

# 폐 PET 병을 이용한 고상 중합시 속도론

유영식, 박준욱, 송석규  
한양대학교 섬유공학과

## 1. 서론

열가소성 수지인 poly(ethylene terephthalate) (PET) 는 우수한 물성 때문에 상업적으로 중요한 위치를 차지하고 있으며 현재 섬유, 음료수병, 오디오 및 비디오 테이프, 필름, 식품 포장재 등으로 널리 사용되고 있다. 이러한 제품을 제조하기 위해서는 각각의 용도에 알맞은 분자량이 요구되어지는데, 예를 들면 오디오나 비디오 테이프의 경우 고유점도가 0.55dL/g, 섬유인 경우 0.65dL/g, 음료수병은 0.73dL/g, 산업용 타이어 코드의 경우 0.85dL/g 이상의 고유점도가 요구된다<sup>1)</sup>. 이러한 고분자량의 PET는 대부분 고상중합으로 만들어진다. 고분자량의 중합물을 얻기 위해 장시간 용융 중합할 경우 높은 중합온도로 인해 고분자의 열분해가 불가피하고 또한 중합물의 높은 점도로 인해 물이나 ethylene glycol (EG)같은 저분자량의 부산물이 쉽게 배출되지 않아 고분자량의 PET를 얻기 어렵다. 그러므로 Tm 이하, Tg 이상의 비교적 낮은 온도 조건과 고진공이나 빠른 질소 기류하에서 고상 중합을 실시하면 고분자 사슬의 말단이 운동성을 가져 중합을 실시할 수 있으며 고분자량의 중합물을 얻을 수 있다.

고상중합의 전체적인 반응속도는 EG와 같은 부산물의 확산 속도가 사슬 말단기의 화학반응 속도보다 빠르면 속도결정은 말단기의 반응속도에 좌우되고 이러한 경향은 160℃이하에서 고상중합시 관찰되어진다.<sup>2)</sup> 이러한 경우 입자의 크기는 중요하지 않고 각각 PET pellet 안에 있는 EG의 농도는 0이라 가정한다. 중합도는 중합시간, 초기중합도, 속도상수에 의해 결정된다.

반면에 180~240℃에서 고상중합시 말단기의 반응속도가 EG의 확산 속도보다 충분히 빠르기 때문에 중합속도는 EG의 확산에 영향을 받는다. 이때는 pellet의 크기가 중요하고 중합도는 시간, 초기중합도, 입자의 크기, 평형상수, EG의 확산 계수등에 영향을 받는다. Chen<sup>3)</sup>과 Chan<sup>4)</sup>등은 EG의 확산 속도가 중합속도를 결정할 때 부산물의 확산이 Fick의 제2 확산 법칙에 따른다고 가정하여 다음과 같은 속도식을 제안하였다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \dots\dots\dots (1)$$

(C: 부산물의 농도, t: 시간, D: 부산물의 diffusivity)

초기조건: C=C<sub>0</sub>, t=0

경계조건: ∇C=0, C=C<sub>s</sub> (C<sub>0</sub>: 부산물의 초기농도 C<sub>s</sub>: pellet 표면에서의 농도)

그리고 Chen은 (1) 식의 해를 다음과 같이 제안하였다.

$$\frac{\overline{M}_{n,0}}{\overline{M}_{n,t}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp[-(2n+1)^2 K_1(t)]$$

$$\left( K_1(t) = \frac{\pi^2 T}{R^2}, T = \int_0^t D(t) dt \right)$$

본 연구에서는 폐 PET병을 원료로 고상중합을 실시하여 그에 따른 속도식등을 고찰해 보았다. 폐 PET병 재활용 방법중 소재로 재활용하는 물리적 방법은 열분해 등으로 분자량의 저하를 야기시키기 때문에 고상중합과 같은 방법을 사용해 고분자량이 요구되어지는 제품에 재활용 방법을 응용할 수 있다. 또한 폐 PET병을 고상중합 원료로 사용할 경우 이미 충분한 결정화가 진행되어있는 상태이기 때문에 sticking 방지를 위한 pre-heating 과정 없이 건조후 바로 고상중합 단계로 보낼 수 있는 이점이 있다.

## 2. 실험

고상중합 : 삼양사에서 제공받은 분쇄된 상태의 PET 병을 0.4mm로 다시 분쇄하여 고상중합 단계로 보냈다. 시료의 양은 30g씩 취하여 90℃, 0.1torr에서 1시간 건조후 중합 온도로 승온하여 0.06torr하에서 1시간, 2시간, 4시간, 7시간, 10.5시간 중합후 sample을 채취하였다. 중합온도는 150, 170, 190, 230℃에서 각각 행하였다.

고유점도 측정 : Ubbelohde 점도계를 사용하여 중합물의 고유점도를 측정하였다. 용매는 o-chlorophenol을 사용하였으며 이때 수 평균 분자량은 다음 식을 사용하여 계산하였다.<sup>5)</sup>

$$[\eta] = 1.7 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0.83}$$

결정화도의 측정 : 중합물의 밀도를 n-heptane과 carbon tetrachloride를 이용하여 밀도 구배관으로 측정한다음 밀도법에 의하여 결정화도를 구하였다.

