

액상촉매를 사용한 PET 증합에 관한 연구 (1)

- Sb₂O₃를 Glycol에 용해한 용액촉매의 영향 -

손해식 · 임상규 · 박광현 · 손태원[†] · 윤원식

영남대학교 섬유학부

(1997년 6월 18일 접수)

Polymerization of PET Using Liquid-Phase Catalysts (1)

- Effect of Sb₂O₃ Solution in Glycol Solvents -

Hae Shik Son, Sang Kyoo Lim, Kwang Hyun Park, Tae Won Son[†], and Won Sik Yoon

School of Textiles, Yeungnam University, Kyeongsan 712-749, Korea

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

(Received June 18, 1997)

요약: Sb₂O₃ 분말을 glycol[ethylene glycol (EG), neopentyl glycol (NPG), ethylene glycol-neopentyl glycol (EG-NPG(5:1)), ethylene glycol-neopentyl glycol (EG-NPG(1:5))]에 용해시킨 Sb계 액상촉매를 bis(2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET)에 투입하여 poly(ethylene terephthalate) (PET)를 증합하고, 증합과정에서 일어나는 반응성과 증합된 PET의 특성을 조사하였다. 반응속도에 있어서는 Sb계 액상촉매를 사용한 경우가 Sb₂O₃ 분말촉매를 사용한 경우보다 초기반응 속도가 증가하였고 액상촉매중에서도 용액을 안정화시킨 용액계가 보다 효과적으로 초기반응 속도를 증가시켰다. 또한 액상촉매를 사용한 경우는 2시간 이내에 증합속도와 분해속도가 평형을 이루고, 고유점도가 0.65 dL/g 정도의 PET를 얻기 위해서는 액상촉매를 사용하는 것이 증합시간을 단축시키는데 유리하였다. DSC 열곡선에서 PET시료의 용융점 (T_m) 및 냉각시 결정화온도 (T_c)가 증합도의 증가와 함께 감소하는 경향을 보이고 있었으며, NPG를 함유한 액상촉매를 사용한 경우에는 NPG의 영향으로 T_m 에서 약 3 °C 정도 감소하였으며, T_c 에서는 5 °C 정도 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: In order to investigate the influence of the physical state of the catalyst on polymerization of poly(ethylene terephthalate) (PET), liquid-phase catalysts of Sb₂O₃ solutions such as Sb₂O₃ dissolved in EG-based glycol [ethylene glycol (EG), neopentyl glycol (NPG), ethylene glycol-neopentyl glycol (EG-NPG)] was utilized in polycondensation reaction using bis(2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET). Reaction using Sb₂O₃ powder as catalysts was also carried out for comparison with the liquid-phase catalyst, the rate of polycondensation reaction markedly increased in the early state compared to that of Sb₂O₃ powder-catalyzed case. The liquid-phase catalyst accelerated more effectively both the condensation and the decomposition during polycondensation than Sb₂O₃ powder catalyst. PET with intrinsic viscosity of up to 0.65 dL/g could be obtained by the polycondensation using liquid-phase catalyst in shorter time than by that using powder solid catalyst. The properties of the resultant PET were measured. The DSC thermogram showed melting point of PET at 254 °C, and cooling crystallization temperature, at 196 °C. PET prepared using catalysts with NPG showed that NPG decreased T_m by 3 °C and T_c by 5 °C.

Keywords: liquid-phase catalyst, PET polycondensation, degree of reaction, thermal analysis.

서 론

Poly(ethylene terephthalate) (PET)는 일반적으로 terephthalic acid (TPA)와 ethylene glycol (EG)를 원료로 사용하여 PET를 중합함에 있어서 Sb_2O_3 분말상 또는 Sb_2O_3 를 EG에 용해시킨 상태에서 촉매를 사용하거나 Sb 금속이외의 Pb, Co, Sn, Na, Ni, Mg, Zn, Ti 등의 금속촉매를 사용하여 PET 중합을 실행하고 있다.¹ Tomita 등은 여러 금속 (Ti, Sn, Sb, Zn, Al, Co, Pb, Ce, Mn, Mg) 촉매 화합물에 대하여 중합반응과 분해반응에 대해 연구하였고,^{2,3} Stevenson과 Nettleton은 PET에 있어서 금속촉매별 촉매활성에 대해 연구하였고,⁴ Hovenkamp는 여러 금속촉매에 대한 반응속도를 연구하였다.⁵ 이와는 달리 Sb_2O_3 촉매를 사용하면서도 이들이 입자상태가 아니라 분자단위의 크기에서 촉매를 작용할 수 있게 상태를 변화시켜서 촉매의 효과를 증대시키는 연구가 보고되고 있다. Ventura와 Ravenscroft는 antimony alkoxide ($Sb(OR)_3$)에 대해 보고하였고,⁶ Loeffler는 antimony glycolate에 대해 보고를 하였고,⁷ Thomas는 antimony triacetate에 대해 보고하였다.⁸ 그러나 이러한 촉매의 경우는 새로운 Sb 화합물을 제조해야 하는 문제가 있고 그 신규화합물의 활용성에도 제약을 받고 있다. 그러므로 본 연구에서는 Sb_2O_3 촉매를 보다 효율적으로 사용하기 위한 방법으로 Sb_2O_3 를 glycol에 용해시켜서 액상으로 중합계에 투입하고 중합계에서 액상으로 존재하게 하므로서 중합을 보다 효율적으로 수행할 수 있는 중합방법에 관하여 연구하였다.

실 험

시료 및 시약. Bis (2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET) 올리고머는 무촉매하에서 제조된 평균중합도 (\overline{DP})가 3인 제품을 정제없이 사용하였다. EG는 사용전에 100~103 °C로 열을 가하여 수분을 제거한 뒤에 사용하였다. Sb_2O_3 분말은 평균입자 크기가 12.73 μm (vol%)인 시약을 정제하지 않고 실험에 사용하였다. Neopentyl glycol (NPG)과 phosphoric acid (H_3PO_4)는 Aldrich Chem. Co. 시약을 그대로 사용하였다.

