

## 방향족 폴리에스테르 중합물의 합성과 물성 : 1. 금속촉매존재하 에스테르교환반응에서의 반응속도

박 상 순 · 임 승 순 · 김 동 국\*  
한양대학교 공과대학 섬유공학과 · \*한양대학교 이과대학 화학과  
(1993년 2월 10일 접수)

## The Synthesis and Mechanical Properties of Aromatic Polyester : 1. Rate of Transesterification in the Presence of Various Metal Catalysts

Sang Soon Park, Seung Soon Im, Dong Kook Kim\*

*Dept. of Textile Eng., Han Yang Univ., Seoul, Korea*

*\*Dept. of Chemistry, Han Yang Univ., Ansan, Korea*

*(Received February 10, 1993)*

**요 약 :** Dimethyl 2,6-naphthalate(2,6-DMN)과 ethylene glycol(EG)을 197~230°C의 온도범위와 여러 가지 촉매존재하에서 에스테르교환반응시켜 반응속도를 살펴보았다. 이때 반응정도에 따라 반응계에서 부산물로 유출되어 나오는 메탄올의 양을 측정하여 반응도를 평가하였다. 반응초기에는 강염기성 금속화합물(e. g.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  등)의 반응도가 매우 컸지만, 반응이 진행되어감에 따라 반응도가 급격히 감소하였다. 그렇지만, 이러한 현상은 약염기성 금속화합물(e. g.  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$  등)의 경우에 있어서는 관찰되지 않았고, 반응이 진행되는 동안 반응도는 지속적으로 증가하였다. 또한, 반응물의 체적, 촉매농도, 그리고 반응매개물간의 몰비(molar ratio)를 고려하여 반응속도식을 연구한 결과 반응차수가 2,6-DMN과 EG에 대해서는 각각 1차이며, 또한 촉매농도에 대해서도 1차임을 알았다. 최종적으로, 안정화상수는 2,6-DMN 과 EG에 대한 촉매활성을 예측하는 효과적인 지표인자(ordering factor)임을 알았다.

**Abstract :** The kinetic analysis of the transesterification of dimethyl 2,6-naphthalate(2,6-DMN) with ethylene glycol(EG) was investigated in the presence of various catalysts at 197~230°C. The degree of reaction was followed by the measurement of output of methanol which was distilled from the reactor. The reactivities of highly basic metal compounds, namely  $\text{Ca}^{++}$  and  $\text{Na}^+$ , were found to be extremely large in the initial stage of the reaction, and to be decreased rapidly with progress of the reaction. However, in the case of metal compounds of lower basicity, especially  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$  etc., such a phenomenon was not observed, and the reactivities were constantly increased throughout the reaction period. The effect of the reactant volume, catalyst concentration, and molar ratio(EG/2,6-DMN) on the reaction rate was studied. The rate equation of the transesterification was assumed to obey second order kinetics with respect to 2,6-DMN and EG and found to be first order kinetics in catalyst concentration as well. Finally, It was found that stability constant was an effective ordering factor as a forecast of catalytic activity for 2,6-DMN and EG.



$$C_A = C_{A,0} \left( \frac{1-X}{1+eX} \right) \quad (3)$$

$$C_B = C_{A,0} \left( \frac{M-2X}{1+eX} \right) \quad (4)$$

여기서,  $C_{A,0}$ ,  $C_{B,0}$ : 반응하기 전 2,6-DMN과 EG의 몰농도(mol/L),  $e$ : 반응물의 부피변화율 ( $(V_{100}-V_0)/V_0$ ),  $M$ : 몰비(EG 몰수/2,6-DMN 몰수),  $X$ : 반응율(실제유출량/이론유출량)을 나타낸다.

반응이 진행되면서 생성된 메탄올의 유출로 인한 반응물의 부피감소에 따른 상대적인 촉매농도의 증가를 고려하여, 촉매농도의 변화에 따른 보정인자로써 식(5)를 제시하였다.

$$\frac{1}{1+eX} \quad (5)$$

이러한 여러가지의 보정계수를 고려해 얻은 식(3), 식(4), 그리고 식(5)를 식(2)에 대입하고 적분함으로써, 반응시간에 따른 농도의존함이 포함된  $Y$ 값을 구했고 이를 식(6)에 나타냈다.

$$kC_{A,0}t = \frac{(1+e)^2}{2-M} \ln(1-X) + \frac{(1+e\frac{M}{2})^2}{M-2} \ln\left(\frac{M-2X}{M}\right) = Y \quad (6)$$

### 실 험

**시 약.** PEN 중합 반응시 사용한 출발물질들로 naphthalene 2,6-dicarboxylic acid(2,6-NDA)는 Wako Pure Chem Co. Ltd., 2,6-DMN은 Greif Bros Co. Ltd., 그리고 EG은 호남석유화학제품으로 공업용을 정제없이 사용하였다.

에스테르교환반응시 촉매로 사용한 시약은 zinc acetate dihydrate, lead(II) acetate trihydrate, manganese acetate tetrahydrate, magnesium acetate tetrahydrate, cobalt acetate tetrahydrate, anti-

mony triacetate, calcium acetate monohydrate, sodium acetate trihydrate, titanium(IV) isopropoxide, tin(II) pyrophosphate는 Shinyo Chem. Co. Ltd., Junsei Chem. Co. Ltd., Alfa Products Co. Ltd., 그리고 Aldrich사제의 특급시약을 사용하였다.

