

재활용 PET를 활용한 합성 사이즈제 개발 및 종이의 내수성 부여에 관한 연구 (제1보)

– 재활용 PET를 이용한 내수제 제조 –

박재석[†] · 김형진

(2008년 8월 18일 접수: 2008년 11월 26일 채택)

Development of Synthetic Sizing Agent Using Recycling Polyethylene Terephthalate and its Sizing Efficiency (Part 1)

– Manufacture of sizing agent with recycling PET –

Jae Seok Park[†] and Hyoung Jin Kim

(Received August 18, 2008: Accepted November 26, 2008)

ABSTRACT

Polyethylene terephthalate has been used in several areas such as fiber, film, bottle, and disposable products. Production of PET has been rapidly increasing these days. Since PET is a semi-permanent material, it has a non-biodegradable character in itself. Wasted PET products can cause serious environmental problems. Many countries around the world impose environmental legal restrictions over their abandonments. Many researches on the environmental influence factors and treatment techniques of the wasted PET have been carried out. The main objective of this study is to develop a new sizing agent using recycling PET and improve its internal sizing effect. Dried powder of PET was used to make the modified PET. After extracting water-dispersible PET by subcritical hydrolysis, polyester resins have been extracted and triphenyl phosphate(TPP) has been added to obtain optimal internal sizing agent. It was found that the optimum dosage of TPP was 2% (per PET weight) and the hydrolysis temperature was independent on making the modified PET.

Keywords : recycling polyethylene terephthalate (PET), sizing agent, triphenyl phosphate (TPP), modified PET

• 국민대학교 임산공학과 (Department of Forest Products, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: domenico98@hanmail.net

1. 서론

다양한 플라스틱 재질 중 PET(polyethylene terephthalate)는 축합중합에 의해 제조되며 분해 반응을 거쳐 단량체(monomer)로 재활용할 수 있는 고분자이다.¹⁾ PET는 섬유, 필름, 식품용기 등의 일회용품 제조에 주로 이용되고 있으며 최근 소비량이 급격히 증가되고 있는 추세이다. 그러나 반영구적이라는 플라스틱 개발 초기의 장점은 시간이 흐름에 따라 잘 썩지 않는다는 부메랑이 되어 우리 앞에 나타나고 있다. 이로 인해 폐 PET에 의한 환경오염이 심각한 사회 문제로 대두되고 있다. 세계 각국은 환경 규제를 강화하고 있으며, 우리나라도 비분해성 플라스틱 제품에 부과되는 폐기물 부담금을 2012년에는 평균 20배까지 인상한다는 정책으로 규제를 강화하고 있다. 현재 폐PET의 처리 방법에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며,²⁻³⁾ 최근 미국에서도 폐PET를 이용하여 내수성 및 습윤지력 개선을 위한 기능성 첨가제 개발을 수행하고 있다.⁴⁻⁶⁾

본 연구에서는 아임계수 방법을 적용하여 고온고압 상태의 재활용 PET에 polyester resins을 추출한 다음 내침 사이즈제 조건인 wet end 공정상의 물속에서 분산 가능한 형태로 제조하였다. 오랫동안 널리 사용되어온 로진 사이징 조건 하에서 음이온성인 PET polyester resin을 첨가하여 지필 형성 시 PET/rosin 보류 조건을 개선시켜 수분 침투 저항성의 개선뿐만 아니라 TPP(Triphenyl phosphite)와 반응시켜 분자량을 높여 새로운 polymer 형태로 재구조화시켜⁷⁾ 수분 저항성을 극대화시키는 최적의 내수제를 제조하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 PET (Poly Ethylene Terephthalate)

음료수병 제조용으로 사용하는 PET pellet을 A사로부터 분양받아 별도의 정제없이 사용하였다.

2.1.2 고온고압 반응기

PET의 가수분해 반응은 고온고압 반응기(Honwoul Engineering, HR- 8205)를 사용하였으며, 그 성상은 Table 1과 같다.

Table 1. Specifications of hydronization reactor

Capacity	500ml
Material	316SS+ Glass Liner
Pressure	30kg/cm ²
Temperature	250°C (Max)
Heater	Electric Band Heater

2.1.3 내수제 PET 제조 시 첨가제

(가) 염기- 촉매 분해제

PET를 가수분해하기 위한 염기-촉매 분해제로서 NaOH를 사용하였으며 증류수에 용해시켜 농도 0.5 N로 희석하여 사용하였다.