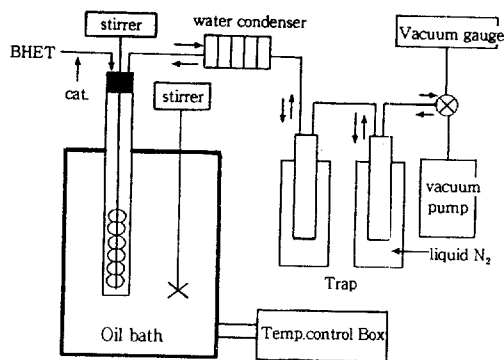


Figure 1. Schematic diagram of polycondensation reactor.

Table 1. Polycondensation Conditions for the Preparation of PETs

sample No.	catalyst system ^a	stirring rpm control	condition		I.V. ^b	NPG content/BHET content
			temp. (°C)	vacc. (torr)		
PET 1	Sb_2O_3 powder	70-75	280	1.0	0.440	0/0
PET 2	EG (Sb_2O_3 %)	70-75	280	1.5	0.633	0/0
PET 3	EG-NPG(5:1) (Sb_2O_3 6%)	70-75	280	2.0	0.639	0.08g/50g
PET 4	NPG-EG(5:1) (Sb_2O_3 6%)	70-75	280	1.5	0.666	0.24g/50g

^a Sb content : 200 ppm, ^b Intrinsic viscosity at reaction time 120 min.

중 합. 중합반응은 BHET 올리고머를 중합촉매 (400 ppm)와 열안정제 (H_3PO_4 , 50 ppm)를 투입하여 고온 및 고진공하에서 진행하였다. 중합조건은 BHET 올리고머를 잘게 부순 후 260 °C로 온도를 상승시켜 용융 후 촉매와 열안정제를 투입하고, 20 torr 정도의 진공을 가하면서 교반시키는 중합반응 단계와 260에서 280 °C까지 온도를 올린 후 진공도가 1~2 torr에서 교반하는 중합반응 단계를 사용하였다. 기계식 교반기의 속도는 70~75 rpm으로 고정하였다. 중합시간에 따른 시료는 30, 60, 90, 120, 150분간의 중합반응 시간을 채취하여 사용하였다. Fig. 1은 중합에 사용한 장치의 모식도를 수록하였고, Table 1에는 중합조건을 나타내었다.

점도 측정. 고유점도는 phenol과 1,1,2,2-tetrachloroethane의 무게비가 60:40인 혼합용매를 이용하여 30 °C에서 Ubbelohde형 모세관 점도계로 측정하였다.⁹

열적 성질. 열적 거동은 DSC (differential scanning calorimeter ; DSC 2000, TA Instruments)를 사용하여 승온속도 10 °C/min로 30에서 300 °C 및 감온속도 10 °C/min로 120 °C까지의 유리전이온도 (T_g), 결정화온도 (T_c), 용융온도 (T_m)를 분석하였다.
화학구조 분석.

적외선 분광분석: 중합한 각 PET 시료의 화학구조의 분석을 위하여, 적외선 분광분석은 필립법으로 FT-IR spectrophotometer (Shimadzu ; DR-801)을 이용하여 적외선 스펙트럼을 얻었다.

원소분석: 각 PET 시료의 원소분석은 elemental analyzer (CE Instrument)를 사용하여 C, H, O의 함량을 분석하였다.

NMR 분석: 중합한 각 PET 시료의 구조분석을 위하여 Bruker사 ARX-300 ¹H-nuclear magnetic resonance (NMR) (301.13 MHz)을 사용하여 27 °C에서 분석하였다.^{10,11}

반응도: 중합한 각 PET 시료의 고유점도 (η)는 모두 일정한 농도 (0.5%)에서 측정하여 Solomon-Ciuta식을 사용하여 구하였다.¹²

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

수평균 분자량 (\overline{M}_n)은 $[\eta]$ 값으로부터 Berkowitz식을 사용하여 계산하였다.¹³

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

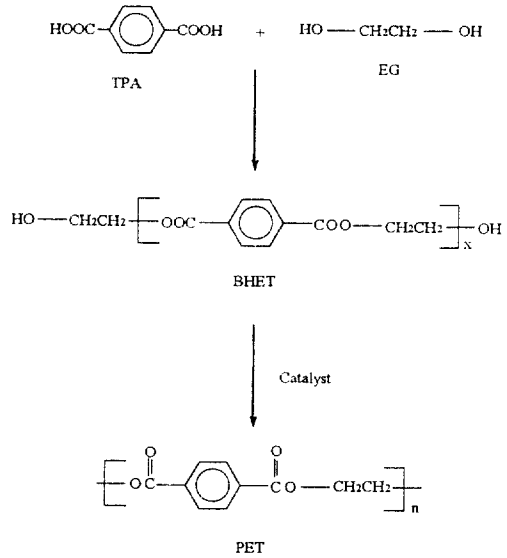
중합도 (\overline{DP})와 반응도 (P)는 Flory와 Billmeyer의 방법을 사용하여 구하였다.¹⁴⁻¹⁶

$$\frac{1}{1-P} = \overline{DP} = \frac{\overline{M}_n}{M_0} \quad (3)$$

\overline{M}_n : 수평균 분자량
 M_0 : 단위구조의 분자량
 P : 반응도

결과 및 고찰

중축합 반응. PET 중합은 에스테르화 반응과 중



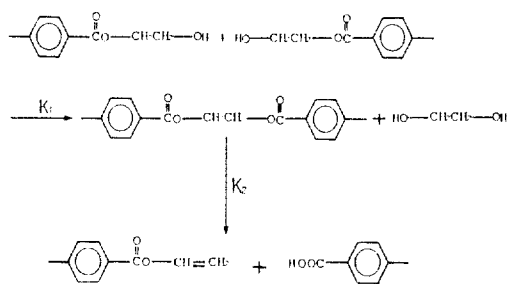
축합 반응으로 진행된다. 에스테르화 반응에서 BHET 올리고머를 얻을 수 있고, 이 BHET 올리고머에 축매를 투입한 후 중축합하여 PET를 얻는다. Scheme 1은 PET의 일반적인 공정을 나타낸 것이다.

