

## 폴리에스테르의 품질과 생산성에 영향을 미치는 인자

박 태 경

### 1. 서 론

폴리에스테르(PET; polyethylene terephthalate)는 1950년대 초반에 Du Pont과 ICI에서 섬유용의 상업생산이 개시된 이래 오늘날에 이르기까지 필름, 병, 타이어코드 및 수지 등 다양한 용도개발과 수요증가에 따라 전세계적으로 설비의 신증설이 활발히 이루어지고 있다. 1998년말 현재 전세계 폴리에스테르 고분자의 중합능력은 약 2,800만톤/년, 생산실적은 약 2,150만톤/년에 이르고 있다[1,2]. 우리나라는 1969년부터 폴리에스테르 중합설비를 가동한 이래 1998년말 현재 국내 폴리에스테르 중합능력은 약 400만톤/년, 생산실적은 약 355만톤/년 규모로 세계적인 폴리에스테르 생산국으로 성장하였다[3,4].

폴리에스테르가 아크릴, 나일론 등 3대 합성섬유 소재중 가장 높은 성장세를 유지하고 있는 이유는 타 소재에 비하여 상대적으로 원료가격이 낮은 점, 공업용 소재로서 뛰어난 물성(기계적, 화학적 특성)을 갖고 있는 점과 더불어 제조공정 혁신, 신공정 개발(연중직방법, 초고속방사)을 통한 생산원가 절감 및 신용도 개발(초극세사, 고성능 필름)을 위한 노력이 활발히 진행되었기 때문일 것이다[5-7].

특히 최근의 국제적인 폴리에스테르의 공급과잉과 가격하락이 지속됨에 따라 화섬업계에서는 생존차원에서 어떻게 기존의 폴리에스테르 품질 수준을 유지하면서 생산 원가 절감을 통한 경쟁력을 확보하느냐에 최대의 관심이 집중되고 있다. 폴리에스테르의 품질과 생산성은 주로 공정 운전변수의 최적화 여부에 의해 좌우되지만 원료인 TPA(terephthalic acid)의 품질에 의해서도

상당한 영향을 받고있다. 폴리에스테르의 신용도 개발 및 제조기술이 진보함에 따라 폴리에스테르 제조업체에서 요구하는 TPA 품질 수준도 점점 다양해지고 있다[8-12].

본 총설에서는 폴리에스테르의 품질과 생산성에 영향을 미치는 인자를 첫째, 공정 운전변수 측면에서 검토하였고, 둘째, TPA 품질 측면에서 검토하였다.

### 2. 폴리에스테르 제조 공정

폴리에스테르 제조시 TPA와 EG(ethylene glycol)의 반응에 의한 에스테르(ester)화 반응을 직접 에스테르화반응(direct esterification, DE)이라하며 TPA법이라고도 부른다. TPA는 EG에 난용성이므로 EG에 분산시켜 슬러리(slurry)를 조제하여 별도의 슬러리 저장조에 저장한 후 에스테르화 반응기로 연속적으로 공급된다. TPA와 EG가 반응하여 BHT(bis-hydroxyethyl terephthalate)가 생성되는 반응은 불균일계 반응이므로 TPA 입자의 화학적 특성 뿐만 아니라 물리적 특성도 반응의 진행에 상당한 영향을 미치고 있다 [11-15].

일반적인 폴리에스테르의 연속제조공정을 Figure 1에 나타내었는데 슬러리저장조(feed drum)와 2개의 에스테르화 반응기(esterifier), 2~3개의 중축합 반응기(polymerizer), EG 회수설비와 진공 유지설비 등으로 이루어져 있다. 연속식에서는 고점도의 중합체를 효율적으로 취급하기 위하여 반응기가 수평방향으로 설치되어 있고, extruder 형태의 교반기를 사용하여 효율적으로 반응을 진행시키는 반응기(finisher)가 부착되어 있다.

Factors affecting the Quality and Productivity of PET / Tae Kyung Park

삼성석유화학(주) 기술팀 차장, (680-110) 울산광역시 남구 부곡동 500, Phone: 052)278-6583, Fax: 052)278-6403, e-mail: ptk1@samsung.co.kr

