

〈연구논문(학술)〉

재생 방법에 따른 재생 폴리에스터사의 물성 변화

이선영 · 원종성 · 유재정 · 함완규¹ · 이승구[†]

충남대학교 유기소재 섬유시스템공학과, ¹한국생산기술연구원

Physical Properties of Recycled Polyester Yarns According to Recycling Methods

Sun Young Lee, Jong Sung Won, Jae Jung Yoo, Wan-Gyu Hahm¹ and Seung Goo Lee[†]

BK21 FTIT, Department of Advanced Organic Materials & Textile System Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
¹Korea Institute of Industrial Technology

(Received: March 2, 2012/Revised: March 13, 2012/Accepted: March 23, 2012)

Abstract: The physical properties of recycled polyester yarns according to recycling methods were investigated. Virgin polyester draw texturized yarn(DTY), material-recycled(MR) polyester DTY and chemical-recycled(CR) polyester DTY were prepared. Surface morphology, thermal property, micro-structure and mechanical property of recycled polyester yarns were estimated. SEM-EDS analysis showed that the CR PET yarn had better crimp and more stable structure than MR PET yarn. Tm of the MR PET yarn was higher than that of the CR PET yarn. The intensity of the crystallization peak of the CR PET yarn was a little higher than that of the MR PET yarn. Tensile strength of the MR PET yarn was slightly higher than that of the CR PET yarn. Breaking elongation of the CR PET yarn was slightly higher than that of the MR PET yarn.

Keywords: PET yarn, recycling, material-recycled, chemical-recycled, thermal property, mechanical property

1. 서 론

최근 자연과 환경을 보호하려는 소비자의 의식과 관심이 고양됨에 따라 소비자 주도의 환경주의가 등장하였다. 이에 따라 섬유패션산업에서도 환경친화적인 고기능성 섬유를 개발하여 녹색 가치를 창출함으로써 환경주의 소비자들의 요구에 대응하게 되었다.

일반적으로 폴리에스터는 가볍고, 고성능, 저비용 및 재활용성으로 인해 섬유시장에서 높은 시장점유율을 차지해왔다. 그러나 폴리에스터는 생분해성이 좋지 않아 막대한 소비와 폐기로 인해 심각한 환경문제를 야기하게 되었다. 그러므로, 폴리에스터로 인한 환경오염을 방지하고 에너지를 절감시키기 위해서는 폴리에스터 섬유의 리사이클 원천기술 확보가 매우 중요하다¹⁾.

국내에서는 회수율이 75%로 높은 폐 폴리에스터를 용융시켜 제조한 리사이클 칩을 이용하여 물질 재생 폴리에스터를 개발, 양산하고 있으나 기능성과 경제성면에서 개선의 여지가 많아 주로 저가의 포장재나 산업용 단섬유로 재활용되고 있다. 일본

에서는 2020년까지 기술정책전략의 섬유산업기술로드맵에 친환경 기술을 핵심분야로 지정하여 첨단 친환경 리사이클 섬유제품 개발이 진행 중에 있다. 일본 I사와 T사에서 가수분해와 메탄올분해(methanolysis)로 친환경 화학재생 폴리에스터섬유를 제조하였고 이를 이용하여 우수한 흡한 속건성과 세탁내구성을 갖는 신사복 셔츠를 개발한 바 있다²⁾.

리사이클 PET사에 대한 연구를 살펴보면, Chiachun 등³⁾은 친환경 리사이클 PET섬유를 이용한 복합재료에 대한 연구를 수행하였다. Lei 등⁴⁾은 화학재생 폴리에스터(R-PET)와 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)의 마이크로피브릴 복합소재(MFCs)를 제조하였고 상용 화제(PE-g-MA, SEBS-g-MA, E-GMA) 첨가가 결정 구조, 역학적 특성과 열적 특성에 미치는 효과에 대해 고찰하였다. Tawfik 등⁵⁾은 에탄올아민을 이용한 PET의 화학재생에 대해 연구하였고, Viana 등⁶⁾은 촉매로 에틸렌글리콜(ethylene glycol)과 아연화 아세테이트(zinc acetate)를 이용하여 PET의 글리콜 분해(glycolysis)를 통한 화학적 재생에 대한 속도론을 모델링하였다. Won 등⁷⁾은 합성 PET와 물질재생

