

액상촉매를 사용한 PET 중합에 관한 연구 (2) - NPG, PD에 의한 Sb_2O_3 Glycol 용액의 안정화 -

손해식 · 임상규 · 손태원[†] · 구 강 · 임 영*

영남대학교 섬유학부, *(주)코오롱 기술연구소

(1998년 1월 10일 접수)

Preparation of PET Using Liquid-phase Catalysts (2) - Stabilized Sb_2O_3 Glycol with NPG, PD -

Hae Shik Son, Sang Kyoo Lim, Tae Won Son[†], Kang Koo, and Young Lim*

School of Textiles, Yeungnam University, *Kolon Industries, Inc.

[†]e-mail: twson@yucc.yeungnam.ac.kr

(Received January 10, 1998)

요약: Poly(ethylene terephthalate) (PET)를 중합에 있어서 Sb_2O_3 분말을 4 wt.% glycol [ethylene glycol (EG), neopentyl glycol (NPG), 1,3-propanediol (PD)]에 용해시킨 액상촉매를 사용하여 열안정제의 사용 없이 중합하고, 중합한 PET의 특성인자[고유점도 (inherent viscosity, I.V.), 몰수 (n), 반응속도, 분자량분포 (MWD)]를 조사하였다. 반응속도에 있어서는 Sb_2O_3 분말촉매 보다 액상촉매를 사용한 경우가 빠른 반응속도를 나타내고, 특히 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 500 ppm과 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 400 ppm의 촉매양으로 중합한 경우가 높은 중합도와 빠른 반응속도를 나타냄을 알 수 있었다. 이것은 NPG와 PD의 분자사슬내의 상이 안정화됨으로 인해 중합속도가 증가함을 알 수 있었다. 분자량분포에 있어서는 Sb_2O_3 분말촉매 보다 EG-NPG (Sb_2O_3 4%)와 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 촉매를 사용한 PET가 낮은 분자량분포지수 (polydispersity, M_w/M_n)를 나타냄을 알 수 있었다. 즉 저분자물질이 반응시간이 지남에 따라 중합에 관여하여 중합도가 증가함을 알 수 있었다. 그리고 열적변화는 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 촉매의 경우와 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 촉매를 사용한 경우의 용점 (T_m)이 거의 같은 온도를 나타냄을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Poly(ethylene terephthalate) (PET) were synthesized by using a liquid-phase catalyst of 4 wt% Sb_2O_3 solution dissolved in ethylene glycol (EG) with neopentyl glycol (NPG) or 1,3-propanediol (PD). The characteristics of reaction behavior during the polycondensation [inherent viscosity (I.V.), number of mole (n), rate of reaction, molecular weight distribution (MWD)] were studied. And then properties depending on the amount of catalyst (500, 400, 300, 200, 100 ppm) were investigated without thermal stabilizer. In the study of reaction kinetic, polycondensation reaction using liquid-phase catalysts exhibits faster rate than that using Sb_2O_3 powder catalyst. Especially, PET polycondensation using EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 500 ppm and EG-PD (Sb_2O_3 4%) 400 ppm catalysts showed the highest degree of polycondensation and reaction kinetic. After all, increase of degree of polycondensation (DP) was kept by stabilization as effect of NPG and PD. The MWD of using EG-NPG (Sb_2O_3 4%) and EG-PD (Sb_2O_3 4%) catalysts exhibited lower in polydispersity than that using Sb_2O_3 powder catalyst. It seems that solubility parameter has close reaction to the polycondensation behavior of PET. At DSC thermogram, melting point (T_m) of PET prepared using EG-NPG (Sb_2O_3 4%) and EG-PD (Sb_2O_3 4%) catalysts were alike temperature.

Keywords: inherent viscosity, reaction kinetic, solubility parameter, MWD, DSC.

서 론

PET의 중합공정에서 일반적으로 사용되어지는 촉매로는 삼산화안티몬(Sb_2O_3)이 주종을 이루고 있다. 이러한 Sb_2O_3 도 문제점으로 지적되는 것으로는 백색 분말로써 녹는점이 655 °C의 온도로 매우 높아 반응기 내부의 온도에 의해 스스로 녹지 않으며, EG에 제한적으로 용해되어 다루기 힘들고, 반응 후 이물질로서 석출되는 단점을 가지고 있다. 그 외에 사용중인 촉매는 Sb_2O_3 를 EG에 2-3 wt% 용해시킨 상태 또는 분산시킨 상태에서 사용하고 있다.

Son 등은 PET를 중합함에 있어서 EG-NPG(Sb_2O_3 6%) 액상촉매를 사용하여 반응온도와 반응속도를 연구하였다.¹ 그리고 안티몬(Sb) 화합물 이외에 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 마그네슘(Mg), 아연(Zn), 티타늄(Ti) 등의 금속촉매화합물을 사용하여 PET 중합을 행하고 있다.²⁻⁵ 특히 Tomita는 금속(Ti, Sn, Sb, Zn, Al, Co, Pb, Ce, Mn, Mg) 촉매 화합물에 대하여 성장반응, 분해반응의 촉매의 안정화와 활성에 대해 연구하였다.^{6,7} Hovenkamp는 PET 중합에 있어서 금속촉매화합물에 대한 반응속도를 연구하였다.⁸ 촉매의 활성은 Ti나 Sn계 촉매화합물이 뛰어나지만 중합체 물성에 여러 문제점이 발견되기 때문에 아직 Sb_2O_3 를 대체할 수 있는 다른 촉매는 나타나지 않고 있다.

그러므로 본 연구에서는 bis(2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET) 올리고머에 촉매를 사용하여 반응속도를 증가시키기 위한 방법으로, 4 wt% Sb_2O_3 glycol에 NPG, PD를 용해시켜서 촉매의 양에 따른 인자(I.V., 중합도, 물수, 성장과 분해반응속도)에 관하여 연구하였다.

