

# 재활용 페트(PET)병을 활용한 친수성 개질 폴리에스터 섬유

## 1. 서언

저밀도, 방수 성능, 높은 내구성, 성숙한 생산 기술 및 저비용 등의 장점을 지닌 페트(PET, polyethylene terephthalate)병의 사용량은 세계적으로 점차 증가하고 있다. 그러나 페트병으로 인한 환경오염 및 자원 낭비 문제 등이 대두되었고, 많은 국가들이 페트병 재료의 재활용에 관심을 갖기 시작하였다.

PET 수치 입자는 전통적인 콘크리트의 모래를 대체하여 사용이 가능하다. PET 입자를 함유한 콘크리트는 다공성 구조로 인해 기존의 콘크리트에 비해 낮은 탄성계수와 쪼갬 인장강도(splitting tensile strength, 공시체에 하중을 가하여, 공시체가 쪼개져 파단에 이를 때까지의 변형 저항)를 갖는다. 한 연구에서는 재활용 페트병을 폴리에스테르 섬유 원료로 재생시켜 토목섬유의 원료로 활용하였다.

또한 나노-실리카(nano-SiO<sub>2</sub>)와 PET 섬유를 포함한 암석과 토양의 전단 응력 및 압축 강도 등의 물성을 분석한 연구도 존재한다. 연구 결과, 재생 PET 섬유와 나노-실리카의 첨가에 의해 암석의 기계적 성질이 개선된 것으로 나타났다.

또한, 마이크로파를 이용하여 플라스틱 병을 매우 빠른 속도로 에틸렌글리콜과 테레프탈산(PTA)으로 분해하는 새로운 방법이 개발되기도 하였다. 이 방법을 이용하면 기존의 분해에 필요한 에너지 소비를 1/4 정도로 절감할 수 있다.

분해 방법은 다음과 같다. 먼저 플라스틱 병을 조각낸 다음 수산화나트륨과 알코올을 첨가한다. 그 뒤, 1.5 분 동안 마이크로파 가열하면 에틸렌글리콜 및 PTA(purified terephthalic acid)가 생성된다. 폴리에틸렌글리콜은 PET 섬유의 제조 또는 부동액으로 사용

될 수 있으며, 고순도 PTA는 페인트 및 플라스틱 용기 제조에 활용될 수 있다.

GE Plastics 사는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) / 폴리카보네이트(PC) 혼합 수지를 친환경적으로 생산하는 방법을 개발하였다. 이 방법은 온실 가스의 배출을 줄이고 폐기물 배출을 최소화하는 데 도움을 줄 수 있다. 재활용 페트병에 이러한 종류의 수지를 적용하면 자동차 산업 수요의 85 %를 충족시킬 수 있다.

PET 섬유는 매우 광범위하게 사용되고 있는 섬유 재료이나, 테(handle)와 보온성이 떨어지는 등 몇 가지의 단점이 존재한다. 한편 면섬유는 흡습성, 부드러움, 보온성 등 여러 장점이 있는 섬유 산업에서 중요한 원료이다. 최근 면화 부족 현상과 PET의 과잉 생산은 섬유 산업의 수요를 충족시키기 위한 수단으로 PET를 이용하여 면을 모방하고자 하는 노력이 있다.

본 연구에서는 친수성 개질 PET 공중합체를 준비하기 위해 원료 물질로서 재활용 PET를 이용하고 이를 재활용 페트병 칩(chip)과 블렌드하여 실을 제조하였으며, 수분율 1.3 %의 친수성 폴리에스테르 공중합체/PET 섬유를 성공적으로 준비하였다.

## 2. 본론

### (1) 실험

#### ① 재료 및 시약

재활용 페트병을 세척한 후 펠렛(pellet)으로 만들어 칩을 얻었다. 이때 평균 용점 및 고유 점도는 각각 259 °C 및 0.64 dL/g이다. 주로 사용된 시약은 도데실 디메틸 벤질 암모늄 클로라이드(dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride) 및 수산화나트륨이다.