(나) Phenol

TPP와 PET를 반응시켜 내수 기능성 PET를 제조하기 위해 시약용 Phenol을 Water bath에서 45°C로 용융시켜 용매로 사용 하였다.

(다) TPP (triphenyl phosphite)

PET의 내수 기능성을 부가시키기 위하여 TPP (97%)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 재활용 PET (Poly Ethylene Terephthalate)의 실험 실적 제조

Pellet 상태의 PET 시료 50g을 임계점 이하 범위 조건인 아임계수(subcritical)를 적용하여 PET 가수분해를 실시하였다. 사용된 고온고압 반응기의 모식도 및 PET 내수제 제조과정을 Fig. 1에 나타냈으며, PET 시편의 분해를 극대화시키기 위하여, 0.5N NaOH 400

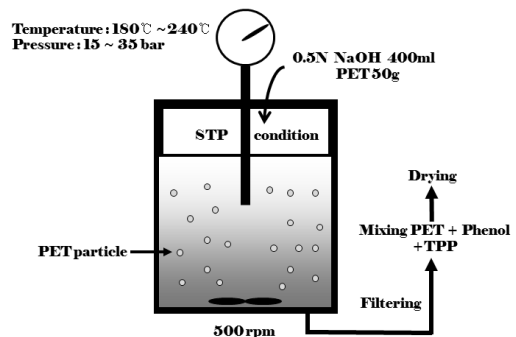


Fig. 1. Experimental apparatus and PET manufacturing process.

Table 2. Effect of temperature on the yield of soluble PET extraction

Temp. (°C)	Extracted amount (g)	Yield (%)
180°C	7.13	35.7
200°C	9.52	47.6
220°C	14.97	74.9
240°C	16.25	81.3

mL를 PET 50 g과 함께 반응기에 넣은 후, 각 설정온도에 도달할 때까지 예열시킨 후 설정온도 도달 후 2시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후 상온에서 냉각시킨 뒤 여과를 실시하여 용해된 PET를 정제하였다. 용해된 PET 용액을 건조시켜 파우더를 제조한 후 수율을 측정하였다 (Table 2).

액화시킨 phenol에 제조된 PET 파우더를 첨가하고 이후 TPP (Triphenyl phosphite)를 PET 전건 중량의 일정비로 첨가하여 반응시킨 후, acetone으로 세척하고 104 °C에서 24 시간 건조시킨 후 방냉시켜 시료를 완성하였다.

2.2.2 TPP 함유량에 따른 PET의 내수성 평가

가수분해 처리하여 용해시킨 PET 파우더에 내수성을 부여하기 위하여 TPP (Triphenyl phosphite)와 반응시켜 내수성 및 투입량에 따른 내수성 개선을 평가하고자 하였다. PET 파우더와 TPP 비율을 PET 전건중량 대비 0%, 1%, 2%, 5%로 조절하여 반응시킨 PET를 제조한 후, 내침시켜 수초지를 제조하였다. ISO 5269-1에 따라 평량 80 g/m²의 수초지를 제조했으며 지료는 alum을 이용하여 pH 4.5로 조절하였다. 제조된 수초지는 항온항습조건에서 24시간 조습 처리한 후 허큘레스 사이즈도 시험기를 이용하여 내수성을 평가하였다. 이때 PET 내수제 조건은 전건펄프 대비 rosin 0.3%, alum

Table 3. Experimental conditions to investigate the effect of TPP on sizing degree

Conditions of chemicals	Initial pH
Rosin + Alum	
Alum +Rosin + PET 1%(TPP 0%)	
Alum +Rosin + PET 1%(TPP 1%)	4.5
Alum +Rosin + PET 1%(TPP 2%)	
Alum +Rosin + PET 1%(TPP 5%)	

1%, PET 1%로 설정하였다.

2.2.3 시료 제조 시온도에 따른 PET의 내수성 발현 평가

가수분해 설정온도에 따른 PET의 내수성을 평가하고자 온도 조건을 달리하여 제조된 PET 시료를 내침 사이즈제로 첨가하여 수초지를 제조하였다. 수초지는 ISO 5269-1에 따라 제조하였으며 최종 평량은 80 g/m²으로 설정하였다. 모든 첨가제는 투입하기 전에 전처리한 후 지료에 투입하였으며, 완성된 수초지는 항온항습실에서 24 시간 동안 조습처리한 후 내수성을 측정하였다. PET 및 첨가제 투입 조건을 Table 4에 나타냈으며, PET는 TPP 2%를 반응시킨 시료를 사용하였으며 pH에 따른 PET의 내수성 발현 평가에서는 최적 초기 pH 값인 7.5로 설정한 후 조치하였다.

