

폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 제조기술

김 정 업 · 조 현 남

서 론

현재 공업적으로 제조되고 있는 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate, PET)는 1940년대 중반 영국의 Whinfield와 Dickson이 처음으로 그 제조방법에 대해 보고한 이래¹ 곧이어 영국의 ICI(1949년)와 미국의 Du Pont(1953년)에 의해서 대규모 생산에 나서게 되었다. 1991년 현재 전세계 PET 생산량은 섬유가 1,100만톤/년²에 달하고 있으며 기타 필름, 병(Bottle), 타이어코드 및 수지를 합하면 1,500만톤/년으로 추정되고 국내의 경우 PET 생산은 1969년도에 시작하여 현재 원사제조 회사가 10개사에 이르고 있으며(동양폴리에스터, 선강인더스트리, 제일합섬, 삼양사, 코오롱, 고려합섬, 동국합섬, 대한화섬, 동양나이론 및 한국합섬) 생산규모는 섬유가 100만톤/년 정도이고 기타 필름, 병, 타이어코드 등 PET 플라스틱 제품이 30만톤/년에 달하고 있다.² 이러한 PET는 결정성이 크고 높은 연화점을 갖고 있으며 강도, 내약품성, 내열성, 내후성 및 전기절연성 등이 우수하며 다른 합성섬유(아크릴, 나일론)에 비해 국내의 경우 최근까지 급격한 생산증가를 나타내고 있다.

본 총설에서는 PET 제조 원료에서부터 에스테르화반응, 중합반응, 열분해반응 및 반응촉매와 첨가제 등 실제 PET 제조기술에 있어서 필수적으로 요구되는 전반적인 사항에 대하여 기술하고자 한다.

PET 제조원료

PET 제조에 있어서 사용되는 원료에는 테레프탈산(Terephthalic Acid, TPA) 또는 디메틸테레프탈레이트(Dimethylterephthalate, DMT) 및 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol, EG)이 있다. TPA는



김 정 업

- 1961 서울대학교 화공과(B.S)
- 1966 서울대학교 화공과(M.S)
- 1970 캐나다 McGill 대학교 (Ph.D)
- 1970~ Pulp and Paper Research
- 1973 Institute in Canada, Montreal, 연구원
- 1973~ 인하대학교 고분자과
- 1977 부교수
- 1977~ Univ. of Wisconsin, Project Associate
- 1980
- 1981~ 한국과학기술연구원 고분
- 현재 자기능재료연구실장



조 현 남

- 1981 한양대학교 공업화학과 (B.S)
- 1983 한국과학기술원 화학과 (M.S)
- 1986 한국과학기술원 화학과 (Ph.D)
- 1988~ 미국 MIT(Post-Doc)
- 1989
- 1986~ 한국과학기술연구원 고분
- 현재 자기능재료연구실, 선임 연구원

Manufacture of polyethyleneterephthalate(PET)

(Chung Yup Kim, Hyun Nam Cho, Polymer Materials Lab., Korea Institute of Science and Technology)

Amoco법으로 알려진 P-Xylene(PX)의 액상 공기 산화법에 의해 주로 만들어지며³⁻⁴ 용매로 아세트산과 같은 저급지방산이 사용되고 촉진제로서 브롬화합물 그리고 촉매로서 Co, Mn, Ni, Cr, V, Mo, W 등의 아세트산이나 나프텐산염 등이 사용된다. 보통 반응조건은 온도 125~275℃, 압력이 15~40 kg/cm²G이 요구된다. 특히 이 방법을 사용할때 얻어지는 TPA는 순도가 중급인 TPA(MTA라 불려짐)가 얻어지는데 이를 정제하여 고순도의 TPA를(PTA라 불려짐) 주로 섬유 용도로 사용하고 있다. 그러나 최근들어 경제성이 유리한 MTA를 사용하는 회사가 서서히 늘어나고 있다. 섬유용 TPA로서는 나중에 섬유물성에 크게 영향을 주는 불순물인 P-Carboxylbenzaldehyde(P CBA)가 최소화되어야 원료로서 합당하다. DMT도 역시 PX에서 직접 생산되는 산화에스테르화합법(Witten법 기초)이 주로 사용되고 있다.⁵⁻⁶ 국내 TPA 및 DMT 제조회사로는 삼성석유화학, 선경인더스트리 및 삼양사가 있다. EG는 에틸렌을 집축기상산화에 의해 에틸렌옥사이드(Ethylene Oxide, EO)를 생성한 후 물과 반응시켜 얻는데 부수적으로 생성되는 10% 정도의 디에틸렌글리콜(D ethylene Glycol, DEG) 및 트리에틸렌글리콜(Triethylene Glycol, TEG)의 분리가 필요하다. 국내 제조회사로는 호남석유화학에서 섬유용 EG를 생산하고 있다. 한편 TPA, DMT 및 EG의 물성을 살펴보면 다음과 같다.