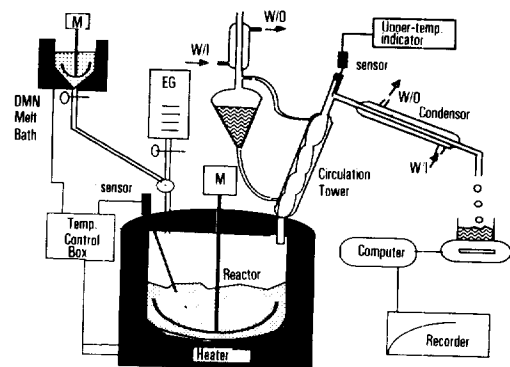
**촉매-Glycolate의 합성방법.** 각각의 촉매시약을 2g씩 계량하여 삼각플라스크에 넣은 후, 98g의 EG를 첨가하여 2wt% EG용액을 제조한 다음 140~170°C, 24시간동안 교반하면서 촉매금속-glycolate를 합성하였다.

**합성 장치.** BHN합성장치는 Scheme 1과 같이 Pyrex®로 제작된 batch식 에스테르반응장치로 용량이 500g이며 immersion heating방식이다. 직접에스테르화반응장치의 경우에는 슬러리(slurry) 투입장치, 반응기, 반응기내 온도조절장치, 환류탑내의 온도감지장치, 그리고 유출수량 측정장치로 구성되었다. 또한 에스테르교환반응장치의 경우에는 2,6-DMN melt bath, EG 및 촉매투입장치, 반응기, 반응기내 온도조절장치, 환류탑내의 온도감지장치, 그리고 유출메탄올량 측정장치로 구성되었다.

### 합성 방법.

#### 직접에스테르화반응 실험.

**순수 BHN 또는 올리고머 합성:** 반응개시전 슬러리 제조장치에 2,6-NDA 300g, EG 344.5g(몰비 1:4.0)을 투입하여 60°C로 온도가 유지되는 Bath 안에



Scheme 1. Reaction apparatus of esterification reactor.

서 충분히 교반시켜 혼합시킨 후, 제조된 슬러리를 반응기에 투입하고 반응기의 온도를 190~250°C로 하여 상압하에서 반응시켰다. 이때 투입된 슬러리는 격렬하게 반응이 진행되는데 환류탑의 온도를 조절하여 EG는 반응계내로 환류시키면서 유출수는 계외로 분리시켰다. 이후 반응이 진행되면서 생성물의 온도가 250°C를 유지하고 환류탑의 상부온도가 30°C 이하로 떨어지면 생성물을 반응기에서 꺼내어 질소기류하에서 냉각시켰다. 이러한 과정을 거쳐 생성된 실제유출수량을 이론유출수로 나누어 반응율을 구하였다.

**BHN 올리고머와 슬러리간의 반응 :** 얻어진 BHN (또는 올리고머) 150 g을 반응기내에 투입하여 내부 온도를 250°C로 하여 용융시킨 후, 슬러리 제조장치에 2,6-NDA 150 g, EG 51.8 g(몰비 1 : 1.2)를 투입하여 BHN과 슬러리를 1 : 1로 하여 상압으로 내부 온도가 250°C가 될 때까지 반응시켰다. 이때 슬러리를 투입하면 반응기의 내부온도가 EG의 끓는점(196°C)까지 내려가며, 이후 반응이 진행되면서 생성물의 온도가 250°C를 유지하고 환류탑의 상부온도가 30°C 이하로 떨어지면 생성물을 반응기에서 꺼내어 질소기류하에서 냉각시켰다.

**에스테르교환반응 실험.** Melt bath를 200°C로 유지하면서 2,6-DMN 300 g을 30분간 용융시켜 반응기에 투입한 후, 투입EG량은 촉매농도(0.5~3×10<sup>-4</sup>mol/mol DMN)를 보정하여 몰비를 일정하게 2.3(EG mol/DMN mol)으로 유지하였다. 반응기의 내부온도가 230°C가 될 때까지 반응시켜 환류탑의 상부온도가 30°C이하로 떨어진 것을 확인한 후, 생성물을 질소기류하에서 냉각시켰다. 반응이 진행되면서 환류탑의 상부온도가 서서히 증가하여 유출되어 나오는 측정된 메탄올량을 이론적인 유출메탄올량으로 나누어 반응율을 구하였다.