중축합 반응에 있어서 BHET 올리고머가 PET로 축합이 일어나는 과정에서 반응속도는 반응조건 및 반응물 조성 뿐만 아니라 축매에 의해 서로 크게 영향을 받는다. 일반적으로 PET 축합반응에 있어서 반응속도는 중합이 진행됨에 따라서 변화하는 반응물 조성을 분석함으로써 추정이 가능하다. 이를 위해 먼저 Tomita 등의 방법에 의해 PET 시료의 고유점도를 측정하여 분자량과 중합도를 구하고, 이 중합도의 역수 ($1/\overline{DP}$)를 취해 얻어진 값을 몰수 (n)는 반복 단위 분자량 (192)을 형성된 고분자의 분자량으로 나누어 준 것으로서 속도론적인 식을 나타내었다.¹⁷

$$n = \frac{1}{\overline{DP}} = \frac{192}{\text{molecular weight of formed polymer}} \quad (4)$$

여기서 n : 몰수, \overline{DP} : 중합도

PET의 중축합 반응은 중합도를 증가시키는 성장 반응 속도 K_1 과 중합도를 감소시키는 분해반응 속도



Scheme 2

K_2 로 크게 나누어진다.

Scheme 2에서 K_1 , K_2 는 중합물의 몰수가 변하는 것으로 가정하였다. K_1 는 몰수에 대해 2차이며 K_2 는 에스테르 결합수에 대해 1차로 하여 아래 식 (5)와 같이 나타내었다.

$$-dn/dt = K_1 n^2 - K_2 (n-1) \quad (5)$$

n : 중합물의 몰수

K_1 : 성장반응의 속도상수

K_2 : 분해반응의 속도상수

t : 시간

중합물의 분해되는 몰수에 대해서 식 (5)를 다시 쓰면 식 (6)과 같이 된다.

$$-dn/dt = K_1 (n - 0.5n_d)^2 - K_2 (n-1) \quad (6)$$

n_d : 분해되는 고분자의 몰수

식 (6)에서 n_d 는 시간에 따라 직선적으로 증가 ($n_d = K_2 \cdot t$) 한다고 가정하고 치환하여, Taylor 시리즈 확장식으로 풀었을 때, t 의 값이 클 때는 다음과 같은 식 (7)이 된다.

$$n = \frac{1}{1 + K_1 t} + \frac{2}{3} K_2 t \quad (7)$$

식 (7)에서 구한 K_1 과 K_2 값을 성장반응 (p)과 분해반응 (d)의 근사치로 보면 식 (8)과 같이 속도상수 p , d 에 대한 n 값을 구할 수 있다. 그리고 $t=0$ 에서 n 값은 1로서 PET의 단위구조와 같이 된다. 그리고 임의의 t 에서는 식 (4)와 같이 n 값이 계산되어진다.

$$n = \frac{1}{1 + pt} + dt \quad (8)$$

p : 성장반응의 속도상수

d : 분해반응의 속도상수

반응속도. Table 2와 3은 중합조건은 같이하고 중합속도와 중합시간을 달리한 PET시료를 채취 분석하여 축합반응이 진행됨에 따라 변화하는 반응물 조성에 상당하는 인자 (I.V, M_n , X_n , P , n)를 얻으므로 그 진행과정을 추정할 수 있었다.

식 (8)에서 몰수 (n)는 중축합 반응중에 PET 분

Table 2. Values of Intrinsic Viscosities (I.V), Molecules Weights (M_n) and Number-Average Degrees of Polymerization (X_n) of PET Samples Using Sb_2O_3 Powder or Liquid-Phase Catalysts as a Function of Reaction Time

sample No.	catalyst system	reaction time(min)														
		30			60			90			120			150		
		I.V	$M_n \times 10^3$	X_n	I.V	$M_n \times 10^3$	X_n	I.V	$M_n \times 10^3$	X_n	I.V	$M_n \times 10^3$	X_n	I.V	$M_n \times 10^3$	X_n
PET 1	Sb_2O_3 powder	0.220	3.469	18.07	0.261	4.604	23.98	0.342	7.194	37.47	0.440	11.053	57.57	0.610	19.524	101.69
PET 2	EG (Sb_2O_3 1%)	0.281	5.189	23.10	0.379	8.565	44.61	0.593	18.605	89.57	0.633	20.866	104.93	0.667	22.938	109.38
PET 3	EG-NPG(5:1) (Sb_2O_3 6%)	0.279	5.144	25.82	0.434	10.784	56.17	0.615	19.857	103.42	0.639	21.248	110.67	0.628	20.573	107.15
PET 4	NPG-EG(5:1) (Sb_2O_3 6%)	0.270	4.862	25.25	0.451	11.537	60.09	0.593	18.614	96.95	0.666	22.874	121.05	0.664	22.789	118.69

* Polymerization reaction condition. Temp.: 280 °C, rpm: 70~75, Vac.: 1~2torr, BHET oligomer: 100 g, Catalyst: 200 ppm (Sb content), Phosphoric acid(H_2PO_4): 50 ppm.

