Korean Society for Biotechnology and Bioengineering Journal 27: 51-56 (2012)

연구논문

Ethylene glycol을 사용한 폐지의 전처리공정에서 발생된 폐액으로부터 polyester 제조

이동헌, 김창준, 김성배*

Preparation of Polyester Using Waste Ethylene Glycol Generated from the Wastepaper Pretreatment Process

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

접수: 2012년 1월 30일 / 게재승인: 2012년 2월 18일
© 2012 The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering

Abstract: This research was to investigate the polyester preparation using waste ethylene glycol (EG) generated from the wastepaper pretreatment process. Waste EG was obtained from using EG five times repeatedly in the pretreatment of wastepaper. The hydroxyl value of the waste EG was 441 mg KOH/g and its composition was 0.68% cellulose, 6.5% hemicellulose, 6.1% lignin, and 86.7% EG. Maleic acid was used as carboxylic acid. The effect of reaction temperature and time except carboxyl group/hydroxyl group ratio on the crosslinkage of the prepared polyester was marginal. Citric acid, lithium hydroxide and dicumyl peroxide were used as additive or catalyst to enhance the crosslinkage of polyester. Among them, 10% of citric acid was found to be most effective. The crosslinkage was 86% when the polyester was prepared at an optimum condition such as 130℃ and 15 minutes, 1.5 of C/H ratio, and 10% of citric acid, and its insoluble percentage in boiling water for 6 hours was 47%. The weight loss of the prepared polyester was approximately 40% when it was buried in damp soil for 5 months, indicating that it is readily biodegradable. This results can provide some information for future development of wastepaper pretreatment by organic solvent.

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

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

1. 서론

한정된 화석연료의 과잉 사용으로 인한 이산화탄소 발생량이 빠르게 증가하고 있다. 그래서 화석연료를 대체하기 위한 연구 중 하나는 재생 가능한 바이오매스 자원을 사용하여 bio-refinery공정을 통해 연료와 화학물질을 생산하는 것이다. 이들 자원 중에서 섬유질 기질은 지구상에서 가장 풍부하게 존재하는 유기물질이나 기질의 품질이 일정하지 않고 전처리공정이 복잡하여 상업화공정을 개발하는데 기술적인 어려움이 많다 [1]. 섬유질 기질로는 옥수수 부산물과 같은 농산부산물, switch grass와 같은 초본성 기질, 목질계 기질, 그리고 폐지와 같은 도시 고형 폐기물 등이 있다. 바이오매스 자원이 풍부하지 못한 우리나라에서는 폐지와 같은 폐기물을 이용하는 방법이 현실적인 대안이 될 수 있다. 폐지는 도시에서 비교적 잘 회수되고 지속적으로 많은 양의 원료 공급이 가능하다는 장점이 있다 [2].

섬유질 기질의 주요 3대 구성성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 기질에 따라 차이는 있지만 이들 성분이 약 90%정도를 차지한다. 최근 섬유질 기질을 산 촉매하에서 ethylene glycol (EG), polyethylene glycol, glycerine과 같은 유기용매를 사용하여 액화한 다음 액화된 물질을 polyurethane, epoxy resin, polyester와 같은 고분자물질을 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [3-9]. 이렇게 제조된 고분자물질의 최대장점은 재생 가능한 원료를 사용하고 화석연료에서 제조된 제품에 비해 생분해도가 높아 환경 친화적이라는 점이다. 액화공정은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌을 최대한 많이 액화시키는 공정이기 때문에 높은 반응조건을 사용해야 한다 [10-12]. 그러나 반응조건을 적당히 완화하면 셀룰로오스는 기질에 남겨두고 헤미셀룰로오

스와 리그닌만 제거할 수 있어 셀룰로오스의 효소당화율을 높일 수 있다 [10]. 이런 결과는 섬유질 기질을 효소당화하기 위한 전처리의 목적에 부합된다.