② 실험 방법

- 폴리에스터 공중합체 제조

아릴 술폰산기를 함유하는 폴리에스터 공중합체를 3 단계로 제조 하였다. 먼저 재활용 페트병 칩의 일부를 에틸렌 글리콜을 사용하여 135 ℃에서 2 시간 동안 분해 시켜 에틸렌 글리콜 테레프탈레이트를 제조하였다. 다음으로, 정제된 PTA와 SIPA(5-sodiosulfoisophthalic acid)를 에틸렌 글리콜 용매 하에 각각 250 ℃에서 4 시간 동안 에스터화 반응하였다. 마지막으로, 에스터화 반응이 이루어진 두 물질을 275 ℃에서 1.5 시간 동안 반응시켜 폴리에스터 공중합체를 제조하였다. 폴리에스터 공중합체의 용점 및 고유 점도는 각각 222 ℃ 및 0.5 dL/g으로 나타났다.

- 섬유 및 편성물 제조

PET 칩을 175 ℃에서 3.5 시간 동안 건조시키고, 폴리에스터 공중합체를 135 ℃에서 3.5 시간 동안 건조시켰다. PET 칩을 폴리에스터 공중합체와 94 : 6 비율로 혼합하고 압출기로 220 ℃에서 용융시켰다. 그 후, 압출된 용융액은 냉각 및 권취 후 뒤에 연신하여 얻은 중공 혼합 필라멘트사(165 dtex/48f)를 편직하였다.

편성물 구조는 <그림 1>에 나타내었으며, 편성물의 중량은 0.0082 g/m<sup>2</sup>이다. 이를 65 ℃에서 30 분, 60 분 또는 90 분 동안 3%(w/w) 묽은 알칼리 용액으로 처리하여 친수성 개질 폴리에스터/PET 편성물을 얻었다.



<그림 1> 제조한 편성물의 구조

(2) 분석 및 시험

① 유변학적 특성

모세관 유량계(capillary rheometer)를 사용하였으며, 모세관 길이의 직경비는 8 mm/0.5 mm로 하여 270~290 ℃에서 시험하였다.

② 시차주사열량계(DSC) 분석

시차 주사 열량계(DSC)는 DSC-Q2000 TA Instrument Co.)를 사용하였다. DSC 판에 놓인 5~10 mg의 샘플을 일정한 유속의 질소 가스 하에서 30 ℃에서 270 ℃까지 분당 10 ℃의 속도로 가열 하였다. 그 후, 샘플을 연속 질소 기류 하에서 분당 -10 ℃ 속도로 -20 ℃ 까지 냉각시켰다.

③ 열 중량(TGA) 분석

시료의 열 중량 분석(TGA)은 TGA-Q50(TA Instrument Co.)을 사용하여 일정한 질소 가스 기류 하(100 mL/분)에서 분당 10 ℃ 속도로 0~600 ℃ 의 온도 범위 내에서 분석하였다.

④ 주사전자현미경(SEM) 분석

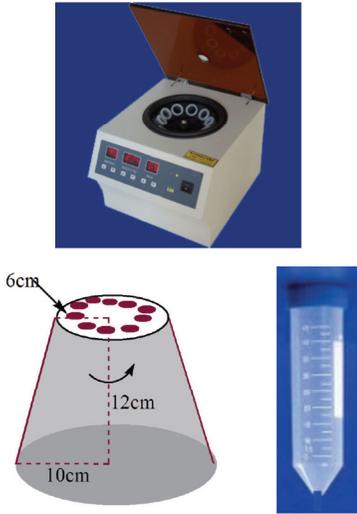
제조한 섬유의 구조 및 표면 형태는 금 코팅 후 주사전자현미경(SEM, JSM-6360LV)을 사용하여 관찰하였다.

