

액상촉매를 사용한 PET 중합에 관한 연구 (3)

- BHPP, NPG, PD를 첨가한 Sb_2O_3 Glycol 액상촉매와 열안정제(TPP)의 영향 -

손해식 · 김광일 · 임상규 · 손태원[†] · 임 영*

영남대학교 섬유학부, *(주) 코오롱 기술연구소

(1998년 5월 16일 접수)

Preparation of PET Using Liquid-phase Catalysts (3)

- Effect of Sb_2O_3 Glycol Liquid-phase Catalysts with BHPP, NPG, PD and Thermal Stabilizer (TPP) -

Hae Shik Son, Kwang Il Kim, Sang Kyoo Lim, Tae Won Son[†], and Young Lim*

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

[†]e-mail : twson@ynucc.yeungnam.ac.kr

(Received May 16, 1998)

요약: PET 중축합반응에서 Sb_2O_3 촉매의 효율을 높이기 위하여 Sb_2O_3 의 물리적 형태를 변화시켜서 반응 중에 보다 효과적으로 작용할 수 있는 조건을 얻는 것이 필요하다. 이를 위하여 고체 분말형의 Sb_2O_3 를 ethylene glycol (EG)에 용해시켜서 액상의 용액을 만들고, 이 액상용액을 2,2-bis(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)propane (BHPP), 1,3-propandiol (PD), neopentyl glycol (NPG) 등 용해도 차이를 갖는 glycol류를 혼합한 액상촉매 용액을 사용하므로써 촉매의 효율을 상승시키는 효과를 기대할 수 있었다. 중축합반응은 4 wt% Sb_2O_3 glycol에 BHPP, PD, NPG를 투여한 액상촉매와 열안정제로서 triphenyl phosphate (TPP)를 투입하여 PET를 중합하고, 열안정제의 양을 달리하였을 때의 반응속도와 중합된 PET의 특성인자 (I.V., M_n , n)를 조사하였다. TPP 10 ppm를 사용한 경우에서 EG-BHPP (Sb_2O_3 4%)촉매는 2시간의 중합반응에서 I.V.가 0.931 dL/g의 고중합도를 얻을 수 있으며, 성장반응속도도 가장 빠르게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 열안정제의 양이 증가하여도 단시간에 중합도의 빠른 증가와 물수(n)가 감소함을 알 수 있었다. 그리고 I.V.가 0.65 dL/g 정도의 PET를 얻기 위해서는 액상촉매를 사용한 경우 1~2시간의 반응시간에서 얻을 수 있으며 부반응도 적게 일어남을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The polycondensation reaction of PET was required that Sb_2O_3 catalysts can act effectively through physical transform, in order to obtain this effectiveness, Sb_2O_3 powder is transformed into liquid solution as dissolving in EG, and than liquid-phase catalysts are made by this liquid solution as mixing with glycols having different solubility. The reaction of PET polymerization efficiency is predicted by using liquid-phase catalysts. In this results, PET were synthesized using catalysts 4 wt% Sb_2O_3 glycol catalysts and triphenyl phosphate (TPP) as thermal stabilizer in BHET oligomer, and reaction rate and properties of polymerized PET were investigated under different amount of thermal stabilizer. The PET sample using thermal stabilizer 10 ppm and EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) liquid-phase catalyst had high degree of polycondensation and inherent viscosity (I.V.) of 0.931 dL/g and the propagation rate (p) was fast polymerization. It was founded that degree of polycondensation increased rapidly in spite of increased of thermal stabilizer. The PET having I.V. of 0.65 dL/g was obtained by using liquid-phase catalyst, for 1-2 hours reaction time.

Keywords: PET, liquid-phase catalysts, solubility parameter, BHPP.

서론

Poly(ethylene terephthalate) (PET)의 중합공정에서 일반적으로 사용되어지는 촉매로서는 삼산화안티몬(Sb_2O_3)이 주종을 이루고 있다. 이러한 Sb_2O_3 는 백색분말로서 녹는점이 $655^\circ C$ 의 온도로 매우 높아 반응기 내부의 온도에 의해 스스로 녹지 않으며, EG에 제한적으로 용해되어 다루기 힘들고, 반응 후 이물질로서 석출되는 단점을 가지고 있다. 그외에 사용 중인 촉매는 Sb_2O_3 를 ethylene glycol (EG)에 2-3 wt% 용해시킨 상태에서 촉매로 사용하거나, 안티몬(Sb) 화합물 이외에 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 마그네슘(Mg), 아연(Zn), 티타늄(Ti)등의 금속촉매 화합물을 사용하여 PET 중합을 실행하고 있다.¹⁻⁵

Son 등은 PET 중합에 있어서 촉매의 효율적인 수행을 위해 Sb_2O_3 glycol에 BHPP, NPG, PD를 첨가한 균일계(homogeneous)인 액상촉매를 사용하여 열안정제의 투입없이 PET를 제조하고, 제조된 PET의 중합반응속도와 촉매의 영향에 대해 연구하였다.⁶⁻⁹

그리고 PET 제조공정에 영향을 끼치는 인자로서는 중합온도, 시간, 안정제의 종류, 건조조건 등에 크게 의존한다. 특히 중축합반응이 진행되면서 많은 부반응을 일으키게 되며 이 부반응 중 분해반응에 속하는 반응은 열분해(thermal degradation), 산화(oxidation), 가수분해(hydrolysis), 복사(radiation)로 나눌 수 있다. PET에서는 열분해로 인해 디에틸렌글리콜(DEG), 아세트알데히드, 카르복시기 및 히드록시기 말단기 등의 부산물의 함량이 증가한다. 이때 부산물의 생성속도는 열분해 온도와 시간, 촉매와 첨가제 종류나 함량 등에 크게 의존하며 색상변화, 점도감소 및 카르복시산 말단기의 증가 등의 요인으로 작용하고 있다.

