

Poly(ethylene terephthalate)의 고상중합

[Solid State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate)]

安 泰 玩**

1. 緒 論

우리나라의 poly(ethylene terephthalate) (이하 PET)의 日生産量은 約 500 ton에 이르고 있으며 工業的으로는 melt process에 의해 纖維用으로 主로 使用되고 있으며, solid state polycondensation 方法으로는 産業用途로 少量 製造되고 있다. PET의 solid state polycondensation은 그 自體가 完全한 工程은 아니며, transesterification과 direct esterification 工程의 延長을 意味하게 된다.

一般的인 melt process에 의하여 PET를 製造할 때 分子量이 增加함에 따라 熔融粘度가 급격히 增加하므로 分子量 20,000 以上の PET를 工業的으로 製造하는데 있어서 相當한 設備上의 제약이 따르게 되며, 또 縮重合反應과 同時에 解重合反應이 일어나 높은 分子量의 PET를 얻기가 곤란하게 된다. 따라서 이러한 縮重合反應에 따른 問題는 PET를 固體狀態에서 縮重合함으로써 解決할 수 있는 것이다.

즉, PET의 oligomer¹ 또는 低重合度의 PET²를 融點以下에서 solid state polycondensation 하면 esterification reaction과 condensation reaction에 의해³ 分子量 23,000 以上の PET 重合물을 쉽게 얻을 수 있으며 diethylene glycol과 carboxyl 末端基의 含量이 낮으며⁴ 結晶化度가 높은 PET를 얻을 수 있어 工業的으로 필름, 高強力系, PET 瓶 等の 製造에 使用되고 있다.

本 總說에서는 solid state polycondensation에 關한 基本 理論과 生成된 重合물의 物性에 關하여 알아보기로 한다.

*本稿는 成佐慶博士 回甲記念講演會에서 行한 講演內容인.

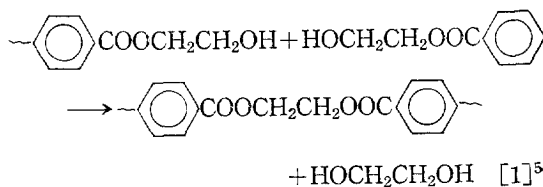
**서울大學校 工科大學 工業化學科(Tae Oan Ahn, Dept. of Chemical Technology, College of Engineering, Seoul National University, Seoul, 151 Korea)

2. Solid State Polycondensation의 反應機構

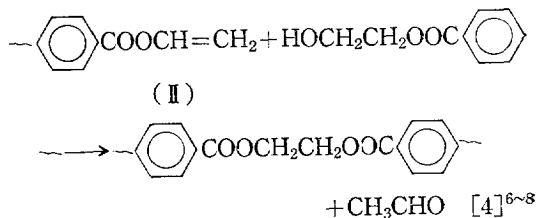
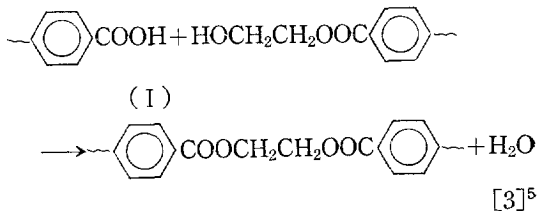
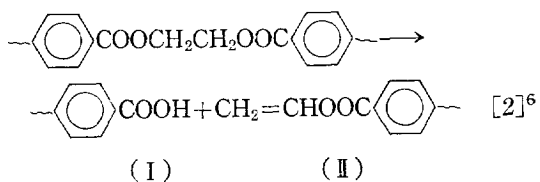
2-1. 化學的 反應機構

PET의 solid state polycondensation에 對해서는 여러가지 學說이 있으나 一般化된 主反應은 다음과 같다.

즉, 重合물의 末端基가 反應하여 ethylene glycol을 發生하면서 縮重合되는 경우와



重合물이 熱分解하여 生成된 物質 (I)과 (II)가 重合물의 末端基와 反應하여 일어나는 反應으로 大別할 수 있다.