[†]Corresponding author. Tel.: +82-42-821-7698; Fax.: +82-42-823-3736; e-mail: lsgoo@cnu.ac.kr

©2012 The Korean Society of Dyers and Finishers 1229-0033/2012-03/91-96

PET로 만든 PET 시트에서 물질재생 PET의 함량을 결정하는 실험적 모델링 연구를 시도하였고, 물질재생 PET가 광학적 성질, 열적 성질 및 역학적 성질에 미치는 영향을 평가하였다. Upasani 등⁸⁾은 PET 플레이크의 화학적 리사이클 반응자-교반자의 역할 및 고분자의 용융방사와 연신의 적합성을 검토하였다. 지금까지 PET 섬유 리사이클 공정에 대한 연구, 물질재생 PET의 정량화 모델링, 화학재생 PET의 해중합, 방사, 연신공정에 대한 연구가 되어 왔는데 재생 PET사에 대한 전반적인 물성에 관한 연구는 거의 없으며, 개발된 물질재생 PET사와 화학재생 PET사 간의 물성 차이를 비교한 연구도 거의 없었다. 따라서 본 연구에서는 PET의 재생방법에 따른 재생 폴리에스터사의 물성을 연구하기 위해 물질재생 PET사와 화학재생 PET사를 이용하여 표면 형태, 열적 특성, 미세 결정구조 및 인장 특성 등 다양한 물리적 특성을 비교해 보고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에서 사용된 시료는 다음과 같다. 합성(Virgin) PET Draw Texturized Yarn (DTY) (Huvis, 75d/72f), 물질재생 PET DTY사 (Huvis, 75d/36f), 화학재생 PET DTY사 (Huvis 75d/36f) 시료 3종을 분석에 사용하였다. 시료의 섬도와 수평균분자량 및 고유점도는 Table 1에 제시된 바와 같다

2.2 물성 실험

2.2.1 실의 표면 형상

주사전자현미경(SEM-EDS, S-4700, Hitachi)를 이용하여 50초간 백금으로 코팅 후 실의 표면 구조를 50배로 관찰하였고, 실의 불순물을 분석하기 위해 9000배로 관찰하면서 SEM-EDS로 원소분석을 실시하였다.

2.2.2 실의 권축 회복률

KS K 0419의 방법에 따라 실험하여 다음 식에 따라 권축회복률을 구하였다.

$$Crimp\ Recovery(\%) = \frac{a-b}{a} \times 100$$

a ; 0.002g/D 하중에相当하는 고리와 0.1g/D의 하중에相当하는 추를 가하였을 때의 실 타래 길이(mm)

b ; 0.1g/D 하중에相当하는 추를 제거하였을 때의 실 타래 길이(mm)

2.2.3 실의 열적 특성

시차주사열량계(DSC)를 이용하여 질소 기류 하에서 상온에서 300°C까지 승온속도 10°C/min로 승온하면서 실의 열적 특성을 측정하였다. 열중량분석기(TGA)를 이용하여 질소 기류 하에서 상온에서 600°C까지 10°C/min으로 승온하면서 실의 열적 거동을 측정하였다.

2.2.4 실의 결정구조

X-선 회절 장치(XRD, RINT2000 Wide angle goniometer)를 이용하여 power 40kV, 100mA로 scan speed 1°/min으로 측정범위는 5°에서 60°까지 X선을 조사하여 실의 미세 결정구조를 분석하였다.

