

재활용 PET를 활용한 합성 사이즈제 개발 및 종이의 내수성 부여에 관한 연구 (제2보) – 개질 PET의 내수특성 평가 –

박재석 · 김형진[†]

(2010년 6월 03일 접수: 2010년 6월 22일 채택)

Development of Synthetic Sizing Agent Using Recycling Polyethylene Terephthalate and its Sizing Efficiency (Part 2)

– Sizing efficiency of modified PET –

Jae Seok Park and Hyoung Jin Kim[†]

(Received June 03, 2010: Accepted June 22, 2010)

ABSTRACT

For the development of higher-sizing performance of paper, a sizing agent using recycled PET was synthesised. Polyester resin was extracted from wasted PET by subcritical hydrolysis and finally modified to synthetic sizing agent by mixing water-disperse PET with triphenyl phosphite(TPP). The modified PET was considered as an internal sizing agent in different wet-end papermaking conditions. The optimum condition in sizing efficiency was obtained in initial pH of 6.5 in case of rosin+alum system, and 7.5 in case of rosin+alum+PET system, respectively, and in addition amount of PET 3%. The sizing efficiency was also closely related according to the fiber properties of wet-end slurry, such as virgin fibres from UKP and recycled fibres from KOCC. The application of modified PET was good in strength improvement of paper, specially in tensile strength.

Keyword : modified polyethylene terephthalate(PET), internal sizing, triphenyl phosphite(TPP), neutral sizing system

• 국민대학교 삼림과학대학 임산생명공학과 (Dept. of Forest Product & Biotechnology, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea)

† 교신저자(corresponding author) : E-mail: hyjikim@kookmin.ac.kr

1. 서 론

다양한 플라스틱 재질 중 PET(polyethylene terephthalate)는 주로 축합중합에 의해 제조되며 분해 반응을 거쳐 단량체(monomer)로 재활용할 수 있는 고분자이다.¹⁾ PET는 섬유, 필름, 식품용기 등의 일회용품 제조에 주로 이용되며 최근 소비량이 급격히 증가되고 있는 추세이다. 그러나 반영구적이라는 플라스틱 개발 초기의 장점은 시간의 흐름에 따라 잘 썩지 않는다는 부메랑이 되어 우리 앞에 나타나고 있으며, 이로 인해 폐PET에 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 폐 PET의 처리방법에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며,^{2,3)} 최근 미국에서도 폐 PET를 이용하여 내수성 및 습윤지력 개선을 위한 기능성 첨가제 개발을 위한 연구를 진행해 오고 있다.^{4,6)}

본보⁷⁾에서는 고온고압 상태의 재활용 PET에 아임계수 방법을 적용하여 polyester resin 추출한 다음 wet-end 공정에서 분산 가능한 형태로 가수분해한 후 TPP(triphenyl phosphite)와 반응시켜 새로운 polymer 형태로 재구조화시켜⁸⁾ 개질 PET를 제조하였으며, 이를로진 사이징 공정에 적합하도록 개질시켜 내수성을 극대화하기 위한 내수제 제조에 관한 결과를 보고하였다. 개질 PET는 친수성의 셀룰로오스 섬유의 액체 침투 저항성을 조절하기 위한 내첨용 사이즈제로 활용⁹⁾될 수 있는 가능성을 나타냈으며, 또한 폐 PET의 재활용을 통한 경제적, 친환경적인 재이용 효율 극대화를 꾀할 수 있을 것으로 분석 되었다.

본보에서는 개질시킨 최적 조건의 PET를 내첨 사이징 처리하여 수초지를 제조한 다음 사이즈도를 평가하였으며, pH 및 개질 PET 시료의 투입 조건에 따른 종이의 내수특성 분석 및 PET의 최적 내수특성의 발현조건 탐색 및 PET 내첨 처리한 수초지의 물리적 특성을 평가하여 개질 PET의 효율성을 분석하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 공시 펄프

개질 PET의 내수특성을 평가하기 위하여 천연펄프로서 국내 A 제지회사에서 라이너지의 표면층 제조에 사용하고 있는 UKP를 분양받아 사용하였으며, 또한 재활용 펄프에 대한 내수특성을 평가하기 위하여 국내 A 제지회사에서 라이너지의 이면층 제조에 사용하고 있는 KOCC를 분양받아 사용하였다. 실험실용 Valley beater를 이용하여 공시 펄프 2 종류의 고해를 실시하였으며, 고해 후 여수도는 UKP의 경우 667 mL-CSF 및 KOCC의 경우 440 mL-CSF로 조절하였다.