2.2. 物理的 反應機構

PET와 같이 結晶化될 수 있는 高分子의 構造는 非結晶領域과 結晶領域으로 나눌 수 있으며, 그 基本 model이 Fig. 1에 表示되어 있다.

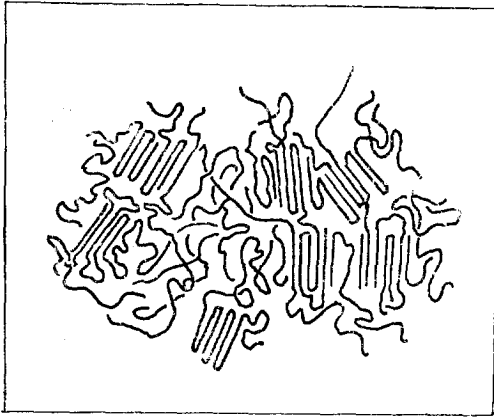


Figure 1. Schematic model for the mosaic block structure in PET.

Solid state polycondensation에 의한 反應은 主로 非結晶領域에서 進行되며 앞의 化學的 反應機構에서 說明한 바와 같이 末端基끼리의 反應에 의해서 進行된다. 이 末端基들이 縮重合反應을 하기 위하여는 活性化되어야 하므로 solid state polycondensation은 非結晶領域의 融點(2次 轉移溫度) 以上에서 行하여야 하며^{9,10}, 結晶이 파괴되지 않도록 結晶의 融點(crystalline melting point) 以下에서 실시된다. 따라서 縮重合反應은 主로 非結晶領域 및 結晶表面에서 進行된다.

3. Solid State Polycondensation

3-1. 重合速度

Solid state polycondensation에서 重合速度는 縮重合에 의한 分子量의 增加로 表示하며, 重合速度에 영향을 주는 要因으로서는 反應溫도와 時間, starting polymer의 分子量 및 結晶化度, chip의 크기, 觸媒의 種類와 含量, 眞空度 또는 非活性氣體의 流量 등을 들 수 있다¹¹.

3.1.1. 溫도와 時間의 變化

§ 2.2에서 PET의 solid state polycondensation은 非結晶領域의 融點 以上, 結晶의 融點 以下에서 反應시키는 것으로 되어 있으나, 실제적으로는 150°C 부근에서 反應이 시작되며³, 工業적으로는 結晶의 融點보다 約 20°C 以上 낮은 溫度(240°C 以下)에서 進行시키고 있다^{12~14}.

Fig. 2에 溫度 變化에 따른 分子量의 變化를 表示하였다. 重合速度, 즉 分子量의 增加는 測定된 범위 內에서는 縮重合 時間의 1/2 乘에 比例함을 볼 수 있다.

그러나 縮重合 時間이 增加함에 따라 分子量이 계속 增加하는 것은 아니고, 縮重合이 進行됨과 同時에 PET의 結晶화가 수반되어 非結晶領域의 分率이 減少하며, 따라서 縮重合反應을 할 수 있는 範圍 및 末端基의 數가 減少한다. 또

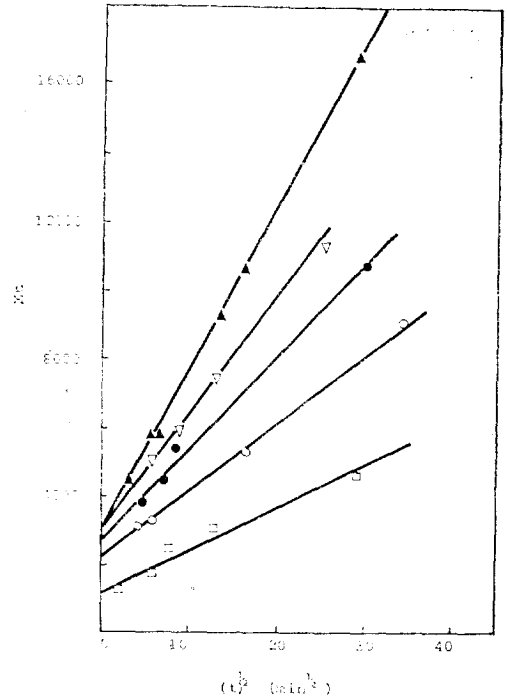


Figure 2. Viscosity-average molecular weight vs. the square root of the annealing time for solid state polycondensation of PET for different annealing temperatures: ▲, 254.2°C; ▽, 252.0°C; ●, 246.0°C; ○, 232.6°C; □, 219.0°C

結晶化가 進行됨에 따라 高分子鎖가 packing 되어 末端基의 流動性을 減少시키므로 分子量의 增加에 制限을 주게되는 것이다.