실 험

시료 및 시약. BHET 올리고머는 고유점도(inherent viscosity, I.V.)가 0.103 dL/g, 수평균분자량(M_n)이 993인 시료를 건조하여 사용하였다. 에틸렌 글리콜(EG)은 사용 전에 100~103 °C의 열을 가하여 수분을 제거한 뒤에 사용하였다. 실험에 사용한 Sb_2O_3 분말은 50%평균의 입자크기가 12.73 μm (vol.)인 시약을 정제 없이 사용하였다. 1,3-

propanediol (PD), neopentyl glycol (NPG)은 Aldrich Chem. Co.의 시약을 그대로 사용하였다.

중 합. BHET 올리고머에 열안정제를 사용하지 않고 촉매를 사용하여, 고온(280 °C), 고진공하(2 torr 이하)에서 진행하였다. 중합은 BHET 올리고머를 잘게 부순 후 온도를 260 °C로 상승시켜 반응물을 용융 후 촉매를 투입하고, 20 torr 정도의 진공을 가하면서 교반시키는 중합단계와 용융된 상태에서 280 °C까지 온도를 올린 후 진공도가 2 torr 이하에서 교반하는 중합단계를 사용하였다. 시료는 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 분의 중합반응시간을 채취하여 사용하였다.

점도측정. 고유점도(I.V.) 측정은 60/40 페놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄올 30 °C에서 Ubbelohde형 모세관 점도계를 사용하여 측정하였다.⁹ 그리고 intrinsic viscosity 는 1개의 농도(0.5%)에서 Solomon-Ciuta 식을 사용하여 구하였다.¹⁰⁻¹¹

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

수평균분자량(M_n)은 intrinsic viscosity ($[\eta]$)값으로부터 Berkowitz식을 사용하여 계산하였다.¹²

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

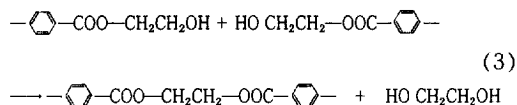
GPC분석. 각 PET는 150R Viscometer와 External RI를 갖춘 GPC 장치(Waters HT 3,4,5 column)를 사용하였고, PET 시료는 chloroform($CHCl_3$) + hexafluoroisopropanol (HFIP)를 사용하여 용해하였다. 이동상은 *m*-cresol을 사용하여 100 °C에서 측정하였다.^{13,14}

열적 성질. 각 PET의 열적 거동은 differential scanning calorimeter (DSC 2010, TA Instruments)를 사용하여 승온속도 10 °C/min로 20 °C에서 300 °C 및 감온속도 10 °C/min로 120 °C까지의 유리전이온도(T_g), 결정화온도(T_c), 용융온도(T_m)를 분석하였다.¹⁵

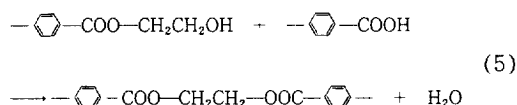
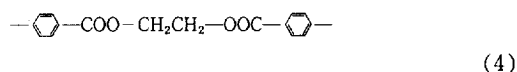
결과 및 고찰

액상촉매의 영향. 일반적인 PET 중합은 중합반응

초기에는 거의 열분해가 일어나지 않고 직선적으로 중합도가 증가하고 부산물로 에틸렌글리콜을 내어놓는 반응이 일어난다고 볼 수 있다.



하지만 반응속도가 평형에 도달하면서부터 열분해가 시작되고 이것은 반응초기와는 달리 중합도가 감소하는 경향을 보인다.¹⁶



그 결과 PET는 (4)반응의 형태로 카르복실산을 형성하고, (4)반응의 결과로서 (5)반응이 생겨나며

물이 생성되는 시점이 분해시점이라 생각할 수 있다. 그러므로 중축합반응에 있어서 BHET 올리고머가 PET로 축합이 일어나는 과정에서 반응속도는 반응 조건 및 반응물 조성뿐만 아니라 촉매에 의해 서로 크게 영향을 받는다.

중합반응이 진행되면서 많은 부반응을 일으키게 되는데 가장 영향을 끼치는 부반응이 분해반응으로 그 중에서도 열분해반응을 들 수 있다. 즉 열안정제가 투입되지 않으면 반응시간이 지속됨에 따라 중합도가 떨어지는 현상과 색상이 변하는 경우가 일어나게 된다.

Table 1과 2는 촉매를 달리하여 중합한 PET의 I.V.와 수평균분자량의 수치를 나타낸 것이다. 그리고 Figs. 1~3은 중합반응시간에 따른 PET의 I.V.를 나타낸 것으로서, Fig. 1에서 Sb₂O₃ 분말촉매는 중합반응시간에 따라 BHET 올리고머에 용해되어 들어가는 시간이 늦음에 따라 중합도가 서서히 증가함을 보이지만, EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) 촉매는 반응시간 120분 이후에서 중합도가 떨어짐을 볼 수 있다. 하지만 Figs. 2와 3에서 EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) 촉매와 EG-PD (Sb₂O₃ 4%) 촉매는 중합반응시간에 따라 I.V.가 빠르게 증가함으로 보아 NPG와 PD의 영향으로 열적으로 안정화됨으로서 반응시간 120분 이후에서도 높은 분자량을 나타낼을 알 수 있었다.

Table 1. Polycondensation Reaction of PET Using Liquid-Phase Catalysts from Reaction Time

PET No.	catalyst system	amount of catalyst (ppm)	reaction time (min.)													
			30		60		90		120		150		180		210	
			I.V.	<i>M</i> _n	I.V.	<i>M</i> _n	I.V.	<i>M</i> _n	I.V.	<i>M</i> _n	I.V.	<i>M</i> _n	I.V.	<i>M</i> _n	I.V.	<i>M</i> _n
1	Sb ₂ O ₃ powder	400	0.414	8460	0.524	12160	0.579	14181	0.608	15290	0.619	15718	0.666	17634	0.714	21153
2	EG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	0.334	6078	0.594	14751	0.647	16826	0.767	21866	0.648	16866	0.613	15484	0.609	15323
3	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	500	0.315	5757	0.434	9609	0.573	14999	0.634	17729	0.699	20763	0.804	26173	0.870	29811
4	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	0.338	6483	0.368	7413	0.580	15351	0.652	18561	0.703	20969	0.745	23050	0.870	29811
5	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	300	0.304	5462	0.397	8321	0.543	13800	0.651	18461	0.684	20079	0.738	22700	0.799	25885
6	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	200	0.306	5511	0.398	8376	0.529	13179	0.638	17928	0.666	19199	0.727	22143	0.776	24763
7	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	100	0.280	4791	0.312	5703	0.375	7616	0.393	8212	0.415	8987	0.442	9895	0.474	11062

* Reaction condition ; temp. : 280 °C, RPM : 35~45, BHET oligomer : 100 g, vac. : less than 2.0 torr, ** I.V.(inherent viscosity dL/g).

