

방향족 폴리에스테르의 합성 : III. 금속촉매 존재하에서의 중축합 반응속도와 온도의존성

박 상 순 · 임 승 순 · 김 동 국* · 허 정 림**
한양대학교 섬유공학과, *화학과, **건국대학교 공업화학과
(1993년 6월 28일 접수)

Synthesis of Aromatic Polyester : III. Kinetic Rate and Temperature Dependence on the Polycondensation in the Presence of Various Metal Catalysts

Sang Soon Park, Seung Soon Im, Dong Kook Kim*, and Jung Rim Huh**

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

**Dept. of Chemistry. College of Sci., Han Yang Univ., Ansan, Korea*

***Dept. of Industrial Chemistry, Konkuk Univ., Seoul, Korea*

(Received June 28, 1993)

요 약 : 여러가지 금속촉매와 안정제를 사용하여 275~295°C에서 bis(2-hydroxyethyl)naphthalate (BHN) 또는 그 올리고머를 중축합 반응시켰을 때의 반응속도와 온도의존성을 살펴, 이들 촉매의 특성과 농도에 대한 영향을 조사하였다. 금속촉매의 활성은 $Ti(IV) > Ti(IV)+Sb(III)+P > Sb(III)+P > Sb(III) > Pb(II) \approx Mn(II) > Co(II) \approx Sn(II)+P > Zn(II) > Mg(II)$ 순으로 감소하였다. Sb(III)와 Ti(IV), 그리고 복합촉매의 활성은 촉매농도와 반응온도가 증가함에 따라 지속적으로 증가하였고, Zn(II), Pb(II), 그리고 Co(II)등과 같은 약염기성 촉매보다 반응전반에 걸쳐 활성이 유지되었다. Ti(IV)의 촉매활성은 Sb(III)보다 성장반응에 우수하게 작용하였고, 또한 Sb_2O_3 + trimethyl phosphate(TMP)의 반응성 결과에서는 성장반응과 분해반응의 속도가 같은 점에서 최대 분자량(최대 점도)값을 나타냈다. 각각의 반응온도에 따른 최대 점도값이 나타나는 시간은 짧아졌고, 반응온도가 높을수록 반응속도도 빨라졌다. 그렇지만 최대 점도값은 반응온도가 높을수록 감소하였다. 이러한 현상은 성장반응보다 온도변화에 의해 영향을 더 많이 받는 분해반응에 의한 것으로 설명된다. 결론적으로, 반응온도를 낮추고 교반속도를 증가시켰을 때 고분자량의 중합물을 얻을 수 있었다.

Abstract : The rate and temperature dependence of the catalyzed polycondensation reaction of bis(2-hydroxyethyl)naphthalate(BHN) was kinetically investigated in the presence of various metallic catalysts and stabilizers ranging 275~295°C. The effect of the nature and concentration of these catalysts on the rate of polycondensation has been investigated. The order of decreasing catalytic effect of various metal ions on the polycondensation of BHN was founded to be : $Ti(IV) > Ti(IV)+Sb(III)+P > Sb(III)+P > Sb(III) > Pb(II) \approx Mn(II) > Co(II) \approx Sn(II)+P > Zn(II) > Mg(II)$. The catalytic activities of Sb(III), Ti(IV), and complex catalyst(Sb+Ti+P) were found to be constantly increased with increa-

sing concentration of catalysts and reaction temperature, and kept high through the whole reaction than that of weak base catalysts(Zn(II), Pb(II), and Co(II) etc.). The catalytic activity of Ti(IV) was better in propagation reaction than that of Sb(III) catalyst. From the results of reactivities with Sb₂O₃ and trimethyl phosphate(TMP), the maximum molecular weight(the highest viscosity) was shown at the point which is supposed to have same rate of propagation and degradation. The maximum viscosity with each reaction temperature was shifted to short time period. And also, the faster reaction rate was obtained with higher temperature. However, the better maximum viscosity was decreased with higher reaction temperature. This phenomenon may be due to the degradation reaction which is much more influenced by a temperature than the propagation reaction. As a result, higher molecular weight polymer have been obtained at lower temperatures and higher stirring speeds.

서론

실험

poly(ethylene 2,6-naphthalate)(2,6-PEN)은 poly(ethylene terephthalate)(PET)의 단량체인 dimethyl terephthalate(DMT)대신 2,6-dimethyl naphthalate(2,6-DMN)을 도입한 것으로써, 2,6-DMN과 ethylene glycol(EG)을 에스테르 교환반응시켜 생성된 bis(2-hydroxyethyl naphthalate)(BHN) 또는 그 올리고머를 감압하 295°C의 고온에서 중축합반응시켜 얻을 수 있다.

동일한 폴리에스테르계인 PET에 있어서는 금속촉매별 촉매활성¹⁻⁸과 반응속도,⁹⁻¹³ 분해경로에 따른 반응기구 등^{14,15}에 대해서 활발하게 연구가 진행되어 왔지만, 2,6-PEN 경우에는 본 연구자들^{16,17}이 2,6-DMN과 EG간의 에스테르교환반응으로 BHN 또는 올리고머를 합성시켰을 때의 촉매금속별 촉매활성(catalytic activity)¹⁶과 온도의존성¹⁷등을 보고한 것을 제외하고는 전세계적으로 아직 보고된 바 없으며 몇편의 특허만 출원¹⁸⁻²³되어 있다.

따라서 본 연구에서는 촉매종류와 농도, 반응온도, 그리고 교반속도등을 변화하면서 중축합 반응을 시킬 때의 촉매활성을 규명하고, 또한 Sb₂O₃+TMP로 BHN을 중축합반응시켰을 때의 반응속도를 성장반응과 분해반응으로 나누어 속도론적으로 살펴 보았다.

시 약. 중축합반응시 사용한 bis(2-hydroxyethyl naphthalate)(BHN) 또는 그 올리고머는 2,6-dimethyl naphthalate(2,6-DMN)과 ethylene glycol(EG)를 230°C에서 zinc acetate(1.5×10⁻⁴mol/mol 2,6-DMN)촉매를 사용하여 얻었다.

사용한 중축합촉매로는 metal acetate 촉매(antimony triacetate, zinc acetate dihydrate, lead acetate trihydrate, manganese acetate tetrahydrate, magnesium acetate tetrahydrate)와 metal oxide 촉매(Titanium(IV) isopropoxide, antimony trioxide)를 특급시약을 정제없이 이용하였다. 또한 촉매-안정제형태로 tin(II) pyrophosphate와 실험실에서 조제한 복합촉매[Ti(IV)+Sb(III)+P]를 이용하였다.