지금까지 고비점 유기용매를 사용하는 전처리공정에 관한 연구는 극히 제한적이었다 [13-17]. 이 방법의 가장 큰 문제점은 높은 용매가격이고 때로는 사용한 용매를 회수하기 위해 많은 에너지 비용이 필요하다는 점이다. 그래서 이 전처리공정 연구를 활성화하기 위해서는 사용한 유기용매의 비용절감에 최우선 순위를 두어야한다. 선행연구 [14]에서 황산 2%, 반응온도 150℃, 반응시간 15분의 반응조건에서 EG를 사용하여 폐지를 전처리한 결과 셀룰로오스는 기질에 남겨두고 헤미셀룰로오스와 리그닌을 각각 60%와 71%를 제거할 수 있었고 셀룰로오스의 효소당화율은 94%에 도달하여 EG가 폐지의 전처리용매로 적당함을 알 수 있었다. EG를 사용한 전처리방법은 EG의 높은 비점 때문에 고압장치가 필요없고 높은 효소당화율이 가능하다는 장점이 있으나 전처리용매로 사용하기에는 높은 비용과 전처리 후 남은 폐액을 처리해야 하는 문제점이 있다. EG의 높은 비용 문제는 전처리 후 남은 EG용액을 전처리 성능에 큰 영향을 주지 않고 여러 번 반복 사용함으로서 해결할 수 있었다 [14]. 매번 전처리할 때 EG용액에 용해되는 헤미셀룰로오스와 리그닌이 EG용액에 축적된다. 그래서 5번 반복 사용 후 남은 EG폐액에는 EG자체의 수산기뿐만 아니라 용해된 헤미셀룰오로스와 리그닌에도 상당량의 수산기를 포함하고 있어 이들 수산기를 carboxylic acid에 포함된 카르복실기와 에스테르화 반응시켜 polyester를 제조할 수 있으면 전처리에 사용하고 남은 EG폐액 문제를 해결할 수 있다. Kunaver 등 [18]은 toluenesulfonic acid를 촉매로 사용하여 나무가루를 diethylene glycol과 glycerol 혼합용액으로 액화시킨 다음 액화물과 adipic acid 또는 phthalic acid와 반응시켜 polyester를 제조하고 그 특성을 규명하였다. 또한 옥수수 부산물과 폐지의 액화물을 사용하여 polyester를 제조할 수 있었기 때문에 EG폐액을 사용해도 polyester 제조가 가능할 것으로 생각한다 [3,5]. 이렇게 EG를 재사용하고 남은 폐액을 재활용할 수 있으면 EG를 사용한 폐지의 전처리 공정에서 생기는 경제 및 환경적인 문제점을 모두 해결할 수 있다.

본 연구의 목적은 폐지의 전처리공정에서 전처리용매인 EG를 5번 반복 사용하고 회수한 폐액을 사용하여 polyester를 제조하고자 하였다. 이를 위해 EG폐액의 수산기가를 측정하고 카르복실기/수산기의 비 (C/H비), 반응조건, 그리고 첨가제에 따라 제조된 polyester의 가교도를 조사하였다. 또한 제조된 polyester가 환경 친화적인 물질인지를 알아보기 위해 생분해도를 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

폐지는 매일경제, 경남일보 등을 5 mm sieve insert가 장착된 IKA cutting mill (IKA MF10, Germany)에 넣고 분쇄하여 사용하였다. 폐지의 초기 성분을 분석한 결과 건조기준으로 셀룰로오스 60.3%, 헤미셀룰로오스 16.4%, 불용성 리그닌 (Klason lignin) 12.4%, 그리고 회분 6.0%이었다. 기질을 전처리하기 위해 사용된 전처리용매와 희석용매는 각각 EG와 1,4-dioxane (Junsei, Japan)을 사용하였고, 촉매는 황산 (Merck KGaA, Germany)을 사용하였다.

2.2. EG폐액

EG폐액 (waste EG)은 Fig. 1에 표시된 방법으로 제조하였다. 100 mL 2구 플라스크에 기질 6 g을 EG 24 g과 함께 넣고 반응온도 150℃, 반응시간 15분, 촉매농도 2%의 조건에서 전처리하고 세척용매 dioxane-water (4/1, v/v) 200 mL를 사용하여 2시간 세척 후 여과지를 사용하여 고체상과 액체상으로 분리하였다. 분리한 액체는 감압회전증발기를 사용하여 세척용매와 EG residue로 다시 분리하고, EG residue는 초기 전처리조건과 같은 조건에서 전처리 용매로 재사용하였다. 새로운 EG를 투입하여 Fig. 1에 나타난 전처리과정을 5번 반복하고 회수한 폐액을 EG폐액이라고 호칭하였다. 이런 실험을 여러 번 반복하여 전체 polyester 제조실험에 사용할 수 있는 충분한 양의 EG폐액을 제조하였다.