2.2.5 실의 역학적 특성

KS K 0412의 방법에 의해 로드셀의 하중 10.0 gf, 인장속도 500mm/min, 파지거리 500mm로 하여 실의 인장강도와 절단신도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실의 표면 분석

재생 방법에 따른 재생 PET DTY사의 표면형상의 차이를 조사하기 위해 SEM-EDS분석을 실시하였고 결과를 Fig. 1에 제시하였다. DTY 가공된 합성(Virgin) PET사와 물질재생 PET사, 화학재생 PET사 모두에서 권축이 발생됨을 확인할 수 있었다. 물질재생 PET DTY사와 화학재생 PET DTY사의 권축의 양상을 비교해 보면, 화학재생 PET사의 경우, 물질재생 PET사보다 권축의 파상 곡률이 더 크고 더 벌키하게 잘 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 재생 방법에 기인한 것으로서 물질재생 PET 섬유는 화학재생 PET섬유보다 분자량 더 크고 중합

Table 1. Characteristics of PET yarn

PET Yarn	Parameter	Fineness(denier)	Number average molecular weight(M _n)	Intrinsic viscosity(I.V.)
Virgin PET DTY		77.8	17,822	0.608
Material-recycled PET DTY		74.5	18,396	0.620
Chemical-recycled PET DTY		76.3	16,275	0.573

도가 더 크기 때문에 PET사의 DTY 가공시 열에 대한 저항성도 더 커지게 된다. 또한, 물질재생 PET섬유는 폐 PET를 회수하여 세척, 파쇄, 건조, 재용융 및 펠렛화를 거쳐 만들기 때문에 이물질의 제거가 곤란하여 섬유 내 불순물을 포함하고 있다. 이러한 이유로 재생 PET사의 DTY가공의 효과가 감소하게 되어 물질재생 PET사는 화학재생 PET사보다 권축 발생이 덜 이루어진 것으로 사료된다.

물질재생 PET DTY사와 화학재생 PET DTY사의

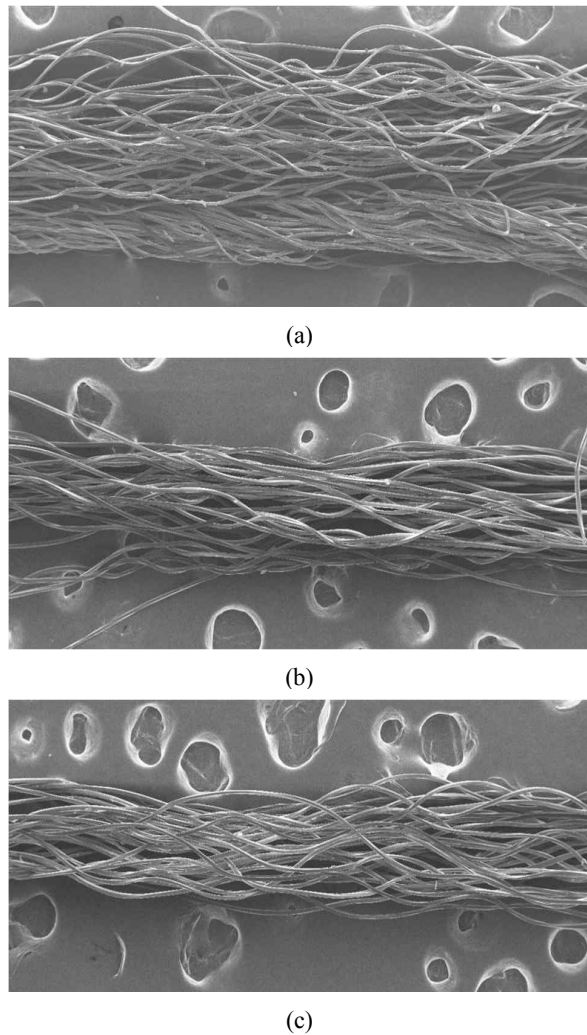


Fig. 1. SEM morphology of PET DTY according to recycling methods.

- (a) Virgin PET DTY
- (b) Material-recycled PET DTY
- (c) Chemical-recycled PET DTY

표면형상의 결과에서 권축 발생 정도의 차이를 정량적으로 살펴보기 위해서 실의 권축 회복률 시험을 해보았고, 그 결과를 Table 2에 제시하였다. 권축 회복률은 합성 PET사 < 물질재생 PET사 < 화학재생 PET사 순으로 증가하였다. 물질재생 PET사의 권축 회복률은 화학재생 PET사보다 더 작게 나타났다. 이것은 Fig. 1에서 물질재생 PET사의 권축이 화학재생 PET사의 권축보다 덜 굴곡되어 있는 표면형상 결과를 뒷받침한다.