사용한 안정제는 trimethyl phosphate(TMP)와 triphenyl phosphate(TPP)를 정제없이 사용하였다.

촉매 및 안정제-Glycolate의 조제. 삼각플라스크에 각각의 촉매 2g과 EG 98g을 첨가하여 140~170°C의 온도에서 24시간 교반시켜 metal-glycolate²를 조제하였다. 복합촉매는 titanium(IV) isopropoxide와 antimony trioxide를 각각 1g씩 취하고 인산계 안정제인 TMP 2g을 96g의 EG와 혼합하여 상기와 동일조건으로 조제하였다.

또한 안정제 2g을 98g의 EG에 첨가하여 상기와 동일조건으로 인-glycolate를 조제하였으며, 이 때 조제된 첨가물들은 가수분해되기 쉽기 때문에 실리카가 채워진 테시케이터에 보관하였다.

중축합 반응 실험. 300 ml 원통반응관에 BHN 200 g, 촉매($1.0 \sim 2.0 \times 10^{-6}$ mol/g BHN)와 안정제 (0.5×10^{-6} mol/g BHN)를 투입하고 실험조건에 따라 반응온도를 275°C, 285°C, 295°C로 유지하면서 반응시켰다. 이때 BHN의 산화방지를 위해 질소를 통과시키면서 760~0.2 mmHg로 감압하에서 일정시간 반응시켰다. 이때 Scheme 1(a)에서와 같이 25분 경과 시 생성된 부산물의 90% 이상 유출되기 때문에 에스테르교환반응에서와 같이 유출되는 부반응물량으로 반응도를 평가할 수 없어 반응정도는 반응기에 걸리는 부하(torque, Scheme 1(b))를 MPL자동제어 장치(산천기술)로 측정하였다.

고유점도(IV) 및 분자량(M_v) 측정. 각각의 중합물 0.15 g, 0.20 g, 0.25 g을 용매인 o-chlorophenol (OCP) 25 ml에 넣고, 6시간동안 90~120°C에서 녹인 후, 항온조에서 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 유지하면서 Ubbelohde

viscometer(Schott Gerate[®], capillary i. d. : 0.78 mm)를 이용하여 점도를 측정하였으며, 이를 환산하여 고유점도(IV)값을 Mark-Houwink식(1)²⁴에 대입하여 점도평균분자량(M_v)을 계산하였다.

$$IV = 1.7 \times 10^{-4} (M_v)^{0.83} \quad (1)$$

변색(Color formation) 측정. 가시광선영역에서 중합물의 색상변화를 Visible spectrophotometer (Model : CE-300, Macbeth Co. Ltd.)로 측정하였다. 중합물 0.25 g을 OCP 25 ml에 용해시킨 용액 10 ml를 Quartz Cell에 넣고 측정값(L_1, b_1)을 측정하였다. 이때 측정값(L_1, b_1)과 기준값(L, a)과의 차이를 $\Delta L, \Delta b$ 로 나타냈으며, 동일조작으로 quartz cell에 OCP용액만을 넣고 측정한 lightness(L) : 97.51와 yellowness(b) : 1.01를 기준값으로 사용하였다.

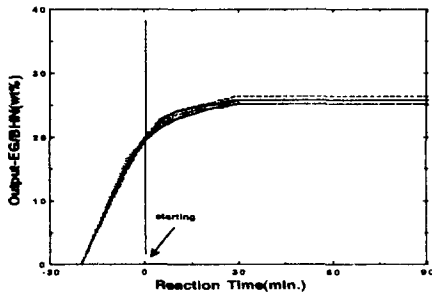
$$\Delta L = L_1 - L \quad (2)$$

$$\Delta b = b_1 - b \quad (3)$$

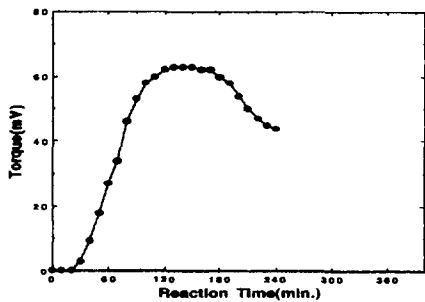
결과 및 고찰

촉매와 안정제의 효과. 여러가지 금속아세테이트 촉매를 이용하여 BHN 올리고머를 2,6-PEN 중합물로 중축합시킬 때의 반응속도는 촉매에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있으며,⁵ 이 때 촉매별 반응속도를 알아 보기 위하여 촉매농도를 일정하게하고 반응시간별로 중합도 증가에 따른 부하변화와 점도값으로 촉매활성을 평가하였다.

Fig. 1과 Table 1은 여러가지 금속아세테이트촉매 (1.5×10^{-6} mol/gBHN)를 사용하여 295°C에서 90분 동안 중축합반응을 시켰을 때의 중합도 증가에 따른 부하변화와 점도값을 나타낸 것이다. 사용된 촉매들은 배위자(ligands)²³가 같은 아세테이트계 촉매로서 활성은 $\text{Sb}(\text{OAc})_3 > \text{Pb}(\text{OAc})_2 \approx \text{Mn}(\text{OAc})_2 > \text{Co}(\text{OAc})_2 > \text{Zn}(\text{OAc})_2 > \text{Mg}(\text{OAc})_2$ 순으로 감소됨을 보여 주었다. 이와같은 결과로부터 촉매활성을 지배하는 인자는 배위자가 아니라 촉매금속종임을 알 수 있으며,¹³ 2,6-DMN과 EG의 에스테르 교환반



(a)



(b)

Scheme 1. Effect of output EG and torque on the polycondensation reaction of BHN at 295°C ; (a) Output EG, (b) Torque.