Zimmerman은 촉매를 사용한 경우 카르보닐기와 촉매금속이온사이에 매개 배위결합을 형성하면서 극성을 띠고 환전이상态(cyclic transition state)를 경유하여 $\beta-CH_2$ backbone의 결합이 절단되면서 형성된 비닐에스테르 말단기간의 반응으로 폴리엔류가 변색을 일으킨다고 하였다.¹⁰ Gooding은 열분해시 가역적인 반응으로 형성된 아세트알데히드간의 반응으로 생성된 폴리엔류의 불포화 지방족들이 PET 주쇄 내에 화학적으로 결합되어 변색을 일으킨다고 하였

다.¹¹ Buxbaum은 용융중합으로 PET를 제조할 때 과다한 가열은 카르복시기이 현저하게 증가하는 불합리한 분해반응이 일어난다고 하였다.¹² Coleman 등은 DEG 함량이 증가함에 따라 복사에 의해 PET 주쇄의 카르보닐기와 벤젠고리사이의 사슬을 쉽게 절단된다고 보고하였다.¹³

PET의 중합기술 및 용도개발과 함께 여러 가지 촉매 및 안정제가 개발되고 또한 상업적으로 이용되고 있으나 이들에 대한 메카니즘은 정확하게 알려져 있지 않는 것이 대부분이다. 또한 촉매 및 안정제의 역할 및 특성은 PET의 용도와 첨가되는 양, 용해도, 투입시기 등에 따라 결과가 달라질 수 있기 때문에 일률적인 조건이 모든 반응에 동일하게 적용되지는 않는다.

그러므로 본 연구에서는 PET를 중합함에 있어서 Sb_2O_3 촉매를 보다 효율적으로 사용하기 위한 방법으로 4 wt% Sb_2O_3 glycol에 BHPP, PD, NPG를 용해시킨 액상촉매와 열안정제인 TPP의 함량을 다르게 하여 중합계에 투입하여 중합을 보다 효율적으로 수행할 수 있는 중합방법에 관하여 연구하였다.

실 험

시료 및 시약. Bis(2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET) 올리고머(수평균분자량(M_n): 993)는 무촉매 하에서 제조된 (주)코오롱사의 시료를 정제없이 사용하였다. EG는 사용전에 $70^\circ C$ 의 열을 가하여 수분을 제거한 뒤에 사용하였다. 실험에 사용한 Sb_2O_3 분말은 50% 평균의 입자크기가 $12.73 \mu m$ (vol.)인 시약을 정제없이 사용하였다. BHPP는 Takemoto Oil & Fat. Co.의 시약을 사용하였고, PD, NPG, TPP는 Aldrich Chem. Co.의 시약을 그대로 사용하였다.

중 합. 중합조건은 BHET 올리고머를 잘게 부순 후 $260^\circ C$ 에서 용융하여 촉매와 열안정제를 투입하여 교반한 후 온도를 서서히 올리고 20 torr 정도의 진공 하에서 교반시키는 단계와 용융된 상태에서 $280^\circ C$ 의 온도에서 진공도가 2 torr 이하에서 교반하는 중합단계를 연속적으로 사용하였다. 교반속도는 35~40 rpm으로 고정하였다. 중합시간에 따른 시료는 1, 2, 3, 4시간의 반응시간에 채취하여 사용하였다.

점도측정. Inherent viscosity (I.V.) 측정은 60/40 phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (v/v)를 30 °C에서 Ubbelohde형 모세관 점도계를 사용하여 측정하였다. 그리고 각 시료의 intrinsic viscosity ($[\eta]$)는 1개의 농도(0.5%)에서 Solomon-Ciuta 식을 사용하여 구하였다.^{14,15}

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

카르복시 말단기 적정. 시료를 105 °C에서 2시간 건조하여 benzyl alcohol (0.2 g/5 mL)를 가하여 215 °C에서 2분간 녹인 후 135 °C로 급냉시킨 후 chloroform 10 mL를 투입하여 희석하였다. 그리고 phenol red (0.1% benzyl alcohol 용액)지시약을 약 2~3방울을 떨어뜨린 후 microburet (100 μ L)으로 0.1 N NaOH benzyl alcohol 용액을 사용하여 적정하였다.¹⁶

$$\text{COOH eq./10}^6\text{g} =$$

$$\frac{(\text{net } \mu\text{L of NaOH benzyl alcohol})(\text{N of NaOH benzyl alcohol}) \times f}{\text{Wt. PET (g)}}$$

여기서,

net μ L NaOH benzyl alcohol: the total titer value for the sample titration minus the blank titer value,

f: 0.1 N NaOH benzyl alcohol factor

열적성질. 열적거동은 differential scanning calorimeter (DSC 2010, TA Instruments)를 사용하여 승온속도 10 °C/min로 0 °C에서 300 °C까지 승온시킨 후 10 °C/min로 120 °C까지 감온시켰고, 이 curve로부터 유리전이온도 (T_g), 결정화온도 (T_c), 용융온도 (T_m)를 분석하였다. 그리고 thermogravimetric analyzer (TGA 2050, TA Instruments)를 사용하여 승온속도 20 °C/min으로 30 °C에서 700 °C까지 측정하여 중량의 감소변화를 분석하였다.¹⁷

NMR 분석. NMR 분석은 Bruker사 ARX-300 nuclear magnetic resonance (NMR) (301.13 MHz)을 사용하였고, 중수소화된 chloroform (CDCl_3)

과 trifluoroacetic acid (TFA, 10%)의 용제를 사용하여 ^1H 와 ^{13}C 를 27 °C에서 분석하였다.^{18,19}

분자량 분포. 각각의 PET 시료는 150R viscometer와 external RI를 갖춘 GPC 장치 (Waters HT 3, 4, 5 column; Viscotek Model 250 Conc. Det.)를 사용하였다. 시료는 chloroform (CHCl_3)과 hexafluoroisopropanol (HFIP)의 용매를 사용하여 용해하였으며, 이동상은 *m*-cresol을 사용하여 100 °C에서 측정하였다.