⑤ 편성물의 알칼리 감량 가공

편성물을 3% w/w NaOH를 사용하여 100 ℃에서 알칼리 처리한 뒤, <식 1>을 사용하여 알칼리 감량률을 계산 하였다. <식 1>에서 G<sub>1</sub>은 처리되지 않은 편성물의 무게(g)이며 G<sub>2</sub>는 알칼리 처리 후 편성물의 건조 중량(g)이다.

$$Alkali \text{ reduction rate} = (G_1 - G_2) / G_1 \times 100\%$$

<식 1> 알칼리 감량률 계산식



〈그림 2〉 원심분리기의 개략도

⑥ 수분 유지율(water retention rate)

편성물을 24 시간 동안 물에 침지한 후 꺼내어 어느 정도의 물이 중력에 의해 제거되도록 방치하였다. 편성물을 〈그림 2〉에 나타낸 원심 분리관에 넣고 4,000 rpm으로 5 분간 원심 분리하고 무게를 측정하였다. 이후 105 ℃의 건조기에서 항량에 도달할 때까지 건조한 후 무게를 측정하였다. 동일한 조건의 시험편 4 개를 한 그룹으로 하여, 이들의 수분 유지율 평균값을 구하였다.

수분 유지율(W)은 〈식 2〉로 계산되었으며, 이 때 G<sub>3</sub>은 원심 탈수 후의 편성물의 습윤 중량(g)이고, G<sub>4</sub>는 건조 후의 편성물 중량(g)이다.

$$W = (G_3 - G_4) / G_4 \times 100\%$$

〈식 2〉 수분 유지율 계산식

⑦ 수분율(moisture regain)

섬유 소재의 수분 흡수 특성은 편성물의 패적성에 직접적인 영향을 미친다. 수분율은 수분의 흡수 과정을 반영하는데, 이를 시험하기 위한 방법은 여러 가지가 있으며 본 연구에서는 실의 수분율을 구하기 위하여 오븐 건조 방식을 사용하였다.

처리 편성물을 표준 조건 ((20 ± 1)℃ 및 상대 습도 (65 ± 5) %)하에 48 시간 동안 컨디셔닝한 후 무게를 측정하였다. 이어서 105 ℃의 건조 오븐에서 항량에 도달할 때까지 건조하여 무게를 측정하였다. 시험편들을 같은 방식으로 4개를 세트로 하여 수분율의 평균값을 구하였다.

수분율(H)은 〈식 3〉을 사용하여 계산하였으며, G<sub>5</sub>는 48 시간 동안 일정 온도 및 습도 하에서 컨디셔닝한 후의 편성물 중량(g), G<sub>6</sub>은 건조 후의 편성물 중량(g)이다.

$$H = (G_5 - G_6) / G_6 \times 100\%$$

〈식 3〉 수분율 계산식

(3) 결과 및 고찰

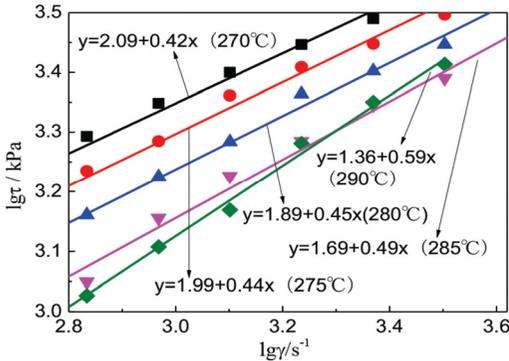
① 유변학적 특성 분석 - 폴리에스터 공중합체

PET는 용융 상태에서 제조된다. 〈그림 3〉는 폴리에스터 공중합체의 전단 응력(τ)과 전단 속도(γ̇) 사이의 관계를, 〈그림 4〉는 폴리에스터 공중합체의 전단 점도(η)와 전단 속도(γ̇)의 관계를 나타낸다. 〈그림 3〉에서 알 수 있듯이, τ는 특정 시험 온도에서 γ̇가 증가함에 따라 함께 증가하였고 τ와 LGγ̇는 선형 관계를 이루며, 시험조건 하에서 모든 기울기는 1 미만으로 나타났다. 이는 용융액의 유동 거동이 유사 가소성을 갖는 직쇄고분자의 비뉴턴 유체(non newtonian flow) 거동을 의미한다.