Table 1. Intrinsic Viscosities and Color Values of Various Catalysts

Type	Conc. mol/g BHN	Temp °C	Time min.	IV dl/g	MW	Color ΔL	Δb
Sb(OAc) ₃	1.5×10^{-6}	295	90	0.826	27644	-3.65	4.63
Zn(OAc) ₂	1.5×10^{-6}	295	90	0.465	13835	-13.35	12.98
Pb(OAc) ₂	1.5×10^{-6}	295	90	0.670	21482	-1.44	3.25
Mn(OAc) ₂	1.5×10^{-6}	295	90	0.650	20712	-1.88	2.69
Co(OAc) ₂	1.5×10^{-6}	295	90	0.530	16197	-11.92	10.33
Mg(OAc) ₂	1.5×10^{-6}	295	90	0.360	10164	-0.27	1.42

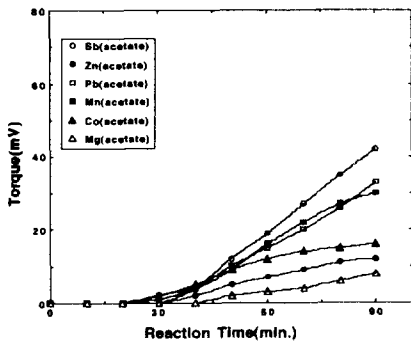


Fig. 1. Effect of various metal acetates (1.5×10^{-6} mol/g BHN) on the polycondensation reaction of BHN at 295 °C.

응^{16,17}에서 촉매활성이 우수했던 것으로 평가된 Pb(OAc)₂의 경우 0.670 dl/g(M_v ; 21482), Zn(OAc)₂가 0.465 dl/g(M_v ; 13845), 그리고 Co(OAc)₂가 0.530 dl/g(M_v ; 16197)로 나타나고, 오히려 에스테르 교환 반응에서 낮은 촉매활성을 보였던 Sb(OAc)₃가 0.826 dl/g(M_v ; 27644)로 고유점도(IV)와 점도평균분자량(M_v)값이 훨씬 높게 나타나 에스테르 교환반응시 촉매활성을 나타내는 지표인자¹⁶와는 다른 결과를 보임을 알았다.

또한 2,6-PEN 중합물의 변색값(ΔL , Δb ; Table 1)도 Zn(OAc)₂, Co(OAc)₂는 ΔL 이 -13.35와 -11.92로 Sb(OAc)₃의 -3.65보다 매우 낮았으며, Δb 도 Zn(OAc)₂, Co(OAc)₂가 12.98과 10.33으로 Sb(OAc)₃의 4.63보다 매우 높게 나타나 촉매급속종이 중합물의 변색에 직접적인 원인으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 폴리에스테르 중축합 반응에서 Ti

(IV)는 촉매활성은 가장 좋지만,¹¹ Sb(III)와 Sn(II)촉매보다 중합물의 변색은 더욱 크게 일어난다고 알려져 있다.⁵ 그러나 Sb(III)와 Sn(II)는 Ti(IV)와 비교시 촉매활성이 떨어지기 때문에 Ti(IV)로 촉매활성을 증대시키면서 변색을 억제시키는 작용을 지닌 Ti(IV)계 복합촉매를 제조하여 사용하였다.

Fig. 2에 Ti(IV), Sb, 복합촉매 등을 사용하여 295 °C에서 90분간 중축합 반응시켰을 때의 부하값과 고유점도값(IV)을 나타내었다. titanium isopropoxide를 사용하여 중합한 중합체의 고유점도(IV)와 점도평균분자량(M_v)은 1.052 dl/g, M_v ; 36996으로 Sb₂O₃ 단독의 0.803 dl/g(M_v ; 26719)보다 높았으며, 변색값은 ΔL 이 -2.56, Δb 가 13.10로 Sb₂O₃ 촉매에 비해 ΔL 는 동일수준이나 Δb 는 3배정도 높았다.

이로부터 Ti(IV)계는 촉매활성은 매우 뛰어나지만, Ti(IV)의 b값이 13.19로 변색이 매우 크게 일어남을

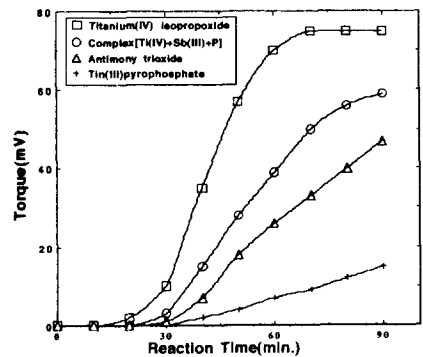


Fig. 2. Effect of titanium and tin based catalysts (1.5×10^{-6} mol/g BHN) on the polycondensation reaction of BHN at 295 °C.

확인할 수 있었다. 또한 Δb 값을 낮추기 위하여, 조제된 복합촉매[Ti(IV)+Sb(III)+P] (1.5×10^{-6} mol/g BHN)로 중축합 반응시킨 결과, 고유점도값이 0.910 dl/g(M_v ; 31066)으로 titanium isopropoxide의 1.052 dl/g(M_v ; 36996)보다는 낮았으나 Sb_2O_3 의 01.803 dl/g(M_v ; 26719)보다는 점도상승효과가 나타났다고, Δb 도 5.44로 크게 증가했다. 또한 인산계-주석촉매인 tin(II) pyrophosphate는 고유점도가 0.518 dl/g(M_v ; 15756)으로 $Co(OAc)_2$ 촉매 수준을 보였으나, 색상은 Δb 가 -0.99 로 크게 낮아져 양호한 색상개선효과가 있었다.

폴리에스테르계 중축합반응시 가장 잘 알려져 있는 안티몬계 촉매중에서 특히 Sb_2O_3 는 에스테르 교환반응에서의 촉매활성은 떨어지나, 올리고머 말단기들 사이의 반응인 중축합 반응에서는 촉매활성이 매우 뛰어나며, 이때 인산계 안정제를 첨가하면 촉매활성은 약간 떨어지나 중합물의 변색을 어느 정도 억제할 수 있다고 알려져 있다.⁶ 첫째로 일정량의 안정제 존재하에서 Sb_2O_3 의 농도효과를 살펴 보기 위해, trimethyl phosphate(TMP)의 농도를 0.5×10^{-6} mol/g BHN로 일정하게 하고 Sb_2O_3 의 농도를 $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-6}$ mol/g BHN로 변화시키면서 295°C에서 반응시킬 때의 부하값을 Fig. 3에 나타냈다. Sb(III) 촉매농도가 증가할수록 고유점도값은 0.795 dl/g(M_v ; 26399)에서 0.829 dl/g(M_v ; 27765), 그리고 0.840 dl/g(M_v ; 28210)로 증가하는 경향을 보였다. 또한 Δb 도 Sb_2O_3 의 농도증가와 더불어 4.25, 4.63, 그리고 4.91로 증가하여 촉매농도의 증가는 점도를 증가시키지만 변색정도도 함께 심해짐을 알 수 있었다.

