

Poly(ethylene terephthalate)의 중축합에 있어서 촉매의 영향

박 이 순[†] · 윤 정 훈

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1994년 5월 11일 접수)

Effect of Catalyst on the Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate)

Lee Soon Park[†] and Jeong Hoon Yoon

Department of Polymer Science, College of Engineering Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea

(Received May 11, 1994)

요 약 : PET의 중축합(polycondensation) 단계의 중합 속도를 증가시킨다고 알려진 titanium alkoxide 촉매들의 효과를 공업적으로 주로 사용되고 있는 Sb_2O_3 촉매와 비교하였다. 즉 중축합 단계에서 촉매비를 titanium alkoxide/ Sb_2O_3 = 40/60으로 하고 titanium(IV) alkoxide의 alkoxide ligand를 ethoxide, butoxide, 2-ethylhexoxide로 바꾸었을 때 ligand의 carbon수가 적을수록 반응시간이 현저히 단축되나 부반응도 동시에 일어나 생성된 중합체에 색상이 나타나는 등 ligand의 크기에 따라 정반응과 부반응이 영향을 받는 steric effect 효과가 나타남을 알았다. 따라서 균일 촉매인 titanium alkoxide 대신에 열안정제로의 역할을 할 수 있는 phosphate compound를 $TiCl_4$ 와 반응시켜 새로운 Ti-P계 촉매(PETCA)를 합성하였다. PETCA 촉매는 Sb_2O_3 촉매보다 중축합 시간을 단축시켰으며, titanium alkoxide 촉매를 단독으로 사용할 때 보다 중합물의 백색도를 향상시켰다.

Abstract : In this study several titanium alkoxide catalysts were tested first in combination with Sb_2O_3 catalyst in the polycondensation stage of PET, poly(ethylene terephthalate). With titanium alkoxide/ Sb_2O_3 = 40/60 it was found that titanium alkoxide catalysts shortened the polycondensation reaction time considerably, as the carbon number of alkoxide ligand decreased from 2-ethylhexoxide, butoxide to ethoxide in the titanium alkoxide catalyst. However, Side reactions which form the yellowish byproduct in PET also increased by the same order. From these results it was noted that steric control occurred at active site in Ti(IV) catalyst in the polycondensation stage of PET synthesis. New Ti-P type catalyst (PETCA) was synthesized from $TiCl_4$ and phosphate compounds which are known to be effective as thermal stabilizer in the polycondensation reaction of PET. The new PETCA catalyst was found to be effective in shortening reaction time and improving color of PET.

Keywords : PET, synthesis, catalyst effect.

서 론

Poly(ethylene terephthalate), PET는 합성섬유의 대중을 이루고 있으며 근래에는 tire cord, film,

bottle용 등으로 용도가 증대되고 있다. PET의 제조 공정에 있어서 일본을 중심으로 중합 시간 단축을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹ 국내에서도 PET 섬유의 고속 방사기술 개발과 더불어

PET의 고효율 중합기술에 관한 연구의 필요성이 증대되고 있다.²

PET는 DMT(dimethyl terephthalate) 또는 TPA(terephthalic acid)를 EG(ethylene glycol)과 반응시켜 제조할 수 있으나 섬유용 PET는 현재 대부분 TPA를 원료로 하고 있다. PET의 제조 공정은 TPA와 EG로 부터 bishydroxyethyl terephthalate (BHET) prepolymer(oligomer)를 만드는 esterification 단계와 고온 감압하에서 탈 EG 반응이 일어나는 polycondensation 단계로 나누어진다. TPA process의 esterification 단계 반응에 있어서는 TPA : EG = 1 : 1.1-1.2 mole비의 slurry를 무촉매 조건하에서 동량의 용융상태의 oligomer에 주입하여 상압 혹은 0.3-0.5 MPa의 가압하에서 conversion이 94-98%까지 반응시킨 후 polycondensation 단계로 넘기게 되는데 이때 평균 중합도 $DP=3$, acid value 350-400 eq/10⁶ g 정도의 oligomer가 얻어진다. Polycondensation 단계반응에 있어서는 280℃ 정도의 고온 및 1-3mmHg 감압하에서 ester interchange mechanism에 의한 탈 EG 반응이 일어나며, 반응시간 단축 및 부반응을 억제하기 위하여 촉매 및 기타 첨가제의 선정이 중요하다고 알려져 있다.