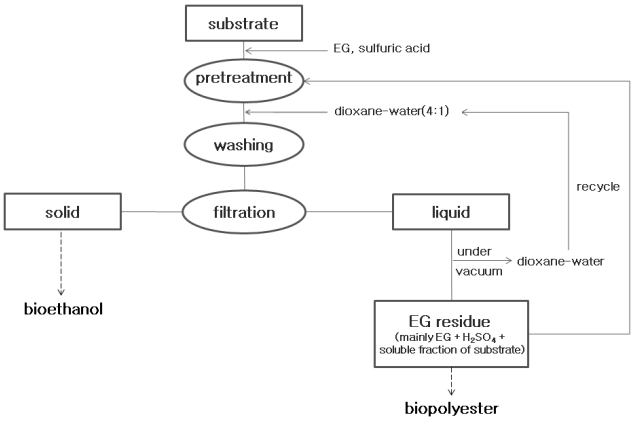

Fig. 1. An overall scheme of EG pretreatment of wastepaper.

2.3. 잔류고체 분석

EG폐액 제조과정에서 분리한 고체물질의 성분분석은 NREL standard procedures #002-003에 따라 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 Klason lignin을 분석하였다 [19]. 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 정량 측정을 위해 Alliance P6000 펌프 (Apple Valley, MN, U.S.A.), Shodex RI-71 detector (Showa Denko K.K, Tokyo, Japan), 그리고 Bio-Rad HPX-87C 칼럼 (7.8 mm × 30 cm)이 연결된 HPLC 시스템을 사용하였다. 칼럼 온도는 85℃이고 이동상 용매는 이온을 제거한 물이 사용되었다. 이 칼럼은 xylose, mannose, galactose를 분리할 수 없으므로 세 성분을 합하여 헤미셀룰로오스 성분으로 표기하였다.

2.4. 산가 및 수산기가

산가는 EG 또는 EG 혼합물 2 g과 dioxane/water (4/1, v/v) 40 mL의 혼합물을 pH 8.3이 될 때까지 1 mol/L NaOH 용액으로 적정하고 다음 식으로 계산하였다.

산가 (mg KOH/g) = (A-B)xNx56.1/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.

수산기가는 JIS 표준방법 (JIS K1557)에 따라 측정하였다. EG 또는 EG 혼합물 1 g과 무수프탈산용액 10 mL (150 g의 phthalic anhydride를 900 mL의 dioxane과 100 mL pyridine에 녹인 용액)를 150 mL 비이커에 넣고 알루미늄 박지를 씌우고 끓는 물에 20분간 중탕하였다. 이 용액을 상온에서 식히고 dioxane/water 용액 20 mL와 증류수 5 mL를 비이커에 첨가한 다음 pH 8.3이 될 때까지 1 mol/L의 NaOH 용액으로 적정하였다.

수산기가 (mg KOH/g) = (B-C)xNx56.1/W + 산가

여기서 B는 blank 적정에 소비된 NaOH 표준용액의 부피 (mL), C는 시료 적정에 소비된 NaOH 표준용액의 부피 (mL), N은 NaOH 표준용액 농도 (mol/L), W는 시료 양 (g)이다. 여기서 시료의 산가를 측정해 수산기가를 보정해주는 이유는 EG 혼합물이 산성이어서 분석 중 프탈산을 중화하기 때문이다.

2.5. polyester 제조

polyester 제조를 위해 5 g의 EG폐액과 maleic acid를 교반기가 장착된 2구 플라스크에 넣고 oil bath에 설치한 다음 100~160℃에서 15~25분 동안 반응시켰다. 제조된 polyester의 가교도를 높이기 위해 citric acid, lithium hydroxide, dicumyl peroxide 및 glycerol을 첨가하였다. Maleic acid의 양은 EG 폐액의 수산기와 카르복실기의 양론 비 (1~1.75)에 따라 계산하여 사용하였다. 생성물은 알루미늄 틀에 고정된 테프론 판 (두께 1 mm)에 붇고 130℃의 오븐에 넣어 5시간 동안 경화시켰다.

2.6. polyester의 가교도

완전히 가교된 polyester는 dioxane/water (4/1, v/v)용액에서 용해되지 않으므로 가교도는 dioxane/water 용액에 용해되지 않고 남은 부분으로 간접적으로 정의하였다. 가교도는 5 mm 간격으로 자른 시료 2 g을 dioxane/water용액 100 g에 넣고 24시간 동안 교반시킨 다음 용액을 여과하고 남은 고체시료를 105℃에서 하룻밤 건조시켜 다음 식으로 계산하였다.

가교도 (%) = (불용성 기질의 무게/초기 기질의 무게) × 100

2.7. polyester의 불용성도

제조된 polyester 시료를 5 × 5 mm로 자르고 이 시료 3 g을 물 300 g과 함께 1000 mL 삼각플라스크에 넣고 환류응축기를 설치하여 6시간 동안 끓는 온도 (100℃)에서 가열하였다. 그리고 여과지를 사용하여 남은 고체물질을 분리하고 105℃에서 24시간 건조한 후 무게를 측정하여 다음 식으로 불용성도를 계산하였다.