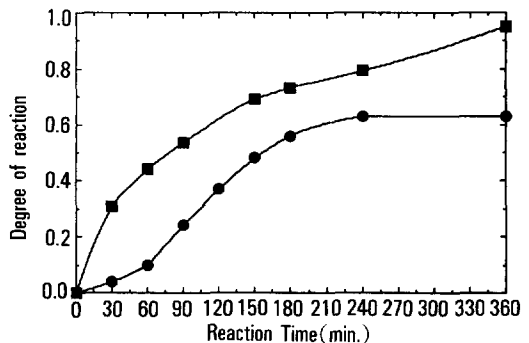
**결과 및 고찰**

**반응성과 용해도의 관계.** 일반적으로 직접에스테르화반응에서는 반응물의 산말단기가 촉매역활을

하기 때문에 촉매를 사용하지 않는데, 이때 촉매를 사용하면 오히려 산말단기의 촉매작용을 방해한다고 알려져 있다.<sup>22, 24</sup>

따라서 2,6-NDA의 촉매역활을 규명하기 위해 190~250°C의 반응온도에서 무촉매 실험으로 2,6-NDA와 EG를 반응시켰으며, BHN생성을 원활하게 하기 위해 몰비를 4.0으로 과량의 EG를 사용하여 BHN을 합성하였다. Fig. 1에서 알 수 있듯이, 2,6-NDA와 EG만의 반응은 18시간 이상 걸렸으며, 반응율도 85%이하로 저조하였는데, 이는 2,6-NDA의 용융점이 250°C이상으로 높아 반응온도인 190~250°C에서는 거의 녹지 않아 EG와 반응이 어렵기 때문이다. 이러한 이유로 해서, 200°C이하로 용융점이 낮은 BHN 올리고머를 용융시켜 올리고머/슬러리(EG/2,6-NDA : 몰비1.2)를 1 : 1로 하여 BHN을 합성하였다. 이때 반응은 6시간정도로 완료되어 2,6-NDA/EG만의 반응시간보다 3배 이상 빨라짐을 확인할 수 있었고 반응율도 97%에서 완료하였다. 이러한 결과는 반응에 BHN을 참여시킴으로써 2,6-NDA의 용해도가 향상되어 EG에 용해된 2,6-NDA의 농도가 증가하면서 촉매활성이 향상되었지만, 촉매를 사용한 2,6-DMN의 경우보다는 활성이 현저히 떨어졌다.

**금속화합물의 촉매효과촉매의 반응성.** Fig. 2와 3는 각각 Zn<sup>++</sup>(0.5~3×10<sup>-4</sup>mol/mol DMN)와



**Fig. 1.** Direct esterification of 2,6-NDA with EG without catalyst at 250°C. ● sly(NDA+EG), molar ratio=4.0, ■ Base oligomer, + sly(NDA+EG), molar ratio=1.2(1 : 1).

$Pb^{++}$  ( $1.0 \sim 3 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN) 촉매를 사용하여 BHN을 합성할 때, 촉매농도 변화에 따른 반응성효과를 나타낸 것으로, 촉매농도가 증가하면 반응도가 증가함을 보여주고 있다. Fig. 2와 3를 반응성면에서 살펴 보면,  $Zn^{++}$ 와  $Pb^{++}$  촉매는 초기 반응성이 좋고 촉매작용의 지속성도 있음을 알 수 있다. 반응율 50%를 기준으로 살펴보면,  $Zn^{++}$  촉매농도가  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN에서는 42분,  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN에서는 15분으로 3배 정도 반응시간이 빨랐고,  $Pb^{++}$  촉매는  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN에서는 25분,  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN에서는 14분으로 약 2배정도 반응시간이 빨라졌으며, 또한  $Zn^{++}$ 와

$Pb^{++}$  촉매농도가  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN에서  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN으로 증가하면 전체반응율도 90%에서 100%까지 증가하였다.

Fig. 4와 5는  $230^{\circ}C$ 에서 2,6-DMN과 EG의 에스테르교환반응시 금속화합물의 촉매효과를 보기 위하여 일정한 촉매농도( $1.5 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN)에서 여러가지 금속화합물의 반응성을 살펴보았다. 반응율 50%에서 살펴보면, 반응시간은  $Pb^{++}$  18분,  $Zn^{++}$  24분,  $Co^{++}$  31분,  $Mn^{++}$  39분,  $Ti^{4+}$  45분,  $Sn^{++}$  147분,  $Mg^{++}$  160분,  $Ca^{++}$  270분으로 나타났다으며  $Na^{+}$ 와  $Sb^{3+}$ 의 경우에는 반응성이 매우 낮아 반응율 50%에도 미치지 못하였다. 이러한 결과로부터,  $Pb^{++}$ 가  $Zn^{++}$ 보다 반응시간이 빠르며,

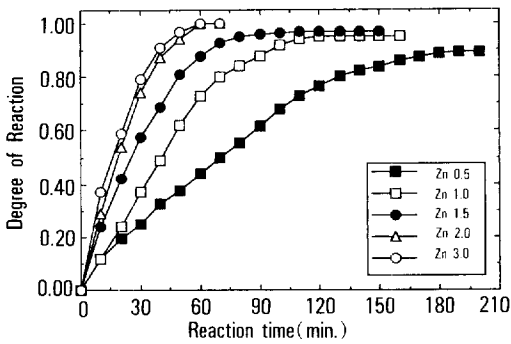


Fig. 2. The effect of zinc acetate concentrations (range from  $0.5$  to  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN) on the transesterification of 2,6-DMN with EG at  $230^{\circ}C$  (molar ratio : 2.3).