물질재생 PET사와 화학재생 PET사의 열적 거동의 차이를 살펴보기 위해 DSC를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 제시하였다. 재생 방법에 따른 재생 PET사의 열적 성질을 보면, Tg, 결정화 온도, 용점과 용해열에서 재생 PET사간의 다소 차이를 보이는 것으로 나타났다.

Fig. 2를 보면, 합성 PET사의 Tg가 78.3°C이고, 결정화 피크는 112.65°C이며, 용점은 253.71°C로 나타났다. 물질재생 PET사의 Tg와 결정화 피크가 뚜렷하게 잘 나타나지 않았으며, 용점은 258.98°C로 나타났다. 화학재생 PET사는 합성 PET사와 달리 Tg와 결정화 피크가 관찰되지 않았으며, 용점은 253.77°C로

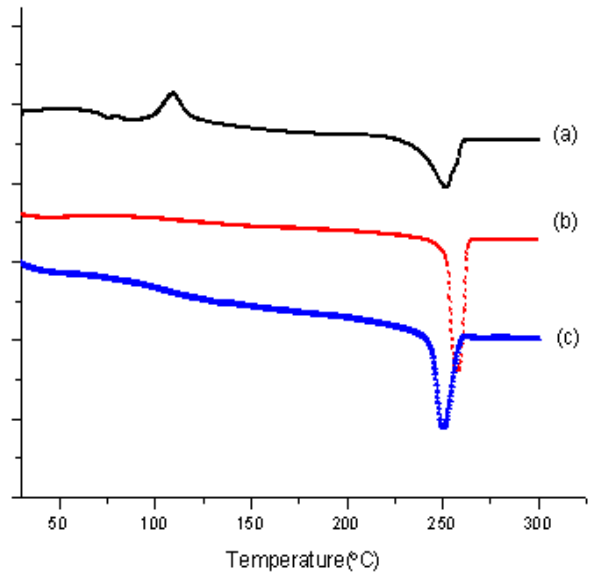


Fig. 2. DSC scans of PET yarns according to recycling methods.

- (a) Virgin DTY
- (b) Material-recycled DTY
- (c) Chemical-recycled DTY

Table 2. Crimp recovery of PET DTY according to recycling methods

PET yarn	Virgin DTY	Material-recycled DTY	Chemical-recycled DTY
Crimp recovery(%)	6.82	7.50	10.32

다소 낮게 나타났다. 용해열을 살펴보면, 합성 PET사는 44.06J/g, 화학재생 PET사는 50.53J/g, 물질재생 PET사는 56.24J/g으로 나타났다.

열분석 결과를 보면, 물질재생 PET사와 화학재생 PET사의 용점과 용해열에서 약간의 차이가 관찰되었다. Tg와 결정화 피크의 경우, 합성 PET사에서만 나타났고 물질재생 PET사나 화학재생 PET사에서는 보이지 않았다. 용점은 화학재생 PET사 < 합성 PET사 < 물질재생 PET사 순으로 높게 나타났다.

용점은 물질재생 PET사의 용점은 화학재생 PET사보다 약간 높았고, 용해열도 역시 물질재생 PET사가 화학재생 PET사보다 더 높게 나타났다. 이는 물질재생 PET섬유의 경우 고상중합법으로 제조하기 때문에 중합도가 섬유로 이용되는 PET보다 더 높고, 폐PET를 회수하여 세척, 파쇄, 건조, 재용융 및 펠렛화를 거쳐 만들기 때문에 이물질 제거가 곤란하여 불순물을 포함하고 있어서 Tg와 결정화 피크가 덜 명확하게 나타난 것으로 사료된다. 또한 화학재생 PET사의 경우 해중합과 재중합 시에 사용되는 많은 촉매의 영향으로 인하여 Tg와 결정화 피크가 명확하지 않은 것으로 사료된다.