이때, 일단 solid state polycondensation 된 PET 를 다시 熔融시키고 급격히 急冷시키면 重合物은 다시 非結晶狀態로 돌아가므로 이 重合物을 다시 solid state polycondensation 시키면 分子量은 계속 增加하게 된다³.

3-1-2. Starting Polymer 의 分子量의 變化

Starting polymer 의 分子量 變化에 따른 solid state 에서의 重合速度에 대하여 速度論的인 而은 發表된 바 없으나, starting polymer 의 分子量이 적으면 末端基數가 많아 重合速度의 增加가 예상된다. 그러나 分子量이 적으면 結晶化速度가 相對的으로 增加하므로 縮重合反應을 할 수 있는 非結晶領域이 적어져 一定 限界에 이르면 重合速度에 또 다른 영향을 줄 것으로 예상된다.

3.1.3. Chip 크기의 變化

앞에서 說明한 化學的 反應機構의 化學式에서 보는 바와 같이 PET 의 solid state polycondensation 은 ethylene glycole, 물, acetaldehyde 등을 發生하면서 進行된다. 이러한 低分子 物質은 反應率 밖으로 擴散 排出되어야 하며 이때 擴散은 chip 의 크기와 관계가 있다.

低分子物의 擴散은 chip 의 表面에서 잘 일어나므로 chip 의 表面에서 內部로 갈수록 重合速度가 느릴 것으로 예상되고, 重合된 PET 를 microtome 으로 잘라서 試料의 分子量을 測定하면 chip 內部的 分子量이 낮음을 確認할 수 있다¹¹.

Bamford 와 Wayne³⁰이 PET chip 크기를 變化

Table I. Variation of Rate at 180°C with Particle Size

Mesh size of PET	10 ⁵ Rate at 50 minutes, mole l ⁻¹ s ⁻¹
36	2.2
36-52	4.8
52-72	6.5
72	8.7

시켜 實驗한 結果를 Table I 에 表示하였으며 이 結果는 앞의 理論과 잘 一致함을 볼 수 있다.

3-1-4. 縮重合 觸媒의 種類와 含量

PET 의 solid state polycondensation 反應은 melt polycondensation 反應과 거의 비슷하므로 觸媒의 種類 및 含量에 따른 重合速度의 變化도 같을 것으로 예상된다.

Melt polycondensation 反應에서 觸媒의 種類에 따른 重合速度를 Table II 에 表示하였으며^{15,16} 觸媒의 種類에 따라 重合速度가 서로 不同을 알 수 있다.

그리고 觸媒의 含量이 solid state polyconden-

Table II. Effect of Catalyst on the Polycondensation Rate*

Catalyst	Intrinsic Viscosity, dl/gr
Mn(OAc) ₂ · 2H ₂ O	0.551
Co(OAc) ₂ · 2H ₂ O	0.643
Zn(OAc) ₂	0.720
Zn Cl ₂	0.715
Sb(OAc) ₃	0.595

* Polycondensation conditions: temp., 273°C; time, 90min; pressure, 0.02mmHg; catalyst, 0.02 m mol/mol BHET.

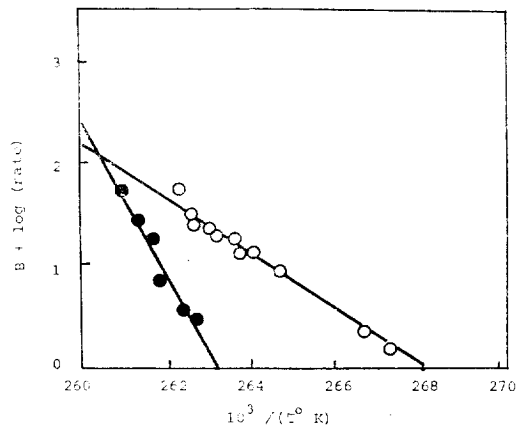


Figure 3. Arrhenius plots for polymerization of DHET in the solid phase. Catalyst Ti(OBu)₄.