한편 위에서 열거한 촉매들 중에서 Ti(IV)를 제외하고는 Sb_2O_3 가 중축합 반응시 가장 높은 점도값을 나타냈다. 즉 Sb(III)의 촉매활성은 2,6-DMN의 Methoxy carbonyl group(-COOCH₃)보다 BHN 또는 올리고머의 hydroxyethyl ester group(-COOCH₂CH₂OH)에서 다른 촉매(Pb(II), Zn(II), 그리고 Mn(II)계 촉매 등)에 비하여 우수하였다. 바꾸어 말하면, 비교적 낮은 루이스산 강도값이 요구되는 에스테르 교환

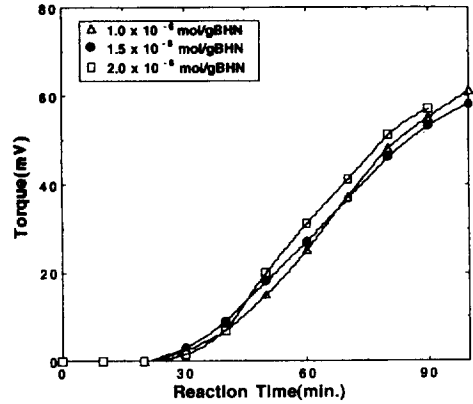


Fig. 3. Effect of Sb_2O_3 concentration ($1.0 \sim 2.0 \times 10^{-6}$ mol/g BHN) on the polycondensation reaction of BHN with at 295°C (TMP; 0.5×10^{-6} mol/g BHN).

반응에서는 Sb_2O_3 의 촉매효과가 떨어졌으나, 중축합반응에서는 루이스산 강도값이 큰 Sb_2O_3 가 매우 유리하게 작용하는 것을 알 수 있었다. 이는 반응이 진행되면서 중합물내의 말단기인 히드록시기가 줄어들수록 Sb_2O_3 의 활성은 크게 증가된다고 보고한 Hovenkamp 등⁹의 견해와도 일치되었다.

열에 강한 인산계 안정제를 사용하면 에스테르 교환반응시 사용된 Zn(II)촉매등을 비활성화(Blocking)시키고, 또한 중축합 반응에서 중합물의 색상개선과 열안정성을 증진시키는 데 효과가 있다고 알려져 있다.⁷

이러한 효과를 보기 위해 2,6-PEN 중합시 Sb_2O_3 를 농도를 고정시키고 인산계 안정제를 종류별로 반응시켜 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응 90분 경과 후, TMP가 첨가된 중합체의 고유점도(M_v)은 0.829 dl/g(M_v ; 27765)으로 TPP의 0.785 dl/g(M_v ; 21066)보다 높았으나, Δb 값은 4.63으로 TPP첨가시 3.53 보다 높아 TMP를 첨가할 때 더욱 중합물이 변색됨을 보여주었다. 이러한 결과는 TPP의 벤젠기가 TMP의 메틸기보다 구조적으로 안정^{7,8}하기 때문에 변색을 억제하는데 효과적이라는 것에는 일치되었으나, 점도값은 TMP 첨가시에 더 큼도 알았다. 또한 안정제를 첨가하지 않고 Sb_2O_3 만으로 반응시켰을 때의 점도값은 0.803 dl/g(M_v ; 26719)로

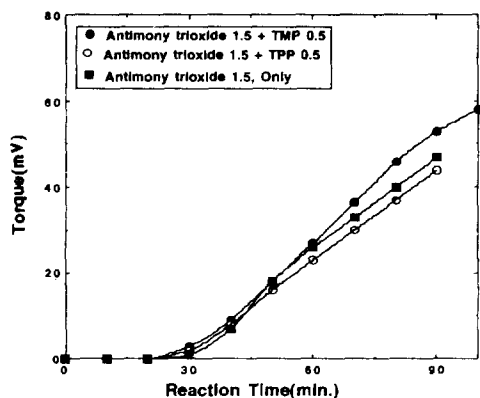


Fig. 4. Effect of stabilizers(0.5×10^{-6} mol/g BHN) on the polycondensation reaction of BHN with Sb_2O_3 (1.5×10^{-6} mol/g BHN) at 295°C.

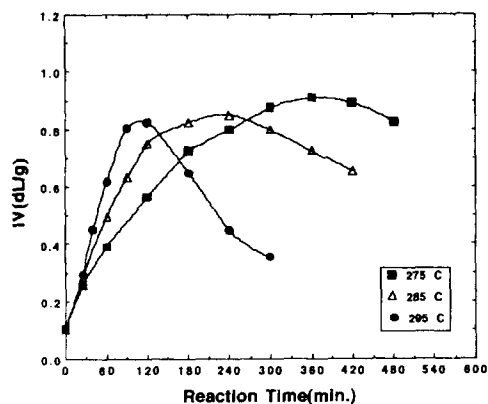


Fig. 5. Effect of temperature on the polycondensation reaction of BHN with Sb_2O_3 (1.5×10^{-6} mol/g BHN) and TMP(0.5×10^{-6} mol/g BHN) at 295°C.

안정제를 첨가할 때 보다 약간 높았지만, Δb 도 4.82로 안정제를 첨가할 때 보다 약간 더 변색됨을 알았다.

온도 및 교반 효과. 275°C, 285°C, 295°C에서 Sb_2O_3 (1.5×10^{-6} mol/g BHN)와 TMP(0.5×10^{-6} mol/g BHN)을 첨가하여 60 rpm으로 반응시켰을 때 반응시간에 따른 고유점도값을 나타낸 것이 Fig. 5이다.

온도별로 최대 점도값(maximum IV value)을 보이는 시간이 275°C에서는 370분(0.909 dl/g, M_v ; 31024), 285°C에서는 232분(0.851 dl/g, M_v ; 28655), 그리고 295°C에서는 110분(0.829 dl/g, M_v ; 27765)로 나타나 반응온도가 높을수록 최대 점도값, 또는 점도평균분자량을 보이는 시간도 짧아졌다.