Table 3. Values of Degrees of Reaction (P) and Numbers of Mole (n) of PET Samples Using Sb_2O_3 Powder or Liquid-Phase Catalysts as a Function of Reaction Time

sample No.	catalyst system	reaction time (min)									
		30		60		90		120		150	
		$P(\times 10^2)$	$n(\times 10^2)$	$P(\times 10^2)$	$n(\times 10^2)$	$P(\times 10^2)$	$n(\times 10^2)$	$P(\times 10^2)$	$n(\times 10^2)$	$P(\times 10^2)$	$n(\times 10^2)$
PET 1	Sb_2O_3 powder	94.46	5.535	95.83	4.169	97.33	2.669	98.26	1.737	99.02	0.983
PET 2	EG(Sb_2O_3 1%)	95.67	4.329	97.76	2.241	98.88	1.116	99.05	0.953	99.09	0.914
PET 3	EG-NPG(5:1) (Sb_2O_3 6%)	96.13	3.872	98.22	1.780	99.03	0.966	99.10	0.903	99.07	0.933
PET 4	NPG-EG(5:1) (Sb_2O_3 6%)	96.04	3.960	98.34	1.664	98.97	1.031	99.17	0.826	99.16	0.842

Table 4. Values of p - d Analysis for Polycondensation of PET Sample

Sample NO.	catalyst system	$t_{0.65}$ at I.V	$n_{lin} \times 10^{-2}$ (/mol · h)	p	d ($\times 10^{-4}$ mol/h)
PET 1	Sb_2O_3 powder	135 min	0.712	6.80	4.65
PET 2	EG(Sb_2O_3 1%)	90 min	0.864	14.00	7.02
PET 3	EG-NPG(5:1) (Sb_2O_3 6%)	80 min	0.903	16.00	7.50
PET 4	NPG-EG(5:1) (Sb_2O_3 6%)	70 min	0.826	28.10	9.00

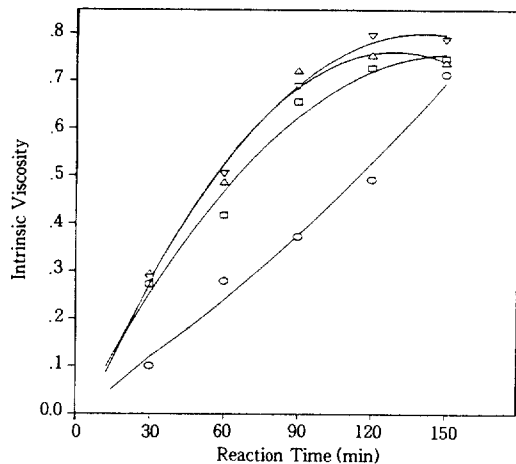


Figure 2. Plot of the intrinsic viscosities (I.V) vs reaction time. \circ PET 1(Sb_2O_3 powder), \square PET 2(EG(Sb_2O_3 1%)), \triangle PET 3(EG-NPG(5:1) (Sb_2O_3 6%)), ∇ PET 4 (NPG-EG(5:1) (Sb_2O_3 6%)).

자가 성장함에 따라서 분자중의 수가 감소하게 되는 것을 나타내고 있다. Fig. 2에서 반응시간에 따른 고

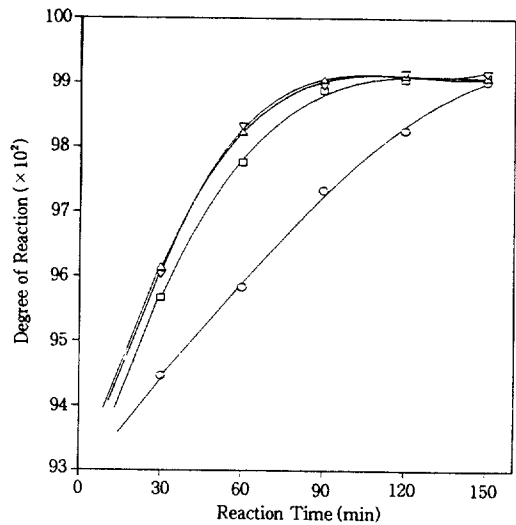


Figure 3. Plot of the degree of reaction(P) vs reaction time. \circ PET 1(Sb_2O_3 powder), \square PET 2(EG(Sb_2O_3 1%)), \triangle PET 3(EG-NPG(5:1) (Sb_2O_3 6%)), ∇ PET 4 (NPG-EG(5:1) (Sb_2O_3 6%)).

유점도는 Sb_2O_3 분말촉매를 사용하여 중합하였을 때 서서히 증가하여 150분에서 0.610 dL/g을 나타내고, Sb 액상촉매를 사용한 경우에서 EG (Sb_2O_3 1%) 촉매를 사용하여 중합하였을 때는 반응시간 120분에서 0.633 dL/g을 나타내고, EG-NPG (5:1) (Sb_2O_3 6%)는 120분에서 0.639 dL/g을 나타내고, EG-NPG (1:5) (Sb_2O_3 6%)는 120분에서 0.666 dL/g을 나타내고 있다. 이것은 BHET 올리고머에 Sb_2O_3 분말이 용해되는 시간과의 관계에 기인된 것을 알 수 있었다. 즉 액상촉매를 사용하여 중합한 경우는 BHET 올리고머에 촉매가 빠르게 용해되어 들어감을 알 수 있었다. Fig. 3에서 반응도는 Sb_2O_3 분

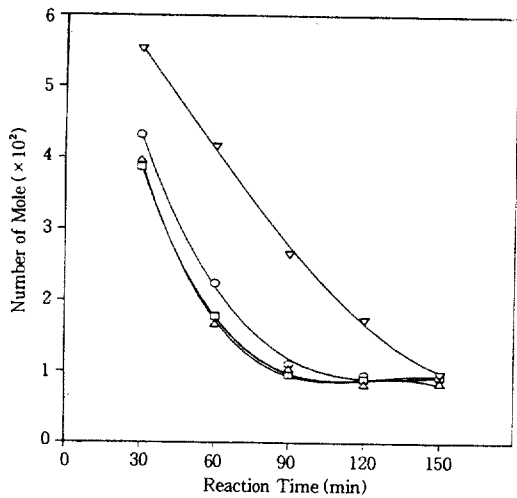


Figure 4. Plot of the number of mole (n) vs reaction time. ∇ PET 1 (Sb_2O_3 powder), \circ PET 2 (EG (Sb_2O_3 1%)), \square PET 3 (EG-NPG (5:1) (Sb_2O_3 6%)), \triangle PET 4 (NPG-EG (5:1) (Sb_2O_3 6%)).