결과 및 고찰

액상촉매의 영향. 중축합반응은 중합조건을 같이 하고, 중합촉매와 TPP 함량을 10, 30, 50 ppm으로 달리한 PET 시료를 반응시간에 따라 채취하여 중합 조성에 상당하는 인자 (I.V., M_n , n)를 얻으므로 그 진행과정을 추정할 수 있었다. Fig. 1~3은 중합 반응시간에 따른 PET 시료의 I.V.를 나타낸 것이다.

전체적인 PET 시료의 I.V.는 TPP 함량이 증가할수록 낮아짐을 알 수 있었다. PET 중합반응에서 각 촉매와 TPP 10 ppm을 투입한 경우에서 Sb_2O_3 분말촉매와 EG (Sb_2O_3 4%)촉매는 각각 3시간의 중합반응에서 각각 0.656 dL/g과 0.763 dL/g으로서 0.65 dL/g 이상의 I.V.를 나타내지만, EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) 액상촉매를 사용한 경우 2시간의 반응 시간에서 I.V.가 0.931 dL/g의 높은 값을 나타내고, 그 이후의 반응시간에서도 계속적으로 증가함을 알 수 있었다. 그리고 TPP 30 ppm과 50 ppm을 사용한 경우에도 2시간의 반응시간에서 각각 0.714, 0.642 dL/g의 I.V.를 나타냄을 알 수 있었다. EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) 액상촉매에 TPP 50 ppm이 투입되어도 중합된 중합물의 중합도를 높일 수 있음을 알 수 있었다. 이것은 촉매 내의 Sb_2O_3 와 BHPP glycol과의 분자사슬의 결합으로 인하여 중합계 내부의 반응물에 액상촉매가 빠르게 분산되어 착체의 활성을 증가시켜줌을 알 수 있었다. 그 외의 액상촉매도 Sb_2O_3 분말촉매를 사용한 경우보다 중합도가 높게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 액상촉매를 사용한 경우 촉매의 효율을 향상시킬 수 있기 때문으로, 400 ppm의 양으로 고중합도를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

TPP 함량에 따른 반응속도. 중축합반응에 있어서

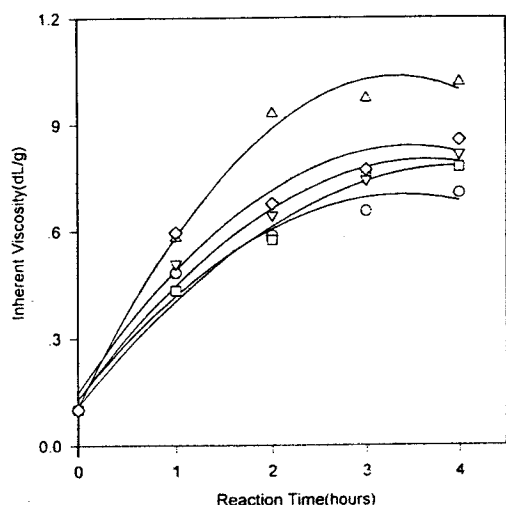


Figure 1. Plot of the I.V. vs polycondensation reaction time.; ○ PET 1 (Sb_2O_3 powder), □ PET 2 (EG (Sb_2O_3 4%)), △ PET 3 (EG-BHPP (Sb_2O_3 4%)), ▽ PET 4 (EG-PD (Sb_2O_3 4%)), ◇ PET 5 (EG-NPG (Sb_2O_3 4%)). Thermal stabilizer (TPP) of 10 ppm.

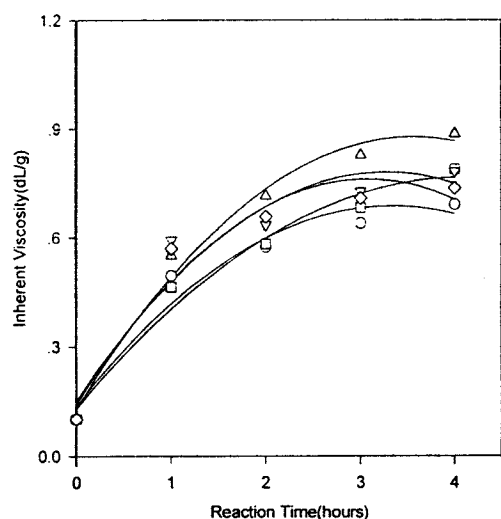


Figure 2. Plot of the I.V. vs polycondensation reaction time.; ○ PET 1 (Sb_2O_3 powder), □ PET 2 (EG (Sb_2O_3 4%)), △ PET 3 (EG-BHPP (Sb_2O_3 4%)), ▽ PET 4 (EG-PD (Sb_2O_3 4%)), ◇ PET 5 (EG-NPG (Sb_2O_3 4%)). Thermal stabilizer (TPP) of 30 ppm.

