한국섬유공학회지, Vol. 63, No. 1, 30-38
https://doi.org/10.12772/TSE.2026.63.030

ISSN 1225-1089 (Print)
ISSN 2288-6419 (Online)

재활용 TPA 기반 양이온 염료가염형 폴리에스터의 합성 및 물성·염색 특성 분석

배예원[1] · 손정아[1] · 최상선[2] · 이동은[3] · 한강토[4] · 배근열[4†] · 정재훈[1†]

[1]한국섬유개발연구원, [2]안양대학교 환경에너지공학과, [3]코오롱인더스트리 미래기술원,
[4]국립금오공과대학교 화학소재공학부 소재디자인공학전공

Synthesis and Characterization of Recycled TPA-Derived Cation Dyeable Polyester

Ye Won Bae[1], Jung A Son[1], Sang Sun Choi[2], Dong Eun Lee[3], Kangto Han[4], Geun Yeol Bae[4†], and Jae Hun Jung[1†]

[1]Korea Textile Development Institute, Daegu 41842, Korea
[2]Department of Environmental Engineering, Anyang University, Anyang 708113, Korea
[3]Future Technology Institute, Kolon industries, Seoul 07793, Korea
[4]Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

[†]Corresponding Author: Geun Yeol Bae
E-mail: gybae@kumoh.ac.kr
[†]Corresponding Author: Jae Hun Jung
E-mail: jhjung@textile.or.kr

Received January 16, 2026
Revised January 30, 2026
Accepted January 30, 2026

Abstract: In this study, cationic dyeable polyester (CDP) was synthesized using recycled terephthalic acid (r-TPA) recovered from waste PET, and its properties were comparatively analyzed with those of CDP synthesized from virgin terephthalic acid (v-TPA) in terms of chemical structure, molecular weight, thermal behavior, and dyeing performance. The results confirmed that r-TPA possesses an identical chemical structure and high purity to v-TPA, as verified by ^{1}H-NMR and FT-IR analyses. In addition, both v-CDP and r-CDP synthesized with varying contents of sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (DMS) exhibited comparable molecular weight levels and molecular weight distribution characteristics, including Mn, Mw, and PDI, indicating negligible differences in polymerization behavior depending on the raw material source. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis revealed that increasing DMS content commonly led to decreases in the glass transition temperature, melting temperature, and degree of crystallinity for both v-CDP and r-CDP. Furthermore, dyeing performance evaluations demonstrated that both CDPs showed enhanced dyeability and washing fastness with increasing DMS content. Overall, v-CDP and r-CDP exhibited equivalent chemical, molecular, thermal, and dyeing properties under identical synthesis conditions, demonstrating that r-TPA has commercial competitiveness comparable to that of virgin raw materials for CDP synthesis.

Keywords: *recycled terephthalic acid, cationic dyeable polyester, chemical recycling*

1. 서 론

폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)는 투명성, 우수한 기계적 강도, 그리고 저렴한 제조 비용으로 인해 식품 포장재, 음료 용기, 직물, X-선 필름, 오디오 및 비디오 테이프 등 다양한 용도에서 널리 활용되고 있다[1]. 그러나 PET는 비분해성 특성을 지니고 있어 사용량 증가와 함께 심각한 환경적 문제를 야기하고 있으며[2], 제조 과정에서 사용되는 프탈레이트, 비스페놀 A, 과불화 화합물과 같은 독성 화학물질은 안구 자극, 호흡 곤란 및 호흡기 질환 등 인체에 유해한 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[3]. 특히, 2050년경에는 약 12,000 Mt에 달하는 막대한 양의 폐기물이 환경

에 축적될 것으로 예상되며, 이러한 폐플라스틱의 주요 성분인 PET의 효율적인 재활용 방안에 대한 연구와 실제 적용이 시급한 상황이다[4]. PET를 비롯한 축합 고분자의 재활용 방법으로는 1차 재활용(closed-loop recycling), 2차 또는 기계적 재활용, 3차 또는 화학적 재활용, 그리고 4차 재활용 또는 에너지 회수의 네 가지가 제시되고 있다. 1차 재활용은 공정 중 발생한 스크랩을 동일 용도의 제품으로 재사용하는 방식이며, 2차 재활용은 기계적 공정을 통해 섬유나 시트 등으로 재가공하는 방법이다. 3차 재활용은 화학적 해중합을 통해 단량체를 회수하는 방식이며, 4차 재활용은 연소를 통한 에너지 회수 방식으로, 물질 재활용 관점에서는 최후의 수단으로 분류된다[5,6]. 이 가운데 화학적 재활용 공정은 사용 후 배출된 PET, 폴리우레탄, 폴리아미드 및 기타 폴리에스터류와 같은 축합 고분자를 분해하여 유용한 화학 원료로 전환할 수 있다는 점에서 주목받고 있다[7]. 실제로 화학적 재활용을 통해 PET의 약 85 wt%를 재활용 테레프탈산으로 회수할 수 있으며[6], 이는 PET을 비롯한 polybutylene terephthalate (PBT), polytrimethylene terephthalate (PTT), polyhexamethylene terephthalate (PHT) 등의 다양한 폴리에스터 합성에 필수적인 기초 원료로서 섬유, 필름, 포장재 등 광범위한 산업 분야에서 다시 활용될 수 있다. 기존의 TPA 생산이 석유 기반 p-자일렌의 산화 반응에 의존하여 화석자원 고갈과 탄소 배출 증가와 같은 환경적 문제를 야기하는 점을 고려할 때, 폐기되는 PET로부터 TPA를 회수·재활용하는 것은 자원 순환형 생산 체계 구축, 폐기물 저감을 통한 환경 오염 완화, 원료비 절감과 같은 경제적 이점, 그리고 고부가가치 화학 제품 원료 확보 측면에서 중요한 전략으로 인식되고 있다[8].

