

PET 공중합 제조기술

김 석 수

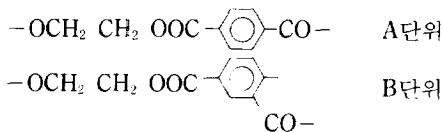
머 리 말

PET(Polyethyleneterephthalate)는 1950년대 중반 영국의 ICI와 미국의 DuPont사에 의해 공업적인 생산을 시작한 이래 오늘날 그 용도 및 생산량의 증가가 빠른 속도로 성장을 거듭하고 있다.

PET의 생산량 증가 및 용도의 확대는 공중합 및 개질에 의한 Modify로서 다양한 용도에 적합한 Polymer 제조가 가능하기 때문이다.

섬유원료로서 PET는 Whinfield가 시험한 이래로 현재까지 거의 대부분이 테레프탈산과 같은 방향족의 이염기산을 사용하는 고융점, 고결정성인 반면, Good-Year Tire Rubber社는 테레프탈산과 같은 방향족 염기성산에 속하나 분자대칭성이 낮은 Isophthalic Acid를 Terephthalic Acid와 같이 사용하는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 특성을 갖는 공중합에 의한 개질 폴리에스테르에 제조를 시도하였고, DuPont, 동양레이온 등에서도 특허 및 연구발표가 계속되고 있다.^{3,4}

공중합 PET는 Homo-PET의 분자쇄중 일부를 다른 성분으로 치환하여 다음과 같은 A단위와 B단위가 결합한 분자구조를 갖는다.



~A B A B A B~ Alternating Co- Polymer

공중합 PET는 융점 및 결정성이 낮은 특성을 보여 접착성 및 용제 용해성을 부여하여 기타의 특수한 용도로서 주목되고 있다.

공중합 PET의 특징

공중합 PET는 융점 및 결정성이 낮아 다음과 같은 특성을 갖고 있다.

- 1) Polymer, PVC를 사용하는 Plastic재료, 알루미늄, 동(銅), 강(鋼) 등의 금속재료, 종이, 피혁, 목재, 섬유제품등에 대한 접착성과 도막성을 갖고 있다.
- 2) 내후성, 열안정성, 절연성 및 우수한 외관을 갖고 있다.
- 3) 식품위생, 환경위생면에 인체에 무해하다.
- 4) 염색성, 항필링성 등이 뛰어나며 기존의 섬유와 동등한 기계적 성질을 갖고 있다.



김 석 수

1986 충남대학교 화공과(B.S.)

1991 충남대학교 화공과(M.S.)

1987~ 고려합섬(주) 섬유연구소
현재

The Manufacturing Technology of Copolyester

고려합섬(주)(Suk Soo Kim, #61, Kochon-Dong, Uiwang-si, Kyonggi-Do Seoul 437-010, Korea)

위와같은 특징으로 인하여 섬유, 접착제, Film, Bottle 등 특수한 용도에 많이 이용된다.

기술개발동향

단량체(Monomer)를 중합하여 용도에 적합한 분자설계를 하고 기계적 강도 내열성, 화학적 내성등의 면에서 TPA성분은 필수적이다.

그 예로 제조법에 있어서 PET와 PBT는 유사하나 공중합 조성에 있어 단량체 조성 및 안정한 Poly-

Table 1. Makers of Copolyester Productions

Maker	상 품 명
Goodyear	Vitel
Huls	Dynapole
Eastman	Eastbond
日立化成	에스벨
東洋紡	바이론
日本合成	Polesta
東亞合成	PES
旭化成	Hatech
Toray	Chemit
FUJI Film	Stopics

Table 2. Monomers of Copolyester

다가산(多價酸)	다가알콜(多價 Alcohol)
$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_3-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_3-\text{COOH}$ $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_3-\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ HOCHCH_2OH CH_3 $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ CH_3 $\text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ CH_3 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$ $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ $\text{H}[\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n\text{OH}$ $\text{HOCH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ CH_2OH $\text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ CH_2OH

mer를 얻기 위한 촉매, 첨가제, Monomer의 선정, 조성 등은 각각 다르다.