불용성도 (%) = (불용성 기질의 무게/초기 기질의 무게) × 100

2.8. polyester의 생분해도

온도가 20℃ 유지되는 실험실에서 생분해도 실험을 진행하였다. 제조된 polyester 시료의 무게를 측정한 후 시중에서 판매하는 배양토와 인근 논에서 채취한 흙을 1 : 1로 섞은 화분에 묻고 1주일에 2번 같은 양의 물을 화분에 뿌렸다. 시료는 3주 간격으로 채취하고 증류수를 사용해 표면에 묻어 있는 이물질을 세척한 후 남은 고체 시료는 105℃의 건조기에서 하룻밤 건조시켰다. 생분해도는 이 시료의 무게를 측정하여 간접적으로 알 수 있기 때문에 다음 식으로 계산하였다.

무게손실 (%) = [1 - (불용성 기질의 무게/초기 기질의 무게)] × 100

3. 결과 및 고찰

3.1. 여러 EG혼합물의 수산기가 및 조성

실험에 사용한 EG폐액 (waste EG)은 새로운 EG (fresh EG)를 5번 반복 사용하여 얻은 EG와 폐지 용해물질의 혼합물이다. fresh EG와 EG 폐액의 수산기가를 측정한 결과 Table 1에 나타난 바와 같이 각각 407과 441 mg KOH/g이었다. EG폐액에는 약 13%의 폐지 용해물질, 즉 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌과 87%의 EG가 포함되어 있다. 그리고 폐지를 160℃, 100분, 3% 황산의 반응조건에서 액화한 후 회수한 EG액화물 (liquified EG)의 수산기가와 비교하였는데 EG폐액의 수산기가와 거의 같았다. EG폐액와 EG액화물의 조성을 비교하면 두 경우 EG함량은 비슷하였지만 액화의 목적이 폐지의 구성성분을 최대한 용해시키는 것이므로 EG액화물의 경우 EG폐액보다 높은 반응조건을 사용하여 용해된 셀룰로오스 함량이 15배나 높았다. 그러나 헤미셀룰로오스와 리그닌 함량은 약 40% 밖에 되지 않았는데, 이것은 EG액화물의 경우 EG를 1번만 사용하나 EG폐액의 경우 헤미셀룰로오스와 리그닌만 잘 제거되는 반응조건에서 같은 EG를 5번 반복해서 사용하여 이들 성분이 축적되었기 때문이다. 그러나 5번 반복 사용하여도 셀룰로오스 함량이 0.68% 밖에 되지 않는 것은 전처리의 목적에 아주 부합하는 반응조건에서 폐지가 처리되었다는 것을 의미한다.

Table 1. The hydroxyl value and composition of various EG mixtures

solvent	OH value (mg KOH/g)	composition (%)			
		cellulose	hemicellulose	lignin	EG
fresh EG	407	-	-	-	100
liquefied EG	440	10.0	2.9	2.3	84.8
waste EG	441	0.68	6.5	6.1	86.7

건조나무의 이론적인 수산기가는 1,100 mg KOH/g of dry wood이나 수산기가 결정성 셀룰로오스 골격사이 존재하기 때문에 정확한 수산기가는 알 수 없다고 하였다 [18]. 문헌에 보고된 수산기가도 기질과 용매의 종류, 그리고 반응조건에

따라 아주 다른데 200~800 mg KOH/g liquid sample이다 [5,8,11,20,21]. Yao 등 [22]은 EG와 섬유질 기질사이 반응이 일어날 때 수산기 값이 EG의 탈수소반응과 열에 의한 산화반응, 그리고 EG와 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 리그닌사이 응축반응 때문에 증가하거나 감소한다고 주장하였다. 셀룰로오스뿐만 아니라 헤미셀룰로오스, 리그닌에도 상당량의 수산기가 있으므로 두 EG용액에 포함된 이들 세 성분의 합이 비슷해 거의 같은 수산기가가 얻어졌다고 생각된다. fresh EG의 수산기가와 비교하면 이들 EG혼합물에 용해된 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌에 상당히 많은 수산기가 포함되어 있음을 짐작할 수 있다.