2.1.2 PET

본 실험에서는 전보1)에서의 선행 결과를 참조하여 가장 양호한 내수성을 나타낸 TPP(Triphenyl phosphite) 2%를 반응시켜 개질된 PET powder를 사용하였다.

2.1.3 pH 조절

H_2SO_4 및 $NaOH$ 를 중류수로 10배 희석한 후 지료에 서서히 교반하면서 투입하여 실험조건 설정에 따른 목표 pH로 조절하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 pH 조건에 따른 개질 PET의 내수 발현특성 평가

개질 PET의 최적 pH 조건을 탐색하기 위하여 지료 내 초기 pH 조건을 4.5, 5.5, 6.5, 7.5 및 8.5로 설정하였다. 전보¹⁾에서의 선행 실험 조건과 달리 alum에 의한 영향을 배제하기 위하여 지료의 pH 조절은 중류수로 희석시킨 H_2SO_4 및 $NaOH$ 를 사용하였다.

수초지를 제조하기 직전의 교반 공정, alum 투입 직후 공정, rosin 또는 rosin+PET 투입 공정에서 지료의 pH를 측정한 후 비교하였다. 개질한 PET는 가수분해 시 210°C로 반응시킨 PET를 사용하였으며, TPP 함유량은 전건 PET 중량대비 2% 반응시킨 PET를 사용하였다. 모든 첨가제는 투입하기 전 교반 처리를 행한 후 지료에 투입하였으며 제조된 수초지는 상대습도 50±2%, 온도 23±1°C로 조절된 항온항습실에서 24 시간 이상 조습처리한 후 물리적 특성을 평가하였다.

Table 1. Wet-end conditions of chemicals by pH control

Wet-end conditions	Initial pH
Alum+Rosin	5.5, 6.5, 7.5
Alum+Rosin+PET	5.5, 6.5, 7.5, 8.5

2.2.2 개질 PET의 적정 투입량 탐색

개질 PET 첨가량에 따른 내수특성을 평가하기 위하여 첨가량을 설정하였다. Alum은 전건펄프 대비 3% 투입 후 rosin 1%와 개질 PET 0.5%, 1%, 1.5%, 3%, 5% 조건으로 내첨시켜 KS M ISO 5269에 따라 수초지를 제조하였다. 이때 최종 목표 평량은 80 g/m^2 로 조절하였으며, 초기 pH 조건은 7.5로 설정하였다. 제조된 수초지는 상대습도 $50\pm2\%$, 온도 $23\pm1^\circ\text{C}$ 로 조절된 항온항습실에서 24 시간 이상 조습처리한 후 물리적 특성을 평가하였다.

Table 2. Wet-end conditions of chemicals by addition amount of PET

Wet-end conditions	Initial pH	Basis weight, g/m^2
Alum+Rosin+PET(0.5%)		
Alum+Rosin+PET(1%)		
Alum+Rosin+PET(1.5%)		
Alum+Rosin+PET(3%)		
Alum+Rosin+PET(5%)		
Alum+Rosin+PET(0.5%)	7.5	80

2.2.3 UKP 및 KOCC에 대한 개질 PET의 내수특성 평가

천연펄프(UKP) 및 재활용 펄프(KOCC)에 대한 PET의 내수특성을 평가하고자 개질 PET의 최적 적용 조건인 초기 pH를 7.5로 설정하고, 전건 펄프 대비 개질 PET 1%를 첨가하여 제지용 섬유의 성상이 내수 특성에 미치는 영향을 비교하였다. KS M ISO 5269에 따라 최종 목표 평량 80 g/m^2 으로 수초지를 제조하였으며, 상대습도 $50\pm2\%$, 온도 $23\pm1^\circ\text{C}$ 로 조절된 항온항습실에서 24 시간 이상 조습처리한 후 사이즈도를 평가하였다.

또한 동일한 KOCC 지료를 사용하여 AKD 1% 첨가 조건을 대조군으로 설정한 다음 alum+rosin+PET

(1%)를 첨가한 다음 수초지를 제조하고 두 조건 사이의 사이즈도를 비교하였다. 천연 펄프 및 재활용 펄프에 따른 개질 PET의 내수특성 평가는 TAPPI test method T530에 의거하여 Hercules 사이즈도로 나타냈다.