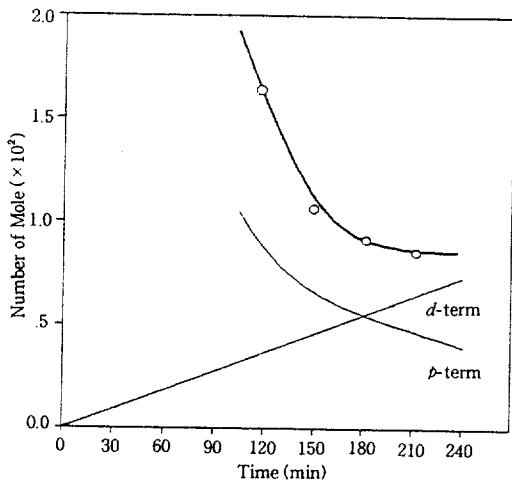


Figure 5. A p - d analysis for polycondensation of BHET using Sb_2O_3 powder catalyst as a function of reaction time

말촉매를 사용하여 증합한 PET 시료는 150분에서 0.9902의 반응도를 가지나, EG (Sb_2O_3 1%) 액상촉매로 증합한 PET 시료는 120분에서 0.9905의 반응도를 가짐을 알 수 있었고, EG-NPG (5:1) (Sb_2O_3 6%)과 EG-NPG (1:5) (Sb_2O_3 6%)를 사용하여 증합한 PET 시료는 120분에서 0.9910, 0.9917의

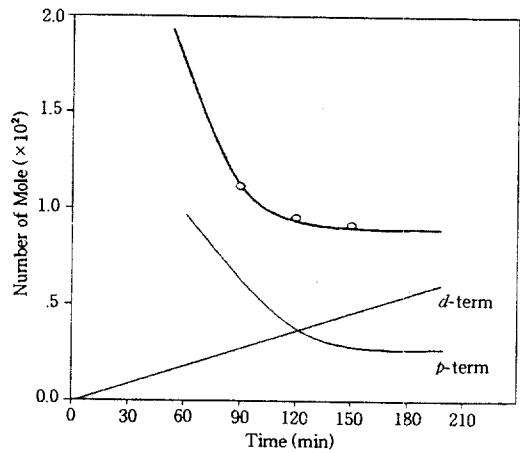


Figure 6. A p - d analysis for polycondensation of BHET using EG (Sb_2O_3 1%) catalyst as a function of reaction time.

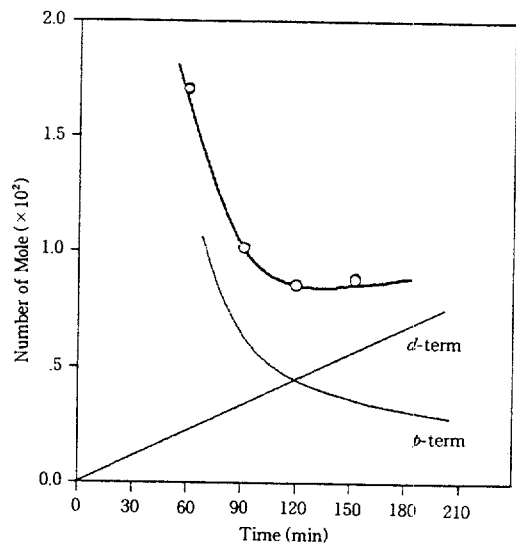


Figure 7. A p - d analysis for polycondensation of BHET using EG-NPG (5:1) (Sb_2O_3 6%) catalyst as a function of reaction time.

반응도를 가짐을 알 수 있었다. Fig. 4는 반응시간에 따른 몰수를 나타낸 것이다. 반응속도의 경우에서 몰수는 반응시간에 따라 서서히 감소함을 보이고, Sb_2O_3 분말촉매를 사용한 PET 시료는 성장반응이 반응시간에 따라 계속적으로 일어나는 반면 EG (Sb_2O_3 1%) 액상촉매를 사용한 경우의 PET 시료는 120에서 150분 사이에서 성장반응과 분해반응이 같이 일어남

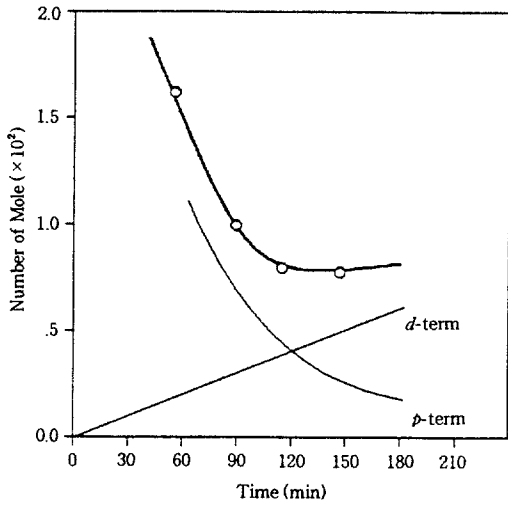


Figure 8. A *p-d* analysis for polycondensation of BHET using NPG-EG(5:1) (Sb_2O_3 6%) catalyst as a function of reaction time.

을 알 수 있었고, NPG-EG (5:1), EG-NPG (5:1)의 경우는 120분 정도에서 성장반응과 분해반응이 같이 일어남을 알 수 있었다. 이것은 BHET 올리고머에 촉매가 빠르게 분산되어 들어감으로서 중합속도를 빠르게 함으로서 반응시간을 줄임을 알 수 있었다. Figs. 5~8은 반응시간에 따른 몰수를 나타낸 것으로, *p-d*의 분석값에서 *p*값은 PET 1은 6.8, PET 2는 14.0, PET 3은 16.0, PET 4는 28.1/mol·h이고, *d* 값은 PET 1은 4.6×10^{-4} , PET 2는 7.0×10^{-4} , PET 3은 7.5×10^{-4} , PET 4는 9.0×10^{-4} mol/h이다.

