vessel and/or the method to preheat a polyester film at 85 °C before curing step were used alone or in combination. But if curing temperature was 130 °C, simple method to cure a film for 5 hours at 130 °C without using both methods was found to be most effective. The polyesters prepared with various carboxylic acids showed significant different physical properties, and maleic acid was best among them. Also, the effect of reaction time and temperature, C/H (carboxyl group/hydroxyl group) ratio, and type of additive on the crosslinkage of polyester was investigated. Lithium hydroxide or citric acid as additive was used to enhance the crosslinkage of polyester and citric acid was proved to be much more effective than lithium hydroxide. The effect of reaction temperature on the crosslinkage was marginal, but the crosslinkage decreased above 130 °C. The crosslinkage was 86% when the polyester was prepared at an optimum condition such as 130 °C and 15 minutes of reaction condition, 1.5 of C/H ratio, 130 °C and 5 hours of curing condition, and 10% addition of citric acid.

Keywords: polyester, ethylene glycol, liquefaction, wastepaper, crosslinkage

1. 서론

현재 사용하고 있는 플라스틱과 같은 고분자물질은 대부분 석유로부터 제조되고 있는데, 석유자원의 한정성으로 인한 가격상승과 사용 후 배출되는 각종 공해물질로 인한 환경문제를 해결하기 위해 석유대신 재생 가능한 바이오매스 자원을 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이렇게 재생 가능한 바이오매스 자원으로부터 필요한 화합물을 생산하는 기술을 bio-refinery라고 하는데 석유화학산업에서 사용하는 oil-refinery와 비슷한 개념이다. 일반적으로 bio-refinery에 사용되는 원료는 크게 전분질 원료와 섬유질 원료로 나눌 수 있다. 이중 전분질 원료는 대부분 식량으로 사용되기 때문에 bio-refinery 원료로 사용되기에는 한계가 있다. 그래서 해마다 엄청난 양이 재생 가능한 목재나 농산폐기물 같은 섬유질 원료를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [1].

섬유질 기질로부터 고분자 물질을 제조하는 간단한 방법은 먼저 기질을 액화한 다음 적절한 화합물과 반응시키는 것이다. 일반적인 액화방법은 고온에서 산 촉매 하에 ethylene glycol (EG), polyethylene glycol, glycerol 등과 같은 polyol의 비수용액 상에서 기질을 용해하는 방법이다 [2-7]. 섬유질 기질의 주요성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌인데 이들 성분들은 같은 액화조건에서 같은 속도로 액화되지 않고 리그닌 > 헤미셀룰로오스 > 셀룰로오스 순으로 액화된다 [5]. 정확한 액화 기구는 알려져 있지 않지만 Yamada와 Ono [8]에 의하면 셀룰로오스는 EG-glucoside를 거쳐 levulinic acid-EG ester로 전환된다고 하였다. 헤미셀룰로오스도 비슷한 기구로 저분자화 될 것으로 생각된다. 리그닌은 석유화학

경상대학교 공과대학 생명화학공학과 및 공학연구원
Department of Chemical & Biological Engineering and ERI,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
Tel: +82-55-772-1781, Fax: +82-55-772-1789
e-mail: sb_kim@gnu.ac.kr

물질과 비슷한 구조를 가지고 있어 일반적인 액화조건에서 가장 먼저 저분자화 된다.

섬유질 기질로부터 고분자물질 제조방법은 액화공정에서 얻은 액화물을 polymeric methylene diphenylene diisocyanate, diglycidyl ether of bisphenol, 여러 기능기를 가진 carboxylic acid와 반응시켜 각각 polyurethane [9-11], epoxy resin [12], polyester [13]를 제조하는 방법이다. 이렇게 액화와 고분자 합성 두 단계로 진행되는 제조반응은 제조공정이 비교적 간단하고 고압장치가 필요 없으며 제조된 polyester의 생분해도가 높아 환경친화적이라는 장점이 있다. 그러나 액화물이 여러 성분으로 구성되어 있어 균일한 고분자 물질을 제조하기 어렵다는 문제점이 있다. 그래서 조성이 균일하고 처리하기 쉬운 옥수수 줄기나 벧짚같은 농산부산물보다는 폐지와 같은 폐기물을 원료로 사용하는 것이 바람직하다.