○, 0.1% w/w; ●, 0.01% w/w

sation 에 미치는 영향을 보기 위하여 Bamford 와 Wayne³이 Ti(OBu)₄ 를 촉媒로 사용하여 求한 重合速度를 Fig. 3 에 表示하였다. Fig. 3 에서 보면 觸媒 含量이 클 때 重合速度가 빠른 것을 알 수 있다.

3-2. Solid State Polycondensation 에 의한 PET 의 物性 變化

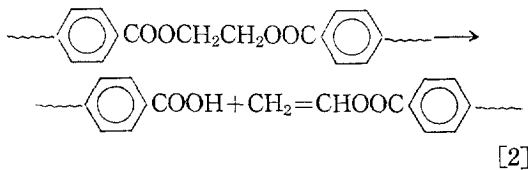
PET 를 solid state polycondensation 시키면 § 2.1 의 反應式으로 보아 末端基의 濃度 變化가 豫상되며, chip 内部와 表面에 따라 重合速度가 다르고 또 結晶領域에서는 縮重合反應이 進行되지 않는 점으로 보아 分子量 分布가 變化될 것으로 豫상된다. 그리고 縮重合反應에 따라 結晶化가 수반되므로 高分子의 熱履歷과 結晶化度가 變化될 것으로 생각된다.

3-2-1. Carboxyl 末端基

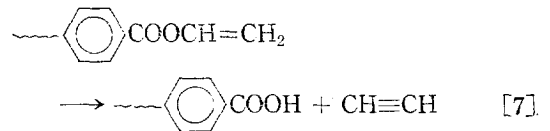
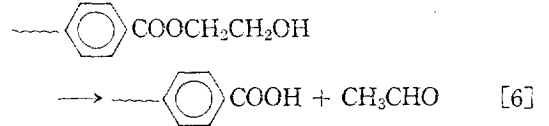
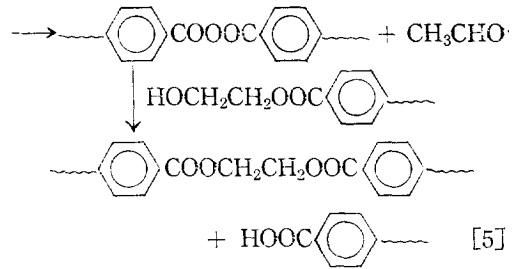
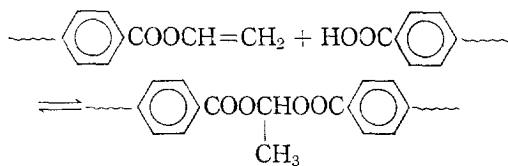
Melt process 로 製造된 PET 는 熱分解에 의하여 대략 30~40 eq./10⁶gr. 정도 的 carboxyl 末端基를 包含하고 있다.

이 carboxyl 末端基의 生成에 대해서는 여러 가지 反應式이 소개되고 있으나 대략 다음과 같은 反應에 의해서 生成된다고 볼 수 있다.

즉 PET 가 縮重合反應 途中에 熱分解를 일으켜 生成되는 것⁶



또 熱分解에 의하여 生成된 物質이 再分解 또 는 다음과 같은 反應에 의하여 carboxyl 末端基가 生成되는 경우가 있다^{6,8,17}.



PET 를 solid state polycondensation 시키면 化學的 反應機構에서 說明한 바와 같이 carboxyl 末端基가 alcohol 末端基와 反應하여 carboxyl 末端基의 量이 減少하게 될 것이다. Table III 에서 solid state polycondensation 의 溫度와 時間에 따라 carboxyl 末端基의 含量이 減少하는 것을 綜合하여 보았다¹⁸.