3.2. Polyester 제조

EG폐액 또는 EG액화물에 포함된 수산기는 dicarboxylic acid 또는 cyclic acid anhydride에 포함된 카르복실기와 에스테르반응하여 polyester로 전환된다. Kunaver 등 [18]은 나무 액화물을 polyester 제조에 사용하였고 제조된 polyester를 FTIR, GPC 등을 사용해 특성을 규명한 결과 상업적으로 판매되는 polyester와 비슷한 특성을 가진다고 밝혔다. 이론적으로 고분자 중합반응에서 반응물질의 작용기가 정확히 밝혀져 있으면 두 작용기를 가진 반응물을 1 : 1로 투입해야 작용기가 미반응상태로 남지 않는다 [23]. 그러나 일반적인 화학반응에서는 반응물 중 하나를 과잉으로 넣어야 반응 수율이 증가되므로 여기서는 maleic acid를 과잉으로 넣었다. Fig. 2는 C/H비에 따라 fresh EG와 EG폐액을 사용하여 제조한 polyester의 가교도를 나타낸 그림이다. 순수한 물질인 fresh EG의 경우 이론적인 C/H비가 1보다 약간 높은 1.1일 때 가장 높은 가교도를 나타내었고 C/H가 1.1보다 작거나 크면 가교도가 감소하는 것으로 나타났다. 이렇게 가교도가 감소하는 것은 한쪽 작용기가 미반응 상태로 남아서 생긴 문제라고 생각한다. 그러나 EG폐액의 경우 fresh EG와는 달리 maleic acid를 훨씬 과량을 넣어 주어야 최고 가교도에 도달하는데 이 때 C/H비가 1.5이다. 1.5보다 크면 가교도는 서서히 감소하는데 이것은 EG폐액 속에 존재하는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 그리고 리그닌 등이 가지고 있는 수산기들의 반응성이 다르고 이 중 보다 낮은 반응성을 가진 수산기 때문에 카르복실기와 완전한 에스테르반응이 일어나지 않아 생긴 현상으로 추측된다 [6,16]. 그래서 다음 실험부터는 C/H비를 1.5로 고정하였다. EG액화물을 사용할 때는 최고점없이 1.75까지 가교도가 조금씩 상승하여 EG폐액과는 다른 결과를 보여주었다 [3]. 이것은 두 EG혼합물에 포함된 성분함량이 달라 생긴 결과라고 추측된다.

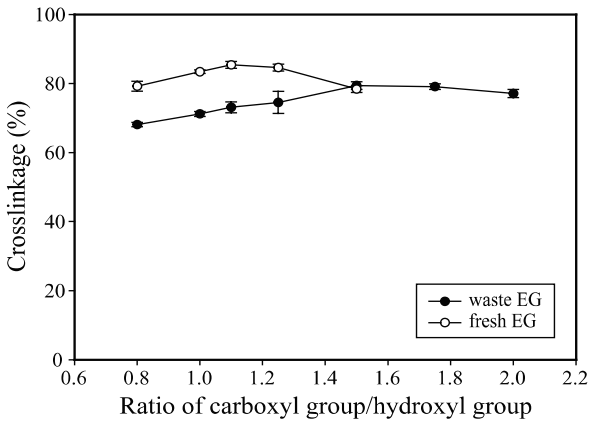

Fig. 2. Effect of C/H ratio on the crosslinkage of biopolyester. Reaction condition: 130℃, 15 min.

polyester는 같은 몰의 카르복실기와 수산기가 반응하여 같은 몰의 에스테르와 물을 생성하는 반응으로 제조된다. Fig. 3은 반응온도가 가교도에 미치는 영향을 조사한 그림이다. 반응온도는 중합체의 분자량에 영향을 미치는데 분자량이 높아지면 제조된 polyester의 가교도 역시 높아진다. 그러나 Fig. 3을 보면 130℃까지는 가교도가 조금 상승 하다가 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 이 같은 결과는 EG액화물을 사용할 때 얻은 결과와 유사하다 [3]. 따라서 반응온도는 에스테르반응에 의한 polyester 제조반응에 별 영향을 미치지 않는 것 같다.

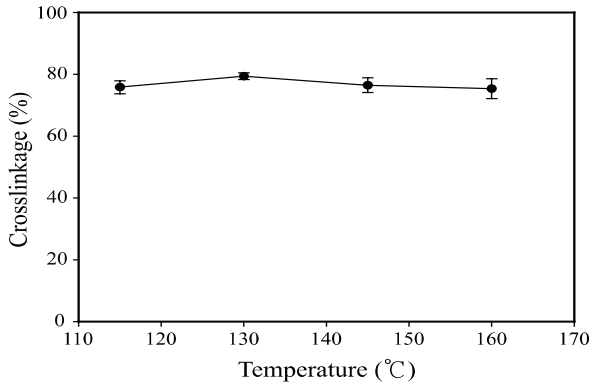

Fig. 3. Effect of reaction temperature on the crosslinkage of biopolyester.