폐지의 주요 구성성분도 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 그리고 리그닌이고 이들 성분들은 수산기 (-OH)가 풍부한 고분자 물질인데 폐지를 EG를 사용하여 액화시키면 수산기가 풍부한 액화물을 얻을 수 있다. EG와 산 촉매를 사용하여 160°C에서 폐지를 액화시키면 액화물 조성은 EG 84.9%, 셀룰로오스 10.0%, 헤미셀룰로오스 2.9%, 리그닌 2.3%이고 액화물의 수산기량은 400~500 mg KOH/g으로 나타났다 [7]. 이 연구에서 액화물에 포함된 수산기와 succinic anhydride에 포함된 카르복실기 (-COOH)가 에스테르화 반응하면 polyester가 제조될 수 있음을 밝혔다. 이런 에스테르화 반응의 가장 큰 문제점은 반응 중 많은 양의 물이 발생하여 생성물을 경화할 때 제조된 polyester에 다량의 기포가 포함되는 점이었다. 이런 문제점을 해결하기 위해 polyester의 경화 과정에서 부산물인 물이 polyester의 가교도에 미치는 영향을 조사하고, carboxylic acid 종류에 따른 가교도와 가교도를 높일 수 있는 방법을 비교, 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

기질로 사용된 폐지 (매일경제, 경남일보)를 5 mm 크기의 체가 내장된 IKA cutting mill (IKA MF10, Germany)을 사용하여 분쇄하였다. 액화용매와 희석용매는 ethylene glycol과 1,4-dioxane (이상 Junsei, Japan), 촉매는 황산 (96%) (Merck KGaA, Germany)을 사용하였다. polyester 제조에 사용된 carboxylic acid는 phthalic, fumaric, adipic, succinic, citric acid, succinic anhydride와 maleic anhydride (이상 Sigma-Aldrich, U.S.A), maleic acid (Junsei, Japan)를 사용하였다. 경우에 따라서는 에스테르 반응 촉매로 lithium hydroxide (Sigma-Aldrich., U.S.A)를 사용하였다.

2.2. 액화물 제조

액화물은 선행연구 [7]에서 결정한 최적조건에서 제조되었다. 100 mL 2구 플라스크에 기질 6 g을 넣고, 액화용매 EG 24 g과 액화용매의 3%에 해당하는 0.75 g의 황산을 넣었다. 환류응축기가 부착된 반응기를 160°C oil bath 내 설치하고

100 rpm 교반속도를 유지하면서 100분 동안 액화반응을 수행하였다. 반응이 끝난 다음 냉각된 반응기 내의 내용물은 200 mL dioxane/water (4/1, v/v)용매를 사용하여 씻어내고 자석교반기를 사용하여 2시간 이상 교반한 후 여과하였다. 여과지에 남은 잔류물질을 200 mL dioxane/water 용매를 사용하여 여과액이 투명해질 때까지 충분히 행구었다. 그리고 회전식 증발기를 사용해 여과지를 통과한 액체에서 dioxane과 물을 제거하고 최종적 남은 액체를 액화물이라 하고 polyester 제조에 사용하였다.

2.3. 산가 및 수산기

산가는 액화물 2 g을 40 mL의 dioxane/water (4/1, v/v)에 용해시킨 후 1 mol/L NaOH 용액으로 종말점인 pH 8.3까지 적정하고 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{산가 (mg KOH/g)} = (A-B) \times N \times 56.1/W$$

여기서 A는 시료 적정에 소비된 NaOH 표준용액의 부피 (mL), B는 blank 적정에 소비된 NaOH 표준용액의 부피 (mL), N은 NaOH 표준용액 농도 (mol/L), W는 시료 양 (g)이다.

수산기량은 JIS 표준방법 (JIS K1557)에 따라 결정하였다. 1 g의 액화물과 10 mL의 무수프탈산용액 (150 g의 phthalic anhydride를 900 mL의 dioxane과 100 mL pyridine에 녹인 용액)을 150 mL 비커에 넣고 알루미늄 박지를 씌우고 20분간 끓는 수조에 넣어 두었다. 이 용액을 식힌 다음 20 mL의 dioxane/water 용액과 5 mL의 증류수를 비커에 첨가한 다음 1 mol/L의 NaOH 용액으로 pH 8.3까지 적정하였다. blank도 같은 방법으로 적정하였다.

$$\text{수산기량 (mg KOH/g)} = (C-D) \times N \times 56.1/W + \text{산가}$$

여기서 C는 blank 적정에 소비된 NaOH 표준용액의 부피 (mL), D는 시료 적정에 소비된 NaOH 표준용액의 부피 (mL), N은 NaOH 표준용액 농도 (mol/L), W는 시료 양 (g)이다.