BHET 올리고머가 PET로 축합이 일어나는 과정에서 반응속도는 반응조건 및 반응물조성 뿐만 아니라

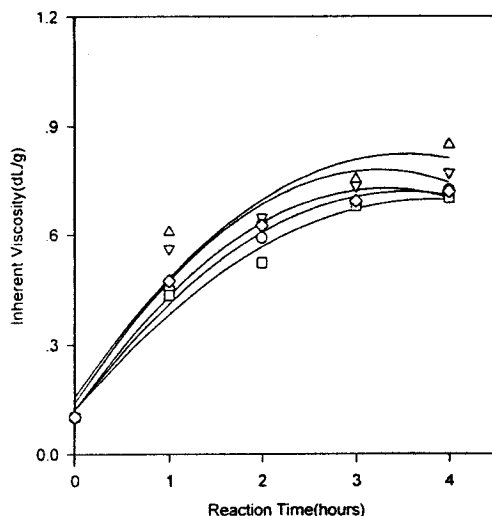


Figure 3. Plot of the I.V. vs polycondensation reaction time.; ○ PET 1 (Sb_2O_3 powder), □ PET 2 (EG (Sb_2O_3 4%)), △ PET 3 (EG-BHPP (Sb_2O_3 4%)), ▽ PET 4 (EG-PD (Sb_2O_3 4%)), ◇ PET 5 (EG-NPG (Sb_2O_3 4%)). Thermal stabilizer (TPP) of 50 ppm.

촉매와 열안정제의 함량에 의해 크게 영향을 받는다. 일반적으로 PET 축합반응에 있어서 반응속도는 중합이 진행됨에 따라서 변화하는 반응물조성을 분석함으로써 추정이 가능하다. 중합한 PET 시료의 몰수 (n)는 축합반응 뿐만 아니라 분해반응에 의해서도 그 값이 다르게 주어진다.

PET의 단위구조에 대한 형성된 고분자의 분자량으로 몰수 (n)로 정해 다음과 같은 방법으로 나타내었다. 이것은 임의의 t 에 대해 계산되어진 것이다.^{20,21}

$$n = \frac{192}{\text{molecular weight of formed polymer}} \quad (1)$$

n : 몰수

일반적으로 PET의 중축합반응은 중합도를 증가시키는 성장반응과 비닐에스테르 말단기와 카르복실산을 형성하는 분해반응으로 크게 나누어진다. 이에 대한 성장반응속도 (p)와 분해반응속도 (d)는 (2)식으로서 계산할 수 있다. 여기서 $t=0$ 일 때 n 값은 1로 고정되어 있다.⁶

$$n = \frac{1}{1+p \cdot t} + d \cdot t \quad (2)$$

p : 성장반응속도

d : 분해반응속도

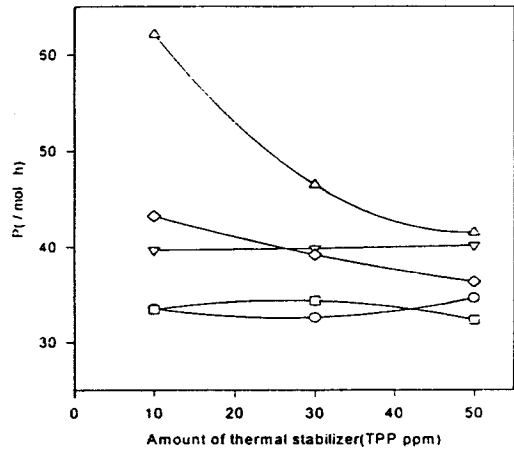
각 PET 시료의 물수에 대하여 초기 중합반응에서의 성장반응속도(p)와 분해반응속도(d)와 TPP 함량에 따른 값을 Fig. 4에 나타내었다.

p 에서는 Sb_2O_3 분말축매는 TPP 함량에 따라 32 ~ 34 /mol·h의 값을 나타내지만, EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) 액상축매는 TPP 10 ppm을 사용하여 중합한 PET 시료는 62.08 /mol·h로 초기반응에서 가장 빠른 성장반응속도를 나타내고, TPP 함량이 증가할수록 서서히 성장반응속도가 감소함을 알 수 있었다. 그리고 EG-PD (Sb_2O_3 4%)와 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 액상축매의 경우는 TPP의 함량이 증가하여도 성장반응속도가 비슷하게 나타남을 알 수 있었고, Sb_2O_3 분말축매와 EG (Sb_2O_3 4%) 축매의 경우도 TPP의 함량에 따라 조금씩 유동성의 값을 가짐을 알 수 있었다. 그러므로 Sb_2O_3 분말축매보다는 액상축매를 사용하여 중합한 경우가 TPP의 함량이 증가하여도 성장반응속도가 빠르게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 액상축매를 사용한 경우 BHET 올리고머의 에스테르기의 반응을 빠르게 향상시키므로 반응초기에 빠른 반응속도가 나타남을 알 수 있었다.

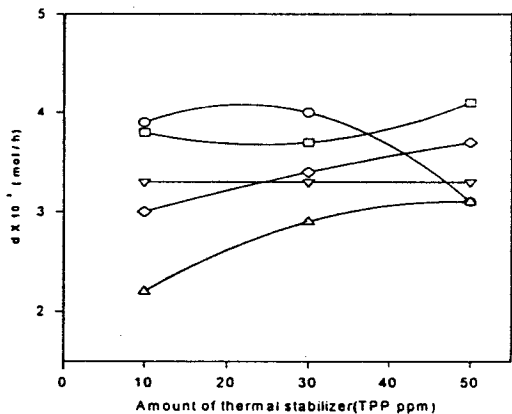
d 에서도 EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) 액상축매와 TPP 10 ppm을 사용한 경우의 PET는 2.2×10^{-3} mol/h로 분해반응속도가 느리게 나타남으로 안정화되어 있음을 알 수 있었다.

카르복시 함량 분석. 카르복시 함량의 분석의 결과를 Fig. 5에 나타내었고, (a)는 카르복시 함량과 열안정제(TPP)의 함량에 따른 관계를 나타내고 (b)는 카르복시 함량과 I.V.와의 관계를 나타내었다.