TPA : 분자량=166.14, 300℃이상에서 승화, 난용성(고온에서 물과 아세트산에 소량용해), 밀도=

1.510(15/4)

DMT : 분자량=194.19, 녹는점=140.68. bp=288℃, 밀도=1.077(154℃)

EG : 분자량=62.07, 끓는점(760mHg)=197.6℃, 밀도=1.113(20/4)

PET의 제조방법

PET 관련 산업이 방대한데 따라서 이의 제조 및 물성에 관련된 많은 연구와 개발이 광범위하게 이루어져 왔다. 특히를 제외한 1985년까지 발표된 문헌 수를 Table 1에 요약하였다.

Table에서 보는 바와 같이 PET에 대한 기계적 물성이나 Rheology 및 Processing에 관련된 연구는 문헌은 비교적 많이 발표되었으나 PET 제조에 필요한 촉매나 합성화학 및 수식화연구는 상대적으로 적은 편이다. 이는 PET 제조에 관한 대부분의 기술이 특허 및 현장의 고유기술로 남아 있으며 실제로 현재 생산되고 있는 제조기술에 대한 정보는 발표된 문헌에서는 제대로 알려지지 않고 있으며 실제와 거리가 먼것이 대부분을 차지한다. 40여년의 PET 제조(국내는 20여년)역사에서 다음과 같은 여러가지 제조방법이 제시되어 왔으나 현재 공업적으로 생산되는 방법은 TPA 또는 DMT와 EG와의 직접 에스테르화방법(TPA법) 또는 에스테르 교환반응 방법(DMT법)이다.

〈PET 제조에 대한 여러가지 방법〉

(1) TPA와 EG의 직접에스테르화에 의한 방법⁷⁻⁸

Table 1. A Summary of the Publications on PET in the Open Literature

Year	Catalysis/ chemistry	Kinetics/ mechanisms	Reactor modelling	Mechanical/ rheological/ properties/ processing	General references/ review articles	Total
1950~1960	3	7	1	5	1	17
1961~1970	8	11	7	8	2	36
1971~1975	10	17	8	24	3	62
1975~1980	34	34	11	67	7	153
1981~1985	3	23	18	165	5	214
Total	58	92	45	269	18	482

(2) DMT와 EG의 에스테르 교환반응에 의한 방법^{9~10}

(3) TPA와 Ethylene Oxide(EO)와의 반응에 의한 방법¹¹

(4) TPA와 Bis-(hydroxyethyl terephthalate) [BHET]와의 반응에 의한 방법¹²

(5) TPA와 Ethylene Carbonate와의 반응에 의한 방법¹³

(6) Terephthaloyl chloride와 EG의 반응에 의한 방법¹⁴

(7) Sodium Terephthalate와 Ethylene chlorohydrine을 NaI 또는 EG 용액과의 반응에 의한 방법^{15~16}

(8) Terephthalonitrile 또는 Terephthalamide Ammonium 염과 EG의 반응에 의한 방법¹⁷

여기서 국내는 물론 일본, 미국 등 대부분의 나라에서 섬유용 PET는 주로 경제적으로 유리한 TPA법이 주종을 이루고 있으며 DMT 법은 일부 필름용이나 특수 PET(광중합, 특수사등) 제조시 사용되는 방법이다. 즉 최근에 들어와서 연속중합 및 직접방사 공정의 도입으로 대량생산하는 PET 제조공정은 거의 TPA법이 보편화되어 있다. 현재 공업적으로 생산하고 있는 PET 제조공정은 Batch 식이거나 연속식(Continuous Process)는 다음과 같이 크게 2단계로 나누어 진다.