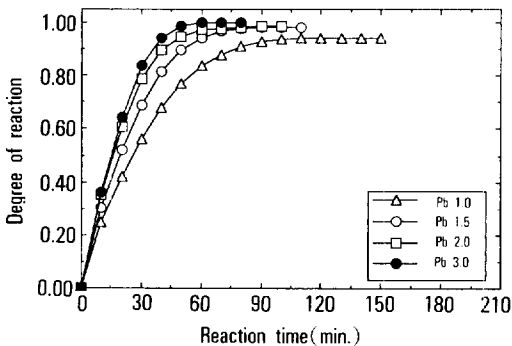


Fig. 3. The effect of lead acetate concentrations (range from  $1.0$  to  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN) on the transesterification of 2,6-DMN with EG at  $230^{\circ}C$  (molar ratio : 2.3).

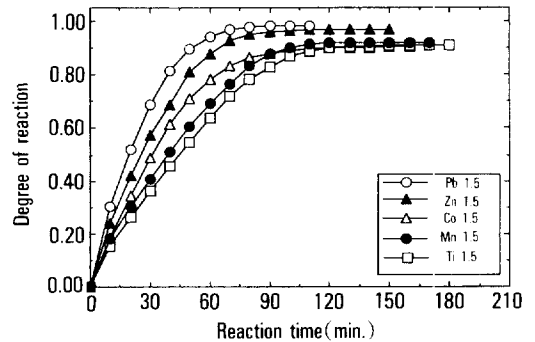


Fig. 4. The effect of various catalysts (conc.  $1.5 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN) on the transesterification of 2,6-DMN with EG at  $230^{\circ}C$  (1 molar ratio : 2.3).

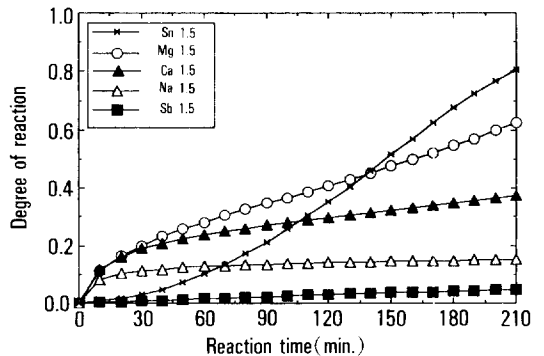


Fig. 5. The effect of various catalysts (conc.  $1.5 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN) on the transesterification of 2,6-DMN with EG at  $230^{\circ}C$  (molar ratio : 2.3).

$Pb^{++}$ 와  $Ca^{++}$ 사이의 반응시간은 15배 정도 차이가 남을 알 수 있었다. 전체반응시간도  $Pb^{++}$  95분,  $Zn^{++}$  110분으로  $Ca^{++}$  400분에 대해서는 4배 이상 차이를 보였으며, 전체반응물에서는  $Pb^{++}$ ,  $Zn^{++}$ 나  $Co^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Ti^{++}$ ,  $Sn^{++}$ 이 90%이상이었으나,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Na^+$ ,  $Sb^{3+}$  경우에는 80%이하를 나타냈다. 이중 중축합촉매로 알려진  $Ti^{++}$ 의 에스테르교환반응촉매로서의 높은 반응성은 매우 주목할만 하였으며,  $Sn^{++}$ 의 경우에는  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Na^+$ 보다 초기 반응성이 매우 떨어졌으나 반응중반 이후 부터 촉매의 활성이 현저히 증가되면서 높은 반응율을 나타내어 다른 촉매와는 다른 양상을 보이고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6은  $Sn^{++}$  ( $1.0 \sim 3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN) 촉매를 사용하여 BHN을 합성할 때, 촉매농도 변화에 따른 반응성효과를 나타낸 것이다. 촉매농도의 증가에 반응성이 크게 영향을 받지않음을 알 수 있었다. 또한 초기 반응성은 매우 떨어졌으나, 반응중반이후 부터 촉매의 활성이 현저히 증가됨을 보여주고 있음

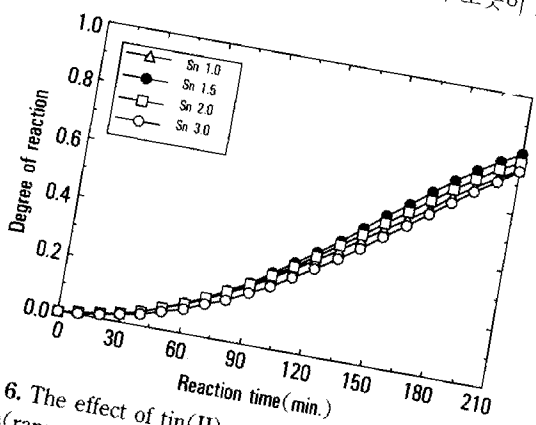


Fig. 6. The effect of tin(II) pyrophosphate concentrations (range from 1.0 to  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN) on the transesterification of 2,6-DMN with EG at 230°C (molar ratio : 2.3).