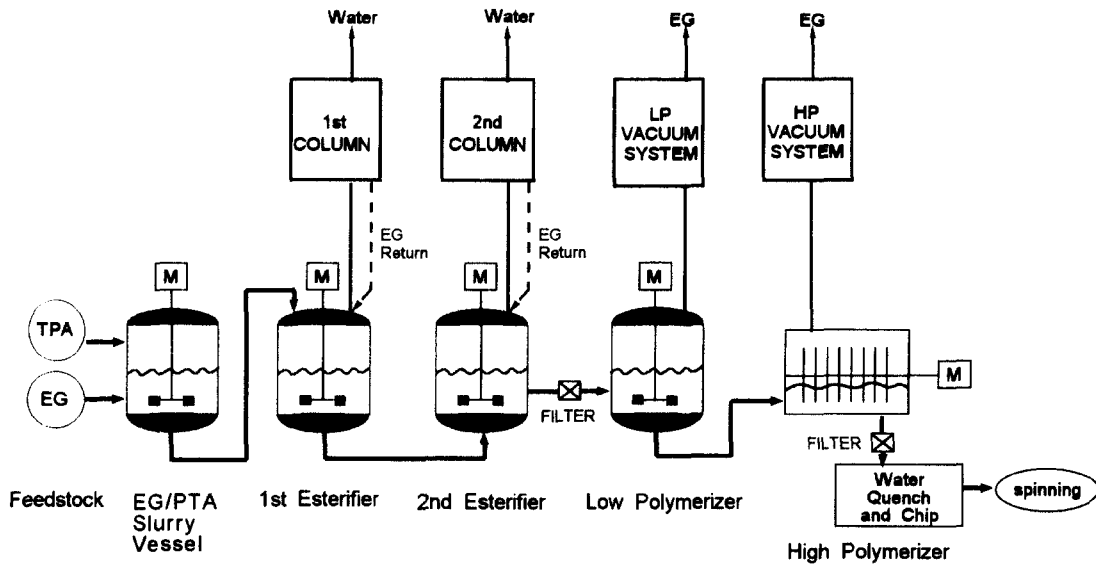


Figure 1. Schematic diagram of continuous PET polymerization.

공정에 따라서는 제1 에스테르화 반응기는 1개로 두고 제2 에스테르화 반응기 2개를 병렬로 설치하여 semi dull과 bright 제품을 각각 생산하고 있다. 반응기의 수량은 생산능력에 따라 결정되며 가능하면 수량을 최소화하려 하고 있다. 그러나 회분식에서는 보통 이들 반응기를 각각 1개씩만 설치한다[16,17].

**2.1. Slurry 제조공정**

현재 공업적으로 폴리에스테르를 생산할 때 통상적으로 EG/TPA 몰비를 1.05~1.2 범위에서 유지하고 있으며, TPA의 용적밀도(bulk density)가 높을수록 슬러리 형성능력이 향상되는 경향이 있다. 따라서 TPA의 평균입경이 큰쪽이 작은쪽보다 슬러리를 쉽게 조제할 수 있기 때문에 슬러리 모터의 부하를 줄일 수 있으며, 또 슬러리 점도가 낮기 때문에 이송이 용이하며 빠른 시간내에 반응계와 균일한 액상으로 되어 열 전달면에서 유리하다. 그러나 TPA 입자가 지나치게 클 경우(직경 500 μm 이상)에는 미반응 상태로 남게 되므로 바람직하지 못하다.

**2.2. 에스테르화 반응공정**

에스테르화 반응은 폴리에스테르 제조의 TPA-

EG 슬러리를 투입하여 BHT 올리고머를 제조하는 것으로서 핵심기술은 BHT를 어떻게 잘 만들 수 있는냐로 귀착되며 모든 공정조건도 여기에 집중된다. 통상적으로 240~260 °C의 온도에서 상압 및 1~2 kg/cm<sup>2</sup> 정도의 질소로 가압하여 반응시킨다. 에스테르화 반응단계에서는 중합도 1~5 정도의 올리고머가 주로 생성되지만, Figure 2에서와 같이 James의 분석 결과에 의하면 비록 소량이긴하지만 중합도 20부근까지의 올리고머도 생성됨을 알 수 있다[18]. 현재 생산공정에서 운전 중인 에스테르화 반응율은 대부분 96~98% 수준, 산가는 350~450 μeq/g 수준으로 반응시간은 평균 3.0~3.5시간 정도 소요되고 있다.

**2.3. 중축합 반응공정**

중축합 반응은 앞서 기술한 에스테르화 반응에 의하여 생성된 BHT 올리고머를 중합촉매 및 안정제 존재하에서 반응온도 280~290 °C, 진공도 0.1~0.2 torr로 유지하여 섬유용의 경우 중합도가 100 정도인 중합체를 얻는 반응을 말한다. 에스테르화 반응에서 생성된 BHT는 필터에서 불순물을 제거한 다음 중합반응기로 공급된다.