## 3. 결과

### 3. 1 시간에 따른 수율의 변화

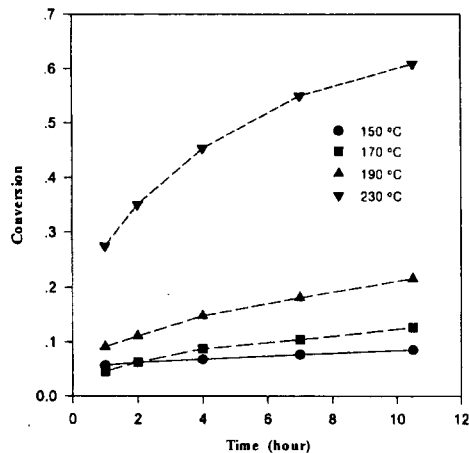


Fig. 1 Conversion vs. reaction time

### 3. 2 반응 속도 상수의 결정

Flory<sup>6)</sup>에 의하면 축중합의 속도식이 3차식일 경우 중합도는  $\sqrt{\text{시간}}$ 에 비례한다고 알려져 있다. Fig. 2에  $\sqrt{\text{시간}}$ 에 대한 수 평균 분자량의 관계를 나타내고 이 그래프의 기울기로부터 속도상수  $k$ 를 구하여 Table 1에 나타내었다.

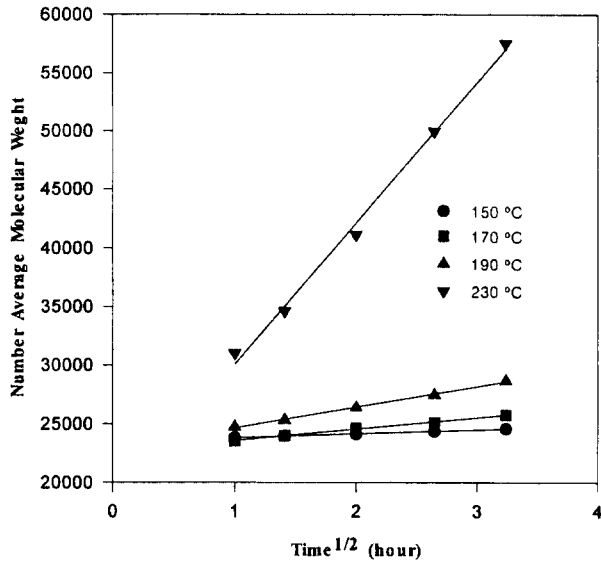


Fig. 2 Molecular weight as a function of the square root of time at various solid state temperature

Table 1 Rate constant as solid state temperature

solid state temperature (°C)	150	170	190	230
rate constant	337.06	962.22	1757.37	22907.67

### 3. 3 활성화 에너지

활성화 에너지를 구하기 위해 3. 2에서 구한 속도상수  $k$ 를  $1/T$ 에 대해 plot하여 Fig. 3에 나타내었다. Arrhenius식을 이용하여  $\Delta E=18590\text{cal/mole}$ 의 결과를 얻었다.

### 3. 4 결정화도의 변화

중합 시간에 따른 결정화도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 반응 초기 1시간 이내에 급격한 결정화도의 증가를 보이고 반응시간 전반에 걸쳐 완만히 증가하여 정해진 반응 종료 시간 후에도 최대 58%의 결정화도를 보였다.

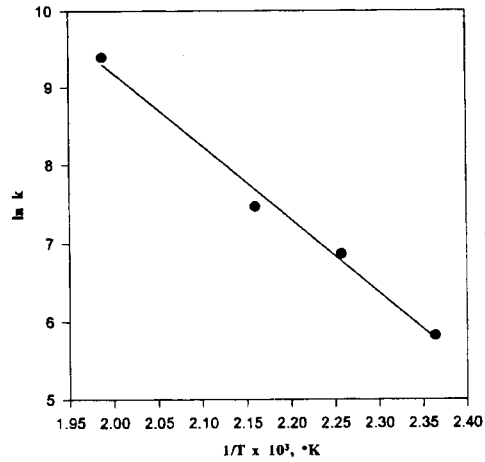


Fig. 3 Arrhenius plot of rate constant

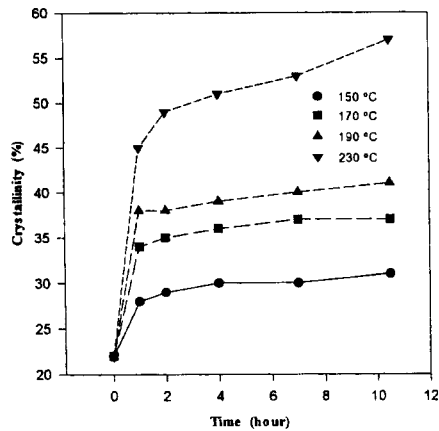


Fig. 4 Crystallization rate at various temperature

#### 4. 참고문헌

1. George P. Karayannidis, *JAPS*, **50**, 2135 (1993)
2. Saleh A. Jabarin, *Polymeric materials Encyclopedia*, 6078 (1996)
3. F. C. Chen, *AIChE Journal*, **15**, 680 (1969)
4. T. M. Chang, *Polymer Engineering and Science*, **10**, 364 (1970)
5. J. Brandrup, *Polymer Handbook*, Wiley Interscience, 3rd Ed., VII-23 (1989)
6. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, (1953)