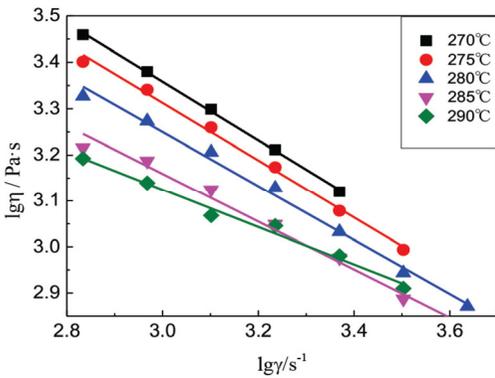
γ̇ 값이 동일할 때 η 값은 온도가 증가함에 따라 점차적으로 증가하였는데, 이와 같은 현상의 원인은 증가된 자유 부피와 높은 온도에서 큰 분자들의 운동으로 인해 분자간 상호작용력이 약화되었기 때문이다. 그 결과, 온도가 증가함에 따라 유동성이 증가하여 뉴턴 유체 거동과 흡사한 거동을 나타내었다.

〈그림 4〉에서는 폴리에스터 공중합체의 η가 γ̇의 증가에 따라 감소하는 ‘전단 박화 현상(shear thinning phenomenon)’이 관찰되는데, 이는 순수한 PET의 유동학적 거동과 유사하다. 거시적 관점에서, 폴리에스터 공중합체의 유변학적 거동은 기존의 PET와 매우 유사

하게 나타났다.



〈그림 3〉 폴리에스터 공중합체의  $lg\tau$ 와  $lgy$ 의 관계 그래프



〈그림 4〉 폴리에스터 공중합체의  $lgn$ 와  $lgy$ 의 관계 그래프

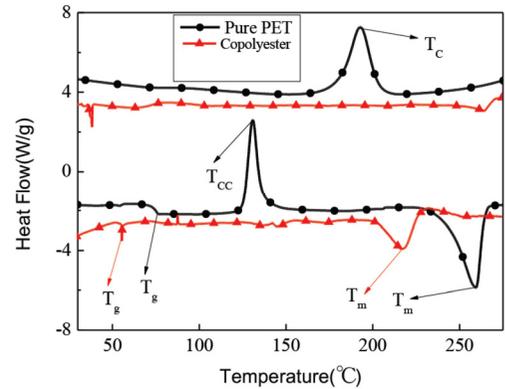
② 열적 특성 분석 - 폴리에스터 공중합체 - DSC 분석

〈그림 5〉은 폴리에스터 공중합체 및 PET의 DSC 곡선이다. 폴리에스터 공중합체의 유리전이 온도( $T_g$ ) 및 용융 온도( $T_m$ )는 PET 보다 낮게 나타났다. 이는 유연한 분자쇄와 이중 아릴 술폰산기가 기존의 PET 구조의 규칙성을 파괴하여 무질서도를 증가시켰기 때문이다. 또한 PET에서는 냉 결정화 온도( $T_{cc}$ ) 및 결정화 온도( $T_c$ )에 해당하는 피크가 나타났으나, 폴리에스터 공중합체에서는 나타나지 않았다.

PET 분자 사슬의 낮은 유연성으로 인해, PET의 일반적인 냉각 공정은 결정화가 완전히 진행되기에 충분

하지 않았다. 그러나 이후 가열 공정에서 특정 온도에 도달하게 되면 분자쇄가 격자 형태로 배열되어 결정화가 이루어졌다.

폴리에스터 공중합체 구조 중 아릴 술폰산기가 존재하는 유연한 분자 사슬은 구조의 규칙성을 파괴하였고, 이와 같은 현상은 결정화를 방해하였다. 이로 인해 폴리에스터 공중합체는 결정화 온도가 존재하지 않으며 반응 온도가 비교적 낮다. 따라서 폴리에스터 공중합체를 건조할 때에는 온도를 적절하게 낮추는 것이 중요하다.