Table III. Variation of Carboxyl End Group During Solid State Polycondensation

Polycondensation Conditions*		Intrinsic Viscosity, dl/gr	Carboxyl End Group, eq/10 ⁶ gr
Vacuum/ Temperature	Time, hr		
0.1 Torr/220°C	0	0.58	22
	4	1.13	14.5
	6	1.27	13
0.1 Torr/240°C	0	0.54	23
	4	1.66	10
	6	1.80	11

*Catalyst : 0.019% Sb

3.2.2. 分子量 分布

PET 를 solid state polycondensation 할 때 chip 의 크기에 따라 重合速度가 다르고, 反應이 進行됨에 따라 結晶化領域의 分率이 增加하므로 chip 의 表面과 内部의 重合速度의 差가 發生한다. 따라서 melt process 로 製造된 PET 와 比較

Table IV. Molecular Weight Distribution of PET

Properties	Starting Polymer	Solid State Polycondensed Polymer
Intrinsic Viscosity, dl/gr	0.65	0.75
Crystallinity%*	5	54
Polydispersity**	1.89	2.00

*Percent by density

**Determined by Gel Permeation Chromatography

할 때 分子量 分布가 넓을 것이 예상된다.

3×3×2mm의 크기를 가진 chip을 200°C에서 13시간 동안 polycondensation시킨 後의 物性 變化를 Table IV에 表示하였다¹¹.

위 table에서 solid state polycondensation 後에 polydispersity (\bar{M}_w/\bar{M}_n)가 0.11 增加한 것으로 보아 分子量 分布가 넓어진 것을 알 수 있다.

이와같이 分子量의 Flory 分布가 solid state polycondensation 中에 變化되지만, solid state에서 縮重合된 高分子를 다시 熔融加工하면 Flory 分布가 다시 나타남이 알려져 있다¹⁹.

3. 2. 3. 熱的 性質의 變化

Melt process에 의해 製造된 低分子量의 PET chip을 solid state polycondensation하면 얻어진 高分子의 熱的 性質이 變化한다.

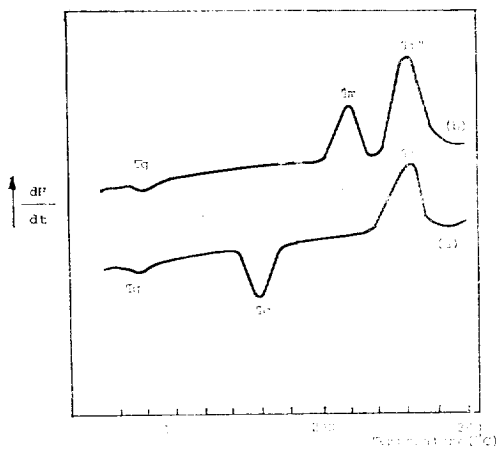


Figure 4. Thermograms of PET. (a) Before solid state polycondensation, (b) After solid state polycondensation at 200°C for 7.5hr.

Solid state polycondensation된 chip을 differential scanning calorimeter로 分析하면 Fig. 4와 같은 thermogram을 얻는다¹¹.

Fig. 4에서 보던 solid state polycondensation하기 前의 PET chip(a)은 glass 轉移溫度(T_g)가 80°C 부근에서 나타나며 145~175°C 사이에서 結晶化가 이루어져 發熱 peak인 結晶化 溫度(T_c)를 나타낸다. 계속 昇溫시켜 scanning하면 吸熱 peak인 融點(T_m)이 나타나는 것을 볼 수 있다.

Solid state polycondensation된 chip(b)의 경우에 있어서 T_g 는 거의 同一한 位置에 나타나지만 T_c 가 없어지며, 두개의 吸熱 peak(T_m' , T_m'')가 나타난다.

따라서 PET chip을 DSC로 分析하면 solid state polycondensation되었는지 與否를 쉽게 알 수 있다.

Solid state polycondensation할 때 時間의 變化에 따른 DSC 分析 結果를 Fig. 5에 表示하였다.