Sb_2O_3 촉매의 용해성. Sb_2O_3 분말에 대한 용해성을 시험한 결과는 Table 5에 나타나 있다. EG의 경우는 Sb_2O_3 분말이 190 °C에서 6%의 용해성을 가지나 상온에서 침전이 일어나고, EG-NPG (5:1), EG-NPG (1:5)는 Sb_2O_3 분말이 30시간에서 6%의 용해성을 보임을 알 수 있었다. 그리고 BHET의 경우는 3시간 정도에서 Sb_2O_3 분말이 모두 용해됨을 알 수 있었다. 일반적으로 PET 축중합에 소요되는 시간은 2시간 내지 2.5시간이므로 Sb_2O_3 분말이 BHET 올리고머에 녹아들어가갈 수 있는 시간보다 매우 짧다. 이는 촉매를 보다 효과적으로 작용시키기 위해서는 Sb_2O_3 분말이 물리적 형태를 변화시키는 것이 요구됨을 보여준다. 앞에서 실험적으로 밝혔듯이 Sb_2O_3 분말을 사용한 경우 제조된 PET 시료의

Table 5. Solubility of Sb_2O_3 in Glycols

glycol	temp. (°C)	time (hrs)	solubility (%)	condition (room temp.)
EG	180	0.5	1	liquid
EG	180	20	6	liquid(precipitation)
NPG	180	24	2	solid
NPG-EG(5:1)	180	30	6	solid
EG-NPG(5:1)	180	30	6	liquid
BHET	260	3.0	1	solid

Table 6. DSC Results of PET Samples from Different Liquid-Phase Catalysts and PET Chip

sample No.	catalyst system	reaction time (min)	heating temp.(°C)			cooling temp.(°C)
			T_g	T_c	T_m	T_c
regular PET	chip	-	75	128	255	205
PET 1	Sb_2O_3 powder	120	76	135	254	196
PET 2	EG (Sb_2O_3 1%)	120	77	124	252	191
PET 3	EG-NPG(5:1) (Sb_2O_3 6%)	120	77	140	250	189
PET 4	NPG-EG(5:1) (Sb_2O_3 6%)	120	79	131	251	194

중합도가 반응시간 3시간에서도 계속적으로 증가하는 경향을 보여주고 있는 반면 Sb_2O_3 분말을 glycol에 용해한 액상촉매를 사용한 경우에는 중합시간 2시간 정도에서 중합속도와 해중합속도가 평형에 이르고 있음을 보여준다.

열적 변화. 각 PET 시료에 대한 유리전이온도 (T_g), 결정화온도 (T_c), 용융온도 (T_m)에 대한 값은 Table 6에 나타나 있다.

Figs. 9~11은 반응시간에 따른 각 PET 시료의 DSC 열곡선을 나타내고 있다. Sb_2O_3 분말을 사용한 PET 시료는 반응시간에 따라 유리전이온도가 서서히 증가하고 냉각시의 결정화온도와 용융온도가 서서히 감소함으로써 성장반응이 계속적으로 일어남을 알 수 있었다. 즉 BHET 올리고머에 촉매가 계속적으로 용해됨에 따라 반응이 계속적으로 일어나고, Sb계 액상촉매의 경우는 90에서 120분 사이에서 결정화온도와 용융온도가 같아짐을 볼 수 있다. 이것은 중합도에 따르는 열적 특성의 변화가 평형상태에 도달하였다는 것을 의미하며 그때의 고유점도는 0.65 dL/g에 이른다. 그리고 Sb_2O_3 분말을 사용한 경우는 분자

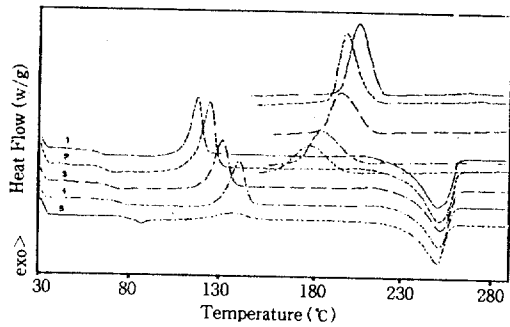


Figure 9. DSC thermal diagram of PET (Sb_2O_3 powder) samples as a function of reaction time. 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 90 min, 4) 120 min, 5) 150 min.

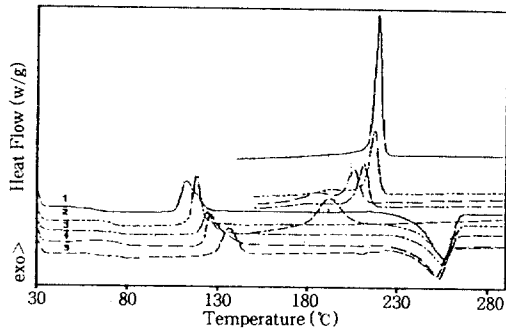


Figure 10. DSC thermal diagram of PET (EG(Sb_2O_3 1%)) samples as a function of reaction time; 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 90 min, 4) 120 min, 5) 150 min.

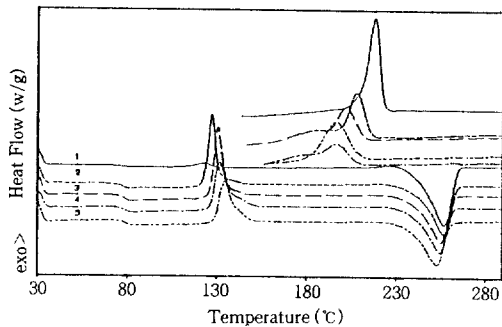


Figure 11. DSC thermal diagram of PET (NPG-Eg (5:1) (Sb_2O_3 6%)) samples as a function of reaction time; 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 90 min, 4) 120 min, 5) 150 min.