2.2.4 개질 PET 첨가에 따른 물리적 특성 평가

UKP와 동일한 펄프 지료에 alum+rosin+PET를 첨가한 후 KS M ISO 5269에 따라 수초지를 제조하였다. 최종 목표 평량은 80 g/m^2 로 설정하였으며 제조된 수초지는 항온항습 조건에서 24 시간 이상 조습처리한 후 물리적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH 조건이 개질 PET의 내수특성에 미치는 영향

개질된 PET가 가장 우수한 내수특성을 발현하는 최적 pH 조건을 탐색하기 위하여 지료 내의 초기 pH 조건을 4.5, 5.5, 6.5, 7.5 및 8.5로 설정한 다음 각각의 pH 조건에 따른 사이즈도를 평가하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다. Rosin+alum 사이징 시스템을 적용하였을 경우 초기 pH 4.5 조건에서의 내수특성은 HST 56.1 초를 나타냈으나 pH 6.5 조건에서는 HST 352.3 초로서 내수특성이 급격히 증가하였다. 반면 rosin+alum 시스템에서와 달리 동일한 지료 조건 하에서 개질된 PET를 첨가하였을 경우 초기 pH 4.5 조건에서 HST는 86 초, 5.5 조건에서는 HST 276.1 초, 6.5 조건에서는 HST 364.6 초, 7.5 조건에서는 HST 462.1 초로서 지료의 pH 조건을 7.5로 설정하였을 경우 가장 우수한 내수특성

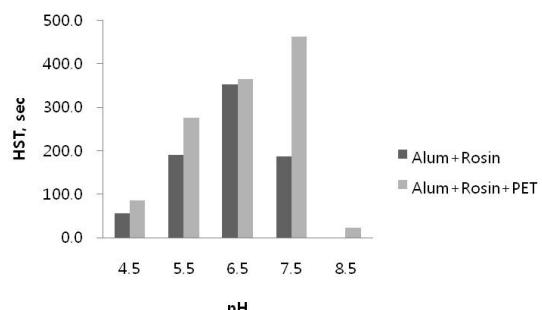
**Fig. 1. Optimum pH conditions in alum+rosin system and alum+rosin+PET system.**

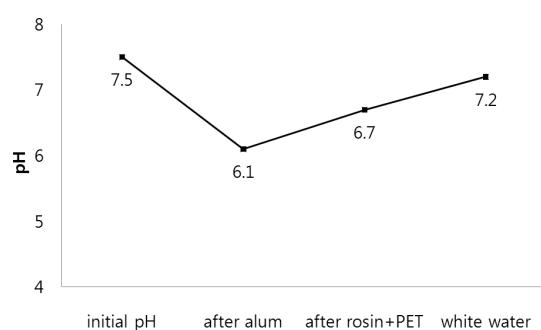
Table 3. The changes of pH by chemical additions

Wet-end conditions	Initial pH	pH after alum addition	pH after rosin or PET addition
Alum+Rosin	4.5	4.4	4.4
Alum+Rosin+PET			4.5
Alum+Rosin	5.5	4.6	4.7
Alum+Rosin+PET			4.7
Alum+Rosin	6.5	4.8	4.8
Alum+Rosin+PET			4.9
Alum+Rosin	7.5	6.1	6.2
Alum+Rosin+PET			6.7
Alum+Rosin+PET	8.5	6.0	6.2

을 보였으며, pH 8.5 조건에서는 HST 22 초로 다시 급격히 감소하였다. 따라서 개질 PET 내수제를 첨가할 경우 기존 rosin+alum 사이징 시스템을 산성 조건에서 뿐 아니라 중성조건에서도 적용할 수 있음을 확인하였으며 동시에 내수특성을 보다 향상시킬 수 있는 대안으로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 3은 지료의 초기 pH 설정조건에 따라 첨가제를 투입하였을 경우 지료의 pH 조건 변화를 나타낸 결과이다. 지료의 초기 pH 설정조건에서 alum을 첨가하였을 경우 지료의 pH 변화는 0.1~2.5 point 정도 감소하였으나 지료에 rosin 만을 첨가한 경우와 rosin과 PET를 차례로 투입하였을 경우 미세하게 pH 조건이 상승하는 경향을 나타냈다. 따라서 지료의 초기 pH를 6.5로 설정한 경우 alum과 rosin을 첨가한 조건에서 지료에 alum 투입 후로 진사이징의 최적 pH 조건인 pH 4.8로서 rosin+alum 시스템에 의한 사이즈도가 가장 우수하게 발현하였지만, PET 첨가 내수 조건인 pH 7.5에서는 첨가제 투입 후에도 pH 조건은 중성 영역에서 최적의 사이즈도를 나타냈다.