2.2.4 가수분해된 PET의 형태학적 특징

가수분해 시 설정온도에 따라 제조된 PET 시료의 형태학적 특징을 파악하기 위하여 화상 분석기를 이용하였다. 또한 210°C에서 제조된 PET 시료와 TPP와 반응시킨 PET 시료의 형태적 차이를 알아보기 위하여 SEM을 이용하여 분석하였다.

(가) 화상분석기에 의한 측정

고온고압 반응기의 온도를 각 180°C, 210°C, 240°C로 설정시켜 반응시킨 후 GF/C filter로 여과하였으며, 남은 잔사와 여과액을 충분히 전건시킨 다음 화상 시스템을 이용하여 남은 잔사는 40배 배율로, 여과액을 통과한 PET 입자는 300배로 확대하여 측정하였다.

(나) SEM 측정

210°C에서 가수분해한 PET입자와 PET와 TPP (2%)를 반응시킨 개질 PET 입자의 형태학적 특성과 입자의 특성 및 입자 크기를 비교하기 위하여 SEM을 이용하였으며, 900배, 1400배, 3000배 배율로 분석하였다.

Table 4. Experimental conditions to investigate the effect of PET production temperature on sizing degree

Conditions of chemicals	Initial pH	Basis weight (g/m ²)
Alum + Rosin + PET(180°C)		
Alum + Rosin + PET(210°C)	7.5	80
Alum + Rosin + PET(240°C)		

3. 결과 및 고찰

3.1 TPP 함량에 따른 PET의 내수성 평가

Table 5에 나타낸 바와 같이 rosin-alum 사이징 시스템을 적용한 경우 HST는 74.5 초로 나타났으나 TPP로 개질되어지지 않은 순수 PET 1%를 첨가하였을 경우 85.5 초로 약 10 초 정도의 사이즈도 향상을 나타냈다. TPP 첨가량을 증가함에 따라 사이즈도는 큰 폭으로 향상 되었으며, TPP 2%를 투입한 개질 PET에서 197.3 초의 가장 우수한 내수 특성을 나타냈다. TPP를 전건 PET 대비 2% 이상 투입하고 개질 PET를 이용하여 사이징 처리하였을 경우 오히려 큰 차이를 나타내지 않았다. B. Jacques에 의하면 이러한 결과는 TPP 첨가가 PET의 hydroxyl group과 carboxyl group의 치환 반응에 의한 새로운 구조를 형성한다고 고찰⁷⁾한 원인으로 사료된다. Fig. 2는 rosin과 alum 사이징 대비 PET+TPP 시스템의 사이즈도 효율성을 평가한 것으로서, 투입된 polymer의 분자량에 따라서 내침 사이징 효과가 좌우

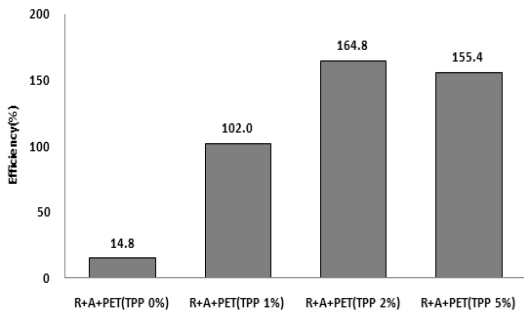


Fig. 2. The efficiency gain of sizing degrees with different TPP adding conditions.

Table 5. Effect of TPP addition on sizing degree

Conditions of chemicals	HST(sec)
Alum + Rosin	74.5
Alum +Rosin + PET (TPP 0%)	85.5
Alum +Rosin + PET (TPP 1%)	150.5
Alum +Rosin + PET (TPP 2%)	197.3
Alum +Rosin + PET (TPP 5%)	190.3

됨을 나타내고 있다. 따라서 최적 사이징 효과를 나타낸 TPP 2%를 투입한 개질 PET를 최적 조건으로 설정하였다.