2.4. polyester 제조

polyester 제조는 선택된 carboxylic acid와 5 g의 액화물을 2구 플라스크에 넣고 oil bath에서 반응온도 (100~160°C)에 따라 제조하였다. 이때의 carboxylic acid 양은 수산기와 카르복실기의 양론 비 (1.1~1.8)에 따라 사용하였으며 경우에 따라서는 가교도를 높이기 위해 에스테르 반응 촉매인 lithium hydroxide를 사용하거나 citric acid를 첨가하였다. 에스테르 반응의 주요 부산물인 물을 제거하기 위해 반응기내 질소가스를 소량 주입하는 경우도 있었으나 대부분의 반응은 질소가스 투입 없이 이루어졌다. 생성된 polyester를 경화시키기 위해 생성물을 알루미늄 틀에 고정된 1 mm 두께의 테프론 판에 부어 필름형태로 만들었다. 경화과정은 120~160°C에서 5시간 동안 진행했는데 경우에 따라서는 polyester 필름에 포함된 물을 제거하기 위해 경화 전에 물의 비점 이하인 85°C

에서 3시간 동안 예열하였다.

2.5. polyester의 가교도

완전히 가교된 polyester는 dioxane/water (4/1, v/v)용액에서 거의 용해되지 않고 가교되지 않은 물질들은 dioxane/water에 용해된다. 따라서 용매에 용해되지 않고 남은 물질의 무게를 측정하면 간접적으로 가교된 polyester의 정도를 알 수 있다. 가교도는 5 mm 크기의 polyester 2 g을 100 g의 dioxane/water용액에 넣고 24시간 교반시킨 다음 용액을 여과하고 남은 고체시료는 105°C의 건조기에서 하룻밤 건조시켜 다음 식으로 계산하였다.

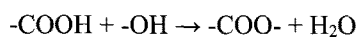
$$\text{가교도 (\%)} = (\text{잔류 성분 무게} / \text{초기 샘플 무게}) \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 경화조건

폐지의 액화물에는 EG 뿐만 아니라 EG에 용해된 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이 포함되어 있고 이들 물질에는 많은 수산기가 포함되어 있다. 선행연구 [7]에서 결정한 최적 액화조건은 반응온도 160°C, 황산농도 3%, 반응시간 100분이었는데 이 조건에서 액화물의 조성은 EG 84.9%, 셀룰로오스 10.0%, 헤미셀룰로오스 2.9%, 리그닌 2.3%이었고 액화물 1 g당 수산기량은 411 mg KOH/g이었다. 건조나무의 이론적인 수산기량은 1110 mg KOH/g of dry wood로 보고되어 있다 [14]. 그러나 수산기가 결정성 셀룰로오스 골격 사이에 존재하기 때문에 모든 수산기가 측정될 수 없고 실제 측정될 수 있는 수산기량은 정확하게 알 수 없다고 보고되어 있다. 그래서 액화 후 수산기량은 기질과 용매의 종류, 그리고 반응 조건에 따라 아주 다르게 나타나는데 200~800 mg KOH/g of liquefied product로 보고되어 있다 [4,7,11,13,14].

선행연구 [7]에서 제조된 polyester를 알루미늄 틀에 고정된 두께 1 mm 테프론 판에 부어 160°C에서 5시간 경화시켰을 때 경화 후 많은 기포가 polyester 표면에서 관찰되었다. 건조시료 속에 포함된 기포는 가교도 측정에는 영향을 주지 않지만 필름형태의 시료를 만들었을 때 시료의 인장강도에는 많은 영향을 주기 때문에 기포를 줄이는 방법을 연구하였다. 이 기포는 에스테르반응 후 생긴 물이 경화과정에서 기체화되면서 생긴다. 에스테르반응은 아래와 같이 같은 몰비의 카르복실기와 수산기가 반응하고 물이 생긴다.