지금까지 알려진 공중합 폴리에스테ルの 제조에 이용되는 단량체(Monomer)는 Table 2와 같다.

폴리에틸렌 이소프탈레이트 테레프탈레이트 코폴리에스테르(PEIT)

개요

원료로서 TPA/DMT와 IPA/DMI, EG를 사용한다. 이 3개의 Monomer를 에스테르 교환 촉매하에서 가열하면 Bis- β -Oxyterephthalate와 Bis- β -Oxyisophthalate의 2종의 에스테르를 얻을 수 있고, 메타놀이 부생한다. 이 에스테르 교환반응에서도 약간의 Oligomer가 생성한다.

이들 혼합에스테르를 중합촉매 존재하에서 고진공으로 가열하면 탈 Glycol하면서 중축합반응이 진행되어 PEIT(Poly ethylene isophthalate terephthalate) Copolymer가 형성된다.

융점(Tm) 및 유리 전이온도(Tg) : 융점은 측정법에 의해 약간 차이가 있으나 대체로 다음과 같다 (Table 3).

결정성 : 일반적으로 Linear Random Copolymer가 Homopolymer에 비교하여 결정성이 다른 것을 잘 알려져 있으나, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 이소프탈레이트에서도 같은 현상을 볼 수 있다 (Table 3).

에틸렌테레프탈레이트 단위와 에틸렌 이소프탈레이트 단위는 화학구조적으로 유사하며, 이들의 Copolymer의 결정부분이 어떠한 것인가는 흥미있는 현상이다.

초기에는 결정부분이 테레프탈레이트 부분만으로

이소프탈레이트는 결정부분에 존재하지 않는다고 하였으나 후에 폴리에틸렌 테레프탈레이트-이소프탈레이트(공중합에스테르) 섬유의 정밀한 X-선 해석으로 PET Homo-polymer의 섬유결정과는 다르며, 적도간섭에서 구한 면간격은 실험 오차범위이상으로 서로 다른 것이 밝혀졌다.⁶

열처리 온도에 의해 적도선 간섭의 면간격, 간섭

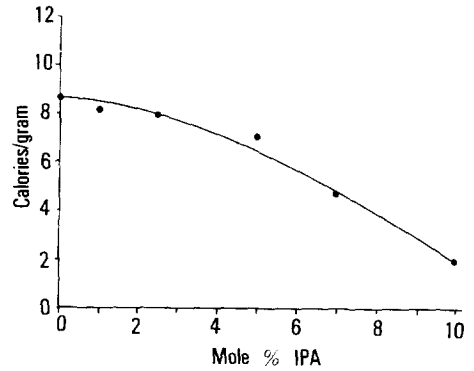


Fig. 1. Relation of IPA content heat of fusion.

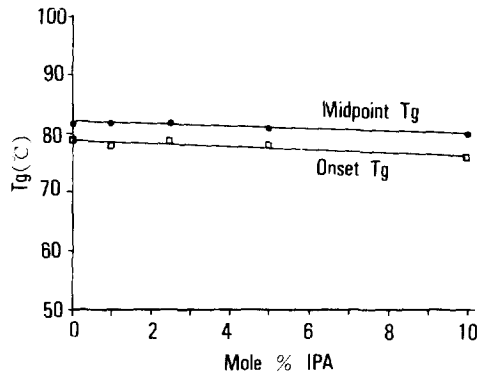


Fig. 2. Relation of Tg and IPA content.