Polycondensation 단계의 촉매에 대해서는 많은 특허^{3,4} 및 문헌 보고⁵⁻⁸가 있으나 보통 부반응에 의한 PET의 착색을 고려하여 Sb, Ge계 금속 산화물 촉매⁹⁻¹⁰가 주로 사용되고 있으며, 기타 열안정제, whitening agent, delustering agent등 첨가제가 함께 쓰인다. 본 연구에서는 치환기가 다른 titanium alkoxide들을 촉매로 사용하여 그 특성을 검토하였으며, 이를 토대로 새로운 Ti-P계 촉매(PETCA)를 합성하고 esterification 및 polycondensation 반응에 대한 영향을 조사하였다.

실 험

Material. 실험에 사용된 TPA는 삼성 석유화학의 제품을, 그리고 EG 및 Sb₂O₃는 시약급을 정

제없이 사용하였다. Oligomer는 TPA와 EG를 uncatalyzed esterification에 의해 실험실에서 제조하여 사용하였다. 그리고 titanium(IV) chloride, ethoxide, butoxide, 2-ethyl hexoxide 및 phosphoric acid, trimethylphosphate(TMP), triethylphosphate(TEP) triphenylphosphate(TPP) 등은 Aldrich 및 Tokyo Kasei Kogyo사의 시약급을 사용하였다. Ti-P계 촉매(PETCA)는 aspirator가 장치된 반응기에 TiCl₄를 넣고 교반하에서 TEP(PETCA I) 혹은 TMP(PETCA II)를 적가하여 제조하였으며 반응 후 이를 ethanol 혹은 butanol로 희석하였다.

Esterification 단계 반응. Esterification 단계 반응은 공업적인 방법과 유사하게 용융된 oligomer에 TPA/EG slurry를 적가하면서 240-260℃ 사이의 적정 온도에서 탈수하여 제조하였다. Mechanical stirrer, condenser, slurry 투입구 및 thermocouple이 장치된 resin kettle을 반응기로 사용하고 heating mantle를 온도 지시계가 부착된 temperature controller에 연결하여 반응기 내의 온도를 thermocouple을 통해 감지 및 조절하도록 하였으며 반응 결과 생성된 물을 graduated cylinder로 반응 시간에 따라 측정하였다.

반응 순서를 보면, (1) uncatalyzed 반응에 의해 생성된 oligomer 198.33g(BHET 기준 1mol)을 잘게 부수어 반응기 내에 담는다. (2) 반응기 내를 N₂ gas로 치환하고 적정 온도까지 승온하여 oligomer가 melt되기 시작하면서 교반을 시작한다. (3) 미리 만들어 둔 TPA (249.20g)/EG (102.42g) slurry를 reactor 상부 slurry tank에 넣은 후 서서히 교반시키면서 연결 고무관의 clamp를 개폐하면서 반응기로 TPA/EG slurry를 투입한다. 이때 예정 반응 온도에서 $\pm 1^\circ\text{C}$ 사이에서 TPA/EG slurry를 반응기에 투입한다. 그리고 반응 시작 후 부터는 EG의 손실을 막기 위하여 N₂ purge를 중지하고 condenser 상부의 H₂O 증기 온도를 100-104℃가 되게끔 유지하면서 condenser를 통해 나오는 유출수를 graduated cylinder를

사용하여 시간에 따라 측정하였다. (4) 단량체 slurry 투입이 끝난 후 약 30분간 더 교반하여 반응물이 투명해지면 반응 종점으로 잡고 5분 정도 더 교반 후 oligomer를 회수하였다.