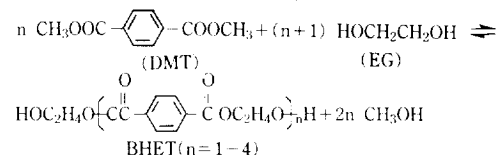
상기 반응식에 있어서 알 수 있듯이 에스테르화반응(Esterification)은 DMT와 EG(DMT법) 또는 TPA와 EG(TPA법)으로 각각 메탄올과 물이 빠지면서 Bis-(hydroxyethyl terephthalate)[BHET]가 생성된다. 이 BHET는 실제 올리고머상태(중합도=1~4)이며 이 올리고머를 촉매 존재하에서 고온압하에서 고중합도(보통 섬유용은 중합도 100 정도)의 PET가 제조된다. 이 2단계 반응을 보다 자세히 기술하면 다음과 같다.

에스테르교환반응(DMT법)

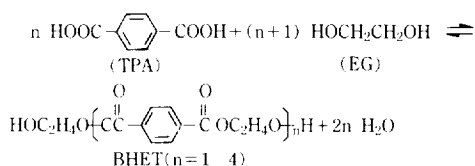
DMT와 EG의 반응에 의한 에스테르화반응은 Transesterification 또는 Ester Interchange(에스테르 교환반응, EI)라고 불리워지며 통상 이 방법을

Step 1. Esterification

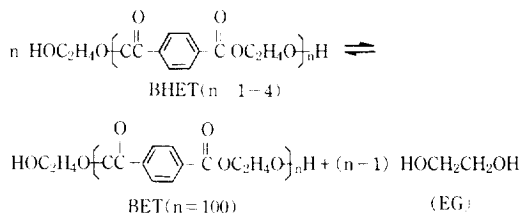
1) Transesterification(DMT법)



2) Direct Esterification(TPA법)



Step 2. Polycondensation



로의 PET 제조방법을 DMT법이라 한다. 에스테르화반응기에 DMT를 투입할 때 보통, 용해시간절감 및 반응의 균일성과 설비의 효율을 극대화하기 위하여 150℃ 정도로 가열하여 용융상태로 EG와 함께 투입한다. 즉, DMT를 용융시켜 저장하는 설비가 필요하다. DMT용융시 DMT의 열산화방지 및 수분에 의한 가수분해를 방지하기 위하여 질소와 같은 불활성가스로 치환시켜며 용융후 에스테르화반응기 투입전에 필터를 통해 이물질들을 제거해야 한다. 에스테르화 반응온도는 보통 160~220℃에서 이루어지며 생성되는 메탄올의 유출량을 확인함으로써 반응정도를 알 수 있다. EG/DMT의 몰비는 보통 1.1~2.0이며 반응촉매로서는 Mn, Zn, Mg, Pb, Co의 아세테이트 염이 사용되고, 여기서 촉매농도는 DMT 1mol에 대하여 1~2×10⁻⁴mol이 유효하다.

Fig. 1에 여러 금속의 아세테이트염 촉매의 반응속도 상수(k)와 금속착체의 안정도상수(β₁)관계를

나타내고 있는데¹⁸ 여기서 Zn, Pb, Mn 아세테이트 염이 가장 촉매효과가 좋은 것을 보여준다. 실제로 현장에서 이들 촉매가 사용되고 있다. 이들 촉매의 반응기구(mechanism)는 금속염이 EG와 반응에 의해 금속글리콜사이드가 생성되고 이것이 DMT와 에스테르의 카르보닐과 배위결합하여 촉매작용을 한다는 설과¹⁹ 촉매가 EG를 글리콜옥사이드로 음이온화시켜 이 음이온이 카르보닐에 친핵공격을 하여 반응이 일어난다고 보고되어 있다.²⁰ 이상과 같이 에스테르화 반응에 의하여 얻어지는 BHET 올리고머는 앞서 언급한 바와 같이 중합도가 1~4이며 이 올리고머는 질소압으로 에스테르화 반응기와 중축합

반응기 사이의 올리고머 필터를 통과하여 중축합반응기로 이송된다.

직접에스테르화 반응(TPA법)

TPA와 EG의 반응에 의한 에스테르화반응은 직접에스테르화 반응(Direct Esterification, DE)이라 하며 이 방법에 의해 PET 제조시 TPA법으로 불리워진다. 한편 EI나 DE 모두 에스테르화 반응이기 때문에 이를 ES반응(Esterification)이라고 한다. 앞서 언급한 바와같이 현재 PET제조공정은 대부분이 TPA법을 채택하고 있다.

TPA와 EG를 원료로하여 BHET를 제조하는 유기화학반응은 전형적인 SN₂ 반응이며 TPA가 난용성이기 때문에 EG에 분산시켜 슬러리(slurry) 형태로 하는 불균일계 반응으로 별도의 슬러리 저장조에서 에스테르화 반응기로 연속적으로 공급되어 진다.