Table 3. Thermal Transition Data of PEIT

IPA mole Percent	0%	1%	2.5%	5%	7.5%	10%
Heat After Quench	76.9	75.3	75.3	74.0	74.3	72.3
Onset Tg(°C)						
Mid Point Tg(°C)	81.4	79.6	79.7	77.8	78.6	76.8
Tc(°C) Slow Colling	184.8	177.9	174.8	161.8	na	na
Tm(°C)	249.0	245.1	242.8	236.7	228.4	223.3

* na-no apparent crystallization temp. during slow cooling

점의 반가폭 소각산란의 대주기등이 평행적으로 변화하는 현상, 라멜라상 결정(판결정)을 생성시켜 그 결정의 열처리에 의한 후화현상(厚化現象)을 검토한

Table 4. Semi-Crystallization Time of PET and PEIT

온도(℃)	폴리에틸렌 테레프탈레이트	폴리에틸테레프탈레이트 이소프탈레이트(90:10)
235	47.0 min	—*
230	20.3 min	—*
225	7.6 min	530 min
220	1.6 min	101 min
213	—**	68.0 min
198	—**	15.7 min

* 결정화속도가 너무 늦어 12hr의 측정으로는 계산 불가

** 결정화속도가 너무 빨라서 계산불가

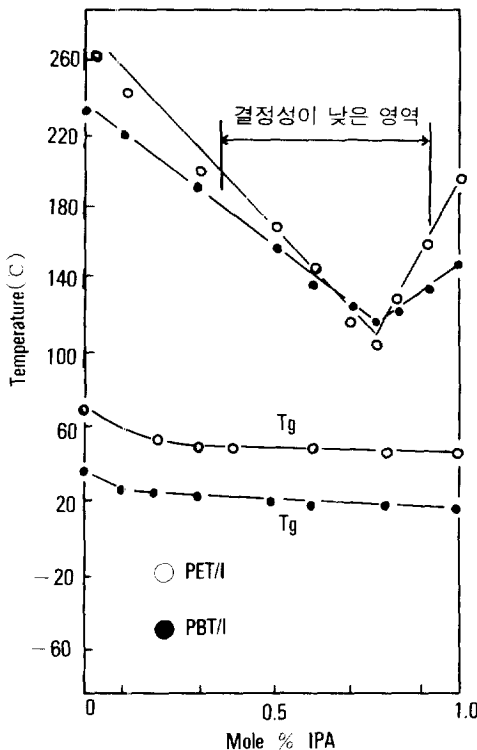


Fig. 3. Transition Temperatures(T_g , T_m) of IPA co-polymerized PET and PBT.

결과 등을 종합하여 에틸렌테레프탈레이트-이소프탈레이트 코폴리머(PEIT)는 혼정(混晶)인 것이 실증되었다.

동적점탄성: Polymer의 비결정부분의 거동에 관하여서는 최근 동적 점탄성의 온도 특성을 측정함으로써 유리전이온도(T_g)영역에서의 비결정부분 분자쇄의 열운동상태를 해석할 수 있게 되었다.

분자쇄 운동성의 척도인 손실탄성율 Peak를 표시하는 온도(T_α)는 섬유 염착량과 밀접한 관련을 가지고 있으며 T_α 가 낮을수록 유리전이 온도에서의 분자쇄운동이 활발하고, 염료의 침투가 용이한 것을 의미한다(Table 5).

용해성: 폴리에틸렌테레프탈레이트와 폴리에틸렌테레프탈레이트-이소프탈레이트의 유기용제에 대한 용해성은 Table 6에 표시한 바와 같다.

테레프탈산-P-옥시-안식향산-에틸렌 글리콜 코폴리에스터

개 요

Emser Werke AG(Swiss)에 의해 테레프탈산, P-옥시 안식향산, 에틸렌글리콜에서 공중합 폴리에스테를 합성하는 방법이 개발되고 동사에서 섬유제조가 기업화되었다.