Polycondensation 단계 반응. Esterification 단계 반응에서 생성된 oligomer를 중합시키는 polycondensation 단계 반응은 중합 촉매와 열안정제를 첨가하여 고온, 고진공하에서 진행하였다. Mechanical stirrer, glass reactor, temperature controller가 연결된 oil bath가 사용되었으며, vacuum pump로 반응관 내부에 고진공을 유지하고 반응중에 생성되는 ethylene glycol은 dry ice로 충전된 cold trap으로 회수하였다. 그리고 stirring motor에는 constant voltage controller가 연결된 motor controller가 사용되었으며 일정시간마다 stirrer의 회전수를 측정 기록하였다.

반응 순서를 보면 (1) Oligomer 일정량을 잘게 부수어 중합관에 넣은 후 중합 촉매, 열안정제등을 투입하고 온도를 240℃로 상승시켜 반응물을 용융시켰다. (2) 반응물이 모두 용융된 상태로 부터 40분 동안에 걸쳐 온도와 진공도가 각각 280℃ 및 3mmHg에 이르도록 서서히 조절하면서 교반하에서 초기반응을 시켰다. (3) Stirring motor의 속도를 120rpm에 맞추고 중합 반응에 의한 점도 증가로 인하여 교반 속도가 30rpm이 될 때까지 반응을 계속하였다. Polycondensation 단계 반응 시간은 stirring motor의 속도를 120rpm으로 고정한 시각을 기점으로 하여 일정 시간마다 tachometer로 교반 속도를 측정함으로써 반응 진행도의 척도로 하였다. 반응 종지점(30rpm)에서는 교반을 중지하고 진공을 제거한 후 반응관 아래 부분에 있는 작은 유리관을 깨뜨린 후 질소압을 이용하여 용융 상태의 PET를 물통 속으로 토출시켜 중합체를 회수하였다.

결과 및 고찰

Esterification 단계 반응에 있어서 촉매들의

영향.

무촉매 esterification 반응 : TPA/EG의 esterification 반응을 oligomer/monomer=1/1.5로 하여 무촉매 조건하에서 반응 온도를 236.5℃에서 10℃씩 증가하여 266.5℃까지 바꾸면서 수행하였다. 이 때 반응 시간에 따른 유출수 양이 Fig. 1에 나타나 있다.

Fig. 1로 부터 TPA/EG의 esterification 반응 속도는 온도가 증가함에 따라 증가하나 반응온도가 266.5℃의 경우 생성된 oligomer는 육안으로 관찰될 수 있을 정도의 회색을 나타내었다. 이러한 온도에 따른 반응 속도 증가는 고온에서 TPA의 EG에 대한 용해도 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

Sb₂O₃ 촉매 esterification 반응 : Oligomer/monomer=1/1.5의 비율로 TPA/EG slurry를 용융된 oligomer medium에 240℃의 반응 온도에서 적가하면서 반응시킬 때 무촉매 및 Sb₂O₃ 촉매 존재하의 시간에 따른 유출수 양이 Fig. 2에 나타나 있다.

Fig. 2로 부터 공업적으로 polycondensation 반응에서 catalyst로 사용되는 Sb₂O₃가 esterification 단계에서도 catalyst로 작용함을 볼 수 있다. Fradet등¹¹도 transition metal의 oxide 혹은 salt들이 esterification 반응의 catalyst로 작용한다고 보고하였다. 그러나 Sb₂O₃ 촉매를 600ppm 정도로 투입하게 되면 oligomer 단계에서 회색을 띄며

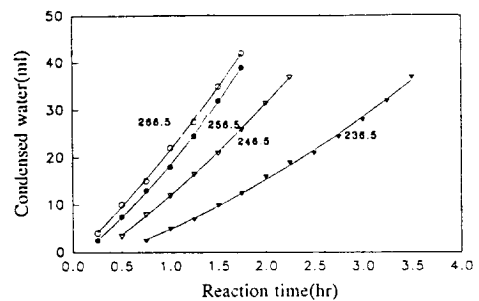


Fig. 1. Effect of temperature on the uncatalyzed TPA/EG esterification stage reaction.