한편, PET는 높은 탄성률, 인장강도 및 열적 안정성과 같은 우수한 물성을 지니고 있으나, 섬유 및 직물 분야에 적용할 경우 낮은 수분 흡수성, 정전기 발생, 환경 유해성 등의 한계를 보인다. 또한 PET는 분산염료를 통해 우수한 염착성과 견뢰도를 확보할 수 있으나, 기능성 부여 및 공정 유연성 측면에서는 한계가 있다. 이러한 단점은 고분자 사슬의 높은 규칙성, 높은 결정화도, 그리고 낮은 친수성에 기인한다. 이러한 문제를 개선하기 위해 1960년대에 친수성과 염색성을 향상시킬 수 있는 술폰산기(Sulfonated group)를 포함한 단량체를 공중합한 양이온 염료 가염형 폴리에스터(cationic dyeable polyester, CDP)가 개발되었으며[9], 이는 기존 PET에 비해 밝고 선명한 색 구현이 가능할 뿐만 아니라 우수한 세탁 견뢰도를 가지는 장점을 갖는다[10,11].

전 세계적으로 PET 재활용에 대한 관심이 고조됨에 따라 다양한 해중합 공정이 개발되었으며, 이를 통해 회수된 재활용 테레프탈산을 활용한 PET의 재합성과 그 특성 분석에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다[12]. 그러나 섬유 및 직물 산업에서 중요한 활용 가치를 지니는 CDP에 대해서는 재활용 테레프탈산을 이용한 합성과 그 특성 분석에 관한 연구가 여전히 매우 제한적인 실정이다. 이에 본 연구에서는 재활용 테레프탈산 기반의 CDP를 합성하고, 그 화학적 및 열적 특성을 면밀히 규명하였다. 특히 순수 테레프탈산과 재활용 테레프탈산을 이용한 합성 결과를 비교·분석함과 동시에, CDP 합성 시 첨가되는 sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (DMS) 함량 변화가 CDP의 화학적 및 열적 특성에 미치는 영향을 다양한 분석법을 통해 체계적으로 고찰하였다. 이러한 연구는 재활용 원료 기반 고기능성 폴리에스터의 개발 가능성을 제시함과 동시에, 지속가능한 섬유 산업 구현 및 자원 순환형 고분자 공정 확립에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실 험

2.1. 원료 및 시약

본 연구에서 사용된 순수 테레프탈산(v-TPA, 순도 99%)는 삼전화학에서 구입하였으며, 재활용 테레프탈산(r-TPA)는 코오롱인더스트리에서 가수분해 공정을 통해 제조된 시료를 제공받아 사용하였다. 에틸렌글리콜 (EG, 순도 99.5%)은 대정화금에서, sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (DMS, 순도 98%)는 Tokyo Chemical Industry (TCI)에서 각각 구입하였다. 중축합 반응(polycondensation) 촉매로는 Antimony(III) ethylene glycolate ($Sb_2(EG)_3$, 순도 99%, Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 열안정제로는 인산 (H_3PO_4, 85%, 삼전화학)을 사용하였다. 또한 반응 과정에서 발생할 수 있는 분자간 이온성 결합에 따른 응집을 억제하기 위해 폴리에틸렌글리콜(PEG-1000, Sigma-Aldrich)을 첨가하였다. 모든 시약은 별도의 정제 과정없이 그대로 사용하였다.

2.2. CDP 합성

CDP는 에스터화 및 중축합 과정을 통해 합성되었다. 자체 제작된 6 *l* 규모의 bench-scale 중합 장치(*Figure* 1)에 TPA와 EG를 1:1.2의 몰비로 투입하였으며, TPA는 v-TPA와 r-TPA를 각각 사용하였다. 이때 DMS는 0, 1.5, 2.0, 2.2 mol%의 농도로 첨가하였고, 반응기는 약 1.5 bar의 질소 분위기 하에서 합성하였다. 반응 온도는 250 °C로 설정하고, 100 rpm의 속도로 교반하면서 약 8시간 동안 에스터화 반응을 수행하였다. 반응 중 생성되는 부산물인 물은 환류 냉각기를 통해 지속적으로 제거하였으며, 아래 식 (1)에 따라 이론적으로 예상되는 물의 양이 모두 제거된 시점을 기준으로 에스터화 반응을 종료하였다.

$$M(H_2O)(g) = n(TPA)(mol) \times 2 \times 18.02(g/mol) \qquad (1)$$

에스터화 반응 종료 후 반응기의 압력을 단계적으로 감

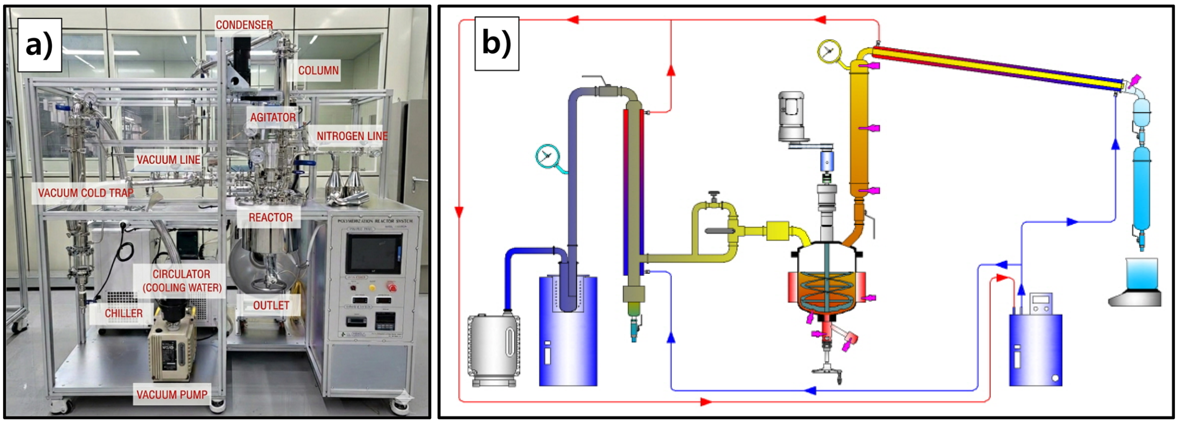

Figure 1. (a) Photograph and (b) schematic diagram of the custom-built 6 L bench-scale polymerization system.

