

액상촉매를 사용한 PET 중합에 관한 연구(2)

손 해식, 박 준호, 임 상규, 손 태원, 윤 원식
영남대학교 섬유학부

1 서론

Poly(ethylene terephthalate)(PET) 는 일반적으로 terephthalic acid(TPA) 와 ethylene glycol (EG) 를 원료로 사용하여 PET 를 중합함에 있어서 Sb_2O_3 분말상 또는 Sb_2O_3 를 EG에 2-3 %wt 용해시킨 상태에서 촉매를 사용하거나, Sb 금속이외의 Pb, Co, Sn, Na, Ni, Mg, Zn, Ti 등의 금속촉매를 사용하여 PET 중합을 실행하고 있다¹. Tomita 는 금속(Ti, Sn, Sb, Zn, Al, Co, Pb, Ce, Mn, Mg) 촉매 화합물에 대하여 성장반응과 분해반응에 대해 연구하였다.²⁻³ 그리고 Stevenson 과 Nettleton 은 PET에 있어서 금속촉매별 촉매활성에 대해 연구하였고⁴, Hovenkamp 는 금속촉매에 대한 반응속도를 연구하였다.⁵ 이와는 달리 Sb_2O_3 촉매를 사용하면서도 이들이 입자상태가 아니라 분자단위의 크기에서 촉매를 작용할 수 있게 상태를 변화시켜서 촉매의 효과를 증대시키는 연구가 보고되고 있다. Ventura 와 Ravenscroft 는 antimony alcoxide($Sb(OR)_3$) 에 대해 보고하였고⁶, Loeffler 는 antimony glycolate 에 대해 보고를 하였고⁷, Thomas 는 antimony triacetate 에 대해 보고하였다.⁸ 그러나 이러한 촉매의 경우는 새로운 Sb 화합물을 제조해야 하는 문제가 있고, 그 신규화합물의 활용성에도 제약을 받고 있다. 그러므로 본 연구에서는 Sb_2O_3 촉매를 보다 효율적으로 사용하기 위한 방법으로 4 %wt Sb_2O_3 glycol 에 2,2-bis(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl) propane(BHPP) 를 용해시켜서 액상으로 중합계에 투입하고, 중합계에서 액상으로 존재하게 함으로써 중합을 보다 효율적으로 수행할 수 있는 중합방법에 관하여 연구하였다.

2 실험

2-1 시료 및 시약

Bis(2-hydroxyethyl)terephthalate(BHET) oligomer 는 평균중합도(DP)가 3인 (주)Kolon 사 제품을 무촉매하에서 제조된 것을 정제없이 사용하였다. Ethylene glycol(EG)는 사용전에 100~103℃의 열을 가하여 수분을 제거한 뒤에 사용하였다. 실험에 사용한 Sb_2O_3 분말은 정제없이 실험에 사용하였다. BHPP 는 Takemoto Oil & Fat co.의 시약을 사용하였고, phosphoric acid (H_3PO_4)는 Aldrich Chem. Co. 의 시약을 그대로 사용하였다.

2-2 점도측정

중합한 각 PET 시료의 점도(Inherent Viscosity)는 혼합용매계(60/40 P/TCE(phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane wt))를 30℃에서 Ubbelohde 형 모세관 점도계를 사용하여 측정하였다.

2-3 열적성질

중합한 각 PET 시료의 열적거동은 DSC(Differential Scanning Calorimeter ; DSC 2010, TA Instruments) 을 사용하여 승온속도 10°C/min 로 30°C에서 300°C 및 감온속도 10°C/min 로 120°C에서의 유리전이온도(T_g), 결정화온도(T_c), 용융온도(T_m)을 분석하였다. 그리고 시료의 중량변화는 TGA(Themogravimetric Analyzer ; TGA 2050 TA Instruments) 를 사용하여 승온속도 20°C/min 으로 30°C에서 600°C의 온도에서 중량의 감소변화를 분석하였다.

2-4 반응도측정

각 PET 시료의 Intrinsic Viscosity 는 1개의 농도(0.5%)에서 Solomon - Ciuta 식을 사용하여 측정하였다.