물질재생 PET사와 화학재생 PET사의 열분해와 열분해 후 중량감소율의 차이를 살펴보기 위해 TGA 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 합성 PET사, 물질재생 PET사와 화학재생 PET사 모두 400°C 부근에서 급격한 중량 감소를 나타내었다.

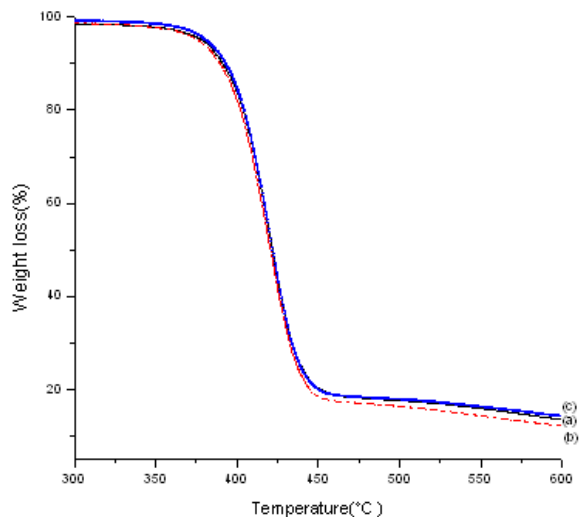


Fig. 3. TGA curves of PET yarns according to recycling methods.
 (a) Virgin DTY
 (b) Material-recycled DTY
 (c) Chemical-recycled DTY

각각의 잔존량을 보면, 합성 PET사 13.46%이었고, 화학재생 PET사는 14.25%, 물질재생 PET사 12.08% 순으로 나타났다. 본 실험에 사용된 재생 PET사와 합성 PET사 모두 400°C 부근에서 열분해가 시작되었음을 알 수 있었고, 열분해 후 잔존량은 12-14% 범위였다. 그러나, 열분해가 급격히 일어나는 400°C 이상의 고온 범위에서의 열거동을 자세히 검토해보면, 합성 PET사, 물질재생 PET사, 화학재생 PET사간의 근소한 차이를 볼 수 있다. 물질재생 PET사는 화학재생 PET사보다 중량감소율이 더 크고, 열분해 후 잔존량이 더 작았다. 화학재생 PET사는 합성 PET사와 거의 비슷하며, 물질재생 PET사보다 열에 대해 다소 안정적인 열적 거동을 보여주고 있음을 알 수 있다.

PET의 재생방법에 따른 재생 PET사의 결정성을 파악하기 위해 합성 PET사, 물질재생 PET사와 화학재생 PET사를 XRD로 분석하였고, XRD 패턴과 2θ 값을 Fig. 4에 제시하였다. XRD에 의한 분석 결과, PET사의 재생 방법에 따라 결정 패턴은 유사하고 결정화도의 차이도 거의 나타나지 않았다. 불규칙하고 평평하지 않은 형태의 PET DTY사를 대상으로 XRD를 이용하여 매우 명확한 분석결과를 얻기에는 한계가 있다고 생각된다. 2θ=14.05 부근과 2θ=16.89 부근에서 결정피크의 강도를 보면, 물질재생 PET사 < 화학재생 PET사 < 합성 PET사 순으로 미미하게 증가하는 경향을 볼 수 있었다.

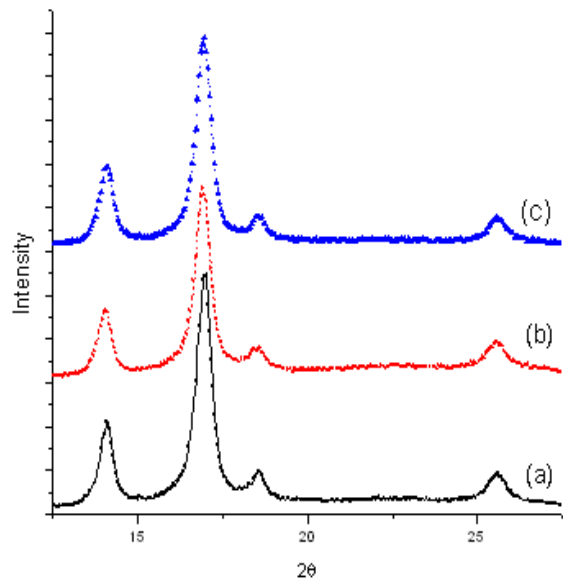


Fig. 4. XRD patterns of PET yarns according to recycling methods.
 (a) Virgin DTY
 (b) Material-recycled DTY
 (c) Chemical-recycled DTY