압한 뒤, 반응 온도를 280 °C까지 승온시켰다. 이어서 촉매($Sb_2(EG)_3$) 300 ppm, 열안정제(H_3PO_4) 220 ppm, 그리고 PEG-1000 1 wt%를 첨가하였다. 이후 교반 속도를 58 rpm으로 조정하고 약 60분에 걸쳐 점진적으로 진공을 형성하여 반응계 내에 잔류하는 물 및 EG 등의 미반응물을 제거하였다. 최종 압력이 1.0 Torr에 도달한 이후 약 1시간 30분간 중축합 반응을 진행하여 CDP를 합성하였다.

2.3. 특성 분석

합성된 시료의 화학적 구조와 물성을 확인하기 위하여 다양한 분석을 수행하였다. TPA 단량체(v-TPA, r-TPA)와 중합된 CDP 고분자의 화학 구조는 ^{1}H-NMR(Bruker, AvanceNeo 500 MHz)을 이용하여 확인하였으며, 이때 TPA 분석에는 dimethyl sulfoxide-d$_6$ (DMSO-d$_6$), CDP 분석에는 trifluoroacetic acid-d (TFA)를 용매로 사용하고 측정은 상온에서 진행하였다. 또한 FT-IR (Agilent Technologies, Cary 660 FTIR) 분석은 ATR (attenuated total reflectance) 모드로 4000–400 cm^{-1} 범위, 해상도 4 cm^{-1} 조건으로 측정하였다.

GPC (Gel Permeation Chromatography, TOSOH, EcoSEC)를 이용하여 합성된 CDP 고분자의 분자량을 측정하였으며, 0.01 M Sodium Trifluoroacetate (Na·TFA) 첨가된 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) 용매 내 CDP 고분자(1.2 mg/m*l*)가 안정적으로 용해된 용액을 시료 물질로 사용하였으며, 이동상으로는 HFIP를 사용하였고, 유속은 0.3 m*l*/min로 유지하였다. 사용된 컬럼은 TSKgel G4000HHR 및 TSKgel GMHHR-M이며, 칼럼 온도는 40 °C였다. 표준물질로는 polymethylmethacrylate (PMMA)를 사용하였다.

CDP 고분자의 열적 특성은 DSC (TA Instruments, DSC-250)를 이용하여 분석하였고, 질소 분위기 하에서 승온 속도 10 °C/min, 냉각 속도 10 °C/min 조건으로 30–300 °C 범위에서 측정하였다. 1차 승온 곡선에서의 유리전이온도(Tg)와 결정화 온도(Tcc), 융점(Tm)을 측정하였으며, 결정화도(X_c)는 아래 식 (2)와 같이 계산하였다[13].

$$X_c = ((\Delta H_m - \Delta H_{cc})/\Delta H_0) \times 100\% \quad (2)$$

이때, ΔH_m, ΔH_{cc} 및 ΔH_0는 각각 측정 시료의 승온 과정에서의 결정화(cold crystallization) 엔탈피, 용융 엔탈피 및 결정화도 100% PET의 이론적 용융 엔탈피(140 J/g)를 뜻한다.

염색성 평가를 위해 포트염색기에서 증류수 100 g에 CD 염료를 욕비 기준 1% owb(on weight of bath)로 조제한 후, PET 및 CDP 칩(7.5 g)을 투입하여 염색을 진행하였다. 염색 공정은 30 °C에서 시작하여 120 °C까지 60분 동안 승온한 뒤, 120 °C에서 30분간 유지하였으며, 이후 20분에 걸쳐 120 °C에서 80 °C까지 냉각하였다. 염색 종료 후 칩을 꺼내어 증류수로 세정한 뒤 실온에서 건조하였다. CDP는 이온성 염착 메커니즘을 통해 상대적으로 낮은 온도에서도 염착이 가능하나, 본 연구에서는 칩 상태 시료에서 염료 확산을 충분히 확보하고 v-CDP와 r-CDP 간의 염착 거동을 동일 조건에서 비교하기 위해 120 °C의 염색 온도를 적용하였다.

건조된 시료의 색차는 분광측색계(Spectrophotometer, Konica Minolta CM-5, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 측색 조건은 D65 광원과 10° 표준 관측자를 적용하였다. 측정 지표로는 L, a*, b* 색좌표, 그리고 아래 식 (3)의 Kubelka-Munk 방정식을 이용한 K/S 값을 사용하였다[14].

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

이때, R, K, S는 각각 시료의 반사율, 흡수 계수, 산란 계수를 의미한다. K/S 값이 크면 색의 농도가 높아 더 진하게 염색됨을 의미하며, K/S 값이 작으면 염색 농도가 약함을 의미한다. 또한 염색 내구성 평가는 KS K ISO 105-C06 시험규격을 준용하되, 직물 상태가 아닌 칩 형태의 시료를 대

상으로 한 변형된 조건에서 수행하였다. 구체적으로, 0.4 wt%의 ECE 표준세제가 포함된 수용액 50 *ml*에 염색된 PET 또는 CDP 칩(7.5 g)을 투입한 후 40 ℃에서 30분간 교반하고, 이후 60 ℃에서 1시간 건조한 뒤 K/S 값을 다시 측정하였다. 본 평가는 실제 세탁 조건을 완전히 모사하기보다는, 동일 조건 하에서 소재 간 염색 내구성을 상대적으로 비교하기 위한 목적으로 수행되었다. 염색성 및 염색 내구성과 관련된 모든 수치는 동일 조건의 시료를 3회 반복 측정하여 산출한 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본격적인 CDP 합성에 앞서, v-TPA와 r-TPA의 화학구조를 분석하였다. *Figure* 2a는 1H-NMR을 통해 v-TPA와 r-TPA를 비교분석한 결과이다. δ=13.29과 δ=8.03에서 나타난 두 피크는 각각 수산화기(-OH)의 수소(H_H), 벤젠고리의 수소(H_B)에 해당하는 피크이며, δ=2.5에서 관찰되는 피크는 용매인 DMSO-d_6에 해당하는 것이다[15]. 두 종류의 TPA 모두 동일 δ에서 모두 뚜렷한 피크를 나타내었으며, H_H와 H_B의 면적비 또한 두 TPA 모두 1:2로 동일하였다. 이는 TPA의 화학구조식 통해 예측가능한 이론적 면적비와 일치하는 값이다. 특히 r-TPA에서는 v-TPA에서 나타난 특성 피크들 외에 다른 피크는 관찰되지 않았다.