액화물의 수산기량이 411 mg KOH/g이고 모두 반응한다면 액화물 1 g당 0.13 g의 물이 생기므로 상당히 많은 양이 생긴다. 제조된 polyester는 두께 1 mm되는 틀에 넣어 경화하는데 160°C에서 경화하는 경우 높은 표면온도로 인한 시료의 표면과 내부의 가열속도 차이로 시료내부에 있는 물이 충분히 빠져 나오기 전에 표면이 먼저 경화되어 많은 기포가 생기는 것으로 설명할 수 있다.

그래서 160°C, 5시간의 경화조건에서 경화온도가 너무 높다고 생각되어 경화시간은 그대로 두고 경화온도를 120~150°C 범위에서 경화온도가 가교도에 미치는 영향을 실험하였다 (Fig. 1). 전반적으로 경화온도가 상승할수록 가교도가 높아졌지만 130°C에서 150°C로 증가할 때 3% 증가한 것에 비해 120°C에서 130°C로 상승할 때 무려 27%나 증가하였다. 그리고 130°C를 초과할 때는 경화 후 시료 표면에 발생하는 기포 수와 크기가 크게 증가하였다. 그래서 경화온도를 130°C로 결정하고 기포 발생량을 줄일 수 있는 두 가지 방법을 고안하였다. 첫 번째 방법은 130°C에서 경화하기 전 물의 비점보다 낮은 온도인 85°C에서 3시간 동안 예열하여 시료 내부에 포함된 수분을 줄이는 방법이고, 두 번째 방법은 polyester 제조 반응이 물의 비점보다 높은 온도에서 진행되므로 반응기 공간내에 상당량의 수증기가 존재할 것으로 생각되어 이 수증기가 응축기를 통해 보다 쉽게 반응기에서 빠져 나올 수 있게 반응기 내에 소량의 질소를 계속 흘리는 방법이다. 이 두 방법을 단독 또는 복합적으로 사용하여 경화온도 130°C에서 경화시간에 따른 가교도를 측정하였다 (Fig. 2).

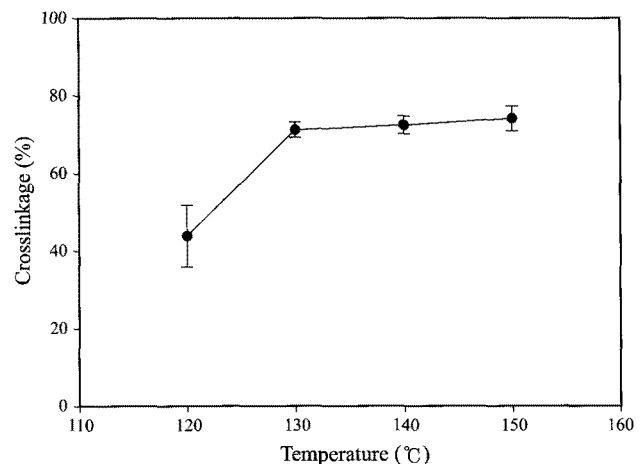


Fig. 1. Effect of curing temperature on the crosslinkage of biopolyester. Reaction conditions: 160°C, 15 min, C/H ratio = 1.5/1.

Fig. 2의 아랫부분부터 실험조건을 설명하면 (점선, ●)는 기준실험인데 85°C 처리과정이 없고 질소도 흘리지 않은 경우, (점선, ○)는 85°C 처리과정은 없지만 질소를 흘린 경우, (실선, ●)는 85°C 처리과정이 있고 질소를 흘리지 않은 경우, (실선, ○)는 85°C 처리과정도 있고 질소를 흘린 경우이다. 어떤 방법을 사용하여도 경화시간을 1시간에서 5시간으로 증가하면 가교도가 높아지는 것을 알 수 있다. 경화시간이 1시간인 경우 사용방법에 따라 가교도의 차이가 매우 큰데 이것은 질소를 투입하거나 85°C에서 예열하면 polyester 필름에 포함된 수분이 어느 정도 제거되어 가교도가 상승된다고 생각한다. 일반적으로 반응이 가역반응일 때 고중합 생성물을 얻으려면 반응 중 생긴 물을 계속 제거해주어야 된다고 알려져 있다 [15]. 경화시간이 증가하면 제거되는 수분 양이 증가하므로 가교도의 차이는 점점 줄어들어 5시간인 경우에는 가교도 차이가 거의 없었다. 네 경우 모두 육안으로 시료를 관찰하면 발생된 기포 수가 아주 적어 130°C에서 5시간 동안

경화시키면 시료내부에 존재하는 수분이 기포를 발생시키지 않고 잘 제거됨을 알 수 있었다. 그래서 경화조건은 가장 간단한 조건인 85°C 처리과정도 없고 질소도 흘리지 않는 기준 실험조건 (130°C, 5시간)을 채택하였다.