량이 낮은 경우에서도 흡열피크와 발열피크가 넓게 나타나지만 액상촉매를 매체로 사용한 PET 시료의 열곡선은 결정화온도의 발열피크가 좁게 나타나는데

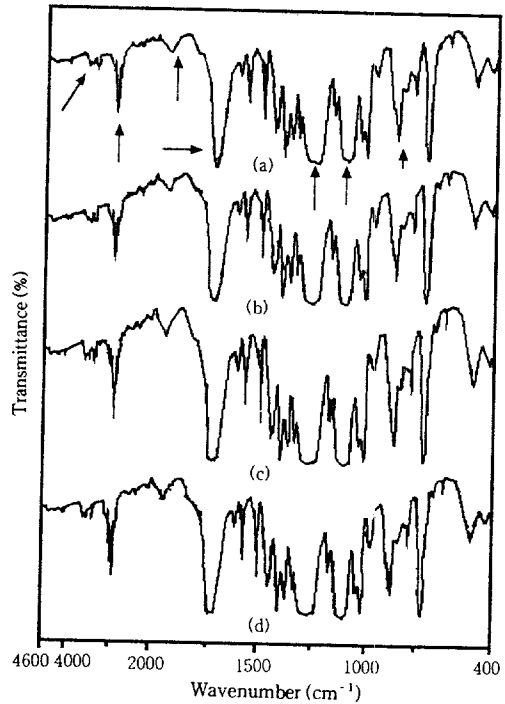


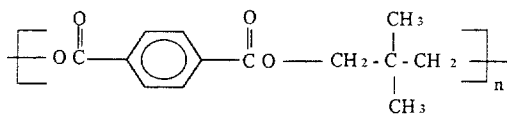
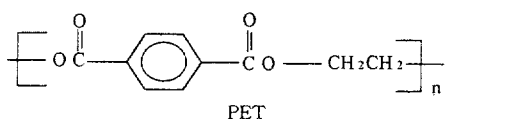
Figure 12. The FT-IR spectra of PET sample at liquid-phase catalysts; a) PET 1 (Sb_2O_3 powder), b) PET 2 (EG(Sb_2O_3 1%)), c) PET 3 (EG-NPG(5:1) (Sb_2O_3 6%)), d) PET 4 (NPG-Eg(5:1) (Sb_2O_3 6%)).

이는 결정이 완전하고 균일하게 형성됨을 알 수 있다. 액상촉매를 사용한 PET 시료는 중합도가 높아지면 발열피크가 넓게 나타난다. 그리고 액상촉매를 매체로 NPG가 사용된 경우에 있어서는 사용하지 않은 경우에 비해 용융온도가 낮아지는 것이 확인된다. 이는 NMR에 의해 화학적으로 확인되듯이 PET내의 NPG 존재에 의한 용융온도의 저하로 판단된다. PET의 화학구조 분석.

적외선 분광분석의 분석: Fig. 12는 각 PET 시료의 FT-IR 피크를 나타낸다. 각 PET 시료의 피크는 3542 cm^{-1} OH 말단기, 3256 cm^{-1} COOH 말단기, 2458 cm^{-1} COOD 기의 피크를 나타내고 있고, 3078 cm^{-1} 방향족 C-H stretch, 3000 cm^{-1} 지방족 C-H, 1720 cm^{-1} carbonyl 흡수, 731 cm^{-1} 방향족 C-H 진동을 나타내고 있다. 액상촉매를 사용한 경우는 분말촉매를 사용한 경우와 같이 ester기 형성에 의한 PET중합이 일어나고 있음이 확인된다. 즉 촉

Table 7. Elemental Analyses of PET Samples from Liquid-Phase Catalysts

sample No.	catalyst system	elemental content (%)		
		carbon	hydrogen	oxygen
calculated				
PET	-	62.50	4.16	33.34
PET 1	Sb ₂ O ₃ powder	61.48	4.21	34.31
PET 2	EG (Sb ₂ O ₃ 1%)	61.66	4.17	34.17
PET 3	EG-NPG(5:1) (Sb ₂ O ₃ 6%)	62.05	4.38	33.57
PET 4	NPG-EG(5:1) (Sb ₂ O ₃ 6%)	61.78	4.34	33.88



Scheme 3

매의 종류에 따라서 PET 조성에서 특이한 변화가 일어나지 않음을 확인할 수 있다.

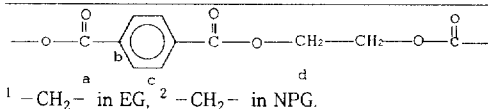
원소분석, 각 PET 시료의 원소분석 결과는 Table 7에 나타나 있다. Sb계 액상촉매와 Sb₂O₃ 분말을 사

용하여 중합한 PET 시료의 원소분석 결과 NPG를 함유한 액상촉매를 사용한 경우가 수소원소의 함량이 다소 증가하는 것을 보여주고 있으며, 다른 원소의 함량은 PET의 원소함량 비율과 오차범위에서 일치함을 알 수 있다.

NMR 분석: Table 8은 액상촉매를 사용한 PET 시료의 ¹H, ¹³C-NMR의 chemical shift와 적분의 수치를 나타내고 있다. 그리고 Fig. 13은 각 PET 시료의 ¹H-NMR chemical shift이다. PET 시료의 구조에서 수소의 경우는 -CH₂-는 4.7 ppm에서 나타나고, 방향족 =CH-는 8.1 ppm에서 나타나고, 탄소의 경우는 -C=O는 167 ppm, -C-C-는 133 ppm, -CH-는 130 ppm, -CH₂-는 64 ppm으로 나타나는 것을 알 수 있었다. 여기서 볼 때 Spera가 보고한 PET 데이터와 거의 일치함을 나타내고 있다.^{10,11} ¹H-NMR에서 7.2 ppm (CDCl₃)과 11.2~11.8 ppm (TFA)는 용매에 의한 피크가 나타남을 볼 수 있고, ¹³C-NMR에서 용매피크가 108~119 ppm (CDCl₃)과 162.7, 97.0 ppm (TFA)에서 나타남을 볼 수 있었다. 그리고 적분수치에서 보면 ¹H-NMR에서 NPG의 영향을 볼 수 있다. 즉 적분수치에서 PET 3과 PET 4의 경우 EG의 -CH₂-, NPG의 -CH₂-의 값을 가짐을 알 수 있는데, 그것은 Scheme 3과 같은 구조식에서와 같이 NPG가 PET 분자쇄의 지방족에 영향을 끼친 것으로 확인된다. 액상촉매를 사용한 경우의 매체는 NPG가 사용되고 이것이 PET내에 구성물질로 존재함을 확인할 수 있었다. 이는 앞