Fig. 2에 일반적으로 PET의 연속제조 공정장치를 보여주고 있는데 슬러리저장조(Feed stage)와 2개의 에스테르화반응기(R-2100, R-2200) 그리고 3개의 중축합반응기(R-3100, R-3200, R-3300)로 이루어져 있다. 물론 각 화점사의 장치는 공정에 따라 에스테르화 반응기와 중축합반응기가 여기서 보여주는 바와같이 각각 2개 및 3개가 아니라 1개 및 2개 또는 각각 2개씩의 반응기도 있다. 그러나 Batch식인 경우는 이들 반응기는 각각 1개씩이 보통이다. 현재 끊임없이 PET를 생산할 때 일반적인 EG/TPA볼

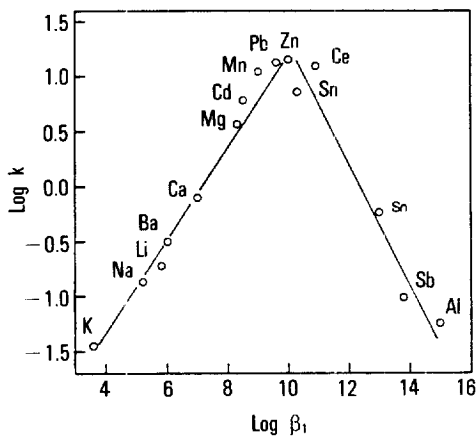


Fig. 1. 각종 금속촉매 사용하여 에스테르교환반응시 속도상수(k)와 안정도상수(β₁)와의 관계.

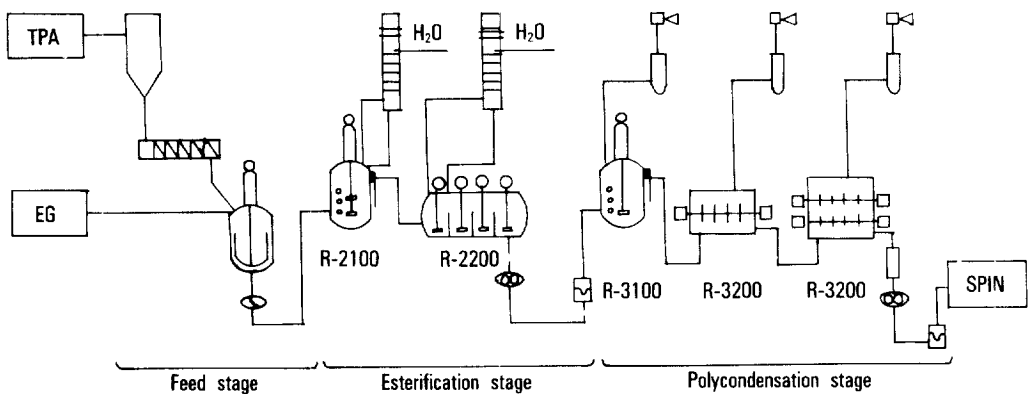


Fig. 2. Continuous melt polycondensation of PET.

비는 1.05~1.2 범위로 하고 있으며 에스테르화반응온도는 240~260°C, 그리고 상압과 가압(1~2kg/cm²G) 방식이 모두 적용되고 있다. 한편 TPA법에 있어서는 DMT법과 달리 TPA 자체가 산(PKa가 3.5 정도)이기 때문에 자가 촉매 역할을 하여 특별히 다른 촉매없이 반응이 이루어진다. 그러나 앞서 언급한 바와같이 TPA가 EG에 용해되기 어렵기 때문에 만약 EG/TPA 물비가 상기 범위에 있을때 직접반응시키는 경우 반응시간은 매우 길어지며 물비가 5~10이 되어도 10시간 이상의 시간이 소요된다. 그래서 공업적으로는 에스테르화 반응기에 이미 적당량의 BHET 올리고머를 항상 잔류시켜(보통 슬러리에 대하여 50~100%)반응을 시키고 반응이 종료된 후 일부만 질소압에 의해 중축합 반응기로 이송시킨다. 에스테르화 반응정도는 EG와 TPA의 반응에 의해 유출되는 유출수의 양으로 반응중에 확인할 수 있으며 또한 나중에 반응이 종결된 후 올리고머를 채취하여 산가(Av)와 검화가(Sv)를 측정하게 되면 에스테르화율(E)[$E(\%) = (Av - Sv) / Av \times 100$]]이 나오는데 이것으로 검증할 수 있다.