Table 2. Polycondensation Reaction of PET Using Liquid-Phase Catalysts from Reaction Time

PET No.	catalyst system	amount of catalyst (ppm)	reaction time (min.)													
			30		60		90		120		150		180		210	
			I.V.	M_n	I.V.	M_n	I.V.	M_n	I.V.	M_n	I.V.	M_n	I.V.	M_n	I.V.	M_n
1	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	500	0.431	9495	0.519	12809	0.702	20900	0.776	24672	0.826	27399	0.906	31885	0.987	36789
2	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	0.406	8652	0.499	12017	0.664	19131	0.782	24957	0.862	29369	0.873	29958	0.950	34511
3	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	300	0.388	8048	0.539	13612	0.622	17201	0.700	20831	0.821	27110	0.839	28053	0.935	33606
4	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	200	0.335	6514	0.389	8102	0.559	14428	0.701	20900	0.722	21921	0.764	24077	0.808	26388
5	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	100	0.334	6360	0.366	7296	0.403	8541	0.497	11957	0.553	14176	0.586	14935	0.617	16221

* Reaction condition : temp. : 280 °C, RPM : 35~45, BHET oligomer : 100 g, vac. : less than 2.0 torr, ** I.V.(inherent viscosity dL/g).

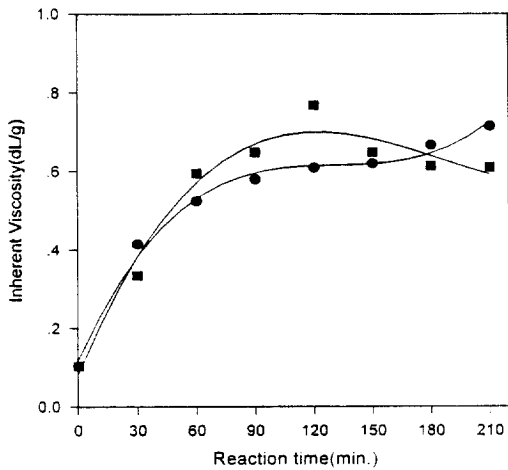


Figure 1. Plot of the inherent viscosities (I.V.) vs reaction time of PET using catalysts; ● Sb₂O₃ powder catalyst, ■ EG (Sb₂O₃ 4%) catalyst.

반응속도. 반응속도는 중합이 진행됨에 따라서 변화하는 반응물 조성을 분석함으로써 추정이 가능하고, 중합한 PET 시료의 물수 (n)는 축합반응뿐만 아니라 분해반응에 의해서도 그 값이 다르게 주어진다.

K_1 은 (3) 반응에서의 반응속도상수이고 K_2 는 (4) 반응에서의 반응속도상수로서 PET의 중축합반응은 중합도를 증가시키는 성장반응 (K_1)과 비닐에스테르기와 카르복실산을 형성하는 분해반응 (K_2)으로 크게 나누어진다. 여기서 K_1 , K_2 는 중합물의 물수가 변하는 것으로 가정하였다. K_1 은 물수에 대해

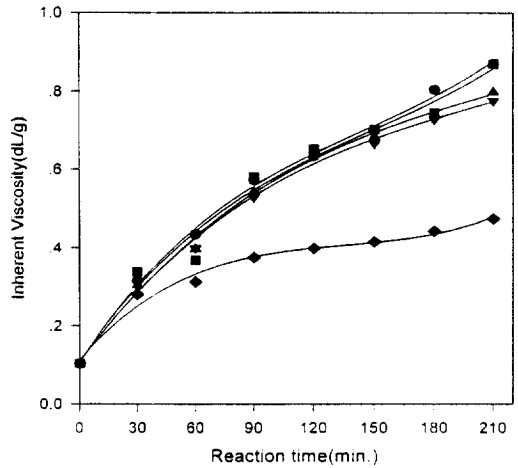


Figure 2. Plot of the inherent viscosities (I.V.) vs reaction time of PET using EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) catalysts; ● catalyst 500 ppm, ■ catalyst 400 ppm, ▲ catalyst 300 ppm, ▼ catalyst 200 ppm, ◆ catalyst 100 ppm.

2차수이며, K_2 는 에스테르 결합수에 대해 1차수로 하여 속도론적인 모델식 (6)으로 나타내었다.

$$-\frac{dn}{dt} = K_1 n^2 - K_2 (n-1) \quad (6)$$

n : 물수

K_1 , K_2 : 반응속도상수

t : 시간

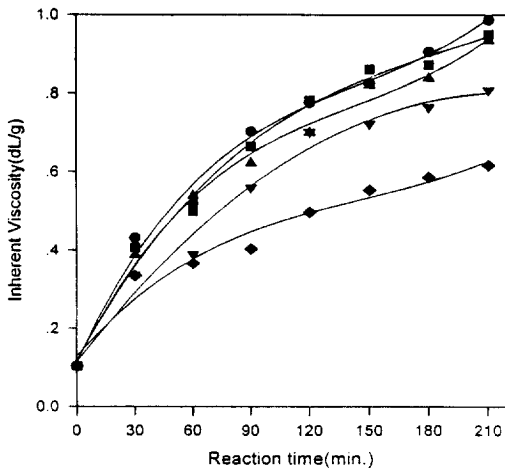


Figure 3. Plot of the inherent viscosities (I.V.) vs reaction time of PET using EG-PD (Sb_2O_3 4%) catalysts; ● catalyst 500 ppm, ■ catalyst 400 ppm, ▲ catalyst 300 ppm, ▼ catalyst 200 ppm, ◆ catalyst 100 ppm.