테레프탈산, P-옥시 안식향산 에틸렌글리콜 폴리머는 에틸렌테레프탈레이트 단위와 에틸렌 옥시벤조에이트단위로 단위로 된 랜덤코폴리머(Polyethylene Terephthalate-co-ethylene Oxybenzoate)로서 에틸렌에스테ルの 경우 에틸렌옥시벤조에이트 단위의 함유량은 약 12mol%이다.

Table 5. Relation between T_α and Dyeing Exhaustion of Fiber

시 료	염착량 (mmol/Kg)	T_α (℃)
폴리에틸렌테레프탈레이트	37.7	139
폴리에틸렌테레프탈레이트-이소프탈레이트(90:10)	55.4	124
폴리에틸렌테레프탈레이트-이소프탈레이트(85:15)	71.8	119

* 섬유의 열처리조건은 160℃에서 30초임

Table 6. Soluble Properties of PET, PEIT for Solvent

용 제	용해처리온도 (℃)	용해성	
		폴리에틸렌테레프 탈레이트 섬유	폴리에틸렌테레프탈 레이트-이소프탈레 이트 섬유(90:10)
클로로포름 4:페놀 1	30	◎	◎
테트라크로로에탄 1:페놀 1	30	◎	◎
진한 황산 85%	30	◎	◎
진한 황산 80%	30, 45*	○	◎
크레졸	45	○	○
페 놀	45	○	○
에틸렌크로로히드린	128(비점)	×	○
디메틸포름아미드	150	×	○
피리딘	115(비점)	×	○
불화에틸렌	131(비점)	×	○
싸이크로 헥산	150	×	○
사염화탄소	76(비점)	×	×
클로로포름	61(비점)	×	×
아세톤	56.5(비점)	×	×
메탄올	64(비점)	×	×

◎ 실온(30℃)에서 녹음

○ 비점 또는 150℃에서 녹음

× 비점 또는 150℃ 온도에서도 녹지 않음

* 30℃에서는 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유는 녹지 않음

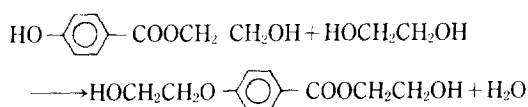
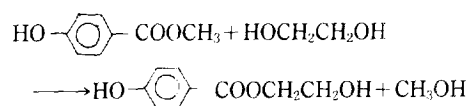
폴리에틸렌테레프탈레이트-이소프탈레이트 섬유(90:10)는 녹음

이 코폴리머 섬유는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유와 비교하여 염색성, 항필링성이 양호하며 약간 부드러운 감촉의 섬유이다.

원료 및 중합

테레프탈산, P-옥시 안식향산메틸(또는 P-옥시 안식향산) 및 에틸렌글리콜을 사용한다.

P-옥시 안식향산메틸과 에틸렌글리콜을 촉매 존재하에서 200~240℃로 가열하면 메탄올과 물이 유출하고 다음식에 표시하는 반응에 의해 β-히드록시 에톡시 안식향산 β-옥시에틸을 주성분으로 하는 반응생성물을 얻을 수 있다.



이 반응 생성물과 테레프탈산 또는 디메틸렌 테레프탈레이트 및 에틸렌글리콜을 각 사용비율로 하여 혼합하고 촉매 존재하에 초기 200~250℃ 상압하에 반응시킨다.

테레프탈산(TPA)의 에스테르 교환반응이 진행하고 물이 유출된다. (DMT 사용 경우 메탄올이 유출)

반응은 비스-β-히드록시에틸렌 테레프탈레이트와 β-히드록시 안식향산 β-히드록시에틸의 탈글리콜 축합반응이나 남아있는 옥시안식향성분의 히드록실기의 탈수 에스테르화반응을 시키고 마지막으로 260~280℃ 감압하에서 최종 최종반응시켜 고분자량의 코

Table 7. Physical Properties of Polyethyl-ester Copolymer

물리적 성질	용매에 대한 용해성	
에틸렌옥시벤조 12mol%		
에이트 함유량	글로로포름 4+페놀 1	◎
융 점	234℃ 벤젠 1+페놀 1	◎
유리전이온도	디메틸포름아미드	○
미연신	64.6℃ 아 nil 린	○
결정화	79.5℃ 아세톤페논	○
밀 도		
미연신	1.342	
결정화	1.372	

◎ 30℃에서 용해

○ 30~150℃에서 용해

폴리머를 얻는다.