Figure 2b에서 보이는 바와 같이 FT-IR 측정 결과 또한 두 TPA는 매우 유사한 스펙트럼을 보였다. 1,578, 1,511, 1,422 cm^{-1}에서 관찰된 피크는 TPA의 벤젠 고리 진동에 기인한다[16]. 또한 약 1,282 cm^{-1} 및 2,548–3,062 cm^{-1} 부근의 피크는 카르복실기 (-COOH) 신축 진동에 해당하며[17], 1,678 cm^{-1}에서의 피크는 카보닐기(-C=O)의 신축 진동을 나타낸다. 또한 728 cm^{-1}에서의 피크는 방향족 고리의 평면 외 굽힘 진동(out-of-plane bending vibration)에 기인한다[18,19].

^{1}H-NMR 및 FT-IR 분석 결과, r-TPA는 v-TPA와 동일한 화학 구조를 지니고 있으며 높은 순도를 나타내는 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 기반으로, 추가적인 정제 과정 없이 r-TPA를 CDP 합성에 직접 사용하였다.

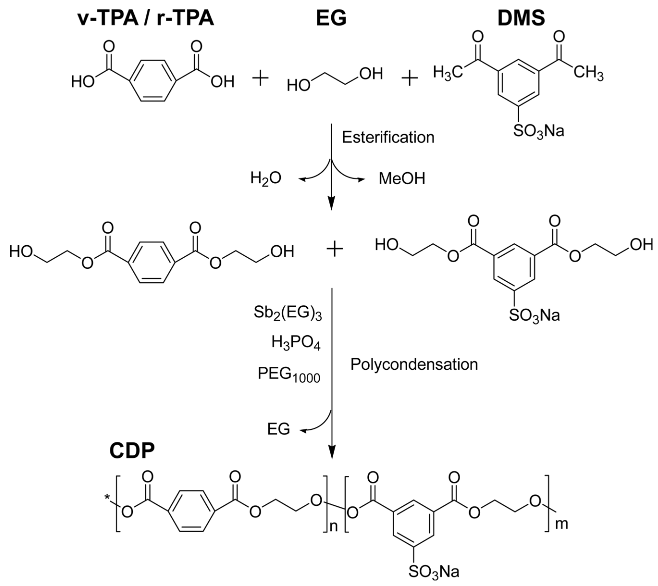

Figure 3. Schematic illustration of the CDP synthesis process.

CDP 합성은 *Figure* 3와 같이 진행되었다. v-TPA 또는 r-TPA와 EG를 투입하고 DMS를 첨가하여 250 ℃, 질소 분위기에서 에스터화 반응을 수행하였다. 부산물인 물(H_2O) 제거가 완료된 시점에서 에스터화를 종료한 후, 촉매, 열안정제, PEG-1000을 첨가하고 감압 조건에서 중축합을 진행하여 CDP를 합성하였다.

CDP의 성공적 합성여부를 판단하기 위해, v-TPA 또는 r-TPA 기반 CDP의 화학구조 및 분자량을 분석하였다. 먼저, *Figure* 4는 합성 단계에서 DMS가 첨가된 CDP의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 스펙트럼에서 관찰되는 chemical shift의 차이는 TPA, EG 및 DMS에 존재하는 수소(H) 프로톤에서 기인함을 명확히 확인할 수 있다. 먼저, H_1과 H_2 프로톤은 DMS에 해당하는 방향족 프로톤으로 약 9 ppm 부

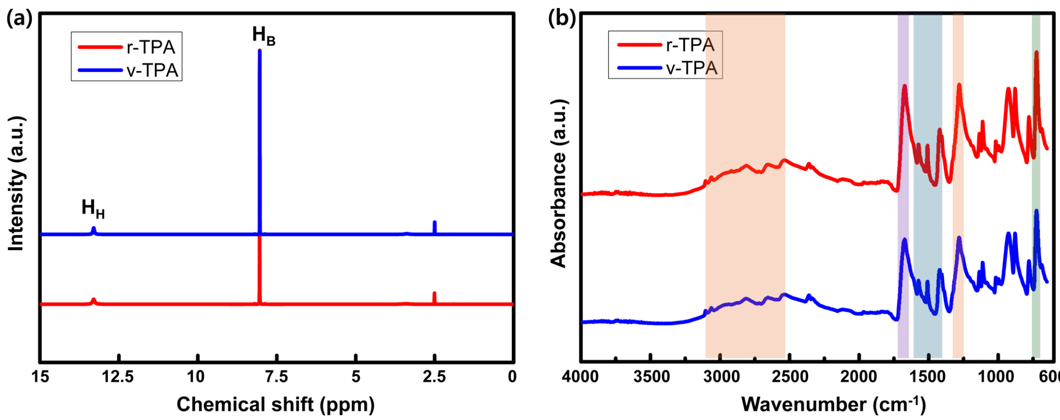

Figure 2. (a) ^{1}H-NMR and (b) FT-IR spectra of v-TPA and r-TPA.