각 축매를 사용하여 중합한 경우 TPP 함량이 증가 할수록 전체중합물에서 카르복시기 함량[COOH]이 약간씩 증가함을 알 수 있었다. 특히 EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) 액상축매와 TPP 10 ppm을 사용한 중합물은 2시간의 반응시간에서 21 eq./ 10^6 g으로 가장 낮게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 중합물이 안정화와 고중합도의 영향으로 부반응의 생성속도가 느리



(a)



(b)

Figure 4. Plot of p - d analysis from amount of thermal stabilizer(TPP ppm). (a) propagation rate(p) and (b) degradation rate(d); ○ PET 1(Sb_2O_3 powder), □ PET 2(EG(Sb_2O_3 4%)), △ PET 3(EG-BHPP(Sb_2O_3 4%)), ▽ PET 4(EG-PD(Sb_2O_3 4%)), ◇ PET 5(EG-NPG(Sb_2O_3 4%)).

게 나타남을 알 수 있었다.

분자량 분포. 각각의 PET 시료의 분자량 분포 값을 Table 1에 나타내었다. PET 시료는 열안정제의 영향으로 전체적으로 10000이하의 저분자물이 6~9%로 많이 남아있음을 알 수 있었다. EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) 액상축매와 TPP 10 ppm을 사용한 중합물에서는 M_z 가 115600으로 가장 높게 나타났고, 저분자물도 4.9% 정도로 가장 적게 존재함을 알 수 있었다.

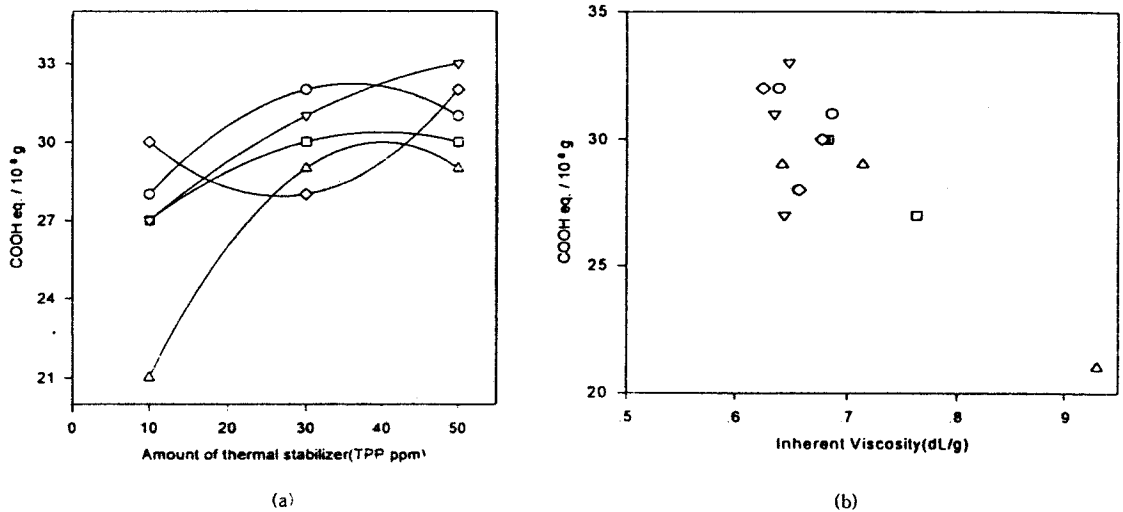


Figure 5. Content of carboxyl group from a amount of thermal stabilizer (TPP ppm). (a) carboxyl group content and (b) inherent viscosity (I.V.); ○ PET 1 (Sb₂O₃ powder), □ PET 2 (EG(Sb₂O₃ 4%)), △ PET 3 (EG-BHPP(Sb₂O₃ 4%)), ▽ PET 4 (EG-PD(Sb₂O₃ 4%)), ◇ PET 5 (EG-NPG(Sb₂O₃ 4%)).

Table 1. The Molecular Weight Distribution from Polycondensation Reaction of PET Using Liquid-Phase Catalysts and Thermal Stabilizer

PET No.	catalyst system	reaction time (hrs)	thermal stabilizer (TPP ppm)	inherent viscosity (I.V. dL/g)	M_n	M_v	M_w	M_z	polydispersity (M_w/M_n)	% ^a
1	Sb ₂ O ₃ powder	3	50	0.686	23400	43700	43300	82300	1.85	6.9
2	EG (Sb ₂ O ₃ 4%)	3	50	0.679	24700	44500	46500	90700	1.88	6.1
3	EG-BHPP (Sb ₂ O ₃ 4%)	2	50	0.642	19500	27900	32800	54800	1.68	9.8
4	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	2	50	0.648	19800	28900	34000	69800	1.71	9.5
5	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	2	50	0.625	17000	23900	27100	42700	1.59	13.0
6	EG-BHPP (Sb ₂ O ₃ 4%)	2	10	0.931	27300	51500	54200	115600	1.98	4.9

^a Below 10000 molecular weight.

즉 액상축매를 사용한 경우 TPP 함량이 낮을수록 고중합도를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 그리고 EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) 액상축매는 0.625 dL/g의 I.V.에서 polydispersity (M_w/M_n)가 1.59로서 가장 좁은 분포를 나타내지만 저분자물의 존재가 13% 정도로 가장 많이 남아 있음을 알 수 있었다. 그리고 EG-BHPP (Sb₂O₃ 4%) 액상축매의 polydispersity는 TPP 50 ppm에서는 1.68이고, 10 ppm에서는 1.98로 넓은 분포를 나타내지만 고중합물이 많이 존재하고 있음으로 인해 고중합도를 나타냄을 알 수 있었다.