이 코폴리머의 합성은 P-옥시안식향산메틸, 디메틸 테레프탈레이트 및 에틸렌 글리콜을 처음부터 동시에 혼합하여 가열 반응시키거나 또는 디메틸 테레프탈레이트 대신에 테레프탈산을 P-옥시안식향산메틸대신 P-옥시안식향을 사용해도 같은 결과를 얻을 수 있다.

이들의 중합반응에서 P-옥시안식향산 성분의 탈탄산반응이나 에틸렌글리콜사이의 에틸화반응 등의 부반응을 억제해야 한다.

이 공중합 폴리에틸에스터는 일반적인 용융방사에 의해 섬유화가 가능하며, 모혼방, 면혼방, 레이온과 혼용할 수 있고 수축성의 제어로 고수축 특성을 부여할 수 있다.

공중합 폴리에틸-에스터를 Table 7에서와 같이 PET에 비하여 융점이 낮고 용융시 열안정성도 비교적 양호하므로 방사성도 양호하다.

섬유의 연신 열처리에서도 조건에 따라 폭이 넓은 섬유성의 성질을 부여할 수 있다.

일반적으로 코폴리머 섬유는 동일조건으로 제조한 호모폴리머 섬유보다 열수축성이 큰 경향을 가지고 있으며 이 코폴리머 섬유는 조작조건의 적당한 선택에 의해 저수축 및 고수축종 및 이형단면사등 특수한 용도에 맞는 섬유로서 제조가 가능하다.

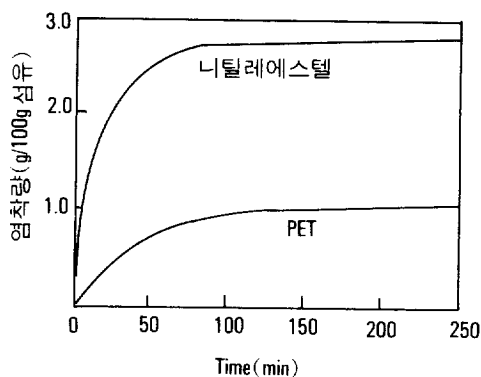


Fig. 4. Adsorption curve of dyestuff(1).

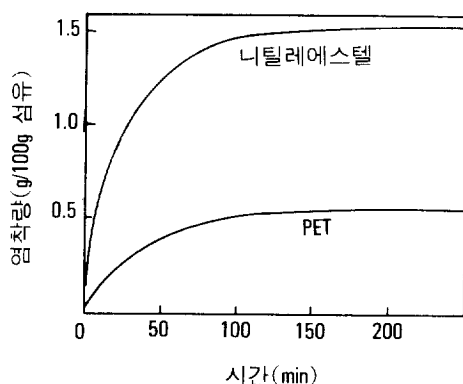


Fig. 5. Adsorption curve of dyestuff(2).

특 성

공중합 폴리에틸-에스터의 성질은 PET에 비하여 융점, 유리전이온도, 밀도 등이 대체로 낮으며 용매에 대한 용해성은 크다.

결정화 속도는 PET보다 낮고 염색속도는 빠르며 (Table 5), 저온에서 염색이 가능하다. 이것은 P-옥시안식향산 성분의 분자구조와 미세조직의 특성이 반영된 것으로 해석된다.