반응의 종말점은 교반기에 걸리는 부하(전력값, torque)를 점검하면서 설정치(교유점도=0.63~

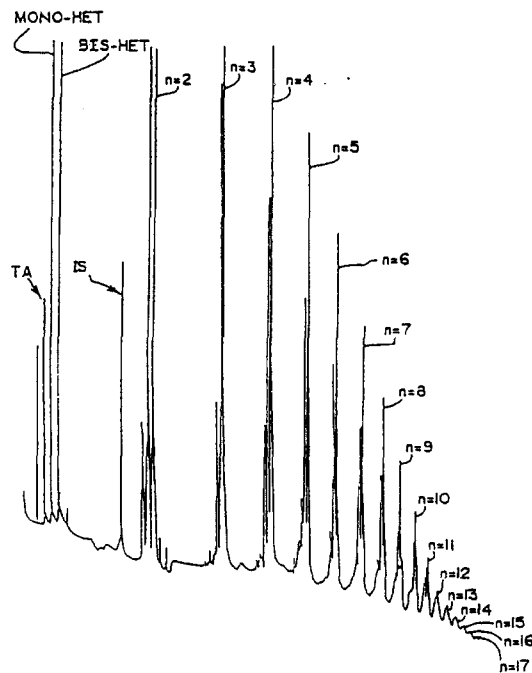


Figure 2. HPLC analysis of BHT.

0.65 dl/g)에 도달하면 교반의 정지와 함께 반응을 종료한다. 반응이 완료된 폴리머는 가압하여 토출, 냉각시켜 적당한 크기로 절단하여(pelletizing) 방사공정으로 보내거나(칩방) 아니면 칩화 공정을 거치지않고 직접 방사한다(연중직방). 반응시간은 진공을 건 시점에서 설정한 점도에 도달할 때까지의 시간을 말하며 2.5~3.0시간 정도 소요된다.

#### 2.4. 토출 및 방사공정

고온의 반응계에서 고분자를 용융상태로 장시간 방치하면 열분해 반응이나 가수분해 반응 또는 산화열분해 반응에 의해 중합도의 저하, 색상의 악화가 일어나기 때문에 가능하면 신속히 토출시키는 것이 품질관리에 유리하며 실제의 생산현장에서는 초기와 말기에 토출된 폴리머 사이에는 고유점도와 색상면에서 약간의 차이가 발생하고있다. 토출시간은 통상 25~50분 정도 소요된다.

한편 폴리에스테르 섬유의 방사기술은 분류기준 및 명칭상 차이가 있을 수도 있으나, 섬유의 미세구조적인 측면에서 구분하면 1,800 m/min 이하(low oriented yarn, LOY), 3,000~4,000 m/

min(partially oriented yarn, POY) 6,000 m/min 이상(highly oriented yarn, HOY)의 영역으로 구분할 수 있다. 기존의 일반방사영역인 LOY와 POY는 별도의 연신공정이 필요하나 초고속방사(HOY)의 경우는 방사공정만으로도 연신사가 제조되는데, 생산성과 관련된 섬유 제조기술 개발은 방사속도의 고속화와 공정을 단순화(2단계 공정의 1단계화)하는 방향으로 진행되고 있다[19,20].

### 3. 폴리에스테르의 주요 물성관리 항목

폴리머의 물성관리는 제품의 품질과 직결되는 것으로 제조공정의 관리나 제품 가공시에 매우 중요하다. 화섬사의 폴리에스테르 품질 관리 항목은 회사별로 다소 차이는 있으나 대체적으로 다음과 같은 물성을 중점관리하고 있다[11].

#### 3.1. 고유점도(intrinsic viscosity, IV)

고유점도는 폴리에스테르의 물성치 중에서 중요한 항목의 하나이다. 고분자의 분자량은 제품의 기계적 강도, 내열성 등 여러가지 물성에 중요한 영향을 미치며, 분자량이 증가할수록 강도는 증가한다. 폴리에스테르 섬유의 기계적 강도가 높으면 방사속도를 증가시킬 수 있고, 연신과 제직공정에서 사절(絲切) 및 모우(毛羽)의 발생을 억제할 수 있다. 폴리에스테르는 가지가 없는 선형고분자 구조를 하고 있으며 대체적으로 고유점도는 중합도(분자량)와 비례한다. 폴리에스테르가 양호한 섬유 형성 능력을 갖기 위해서는 약 20,000 내외의 평균분자량(Mn)이 유지되어야 하며 섬유의 용도에 맞추어 분자량을 제어할 필요가 있다.

#### 3.2. 말단기(carboxyl end group, CEG)

폴리에스테르의 말단기에는 -COOH기와 -OH기가 있으며, 통상 말단기라 하면 -COOH기를 말한다. -COOH기는 에스테르화 반응 및 중축합 반응에 관한 반응해석(반응정도, 반응의 형태), 공정관리, 제품가공성 등을 파악하는데 중요한 특성치가 된다. 고온에서는 폴리에스테르의 열분해에 의해 CEG가 발생되기 때문에 반응온도가 높

을수록, 체류시간이 길어질수록 CEG 함량이 증가하며, CEG 함량이 높을수록 필라멘트의 강도는 저하된다. CEG는 pellet화, 재용융, 방사, 연신, heat set procedure 등 200 °C 이상의 고온에서 폴리에스테르의 분해에 의해 발생되며 다음과 같은 CEG의 발생을 억제하기 위한 방안들이 제시되고 있다. 즉, 에스테르화 반응단계에서 전환율을 높이고, 칩화 공정이 없는 직접방사법의 채택, 생산성은 저하되지만 낮은 반응온도 유지, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 적절한 중축합촉매 사용, 교반효율이 좋은 중축합 반응기 사용 등이다.