(6)식에서 분해생성물은 활성이 없다고 가정하고, 이러한 분해생성물의 몰수(n_d)는 시간에 따라 직선적으로 증가한다고 가정하면 (7)식으로 나타나고, (7)식을 (6)식에 대입하여 (8)식으로 나타내었다.

$$n_d = K_2 \cdot t \quad (7)$$

n_d : 분해물의 몰수

$$\frac{dn}{dt} = K_1(n - \frac{1}{2} n_d)^2 - K_2(n-1) \quad (8)$$

이 (8)식을 테일러 급수의 확장식을 이용하여 (9)식을 구하였다.

$$\begin{aligned} n &= \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^{m-1} (K_1 \cdot t)^{m-1} + K_2 \cdot t \left[1 - \sum_{m=0}^{\infty} \right. \\ &\quad \left. (-1)^m (K_1 \cdot t)^m - \frac{1}{2} K_2 \cdot t^2 \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m (M+1) \right. \\ &\quad \left. (K_1 \cdot t)^m \right] = \frac{1}{1+K_1 \cdot t} + K_2 \cdot t \left[1 - \frac{1}{1+K_1 \cdot t} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(K_1 \cdot t)^2}{3(1+K_1 \cdot t)^2} \right] \quad (9) \end{aligned}$$

(9)식에서 t 의 값이 클 때는 다음과 같은 (10)식

이 된다.

$$n = \frac{1}{1+K_1 \cdot t} + \frac{2}{3} K_2 \cdot t \quad (10)$$

$\frac{dn}{dt} = 0$ 으로 고정하면, (11)식과 같이 된다.

$$\frac{1}{2} n_{\min} = \frac{1}{Kv_1 \cdot t} = \frac{2}{3} K_2 \cdot t \quad (11)$$

(11)식에서 K_1 과 K_2 값을 계산할 수 있고, 이것을 성장반응속도(p)와 분해반응속도(d)의 근사치로 보면 (12)식과 같이 속도상수 p , d 에 대한 n 값을 계산할 수 있다. $t=0$ 일 때 n 값은 1로서 고정되어 있다.

$$n = \frac{1}{1+p \cdot t} + d \cdot t \quad (12)$$

p : 성장반응속도

d : 분해반응속도

PET의 단위구조에 대한 형성된 고분자의 분자량으로 몰수(n)로 정해 다음과 같은 방법으로 나타내었다. 이것은 임의의 t 에 대해 계산되어진 것이다.^{17,18}

$$n = \frac{192}{\text{molecular weight of formed polymer}} \quad (13)$$

촉매를 달리하여 중합한 PET의 몰수에 대한 값이 Table 3과 4에 나타나 있고, Table 5는 촉매량에 대한 성장반응속도와 분해반응속도를 나타낸 값이다. 그리고 Figs. 4~6은 반응시간에 대한 몰수에 대해서 나타낸 것으로, Sb_2O_3 분말촉매의 경우는 몰수가 서서히 감소하여 중합도가 낮게 나타나는 반면 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 촉매는 초기 몰수가 낮고 빠르게 감소함을 볼 수 있었다. 그리고 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 촉매는 몰수가 계속적으로 감소하여 500 ppm의 촉매량을 보면 5.2×10^{-3} 의 몰수를 나타내었다. 즉 액상촉매를 사용한 PET가 분자사슬내의 에스테르결합을 빠르게 형성하고 끊음으로서 반응속도의 빠른 증가를 알 수 있다.

Table 3. Number of Mole (n) of PET Using Liquid-Phase Catalysts with Reaction Time

PET No.	catalyst system	amount of catalysts (ppm)	reaction time (min.)						
			30	60	90	120	150	180	210
			$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$
1	Sb ₂ O ₃ powder	400	22.6	15.7	13.5	12.5	12.2	10.9	9.7
2	EG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	31.5	13.0	11.4	8.7	11.3	12.4	12.5
3	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	500	33.3	19.9	12.8	10.8	9.2	7.3	6.4
4	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	29.6	25.9	12.5	10.3	9.1	8.3	6.4
5	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	300	35.1	23.0	13.9	10.4	9.5	8.4	7.4
6	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	200	34.8	22.9	14.5	10.7	10.0	8.6	7.7
7	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	100	40.0	33.6	25.2	23.3	21.3	18.4	17.3

Table 4. Number of Mole (n) of PET Using Liquid-Phase Catalysts with Reaction Time

PET No.	catalyst system	amount of catalysts (ppm)	reaction time (min.)						
			30	60	90	120	150	180	210
			$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-3}$
1	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	500	20.2	14.9	9.1	7.7	7.0	6.0	5.2
2	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	22.1	15.9	10.0	7.6	6.5	6.4	5.5
3	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	300	23.8	14.1	11.1	9.2	7.0	6.8	5.7
4	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	200	29.4	23.6	13.3	9.1	8.7	7.9	7.2
5	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	100	30.1	26.3	22.4	16.0	13.5	12.8	11.8

Table 5. Propagation Rate (p) and Degradation Rate (d) of Polycondensation Reaction of PET Using Liquid-Phase Catalysts

PET No.	catalyst system	amount of catalysts (ppm)	p (mol·h)	$d \times 10^{-3}$ (mol/h)
1	Sb ₂ O ₃ powder	400	18.1	3.0
2	EG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	19.8	2.9
3	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	500	22.5	2.1
4	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	29.8	2.1
5	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	300	20.4	2.4
6	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	200	19.7	2.3
7	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	100	9.2	4.4
8	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	500	28.9	1.5
9	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	28.0	1.6
10	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	300	26.1	1.7
11	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	200	21.6	2.1
12	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	100	13.5	3.2

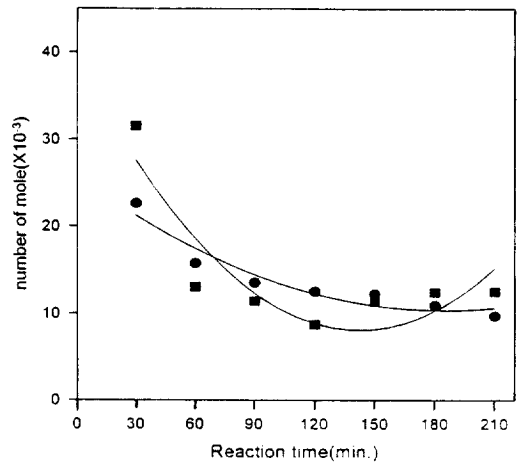


Figure 4. Plot of number of mole (n) and reaction time from PET using catalysts: ● Sb₂O₃ powder catalysts, ■ EG (Sb₂O₃ 4%) catalyst.