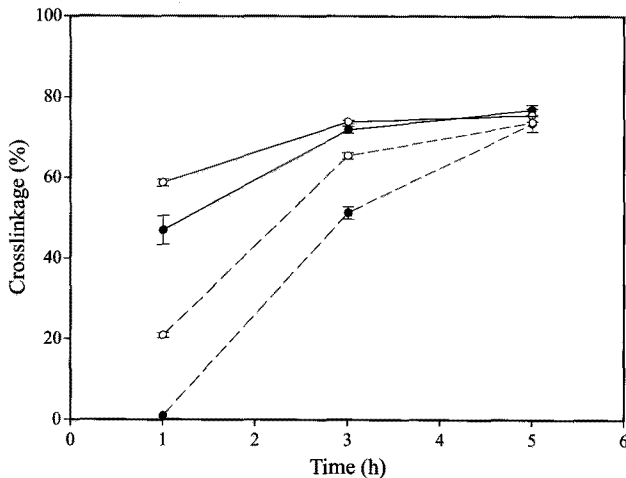


Fig. 2. Effect of curing time on the crosslinkage of biopolyester at 130°C. Dotted and solid lines represent one-step curing at 130°C and two-step curing, i.e. preheating at 85°C for 3 hours and then curing at 130°C, respectively. Open and closed symbol denote polymerization reaction under N₂ stream and no N₂ stream, respectively.

3.2. 가교도

이제까지는 carboxylic acid로 maleic acid를 사용했는데 여러 종류의 carboxylic acid가 존재하고 이들 종류에 따라 생성물질의 상태가 다르므로 Table 1에 수록된 물질들을 사용하여 가교도와 경화 후 시료상태를 관찰하였다. adipic acid, succinic acid, succinic anhydride, phthalic anhydride는 가교가 잘되지 않았다. citric acid는 가교도가 가장 높으나 기포가 많이 생기고 가교도가 높아서인지 좀 딱딱하였고 fumaric acid, maleic anhydride, maleic acid의 가교도나 시료 상태는 좋았다. 이와 같은 결과는 Yu 등 [13]이 보고한 결과와 조금 다르다. 이들은 기질로 corn stover, 액화용매로 EG 대신 90% EG + 10% ethylene carbonate를 사용했다. 이 연구에서 가교도는 보고하지 않고 시료상태만 관찰했는데 succinic acid와 maleic anhydride가 가장 이상적인 가교물질이라고 주장하였으나 maleic acid는 사용하지 않았다. 본 연구에서는 가교물질로 succinic anhydride는 적당하지 않고 maleic anhydride는 좋다는 결론 얻어 maleic anhydride 부분만 일치하였다. 그 이유는 포화산인 succinic anhydride보다 불포화산인 maleic anhydride의 에스테르화 반응속도가 더 크기 때문이다. maleic acid를 사용하면 반응시작 30분 후 반응기내 생성된 물질이 굳는 현상이 관찰되는데 succinic acid의 경우 60분 이후 같은 현상이 관찰되었다. 그러므로 succinic anhydride의 경우 이 연구에서 사용한 반응시간 15분은 충분한 중합반응이 일어나기에는 너무 짧은 시간이고 반응시간을 늘릴 경우 maleic anhydride와 같은 가교도에 도달할 수 있을 것으로 추측할 수 있다. 반응시간 측면에서 succinic anhydride보다 maleic anhydride가 더 유리하고, 그리고 maleic acid의

가교도가 maleic anhydride의 가교도 보다 높아 최종적으로 maleic acid를 선택하였다. 에스테르 반응속도는 기능기가 붙은 분자의 크기와는 무관하지만 [15], 가교물질의 불포화도 여부의는 관련 있는 것으로 알려져 있다 [16]. 불포화산은 주골격을 따라 가교되는 위치를 제공하지만 포화산은 가교되는 위치를 제한하고 이로 인해 경화 후 시료가 딱딱해진다 고 한다. 이 같은 사실을 참고하여 위 실험결과를 설명하면 가교도가 높은 물질들은 대부분 불포화산이었고, 포화산이지만 citric acid는 4개 (카르복실기 3개와 수산기 1개)의 기능기를 가지고 있어 다른 산에 비해 많은 가교반응이 일어날 수 있지만 제조된 시료가 딱딱해져서 단독으로는 좋은 가교물질이라고 할 수 없을 것 같다.