〈그림 5〉 폴리에스터 공중합체의 DSC 분석 결과 그래프

- TGA 분석

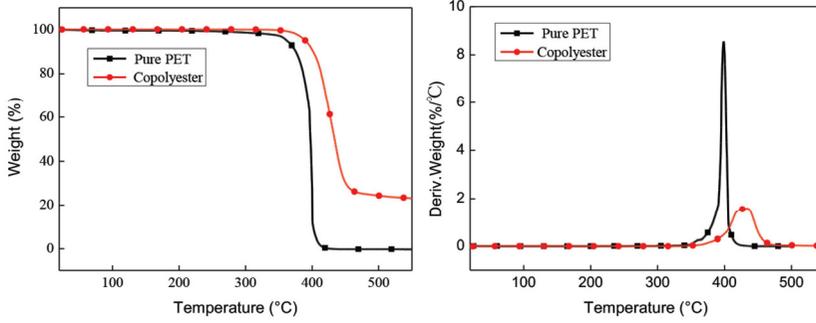
〈그림 6〉은 폴리에스터 공중합체와 PET의 열 중량 분석(TGA) 및 dTGA 곡선을 나타낸다.

폴리에스터 공중합체의 열분해 시작 온도, 종료 온도, 그리고 최대 열분해 속도는 모두 PET보다 큰 값을 나타냈다. 그 이유는 폴리에스터 공중합체에 존재하는 아릴 술폰산기로 인해 PET보다 열안정성이 더 우수하기 때문이다.

③ SEM 분석

PET 편성물은 다소 딱딱한 느낌을 주는데, 이는 PET가 방향족 그룹과 비교적 단단한 분자 사슬을 포함하고 있기 때문이다. 유연성을 향상시키기 위해서는 섬유의 단면적과 탄소계수를 적절히 조절해야 한다.

중공 혼합 방사 및 알칼리 환원으로 미세 기공이 있



〈그림 6〉 PET 및 폴리에스터 공중합체의 TGA와 dTGA 곡선



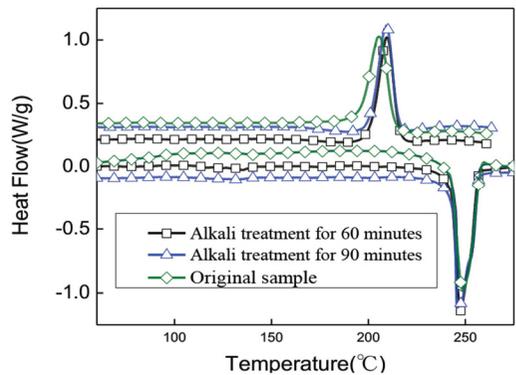
〈그림 7〉 알칼리 감량 가공 시간에 따른 섬유의 SEM 사진

는 폴리에스터 공중합체/PET 섬유를 제조하여 관찰한 〈그림 7〉의 사진을 보면, 가공 시간이 증가함에 따라 섬유의 표면 기공이 증가함을 알 수 있다. 미세 다공 및 중공 구조로 인해 섬유 표면에 공기층이 형성되어 다량의 공기를 저장할 수 있게 되었으며 유연성 또한 향상되었다.

④ 열적 성능 분석 - 편성물 - 편성물의 DSC 분석

폴리에스터 공중합체/PET 편성물의 DSC 분석 결과를 〈그림 8〉에 나타내고 이에 대한 실험 결과를 〈표 1〉에 나타내었다.

알칼리 처리 후 편성물의 결정화 피크가 나타나는 온도는 215~216 °C이며 결정화 범위는 좁게 나타났다. 한편, 알칼리 처리하지 않은 편성물의 결정화 피크



〈그림 8〉 알칼리 감소 시간에 따른 편성물의 DSC 곡선

온도는 213 °C로 나타났으며, 알칼리 처리 후 결정화 온도와 결정화도가 향상되었다.