Figs. 7과 8은 성장반응속도 (p)와 분해반응속도 (d)를 나타낸 것으로서, p - d 관계에서는 EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) 촉매 500 ppm과 EG-PD (Sb₂O₃ 4%) 촉매 500, 400, 300 ppm으로 중합한 PET의 p 값이

높고 d 값은 낮음을 알 수 있는데, 이것은 촉매가 BHET 올리고머에 빠르게 흡수되면서 카르복실 그룹의 친핵체의 공격을 촉진시키므로 반응속도를 증가시키고 해중합의 속도를 억제함을 알 수 있다.

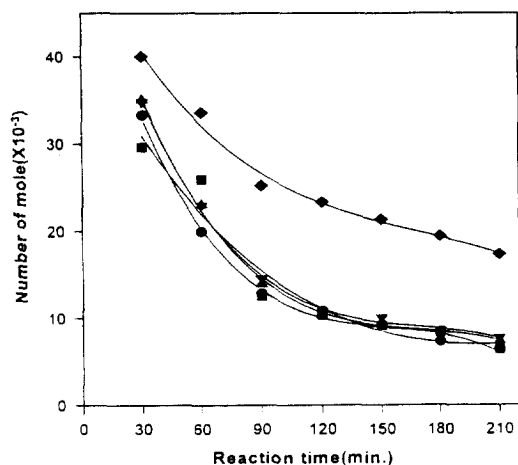


Figure 5. Plot of number of mole (n) and reaction time from PET using EG-NPG (Sb_2O_3 4%) catalysts; ● catalyst 500 ppm, ■ catalyst 400 ppm, ▲ catalyst 300 ppm, ▼ catalyst 200 ppm, ◆ catalyst 100 ppm.

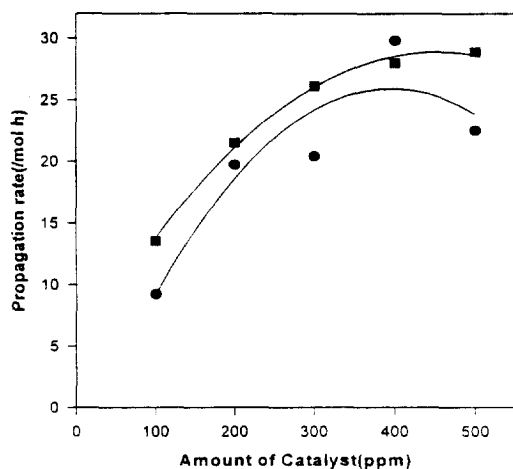


Figure 7. Plot of propagation rate (p) vs amount of catalysts as PET sample; ● PET using EG-NPG (Sb_2O_3 4%) catalyst, ■ PET using EG-PD (Sb_2O_3 4%) catalyst.

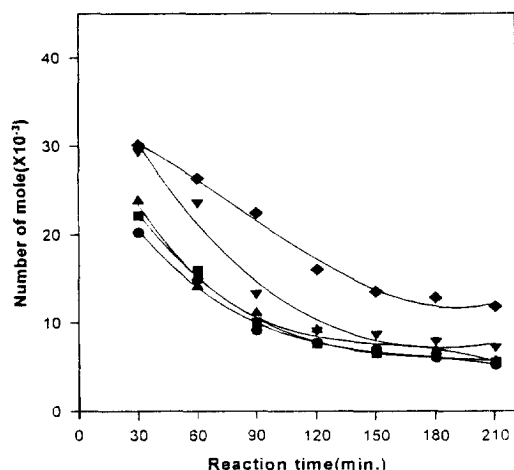


Figure 6. Plot of number of mole (n) and reaction time from PET using EG-PD (Sb_2O_3 4%) catalysts; ● catalyst 500 ppm, ■ catalyst 400 ppm, ▲ catalyst 300 ppm, ▼ catalyst 200 ppm, ◆ catalyst 100 ppm.

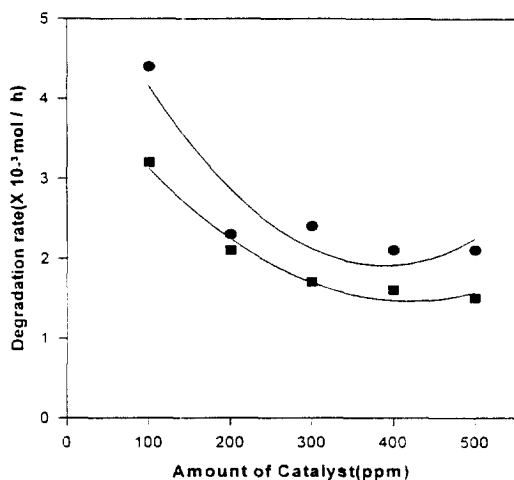


Figure 8. Plot of degradation rate (d) vs amounts of catalysts as PET sample; ● PET using EG-NPG (Sb_2O_3 4%) catalyst, ■ PET using EG-PD (Sb_2O_3 4%) catalyst.