Fig. 5에서 solid state polycondensation 時間이 增加함에 따라 吸熱 peak T_m' 는 크기가 계속 커지며 높은 溫度로 移動되는 반면 T_m'' 는 一定한 溫度에서 나타나나 크기가 減少하여 결국 消滅하게 되는 것을 볼 수 있다.

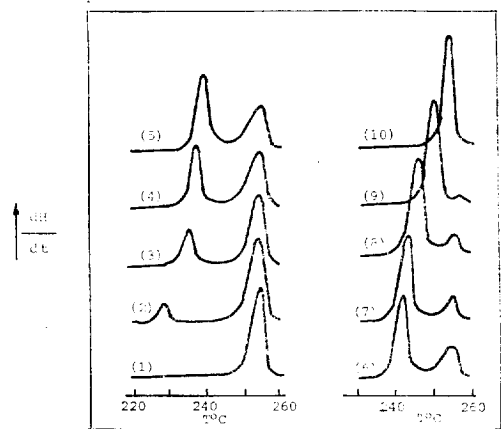


Figure 5. DSC fusion endotherms of PET annealed at 220°C for (1) 0 (2) 5 (3) 30 (4) 60 (5) 90 (6) 180 (7) 240 (8) 400 (9) 1000 (10) 2600 minutes.

이렇게 두개의 흡열 peak가 나타나는 現象에 대해서는 아직까지 正確하게 규명되어 있지는 않지만, 結晶構造 측면에서 볼 때 다음 두가지 理論이 있다. Bell 과 Murayama 는²⁰ PET chip 을 DSC 로 分析할 때 scanning 途中에는 結晶構造 變化가 없다고 假定하고, T_m' 는 chain folded crystal, T_m'' 는 bundle-like crystal 또는 partially extended chain 의 熱的 變化와 關係가 있다고 說明하였다.

그러나 Holdsworth 와 Turner-Jones 는 DSC 로 scanning 하는 途中의 熱效果로 인하여 두개의 흡열 peak가 나타난다고 說明하였다. 즉 T_m' 는 PET chip 이 solid state polycondensation 될 때 成長된 結晶의 熔融과 關係가 있으며, T_m' 이상에서 熔融된 結晶이 再結晶化되고 再結晶된 것이 다시 再熔融하는 것을 反復함으로써 T_m'' 가 나타난다고 하였다.

그러나 이 現象을 正確히 說明하기에는 아직도 不足한 점이 많다.

Solid state polycondensation 의 溫度에 따른 熱的 性質의 變化를 보기 위하여 처리한 溫度別로 DSC 上에 나타나는 T_m' 와 T_m'' 의 peak 溫度를 Fig. 6 에 나타내었다.

Fig. 6 에서 보면 $140^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 에서 처리된 PET 는 T_m' 와 T_m'' 의 두개의 흡열 peak 를 나타내며 처리溫度가 上昇함에 따라 T_m' 은 증가하

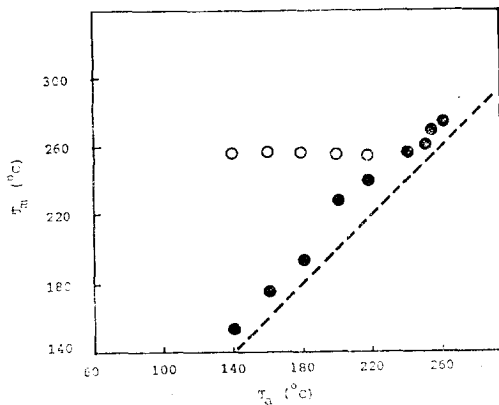


Figure 6. The temperature position T_m of the d. s. c. peaks in dependence on the annealing temperature T_a for the PET samples.

●, T_m' ; ○, T_m''indicates $T_m = T_a$.

나 T_m'' 은 一定함을 볼 수 있다.

240°C 以上の 處理溫度에서는 T_m' 만 나타나고 T_m'' 이 消滅하는 것은 앞에서 說明한 solid state polycondensation 의 時間別 熱的 性質의 變化와 類似함을 보여주고 있다.

3-2-4. 結晶化

高分子가 結晶化할 때 수반되는 構造變化와 그 mechanism 은, 一般的으로 IR, X-ray diffraction, NMR, 密度測定 등을 利用하여 研究되고 있다.