메톡시폴리에틸렌글리콜-펜타에릴트리트-에틸렌테레프탈레이트 코폴리에스터

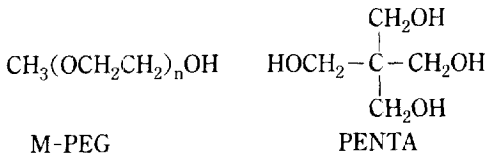
폴리에스터에서의 PET를 입체로 하는 섬유외에 각종의 코폴리머로 된 것이 많이 사용된다.

그중 하나가 메톡시 폴리에틸렌 글리콜(M-PEG)과 펜타에릴트리트(PENTA)를 공중합성분으로 함유한 폴리에스터(K-폴리에스터: 폴리에탈-에스터)

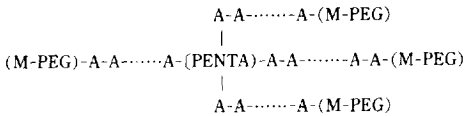
Polymer이다.

이것은 미국 Chemstrand(Monsanto)에 의해 개발된 것으로 공중합의 목적은 PET에 비하여 주로 염색성과 항필링성을 개량하는데 있다.

제 3성분으로서 축중합시에 사용되는 M-PEG와 PENTA의 구조는 다음과 같다.



M-PEG와 PENTA는 각각 분자쇄 종결제 및 분자제로서 다음과 같은 분자구조 형태이다.



* A : 에틸렌테프탈레이트 Unit

M-PET의 분자량은 500~5,000 정도의 것이 사용된다.

K-폴리머중의 M-PEG의 PENTA의 비율은 Table 8과 같으며 용도에 따라 각조성이 다르다.

폴리머의 점도는 M-PEG의 첨가와 더불어 저하하고 PENTA의 첨가에 의해 상승하며 중합속도도 M-PEG의 첨가에 의해 저하하고 PENTA의 첨가에

Table 8. Mixed Rate of MPG and PENTA

조성	A	B	C
PENTA mol%/산 성분	0.2	0.3	0.5
M-PEG	1.0	1.2	1.6
가지분자의 wt%	31	37	42
M-PEG가 없는 것			
직쇄상 분자	35	28	28
M-PEG가 있는 것			
직쇄상 분자	34	35	30
직쇄상분자의 평균중합도	43	35	26

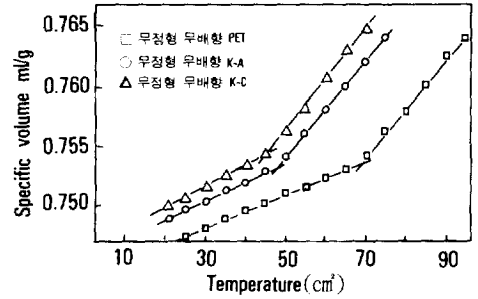


Fig. 6. Specific volume-temperature curve for k-polymer and PET.

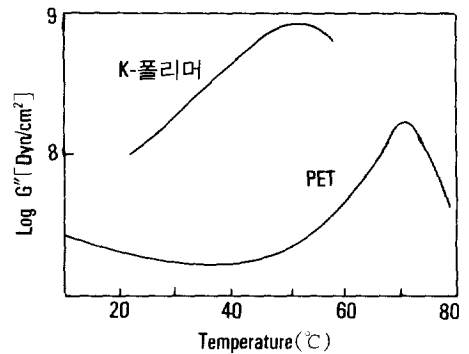


Fig. 7. Viscoelastic absorption for k-polymer and PET.

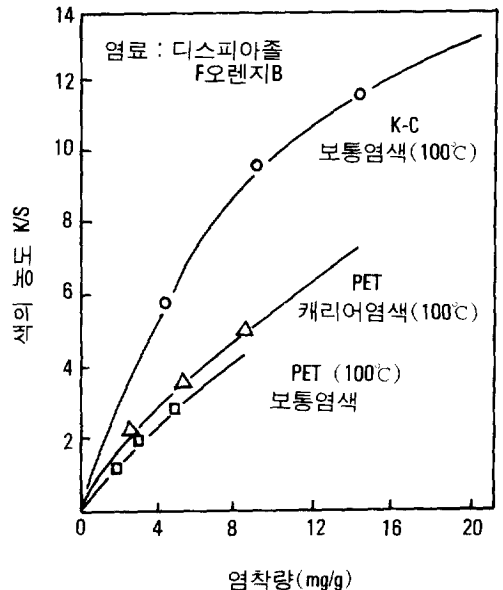


Fig. 8. Quantity of dyeing exhaustion and concentration of colour for PET and k-polymer(fiber).