알칼리 처리 전 편성물에는 PET 및 공중합체 두 가지 성분이 함께 존재하기 때문에 결정화 온도가 상대적으로 더 낮게 나타난 것으로 해석된다. 폴리에스터 공중합체는 PET보다 결정화 능력이 더 낮은데, 이의 존재는 PET 분자 운동에 큰 영향을 주는 '불순물'과 같이 작용하게 되어 상대적으로 더 낮은 온도에서 결정화가 시작되게 된다. 그러나 알칼리 처리 후 비결정 영역인 공중합체가 용해되어 배향 구조가 개선되고, 이로 인해

〈표 1〉 편성물 시료들의 열적 성능

알칼리 처리 시간(분)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)
60	215.85	47.27	244.03	61.05
90	215.19	45.59	244.20	56.51
0	213.07	46.82	244.63	61.57

비교적 높은 온도에서도 정렬된 배열을 유지할 수 있게 되어 결정화 온도가 증가하게 된다.

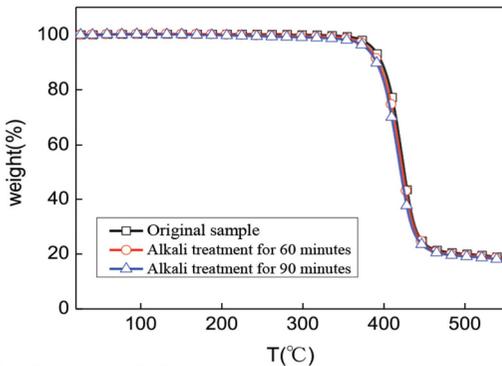
알칼리 처리 전후의 편성물의 용점 변화는 미미하지만, 모든 용점은 PET를 단독으로 측정하였을 때의 용점보다 더 낮게 나타났다. 알칼리 처리 전 편성물에서 폴리에스터 공중합체의 분자간 힘은 적었으며 구조 엔트로피는 더 크게 나타났다.

따라서, 알칼리 처리로 인해 PET에 가수분해가 일어나 분자량이 감소하고 용점이 낮아지는 결과를 보였다.

- 편성물의 TGA 분석

〈그림 9〉은 편성물의 TGA 곡선을 나타낸다.

열분해 시작 및 종료 온도는 각각 387 °C 및 470 °C로 나타났으며, 처리 시간이 서로 다른 샘플간의 열분해 시작 및 종료 온도는 크게 다르지 않았다. 즉, 알칼리 처리 시간이 편성물의 열분해 특성에 미치는 영향은 미미하였다.



〈그림 9〉 알칼리 감소 시간에 따른 편성물의 TGA 곡선

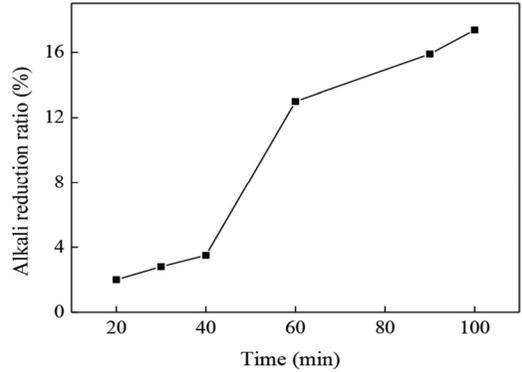
- 편성물의 알칼리 감량 가공 분석

〈그림 10〉에 나타난 바와 같이 편성물 알칼리 감량률은 알칼리 가수 분해 시간의 증가에 따라 증가하였는데 이는 알칼리 처리가 이중 확산 반응 공정이기 때문이다.

섬유 표면 흡수 팽윤도는 시간에 따라 증가하였는데, 이는 이중 확산 반응이 전체적으로 진행되었음을 의미

한다. 또한 비결정 영역에서 사슬 절단 가능성이 증가하였다.

알칼리 감량률이 증가함에 따라 더 많은 미세 구멍이 섬유 표면에 생성되고, 이는 표면 요철 형성 및 섬유흡수성 향상으로 이어지게 된다.