### 3.3. 연화점(softening point, SP)

부반응 생성물인 DEG(diethylene glycol)가 폴리에스테르중에 copolymer 형태로 존재한다면 호모 폴리에스테르에 비하여 연화점의 저하(즉 내열성 저하) 현상이 나타나게 된다. 또 DEG가 함유된 copolyester에서 DEG part는 폴리에스테르 part에 비하여 결합구조가 soft하여 염색시 염료의 침투가 보다 용이하여 직물의 염차를 유발하게되므로 DEG 함량 역시 중요한 품질관리 항목이다.

### 3.4. 색 조

폴리에스테르의 색조는 원료, 반응온도, 반응시간, 첨가물, 촉매, 진공도 등 많은 요인에 따라 변하는 것으로 알려져 있다. 특히 폴리에스테르의 b-치(degree of yellowness)는 상품의 품질을 나타내는 중요한 지표가되며 일선 폴리에스테르 중합 생산부서에서 가장 중요시하는 항목중 하나이다. TPA의 b-치와 폴리에스테르의 b-치 사이에는 상관관계가 있는데 일반적으로 TPA의 b-치가 증가하면 폴리에스테르의 b-치도 증가하는 경향을 나타낸다.

### 3.5. 이 물

폴리에스테르 중에는 용해되지 않는 입자들이 존재한다. 이러한 입자 중에는 폴리머의 물성 향상을 위하여 의도적으로 가한 첨가물(소광제: TiO<sub>2</sub>)을 제외한 모든 입자들을 이물이라하며, 이러한 이물은 필터의 막힘, 방사 구금의 막힘을

초래하여 팩 압력 상승으로 설비의 연속 운전 기간을 단축시키고, 연신시 약사(弱絲) 발생의 원인이 된다.

## 4. 폴리에스테르 품질에 영향을 미치는 인자

### 4.1. 공정운전변수의 영향

**반응온도의 영향 :** 에스테르화 반응공정에서 반응온도의 상승에 따라 반응시간은 단축되지만 온도가 상승할수록 CEG 및 DEG의 생성속도가 증가하여 품질이 저하되는 경향이 있기 때문에 반응온도의 제어는 매우 중요하다. 중합공정에서 반응온도가 상승할수록 단시간내에 최고 중합도에 도달하지만, 열분해 속도 역시 증가하여 중합도가 저하될 뿐만 아니라, 부반응도 증가하여 색상악화 등 폴리에스테르의 품질을 저하시키므로 생산성과 품질을 고려하여 운전온도를 설정해야한다.

**반응물비의 영향 :** EG와 TPA는 이론 당량만 사용하면 가장 바람직하겠지만 실제 반응에는 소량의 EG가 미반응인체로 반응계내에 잔류하거나 부반응에 소모되는 양을 보상해주기 위하여 TPA에 대하여 약간 과잉(5~20%)의 EG를 공급하고 있다.

만일 EG/TPA 슬러리의 유동성을 좋게하기 위하여 TPA에 대하여 과잉의 EG를 사용하면 유동성은 향상되지만 EG의 자기축합에 의한 DEG의 생성과 기타 불순물이 생성되어 폴리에스테르의 연화점과 중합도의 저하를 야기시키며, 황색의 색조를 일으키는 원인이 된다. 또한 EG의 사용량을 극단적으로 줄이면 슬러리 조제 및 반응기 중에서 TPA가 괴상으로 되어 유동성과 균일성이 악화됨으로써 반응시간이 연장되어 결과적으로 폴리에스테르의 품질과 생산성이 저하되는 문제가 발생되므로 반응물비의 조절은 폴리에스테르의 품질과 원단위 측면에서 매우 중요하다 [8,11,12].

일반적으로 의류용 필라멘트의 DEG 함량은 2.0~2.5 몰% 정도이며, 방사속도의 증가추세에 따라 1.5 몰% 내외로 유지하는 것이 바람직하다. 그러나 staple fiber의 경우는 엄격하게 DEG 함량을 관리하지 않고있다. 산업용 필라멘트는 보

다 고강도가 요구되므로 1.0~1.2 몰%로 유지해야 한다. 필름, 병에서도 DEG 함량은 가급적 낮게 유지하는 것이 기계적 강도가 높은 제품을 얻을 수 있다. 만일 폴리에스테르중 DEG 함량이 4~5 몰% 이상 존재할 경우에는 고분자 사슬의 불규칙성이 높아지고, 결정성이 낮아지므로 용점이 낮아져 spun-spinning 공정에서 문제를 일으킨다. DEG 생성을 억제하기 위해서는 공정운전시 다음과 같은 조치가 필요하다. 즉, EG/TPA 몰비를 1.2 이하로 낮게 유지, 산성 촉매 및 산성 열안정제의 과량 사용 억제하고, 아민류나 알칼리토금속 화합물(LiOAc) 등을 에스테르화 반응 초기에 첨가하며, 가급적 온화한 조건에서 반응을 진행시키는 것이 바람직하다[9].