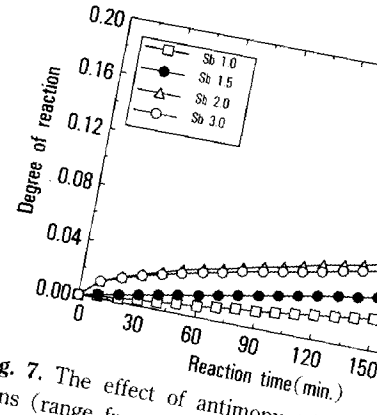


Fig. 7. The effect of antimony triacetate concentrations (range from 1.0 to  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol) on the transesterification of 2,6-DMN with EG (molar ratio : 2.3).

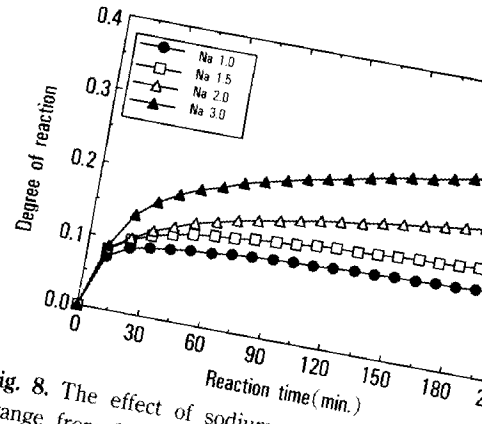


Fig. 8. The effect of sodium acetate concentration (range from 1.0 to  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN) on the transesterification of 2,6-DMN with EG at 230°C (molar ratio : 2.3).

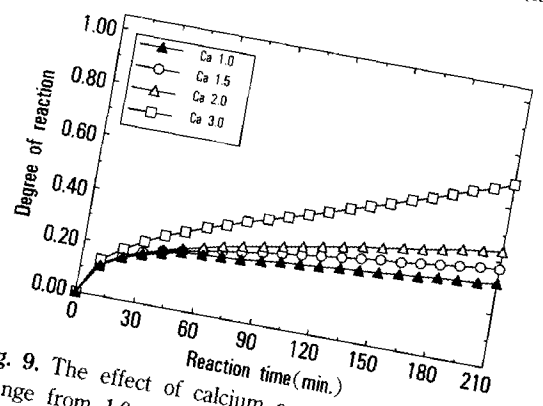


Fig. 9. The effect of calcium acetate concentrations (range from 1.0 to  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN) on the transesterification of 2,6-DMN with EG at 230°C (molar ratio : 2.3).

기반응성은 아주 좋았으나 반응중반이후에 반응성이 현저히 떨어졌고 촉매농도의 증가에서도 뚜렷한 반응성의 증가는 나타나지 않았다.

**촉매활성 및 반응속도.** Fig. 10은 반응시 부피변화와 촉매농도, 그리고 물비를 고려한 식(6)을 이용하여 Fig. 2를 반응속도와 반응시간에 대해 Plot하였다. 반응시간에 대한 반응속도가 반응초기에는 다소 일치하지 않았지만, 반응 전반에 걸쳐서는 선형적인 관계를 나타냈고, 촉매농도의 증가에 따라 반응속도도 증가하는 경향을 나타냈다.

Fig. 11은 식(6)를 이용하여 얻어진 여러가지 금속화합물촉매( $1.5 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN)의 반응속도를 나타낸 것으로, 촉매금속종에 따라 다양한 관계를 보여주고 있다. 전반적으로 반응시간에 따라 반응속도가 증가함을 보여주고 있으며, 선형적인 관계를 유지하나 촉매금속종에 따른 활성에 있어서는 다른 양상을 보이고 있다.

Fig. 12는 앞에서도 언급한  $\text{Sn}^{++}$  촉매( $1.0 \sim 3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol DMN)를 속도식(6)을 이용하여 반응속도를 구한 것으로 형태가 열거한 금속화합물과는 달리 크게 두개의 반응속도로 나누어짐을 알 수 있었다. 즉 촉매농도에 관계없이 반응초기부터 120분간은 촉매활성이 매우 미약하였으나, 반응중반이후부터 반응종료까지의 촉매활성은 상식적으로 납득되지 않을 만큼 촉매활성이 현저히 좋아 이제까지의 촉매와는 다른 양상을 나타냈다.

또한, 제시된 식(6)의 속도식을 이용하여  $\text{Na}^+$ 와

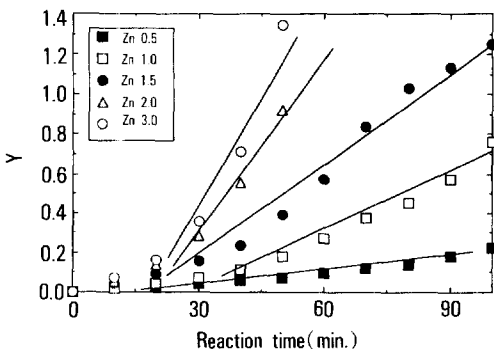


Fig. 10. Application of rate equation(6) for zinc acetate (range from 0.5 to  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol 2,6-DMN).