현재 생산공정에서 채택하고 있는 에스테르화 반응율은 대부분 95~98% 수준이며 이때 산가는 350~450eq/10⁶g으로 반응시간이 평균 3.0~3.5시간이 소요되고 있다. 한편, 에스테르화반응을 시킬 때 유의해야 할 점으로서 유출되는 유출수에는 물론만 아니라 소량의 EG도 포함되어 있는데(azeotrope) 포함되어 있는 EG의 양을 확인해야 한다. 이때 EG 함량이 적정이상인 경우 TPA와 반응할 EG의 부족으로 반응이 일어나지 않거나 반응시간이 길어지며 심지어 에스테르화 반응기와 중축합 반응기 사이에 설치되어 있는 이물질 제거용 올리고머 필터의 막힘이나 중축합반응의 이상이 생기는 공정 불량률의 원인이 된다. 그래서 생산현장에서 에스테르화반응을 시킬때 증류탑의 상부 및 중부온도를 철저히 관리하고 있으며 특히 상부온도가 적정온도 이상 올라가는 경우 다시 환류시켜 반응기 내로 순환시킨다. 즉 환류되는 환류비를 조절함으로써 증류탑의 상부온도를 항상 일정하게 유지시키며 공정

관리를 하고 있다. 보통 Batch나 연속중합에 따라 정도의 차이는 있지만 유출수중의 EG함량은 0.5% 내외로 조절하고 있다. 이상과 같이 TPA법에서 에스테르화반응시 고려해야 될 사항을 간략히 요약하면, 난용성 TPA의 처리 및 투입방법,^{21~23} EG/TPA 물비선정, EG의 자가 탈수반응에 의한 DEG 생성 등과 같은 부반응억제, 반응속도 및 공정상, 촉매 및 첨가제 사용유무와 잔류올리고머의 사용량, 반응온도 및 압력설정, 그리고 유출수중의 EG 함량 조절등, 이들은 에스테르화반응을 원하는 방향으로 최적화하는데 중요한 사항들이며 에스테르화반응방법 및 그 결과에 따라 중축합반응 및 최종 PET 물성에 미치는 영향은 매우 크다.

촉매 및 첨가제

PET를 제조하는데 있어서 제조장치 및 공정의 중요성과 함께 사용되는 반응촉매와 첨가제의 종류 및 양 그리고 투입위치와 방법의 차이는 최종 PET 제품물성에 많은 영향을 주기 때문에 매우 중요하다. 먼저 처음 PET가 제조되면서부터 지금까지 많은 연구자들이 촉매에 대하여 수 많은 연구가 진행되어 왔으나 현재 TPA법에서 사용되는 촉매로서는 안티몬(Sb), 게르마늄(Ge), 주석(Sn) 및 티타늄(Ti)화합물이며 이 중에서 특히 삼산화안티몬(Sb₂O₃)와 안티몬트리아세테이트[(Sb(OAc)₃]가 주종을 이루며 또한 Sb₂O₃가 대부분을 차지한다. 국내에서도 일부 회사가 특히 연속중합시 Sb(OAc)₃을 사용하고 있으나 전체적으로 볼 때 Sb₂O₃가 거의 대부분을 차지하고 있고 소량의 Sn계 화합물이 함께 사용되기도 한다. 한편 구미 지역이나 유럽에서는 GeO₂나 Ti계 화합물을 사용하고 있으나 극히 제한되어 있다. 이렇게 Sb₂O₃가 많이 사용되는 이유로는 가격도 저렴하고 열안정성 및 촉매로서의 반응속도도 어느정도 만족하기 때문이다. 물론 Fig. 3에서 보는 바와같이 Ti나 Sn계 촉매가 활성이 보다 뛰어나지만 중합체 물성에 여러 문제점이 발견되기 때문에 아직 Sb₂O₃를 대체할 수 있는 다른 촉매는 나타나지 않고 있다.

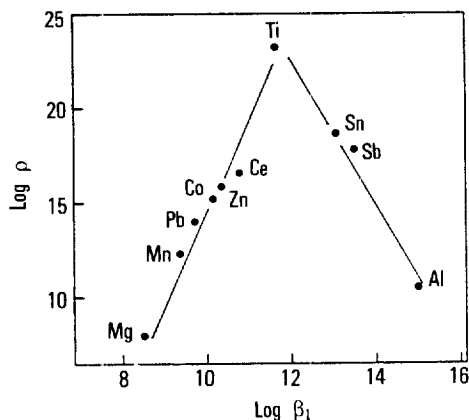


Fig. 3. Relationship between a rate constant(ρ) and stability constant(β_1) by using metal catalysts.