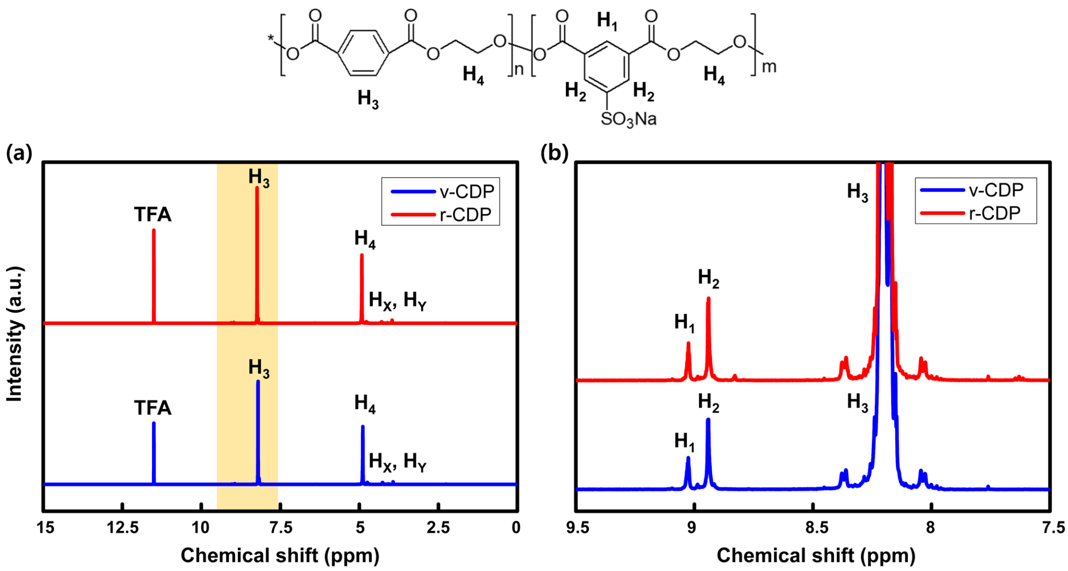

Figure 4. (a) ^{1}H-NMR spectra of v-CDP and r-CDP synthesized with 2.2 mol% DMS, and (b) enlarged spectra in the chemical shift range of 7.5–9.5 ppm.

Table 1. Calculated DMS in the synthesized CDPs based on ^{1}H-NMR analysis

Sample	Feed ratio (mol%) 1)	Integrated area (from ^{1}H-NMR)		Conc. of DMS (Calculated values)		
		TPA (H_3)	DMS (H_1+H_2)	① H_3/4	② (H_1+H_2)/3	mol% 2)
v-CDP 1.5 mol%	1.5	24.59	0.28	6.148	0.0933	1.50
r-CDP 1.5 mol%	1.5	26.08	0.30	6.520	0.1000	1.51
v-CDP 2.0 mol%	2.0	23.90	0.38	5.975	0.1267	2.08
r-CDP 2.0 mol%	2.0	24.35	0.38	6.088	0.1267	2.04
v-CDP 2.2 mol%	2.2	24.77	0.42	6.193	0.1400	2.21
r-CDP 2.2 mol%	2.2	24.21	0.40	6.053	0.1333	2.16

1)(Moles of DMS fed during synthesis / (moles of TPA + moles of DMS fed)) × 100, 2)DMS molar ratio calculated from NMR peak integrals (② / (① + ②)).

근에서 신호가 나타난다. 한편, TPA에서 기원하는 다른 방향족 프로톤인 H_3는 약 8.15 ppm 부근에서 chemical shift를 보인다. 또한 EG 단위에서 유래한 지방족 H_4 프로톤은 약 4.9 ppm 근방에서 신호를 나타내며, 일부 H_4 프로톤은 TPA와 DMS가 EG와 결합하는 배열에 따라 chemical shift가 달라지고 피크 분열이 발생하는 것으로 확인되었다[20].

이러한 피크들 중에, TPA 유래 프로톤(H_1)와 DMS 유래 프로톤(H_2, H_3) 특성 피크의 적분값 비교를 통해, *Table* 1과 같이 합성된 CDP 내 DMS 함량(mol%)을 계산하였으며, 그 결과 합성 과정에서 투입량과 생성물의 내 DMS의 mol%가 일치하는 것을 확인하였다. 또한 DMS 첨가량이 증가할수록 ^{1}H-NMR으로부터 계산된 적분값 역시 이에 비례하여 증가하는 경향을 보였으며, 이러한 거동은 v-CDP와 r-CDP 모두에서 동일하게 확인되었다.

합성된 CDP 고분자의 분자량 특성은 GPC 분석을 통해 평가하였다. *Table* 2에 나타낸 바와 같이, v-TPA 및 r-TPA

Table 2. Molecular weight characteristics of the synthesized CDPs

Sample	Mn	Mw	PDI
v-CDP 1.5 mol%	7,059	18,714	2.65
r-CDP 1.5 mol%	7,889	18,417	2.34
v-CDP 2.0 mol%	7,394	18,117	2.45
r-CDP 2.0 mol%	7,742	18,737	2.42
v-CDP 2.2 mol%	7,811	19,423	2.49
r-CDP 2.2 mol%	7,544	18,128	2.40

를 기반으로 합성된 모든 CDP 시료는 약 18,000–19,000 범위의 중량평균분자량(Mw)을 나타내어, 안정적인 중합 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 분자량 분포를 나타내는 다분산지수(polydispersity index, PDI)는 2.34–2.65 범위로 비교적 균일하게 제어되었다. 본 연구에서의 GPC 분석은 PMMA를 표준물질로 사용한 상대 분자량 평가로서 절대 분자량 값에는 일부 제한이 있을 수 있으나, 동일