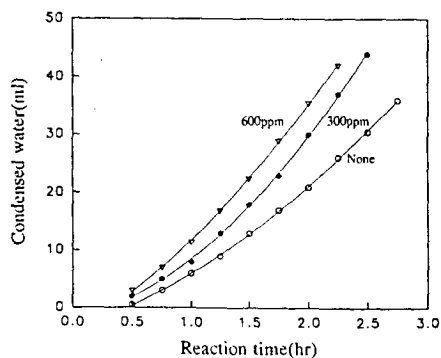


Fig. 2. Effect of amount of Sb_2O_3 catalyst(ppm) on the TPA/EG esterification stage reaction at 240°C .

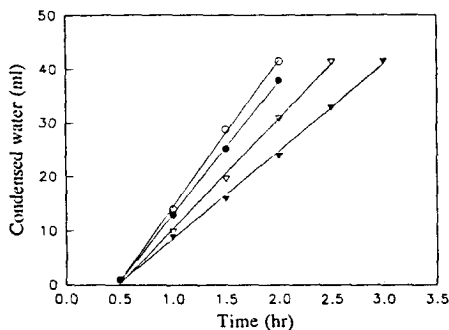


Fig. 3. Effect of amount of catalyst(PETCA) on the TPA/EG esterification stage reaction at 240°C .

- : $\text{Ti} = 3.98 \times 10^{-4} \text{ mol/200g BHET}$
- : $\text{Ti} = 2.74 \times 10^{-4} \text{ mol/200g BHET}$
- ▽ : $\text{Ti} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/200g BHET}$
- ▼ : Uncatalyzed

polycondensation 반응후에 PET 중합체는 짙은 황색을 나타냄이 관찰되었다.

Ti-P계 촉매 esterification 반응 : Titanium (IV)와 phosphorous를 함유하는 새로운 촉매 (PETCA)를 esterification 단계에 투입하여 촉매 역할에 대하여 조사하였다. 촉매의 양에 대해서는 BHET 200g 대비 Sb_2O_3 200ppm을 쓴 경우를 Sb 금속 원자에 대하여 환산하면 $2.74 \times 10^{-4} \text{ mol}$ Sb 원자가 되므로 200g BHET 기준으로 촉매의 함량이 $3.98 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $2.74 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 1.00×10^{-4}

mol Ti 원자가 되도록 각각 투입하여 esterification반응을 행하였다. 이 때 Fig. 3으로 부터 무촉매의 경우보다 반응 시간이 현저히 단축되었으며 생성되는 색상이 무촉매 esterification의 경우와 유사함을 알 수 있었다.

Polycondensation 단계 반응에 있어서 촉매들의 영향.

Polycondensation 단계 반응의 기초 조건 실험 :

Polycondensation 단계 반응에 있어서 촉매에 의한 반응 시간 단축의 효과 유무를 조사하기 위하여는 먼저 다른 반응 변수들을 일정하게 할 필요가 있다. Oligomer로는 실험실에서 합성된 DP=3 정도의 bishydroxyethyl terephthalate(BHET) oligomer 200g을 사용하였다. 반응의 기준 촉매로는 Sb_2O_3 를 BHET 대비 200ppm, 열안정제로는 phosphoric acid를 100ppm, 반응 온도 280°C , 진공도는 2-3mmHg로 하여 polycondensation 반응을 행하였다. 이때 중합반응이 진행함에 따라 점도 증가로 인하여 constant voltage supplier(AVR)에 의해 일정 전압이 걸린 교반기의 rpm이 감소하게 되며 이것을 반응 진척도의 척도로 사용하였다. 이 때 알맞은 초기 및 최종 rpm을 정하기 위하여