Table 1. Various carboxylic acids for liquefied wastepaper

| carboxylic acid | crosslinkage (%) | result and observation |
|--------------------|------------------|------------------------------|
| fumaric acid | 68.3 | Fair sheet, flexible |
| adipic acid | 25.1 | Not well crosslinked, sticky |
| succinic anhydride | 12.9 | Not well crosslinked, sticky |
| phthalic anhydride | 5.18 | Not well crosslinked, sticky |
| succinic acid | 6.2 | Not well crosslinked, sticky |
| citric acid | 85.8 | Brittle, bubble |
| maleic anhydride | 67.9 | Fair sheet, flexible |
| maleic acid | 71.0 | Good sheet, flexible |

reaction conditions: 160°C, 15 min, C/H ratio = 1.5/1.
curing temp.: 130°C.

가교도에 영향을 미치는 또 다른 중요인자는 반응시간, 반응온도, C/H비 (carboxyl group/hydroxyl group의 비)가 있다. 선행연구 [7]에서 반응시간이 길어지면 반응기 내에서 생성된 물질이 굳어지는 현상이 관찰되는데 이것은 높은 중합도와 긴 반응시간으로 인한 생성물의 경화 때문으로 생각된다. 그래서 이런 현상이 생기기 전 반응시간을 적당히 조정하여 실험하였는데 일정시간이 지나면 반응시간에 따른 가교도의 변화는 거의 없었다. 이 연구에서는 30분이 지나면 반응기 내에서 생성된 물질이 반응기 내에서 굳어지기 때문에 반응시간은 임의로 15분을 선택하였다.

고분자 중합반응에서 반응물질의 기능기가 정확히 밝혀져 있으면 두 기능기를 가진 반응물을 1:1로 투입해야 기능이 미반응상태로 남지 않는다 [15]. 그러나 일반적인 화학반응에서는 반응물 하나를 과잉으로 넣어야 반응 수율이 증가하므로 여기서는 carboxylic acid를 과잉으로 넣었다. Fig. 3는 C/H비에 따른 가교도를 나타낸 그림인데 두 물질을 이론적인 양론비로 넣었을 때보다 carboxylic acid를 과잉으로 넣었을 때 가교도가 조금씩 증가하는 것을 알 수 있다. C/H비가 높을수록 가교도가 높아지나 가교도를 고려하여 C/H비를 1.5로 선택하였다.

Fig. 3에서 밝혀진 바와 같이 C/H비가 1.5일 때 가교도는 72%였다. 사용한 반응조건은 반응온도 160°C, 반응시간 15분, 경화온도 130°C이었다. 앞서 설명한대로 경화온도를 올리면 가교도를 증가시킬 수 있고 Yu 등 [13]의 결과를 보면 경화온도 180°C에서 가교도가 거의 100%에 근접하는 것을 알 수 있다. 그러나 경화온도를 올리면 에너지 비용이 많이 들고

시료 내 기포 발생량도 증가하여 여기서는 130°C를 사용하였다. 가교도를 높이는 또 다른 방법은 에스테르반응 촉매인 lithium hydroxide를 사용하거나 [14], 기능이 많은 citric acid를 사용하는 방법이 있는데 [13], 사용량은 이들 연구를 참고하여 결정하였다. Table 2는 lithium hydroxide와 citric acid를 첨가하여 가교도의 변화를 나타낸 표이다. 아무것도 사용하지 않은 기준실험에 비해 lithium hydroxide를 사용하면 6%, citric acid를 첨가하면 15%정도 가교도를 증가시킬 수 있다. 그리고 경화온도를 130에서 160°C로 증가하면 두 경우 모두 가교도가 상당히 증가되는 것을 알 수 있다. 앞서 설명한대로 citric acid는 3개의 카르복실기와 1개의 수산기를 가지고 있어 다른 산에 비해 많은 가교반응을 일으키기 때문에 가교밀도를 증가하는 것으로 알려져 있다 [13]. 그래서 lithium hydroxide에 비해 가교도가 훨씬 높은 citric acid를 소량 첨가하는 방법을 택했는데 citric acid를 택한 또 다른 이유는 citric acid가 생분해성 물질이기 때문이었다.