반응시간이 미치는 영향을 조사하여 Fig. 4에 나타내었는데 반응시간이 15분에서 20분으로 증가하면 약 3%정도 가교도가 상승하지만 그 이후로는 거의 일정하였다. 반응시간 변화에 따른 가교도의 변화가 크지 않아 반응시간은 15분으로 결정하였다. 그러나 반응시간이 30분보다 크면 생성물이 반응기 내에서 굳어지는 현상이 발생하여 더 이상 실험을 진행할 수 없었다.

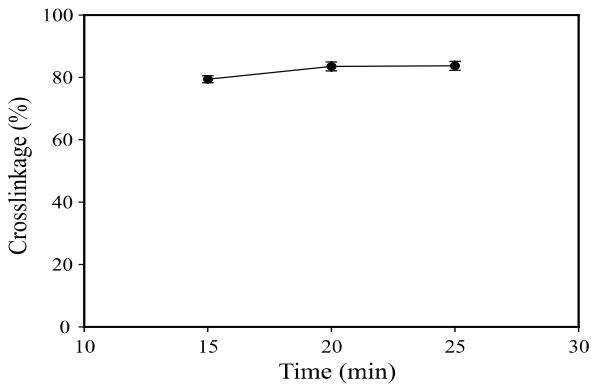

Fig. 4. Effect of reaction time on the crosslinkage of biopolyester.

지금까지 결과를 정리하면 C/H비 1.5, 반응온도 130℃, 반응시간 15분, 경화조건 130℃, 5시간일 때 최대 가교도는 79%이었다. 경화온도가 가교도에 큰 영향을 미치고 경화온도만 180℃ 정도로 높여도 가교도가 100% 가까이 도달할 수 있다 [5]. 그러나 경화온도를 높이면 에스테르반응 중 발생한 물로 인해 경화과정에서 생긴 많은 기포가 시료에 포함되는 문제가 있었다 [3]. 또한 경화온도를 올리면 에너지비용이 높아지는데 이런 문제를 해결하기 위해 가급적 낮은 경화온도를 조사하였고 130℃, 5시간이 가장 적당하다고 밝혔다. 따라서 가교도를 높이기 위해 경화조건을 높이는 것보다 화합물을 첨가하거나 촉매를 사용하는 방법을 택했고, 첨가제는 기능기가 많이 포함된 citric acid, 에스테르반응 촉매는 lithium hydroxide와 dicumyl peroxide를 사용하여 가교도 상승효과를 얻고자 하였다 (Table 2). 그러나 예상과는 달리 lithium hydroxide의 경우 가교도 상승효과가 없었고 dicumyl peroxide 경우 오히려 가교도가 감소하였으며 citric acid만이 7%정도의 가교도 상승효과가 있었다. EG액화물 경우 같은 양의 lithium hydroxide와 citric acid를 사용했을 때 각각 6%와 15% 증가한 결과와는 대조적이다 [3]. 이렇게 다른 결과가 나온 이유는 EG용액의 구성성분이 다르기 때문이라고 생각하는데 확실한 것은 알 수 없다.

Table 2. The effect of additive on the crosslinkage of biopolyester

	crosslinkage (%)
control	79.4
citric acid 10 %	86.2
lithium hydroxide 0.2 %	79.2
dicumyl peroxide 0.5 %	77.4

Each additive was added on the basis of maleic acid.