Table 1. Preliminary Study of Reaction Condition of Polycondensation Stage

Sample No.	rpm	PET Property			Reaction Time(min)
		IV	COOH	L/b	
PET 7	120→50	0.494	—	45.3/1.7	60
PET 27	120→40	0.566	23.6	50.5/1.7	88
PET 28	120→30	0.573	24.2	50.9/3.5	93
PET 8	110→50	0.492	14.1	47.2/2.7	60
PET 24	110→40	0.520	27.8	60.1/5.1	80
PET 26	110→30	0.607	24.0	60.1/5.1	115
PET 9	100→40	0.502	18.6	50.1/2.4	65
PET 22	100→30	0.562	20.6	51.8/5.0	220
PET 23	100→20	0.577	25.7	51.0/5.3	120

* Reaction Condition :

Temp.; 280°C , Vac.; 2-3mmHg, BHET oligomer; 200g, Sb_2O_3 ; 200ppm, Phosphoric acid(as thermal stabilizer); 100ppm

Table 1에서와 같이 여러 초기 및 최종 rpm에서 실험하였다. 그 결과 초기 및 최종 rpm을 120 및 30의 범위에서 중합을 시키면 중합된 PET는 고유점도(IV) 0.57, COOH값 20 ± 5 , light/blueness (L/b)=51/3.5 정도의 값을 나타내며 통상 쓰이는 PET의 IV 값, 0.60에 접근함을 알았다. 따라서 이와 같은 반응 조건을 기준으로 하여 각종 촉매들의 중합 반응에 대한 영향을 검토하였다.

Titanium Alkoxides 및 Sb_2O_3 촉매의 효과 :

앞서 기술한 기준 반응 조건에서 BHET oligomer의 양을 200g으로 하고 homogeneous catalyst인 $Ti(OBu)_4$ 및 $Ti(OBu)_4/Sb_2O_3$ 혼합 촉매의 중합 반응 시간의 영향을 Sb_2O_3 촉매와 비교 조사하였다. 여기에서 촉매의 정량이 문제가 되는데 BHET oligomer 대비 200ppm의 Sb_2O_3 를 Sb 원자를 기준으로 환산하면 2.74×10^{-4} mole Sb/200g BHET oligomer의 관계를 얻으므로 예를 들면 $Ti(OBu)_4/Sb_2O_3=20/80$ 인 혼합 촉매의 경우는 BHET 200g 대비 $Ti=0.55 \times 10^{-4}$ mole, $Sb=2.19 \times 10^{-4}$ mole에 상당하는 양 만큼의 $Ti(OBu)_4$ 및 Sb_2O_3 를 각각 촉매로 투입하였다. 촉매의 반응 시간에 대한 효과를 조사함에 있어서 촉매중 금속 (Ti, Sb)의 mole수로 양적인 관계를 비교함이 촉매 무게 대비 즉 ppm 단위 보다 더 정확한 정량적인 관계를 나타낼 수 있다고 생각되었다. Table 2에서 보듯이 금속 산화물계 heterogeneous catalyst인 Sb_2O_3 에 $Ti(OBu)_4$ homogeneous catalyst를 첨가하면 중합 속도가 증가되어 같은 고유점도 (IV)의 PET를 합성하는데 중합 시간이 단축됨을

알 수 있었다. 그러나 $Ti(OBu)_4$ 단독으로 사용하는 중합 시간이 더 단축되나 색차계의 b값이 6.9로 증가되고 생성된 PET에 담황색의 색상 변화가 관찰되었다. Table 2의 결과를 graph로 나타내면 Fig. 4와 같다. 다음으로는 혼합 촉매의 원소비를 $Ti/Sb=40/60$ 으로 고정하고 titanium alkoxide의 ligand를 ethoxide, butoxide, 2-ethyl hexoxide로 carbon의 수를 2, 4, 8로 증가시킬 때 중합 반응 시간의 영향을 Sb_2O_4 ($Sb=2.744 \times 10^{-4}$ mole/200g BHET 기준) 촉매를 단독으로 쓴 경우와 비교하여 보았다.