**촉매 및 첨가제의 영향 :** 폴리에스테르를 제조하는데 있어서 제조설비 및 공정의 중요성과 함께 사용되는 반응촉매와 첨가제의 종류와 첨가량 그리고 투입위치와 방법의 차이는 최종 폴리에스테르제품의 물성에 많은 영향을 미치기 때문이다. 현재 TPA 법에서 사용되는 촉매로서는 Sb, Ge, Sb 및 Ti 화합물 등이 알려져 있으며 그 중에서 안티몬화합물( $Sb_2O_3$ )이 가장 널리 사용되고 있다.

촉매와 함께 사용되는 첨가제로는 열안정제로 인계화합물이 주로 사용되며, 소광제로  $TiO_2$  그리고 필요에 따라 b-치의 상승을 억제하기 위하여 보색제인 cobalt acetate가 첨가되며 산화방지제, 아민류의 연화점 저하 방지제, 자외선흡수제, 대전방지제, 난연제, 실리카나 알루미늄과 같은 핵제, 형광증백제 등이 사용되고 있다. 열안정제로는 trimethyl phosphate(TMP), triethyl phosphate(TEP), triphenyl phosphate(TPP) 그리고 인산( $H_3PO_4$ ) 등이 사용되며 보통 20~150 ppm 정도의 인화합물( $PO_4$  기준)을 EG에 희석시켜 에스테르 반응 말기나 중축합 반응 초기에 투입한다. 열안정제는 반응종료 후 폴리에스테르 중합체 중에 잔류하여 열분해를 유발하는 금속을 인성분이 포위하여(metal catcher) 비활성화시킴으로써 열분해를 방지하게 된다. 그러나 phosphorus(III) 화합물인 아인산( $H_3PO_3$ )을 사용할 경우 촉매인  $Sb_2O_3$ 를 Sb metal 성분으로 환원시키는 작용을

하여 폴리에스테르의 색상이 회색을 띠는(L-치저하) 경우도 있고 열안정제를 필요 이상 사용하면 이물질로 작용하는 부작용이 나타나므로 가급적이면 사용량을 최소화하는 것이 바람직하다[9-14].

**교반속도 :** 교반속도(교반효율)에 따라 분자량 증가속도, 열분해 정도가 변하여 결국 분자량과 품질 변화가 발생할 수 있기 때문에 교반속도의 제어도 중요한 운전변수중 하나이다[13].

**부반응과 폴리에스테르 물성 :** 제조공정에서 발생하는 대표적인 부반응으로서는 열분해 반응과 가수분해 반응을 들 수 있는데 여기에서 파생되는 부반응 물질은 최종 폴리에스테르 제품의 물성에 영향을 미치기 때문에 유의해야 한다. 물성에 영향을 미치는 주요 부반응 생성물로는 이중결합의 생성과 아세트 알데히드 및 CEG 농도 증가를 들 수 있다. 이중결합과 알데히드의 생성은 곧 polyene 구조를 유발시켜 중합체의 점도저하와 색상의 황변화 현상의 주요 원인이 되고 있다. 그리고 중합체 사이에서 고리화반응을 일으켜 생성되는 환상 올리고머는 방사시 방사선의 구금 주위에 엉켜붙어 wiping 주기의 단축, 점도 변화, 사질의 원인으로 작용하는 등 문제를 일으킨다. 또 환상 올리고머는 용매나 열처리 등에 의해 폴리에스테르 섬유나 표면으로 육각형의 결정으로 이동하게 되어, 백분석출이라는 단순한 외관상의 문제 뿐만 아니라 후가공 공정과 용도 분야에서 여러가지 장애를 일으킨다. 환상 올리고머의 대부분은 trimer이며, 그 함량은 Table 1에서 보는 바와 같이 상업생산된 제품에는 약 0.6% 이하로 존재하지만 실험실에서 제조하였을 때는 1% 이상까지 존재하는 경우도 있다[22,23].