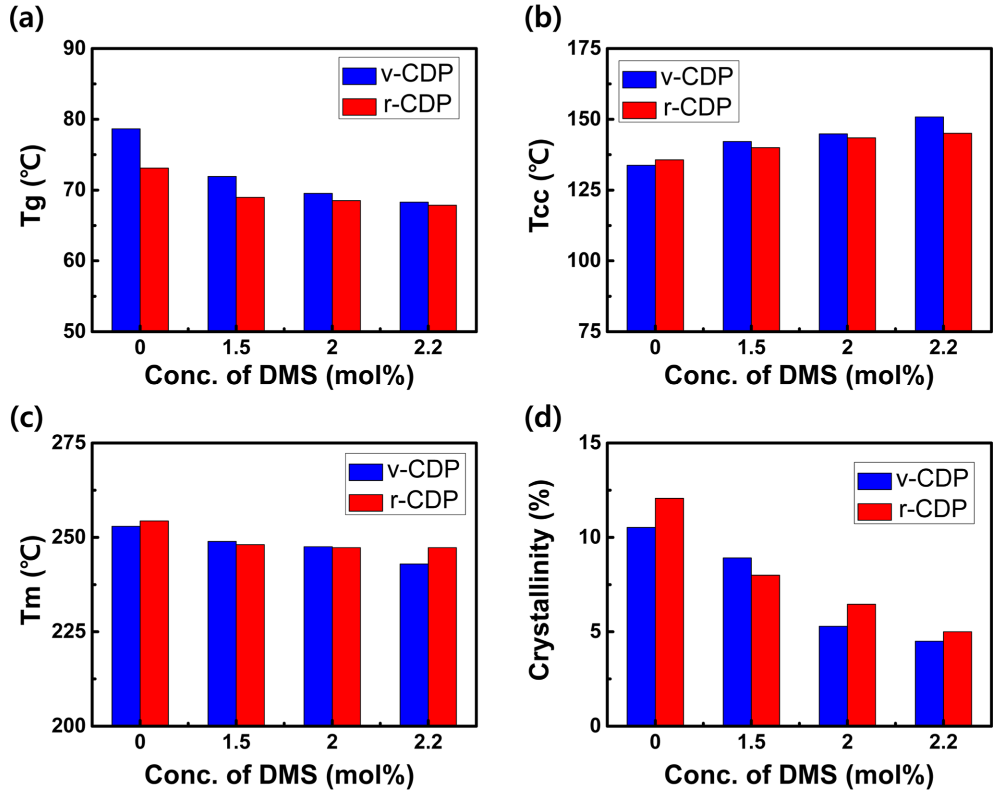

Figure 5. Thermal properties of v-CDP and r-CDP as a function of DMS content: (a) glass transition temperature (T_g), (b) cold crystallization temperature (T_{cc}), (c) melting temperature (T_m), and (d) degree of crystallinity.

한 측정 조건하에서 v-CDP와 r-CDP 간의 상대적인 분자량 및 분자량 분포를 비교하는 데에는 충분히 유효하다. 이러한 결과는 r-TPA의 적용이 중축합 과정에서 분자량 성장 및 분자량 분포 제어에 부정적인 영향을 미치지 않으며, v-TPA와 동등한 수준의 공정 안정성을 유지함을 의미한다.

합성된 v-CDP와 r-CDP의 열적 특성은 DSC 분석을 통해 평가하였으며, DMS 함량 변화에 따른 유리전이온도(Tg), 결정화 온도(Tcc) 및 융점(Tm)의 변화를 종합적으로 분석하였다. *Figure* 5a와 같이, DMS 함량이 증가함에 따라 Tg는 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 술폰산기 도입에 따른 극성 증가 효과[21] 보다 공중합에 의해 유도되는 고분자 사슬 내 DMS의 isophthalate 구조에 기인한 불규칙성 증가와 사슬 패킹 저하 효과 및 이에 따른 자유부피 증가 및 세그먼트 운동성 증가가 지배적으로 작용했기 때문인 것으로 판단된다. 또한 중축합 반응 과정에서 생성되는 diethylene glycol(DEG) 부산물이 주사슬에 도입되어 에스터 결합 사이에 유연한 에테르 결합을 형성함으로써 사슬 간격과 사슬 유연성을 증가시켰을 가능성도 함께 고려될 수 있다[22].

이러한 구조적 불규칙성 증가는 결정화 거동에도 영향을 미쳐, *Figure* 5b와 c에서와 같이 Tcc는 증가하고 Tm은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 냉결정화 과정에서 결정 형성이 지연되고, 형성된 결정의 완전도 및 라멜라 안정성이 저하되었기 때문으로 해석될 수 있다[23,24]. 결정화도 역시 DMS 함량 증가에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 이는 공중합에 의해 결정 영역의 형성과 성장 모두가 억제되었기 때문으로 사료된다[11].

동일한 DMS 함량 조건에서 v-CDP와 r-CDP 간의 Tg, Tcc, Tm 및 결정화도는 유의미한 차이를 보이지 않았으며, 이는 r-TPA가 화학적으로 충분히 정제된 상태로 중합 반응에 참여하여 주사슬 구조 및 공중합 조성이 v-TPA 기반 CDP와 본질적으로 동일하게 형성되었음을 의미한다. 즉, 본 연구에서 관찰된 CDP의 열적 거동은 TPA의 기원보다는 DMS 함량과 공중합에 따른 사슬 구조 변화 및 DEG 생성 효과에 의해 지배되며, r-TPA의 사용이 CDP의 열적 특성에 어떠한 불리한 영향도 미치지 않음을 의미한다.

Figure 6은 중합 시 첨가된 DMS의 함량에 따른 v-CDP와 r-CDP의 염색 특성을 평가한 결과이다. 염색 특성은 양이온 염료를 이용한 고온 포트 염색 공정을 통해 평가하였으며, 그 결과를 L^*, a^*, b^* 및 Kubelka–Munk 방정식으로 계산된 K/S 값을 통해 비교 분석하였다. 동일한 조건에서 염색 후, CDP 시료는 PET 대비 전반적으로 더 낮은 L^* 값과 더 높은 K/S 값을 나타내어 양이온 염료에 대한 우수한 염착 특성을 보였다. 이는 CDP에 도입된 술폰산기를 포함하

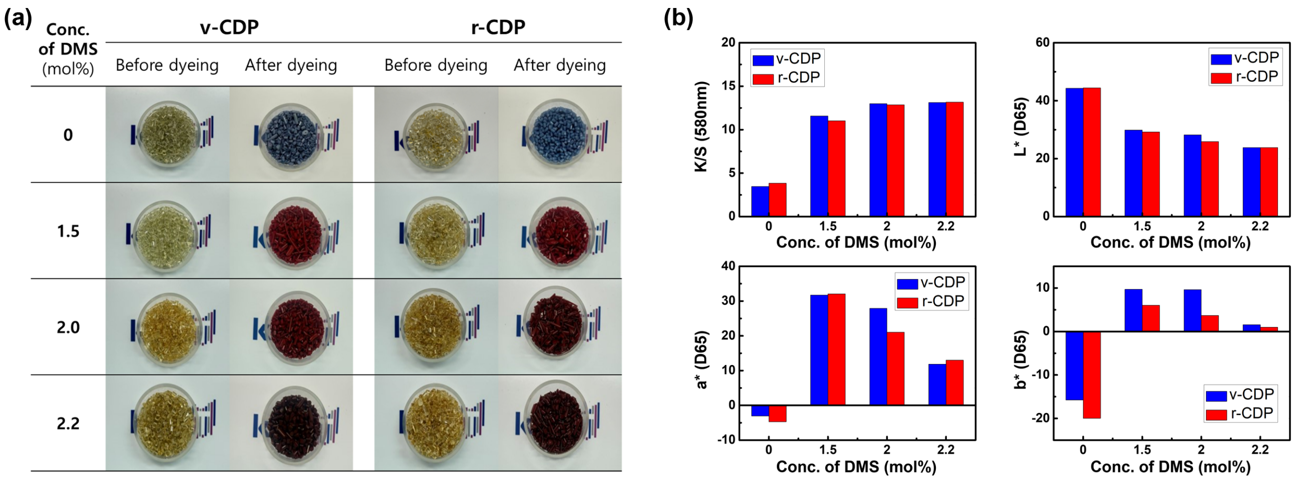

Figure 6. (a) Photographic images and (b) colorimetric parameters (K/S, L*, a*, and b*) of v-CDP and r-CDP with various DMS contents before and after dyeing.