Table 3 및 Fig. 5에서 보듯이 alkoxide ligand의 carbon 수가 감소할수록 반응 속도가 증가됨을, 즉 titanium alkoxide 촉매 ligand의 크기에 따라 중합 시간이 변하는 steric control 현상이 작용함을 알 수 있었다.

Ti-P계 촉매 PETCA의 영향 : 앞 절에서 titanium alkoxide 촉매의 ligand 크기에 따라 중합 반응 속도가 변하는 steric control 현상을 보았다. 여기에서 $Ti(OEt)_4$ 와 같은 경우 ligand의 크기가 작으므로 반응 속도가 현저히 증가하나 부반응 또한 촉진됨에 따라 생성되는 PET의 b값이 증가됨을 볼 수 있었다. 따라서 Ti에 결합하는 ligand의 크기를 조절할 수 있고 열안정제의 효과가 있는 phosphate계 화합물을 $TiCl_4$ 와 반응시켜 ligand의 크기를 변화시킨 새로운 Ti-P계 촉매 PETCA(I) 및 (II) series를 합성하였다. 여기에서 PETCA (I)과 (II)의 차이는 반응시킨 phosphate 자체의 ligand 크기가 (II)가 (I)보다 큰것을 사용하였다.

Table 2. Effect of $Ti(OBu)_4/Sb_2O_3$ Mixture Catalyst on Polycondensation Reaction

Sample No.	Catalyst System	PET Property			Reaction Time (min)
		IV	COOH	L/b	
PET 28	$Sb_2O_3=100\%$	0.573	24.2	50.9/3.5	93
PET 30	$Ti(OBu)_4/Sb_2O_3=20/80$	0.572	26.1	54.4/4.0	92
PET 31	$Ti(OBu)_4/Sb_2O_3=40/60$	0.572	22.6	59.3/4.0	67
PET 32	$Ti(OBu)_4/Sb_2O_3=60/40$	0.596	25.7	68.4/4.0	55
PET 33	$Ti(OBu)_4=100\%$	0.623	13.9	66.0/6.9	40

* Reaction Condition : Temp.; 280°C, Vac.; 2-3mmHg, BHET oligomer; 200g, Phosphoric acid(as thermal stabilizer); 100ppm

Table 3. Effect of Ligand of Titanium Alkoxide Catalyst on Polycondensation Reaction

Sample No.	Catalyst System	PET Property			Reaction Time (min)
		IV	COOH	L/b	
PET 28	$\text{Sb}_2\text{O}_3=100\%$	0.573	24.2	50.9/3.5	93
PET 30	$\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Sb}_2\text{O}_3=20/80$	0.572	26.1	54.4/4.0	92
PET 31	$\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Sb}_2\text{O}_3=40/60$	0.572	22.6	59.3/4.0	67
PET 32	$\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Sb}_2\text{O}_3=60/40$	0.596	25.7	68.4/4.0	55
PET 33	$\text{Ti}(\text{OBu})_4=100\%$	0.623	13.9	66.0/6.9	40

* Reaction Condition : Temp.;280°C, Vac.;2-3mmHg, BHET oligomer;200g, Phosphoric acid(as thermal stabilizer);100ppm