재생방법에 따른 재생 PET사의 역학적 성질을 비교하기 위해 세 종류의 PET사의 인장강도와 절단신도를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5를 보면, 인장강도는 화학재생 PET사 < 합성 PET사 ≤ 물질재생 PET사 순으로 증가하는 것으로 나타났다. 물질재생 PET사는 합성 PET사에 비해 순도가 떨어지지만, 중합도와 분자량이 높기 때문에 합성 PET사의 강도와 유사한 것으로 생각된다. 그런데, 화학재생 PET사는 물질재생 PET사와 합성 PET사에 비해 더 낮은 강도를 나타내었다. 이는 해중합시 촉매제가 실 표면이나 내부에 미량 잔류되어 이로 인해 화학재생 PET사의 인장강도가 합성 PET사보다 더 낮아진 것으로 생각된다.

SEM-EDS에 의한 원소분석을 실시한 결과, 합성 PET사에서는 Ti 이외 다른 금속원소는 검출되지 않았는데 반해 물질재생 PET사나 화학재생 PET사에서는 Ti와 Si 원소도 미량 포함되어 있는 것으로 나타났다. 화학재생 PET사의 강도는 합성 PET사보다 낮은 것으로 보이며, 재생 PET사 내부에 잔류된 촉매제나 불순물의 정제기술을 통해 사 강도를 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 6에서 절단신도는 물질재생 PET사 ≤ 화학재

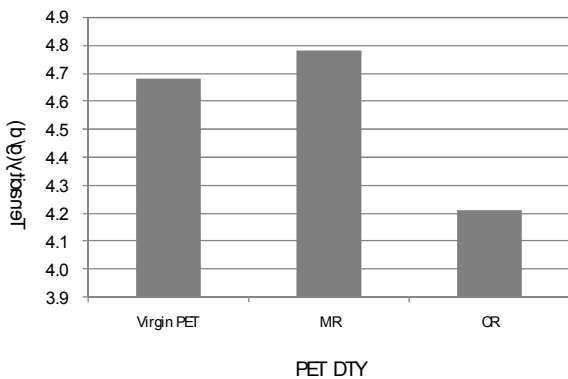


Fig. 5. Tenacity of PET DTY according to recycling methods.

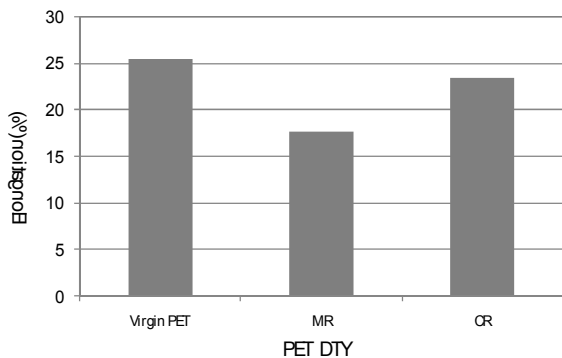


Fig. 6. Elongation of PET DTY according to recycling methods.