용해도 파라메타 (δ). 용해도 파라메타는 각 구성

기의 기여도 (group contribution)를 고려하여 Hoftyzer와 Krevelen의 방법으로 다음의 식을 사용하여 계산하였다.²²

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

V : 몰체적

F_{di} : 분산에 의한 몰인력상수

F_{pi} : 극성기에 의한 몰인력상수

E_{hi} : 수소기에 의한 몰인력상수

Table 2. Solubility Parameter of Different Glycols and Factors of PET Polymerization

glycols	V^a	δ_d	δ_p	δ_h	δ^b	catalyst system ^c	reaction time ^d (min)	p (/mol·h)	$d \times 10^3$ (mol/h)
EG	55.7	17.23	17.95	26.79	36.50	EG (Sb ₂ O ₃ 4%)	165	32.31	4.1
BHPP	301.8	16.6	4.30	12.34	21.12	EG-BHPP (Sb ₂ O ₃ 4%)	110	41.46	3.1
PD	72.2	17.0	13.83	23.52	32.16	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	125	40.11	3.3
NPG	97.7	17.7	10.23	20.23	28.76	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	145	36.30	3.7

^a V (molar volume) (cm³/mol). ^b δ (solubility parameter) (J^{1/2}/cm^{3/2}). ^c Catalyst content of 400 ppm and thermal stability (TPP) content of 50 ppm. ^d Reaction time to obtain PET is I.V. of 0.65 dL/g.

여기서 δ_d , δ_p 및 δ_h 는 각각 용해도 파라메타의 분산력 부분, 극성력 부분 및 수소결합 부분을 나타낸다.

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

PET의 δ 는 각 구성기의 기여도를 고려하면 22.69 J^{1/2}/cm^{3/2}로 계산되어진다. BHET 올리고머의 경우는 23.88 J^{1/2}/cm^{3/2}으로 나타내고 있다.

Table 2에서 glycol의 δ 는 BHPP < NPG < PD < EG의 순으로 나타났고, BHPP glycol이 BHET 올리고머와 가장 가까운 δ 값을 나타내고 있다. 그리고 0.65 dL/g의 I.V. 값을 얻는데는 EG-BHPP(Sb₂O₃ 4%) 액상촉매를 사용한 PET가 110분으로 가장 빠르게 성장함을 알 수 있었다. 이것은 BHET 올리고머와 BHPP와의 용해도가 비슷하기 때문에 촉매가 빠르게 용해됨을 알 수 있었고, PD의 경우는 BHET 내의 glycol과의 반응으로 빠르게 성장함을 알 수 있었다.

그리고 TPP의 δ 값은 22.09 J^{1/2}/cm^{3/2}로서 BHPP glycol과 비슷한 용해도 값을 가지므로, TPP의 함량이 증가할수록 에스테르의 결합속도를 억제하므로 중합반응속도가 느리게 나타남은 앞의 성장반응속도의 결과에서 확인이 된다.

열적성질.

DSC 분석: PET 시료의 T_g , T_c , T_m 의 분석은 I.V.가 0.65 ~ 0.75 dL/g인 시료를 기준으로 측정하였다. Fig. 6~8의 DSC diagram에서 전체적으로 T_g 와 T_m 이 순수한 PET 칩과 비슷하게 나타남을 알 수 있었고,²³ T_g 는 76~79 °C, T_m 은 257~260 °C 정도로 나타남을 알 수 있었다.

하지만 EG-BHPP (Sb₂O₃ 4%) 액상촉매를 사용한 PET 시료는 TPP 10 ppm에서 256 °C로서 약간

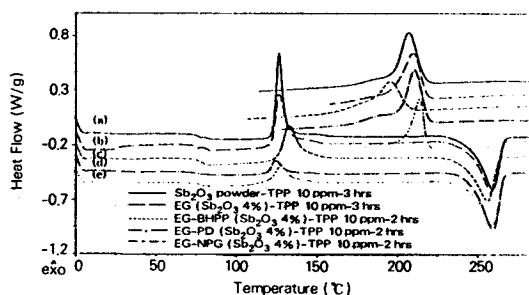


Figure 6. DSC thermal diagram of PET sample from different liquid-phase catalyst and thermal stabilizer 10 ppm (TPP). (a) Sb₂O₃ powder of catalyst at 180 min, (b) EG (Sb₂O₃ 4%) of catalyst at 180 min, (c) EG-BHPP (Sb₂O₃ 4%) of catalyst at 120 min, (d) EG-PD (Sb₂O₃ 4%) of catalyst at 120 min, and (e) EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) of catalyst at 120 min.

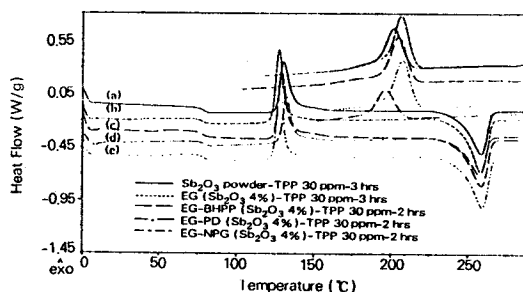


Figure 7. DSC thermal diagram of PET sample from different liquid-phase catalyst and thermal stabilizer 30 ppm (TPP). (a) Sb₂O₃ powder of catalyst at 180 min, (b) EG (Sb₂O₃ 4%) of catalyst at 180 min, (c) EG-BHPP (Sb₂O₃ 4%) of catalyst at 120 min, (d) EG-PD (Sb₂O₃ 4%) of catalyst at 120 min, and (e) EG-NPG (Sb₂O₃ 4%) of catalyst at 120 min.