고온에서 보다 저온에서 반응시킬 때 최대 점도값을 보이는 시간이 훨씬 길어지면서 최대 점도값은 증가하는 경향이 나타나, 고온에서의 반응속도가 상대적으로 저온에서 보다 훨씬 빠르지만 열분해반응도 빠르게 진행되기 때문에 이와 같은 결과가 얻어졌다고 생각하였다. 즉, 중축합 반응이 고온에서 진행되기 때문에 반응초기부터 성장반응과 분해반응이 함께 일어나는데, 최대 점도값을 보이기 전에는 성장반응이 우세하나 최대 점도값을 보인 후에는 열분해반응이 우세하여 이러한 결과가 얻어졌다.^{11,13}

또한 교반 속도변화에 따른 최대 점도값을 보이는 시간을 살펴보기 위하여 동일온도에서 Sb_2O_3 ($1.5 \times$

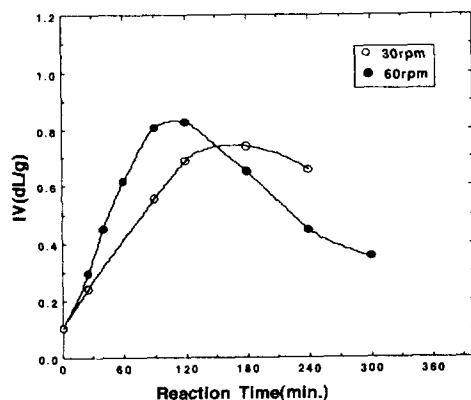


Fig. 6. Effect of stirring on the polycondensation reaction of BHN with Sb_2O_3 (1.5×10^{-6} mol/g BHN) and TMP(0.5×10^{-6} mol/g BHN) at 295°C.

10^{-6} mol/g BHN)와 TMP(0.5×10^{-6} mol/g BHN)을 첨가하고 교반속도를 다르게 하여 반응시켰을 때 얻어진 결과가 Fig. 6으로 Fig. 5에서와 같이 최대 점도값을 보이는 시간을 얻을 수 있었다. 즉, 60 rpm에서는 110분(0.829 dl/g, M_v ; 27765), 30 rpm에서는 165분(0.741 dl/g, M_v ; 24254)에서 최대 점도값을 보여, 교반속도가 빠를수록 최대 점도값을 보이는 시간도 짧아짐을 알았다. 또한 최대 점도값의 변화를 살펴 보면, 교반속도가 빠를수록 최대 점도값도 증가함을 알았다.

중축합 반응의 속도식 유도. BHN 또는 그 올리

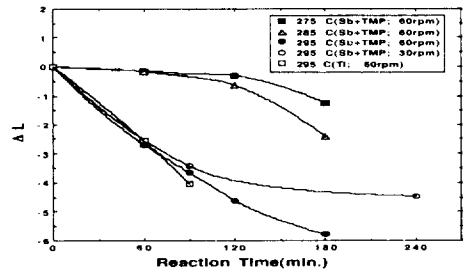
고머를 촉매(Sb_2O_3)와 안정제(TMP) 존재하에서 반응온도와 교반속도를 변화시키면서 반응시켰을 때, 합성된 2,6-PEN 중합물의 점도(분자량)값은 반응시간에 대하여 포물선형태로서 어떤 시간에 도달하면 최대 점도값을 보이는 시간이 있음을 Fig. 5와 6에 나타낸 바 있다.

이러한 과정은 반응이 고온에서 일어나 성장반응과 분해반응이 동시에 일어난다는 해석을 가능하게 하였다.

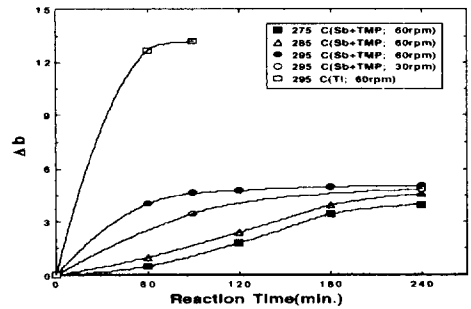
또한 Fig. 7의 결과에서 알 수 있듯이, 반응시간이 경과함에 따라 변색정도가 증가되는 경향으로부터 열에 의한 분해반응도 있음을 인지하고, 이러한 반응형태를 해석하려는 시도로써 Scheme 2과 같은 일반적으로 잘 알려진 합성과 열분해에 의한 반응기구^{11~15}를 이용하였다.

중축합 반응은 BHN 올리고머간의 반응으로 중합도를 증가시키는 성장반응(K_1)과 비닐에스테르말단기와 카르복실산을 형성하는 분해반응(K_2)으로 크게 두가지로 나누어 진다.

첫째로, 성장반응(K_1)은 에스테르 카르보닐기의 산소에 금속이온이 배위하여 극성이 증가된 탄소원

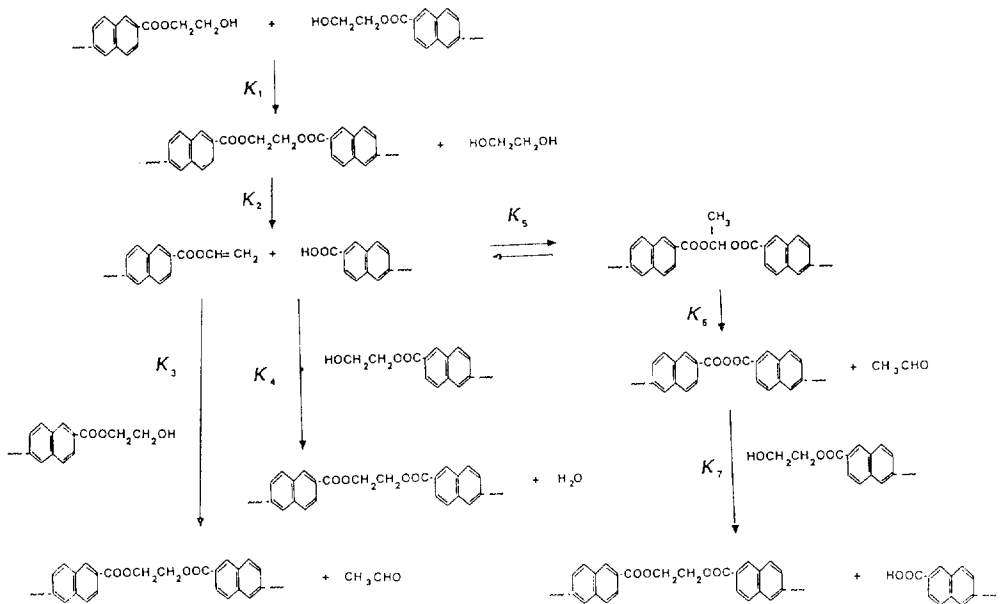


(a)



(b)

Fig. 7. Dependence of color on the polycondensation reaction of BHN : (a) ΔL , (b) ΔB .



