

액상축매를 사용한 PET의 중합

손해식, 박광현, 전영민, 임상규, 손태원
영남대학교 섬유학부

1. 서론

Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 합성섬유중에서 가장 많이 알려진 섬유이고, 공업적으로도 그 용도가 다양하게 변하고 있다. 국내에서는 PET섬유의 방사기술과 고효율중합에 대한 연구가 꾸준히 연구되어져 왔다.¹ PET는 산업용으로도 많이 사용되어져 왔으며, PET의 고상중합(solid-state polycondensation)으로 고분자량으로 제조되고 있고, 여기에 대한 연구도 많이 진행되고 있다.^{2,3} 일반적으로 PET는 DMT(dimethylene terephthalate) 또는 TPA(terephthalic acid)를 EG(ethylene glycol)와 반응시켜 제조할 수 있다. 현재 공업적으로 가장 많이 사용하고 있는 것은 TPA를 원료로 사용하고 있다. PET의 제조공정은 TPA과 EG로 부터 bis(2-hydroxyethyl)terephthalate(BHET) 또는 oligomer를 만드는 esterification 반응(ES)단계와 bis(2-hydroxyethyl)terephthalate(BHET) 또는 oligomer를 고온 고진공하에서 반응이 일어나는 polycondensation반응(PC)의 단계로 나눌수 있다. PC반응에서 얻은 PET는 보통 I.V가 0.625~0.630정도를 유지한다. PC반응에서 반응시간단축 및 부반응억제와 분자량을 높이기 위하여 축매 및 기타첨가제의 선정이 중요하다는 것이 알려져 있다. PC반응단계에서의 축매에 대한 특허와 문헌보고가 많이 나타나있다.⁴⁻⁸

본 연구에서는 액상축매를 사용한 PET의 중합에 대한 열적성질과 특성에 대해 연구 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

BHET와 EG는 K사 제품으로 무축매하에서 제조된 것을 정제없이 사용하였다. EG는 사용전에 100~103℃의 열을 가하여 수분을 제거한뒤에 사용하였다.

실험에 사용한 Sb₂O₃는 K사에서 사용하는 시약을 정제없이 사용하였다. Neopentyl glycol(NPG)와 1,4-Butandiol(BD) 및 1,3-Propanediol(PD), H₃PO₄는 Aldrich chem. co.의 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 중합

ES반응에서 생성된 K사 BHET를 중합시키는 PC반응 단계는 Sb계 액상중합축매와 열안정제(H₃PO₄)를 첨가하여 고온 고진공하에서 진행하였다. 중합조건은 BHET를 잘게 부순 후 Sb계 액상축매와 열안정제(H₃PO₄)를 투입하고 260℃로 상승시켜 반응물을 용융시킨후 10 torr정도의 진공을 1시간정도 반응시키면서 교반하는 prepolymerization과 용융된 상태에서 280℃까지 온도를 올린후 진공도가 1~3torr에서 교반하는 PS반응단계를 사용하였다. stirring motor의 속도는 70~72rpm으로 고정하였다. 중합시간에 따른 시료는 30, 60, 90, 120, 150min의 반응시간을 채취하여 사용하였다.

2.3 점도측정

PET의 점도(I.V)는 혼합용매(3:5 PTCE(phenol-tetrachloroethane))(Vol)를 30℃에서 Ubbelohde형 점도계를 사용하여 측정하였다.⁹

2.4 열적성질

PET의 열적거동은 DSC(Differential Scanning Calorimeter;DSC 2000, TA Instruments)을 사용하여 승온속도 10℃/min로 30℃에서 300℃ 및 감온속도 10℃/min로 100℃까지의 유리전이온도(T_g), 결정화온도(T_c), 용융온도(T_m)을 분석하였다.

3. 결과

3.1 Sb₂O₃ 촉매의 용해성

Table. 1 Solubility of Sb₂O₃ catalyst

용매	용해온도(℃)	용해도(%)	상태(상온)
EG	190	6	liquid (precipitation)
PD	190	insoluble	liquid (suspended)
BD	190	insoluble	liquid (suspended)
NPG	190	2	solid
NPG-EG	190	6	solid