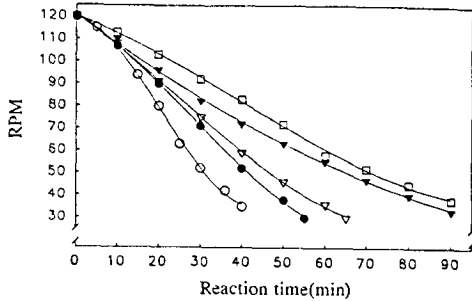


Fig. 4. Effect of $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Sb}_2\text{O}_3$ mixture catalyst on polycondensation : $\circ$: $\text{Ti}(\text{OBu})_4=100\%$, $\bullet$: $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Sb}_2\text{O}_3=60/40$, ∇ : $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Sb}_2\text{O}_3=40/60$, $\blacktriangledown$: $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Sb}_2\text{O}_3=20/80$, $\square$: $\text{Sb}_2\text{O}_3=100\%$.

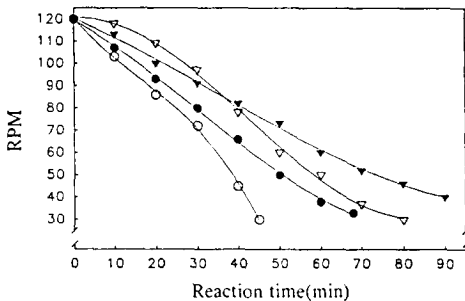


Fig. 5. Effect of ligand of titanium alkoxide catalyst on polycondensation : $\circ$: $\text{Ti}(\text{OEt})_4/\text{Sb}_2\text{O}_3=40/60$, $\bullet$: $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Sb}_2\text{O}_3=40/60$, ∇ : $\text{Ti}(\text{OEH})_4/\text{Sb}_2\text{O}_3=40/60$, $\blacktriangledown$: $\text{Sb}_2\text{O}_3=100\%$.

Table 4로 부터 Ti와 P 원소의 mole비를 1 : 1로부터 3 : 1까지 변화시켰는데 P 함량이 적어질수록 Ti site의 steric hindrance가 작아지므로 중합

Table 4. Summary of PETCA Catalyst on Polycondensation Reaction

Catalyst Type	PETCA(I)		PETCA(II)	
Solubilizing Solvent	EtOH	BuOH	EtOH	BuOH
Ti : P=3 : 1	Cat28-4	Cat29-1	Cat31-1	Cat32-1
Reaction Time	33min	28min	42min	58min
Ti : P=2 : 1	Cat28-5	Cat29-2	Cat31-2	Cat32-2
Reaction Time	48min	39min	67min	57min
Ti : P=1 : 1	Cat28-6	Cat29-3	Cat31-3	Cat32-3
Reaction Time	60min	50min	70min	87min

시간이 단축됨을 볼 수 있었다. 또 PETCA(I)과 (II) series에서 Ti 및 phosphate compound를 결합시킨 후 남은 site를 ethanol과 butanol 용액으로 처리하였을 때 각 series에 따라 반응 시간이 영향을 받음을 알았다.

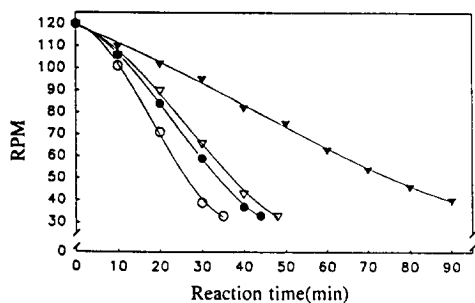
다음으로는 Ti-P계 새로운 촉매중의 하나인 Cat28-4를 선택하여 active Ti의 농도를 변화시키면서 중합 반응 시간을 Sb_2O_3 촉매와 비교하였다. Table 5 및 Fig. 6에서 보는 것과 같이 Cat 28-4는 매우 낮은 Ti 농도에서도 높은 고유점도(IV)를 주고 색상(L/b치)도 양호하며 중합 반응 시간을 단축시킴을 알 수 있었다.