$\text{Ca}^{++}$  촉매에 대하여 반응속도(Y)를 반응시간에 대하여 Plot하여 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13의 속

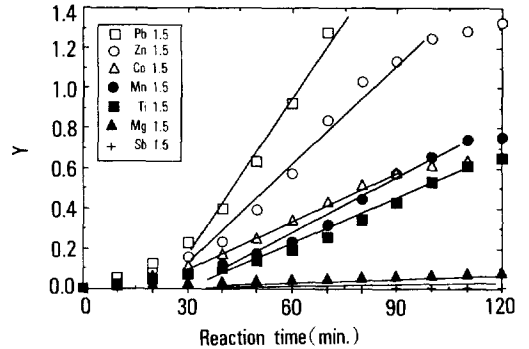


Fig. 11. Application of rate equation(6) for various metal compounds.

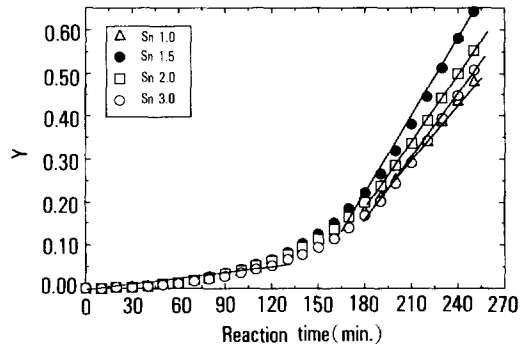


Fig. 12. Application of rate equation(6) for tin(II) pyrophosphate (range from 1.0 to  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol 2,6-DMN).

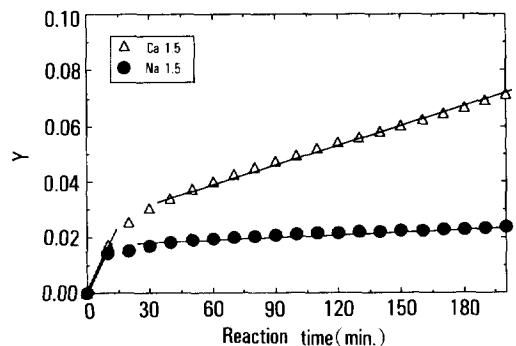


Fig. 13. Application of rate equation(6) for sodium acetate and calcium acetate (conc.  $1.5 \times 10^{-4}$  mol/mol 2,6-DMN).

도기울기로부터 얻은 속도상수  $k$ 를 살펴보면, 반응 초기상태에서는 반응성이 양호하였지만, 반응이 진행됨에 따라 반응성이 급격히 떨어지는 경향을 보이고 있다. 이를 염기도적인 측면에서  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Ca}^{++}$ 를 비교하면,  $\text{Na}^+$ 의 염기도는  $\text{Ca}^{++}$ 보다 높기 때문에 초기의 반응속도가 빠름과 일치하였으나, 반응중반에서부터는 염기도와 대조적으로  $\text{Ca}^{++}$ 의 속도상수  $k$ 가 큼을 알 수 있었다.

위에서 살펴본 결과로 부터, 에스테르교환반응의 초기단계이후의 촉매활성은 염기도에만 의존하지 않으며,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ 와 같은 저염기도금속화합물의 촉매활성은 음이온종(anionic species)에 약간씩 의존하나, 반응 전반에 걸쳐서는 고염기도금속화합물보다 일반적으로 한개의 높은 속도상수  $k$ 값을 갖는 것으로 볼 때, 촉매활성은 음이온종과 같은 염기도가 아니라 양이온종(cationic species)과 같은 산성도가 지배함을 알 수 있었다.<sup>19,20</sup>

**촉매농도에 따른 속도의존성.** Fig. 14는 여러가지 촉매금속화합물로 BHN합성시 촉매농도 증가에 따라 속도상수( $k$ )와 촉매농도사이의 관계를 살펴본 것으로, 촉매농도 증가에 따라 속도상수는 반드시 비례적인 관계로 성립되지 않음을 알 수 있었다.<sup>19,20</sup>

$\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ 는 촉매농도가 증가함에 따라 속도상수가 증가하였고,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ 는 촉매농도증가와 무관하게 속도상수의 변화가 없었지만,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ 의 경우는 반응을 30%이하에서 속도상수가 완만하게 증가하는 경향을 나타냈다.

또한 Fig. 14에서 보듯이  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ 의 속도상수는 크고 촉매농도증가에 도 약간 의존하였으나, 이와는 달리  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ 는 속도상수가 크지는 않았으나 촉매농도에 따른 의존성은 매우 큼을 알 수 있었다.

또한  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  경우에 있어서는 촉매농도가 증가하더라도 속도상수값이 일정하게 나타나는 것으로 부터 반응물과 촉매농도가 포화되었음을 보여주었다. 그러므로 이러한 현상은 사용된 촉매특성과 촉

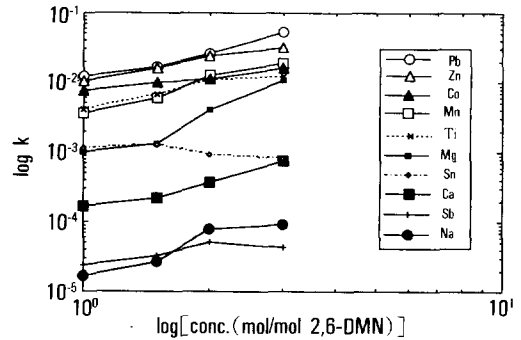


Fig. 14. Dependence of rate constant on the catalyst concentrations (range from 1.0 to  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/mol 2,6-DMN) at various metal compounds.