3.2 Sb계 액상촉매를 사용한 PET의 DSC

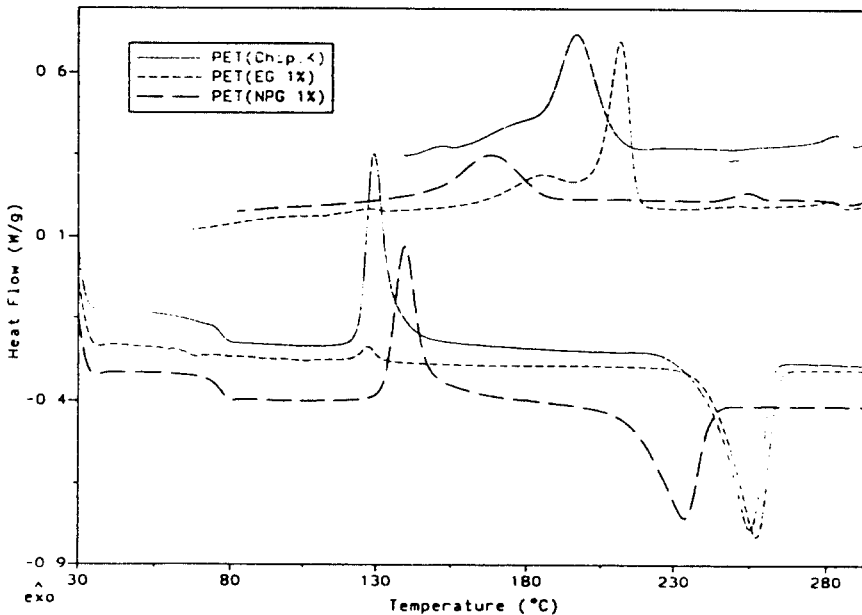


Fig. 1 DSC heating and cooling diagram of PET

3.3 PET 중합시간에 따른 NPG-EG촉매의 I.V 변화

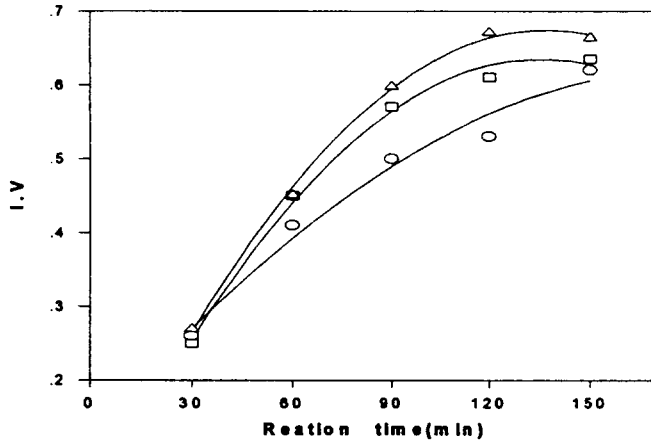


Fig. 2 Plot of the Inherent Viscosities(I.V) vs Reaction time measured in 3:5 PTCE at 30°C(○ PET(Chip,K); □ PET(NPG-EG 1.5%); △ PET(NPG-EG 5.8%))