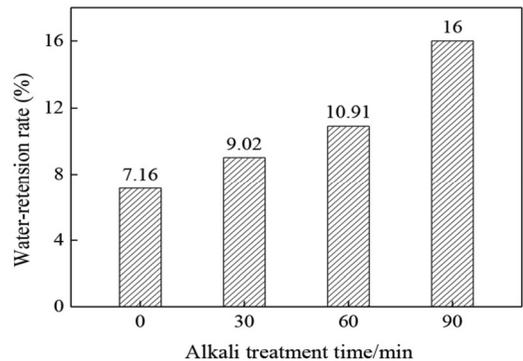


〈그림 10〉 처리 시간에 따른 알칼리 감량률 변화 (알칼리 처리 조건; NaOH 농도: 3 %, 처리 온도: 100 °C)

- 편성물의 수분 유지율

〈그림 11〉에 따르면 편성물의 수분 유지율은 알칼리 처리 시간이 길어질수록 더욱 증가하였는데, 이는 미세 구멍의 수와 부피의 증가 때문이다. 미세 기공의 모세관 현상으로 인해 물이 섬유 속으로 빨려 들어가게 된다.

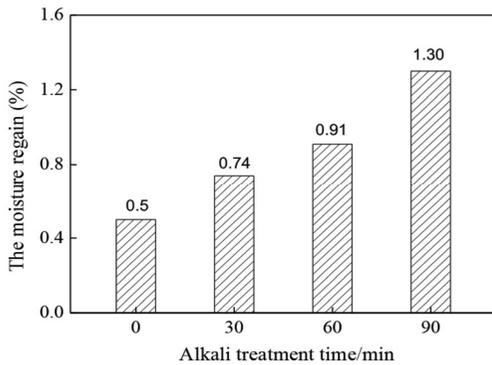
특정 원심 속도에서 모세관 압력은 원심력보다 크거나 같았으며, 미세 구멍에 존재하는 물은 섬유 내에서 보존되어 편성물의 수분 유지율을 증가시켰다.



〈그림 11〉 알칼리 감소 시간에 따른 편성물의 수분 유지율

### - 편성물의 수분율

〈그림 12〉에 따르면 섬유의 수분 흡수량을 측정하여 수분율을 측정한 결과, 알칼리 처리 시간 경과에 따라 폴리에스터 공중합체/PET 편성물의 수분율이 증가하였다. 이는 섬유의 비표면적이 커지면서 섬유의 미세 기공이 증가하였기 때문이다. 이로 인해 표면의 수분 흡착 능력이 증가하고 더 많은 양의 물 분자를 흡착할 수 있게 된다.



〈그림 12〉 알칼리 감량 시간에 따른 편성물의 수분율

### 3. 결론

PET의 해당 분해(glycolysis) 및 에틸렌 글리콜의 에스터화 반응으로 에스터화 PTA 단량체를 얻어 재활용 PET로부터 친수성 폴리에스터 공중합체(hydrophilic copolyester)를 제조하였다. 두 번째 단량체인 에틸렌 글리콜 에스터와 SIPA를 합성하고 두 단량체를 공중합시켜 폴리에스터 공중합체를 제조하였다. 폴리에스터 공중합체는 재활용 PET와 혼합된 후 방사되어 편성물 제조에 사용하였으며, 이는 전단 박화(shear thinning) 특성을 나타내었다. 아릴 술폰산 그룹을 포함하고 있는 폴리에스터 공중합체의 유리전이온도 및 용점은 일반적인 PET보다 더 낮게 나타났다. 폴리에스터 공중합체의 열안정성은 일반 PET보다 더 낮았으며, 특정 조건에서 냉 결정화 및 고온 결정화 값을 나타내지 않았다. 알칼리 처리 시간에 따라 폴리에스터 공중합체/PET 편성물의 알칼리 감소율은 증가하였다. 처리 시간의 경과에 따라 섬유 표면에 나타나는 미세 구멍의 증가뿐만 아니라 표면의 거칠기 또한 증가하였으며, 이로 인해 편성물의 수분율, 수분 유지율 및 흡수율 등이 향상되었다.

AATCC Journal of Research (Vol. 5, No 3, 2018)