Scheme 2. Propagation and degradation mechanism of 2,6-PEN.

자에 친핵제인 활성화된 히드록시기가 결합된다고 볼 수 있으며,¹² 이때 금속이온의 극성은 하전과 이온반경, 그리고 지표인자³에 의존함이 알려져 있다.

둘째로, 중축합 반응은 고온에서 진행되기 때문에 중합도를 감소시키는 반응(K_2), 즉 카르복실산과 비닐에스테르기가 생성되는 열분해반응이 수반된다.¹⁴

이러한 K_2 반응은 반응에서 비가역적이고 특히 급속축매가 존재하면 분해는 더욱 가속화된다고 알려져 있으며, 이때 생성된 비닐에스테르 말단기와 카르복실산은 히드록시기와 반응하여(K_3 과 K_4) 아세트알데히드와 물같은 부반응물질을 생성하면서 성장반응을 일으켜 중합도의 증가에 약간의 영향을 줄 수 있으나, 반응 중 K_2 반응으로 생성되는 카르복실산 말단기 수는 매우 적기 때문에 성장반응에 큰 영향을 주지 못한다. 또한 K_5 반응도 매우 느리게 일어나는 것으로 알려져 있어 K_6 , K_7 도 반응속도에 큰 영향을 주지 못한다.

성장반응과 열분해반응이 동시에 일어날 때 반응 시간에 따른 중합물의 변색값(ΔL , Δb)의 결과(Fig. 7)에서 보면, 반응온도가 높고 시간이 길수록 ΔL 값이 급격하게 떨어졌으며, Δb 값은 더욱 커졌다. 이러한 반응시간의 경과에 따른 변색은 중합물에서 열분해 반응이 진행되고 있음을 단적으로 보여 주는 것으로, 반응초기부터 성장반응과 더불어 분해반응도 일어나, 중합물의 변색¹⁴이 일어났음을 입증하였고, 본 반응은 진공 또는 질소 분위기에서 이루어지기 때문에 산화 등으로 인한 분해경로는 고려하지 않았다.

따라서 실험에서 구한 중합도($\overline{DP}=242/M_v$)를 역수로 취해 얻어진 값을 몰수($n^*=1/\overline{DP}$)^{10~13}로 정의하여 속도론적인 모델식(4)로 나타냈다. 여기서 K_1 , K_2 는 중합물의 몰수(n^*)가 변하는 것으로 가정하였으며,^{10, 11, 13} K_1 은 몰수(n^*)에 대해 2차이며 K_2 는 에스테르 결합수에 대해 1차로 하였다.

$$-\frac{dn^*}{dt} = [K_1(n^*)^2 - K_2(n^* - 1)] \quad (4)$$

단, n^* : 중합물의 몰수($242/M_v$; 2,6-PEN의 반복단위)

K_1 , K_2 : 반응속도상수

t: 시간

또한 K_2 로 얻어진 분해생성물인 비닐에스테르 말단기와 카르복실산은 K_3 , K_4 과 같이 다시 성장반응이 일어나면 반응은 평형상태에 도달하지 못하게 된다. 이러한 이유에서 K_2 로 얻어진 분해생성물은 활성이 없다고 가정하고, 이러한 분해생성물의 몰수(n_D^*)는 시간에 대해 선형관계로 증가한다고 가정하면 $n_D^*=K_2t$ 가 성립되어 (5)식을 (6)식으로 바꿀 수 있다.

$$-\frac{dn^*}{dt} = K_1(1 - n^* - \frac{1}{2}n_D^*)^2 - K_2(n^* - 1) \quad (5)$$

$$K_1(1 - n^* - \frac{1}{2}K_2t)^2 - K_2(n^* - 1) \quad (6)$$

이(6)식을 테일러급수의 확장식(Taylor series expansion)을 이용하여 K_2 의 고차항을 제거하여 (7)식을 구하였다.

$$\begin{aligned} n^* &= \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^{m-1} (K_1t)^{m-1} + K_2t \left[1 - \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m (k_1t)^m \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{3}k_2t^2 \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m (m+1)(K_1t)^m \right] \\ &= \frac{1}{1+K_1t} + K_2t \left[1 - \frac{1}{1+K_1}t - \frac{(K_1t)^2}{3(1+K_1t)^2} \right] \quad (7) \end{aligned}$$

(7)식에서 $(n^*)_{t=0}=1$ 로 놓으면 (8)식이 구해진다. (8)식의 의미는 어떤 시간에 있어서의 몰수는 성장반응속도와 분해반응속도로 나눌수 있음을 나타내고 있다. Fig. 5와 Fig. 6에서 살펴본 바와 같이, 일정 시간 경과 후 중합도를 증가시키는 성장반응속도와 중합도를 감소시키는 분해반응속도가 동일한 최대점도를 보이는 점이 나타나는데, 이 점에서 성장반응이 더 이상 진행되지 않는 것 같은 $-dn^*/dt=0$ 의 반응속도가 얻어지기 때문에 (9)식에 얻어진 실제의 몰비(n^*)값을 대입하면 속도상수 K_1 , K_2 를 쉽게 계산할

수 있었다.