Fig. 2는 개질 PET를 wet-end 공정에 첨가했을 때 지료의 pH 변화에 미치는 영향을 평가한 결과이다. 초기 지료의 pH를 7.5로 설정한 다음 지료에 alum 만을 첨가하였을 경우 지료의 pH는 6.1로 낮아졌으나 rosin과 개질 PET를 첨가했을 경우 pH는 6.7로서 약 0.6 point 정도 높은 결과를 나타냈다. 또한 rosin+ PET 시스템에서 개질 PET를 첨가한 후 지료를 일정 시간 교반 후 GF/C filter로 여과시켜 백수의 pH를 측정한 결과 pH는 7.2로 상승하였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 개질 PET의

**Fig. 2. pH changes in wet-end slurry after addition of alum, rosin+PET, and white water.**

첨가는 rosin+alum 시스템과 달리 지료의 pH를 중성조건으로 관리할 수 있다고 판단되며, 이로서 중성 초기 환경에서 alum+rosin+ PET 사이징 시스템의 적용 가능성을 확인 할 수 있었다.

3.2. 개질 PET의 적정 첨가량 탐색

개질 PET 내수제의 적정 첨가량을 탐색하기 위하여 전건펄프 대비 PET 첨가량을 변화시켜 수초지를 제조한 다음 종이의 내수성 변화를 평가하였다. Fig. 3은 지료에 전건펄프를 기준으로 0.5%, 1%, 3% 및 5%의 개질 PET를 각각 첨가한 조건의 사이즈도 결과이다. 개질 PET의 첨가량을 증가하였을 경우 종이의 내수성은 개선되는 효과를 나타냈으며, 특히 개질 PET 0.5%를 첨가하였을 경우 HST는 418.5 초였으나 3%를 첨가하였을 경우 HST는 605.6 초로서 크게 향상되었으며, 반면에 5%를 첨가하였을 경우의 종이의 사이즈도는 오히려

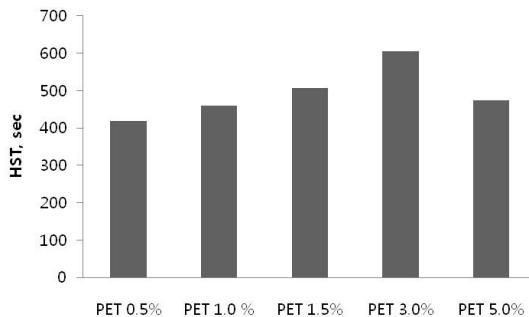


Fig. 3. Changes in sizing degree in accordance with addition amount of PET.

려 473.2 초로 감소하는 경향을 나타냈다. 이로서 개질 PET의 첨가량에 따라 종이의 내수성 개선 및 조절이 가능하다고 판단되며, 지료의 wet-end 조건 설정에 따라 개질 PET의 최적 첨가량을 변화시킬 수 있음을 확인하였다.

3.3. 천연펄프 및 재활용 섬유에 대한 개질 PET의 내수특성 평가

Fig. 4는 제지용 섬유원료로서 천연펄프 및 재활용 섬유에 대한 개질 PET의 내수특성을 비교한 결과이다. 2.2.3에서와 같이 천연펄프로서 UKP를 여수도 667 mL-CSF로 고해 한 후 PET를 첨가하여 수초지를 제조한 다음 사이즈도를 평가하였을 경우 HST는 459.3 초를 나타냈으나, 이에 반해 재활용 섬유인 KOCC를 440 mL-CSF로 고해도를 조절한 후 PET를 첨가하여 제조

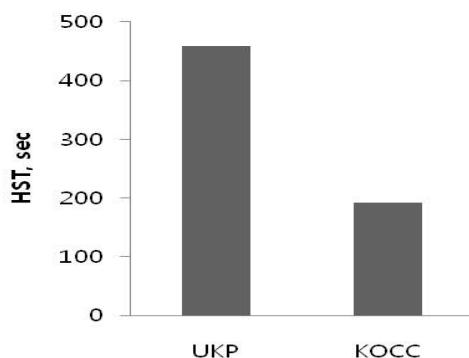


Fig. 4. Changes in sizing degree between addition conditions of PET in UKP and KOCC slurry.