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})]^{0.5} / C \quad \text{-----} \quad (1)$$

M_n 은 $[\eta]$ 값으로부터 Berkowitz 식을 사용하여 계산하였다.

$$M_n = 3.29 \times 10^4 [\eta]^{1.54} \quad \text{-----} \quad (2)$$

그리고, 중합도(DP)는 Flory 와 Billmeyer 의 방법을 사용하여 구하였다.

$$\frac{1}{1-P} = DP = \frac{M_n}{M_o} \quad \text{-----} \quad (3)$$

- M_n : Number-average Molecular weight
- M_o : Unit structure of Molecular weight
- P : Degree of Reaction
- DP : Degree of Polymerization

3 결과 및 고찰

3-1 중합특성

Table 1 과 Figure 1은 중합축매와 중합시간을 달리한 PET 시료의 고유점도와 수평균분자량을 나타낸 것이다.

Table 1 Polycondensation Reaction of PET using Liquid-phase Catalysts without Thermal Stabilizers

PET Sample Catalyst system	Amount of used Catalyst (ppm)	Reaction Time(min)											
		30		60		90		120		150		180	
		I.V	Mn $\times 10^3$	I.V	Mn $\times 10^3$	I.V	Mn $\times 10^3$	I.V	Mn $\times 10^3$	I.V	Mn $\times 10^3$	I.V	Mn $\times 10^3$
Sb ₂ O ₃ powder	400	0.370	7.115	0.656	17.188	0.901	28.020	0.961	30.945	0.894	27.685	0.857	25.941
Sb ₂ O ₃ powder	200	0.347	6.446	0.519	11.982	0.563	13.582	0.634	16.308	0.725	20.050	0.743	20.821
EG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	0.334	6.078	0.594	14.751	0.647	16.826	0.767	21.866	0.648	16.866	0.613	15.484
EG-BHPP (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	0.336	6.134	0.647	16.826	0.846	25.430	0.879	26.973	0.704	19.162	0.651	16.986
EG-BHPP (Sb ₂ O ₃ 4%)	300	0.350	6.532	0.654	17.107	0.801	23.377	0.851	25.661	0.831	24.739	0.731	20.306
EG-BHPP (Sb ₂ O ₃ 4%)	200	0.357	6.734	0.581	14.257	0.767	21.866	0.810	23.782	0.820	24.236	0.725	20.050

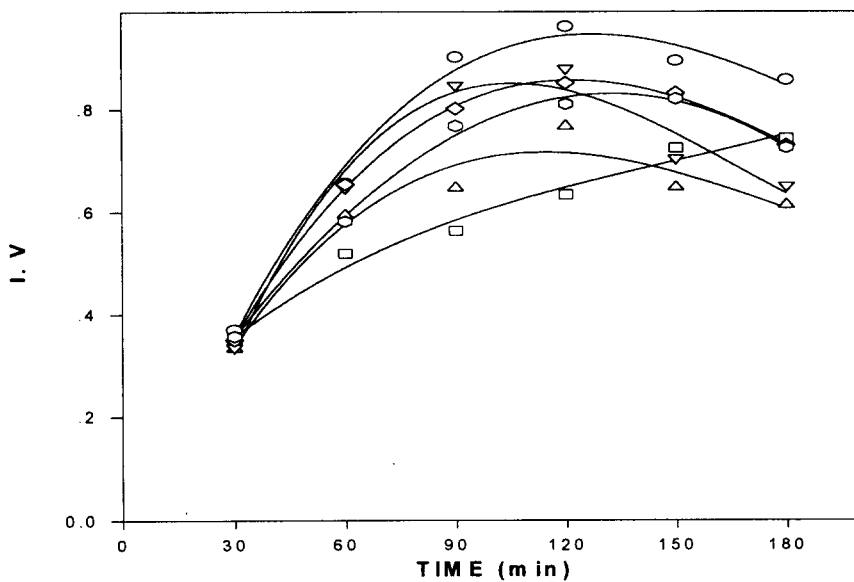


Figure 1 Plot of the Inherent Viscosities(I.V) vs Reaction time

- PET 1(Sb₂O₃ powder 400ppm); □ PET 2(Sb₂O₃ powder 200ppm);
- △ PET 3(EG(Sb₂O₃ 4%) 400 ppm) ; ▽ PET 3(EG-BHPP(Sb₂O₃ 4%) 400 ppm)
- ◇ PET 4(EG-BHPP(Sb₂O₃ 4%) 300 ppm); ○ PET 5(EG-BHPP(Sb₂O₃ 4%) 200 ppm)). H₃PO₄ 0 ppm

열안정제를 투입하지않고 중합한 PET 시료는 거의 모두 90분에서 120분 사이에서 고 유점도가 감소하는 경향을 볼수 있었고, Sb₂O₃ powder 촉매 400 ppm를 사용하여 중합하였을때와 BHPP(Sb₂O₃ 4%) 촉매 400 ppm 을 사용하였을때는 거의 비슷한 고유점도를 가지는 것을 알수 있었고 60분정도에서 고유점도가 0.65 dl/g를 나타냄을 알수 있었다.