#### 4.2. 원료 TPA 품질의 영향

TPA는 상업적 목적에 따라 PTA와 MTA로 구분된다. 불순물이 다량 함유된 CTA(crude TPA)는 폴리에스테르 중합용으로 사용 불가하며 정제가 필요하다. PTA(purified TPA)는 CTA를 초순수에 완전히 용해시킨 후 수소에 의한 환원반응을 거쳐 고순도로 정제된 TPA를 말하며, MTA(medium purity TPA)는 PTA에 비

**Table 1.** Cyclic trimer content in PET

Resin	IV, dl/g	Catalyst system	Polymerization process	Weight % cyclic trimer
Goodyear 5877	0.72	Sb	Solid-state	0.35
Celanese 2113	0.76	Sb	Solid-state	0.63
Eastman 7352	0.70	Sb-Ti-Co-Mn	Solid-state	0.62
Goodyear 5041	0.90	Sb	Solid-state	0.24
Goodyear 5041	1.0	Sb	Solid-state	Less than
Zimmer (exp.)	0.62	Sb	Melt-phase	0.2
Eastman (exp.)	0.63	Sb-Ti-Co-Mn	Melt-phase	1.13
Eastman (exp.)	0.70	Sb-Ti-Co-Mn	Melt-phase	0.98

하여 간단한 산화 반응만을 거쳐 정제된 중순도 제품을 말한다. MTA는 PTA에 비하여 제조공정을 단순화하여 제조원가를 낮추기 위한 목적으로 개발되었으며 품질은 낮지만 섬유용으로 사용 가능한 수준이다. PTA 공법의 정제과정에서는 CTA 중에 함유되어 있는 유기불순물들을 화학적 방법으로 colorless 화합물로 전환시키거나 초순수로 추출함으로써 고순도로 정제한다. MTA 공법의 정제공정은 원료인 para xylene을 저온에서 산화반응시켜 CTA를 얻은 후 모액과 분리하지 않은 상태에서 결정표면에 존재하는 4-CBA를 추산화(post-oxidation) 처리하여 TPA로 전환시켜 제거하며, 잔존하는 착색물질을 초산용매 중에서 산화반응온도보다 높은 온도에서 체류시간을 연장하여 추출, 제거하는 것이다. TPA 중의 가장 대표적 불순물인 4-CBA(4-carboxy benzaldehyde)의 함량을 비교하면 PTA는 25 ppm 이하 수준이며, MTA는 300 ppm 이하 수준이다. 현재 상업화 되어있는 PTA 공법에는 Amoco, ICI, Technimont, Mitsubishi process 등이 있고, MTA 공법에는 Mitsubishi(상품명: QTA), Eastman process 등이 있다[8-10].

폴리에스테르 원료로서 TPA의 품질을 평가하는 기준으로 순도(impurity 함량), 색채, 입자특성 등을 들 수 있다[15]. 왜냐하면 폴리에스테르는 용도별로 기본적으로 갖추어야 할 요구되는 품질규격이 각각 다른데 중합도, 말단기, DEG 함량 등의 특성은 주로 중합 반응조건이나 폴리머의 가공조건에 의해 결정되지만, 색채와 같은 광학적 특성은 원료 TPA의 색채가 직접 영향을 미치기 때문이다.

**유기불순물의 영향 :** TPA 중에 존재하는 유기 불순물에는 chain stopper 역할을 하여 폴리에스테르의 분자량 저하를 일으키는 4-CBA, p-toluic acid, benzoic acid, HMBA(hexamethyl benzoic acid) 등과 같은 monofunctional compounds와 branch를 생성시킴으로써 폴리에스테르의 구조 변화를 일으키는 trimellitic acid, TCBP(tricarboxybiphenyl) 등과 같은 trifunctional compounds가 있다. 그리고 TPA 중에 존재하는 고분자량 유기불순물로는 biphenyl, benzophenone, fluorenes, anthraquinones 등 다환 화합물들과 diarylenes, 2,6-DCAN 등의 형광 화합물이 존재하면 TPA 뿐만 아니라 폴리에스테르까지도 황색의 색조를 띠게 되며, 섬유의 염색성에도 영향을 미칠 수 있다[24,25]. 수 많은 불순물 함량을 일일이 정량하기란 매우 어렵기 때문에 함량을 일괄적으로 평가하는 수단으로 알카리 투과율, b-치, ΔY 측정법 등이 사용되고 있다.

(1) 4-CBA의 영향

통상적인 4-CBA 함량은 PTA에서는 10~20 ppm, MTA에서는 100~300 ppm 수준이다. 4-CBA 함량이 높은 MTA는 PTA에 비하여 b-치가 높는데 이는 4-CBA 함량이 높을수록 para xylene의 액상산화 반응에서 부생된 color bodies의 함량이 높기 때문이다. TPA중의 4-CBA는 함량이 높을수록 폴리에스테르의 b-치가 상승하지만, p-toluic acid 함량은 폴리에스테르의 b-치와 무관하다(Figure 3). TPA의 b-치가 상승하면 폴리에스테르의 b-치도 상승한다(Figure 4). 실제 동일한 폴리에스테르 중합 조건에서 PTA와 MTA의 원료만 바꾸어 제조한 폴리에스

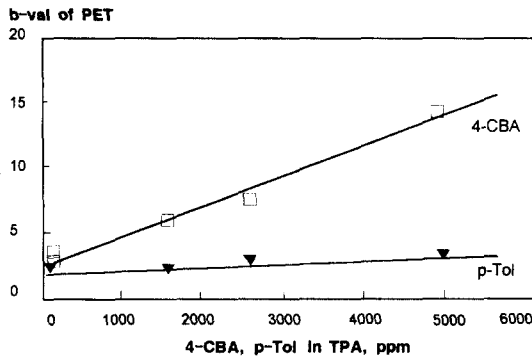


Figure 3. Effect of 4-CBA and p-toluic acid on PET color.