Table 2. Effect of additive type and curing temperature on the crosslinkage of iopolyester

| | curing temp.(°C) | crosslinkage (%) |
|---------------------------|------------------|------------------|
| control | 130 | 71.3 |
| lithium hydroxide, 0.2 %* | 130 | 77.6 |
| | 160 | 85.4 |
| citric acid, 10 %* | 130 | 86.2 |
| | 160 | 90.4 |

*based on carboxylic acid added.

reaction conditions: 160°C, 15min, C/H ratio=1.5/1.

curing temp.: 130°C.

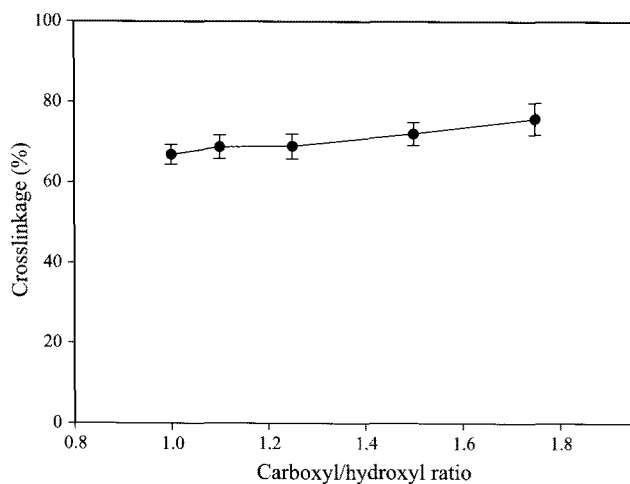


Fig. 3. Effect of carboxyl group/hydroxyl group ratio on the crosslinkage of biopolyester.

이렇게 결정된 조건들을 고정하고 가교도에 영향을 미치는 중요한 인자 중 하나인 반응온도 따른 영향을 조사하였다. 반응온도는 고분자를 제조함에 있어 경화 전 중합 제조에 관여하는데 반응온도에 따라서 분자량이 변화될 수 있다 [16]. 분자량이 커질수록 경화된 polyester의 가교도 역시 상승할 것이라고 생각되어 반응온도에 따른 가교도 변화를 Fig. 4에

나타내었다. 반응 온도에 따른 가교도의 차이는 크지 않았으나 130°C 이후에서는 약간 감소하는 경향을 나타내어 반응 온도는 100~130°C가 polyester 제조에 적당한 온도인 것 같다. 이렇게 반응온도에 따라서 가교도의 변화가 거의 없는 것으로 보아 반응온도가 중합체의 분자량에 별 영향을 미치지 않는 것으로 볼 수 있다.

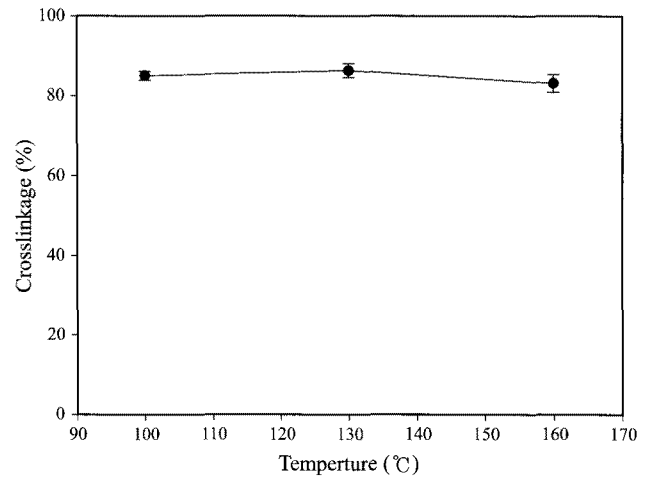


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the crosslinkage of biopolyester.