3.2 가수분해 온도에 따른 PET 내수제의 발현성 평가

Fig. 3에서와 같이 180°C의 조건으로 제조된 개질 PET의 사이즈도(HST: 406.8 초)와 210°C 및 240°C로 제조된 개질 PET 시료는 다소 차이를 보이고 있으나 일반적으로 큰 변화 폭을 확인할 수 없었다. 이러한 결과

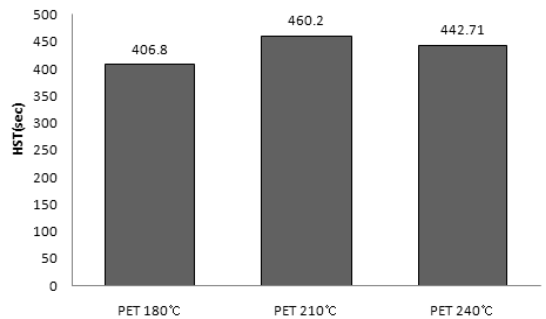
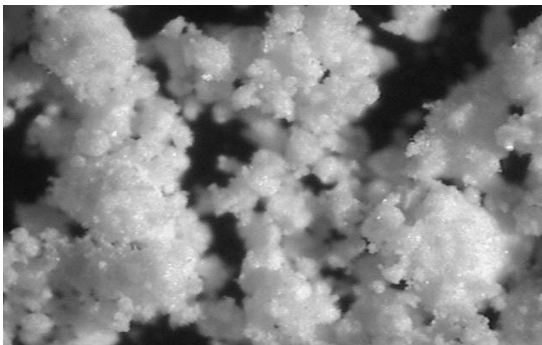
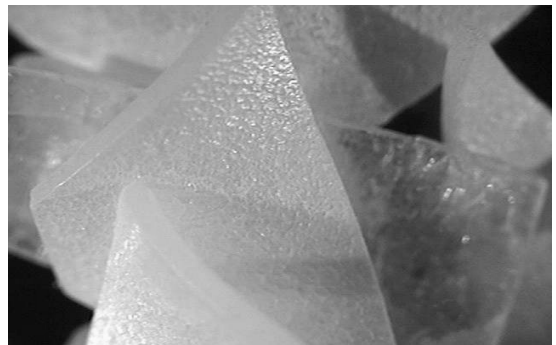


Fig. 3. The sizing degrees with different hydrolysis temperature.



<Filtration>



<Residual>

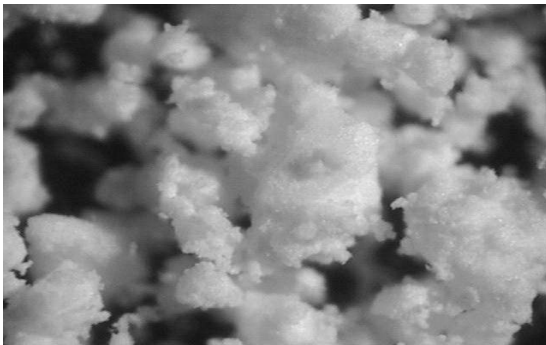
Fig. 4. Image analysis of PET by hydrolysis reaction at 180°C.

는 가수분해 온도는 다르지만, 용해된 PET 입자만 여과되고 거의 비슷한 분자량의 PET 입자만 채취하여 사용하였기 때문에 수율에는 영향을 미쳤지만, 내수성 결과에는 영향을 미치지 않은 것으로 사료된다.

3.3 가수분해된 PET의 형태학적 특징

(가) 화상분석기에 의한 측정

가수분해 온도에 따라 제조된 PET의 형태학적 특징을 파악하기 위해 화상분석 시스템을 이용하여 형태학적 특징을 분석하였으며, 그 결과를 Fig 4-6에 도시하였다. PET 시료의 잔사 이미지를 40배로 확대하여 비교한 결과, 가수분해 온도를 증가할수록 PET 입자의 크

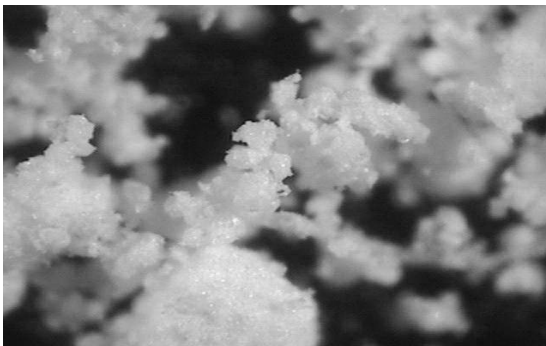


<Filtration>

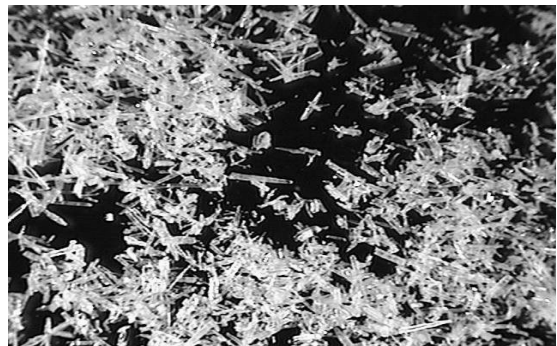


<Residual>

Fig. 5. Image analysis of PET by hydrolysis reaction at 210°C.