Table 4. Comparison of sizing degrees in different wet-end sizing systems using KOCC slurry

Wet-end conditions	HST, sec
Alum+Rosin+PET(1%)	169.2
AKD(1%)	71.8

한 수초지의 사이즈도는 191.6 초로 큰 차이를 나타냈다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 개질 PET는 섬유의 성상에 따라 내수특성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 특히 재활용 공정에서의 내수특성 저하는 리사이클 과정에서 필연적으로 발생하는 재생섬유의 hornification에 의한 섬유의 팽윤거동 저하 및 표면 각질화, 비표면적 감소 등에 따른 섬유간 결합면적의 변화뿐만 아니라 콜로이드성 방해물질 등에 의한 영향도 기인할 것으로 사료된다.

재활용펄프 사용 시 개질 PET 내침에 따른 내수특성을 평가하기 위하여 동일한 KOCC 지료를 사용하여 국내에서 상업용으로 시판중인 중성 사이즈제인 AKD 1%를 첨가한 지료를 대조군으로 설정하고 alum+rosin+PET(1%) 조건을 첨가하여 제조한 수초지의 사이즈도를 상대 비교하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타냈다. AKD 1%를 내침한 지료로 초기화한 수초지의 사이즈도는 HST 71.8 초였으나, 반면 alum+rosin+PET(1%) 조건을 내침하여 초기화한 수초지의 사이즈도는 HST 169.2 초로서 약 2배 이상 높은 내수특성을 나타냈다. 이러한 결과로 미루어 보아 PET 내수제 첨가가 재활용 펄프의 내수특성 개선에 효과적인 것으로 판단된다. 따라서 개질 PET는 자원 절약과 환경보전 차원에서 폐지 자원의 재활용율이 높은 국내 제지산업의 특성을 고려할 때 라이너지 및 골심지, 크라프트지 제조공정의 내수 특성 개선에 접목할 수 있을 것으로 사료된다.

3.4. PET 첨가에 따른 시트의 물리적 특성 평가

Fig. 5~7은 개질 PET 첨가가 수초 시트의 물리적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 UKP를 이용하여 동일한 고해도 조건에서 alum+rosin+PET(1%)를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 수초지의 물리적 특성을 평가한 결과이다.

Fig. 5는 인장강도 결과로서 alum+rosin+PET(1%)

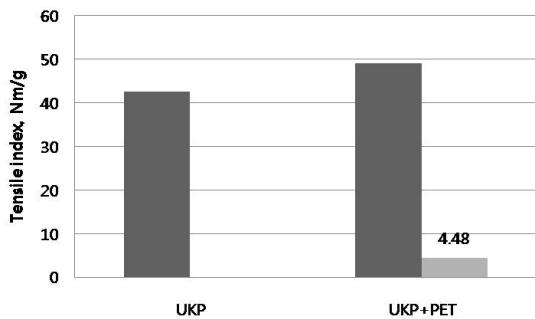


Fig. 5. Changes in tensile index and wet tensile index in accordance with PET addition.

조건을 내침시켜 초지하였을 경우 49.13 Nm/g 을 나타냈으나, 첨가하지 않은 지료조건에서는 42.66 Nm/g 으로서 개질 PET 첨가가 인장강도 개선에 기여함을 확인하였다. 또한 습인장강도에서는 4.48 Nm/g 으로서 매우 낮게 나타났다. 이로서 개질 PET는 습인장강도 향상에는 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났으며, 반면 사이징 처리를 전혀 하지 않은 UKP 지료로만 초지한 시트의 습인장강도가 0 Nm/g 인 것에 비해 alum+rosin+PET (1%) 조건을 내침하였을 경우 미세한 상승효과가 있음을 확인하였다.

Fig. 6은 인열강도 결과로서 인장강도 특성과는 달리 alum+rosin+PET(1%) 조건을 내침시켜 초지하였을 경우 $14.45 \text{ mNm}^2/\text{g}$ 을 나타냈으나, 사이징 처리하지 않고 UKP 만을 이용한 지료조건에서는 $16.62 \text{ mNm}^2/\text{g}$ 으로서 개질 PET 첨가가 인열강도 개선에는 효과가 없는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 7에 나타낸 파열강도의 경우에서도 인열강도 특성과 마찬가지로 오히려 개질 PET를 첨가한 지료 조건이 무처리에 비해

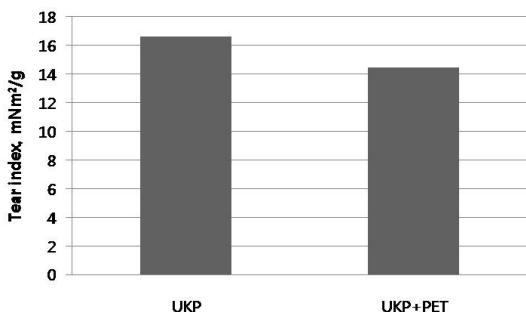


Figure 6. Changes in tear index in accordance with PET addition.