3-2 열적변화

Figure 2은 EG-BHPP(Sb₂O₃ 4%) 400ppm을 사용하여 중합한 PET시료의 반응시간 60, 90, 120분에서의 DSC 열곡선을 나타낸 것이다.

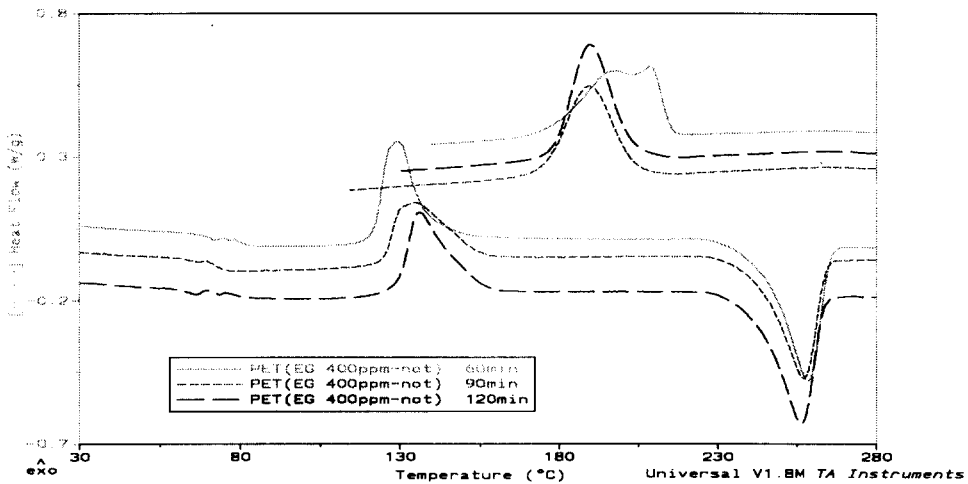


Figure 2 DSC thermal diagram of PET 2(EG-BHPP(Sb₂O₃ 4%) 400 ppm) sample from reaction time ; Reaction time 60 min, 90 min, 120 min,

Sb₂O₃ 분말촉매 400 ppm 를 사용하여 중합하였을때의 T_m 은 257°C에서 254°C로 감소하는 반면 EG-BHPP(Sb₂O₃ 4%) 촉매 400 ppm 은 256°C 에서 252°C 로 T_m 이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

4 결 론

반응속도에 있어서 Sb₂O₃ 분말촉매를 사용한 것보다 EG-BHPP(Sb₂O₃ 4%) 촉매를 사용하여 중합한 경우 BHET에 빠르게 용해되어 들어감을 알 수 있었고, EG-BHPP(Sb₂O₃ 4%) 촉매에서 촉매량이 감소하여도 반응속도는 거의 비슷하게 나타남을 볼수 있었다. 그리고 EG-BHPP (Sb₂O₃ 4%) 촉매의 경우 60분에서 90분사이에서 반응이 거의 다 일어남으로 인하여 BHET에 촉매가 빠르게 분산되어 들어감으로서 반응시간을 줄임을 알 수 있었다. 그리고 EG-BHPP (Sb₂O₃ 4%) 300 ppm을 사용하여 중합한 PET 시료의 반응도가 제일 좋을 을 알 수 있었다.

5 참고 문헌

1. L. S. Park and J. H. Yoon, *Polymer(Korea)*, **18**, 693(1994)
2. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **16**, 185(1975)
3. K. Tomita, *Polymer*, **17**, 222(1976)
4. R. W. Stevenson, H. R. Nettleton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 205(1982)
5. S. G. Hovenkamp, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 3671(1971)
6. Offenkgungsschrift, *1,950,553*, (1970)
7. U. S. Patent Office, *3,833,630*, (1974)
8. U. S. Patent Office, *3,415,860*, (1968)