이러한 Sb_2O_3 도 문제점으로서 지적되는 것으로는 백색분말로서 녹는점이 655°C 로 매우 높아 반응계 내부의 온도에 의해 스스로 녹지 않으며 EG에 제한적으로 용해되어 다루기가 힘들고 반응후 이물질로서 석출되는 단점을 갖고 있다. 예를들어 Sb_2O_3 는 EG에 보통 2wt% 정도 가열 용해시켜도 얼마 지나지 않아 침전현상이 일어나며 생산성 증대를 위하여 그 사용량을 증가시키면 중합체의 색상이 어두운 회색을 나타내고 여러 부반응을 유도시킨다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 국내외적으로 고효율 촉매 개발에 많은 연구가 진행되어 왔으나 아직 뚜렷한 결과는 나오지 않고 있다. 그러나 국내에서 과학기술처와 한국화학공업연구조합의 국내 8개 화섬사가 추진하고 있는 합성섬유의 고효율 중합기술 연구에서 촉매개발 연구와 함께 PET 제조의 전반적인 기술향상 연구가 진행되고 있고 PET에 대한 종합적인 이해와 많은 연구결과가 나오고 있어 향후 그 결과가 주목된다.²⁴ 한편 Sb_2O_3 의 사용량은 최종 PET 생산량에 대하여 Batch 식에서는 중량비로 300~380 ppm이고 연속중합 공정에서는 이보다 약간 적은 양이 사용된다. 그리고 투입위치 및 방법은 EG/TPA 슬러리에 함께 넣거나 에스테르화반응초기 또는 반응이 종결되고 중축합 시작전에 EG에 슬러리상태 또는 용해된 상태로 투입하고 있다. 반응이 종결되고 중합체내의 Sb 금속함량을 원소분석으로 측정하여

보면 보통 투입량보다 적게 나타나는데 이는 반응 진행중 필터에 잔류하거나 비산되어 반응기 외부로 빠져나가기 때문이며 중합체내의 Sb 금속함량으로 대략 200~250ppm 정도가 남게 된다. 촉매와 함께 PET제조시 사용되는 중요한 첨가제로서는 열안정제로서 인화합물이 쓰이고 있고 소광제(delustering agent)로서 TiO_2 그리고 필요에 따라 보색제로 작용하는 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 나 산화방지제(Igarnox), 아민류의 연화점저하방지제, 자외선흡수제, 실리카나 알루미나 같은 핵제, 형광증백제, 대전방지제 및 난연제 등을 첨가제로 사용하고 있다. 그러나 이와같은 여러 첨가제 중에서 필수적으로 사용되는 것은 열안정제 및 소광제를 들 수 있다. 열안정제로 가장 많이 사용되고 있는 것으로 트리메틸포스페이트(Trimethylphosphate, TMP), 트리에틸포스페이트(Triethylphosphate, TEP) 그리고 인산(H_3PO_4)이다. 이들의 사용량은 Batch 공정에서는 100ppm 정도 그리고 연속중합공정에서는 25~50ppm 정도이며 보통 EG에 희석시켜 축중합반응초기에 주로 투입하며 연속중합공정인 경우 에스테르화반응후기에 투입하기도 한다. 이러한 안정제는 Sb_2O_3 보다 훨씬 더 반응중에 비산이 잘되어 투입량보다 적게 중합체내에 잔류하게 되는데 습식분석에 의해 그 함량(PO_4^{3-} 기준)을 보면 Batch 공정인 경우 보통 60~80ppm이 검출된다. 열안정제의 역할로는 PET 제조공정이 고온에서 이루어지기 때문에 일어나는 중합체의 분해반응을 억제하고 점도저하를 방지시키며 중합체의 변색방지도 영향을 주나 가끔 이물질로 작용하여 부작용도 수반한다. 소광제로 작용하는 TiO_2 는 섬유화하는 방식시에도 필요한데 보통 Bright(BR)인 경우 300~400ppm이, semi-Dull(SD)인 경우 3500~4500ppm 사용되며 Full-Dull(FD)이 요구될때는 0.2~0.4wt%까지 사용되나 그 사용량이 많아질수록 이들의 분산이 매우 중요하다. 즉 사용시 TiO_2 입자크기는 보통 sub-micron(1μ 이내)이 대부분이나 반응중에 서로 응집하여 연속중합공정에서도 최대 3~5 μ 정도의 크기가 되며 평균 1~2 μ 정도가 된다. 이들이 응집하는 경우 공정상 장애가 오거나

방사시 사절의 원인이 되기때문에 TiO_2 의 분산기술 및 전처리기술이 요구되며 투입시 EG에 분산시켜 주로 슬러리에 함께 넣거나 에스테르화 반응에서 투입 사용한다.