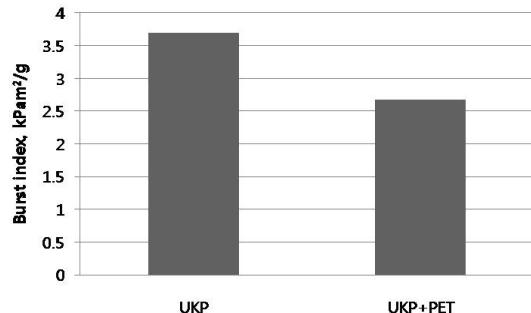


Figure 7. Changes in burst index in accordance with PET addition.

파열강도 개선에는 효과가 없는 것으로 나타났다.

4. 결 론

종이의 내수특성 개선을 위하여 폐 PET를 아임계수로 가수분해 시켜 TPP와 반응시킨 개질 PET를 제조하여 내침 조건에서 지료에 첨가하여 수초지를 제조한다음 시트의 내수특성을 평가하였으며, 지료의 pH 조건 및 PET 투입량 등에 따른 최적 적용성을 탐색하였다. 또한 천연펄프 및 재활용섬유에 의한 내수발현 특성 및 개질 PET 내수제 첨가에 따른 종이의 강도적 특성 등을 평가하여 기존 로진사이징 시스템과 비교하였다.

1. 내침조건에 의한 초지 시 pH에 따른 개질 PET의 내수발현 특성은 pH 7.5에서 가장 우수한 사이즈를 얻었으며 중성초지 조건에서 최적화가 가능함을 확인하였다.

2. 개질 PET의 첨가량에 따라 내수특성 개선효과가 높게 나타났으며 가장 우수한 내수특성을 보이는 조건은 개질 PET 3% 첨가조건이었다.

3. 천연펄프에 의해 KOCC를 이용한 재활용 섬유에 적용하였을 경우 내수발현 특성의 저하를 야기했으나 동일 조건의 KOCC 지료를 이용하여 AKD 1% 조건과 alum+rosin+PET(1%) 첨가조건과 비교한 결과 alum+rosin+PET(1%) 조건에서 약 2배 이상의 높은 내수특성을 발현하였다.

4. UKP를 이용하여 alum+rosin+PET를 첨가하여 내침시킨 조건과 첨가하지 않은 지료 조건을 비교한 경우 개질 PET 첨가가 인장강도 특성의 개선효과를 나타냈다.

인용문헌

1. Blumchein H. W., Plast Europe, 605, Oct (1992).
2. Carrier K., Technology for Recycling Post-Consumer and Industrial Waste Plastic into New, High Quality Product. Proceedings of the ANTEC p. 1807-1808 (1989).
3. Sasse F. and Gerhard E., Chemical Recycling of Polymer Material, Chem. Eng. Technol., 21(10), p. 777-789 (1998).
4. Zou, Y., Hsieh, J. S., Wang T. S., Mehnert E. and Kokoszka J., PET polyester resins used in the wet end at neutral-alkaline papermaking conditions, Tappi J, 4(6), p. 27-32 (2005).
5. Wang, T. S., Hsieh, J. S., Pellitier, P. and Kokoszka, J., The recyclability of papers treated with environmentally friendly PET polyester, Tappi J, 5(1), p. 27-32 (2006).
6. Wang, T. S. and Pelletier, P., Sizing paper by wet-end addition of water dispersibility polyester, U.S. Pat. Disclosure 2003-127210 (2003).
7. Park, J. S. and Kim, H. J., Development of synthetic sizing agent using recycling polyethylene terephthalate and its sizing efficiency (Part 1), J. of KTAPPI 40(4), p. 27-33 (2008).
8. Jacques, B., Devaux, J., Legras, R. and Nield, E., 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), p. 5367-5377 (1997).
9. Lee, H. L., Fundamentals of Rosin and Alkaline Sizing, J. of KTAPPI 21(1), p. 32-38 (1989).