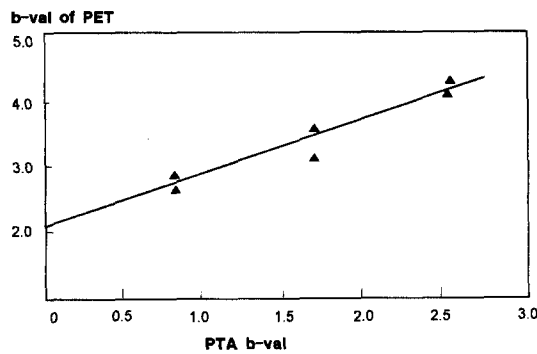


Figure 4. Effect of TPA b-value on PET b-value.

테르 b-치는 MTA를 사용한 경우가 PTA 보다 약 1~2 정도 높게 나타난다. TPA 중에 함유된 착색성물질 또는 잠재적 착색물질의 함량이 높을수록 보다 온화한 중합조건에서 반응시켜야 color의 생성을 줄일 수 있다[8-10].

(2) 초산의 영향

통상적으로 MTA 중에는 800~1000 ppm의 초산이 함유되어 있는데 초산은 에스테르화 반응단계에서 고온에서 분해되어 알데히드를 생성할 수 있으며, EG와 반응하여 아세테이트 화합물을 생성하여 chain-stopper로 작용하여 고유점도를 저하시킨다. 에스테르화 반응 응축액의 초산 농도를 측정하면 반응중 제거된 초산의 물질수지를 계산할 수 있다. MTA에 함유된 초산의 대부분은 에스테르화 단계에서 overhead system을 통하여 초산형태로 배출되거나 아니면 ethylene glycol esters 형태로 증발되며, 일부(약 20%)는 acetate

ester chain ends의 형태로 폴리에스테르 중에 존재하게된다. 그리고 MTA중의 초산은 에스테르화 반응기에 연결되어 있는 EG 회수라인을 통해 이동하게 되며, 제1정류탑에서 제거되므로 이들 장치의 재질은 부식 때문에 반드시 SUS 316 이나 316L grade를 사용해야 한다.

**이물의 영향 :** BHT와 폴리머중에 함유되어 있는 이물은 필터의 막힘을 유발하여 설비의 가동을 중단시킬 뿐만 아니라 방사 공정에서의 사질, 제막 공정에서 필름의 파단 등 품질과 생산성 저하를 일으키므로 철저히 관리되어야 한다. 특히 고성능 필름 제조시나 고속 방사시에는 더욱 엄격한 관리가 요구된다.

**TPA 입경별 slurry 점도 비교 :** 동일한 EG/

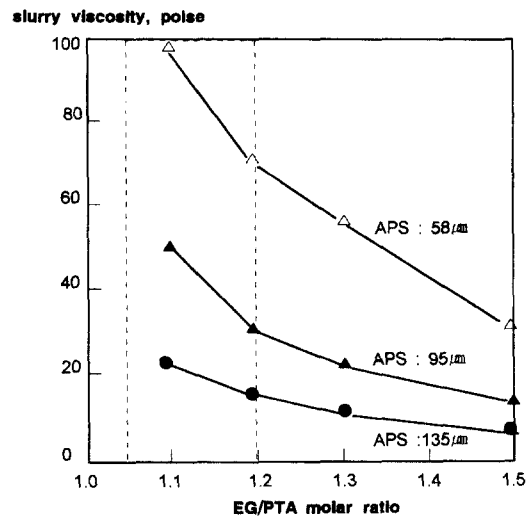


Figure 5. Slurry Viscosity of EG/PTA mixture at various average particle size of TPA.

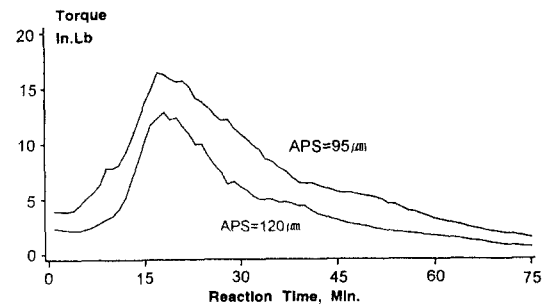


Figure 6. Stirrer torque during esterification.