Table 3. Changes in K/S values after washing

K/S value (580 nm)	Conc. of DMS (mol%)							
	v-CDP				r-CDP			
	0	1.5	2.0	2.2	0	1.5	2.0	2.2
Before washing	3.46	11.57	13.00	13.11	3.84	11.01	12.86	13.16
After washing	3.20	11.42	12.96	13.04	3.52	10.82	12.84	13.09
Loss rate (%)	7.5	1.3	0.3	0.6	8.4	1.7	0.1	0.5

는 DMS 단위가 염료와의 정전기적 상호작용을 통해 염료 흡착에 유리한 환경을 제공할 뿐만 아니라, Tg 및 결정화도의 저하를 유도함으로써 염료 분자의 고분자 매트릭스 내 확산과 침투를 효과적으로 촉진시켰기 때문이다[11].

DMS 함량이 증가함에 따라 v-CDP와 r-CDP 모두에서 K/S 값이 점진적으로 증가하고 L^* 값은 감소하는 경향이 나타내어, 염착량 및 색 농도가 지속적으로 증가함을 보였으며, 이는 CDP의 이온성 염착 메커니즘에 기인한다. DMS 함량 증가에 따라 a^* 및 b^* 값은 모두 감소하는 경향을 나타내었으나, 이는 염착량 증가 및 명도 감소에 따른 광학적 좌표 이동에 기인한 것으로, 색조 자체의 변화보다는 동일한 색상의 심화된 염색 거동을 반영하는 결과로 해석된다.

이에 더하여 세탁 후 K/S 손실률을 통해 세탁 견뢰도를 평가한 결과(*Table* 3), DMS가 1.4 mol% 이상 첨가된 CDP 시료는 PET(DMS 0 mol%) 대비 낮은 손실률을 나타내어 세탁 과정에서도 염료의 고정 안정성이 우수함을 확인할 수 있었다. 특히 DMS 함량이 증가함에 따라 K/S 손실률은 감소하는 경향을 보였으며, 동일한 DMS 함량 조건에서 v-CDP와 r-CDP 간의 손실률 차이는 유사하였다. r-TPA 기반 CDP 역시 염료–고분자 간 이온성 상호작용을 효과적으로 형성하여, 세탁 후에도 안정적인 염색 상태를 유지할 수 있음을 의미한다.

종합하면, CDP는 DMS 함량 증가에 따라 염착량 증가, 색 농도 심화, 그리고 우수한 세탁 견뢰도를 동시에 확보하였으며, 이러한 염색 특성은 v-CDP와 r-CDP에서 본질적으로 동일하게 나타났다. 이는 재활용 TPA를 적용한 r-CDP가 기존 CDP와 동등한 염색 성능과 공정 안정성을 갖추고 있어, 섬유 및 직물 분야에서의 실제 상용화 적용이 충분히 가능함을 명확히 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐 PET로부터 회수한 재활용 테레프탈산(r-TPA)을 활용하여 양이온 염료 가염형 폴리에스터(CDP)를 합성하고, 순수 테레프탈산(v-TPA) 기반 CDP와의 화학적 구조, 열적 물성 및 염색 특성을 비교·분석하였다. ^{1}H-NMR 및 FT-IR 분석 결과, r-TPA는 검출 한계 내에서 v-TPA와 동일한 주요 화학 골격과 기능기를 갖는 것으로 확인되어, CDP 합성 원료로서의 r-TPA 적용 적합성을 실험적으로 보였다. 합성된 v-CDP와 r-CDP는 유사한 분자량 및 분자량 분포를 나타내어, 재활용 원료의 사용이 중합 거동에 유의미한 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 또한 DMS 함량 증가에 따라 유리전이온도, 융점 및 결정화도가 감소하는 경향이 관찰되었으며, 이러한 열적 거동 변화는 v-CDP와 r-CDP에서 본질적으로 동일하게 나타났다. 염색 특성 평가 결과, CDP는 PET 대비 우수한 염착 특성과 염

색 견뢰도를 나타내었고, 동일한 DMS 함량 조건에서 v-CDP와 r-CDP 간의 색채학적 지표 및 K/S 손실률 차이는 관찰되지 않았다.

본 연구는 재활용 테레프탈산을 이용한 CDP의 합성 가능성과 순수 원료 기반 CDP와의 기초 물성 및 염색 특성에 대한 비교를 중심으로 수행되었으며, 방사 공정 적합성이나 가공 조건에서의 열적 안정성에 대한 평가는 향후 연구를 통해 보다 심층적으로 검토될 필요가 있다. 그럼에도 불구하고, 본 연구 결과는 재활용 원료 기반 CDP가 기존 CDP와 동등한 구조적·물성적·염색 성능을 확보할 수 있음을 명확히 보여주며, 이는 지속 가능한 섬유 산업의 성장을 견인하고 자원 순환형 고분자 제조 체계를 확립하는 데 중요한 기초 자료가 될 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 2022년도 산업통상자원부의 재원으로 화학재생그린섬유개발사업의 지원을 받아 수행되었습니다(00155462).