Solid state polycondensation 에 있어서 溫度 上昇에 따른 PET chip 의 結晶構造 變化를 보기 위하여 X-ray diffractometer 로 實驗한 結果를 Fig. 7 에 나타내었다.

Fig. 7 에서 보면 solid state polycondensation 溫度가 增加함에 따라 peak 의 強度는 커지나 모양은 변하지 않음을 볼 수 있으므로 溫度가 增加함에 따라 結晶化度는 增加하지만 X-ray 上에 나타나는 結晶構造에는 變化가 없음을 나타내고 있다.

Solid state polycondensation 反應 條件에 따른 結晶化度의 變化를 보기 위하여 熱處里 時間

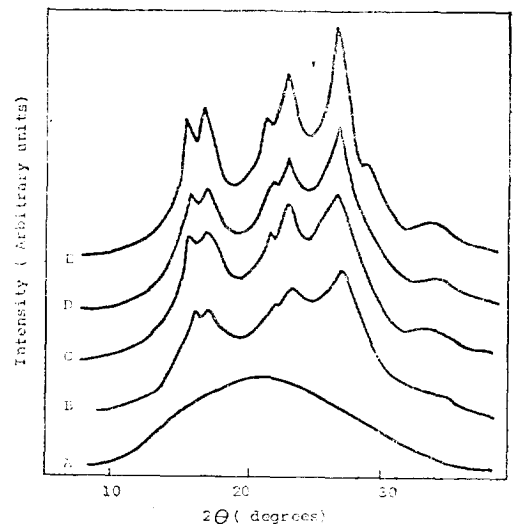


Figure 7. X-ray diffractometer scans of PET samples which had been crystallized at various temperatures: (A) amorphous. (B) 177.5°C , (C) 201°C , (D) 220°C , (E) 240°C .

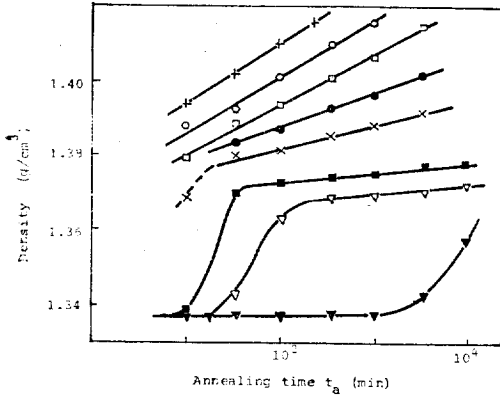


Figure 8. Dependence of density on annealing time at different annealing temperatures.

▼, 95°C; ▽, 110°C; ■, 125°C; ×, 179°C; ●, 200°C; □, 215°C; ○, 230°C; +, 255°C

및 온도에 따른 결정화도의 변화, 즉 밀도의 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 보면 결정화도는 열처리 온도가 높을수록 증가하고 $\ln(\text{열처리 시간})$ 에 비례하여 직선의으로 계속 증가함을 볼 수 있으며, 이렇게 결정화도가 증가하는 것은全體 결정數의 증가 및 결정의 average perfection의 증가로 생각할 수 있다.

4. 工業的 應用

PET를 solid state polycondensation하여 工業的으로 應用하는 것으로서는 그의 物性이 高強力, 寸法安定性, 耐熱性 및 透明性이 要求되는 필름, 高強力絲 그리고 瓶 製造 등이 있다.

PET의 強力은 加工 方法에 의하여 어느 정도 向上되지만 다음 式에서 보는 바와 같이²¹,

$$\text{Tensile Strength} = a - \frac{b}{M_n} \quad [8]$$

高強力을 要하는 PET 材料의 製造를 위해서는 分子量을 높혀 주어야 하는 것이다.

그러나 PET의 melt polycondensation 方法에서는, 重合 溫度 및 反應 時間을 조절하여 分子量을 增加시킬 수 있는 반면, 高溫과 長時間 反應함에 따라 PET 重合物이 解重合 反應을 일

으키므로 物性에 나쁜 영향을 주는 경우가 있다.