중축합반응(Polycondensation)

중축합반응은 앞서 기술한 DMT법과 TPA법에 의한 에스테르화 반응에 의하여 생성된 중합도 1~4의 BHET 올리고머를 중합축매 및 안정제 존재하에서 반응온도 285~290°C, 진공도가 0.1~0.2 토르로 하여 반응시켜 중합도가 100정도의 중합체를 얻는 반응을 말한다. 이러한 중축합 반응에서 유의해야 할 사항으로는(Batch공정) 초기 온도가 260°C 정도에서 서서히 최종온도(보통 287°C)까지 올리는 동시에 진공도 함께 서서히 걸어 반응개시후 40분~1시간 후에 최종진공도에 도달하도록 해야한다. 그 이유는 초기 BHET 올리고머를 급격하게 온도와 진공을 함께 올리게되면 저비점의 반응물이 비산되어 진공라인을 막히게하는 공정불량이 발생하기 때문이며 이를 방지하기 위하여 각 공정조건에 따라 온도와 진공프로그램을 최적화하여 사용하고 있다. 보통 최종진공이 도달하는 시점까지 반응유출물인 EG가 95% 이상 생성되어 반응계 외부로 빠져나오고 그후 서서히 반응계의 점도가 상승하게 된다. Batch식 생산현장에서(1.2~2.0ton/batch) 교반기의 rpm은 초기에 60rpm 내외로 반응물을 일정하게 교반하다가 중합도가 올라가 점도가 어느정도 상승하게되면(고유점도=0.4~0.5) 30rpm내외로 변환시켜준다. 이는 장치상 부리를 주지 않기 위함이며 반응의 종결시점(고유점도=0.63~0.65수준) 용융점도와 관계되는 교반기에 걸리는 부하(전력값, torque)를 측정함으로써 알 수 있다. 반응시간(원하는 점도 도달시간)은 진공을 거는 시간에서 일정 점도 도달시간을 말하며 보통 2.5~3.0시간이 소요되고 있다. 중합공정이 끝나게 되면 반응물을 계외로 내보내 물에 냉각시키는 토출공정이 있는데 연속중합인 경우는 바로 방사하여 섬유로 만들거나 Batch

에서와 같이 chip 상태로도 만들 수 있다. 고온의 반응계에서 반응물을 용융상태로 장시간 방치하게 되면 열분해 반응이나 가수분해 반응에 의해 중합체의 점도(중합도)가 저하되기 때문에 가능한 빨리 토출시키는게 유리하며 실제로 초기 토출된 중합체와 말기의 그것과는 약간의 점도차이와 함께 색상도 차이가 있다. 상기 Batch용량에서의 토출시간은 보통 25~40분정도 소요된다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 연속중합 공정에서는 Batch식의 1개와는 달리 중축합 반응기가 3개(또는 2개)있으며 고점도의 중합체를 쉽게 다루기 위하여 반응기가 옆으로 되어 있고, Extruder 형태의 교반기를 사용하여 효과적으로 반응을 진행시키는 반응기(Finisher라 함)가 부착되어 있다.

이상에서와 같이 현재 PET 제조에 걸리는 총 시간은(에스테르화 반응시간+ 중축합 반응시간+ 토출시간) Batch공정에서 6~7시간 정도 소요되며 Batch공정이 연속적으로 이루어지기 때문에 보통 하루 5~7 Batch 분량의 중합체가 얻어지고 있다.

부반응 및 기본물성

PET 제조시 발생하는 부반응으로서는²⁵ 열분해반응과 가수분해반응을 들 수 있는데 여기에서 파생되는 부반응물질은 최종 PET 제품의 물성에 크게 영향을 미치기 때문에 유의해야 한다. Fig. 4에 PET의 열분해 반응을 간략하게 수식화하였는데 주

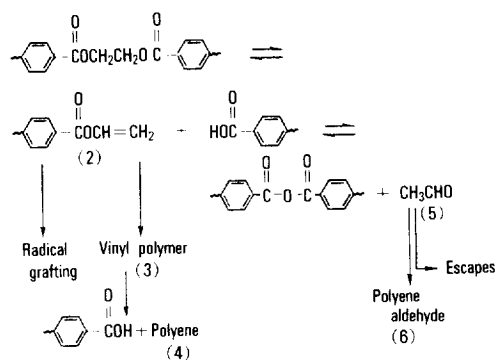


Fig. 4. Reaction network in degradation of PET.