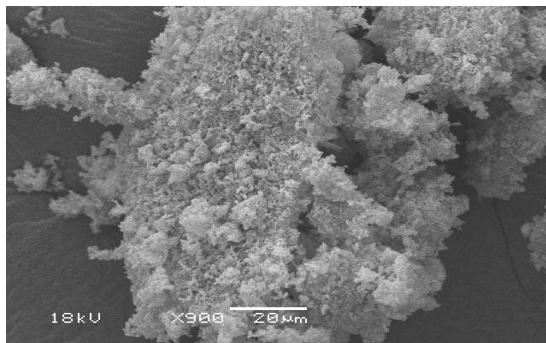


<Filtration>

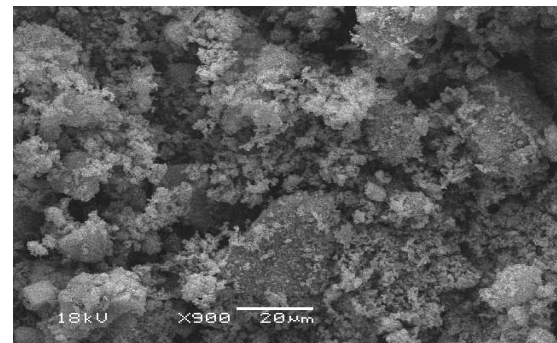


<Residual>

Fig. 6. Image analysis of PET by hydrolysis reaction at 240°C.



<PET>



<PET+TPP>

Fig. 7. SEM Images of PET and PET+TPP (900X).

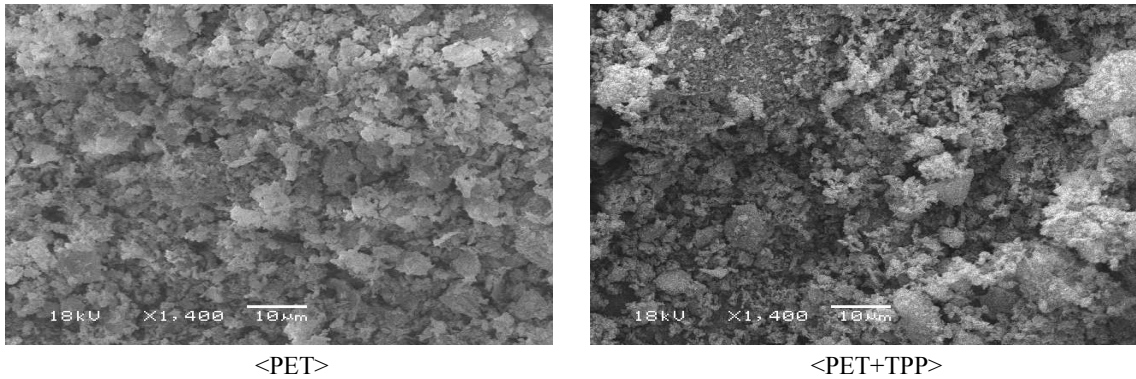


Fig. 8. SEM Images of PET and PET+TPP (1400X).

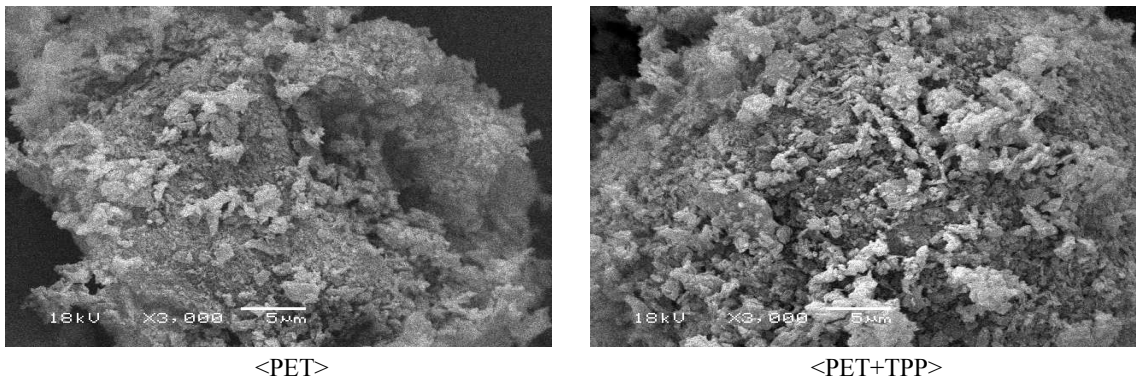


Fig. 9. SEM Images of PET and PET+TPP (3000X).