촉매양에 따른 영향. Table 3과 4에서 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 촉매의 경우에는 400 ppm과 500 ppm의 촉매량으로 중합한 PET가 중합반응시간 150분 정도에서 중합도가 100 이상의 값을 가짐을 알 수 있었다. 하지만 Sb_2O_3 분말촉매의 경우는 210분에서 중합도가 100 이상의 값을 가지므로 액상촉매의 경

우 200 ppm을 사용한 경우보다 낮음을 알 수 있지만, EG (Sb_2O_3 4%) 촉매의 경우는 120분 이후에서는 중합도의 감소를 보이므로 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 촉매로 중합한 PET가 고중합도에서 안정함을 알 수 있다. 그리고 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 촉매와 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 촉매를 비교하면, EG-PD (Sb_2O_3

4%) 촉매 500 ppm에서는 210분에서 191의 고중합도를 나타냄을 알 수 있고, 300 ppm과 200 ppm은 EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) 촉매의 500, 400 ppm과 비슷한 중합도를 가짐을 알 수 있다. 즉 액상촉매를 사용한 경우 용해되어 들어가는 속도에 있어서 BHET 올리고머에 확산되어 들어가는 시간이 짧으므로 반응 속도가 빠르고 고중합도를 얻을 수 있으며 촉매양이 낮아도 비슷하게 나타남을 알 수 있다.

분자량 분포. 각 PET 시료의 촉매양에 따른 분자량 분포를 알아보기 위하여 GPC로 분석하였고, 여기서 얻어진 수평균분자량 (M_n)과 무게평균분자량 (M_w) 및 분자량분포지수 (M_w/M_n , polydispersity)를 Table 6에 나타내었다. EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) 촉매 400 ppm을 사용한 경우의 PET의 분자량분포지수가 1.633으로 가장 낮게 분포되어 있고, EG-PD (Sb₂O₃ 4%) 촉매의 경우는 500 ppm에서의 분자량분포지수가 1.691로 나타남을 알 수 있었다. 이것은 10000 이하의 저분자물의 분자쇄가 계속적으로 사슬을 연결하여 고분자량을 형성하고 있으며 이것은 액상촉매의 활성의 증가로 인한 영향인 것임을 알 수 있었다.

용해도 파라메타. 용해도 파라메타의 계산은 Hoftyzer와 Krevelen의 방법으로 다음의 식을 사용

하여 계산하였다.²⁰

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad \delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}}$$

$$\delta = \sqrt{(\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)}$$

V : 몰체적

F_{di} : 분산에 의한 몰인력상수

F_{pi} : 극성기에 의한 몰인력상수

E_{hi} : 수소기에 의한 몰인력상수

δ : 용해도 파라메타

Table 7은 용해도 파라메타를 계산한 값으로서, PET는 22.69 J^{1/2}/cm^{3/2}이고, 순수한 BHET는 31.92 J^{1/2}/cm^{3/2}, BHET 올리고머는 23.88 J^{1/2}/cm^{3/2}, EG는 36.5 J^{1/2}/cm^{3/2}이고, NPG는 28.76 J^{1/2}/cm^{3/2}이고, PD는 32.16 J^{1/2}/cm^{3/2}을 나타내었다. 즉 NPG < PD < EG의 glycol 순서로 용해도 파라메타를 나타내고, BHET의 용해도 파라메타와 가장 가까운 물질은 PD 임을 알 수 있었다. 이것은 용해도 파라메타가 비슷하기 때문에 중합 중에 저분자물의 빠른

Table 6. The Molecular Weight Distribution (MWD) from Polycondensation Reaction of PET Using Liquid-Phase Catalysts

PET No.	catalyst system	amount of catalysts (ppm)	reaction time (min.)	inherent viscosity (I.V. dL/g)	M_n	M_v	M_w	M_z	polydispersity (M_w/M_n)
1	Sb ₂ O ₃ powder	400	150	0.619	18500	29300	32100	47300	1.735
2	EG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	90	0.647	25000	37700	44900	68800	1.796
3	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	500	120	0.634	13500	22600	24400	37500	1.807
4	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	120	0.652	24000	36300	38200	55300	1.633
5	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	300	120	0.628	14600	22800	25300	37300	1.733
6	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	500	90	0.702	20700	31200	35000	50900	1.691
7	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	90	0.664	18200	27400	31600	47200	1.736
8	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	300	90	0.622	18600	28000	32200	47200	1.731

Table 7. Solubility Parameter of PET, BHET, BHET Oligomer and Different Glycol

	V^a (cm ³ /mol)	δ_d	δ_p	δ_h	δ^b (J ^{1/2} /cm ^{3/2})	difference in solubility parameter (J ^{1/2} /cm ^{3/2})					
						PET	BHET	BHET oligomer	EG	PD	NPG
PET	137.14	18.88	7.19	10.33	22.69	-	-9.23	-1.19	-13.81	-9.47	-6.07
BHET	149.80	23.82	9.42	19.03	31.92	9.23	-	8.04	-4.58	-0.24	3.16
BHET oligomer	701.76	19.82	7.02	11.32	23.88	1.19	-8.04	-	-12.62	-8.28	-4.88
EG	55.70	17.23	17.95	26.79	36.50	13.81	4.58	12.62	-	4.34	7.74
PD	72.26	17.02	13.83	23.52	32.16	9.47	0.24	8.28	-4.34	-	3.40
NPG	97.70	17.70	10.23	20.23	28.76	6.07	-3.16	4.88	-7.74	-3.40	-

^a V : Molar volume (cm³/mol), ^b δ : Solubility parameter (J^{1/2}/cm^{3/2}).

Table 8. The Effect of Catalysts on the PET Polymerization

catalyst system	amount of catalyst (ppm)	physical state at room temp.	p (mol·h)	d $\times 10^{-3}$ (mol/h)	polydispersity (M_w/M_n) in I.V. dL/g	reaction time (min.) ^a
Sb ₂ O ₃ powder	400	solid (powder)	18.1	3.0	1.735 (0.619)	168
EG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	precipitated- solution	19.8	2.9	1.796 (0.647)	93
EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	solution	28.0	1.6	1.736 (0.664)	87
EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	partially precipi- tated solution	29.8	2.1	1.633 (0.652)	118

^a Reaction time to obtain PET of I.V. = 0.65 dL/g.