$$\frac{1}{2}n^*_{\min} = \frac{1}{1+K_1t} = \frac{2}{3}K_2t \quad (8)$$

$$n^* = \frac{1}{1+K_1t} + K_2t \quad (9)$$

이때 (9)식에서 구한 K_1 , K_2 값을 성장반응과 분

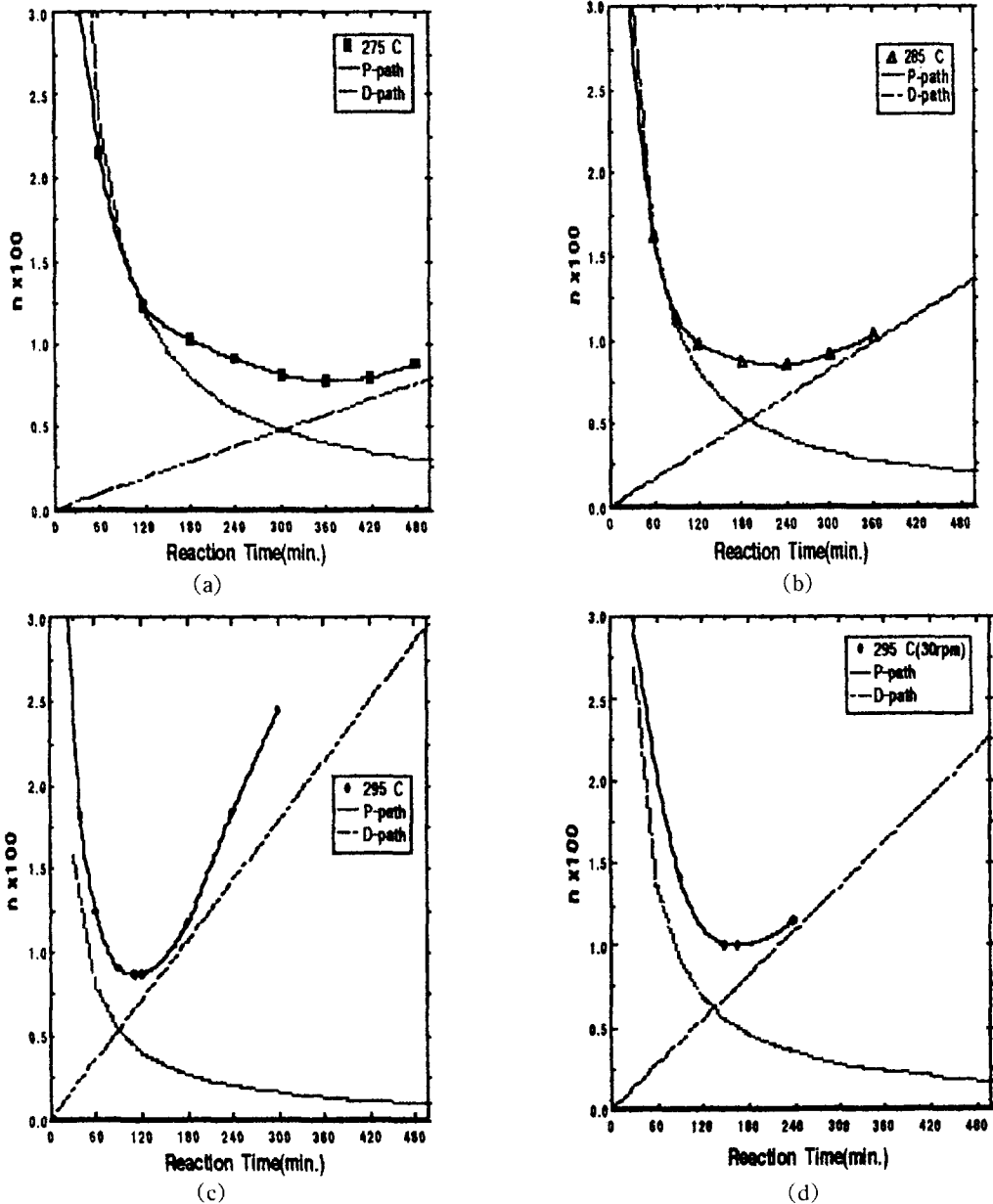


Fig. 8. Application of P-D analysis on the polycondensation reaction of BHN with $Sb_2O_3(1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/g BHN})$ and $TMP(0.5 \times 10^{-6} \text{ mol/g BHN})$ (a) 275°C, 60 rpm, (b) 285°C, 60 rpm, (c) 295°C, 60 rpm, (d) 295°C, 30 rpm.

Table 2. Rate Constants of Propagation Rate(P) and Degradation Rate(D)

Reaction temp. (C)	Stirring (rpm)	Mole number (n*=1/DP)	Max. time (min)	Propagation rate(P) (mol ⁻¹ min ⁻¹)	Degradation rate(D) (mol min ⁻¹)
275	60	0.00781	370	0.68941	1.5831×10 ⁻⁵
285	60	0.00845	232	1.01589	2.7317×10 ⁻⁵
295	60	0.00872	110	2.07597	5.9455×10 ⁻⁵
295	30	0.00999	165	1.20727	4.5409×10 ⁻⁵

해반응의 근사치로 보면 (10)식과 같이 반응에 관련된 속도상수 P, D를 구할 수 있었다.

$$n^* = \frac{1}{1 + Pt} + Dt \quad (10)$$

단, n* : 중합물의 분수

P : 성장반응의 속도상수

D : 열분해반응의 속도상수

t : 반응시간

온도와 교반속도의 속도론적 해석, 반응조건 별 고유점도값의 변화(Fig. 5와 6)를 P-D 식(10)을 이용하여 반응속도(Fig. 8)와 속도상수값(Table 2)를 구하였다.

Fig. 8(a), (b), 그리고 (c)에서는 저온보다 고온에서 열분해 반응이 빨리 일어남을 알 수 있고, 또한 Fig. 8(c)와 (d)에서는 빠른 교반속도에서는 성장반응이 우세하게 일어남을 알 수 있다.

Table 2의 온도변화에 따른 P-D반응의 해석을 보면 275℃에서 P=0.68941 mol⁻¹min⁻¹, D=1.5831×10⁻⁵ mol min⁻¹, 285℃에서 P=1.01589 mol⁻¹min⁻¹, D=2.7317×10⁻⁵ mol min⁻¹, 그리고 295℃에서 P=2.07597 mol⁻¹min⁻¹, D=5.9455×10⁻⁵ mol min⁻¹로 나타나 고온일수록 성장반응속도도 빨라지지만 분해반응속도도 역시 빠르게 증가하고 있음을 알 수 있다.

교반속도에 따른 P-D반응의 해석에서도 30 rpm에서 P=1.20727 mol⁻¹min⁻¹, D=4.541×10⁻⁵ mol min⁻¹, 60 rpm에서 P=2.07597 mol⁻¹min⁻¹, D=5.9455×10⁻⁵ mol min⁻¹로 나타나 교반속도가 증가하면 성장반응속도는 2배정도 증가하였으나, 교반속도의 차이로 인한 열분해 반응속도는 그다지 큰 영향이

없음을 알 수 있다. 이는 교반속도가 증가하면 반응 진행 중 발생하는 부산물인 EG의 제거가 용이해져 반응속도, 특히 성장반응이 빨라지는 것으로 여겨진다. 그리고 열분해 반응속도는 교반속도가 빠른 저온(275℃, 285℃)보다 크게 나타나 교반효과보다는 오히려 반응온도에 더욱 의존함을 알 수 있었다.