TPA 몰비의 슬러리에서도 TPA의 입자특성(평균입경, 입도분포, 입자형상)에 따라 슬러리 점도가 다르게 나타나며, EG와의 친화성이 양호할수록 점도는 낮아지는 경향을 나타낸다.

Figure 5에는 동일한 EG/TPA 몰비에서의 슬러리 점도 변화를 나타내었는데 실험 범위 내에서 평균입경이 높을수록 점도가 낮게 나타났으며, 이는 TPA의 평균입경의 증가에 따라 용적밀도가 증가하여 EG에 대한 친화성이 증가함을 의미한다. EG와의 친화성이 좋은 TPA를 사용할 경우 폴리에스테르 제조시 TPA 몰비를 낮출 수 있어 DEG 생성 억제에 유리할 뿐 아니라 슬러리 조제 및 에스테르화 반응기의 교반기 부하를 줄일 수 있는 면에서도 유리하다(Figure 6).

한편 TPA의 입자특성은 결정화공정의 제1 결정조와 제2 결정조의 운전조건에 의해 결정핵의 발생 수량이 달라지며 이 결정핵의 성장속도에 따라 다른 TPA의 입자특성을 갖게된다. 결정핵의 발생이 많을수록 평균입경은 감소한다. TPA 입자 형상은 감자 모양을 띤 것이 가늘고 길쭉한 모양을 띤 것 보다 슬러리의 유동성이 양호하며, TPA 입도분포폭이 넓은 것이 좁은 것보다 EG와의 슬러리 조제가 잘되며 슬러리의 유동성도 좋다.

### 5. 맺 음 말

1. 폴리에스테르 제품의 품질과 생산성은 각 제조업체에서 채택하고 있는 공정 특성, 중합방식(회분식 또는 연속식), 운전조건, 첨가제 등에 의해 대부분 결정된다고 하겠으나, 폴리머의 광학적특성은 원료인 TPA의 품질에 따라 상당한 영향을 받는다.
2. 폴리에스테르 업계는 점점 방사속도의 고속화, 초극세화, 초박막화 기술의 개발과 제조원가의 절감을 위해 치열한 경쟁을 하고 있기 때문에 이런 추세에 부응하여 TPA의 제조원가 절감과 품질 향상에 더욱 노력해야 하겠다.

### 참고문헌

1. PCI Report, "Para-xylene & Derivatives World Supply/Demand", PCI Ltd., 1997.

2. SBA Report, "World Polyester Production", Strategic Business Analysis Ltd., 1998.
3. S. I. Mah, "Chemical Fiber Industry in Korea" (Korean Chemical Fibers Association Ed.), pp. 293-307, 1993.
4. Korean Chemical Fibers Association, "Fiber Handbook 1997", 1998.
5. K. S. Kim, *Polymer Science and Technology*, 3(2), 77(1992).
6. J. E. McIntyre, "Proceedings of International Symposium on Fiber Science and Technology '94", p. 1, Yokohama, 1994.
7. S. Kawabada, "Proceedings of International Symposium on Fiber Science and Technology '94", p. 3, Yokohama, 1994.
8. A. Mitsutani, "Polyester from Medium Purity Terephthalic Acid", Nippon Chemtec Consulting Inc., Osaka, 1975.
9. A. Mitsutani, "Polyester by Direct Esterification Method", Nippon Chemtec Consulting Inc., Osaka, 1977.
10. A. Mitsutani, "Diversification of PET Type Polyester Polymers", Nippon Chemtec Consulting Inc., Osaka, 1992.
11. T. K. Park, *INFORMA 2000*, 17, 10(1993).
12. T. K. Park, *INFORMA 2000*, 20, 10(1993).
13. K. Yuki, "Handbook of Saturated Polyester Resin", Nikkan gogyosinbun, 1989.
14. T. K. Park, "Manufacturing Process of Polyester", Samsung Petrochemical Co., Ltd., 1997.
15. M. Saska, "Crystallization of Terephthalic Acid", Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, 1984.
16. C. Y. Kim and H. N. Cho, *Polymer Science and Technology*, 3(2), 77(1992).
17. T. Tamura., *Hitachi Review*, 27(1), 13(1978).
18. D. E. James, *U. S. Patent*, 5,080,798(1992).
19. The Society of Fiber Science and Technology, Japan(Ed.), "Fiber Handbook", pp.102-108, Maruzen, Tokyo, 1994.
20. T. K. Park, *INFORMA 2000*, 62, 11(1996).
21. Sakabashi, Japan Kokoku Tokkyo S50-19313 (1975).
22. A. L. Cimecioglu, S. H. Eronian, K. W. Alger, and M. J. Collins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 4719(1986).
23. S. A. Jabarine, "A Course on Polyester Technology", p. 19, University of Toledo, 1993.
24. K. Matsuzawa, *Chemical Economy & Engineering Review*, 8(9), 25(1976).
25. M. Hizikata, *Chemical Economy & Engineering Review*, 9(11) 32(1977).