citric acid의 경우 3개의 카르복실기와 1개의 수산기가 있고 글리세롤 또한 3개의 수산기가 있어 가교밀도를 증가시키는 물질로 알려져 있다 [5]. 또한 이들 물질이 생분해성 물질이므로 친환경적이라고 할 수 있다. citric acid를 첨가하지 않으면 공기 중에서 수분을 흡수하여 polyester 시료가 젤 형태로 바뀌는 것이 관찰되었다. 이 같은 현상은 에스테르반응이 완결되지 않아 남은 미반응물질이 수분을 흡수하는 것이라고 생각되었다. citric acid나 글리세롤은 기능기를 많이 포함해 이런 현상을 제거시켜줄 것으로 생각되어 이들 첨가제에 따른 가교도와 물에 용해되지 않는 불용성도를 측정하였다 (Fig. 5). citric acid는 첨가한 maleic acid, 글리세롤은 EG 기준으로 첨가량을 결정하였다. citric acid가 5%일 때는 가교도에 거의 영향을 주지 않았지만 더 이상 첨가하면 가교도는 선형적으로 증가하였다. 그러나 15%에서는 약 10%의 가교도가 증가하나 제조된 polyester는 매우 딱딱해졌다. citric acid와 글리세롤을 동시에 첨가하였을 때는 citric acid만 첨가하였을 때와 비슷한 결과를 보여 글리세롤 첨가에 따른 가교도의 상승효과는 없는 것으로 생각되었다. 또한 실내 방치했을 때 수분을 흡수한다는 말은 물에 잘 용해될 수 있다는 뜻이므로 물에 대한 polyester 시료의 불용성도를 조사하였다. 용해속도를 빠르게 하기 위해 100℃ 물에서 6시간 동안 가열하였다. 불용성도는 citric acid가 5%일 때 약 40%이었고 citric acid를 15%로 증가시키면 불용성도는 60%까지 선형적으로 증가하였다. 즉 시료의 가교도가 증가하는 속도보다 다 빠른 속도로 불용성도가 증가하였고, 가교도가 증가하면 수분에 대한 저항성이 증가한다고 생각할 수 있다. Yu 등 [5]의 결과에서 밝힌 100℃ 물에서 용해도가 실온에서 측정한 용해도보다 3배 이상 크다고 하는 사실을 고려하면 실온의 물에서는 불용성도가 상당히 증가할 것으로 생각한다. 글리세롤을 더 첨가하면 불용성도는 2%정도 밖에 증가하지 않아 가교도나 불용성도 높이는데 citric acid 10%만 사용하여도 충분한 것 같다.

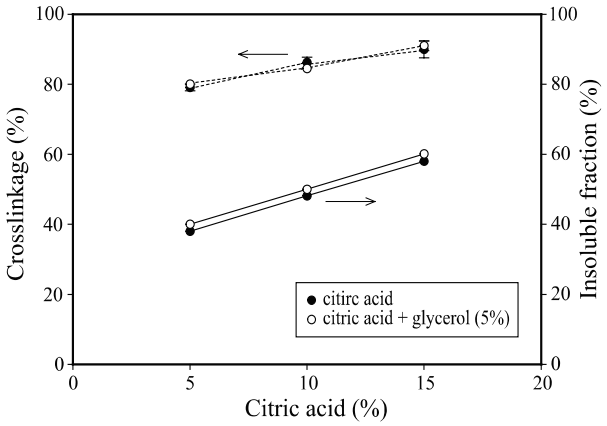

Fig. 5. Effect of citric acid and glycerol on the crosslinkage and insoluble fraction of biopolyester.

재생 가능한 자원으로 제조된 polyester의 가장 큰 장점은 석유화합물로부터 제조된 polyester보다 생분해도가 높아 친환경적이라는 점이다. Fig. 6은 폐지로부터 제조된 polyester의 생분해도가 얼마나 높은지 알아보기 위해 시간에 따른 시료의 손실율을 나타낸 그림이다. 화분에 묻은지 3주가 지난 후 첫 시료를 채취 하였는데 시료는 초기 형태를 그대로 유지하였으나 약간 말랑말랑 하였다. 증류수로 세척할 때도 시료에 묻어있는 이물질 역시 쉽게 제거 되었다. 21주차 마지막 시료는 약간 부풀어 올라 있었고 시료에 묻어 있는 이물질 제거가 쉽지 않았다. 이 기간 동안 손실율은 40%정도

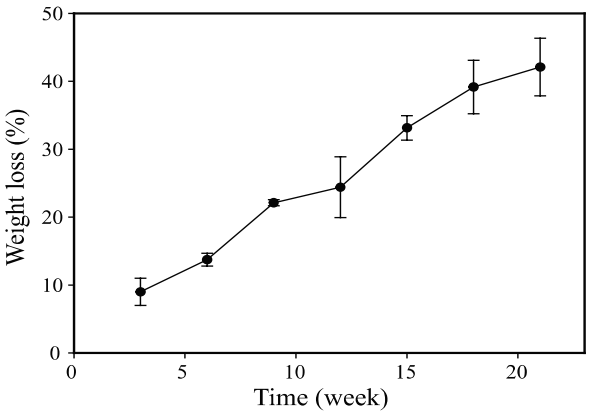

Fig. 6. Effect of degradation time on the weight loss of biopolyester.

이지만 시료의 형태는 크게 변하지 않아도 polyester는 분해되어 간다는 것을 알 수 있었다. 약 5개월 만에 40%가량 분해되어 제조된 polyester의 생분해도가 아주 높은 것으로 확인 되었다. 이것은 Yu 등 [5]이 corn stover로부터 제조한 polyester의 생분해도와 비슷한 수치이다.