Table 9. DSC Thermal Properties of PET Polymerized by Different Form of Catalysts

PET No.	catalyst system	amount of catalyst(ppm)	reaction time (min.)	inherent viscosity (dL/g)	heating temp.(°C)			cooling temp (°C)
					T_g	T_c	T_m	T_c
1	Sb ₂ O ₃ powder	400	150	0.619	75	125	259	209
2	EG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	90	0.647	72	135	257	189
3	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	500	120	0.634	80	122	259	213
4	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	400	120	0.652	73	125	260	210
5	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	300	120	0.628	74	128	260	207
6	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	200	120	0.638	77	127	259	203
7	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	100	210	0.474	75	128	260	206

중합반응속도를 나타내고 반응시간이 길어져도 고중합도의 반응물을 얻을 수 있음은 열적으로 안정되어 분해반응속도를 낮게 하기 때문이다. 그리고 NPG는 BHET 올리고머보다도 낮은 용해도 파라메타를 가지므로 저분자물의 중합속도가 120분 전후에서 빠르게 반응하여 고중합도를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

중합촉매의 안정화 영향. Table 8은 I.V.가 0.65 dL/g을 기준으로 하여 성장반응속도, 분해반응속도, 분자량분포지수를 비교한 값을 나타내었다. 성장반응속도는 EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) 촉매는 29.8/mol·h, Sb₂O₃ 분말촉매는 18.1/mol·h로서 EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) 촉매가 중합반응속도가 빠르게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 분자량분포지수가 낮게 나

Table 10. DSC Thermal Properties of PET Polymerized by Different Form of Catalysts

PET No.	catalyst system	amount of catalyst(ppm)	reaction time (min.)	inherent viscosity (dL/g)	heating temp.(°C)			cooling temp(°C)
					T_g	T_c	T_m	T_c
1	EG-PD (Sb_2O_3 4%)	500	90	0.702	75	124	258	213
2	EG-PD (Sb_2O_3 4%)	400	90	0.664	76	127	258	206
3	EG-PD (Sb_2O_3 4%)	300	90	0.622	78	129	259	203
4	EG-PD (Sb_2O_3 4%)	200	120	0.701	72	127	260	198
5	EG-PD (Sb_2O_3 4%)	100	210	0.617	72	135	260	212

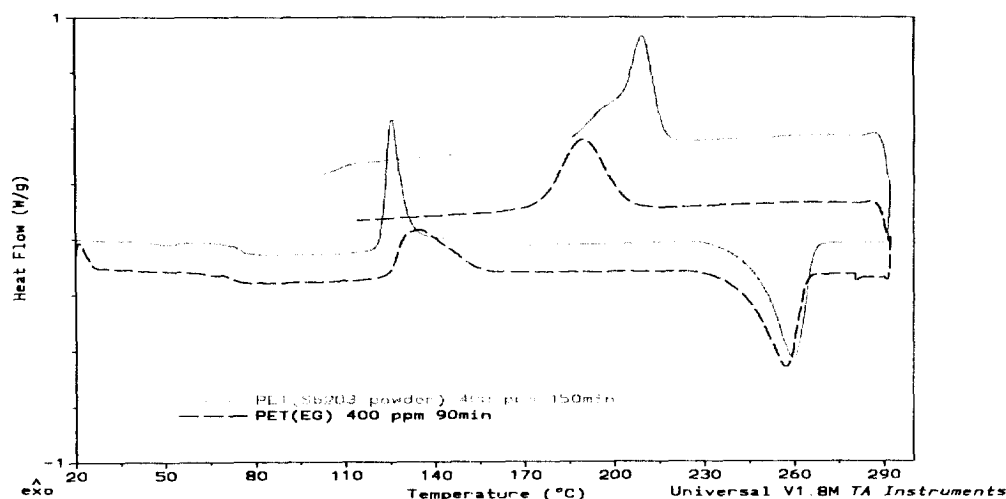


Figure 9. DSC diagram of PET using Sb_2O_3 powder catalyst and EG (Sb_2O_3 4%) catalyst.

타남으로 축매의 안정화로 인하여 반응시간이 지날수록 분해반응보다 성장반응이 빨라짐을 알 수 있었다. 그리고 Sb_2O_3 분말축매를 사용한 PET의 중합반응시간은 I.V.가 0.65 dL/g를 기준으로 168분 정도를 나타내지만 EG (Sb_2O_3 4%) 축매, EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 축매, EG-PD (Sb_2O_3 4%) 축매는 각각 93분, 118분, 87분의 중합반응시간으로 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 축매를 사용한 경우가 가장 빠른 시간에 0.65 dL/g의 I.V.에 도달함을 알 수 있었다. I.V.가 0.65 dL/g에 도달하는 반응시간과 성장반응속도 및 분해반응속도를 비교하였을 때 고분자사슬의 성장은 성장반응속도의 증가보다는 분해반응속도의 감소와 더 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

열적 성질. 각 PET 시료에서 I.V.가 0.6~0.7 dL/g 사이의 시료의 반응시간에 대해 T_g , T_c , T_m 에 대한 값을 Table 9와 10에 나타내었다. Figs. 9~

11은 각 축매를 사용한 PET의 DSC 열곡선을 나타낸 것으로, EG-NPG (Sb_2O_3 4%)와 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 축매를 사용한 경우의 PET의 T_m 은 258~260 °C로 비슷함을 나타내었고, Sb_2O_3 분말축매와 EG (Sb_2O_3 4%) 축매를 사용한 PET의 T_m 은 각각 257 °C와 259 °C를 나타냄을 알 수 있었다. 일반적인 순수 PET chip은 257 °C를 나타내므로, EG-NPG (Sb_2O_3 4%)와 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 축매를 사용한 경우의 PET가 2~3 °C가 높음을 알 수 있었다.¹⁹

결론

1. 반응속도에 있어서는 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 축매보다는 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 축매가 상대적으로 중합도가 높게 형성되며 물수가 작음을 알 수 있고, 이것은 성장반응속도의 증가에 비해 분해반응속도가