즉, 副反應에 의하여 生成되는 重合物의 二重 結合 등에 의하여 重合物의 色相 및 透明度가 低下되는 경우와 aldehyde 등의 低分子 物質의 生成으로 重合物을 食品用 容器로서 使用하는데 制限을 주는 경우가 있다.

一般的으로 PET의 工業的 製造方法으로서는 分子量 20,000, 固有粘度 (intrinsic viscosity) 0.65dl/gr 정도까지는 melt process에 의해 製造하고, 이 以上の 分子量이 要求되는 경우는 solid state polycondensation에 의해 製造된다.

높은 分子量의 PET가 要求되는 製品으로서, 필름용은 0.80~1.20dl/gr, 高強力絲, 瓶의 製造用으로서 0.70~1.00dl/gr의 固有粘度가 要求되고 있다.

現在 工業的으로 solid state polycondensation 方法에 의하여 製造되고 있는 代表的인 製品과 固有粘度 및 製造會社의 例를 들면 Table V와 같다.

Table V. Applications of High Molecular Weight PET

Uses	Intrinsic Viscosity, dl/gr	Producer	Ref.
High Tenacity yarn	0.81	Teijin Co., Ltd.	(22)
	1.00	Teijin Co., Ltd.	(23)
	1.00	Toray Co.,	(24)
Film	0.82	Du pont	(25)
Bottle	0.95	Akzo plastic	(11)
	0.70	Owens-Illinois	(26)

그리고 帝人株式會社에서 solid state polycondensation에 의하여 製造되고 있는 製品과 melt process에 의하여 얻어지는 製品의 物性を 比較

Table VI. The Properties of PET Yarn

Properties	Process	
	Melt Polycondensation	Solid State Polycondensation
Intrinsic Viscosity, dl/gr	0.65	1.00
Denier	75	1000
Tensile Strength, gr/De	4.5	9.2
Elongation at Break, %	31	12
Carboxyl End Group, eq/10 ⁶ gr	30	20

하면 Table VI과 같다²⁷.

Table VI에서 보던 solid state polycondensation으로 제조된 제품은 固有粘度가 높고, 따라서 高強력이 얻어지며 解重合 反應에서 生成되는 carboxyl 末端基가 減少된 것을 볼 수 있다.

本 總說의 作成時 文獻整理에 많은 수고를 한 鄭 鍾九 氏께 感謝드립니다.

References

1. A. Miyagi and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **10**, 2085(1972).
2. Jp. 74-18, 116.
3. C. H. Bamford and R. P. Wayne, *Folymer*, **10**, 661 (1969).
4. H. R. Penton Jr. and H. Bouman, *Polym. Prepr.* **17**, 521 (1976).
5. 小林文夫 et al., *工業化學會誌*, **74**(6), 1244 (1971).
6. H. Ludewig, *Polyester Fibers, Chemistry and Technology*, Wiley-Interscience, New York, 109 (1964).
7. UK Pat. Appl. 2,001,403.
8. T. Sano and H. Yokoyama, *Hitachi Review*, **28**(2), 83 (1979).
9. USP 3,075,952.
10. USP 3,051,212.
11. TNC Research Report 405-0802 (1980).
12. Brit. Pat. 1,301,729.
13. Brit. Pat. 1,318,449.
14. USP 3,657,388.
15. H. Kamatami and S. Konagaya, *Kobunshi Ronbunshu*, **35**(12), 787 (1978).
16. TNC Research Report 405-0803 (1981).
17. L. H. Buxbaum, *Angew. Ckem. Internat. Ed.*, **7**(3), 182(1968).
18. Ger. Offen. 2,212,768.
19. L. H. Buxbaum, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **35**, 59 (1979).
20. D. H. Bell and K. C. Murayama, *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 1059 (1969).
21. R. D. Deanin, *Polymer Structure, Properties, and Applications*, Cahners Publishing Co., 80 (1972).
22. JP. 71-41034.
23. JP. 74-18117.
24. JPK. 77-148592.
25. DS 1569-299
26. USP 4,154,920
27. TNC Research Report 205-0147 (1978).