낮게 나타났다. 그리고 용해열은 TPP 10 ppm에서는 EG-PD (Sb₂O₃ 4%) 액상촉매, TPP 30 ppm에서

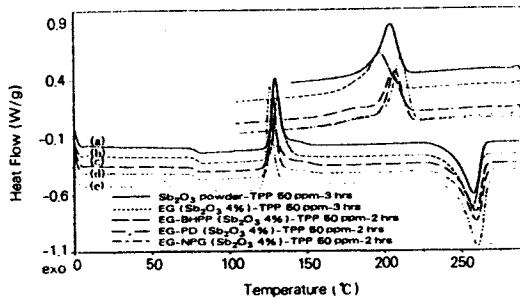


Figure 8. DSC thermal diagram of PET sample from different liquid-phase catalyst and thermal stabilizer 50 ppm (TPP). (a) Sb_2O_3 powder of catalyst at 180 min, (b) EG (Sb_2O_3 4%) of catalyst at 180 min, (c) EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) of catalyst at 120 min, (d) EG-PD (Sb_2O_3 4%) of catalyst at 120 min, and (e) EG-NPG (Sb_2O_3 4%) of catalyst at 120 min.

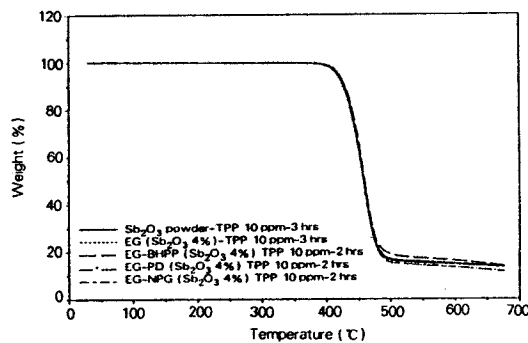


Figure 9. TGA thermal diagram of PET sample at different catalysts and thermal stabilizer (TPP) 10 ppm.

는 EG (Sb_2O_3 4%) 촉매, TPP 50 ppm에서는 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 액상촉매를 사용한 PET가 현저하게 크게 나타남을 알 수 있었다. 그리고 EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) 액상촉매는 TPP 함량에 관계없이 작은 값의 용해열을 나타냄을 알 수 있었다. 이것은 용해열이 클수록 결정화도의 증가와 연관 지을 수 있다.

TGA 분석: Fig. 9에서 10 ppm의 안정제를 사용한 경우 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 액상촉매와 EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 촉매의 경우 잔량이 각각 11.5%와 11.3%로 나타났고, 290 °C에서의 잔량은 각각 99.8%와 99.7%로 안정화되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 10에서 TPP 50 ppm을 사용한 경우는 중량

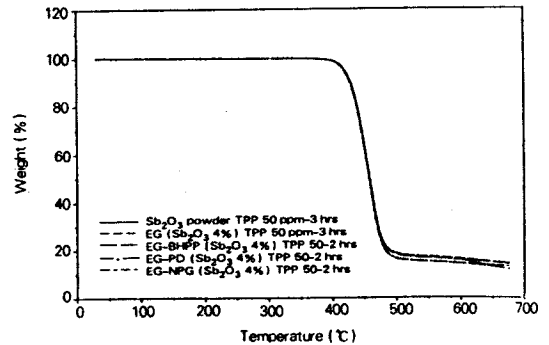


Figure 10. TGA thermal diagram of PET sample at different catalysts and thermal stabilizer (TPP) 50 ppm.

감소의 최고점이 TPP 10 ppm보다는 전체적으로 4~5 °C 정도 낮게 나타나고, 최종잔량도 EG-PD (Sb_2O_3 4%) 액상촉매의 경우는 11.8%를 나타내지만, EG-NPG (Sb_2O_3 4%) 액상촉매는 13.0%를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) 액상촉매의 경우는 TPP 10 ppm에서 13.9%의 최종잔량을 나타내고, 50 ppm에서는 14.3%로서 전체적으로 많이 남아 있음을 알 수 있었다.

NMR 분석.

^1H -NMR의 분석: 각 촉매를 사용한 경우의 PET의 NMR 데이터는 Table 3에 나타내었다. Fig. 11은 EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) 액상촉매와 TPP 50 ppm을 투입하여 중합한 PET 시료의 ^1H -NMR 피크를 나타낸 것이다. Chemical shift는 8.12~8.14 ppm에서 방향족 proton (=C-H)을 나타내고, 4.77~4.80 ppm에서 지방족 proton (-CH₂-)를 나타남이 확인되었다.

^{13}C -NMR의 분석: Fig. 12는 EG-BHPP (Sb_2O_3 4%) 액상촉매와 TPP 50 ppm을 투입하여 중합한 PET 시료의 ^{13}C -NMR 피크를 나타낸 것이다.

그리고 각 탄소의 chemical shift는 (-OOC-)는 167.53~168.33 ppm에서 나타나고, (=C-H)는 133.59~133.85 ppm에서 나타나고, (-CH=)는 130.26~130.61 ppm, 그리고 (-CH₂-)는 64.00~64.46 ppm을 나타남을 알 수 있었다.

여기서 볼 때 액상촉매와 분말촉매를 사용한 PET 시료의 경우는 NMR 분석에서 분자구조의 차이는 전혀 없음을 알 수 있었다.

Table 3. Chemical Shift and Integral of ^1H , ^{13}C -NMR at 27°C

PET NO.	catalyst system	reaction time (hrs.)	proton				carbon			
			δ (ppm)		integral		δ (ppm)			
			aromatic =CH-	aliphatic -CH ₂ -	aromatic =CH-	aliphatic -CH ₂ -	-OOC-	=CH-	-CH=	-CH ₂ -
1	Sb ₂ O ₃ powder	3	8.12	4.78	1.000	1.017	167.72	133.64	130.34	64.10
2	EG (Sb ₂ O ₃ 4%)	3	8.12	4.77	1.000	0.983	167.53	133.59	130.26	64.00
3	EG-BHPP (Sb ₂ O ₃ 4%)	2	8.13	4.79	1.000	1.028	168.12	133.76	130.50	64.33
4	EG-PD (Sb ₂ O ₃ 4%)	2	8.13	4.80	1.000	1.033	168.33	133.85	130.61	64.46
5	EG-NPG (Sb ₂ O ₃ 4%)	2	8.14	4.80	1.000	0.985	168.25	133.84	130.58	64.42

* Amount of thermal stabilizer (TPP) : 50 ppm.