생성된 PET의 characterization. Sb_2O_3 및 Titanium(IV) alkoxide 촉매 그리고 혼합 촉매를 사용하여 합성된 PET들은 0.55, 0.62의 고유점도(IV), 15-30범위의 COOH 말단기 및 50 ± 10 범위의 Lightness의 값을 나타내었으나 종류와 양에 따라 b(blueness) 값은 넓은 분포를 보였으며 Sb_2O_3 촉매를 사용한 경우나 열안정제로 tin compound를 사용했을 때 양호한 b(blueness) 값이 얻어졌

Table 5. Effect of PETCA Catalyst(Cat28-4) on Polycondensation Reaction

Sample No.	Catalyst System	PET Property			Reaction Time (min)
		IV	COOH	I ₂ /b	
PET 59	Ti = 3.98×10^{-4} mole	0.608	11.6	63.3/7.8	35
PET 61	Ti = 2.74×10^{-4} mole	0.628	14.6	55.1/9.4	45
PET 62	Ti = 1.00×10^{-4} mole	0.622	14.4	53.0/6.5	47
PET 28	Sb ₂ O ₃ = 100%	0.573	24.2	50.9/2.0	93

* Reaction Condition : Temp.; 280°C, Vac.; 2-3mmHg, BHET oligomer; 200g

**Fig. 6.** Effect of amount of catalyst(PETCA) on the TPA/EG esterification stage reaction at 240°C.

○ : Ti = 3.98×10^{-4} mol/200g BHET, ● : Ti = 2.74×10^{-4} mol/200g BHET, ▽ : Ti = 1.00×10^{-4} mol/200g BHET, ▼ : Sb₂O₃ = 100%.

다. 그리고 DSC를 통해 생성된 모든 PET는 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 유리 전이 온도와 $140\text{--}150^\circ\text{C}$ 의 T_c , 그리고 $255 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 T_m 을 나타냄을 알았다.

결 론

PET 고효율 중합을 위하여 기존의 titanium alkoxide compounds 및 새로이 합성된 Ti-P계 촉매 PETCA의 PET 중합 반응에 관해 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 기존의 titanium(IV) ethoxide, butoxide, 2-ethyl hexoxide를 Sb₂O₄와 혼합하여 사용할 때 ligand의 carbon수가 적을수록 반응시간은 단축되나 부반응도 동시에 촉진됨을 알았다. 또 여기에서 transesterification mechanism에 의한 중합 반응이 균일촉매 Ti site의 steric hindrance에 영향 받음을 알 수 있었다.

2. 열안정제의 역할을 할 수 있는 phosphate compound를 TiCl₄와 반응시켜 얻은 새로운 Ti-P계 촉매(PETCA)는 통상의 불균일 Sb₂O₃ 촉매보다 polycondensation 단계 반응 시간을 최고 1/3 수준으로 단축하였으며 생성된 PET의 색상에는 영향이 적었다.

감사의 글 : 이 연구는 과기처 특정연구개발사업의 지원에 의해 한국과학기술연구원의 위탁과제로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Toray, JP 39-4616.
2. 합성 섬유용의 고효율 중합 기술(IV), 과학기술처 (1991).
3. K. Chimura, S. Takishima, and M. Kawashima, *Jap. Kokai*, **74**, 24905 (1974).
4. I. Ganayem and A. E. Trevilyam, *US Patent* 4, 007,218 (1977).
5. V. Hornof and J. Macromol. *Sci. Chem.*, **A15**(3), 503 (1981).
6. F. Pilati, P. Manaresi, and M. Toselli, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **28**, 3047 (1990).
7. J. Otton et. al., *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **27**, 3535 (1989).
8. S. B. Maerov, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **17**, 4033 (1979).
9. K. Tsunawaki et al., *Jap. Patent* **74**, 20632 (1974).
10. H. Ikeuchi et al., *Jap. Kokai*, **77**, 57136 (1977).
11. A. Fradet and E. Marechal, "Advances in Polymer Science 43", p. 51-97 (1982).