성장반응속도(P)와 열분해반응속도(D)를 온도에 대하여 Plot한 것이 Fig 9이다. Fig. 9의 기울기로부터 활성화에너지(E)를 구하여 Table 3에 나타내었다. 계산된 성장반응의 활성화에너지값은 E_p=142.39 KJ/mol, 또 열분해반응의 활성화에너지값은 E_d=171.21 KJ/mol로 열분해반응이 성장반응보다

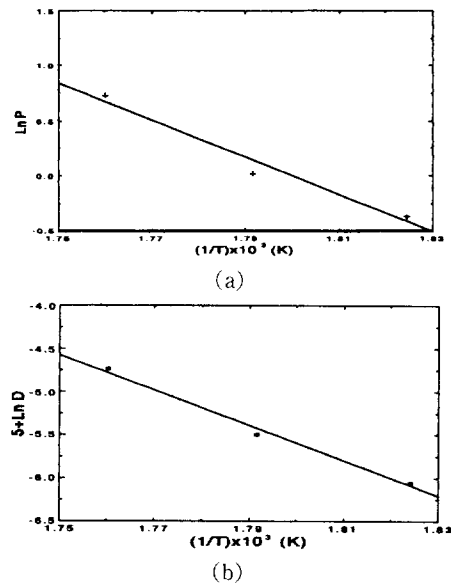


Fig. 9. Arrhenius plot of kinetic rate values on the polycondensation reaction of BHN with Sb₂O₃(1.5×10⁶ mol/g BHN) and TMP(0.5×10⁶ mol/g BHN) ; (a) Propagation rate(P), (b) Degradation rate(D).

Table 3. Activation Energy of Propagation and Degradation Reaction with Antimony Trioxide System

Polymer	Activation energy(KJ/mol)	
	E_p	E_d
2,6-PEN	142.4	171.2
PET	97.5	195.7

온도에 더욱 민감함을 나타냈고, PET를 중축합반응시켜 얻어진 활성화에너지가 $E_p=97.50$ KJ/mol와 $E_d=195.70$ KJ/mol인것과 비교하여 보면 성장반응의 활성화에너지는 2,6-PEN이 컸으나, 분해반응의 활성화에너지는 PET가 크게 나타남을 알았다.

또한 중합물의 최대 점도를 증가시키기 위한 방법으로는 열분해가 덜 일어나는 저온에서 반응시키는 것이 유리하였으나, 285°C이하에서 반응시에는 온도강하에 따른 반응계의 점도가 크게 증가하여 반응에 부리가 있음을 알 수 있었다.

결 론

중축합 반응시 금속촉매와 인산계 안정제를 사용하여 촉매농도, 반응온도, 그리고 교반속도등의 영향에 대해 살펴 보았다.

1. 중축합 반응시 촉매활성은 $Sb(OAc)_3 > Pb(OAc)_2 \approx Mn(OAc)_2 > Co(OAc)_2 > Zn(OAc)_2 > Mg(OAc)_2$ 순으로, 촉매금속종에 더욱 의존함을 알았다. 또한 중합물의 변색정도도 촉매금속종에 의존함을 알았다.

2. Ti(IV)의 촉매활성은 매우 뛰어 났지만 변색정도도 더욱 심했으며, 이의 개선을 위해 조제된 복합촉매[Ti(IV)+Sb(III)+P]로 중축합 반응시켜 색상 개선효과를 얻을 수 있었다.

3. P-D analysis 결과를 살펴보면, 반응온도가 높을수록 열분해반응이 빨리 일어나며, 교반속도가 빠를수록 성장반응이 우세했다. 또한 교반속도의 증가는 부산물인 EG의 제거에 속도차이가 발생하여 성장반응속도를 지배하였으나, 열분해 반응속도는 교반효과보다는 온도에 더욱 지배됨을 알았다.

4. 2,6-PEN의 중합도를 증가시키기 위해서는 열분해가 덜 일어나는 저온에서 반응시키는 것이 유리

하였으나, 285°C이하에서 반응시에는 온도강하에 따른 반응계의 점성이 크게 증가하였다.

감사의 글 : 본 연구는 93년도 교내 연구비의 지원으로 이루어진 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. S. B. Maerov, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 4033 (1979).
2. R. C. Mehrotra and D. D. Bhatnagar, *J. Ind. Chem. Soc.*, **42**, 327 (1965).
3. L. G. Van Uitert, W. C. Fernelius, and B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2736 (1953).
4. H. Kamatani, S. Konagaya, and Y. Nakamura, *Polymer J.*, **12**, 125 (1980).
5. T. H. Shah, J. I. Bhatti, G. A. Gamlen, and D. Dollimore, *Polymer*, **25**, 1333 (1984).
6. R. W. Stevenson and H. R. Nettleton, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 205 (1982).
7. S. Chang, M. F. Sheu, and N. H. Chang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2053 (1982).
8. H. Kamatani and S. Konagaya, *Kobunshi Ronbunshu*, **36**, 293 (1979).
9. S. G. Hovenkamp, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **9**, 3617 (1971).
10. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **16**, 185 (1975).
11. K. Tomita, *Polymer*, **14**, 50 (1973).
12. K. Tomita, *Polymer*, **17**, 221 (1976).
13. K. Tomita, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 96 (1976).
14. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, H. N. Cho, and J. Y. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 42 (1992).
15. J. Marshall and A. Todd, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 67 (1953).
16. S. S. Park, S. S. Im and D. K. Kim, *Polymer(Kor.)*, **17**, 212 (1993).
17. S. S. Park, S. S. Im and D. K. Kim, *Polymer(Kor.)*, **18**, 324 (1993).
18. Anon. Research Disclosure, **294**, 807 (1988).
19. Anon. Research Disclosure, **294**, 816 (1988).
20. W. J. Jackson Jr. and T. H. Wicker Jr., *USP* 4,745, 211 (1988).
21. D. E. Van Sickle, *USP* 4,876,378 (1989).
22. E. Wiegand, W. Niemann and M. Kohler, *Ger. Offen.*, 2,455,666 (1975).
23. U. Shigeo, *European Patent*, **225**, 631 (1987).
24. D. A. Ravens and I. M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 150 (1961).