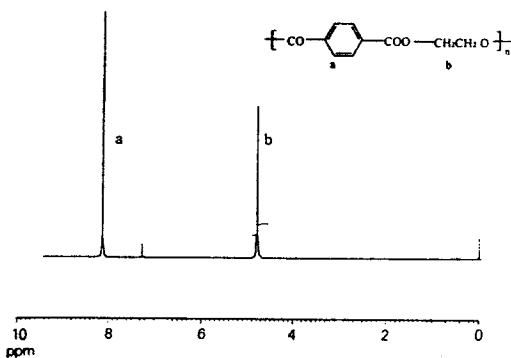


Figure 11. ^1H -NMR spectra of PET sample as different liquid-phase catalysts; EG-BHPP (Sb₂O₃ 4%) catalyst and TPP 50 ppm.

결 론

액상촉매를 사용하여 중합한 경우 TPP의 함량이 증가하여도 Sb₂O₃ 분말촉매와 EG (Sb₂O₃ 4%) 촉매보다 높은 반응성을 나타냄을 알 수 있었다.

EG-BHPP (Sb₂O₃ 4%) 액상촉매를 사용한 경우의 PET 시료의 초기 반응속도는 TPP의 함량이 10 ppm에서 가장 빠르고, TPP의 함량이 증가할수록 점점 감소함을 알 수 있었지만 다른 촉매를 사용한 PET보다는 반응속도가 빠르게 나타냄을 알 수 있었다. 즉 단시간에 고중합도의 반응효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

카르복시 말단기의 함량은 각 촉매와 TPP를 사용한 PET 시료가 보통 27~33 eq./10⁶ g 정도를 나타내고, EG-BHPP (Sb₂O₃ 4%) 액상촉매를 사용한 경우는 TPP 10 ppm에서 가장 낮게 나타남으로 부

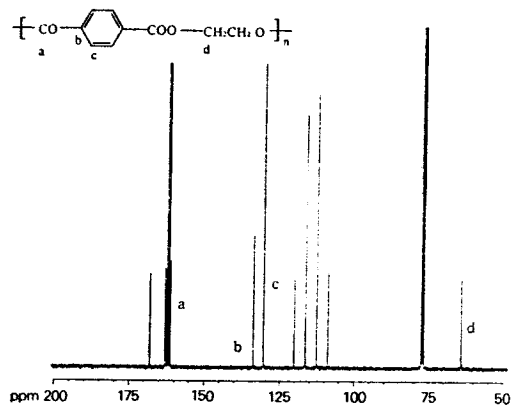


Figure 12. ^{13}C -NMR spectra of PET sample as different liquid-phase catalysts; EG-BHPP (Sb₂O₃ 4%) catalyst and TPP 50 ppm.

반응의 생성이 적음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제 연구비에 의해 연구되어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Y. Kim and H. N. Cho, *Polymer Science and Technology(Korea)*, **3**, 77 (1992).
2. L. S. Park and J. H. Yoon, *Polymer(Korea)*, **18**, 693 (1994).
3. 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.
4. S. S. Park, S. S. Im, and D. K. Kim, *Polymer(Korea)*.

- 17, 324 (1993).
5. G. Russo, L. Parravicini, F. Auriemma, V. Petraccone, G. Guerra, R. Bianchi, G. Dino, and V. M. Vitagliano, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 889 (1997).
6. H. S. Son, S. K. Lim, K. H. Park, T. W. Son, and W. S. Yoon, *Polymer(Korea)*, **22**, 23 (1998).
7. H. S. Son, S. K. Lim, T. W. Son, K. Ku, and Y. Lim, *Polymer(Korea)*, **22**, 352 (1998).
8. T. W. Son, H. S. Son, J. H. Park, S. K. Lim, and D. H. Chun, *K. Polymer J.*, submitted.
9. T. W. Son, H. S. Son, K. I. Kim, D. H. Chun, and J. H. Jeung, *Polymer*, submitted.
10. H. Zimmerman and E. Lebnitz, *Faserforsch Textiltechnik*, **16**, 282 (1965).
11. E. P. Goodings, *Soc. Chem. Ind. Monograph*, **13**, 211 (1961).
12. L. H. Buxbaum, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **7**, 182 (1968).
13. D. Coleman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 15 (1954).
14. O. F. Solomon and I. Z. Ciuta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 683 (1962).
15. S. A. Berkowitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4353 (1984).
16. H. A. Phol, *Anal. Chem.*, **26**, 1614 (1954).
17. L. Quintanilla, C. Rodriguez-Cabello, T. Jawhari, and J. M. Pastor, *Polymer*, **34**, 3787 (1993).
18. S. Spere, R. Po', and L. Abis, *Polymer*, **34**, 3381 (1993).
19. S. C. E. Backson, A. M. Kenwright, and R. W. Richards, *Polymer*, **36**, 1991 (1995).
20. K. Tomita, *Polymer*, **14**, 50 (1973).
21. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, and J. R. Huh, *Polymer (Korea)*, **17**, 588 (1993).
22. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd Ed., p. 212, Elsevier Sci. Publishing Company Inc., 1990.
23. B. G. Min, S. C. Lee, K. H. Yoon, and T. W. Son, *J. Korea Fiber Sci.*, **34**, 668 (1997).