의해 상승한다.

PET는 폐놀에 50°C, 30min 후에 46% 용해하나, K-폴리머는 모두 용해한다.

비용적-온도곡선의 격인점은 PET에서는 70°C 전후이나, K-폴리머는 40~50°C 사이에서 나타난다(Fig. 6).

점탄성 흡수특성도 PET와는 다른 형태를 나타낸다(Fig. 7).

염착율 및 염착량에 대한 색의 농도에 있어서도 K-폴리머는 PET보다 우수한 성능을 나타낸다(Fig. 8, Fig. 9).

맺 음 말

이상에서 공업적으로 많이 이용되는 공중합 폴리에스테르 몇가지에 대하여 살펴보았다.

폴리에스테르는 PET를 중심으로 현재까지 Hard 및 Soft 분야에서 지속적인 발전을 거듭하고 있으며, 섬유, Film, Enpla, Bottle 및 기타 특수분야 등에서 생산량의 증가 및 다양한 용도의 확대가 지속되고 있으며 이러한 결과는 이 분야에 대한 끊임없는 연구와 개발의 결과이다.

또한 공중합개질에 의해서 용도의 폭이 더욱 넓혀지고 있으며, Polymer의 분자설계기술 등을 포함한 각종 Up-Stream 및 Down-Stream의 비약적인 발전과 함께 그 욕구를 충족시켜 주고 있다.

따라서, 이러한 분야의 연구개발이 더욱 확대되어 우리 인류생활에 많은 도움이 될 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 湯木和男, "飽和 Polyester 樹脂 Handbook" Chap 11. 1989.
2. 曹逸煥 編譯, "纖維使覽" P. 781~860, 1990.
3. U. S. patent-2965613, U. S. patent-4373001.
4. Brit. patent-766290, Brit. patent-2053302, Brit. patent-2053301, Brit. patent-2061339.
5. 特公昭 34-3238, 特公昭 37-9846, 特公昭 36-15049.
6. 八星淳, "高分子加工", 13, 568, 1964.
7. 沼田晴行, 高橋正夫, 高化, 14, 151 (1957)
8. Amoco Chem. Co., *Technical Service Report*, 1991.
9. GING-HO HSIUE, Union Chem, Co. Taiwan "The Thermal Shrinkage of the Orawing PEIT Copolyester Films".
10. Fiber World June, (1984).
11. 特公昭 54-24036, 特公昭 60-5687.
12. 特公昭 62-85025, 特公昭 63-315610.
13. 特公昭 58-174625, 特公昭 59-1715
14. 特公昭 58-134114, 特公昭 56-109223.
15. 特公昭 57-2125278, 特公昭 50-70172.
16. 特公昭 63-315610, 特公昭 60-139846.
17. 特公昭 60-52623, 特公昭 60-52624.
18. 特公昭 63-26795, 特公昭 61-27507.
19. 特公平 1-47569
20. CHISSO, ES-Fiber 技術誌 (1987).
21. KANEBO Low Melting Point Polyester Binder Fiber (1987).
22. 纖維뉴스, 제9권, 15호, P. 38 (1987).
23. 섬유정보, 한국화섬협회, 제 619, 620호 (1987).
24. 일본화섬일보, 1987. 2. 12.
25. 大阪織研速報, 1986. 4. 10.
26. 日經産業新聞, 1987. 4. 11.