매반응기구<sup>2-6</sup>에 따라 설명될 수 있었다.

$\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  촉매들은 반응과정에서, 촉매농도가 증가함에 따라 촉매의 침전현상이 일어나는 것을 볼 수 있는데, 이는 반응에 직접적으로 참여하지 않는 과량의 촉매가 반응초기부터 반응물과 분리되는 현상을 나타냈다. 이러한 침전형성은 확실히 촉매농도 증가에 따른 효과를 상실시킨다고 생각하였다.

**촉매금속-산소와의 결합력관계<sup>2</sup>.** 이러한 금속화합물의 촉매금속이 에스테르교환반응시 에스테르기의 카르보닐기의 산소와 배위결합하여 착체를 형성시 촉매금속과 카르보닐기의 산소의 배위정도는 에스테르기에 붙어 있는 말단기들에 따라서 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 이렇게 형성된 촉매금속-산소간의 배위정도에 따른 결합력은 에스테르교환반응에서 속도 올속단계 역할을 하며 촉매금속과 음으로 하전된 산소사이의 상호작용은 대단히 중요한 관계를 갖게 됨을 알았다.

이러한 촉매금속과 카르보닐산소와의 결합길이를 본 실험의 촉매활성을 나타내는 속도상수와 비교 (Table 1)하여 보면, 촉매금속과 산소의 결합길이가 길수록 속도상수는  $\text{Pb}^{++} > \text{Zn}^{++} > \text{Mn}^{++}$  순으로 결합력이 약하게 나타났지만, 오히려  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ 에서는 결합길이가 짧은 순서인  $\text{Sb}^{3+} < \text{Sn}^{++} < \text{Ti}^{4+}$ 로 속도상수값이 나타나 결합길이에 따른 결합력과 촉매활성의 순서는 일치하지 않음을 알았다.



**Table 1.** The Relation Between Metal Oxygen Bond and Bond Length

Metal-Oxygen bond	Bond Length(Å)
Ph-O	2.44 <sup>26</sup>
Zn-O	2.26 <sup>27</sup>
Mn-O	2.24 <sup>28</sup>
Sb-O	2.17 <sup>29</sup>
Sn-O	2.08 <sup>30</sup>
Ti-O	1.73 <sup>31</sup>

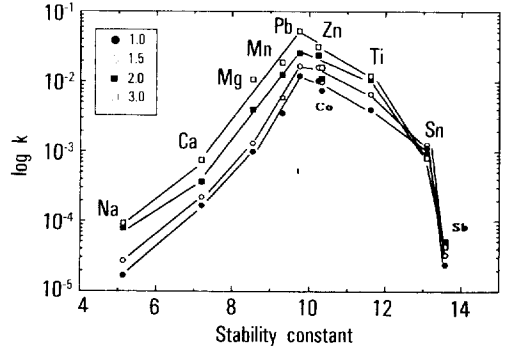
안정화상수와 촉매활성과의 관계. 이러한 촉매 활성의 지표인자를 정하기 위하여, PET 반응시 촉매활성과 안정화상수( $\log \beta_1$ ) 간에 산형태(Volcano Type)<sup>19,20</sup>의 관계가 성립되는 것을 알아내고, 이를 PEN의 촉매활성과 연관지어 보았다.

Van Uiter<sup>21</sup>가 구한 일종의 산해리반응으로 정의되는 안정화상수값은 dibenzoyl methane(DBM)의 카르보닐기와 촉매금속과의 배위형성정도를 의미하는 착체형성반응의 평형상수의 대수값으로 속도상수(k)와 연관지어 Table 2에 나타냈다.

또한 여러 가지 촉매금속화합물의 농도변화에 따른 Table 2의 속도상수( $\log k$ )를 안정화상수로 Plot한 것이 Fig. 15이다.

**Table 2.** The Relation Between Stability Constant<sup>21</sup> and Rate Constants at Various Catalyst Concentration

metal species	cat. conc. ( $\times 10^4$ )	Rate constant( $k \times 10^3$ , l/mol <sup>2</sup> min.)				
		$\log \beta_1$	1.0	1.5	2.0	3.0
Na <sup>+</sup>	5.14	0.017	0.027	0.080	0.094	
Ca <sup>2+</sup>	7.17	0.167	0.222	0.364	0.754	
Mg <sup>2+</sup>	8.54	1.000	1.340	4.000	10.670	
Mn <sup>2+</sup>	9.32	3.570	6.000	12.500	19.000	
Pb <sup>2+</sup>	9.75	12.000	16.670	25.450	53.330	
Zn <sup>2+</sup>	10.23	10.290	16.000	24.000	32.000	
Co <sup>2+</sup>	10.35	7.500	10.000	11.400	16.000	
Ti <sup>4+</sup>	11.62	4.000	6.670	10.670	12.000	
Sn <sup>4+</sup>	13.10	1.110	1.270	0.923	0.833	
Sb <sup>3+</sup>	13.60	0.235	0.334	0.050	0.043	



**Fig.15.** Dependence of rate constant in the transesterification of 2,6-DMN by EG with various metal acetates and it's concentrations on stability constants of DBM complexes.