Table 8. ¹H, ¹³C-NMR Chemical Shift and Integral at 27 °C

sample No.	catalyst system	proton						carbon			
		δ (ppm)			integral			δ (ppm)			
		aliphatic -CH ₂ - ¹	aliphatic -CH ₂ - ²	aromatic =CH-	aliphatic -CH ₂ - ¹	aliphatic -CH ₂ - ²	aromatic =CH-	a	b	c	d
PET 1	Sb ₂ O ₃ powder	4.71	-	8.10	9.96	-	10.04	167.65	133.53	130.20	63.98
PET 2	EG(Sb ₂ O ₃ 1%)	4.77	-	8.11	0.30	-	0.30	167.72	133.22	130.24	64.76
PET 3	EG-NPG(5:1) (Sb ₂ O ₃ 6%)	4.77	4.35	8.11	42.54	1.68	43.42	167.85	133.45	130.20	64.04
PET 4	NPG-EG(5:1) (Sb ₂ O ₃ 6%)	4.77	4.36	8.10	18.08	1.98	17.62	167.91	133.46	130.20	64.07



* Polymerization reaction condition.
Temp.: 280 °C, rpm: 70~75, Vacc.: 1~2 torr, BHET oligomer: 100 g, catalyst: 200 ppm(Sb content), phosphoric acid (H₃PO₄): 50 ppm.

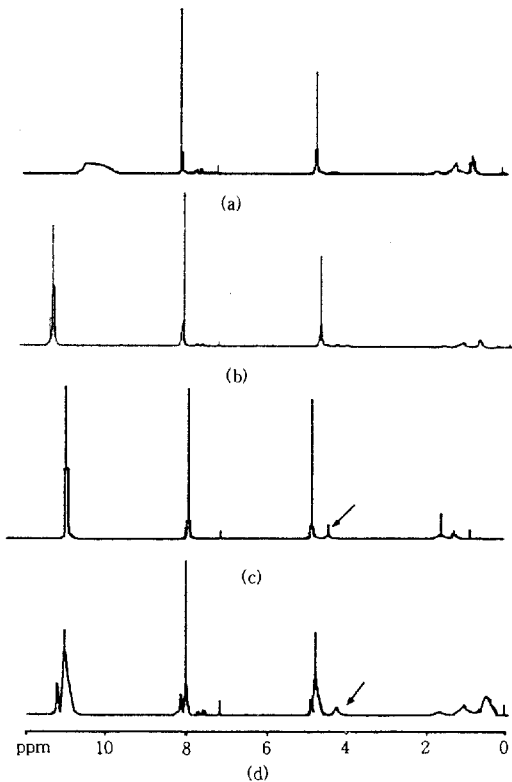


Figure 13. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (solvent $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$ (10%)) of PET sample: (a) PET 1 (Sb_2O_3 powder), (b) PET 2 ($\text{EG-Sb}_2\text{O}_3$ 1%), (c) PET 3 (EG-NPG (5:1) (Sb_2O_3 60%)), (d) PET 4 (NPG-EG (5:1) (Sb_2O_3 6%)).

의 DSC 열곡선의 결과에서 보듯이 용융온도의 저하에 의해서도 물리적으로 확인된다.

결론

1. 반응속도에 있어서 Sb_2O_3 분말촉매의 경우 반응시간에 따라 성장반응이 계속적으로 일어나므로 중합도가 낮아지는 반면에 Sb계 액상촉매를 사용하여 중합한 경우 성장반응과 분해반응이 EG (Sb_2O_3 1%) 액상촉매를 사용한 경우의 PET 시료는 120에서 150분 사이에서 EG-NPG (5:1) (Sb_2O_3 6%)과 EG-NPG (1:5) (Sb_2O_3 6%) 액상촉매는 120분정도에서 거의 같이 일어남을 알 수 있었다. 이것은 BHET 올리고머에 촉매가 분산되어 용해되어가는 시간에 따른 것으로 볼 수 있다. 즉 액상촉매를 사용하였을 때

BHET 올리고머에 촉매가 용해되어가는 시간이 빨라짐으로 중합시간을 단축할 수 있음을 알 수 있었다.

2. 반응시간에 따른 PET 시료의 중합에 있어서 액상촉매를 사용하는 경우 중합반응 초기에서 고유점도와 반응도가 향상되는 것을 알 수 있었다.

3. 열적 성질은 Sb_2O_3 분말촉매를 사용한 것은 냉각시 결정화온도와 용융온도에서의 온도가 반응시간에 따라 저온으로 이동함을 알 수 있었고, 액상촉매의 경우 냉각시 결정화온도와 용융온도가 90분 이후에는 거의 같은 온도를 유지함을 알 수 있었고, 유리전이온도의 경우는 온도가 약간씩 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단(KOSEF) 연구지원비에 의해 연구되어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. L. S. Park and J. H. Yoon, *Polymer(Korea)*, **18**, 693 (1994).
2. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **16**, 185 (1975).
3. K. Tomita, *Polymer*, **17**, 221 (1976).
4. R. W. Stevenson and H. R. Nettleton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 205 (1982).
5. S. G. Hovenkamp, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 3671 (1971).
6. Offenlegungsschrift, 1,950,553 (1970).
7. U. S. Pat., 3,833,630 (1974).
8. U. S. Pat., 3,415,860 (1968).
9. P. Manaresi and A. Munari, *Polymer*, **27**, 956 (1986).
10. S. Spera, R. Po', and L. Abis, *Polymer*, **34**, 3381 (1993).
11. S. Spera, R. Po', and L. Abis, *Polymer*, **37**, 730 (1996).
12. O. F. Solomon and I. Z. Ciuta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 683 (1962).
13. S. A. Berkowitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4353 (1984).
14. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 79, Cornell University Press, New York, 1953.
15. F. W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", p. 36, Wiley, New York, 1984.
16. G. Odian, "Principles of Polymerization", p. 68, Wiley, New York, 1991.
17. K. Tomita, *Polymer*, **14**, 51 (1973).