생 PET사 ≤ 합성 PET사로 증가하는 것으로 나타났다. 절단신도는 화학재생 PET사는 물질재생 PET사보다 약간 더 높았고 합성 PET사와 유사한 신도를 나타내었다. 이는 고상중합체로부터 재생된 물질재생사의 경우 중합도가 높고 stiff한 특성을 가지고 있기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 재생 방법에 따른 재생 폴리에스터사의 물리적 특성 변화를 분석하고자 하였다. 시료로는 물질재생 방법과 해중합을 통한 화학재생 방법을 사용하여 제조된 재생 폴리에스터 DTY사를 이용하였고, 재생 PET사의 표면형상, 열적 성질, 결정구조와 인장 성질을 측정하여 합성(Virgin) PET사의 물성과 비교, 분석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 재생 방법에 따른 재생 PET사의 표면형상을 SEM과 권축회복률 시험에 의해 분석한 결과, 화학재생 PET사가 물질재생 PET사보다 DTY 가공에 의해 권축이 더 벌키하게 잘 형성된 것을 확인하였다.
2. 재생 방법에 따른 재생 PET사를 열분석한 결과, 물질재생 PET사의 Tm은 합성 PET사보다 약간 높고, 화학재생 PET사의 Tm은 합성 PET사에 비해 약간 낮게 나타났다. 열분해 후 중량 감소율과 잔존량의 경우, 물질재생 PET사가 합성 PET사와 화학재생 PET사보다 더 작게 나타났다.
3. 재생 방법에 따른 재생 PET사의 미세 결정구조를 XRD에 의해 분석한 결과, 결정화 패턴은 유사하였으나, 결정화 강도는 물질재생 PET사 < 화학재생 PET사 < 합성 PET사 순으로 다소 증가하는 것으로 나타났다.
4. 재생 방법에 따른 재생 PET사의 역학적인 특성을 분석한 결과, 인장강도는 화학재생 PET사 < 합성 PET사 ≤ 물질재생 PET사 순으로 증가하는 것으로 나타났다. 절단신도는 물질재생 PET사 ≤ 화학재생 PET사 ≤ 합성 PET사로 증가하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업원천기술개발사업(과제번호10035180)의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. S. H. Kim, W. G. Hahm, S. Y. Park, K. S. Lee, and H. J. Koo, Development of Environmentally-

- Friendly Recycled Textiles, *Fiber Technology and Industry*, **12**, 1-10(2010).
2. Ministry of Knowledge Economy, “Development of Environmentally-Friendly Recycled Textiles”, The First Annual Report, Ministry of Knowledge Economy, 2011.
 3. T. Chiachun, A. Ishak and H. Muichin, Characterization of Polyester Composites from Recycled Polyethylene Terephthalate Reinforced with Empty Fruit Bunch Fibers, *Materials & Design*, **32**(8), 4493-4501(2011).
 4. Y. Lei, Q. Wu, and Q. Zhang, Morphology and Properties of Microfibrillar Composites Based on Recycled Polyethylene Terephthalate and High Density Polyethylene, *Composite*, **40**, 904-912(2009).
 5. M. E. Tawfik and S. B. Eskander, Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate Waste Using Ethanolamine, Sorting of End-Products, *Polymer Degradation and Stability*, **95**(12), 187-194(2010).
 6. M. E. Viana, A. Riul, G. M. Carvalho, A. F. Rubira and E. C. Muniz, Chemical Recycling of PET by Catalyzed Glycolysis; Kinetics of Heterogenous Reaction, *Chemical Engineering J.*, **173**(1), 210-219 (2011).
 7. J. P. Won, C. G. Park, S. J. Lee and J. W. Kang, Bonding Characteristics of Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) Fibers Coated with Maleic Anhydride Grafted Polypropylene in Cement-Based Composite, *J. App. Polymer Science*, **121**(4), 1908-1915(2011).
 8. P. S. Upasani, A. K. Jain and N. Save, Chemical Recycling of PET Flakes into Yarn, *J. App. Polymer Science*, **123**(1), 520-525(2012).
 9. W. G. Hahm, J. H. Yoo, S. Y. Lee, J. S. Won, and S. G. Lee, Study on Structure Evolution of Chemical Recycled PET Fiber in High-Speed Melt Spinning, Proc. 2nd Kor. Text. Conf., Vol.44, p.35, 2011.
 10. J. Scheirs, “Polymer Recycling: Science, Technology, and Applications”, John Wiley & Sons, England, p.125, 1998.
 11. H. K. Kang, Y. S. Kim and Y. A. Son, Preparation and Characterization of Stretch Fabric : Shrinkage and Elasticity Properties, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**(2), 173-180(2010).
 12. M. S. Park, The Mechanical Properties of New Worsted Wool-like Fabrics Using Latent Yarns, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**(4), 233-240(2010).