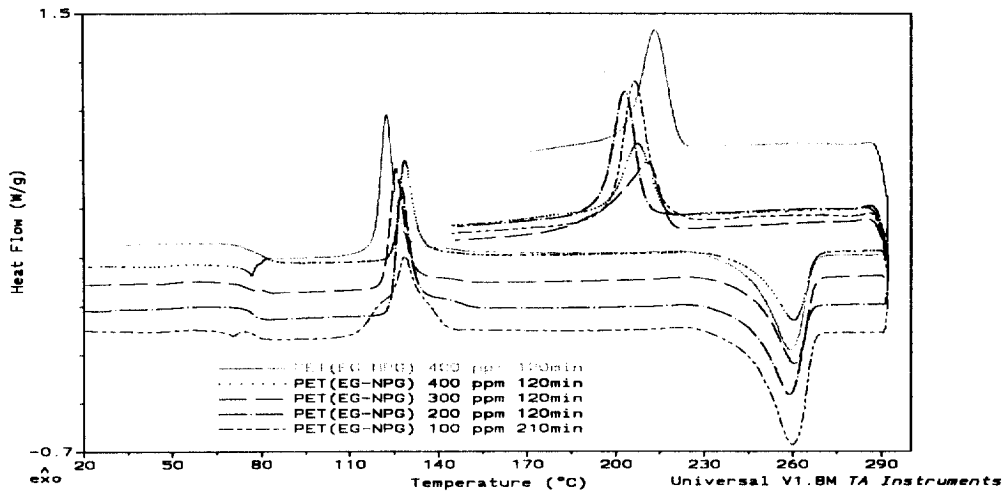


Figure 10. DSC diagram of PET using different content of EG-NPG (Sb_2O_3 4%) catalysts.

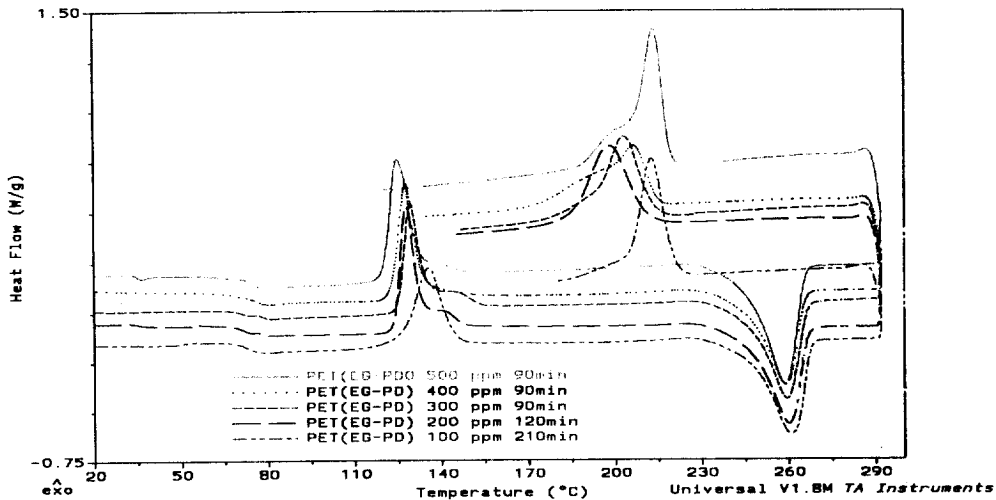


Figure 11. DSC diagram of PET using different content of EG-PD (Sb_2O_3 4%) catalysts.

느리기 때문이다. 액상축매인 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 축매, EG-PD (Sb_2O_3 4%) 축매를 사용한 경우는 중합반응시간에 따른 중합도가 증가하여도 열적으로 안정화됨을 알 수 있었다.

2. 분자량분포지수에서는 Sb_2O_3 분말축매의 경우보다 액상축매인 EG-NPG (Sb_2O_3 4%)와 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 축매를 사용한 경우 대체로 분자량분포지수가 작게 나타남을 알 수 있었고, 이것은 저분자 물질이 중합반응시간이 지남에 따라 중합에 관여하여

중합도를 높임을 알 수 있었다.

3. 열적 변화에서는 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 축매의 경우의 PET는 T_m 이 259~260 °C 정도이고, EG-PD (Sb_2O_3 4%) 축매를 사용한 PET는 T_m 이 258~260 °C로 비슷하게 나타남을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단(KOSEF 96-10-01-01-A-3)의 연구지원 아래 연구되어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. H. S. Son, S. K. Lim, K. H. Park, T. W. Son, and W. S. Yoon, *Polymer(Korea)*, **22**, 23 (1998).
2. C. Y. Kim and H. N. Cho, *Polymer Science and Technology(Korea)*, **3**, 77 (1992).
3. L. S. Park and J. H. Yoon, *Polymer(Korea)*, **18**, 693 (1994).
4. H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, and G. T. Seaborg, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., p. 96, John Wiley & Sons, Inc., 1978.
5. S. S. Park, S. S. Im, and D. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 324(1993).
6. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **16**, 185 (1975).
7. K. Tomita, *Polymer*, **17**, 221 (1976).
8. S. G. Hovenkamp, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 3671 (1971).
9. P. Manaresi and A. Munari, *Polymer*, **27**, 956(1986).
10. D. E. Kokkalas, D. N. Bikiaris, and G. P. Karayannidis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 787 (1995).
11. O. F. Solomon and I. Z. Ciuta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 683 (1962).
12. S. A. Berkowitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4353 (1984).
13. W. S. Ha, S. K. Oh, and J. H. Youg, *J. Korean Fiber Sci.*, **27**, 66 (1990).
14. A. Kastanek, J. Zelenka, and K. Hajek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4117 (1995).
15. S. C. Lee, K. H. Yoon, I. H. Park, H. C. Kim, and T. W. Son, *Polymer*, **38**, 4831 (1997).
16. H. Zimmerman and E. Lebnitz, *Faserforsch. Textiltechnik*, **16**, 282 (1965).
17. K. Tomita, *Polymer*, **14**, 50 (1973).
18. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, and J. R. Huh, *Polymer (Korea)*, **17**, 588 (1993).
19. B. G. Min, S. C. Lee, K. H. Yoon, and T. W. Son, *J. Korean Fiber Sci.*, **34**, 668 (1997).
20. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd ed., p. 212, Elsevier Sci. Publishing Company Inc., 1990.