3.4 PET 중합시간에 따른 NPG-EG촉매(1.5%)의 열적변화

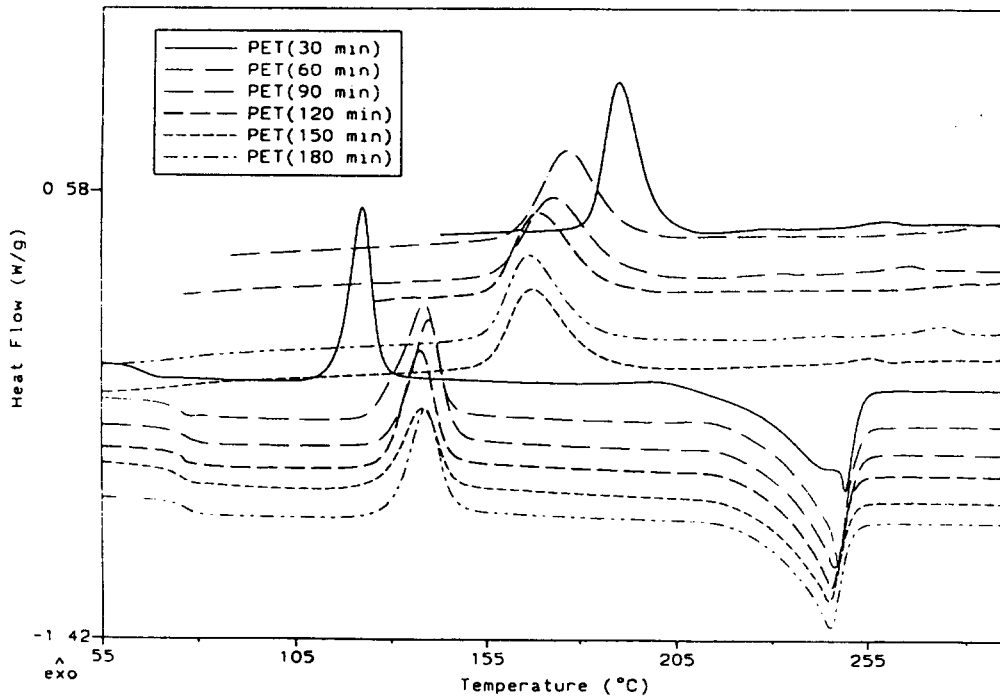


Fig. 3 DSC heating and cooling diagram of 1.5% NPG-EG catalyst at PET

3.5 PET 중합시간에 따른 NPG-EG촉매(5.8%)의 열적변화

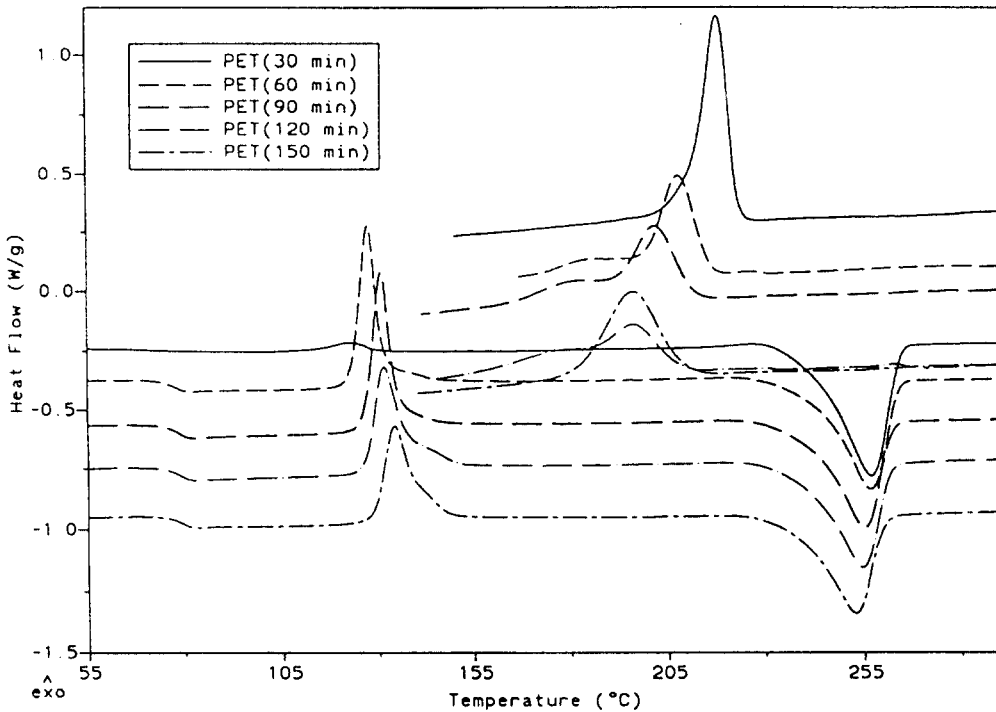


Fig. 4 DSC heating and cooling diagram of 5.8% NPG-EG catalyst at PET

4. 결론

PET의 중합에 있어서 시간에 따라 I.V가 향상되는 것을 2시간정도가 최적의 조건임을 알수 있었다. 열적성질은 EG액상촉매를 사용한 것보다 NPG-EG계촉매를 사용한 것이 결정화온도(T_c)와 용융온도(T_m)에서의 온도가 저온으로 이동함을 알수 있었다.

5. 참고문헌

1. " 합성섬유의 고효율 중합연구(I) ", 과학기술처 (1988)
2. Tang, Zhi-Lian, J.A.P.S Vol 57, 473~485 (1995)
3. Demetris E, Kokkalas, J.A.P.S Vol 55, 787~791 (1995)
4. Kosuke Tomita, Polymer, Vol 14, (1973)
5. United States Patent Office, 3,833,630, Sept. 3 (1974)
6. Jean Otton, Serge Ratton, J.P.S, A: Poly. Chem. , Vol 26, 2183~2197 (1988)
7. Jean Otton, Serge Ratton, J.P.S, A: Poly. Chem. , Vol 26, 2197~2224 (1988)
8. Jean Otton, J.P.S, A: Poly. Chem. , Vol 27, 3535~3550 (1989)
9. Hergenrother, Nelson, J.P.S, Poly. Chem. Ed. Vol. 12, 2905 (1974)