요 부생성물로 물성에 영향을 주는 것은 이중결합의 생성과 아세트알데히드 및 말단카르복실기의 농도 증가를 들 수 있다. 여기서 이중결합의 생성과 아세트알데히드는 곧 polyene 구조를 유발시켜 중합체의 점도저하와 함께 색상의 황변화에 주요 원인이 되고 있으며 말단 카르복실기농도의 증가나 아세트알데히드의 축합반응시 생성되는 물은 가수분해 반응을 일으켜 분해반응을 가속화시키는 주요 원인이 되고 있다. 이 이외에 중요한 부반응 생성물로서는 PET 말단의 히드록시에틸기 또는 유리된 EG의 축합반응에서 생성되는 DEG가 있는데 이는 중합체 내에 포함되어 중합체의 융점 및 열안정성을 저하시키고 있으며, 중합체 사이에서 고리화반응을 일으켜 생성되는 cyclic oligomer는 방사시 사질의 원인과 염색성에 문제점을 야기시킨다. Cyclic oligomer의 대부분은 Trimer이며^{24~27} 그 양이 1% 이상된다고 보고하고 있으나 실제 공정에서 생산된 중합체 내에는 보통 0.1~0.5% 정도 존재한다. 한편 상기 말단카르복실 함량과 DEG 함량은 Batch식과 연속 중합공정에서 제조된 중합체에 따라 차이는 있지만 각각 25~40eq/10⁶g과 0.5~1.0% 범위에 있다.

결 론

이상에서 PET 제조기술에 대하여 전반적으로 간략하게 기술하여 보았다. PET 산업의 방대함과 산업전반에 미치는 파급효과가 지대한 반면에 에너지 소비가 크고 PET 제조공정이 고온에서 비교적 장시간 진행되는 관계로 생산성 측면에서 볼때 많은 문제점을 갖고 있어 향후 지속적으로 많은 연구자들이 관심을 갖고 이를 극복할 수 있는 연구개발이 절실히 요구되어진다.

참 고 문 헌

1. J. R. Whinfield, *Nature*, 158,930 (1946).
2. 한국화섬협회, 화섬편람 (1992).
3. D. A. S. Ravens, *Trans. Faraday, Soc.*, 55, 1768 (1959).
4. Mid. Century, Corp., US Pat. 3,089,906 (1963).
5. California Research Corp., US Pat. 2,653,165 (1953).
6. Imhausen Werke., Brit Pat. 809,730 (1959).
7. ICI, Brit. Pat. 777,628 (1957).
8. Du Pont US Pat. 2,465,319 (1949).
9. J. R. Whinfield and J. T. Dickson, Brit. Pat., 578,079 (1946).
10. ICI, JP(공고) 28-4660.
11. ICI, Brit. Pat. 1,387,335 (1975).
12. ICI, JP(공고) 32-8944.
13. Brit. Celanese, Brit. Pat. 707,913 (1954).
14. Wingfoot Corp., US Pat. 2,589,688 (1952).
15. Celanese, US Pat. 2,551,732 (1951).
16. Brit Celanese, US Pat. 2,922,779 (1960).
17. Distillers, Brit. Pat. 805,855 (1958).
18. K. Tomita and H. Ida., *Polymer*, 16, 185 (1975).
19. 일본공업화학회지, 67, 909 (1964).
20. R. Mihail et al., *Acad. Rep. Populare Romine, Studii Cercetari Chim.*, 6, 161 (1958).
21. Toray, JP 39-4616.
22. M. Edison, French Pat. 2,153,264 (1973).
23. Goodyear, Brit. Pat. 1,261,530 (1972).
24. 과학기술처, 합성섬유의 고효율 중합기술(I-IV), (1987~1991).
25. J. M. Besnoin, and K. Y. Choi., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C 29(1), 55 (1989).
26. 하완식, 섬유공학회지, 9, 24 (1975).
27. A. L. Cimecioglu, S. H. Zeronian, and K. W. Alger, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 4719 (1986).