4. 결론

본 연구에서는 폐지의 전처리공정에서 회수한 EG폐액을 사용하여 polyester를 제조하였다. 폐지의 전처리공정에서 5번 반복사용하고 회수한 EG폐액을 polyester제조에 사용하였다. EG폐액의 수산기가는 441 mg KOH/g이었고 조성은 셀룰로오스 0.68%, 헤미셀룰로오스 6.5%, 리그닌 6.1%, 나머지는 EG이었다. carboxylic acid는 maleic acid를 사용하였다. C/H비 외 반응온도나 반응시간이 제조된 polyester의 가교도에 미치는 영향은 미미하였다. 첨가제 또는 촉매로 citric acid, lithium hydroxide, dicumyl peroxide를 사용한 결과 가교도를 높이는 데는 10% citric acid가 가장 적합하였다. 최적의 조건인 130℃, 15분, C/H비 1.5, citric acid 10%에서 제조된 polyester의 가교도는 86%였으며 끓는 물에 대한 용해되지 않는 백분율은 47%이었다. 젖은 흙 속에서 5개월 동안 묻은 후 무게손실을 측정한 결과 약 40%가 감소하여 제조한 polyester의 생분해도가 매우 높은 것으로 나타났다. 이상의 결과는 앞으로 유기용매에 의한 폐지의 전처리 공정 개발에 필요한 정보를 제공할 것으로 생각된다.

References

1. Wyman, C. E., B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtsapple, M. R. Ladish, and Y. Y. Lee (2005) Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresour. Technol* 96: 1959-1966.
2. Scott, C. D., B. H. Davison, T. C. Scott, J. Woodward, C. Pees, and D. S. Rothrode (1994) An advanced bioprocessing concept for the conversion of waste paper to ethanol. *Appl. Biochem. Biotechnol*. 45-46: 641-653.
3. Lee, D. H., C.-J. Kim, and S. B. Kim. (2011) Preparation of polyester form wastepaper liquefied by ethylene glycol. *KSBB J*. 26: 193-198.
4. 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.
5. Yu, F., Y. Liu, X. Lin, C. Liu, 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.
6. Kurimoto, Y., M. Takaeda, 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.
7. 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.
8. Lee, S.-H, Y. Teramoto, and N. Shiraishi (2002) Biodegradable polyurethane foam liquefied wastepaper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. *J. Appl. Polymer Sci*. 83: 1482-1489.
9. Lee, D. H., C.-J. Kim, and S. B. Kim. (2011) Preparation of polyester from wastepaper liquefied by ethylene glycol. *KSBB J*. 26: 193-198.
10. Shin, H. J., C.-J. Kim, and S. B. Kim (2009) Kinetic study of recycled newspaper liquefaction in polyol solvent. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 14: 349-3535.
11. Lee, D. H., C.-J. Kim, and S. B. Kim. (2010) Wastpaper liquefaction using ethylene glycol and polyester preparation from the liquefied wastepaper. *KSBB J*. 25: 251-256.
12. 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.
13. Zhao, X., K. Cheng, and D. Liu (2009) Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 82: 815-827.
14. Lee, D. H., C.-J. Kim, and S. B. Kim. (2010) Pretreatment of waste newspaper using ethylene glycol for bioethanol production. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 15: 1094-1101.
15. Sun, F. and H. Chen (2007) Evaluation of enzymatic hydrolysis of wheat straw pretreated by atmospheric glycerol autocatalysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 82: 1039-1044.
16. Sun, F. and H. Chen (2008) Organosolv pretreatment by crude glycerol from oleochemicals industry for enzymatic hydrolysis of wheat straw. *Bioresour. Technol*. 99: 5474-5479.
17. Sun, F. and H. Chen (2008) Enhanced enzymatic hydrolysis of wheat straw by aqueous glycerol pretreatment. *Bioresour. Technol*. 99: 6156-6161.
18. 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.
19. National Renewable Energy Laboratory, Standard Biomass Analytical Procedures. http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.(2008).
20. 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.
21. Jasiukaityte, E., M. Kunaver, and C. Crestini (2010) Lignin behaviour during wood liquefaction-characterization by quantitative P, C NMR and size-exclusion chromatography *Catalysis. Today.* 156: 23-30.
22. Yao, Y., M. Yoshioka, and N. Shiraishi (1996) Water-absorbing polyurethane foams from liquified starch. *J. Appl. Polymer Sci.* 60: 1939-1949.
23. Nicholson, J. W. (2006) *The Chemistry of Polymers*. pp. 59-61. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.