기는 점점 작아졌으며, 이로서 PET의 가수분해 진행도를 확인할 수 있었다.

(나) SEM 측정

가수분해 반응시의 설정 온도를 210°C로 조절한 PET 입자와 PET와 TPP(2%)를 반응시킨 개질 PET 입자의 형태학적 특성을 비교하기 위하여 SEM image를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 7~9에 나타냈다.

SEM image의 배율에 따른 두 시료의 입자 크기를 비교한 결과, 제조된 PET 입자의 크기는 불균일하였으며 PET polyester가 직선형 고분자로서 결정성 과정에서 서로 얽혀 섬유상 망상구조를 형성하였기 때문에 정확한 입자 크기를 측정하기에는 어려움이 있었다.

4. 결론

폐PET를 활용하여 종이의 내수성을 개선시키기 위

해 폐PET를 가수분해 및 filtering을 하여 용해된 PET만 채취한 후 건조시켜 수용성 PET Powder를 제조하였다. 또한 PET를 개질시키기 위하여 내수제로서의 TPP (Triphenyl phosphite) 최적 반응량을 탐색하였고, 가수분해시 고온고압 반응기에서의 가수분해 온도에 따른 내수제 PET 기능성을 평가하여 개질 PET를 제조한 후 최적 온도조건을 탐색하였다. PET 시료의 형태학적 특징을 파악하기 위하여 화상분석 시스템과 SEM image를 이용하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TPP의 투입량 따른 내수성 평가에서 TPP (Triphenylphosphite)의 최적투입량은 전건 PET 대비 2%의 TPP로 반응시킨 개질 PET가 가장 양호한 사이징 기능성을 나타냈다.

2. 가수분해 온도에 따른 내수제 PET의 발현성 평가시 고온고압 반응기를 각각 180°C, 210°C, 240°C로 설정하여 PET를 제조하여 내수성을 평가한 결과, 수열에

는 영향을 미쳤으나 내수성에는 영향을 미치지 않았다.

3. 화상분석기 시스템과 SEM image를 이용한 PET의 형태적 특성을 평가한 결과 반응온도가 증가할수록 residual PET 입자의 크기가 점점 작아졌으며 PET의 가수분해 진행도를 확인했으나, SEM image를 이용한 PET 입자와 개질 PET (TPP 2%) 입자의 형태학적 특성을 분석하기에는 어려움이 있었다.

인용문헌

1. H.W. Blumchein, Plast Europe, pp.605 (1992).
2. K. Carrier, Technology for Recycling Post-Consumer and Industrial Waste Plastic into New, High Quality Product. Proceedings of the ANTEC '89, pp.1807-1808 (1989).
3. Frank Sasse and Gerhard Emig, Chemical Recycling of Polymer Material, Chem. Eng. Technol., 21(10): 777-789 (1998).
4. Yong zou, Jeffery S. Hsieh, Tim S. Wang, Eric Mehnert, John Kokoszka, PET polyester resins used in the wet end at neutral-alkaline papermaking conditions, Tappi J, 4(6): 27-32 (2005).
5. Tim S. Wang, Jeffery S. Hsieh, Peter Pellitier, John Kokoszka, The recyclability of papers treated with environmentally friendly PET polyester, Tappi J 5(1): 27-32 (2006).
6. Wang, T.S., Pelletier, P., Sizing paper by wet-end addition of water dispersibility polyester, U.S. Pat. Disclosure 2003-127210.
7. B.Jacques., J.Devaux., R.Legras., E.Nield., Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of PET/PBT blends : chromatographic evidence of a molecular weight increase due to the creation of bonds of two different natures, Polymer, 38(21): 5367-5377 (1997).
8. Hak Lae Lee, Fundamentals of Rosin and Alkaline Sizing, Journal of KTAPPI, 21(1): 32-38 (1989).