PET의 경우와 마찬가지로, 안정화상수와 속도상수의 관계(Fig. 15)에서는 PEN의 경우에도 안정화상수값에 따른 속도상수값은 산형태를 나타냈고, 특히 안정화상수값이 9~11인 Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>의 촉매활성이 매우 컸으며, 또한 촉매농도가 증가할수록 촉매활성도 증가되는 경향을 뚜렷하게 보였다.

이러한 결과로 부터,  $\beta$ -Diketone계인 DBM에서 구한 안정화상수값은 PET와 PEN합성시 촉매금속의 활성을 예견하는 중요한 인자로 작용함을 알았다.

### 결론

본 연구에서는 2,6-DMN과 EG의 에스테르교환반응으로 BHN올리고머 합성시 촉매활성의 지배인자를 고려하여 반응속도를 평가한 후, 아래와 같은 결론에 도달하였다.

1. 반응시 부피변화와 촉매농도, 그리고 물비를 고려하여, 반응시간에 대한 반응속도는 반응전반에 걸쳐 선형적인 관계를 나타냈으며, 또한 촉매농도증가에 따라서도 반응속도가 증가하는 경향을 보였다.
2. 에스테르교환반응의 초기단계이후의 촉매활성은 염기도에 의존하지 않았고, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>와 같은 저염기도금속화합물의 촉매활성은 반응 전반에 걸쳐서 Na<sup>+</sup>,

Ca<sup>++</sup> 같은 고염기도금속염보다 일반적으로 한개의 높은 속도상수 k값을 가졌다.

3. 촉매농도 증가에 따라 속도상수(k)와 촉매농도 사이의 관계를 살펴 본 결과, Pb<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>는 촉매농도가 증가함에 따라 속도상수가 증가하였고, Co<sup>++</sup>, Sb<sup>3+</sup>는 촉매농도증가와 무관하게 속도상수의 변화가 없었지만, Ti<sup>4+</sup>, Sn<sup>++</sup>의 경우는 일정수준 이하에서 속도상수가 감소되는 경향을 나타냈다. 또한 Co<sup>++</sup>, Sb<sup>3+</sup> 경우엔 있어서는 촉매농도가 증가하더라도 속도상수값이 일정하게 나타나는 것으로 반응물과의 촉매농도가 포화되었음을 보여 주었다.

4. 안정화상수와 속도상수의 관계를 나타낸 결과, 산형태를 보이면서 안정화상수값이<sup>9-11</sup> 범위의 Pb<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>의 촉매활성이 매우 우수했고, 촉매농도가 증가함에 따라 촉매활성도 증가했다.

감사의 글 : 본 연구는 92년 수당장학회 연구비의 지원으로 이루어진 연구결과입니다.

### 참 고 문 헌

1. M. F. Sorsta and N. A. Chebatureva, Jr., *Mosk. Khim Tekhmol. Inst.*, **61**, 103 (1969).
2. T. H. Shah, J. I. Bhatti, G. A. Gamlen and D. Dollimore, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **21** (4), 413 (1984).
3. K. V. Datye and H. M. Raje, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 205 (1985).
4. J. Yamanis and M. Adelman, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1961 (1976).
5. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **20**, 3447 (1982).
6. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Chem. Eng.*

- Sci.*, **41**(9), 2197 (1986).
7. Anon, *Research Disclosure*, **294**, 807 (1988).
8. Anon, *Research Disclosure*, **294**, 816 (1988).
9. W. J. Jackson Jr. and T. H. Wicker, Jr., *U. S. Patent*, 4745211 (1988).
10. D. E. Van Sickle, *U. S. Patent*, 4876378 (1989).
11. E. Wiegand, W. Niemann and M. Kohler, *Ger. Offen.*, 2455666 (1975).
12. U. Shigeo, *European Patent*, 225631 (1987).
13. W. Griebel and G. Schnock, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **30**, 413 (1957).
14. C. M. Fontana, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **6**, 2343 (1968).
15. G. Challa, *Makromol. Chem.*, **38**, 123 (1960).
16. M. Sumoto, *Kogyo Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **66**, 1867 (1963).
17. K. Yoda, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 1476 (1971).
18. L. H. Peebles Jr. and W. S. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1206 (1959).
19. K. Tomita, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 417 (1976).
20. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **14**, 55 (1973).
21. L. G. Van Uiterm, W. C. Fernelius and B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2736 (1953).
22. S. G. Hovenkamp, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **9**, 3617 (1971).
23. C. C. Walker, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **21**, 623 (1983).
24. A. Arunpal, *Chem. Age India*, **29**, 733 (1978).
25. C. G. Hill, Jr., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design", Vol. 3, 24, John Wiley & Sons, New York, 1977.
26. M. Nordelli et al., *Acta Cryst.*, **13**, 898 (1960).
27. G. A. Kioss et al., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **155**, 543 (1964).
28. P. J. Wheatly, *J. Chem. Soc.*, p. 5027 (1961).
29. P. Ganis and G. Allegra, *Accad Nazion Lincei, R. C. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.*, **33**, 303 (1962).
30. G. J. Palenik, *Acta Cryst.*, **17**, 696 (1964).
31. K. Osaki et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19**, 717 (1969).