References

1. R. Kaur, A. Marwaha, V. A. Chhabra, K. Kaushal, K. H. Kim, and S. K. Tripathi, "Facile Synthesis of a Cu-based Metal-organic Framework from Plastic Waste and Its Application as a Sensor for Acetone", *J. Clean. Prod.* 2020, **263**, 121492.
2. A. M. Al-Enizi, J. Ahmed, M. Ubaidullah, S. F. Shaikh, T. Ahamad, M. Naushad, and G. Zheng, "Utilization of Waste Polyethylene Terephthalate Bottles to Develop Metal-organic Frameworks for Energy Applications: A Clean and Feasible Approach", *J. Clean. Prod.*, 2020, **248**, 119251.
3. R. Proshad, T. Kormoker, Md. S. Islam, M. A. Haque, Md. M. Rahman, and Md. M. R. Mithu, "Toxic Effects of Plastic on Human Health and Environment : A Consequences of Health Risk Assessment in Bangladesh", *Int. J. Health*, 2018, **6**, 1–5.
4. G. Faraca, V. Martinez-Sanchez, and T. F. Astrup, "Environmental Life Cycle Cost Assessment: Recycling of Hard Plastic Waste Collected at Danish Recycling Centres", *Resour. Conserv. Recycl.*, 2019, **143**, 299–309.
5. A. Bernstad Saraiva Schott, H. Wenzel, and J. La Cour Jansen, "Identification of Decisive Factors for Greenhouse Gas Emissions in Comparative Life Cycle Assessments oF Food Waste Management - An Analytical Review", *J. Clean. Prod.*, 2016, **119**, 13–24.
6. N. A. S. Suhaimi, F. Muhamad, N. A. Abd Razak, and E. Zeimaran, "Recycling of Polyethylene Terephthalate Wastes: A Review of Technologies, Routes, and Applications", *Polym. Eng. Sci.*, 2022, **62**, 2355–2375.
7. B. Sadeghi, Y. Marfavi, R. AliAkbari, E. Kowsari, F. Borbor Ajdari, and S. Ramakrishna, "Recent Studies on Recycled PET Fibers: Production and Applications: a Review", *Materials Circular Economy*, 2021, **3**, 4.
8. H. L. Lee, C. W. Chiu, and T. Lee, "Engineering Terephthalic Acid Product from Recycling of PET Bottles Waste for Downstream Operations", *Chem. Eng. J. Adv.*, 2021, **5**, 100079.
9. M. S. Lee, M. Lee, T. Wakida, M. Saito, T. Yamashiro, K. Nishi, G. Inoue, and S. Ishida, "Ozone-gas Treatment of Cationic Dyeable Polyester and Poly(butylene terephthalate) Fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **104**, 2423–2429.
10. A. Eisenberg, B. Hird, and R. B. Moore, "A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers", *Macromolecules*, 1990, **23**, 4098-4107.
11. S. K. Pal, R. S. Gandhi, and V. K. Kothari, "Effect of Comonomer on Structure and Properties of Textured Cationic Dyeable Polyester", *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **61**, 401–406.
12. F. Cao, L. Wang, R. Zheng, L. Guo, Y. Chen, and X. Qian, "Research and Progress of Chemical Depolymerization of Waste PET and High-value Application of Its Depolymerization Products", *RSC Adv.*, 2022, **12**, 31564–31576.
13. Y. T. Shieh, Y. S. Lin, Y. K. Twu, H. B. Tsai, and R. H. Lin, "Effect of Crystallinity on Enthalpy Recovery Peaks and Cold-crystallization Peaks in PET via TMDSC and DMA Studies", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **116**, 1334–1341.
14. M. Safi and S. H. Amirshahi, "Estimation of Dye Concentration by Using Kubelka–Munk and Allen–Goldfinger Reflective Models: Comparing the Performance", *Sci. Rep.*, 2023, **13**, 2019.
15. H. Yarahmadi, S. K. Salamah, and M. Kheimi, "Synthesis of an Efficient MOF Catalyst for the Degradation of OPDs Using TPA Derived from PET Waste Bottles", *Sci. Rep.*, 2023, **13**, 19136.
16. P. R. Yaashikaa, P. S. Kumar, T. C. Nhung, R. V. Hemavathy, M. J. Jawahar, J. P. Neshaanthini, and G. Rangasamy, "A Review on Landfill System for Municipal Solid Wastes: Insight into Leachate, Gas Emissions, Environmental and Economic Analysis", *Chemosphere*, 2022, **309**, 136627.
17. M. Chu, Y. Liu, X. Lou, Q. Zhang, and J. Chen, "Rational Design of Chemical Catalysis for Plastic Recycling", *ACS Catal.*, 2022, **12**, 4659–4679.
18. K. W. Jung, J. H. Kim, and J. W. Choi, "Synthesis of Magnetic Porous Carbon Composite Derived from Metal-organic Framework Using Recovered Terephthalic Acid from Polyethylene Terephthalate (PET) Waste Bottles as Organic Ligand and Its Potential as Adsorbent for Antibiotic Tetracycline Hydrochloride", *Compos. B Eng.*, 2020, **187**, 107867.
19. V. D. Doan, T .L. Do, T. M. T. Ho, V. T. Le, and H. T. Nguyen, "Utilization of Waste Plastic Pet Bottles to Prepare Copper-1,4-benzenedicarboxylate Metal-organic Framework for Methylene Blue Removal", *Sep. Sci. Technol.*, 2020, **55**, 444–455.
20. M. L. Zhao, F. X. Li, J. Y. Yu, and X. L. Wang, "Preparation and Characterization of Poly(ethylene terephthalate) Copolyesters Modified with Sodium-5-sulfo-bis-(hydroxyethyl)-isophthalate and Poly(ethylene glycol)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, 1-9.
21. Y. Hu, Y. Wang, X. Zhang, J. Qian, X. Xing, and X. Wang,

"Regenerated Cationic Dyeable Polyester Deriving from Poly(ethylene terephthalate) Waste", *Polym. Degrad. Stab.*, 2020, **179**, 109261.
22. J. W. Chen and L. W. Chen, "The Kinetics of Diethylene Glycol Formation in the Preparation of Polyethylene Terephthalate", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 1998, **36**, 3073–3080.
23. D. S. Varma, A. Maheswari, V. Gupta, and I. K. Varma, "Poly (ester-ether) Fibres", *Macromol. Mater. Eng.*, 1980, **90**, 23–36.
24. T. Kiyotsukuri, T. Masuda, N. Tsutsumi, W. Sakai, and M. Nagata, "Poly(ethylene terephthalate) Copolymers with a Smaller amount of Poly(ethylene glycol)s and Poly(butylene glycol)s", *Polymer*, 1995, **36**, 2629–2635.