4. 결론

ethylene glycol에 의한 폐지의 액화물을 carboxylic acid와 에스테르 반응으로 polyester를 제조하였다. 액화물은 선형연구에서 조사된 최적조건인 100분, 160°C, 황산 3%에서 제조되었으며 제조된 액화물의 수산기량은 411 mg KOH/g이었다. 경화과정에서 생기는 기포를 제거하기 위하여 반응기 내 질소를 투입하거나 경화 전단계로 85°C에서 제조된 polyester를 예열하는 방법을 단독 또는 복합적으로 사용하였는데, 경화온도가 130°C이면 이들 방법보다 간단히 130°C에서 5시간 경화하는 방법이 가장 효과적이었다. carboxylic acid 종류에 따라 제조된 polyester의 물성이 상당히 다르게 나타났고 maleic acid가 가장 좋았다. 그리고 가교도를 높이기 위해 반응시간, 반응온도, C/H비, 첨가제의 영향을 조사하였다. 첨가제로 lithium hydroxide와 citric acid를 소량 사용한 결과 가교도를 높이는 데는 citric acid가 더 우수하였다. 반응 온도 변화에 따른 가교도의 변화는 거의 없었으나 130°C 이상에서는 가교도가 감소하는 경향을 나타냈다. 최적 조건인 반응조건 130°C와 15분, C/H비 1.5, 경화조건 130°C와 5시간, citric acid 10% 첨가할 때 제조된 polyester의 가교도는 86%이었다.

References

1. Sanchez, Q. J. and C. A. Candona (2008) Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresour.*

- Technol.* 99: 5270-5295.
- Shiraishi, N., S. Onodera, M. Ohtani, and T. Masumoto (1985) Dissolution of etherified or esterified wood into polyhydric alcohols or bisphenol A and their application in preparing wooden polymeric materials. *Mokuzai Gakkaishi* 31: 418-420.
 - Yao, Y., M. Yoshioka, and N. Shiraishi (1993) Combined liquefaction of wood and starch in a polyethylene glycol/glycerin blended solvent. *Mokuzai Gakkaishi* 39: 930-938.
 - Wang, Y., J. Wu, Y. Wan, H. Lei, F. Yu, P. Chen, X. Lin, Y. Liu, and R. Ruan (2009) Liquefaction of corn stover using industrial biodiesel glycerol. *Int. J. Agric. Biol. Eng.* 2: 32-40.
 - Shin, H. J., C.-J. Kim, and S. B. Kim (2009) Kinetic study of recycled newspaper liquefaction in polyol solvent. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 14: 349-353.
 - Yu, F., R. Ruan, X. Lin, Y. Liu, R. Fu, Y. Li, P. Chen, and Y. Gao (2006) Reaction kinetics of stover liquefaction in recycled stover polyol. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 130: 563-573.
 - Lee, D. H., C.-J. Kim, and S. B. Kim (2010) Wastepaper liquefaction using ethylene glycol and polyester preparation from the liquefied wastepaper. *KSBB J.* 25: 251-258.
 - Yamada, T. and H. Ono (1999) Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresour. Technol.* 70: 61-67.
 - Kurimoto, Y., M. Takeda, S. Doi, Y. Tamura, and H. Ono (2001) Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. *Bioresour. Technol.* 77: 33-40.
 - Kurimoto, Y., A. Koizumi, S. Doi, Y. Tamura, and H. Ono (2001) Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood. *Biomass Bioenergy* 21: 381-390.
 - Lee, S.-H, Y. Teramoto, and N. Shiraishi (2002) Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. *J. Appl. Polymer Sci.* 83: 1482-1489.
 - Xie, T. and F. Chen (2005) Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from the liquefied product. *J. Appl. Polymer Sci.* 98: 1961-1968.
 - Yu, F., Y. Liu, X. Pan, X. Lin, C. Liu, P. Chen, and R. Ruan (2006) Liquefaction of corn stover and preparation of polyester from liquefied polyol. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 130: 574-585.
 - Kunaver, M., E. Jasiukaityte, N. Cuk, and J. T. Guthrie (2010) Liquefaction of wood, synthesis and characterization of liquefied wood polyester derivatives. *J. Appl. Poly. Sci.* 115: 1265-1271.
 - Allcock, H. R. and F. W. Lampe (1981) *Contemporary Polymer Chemistry*. pp. 258-269. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA.
 - Nicholson, J. W. (2006) *The Chemistry of Polymers*. pp. 59-61 Royal Society of chemistry, cambridge, UK.