

디메틸 테레프탈레이트와 1,3-프로판디올 사이의 에스테르교환반응에 관한 연구

나상권 · 공병기 · 최창용 · 김정규* · 홍완해* · 나재운†
순천대학교 고분자공학과, *조선대학교 화학·고분자공학부
(2004년 9월 2일 접수, 2004년 12월 14일 채택)

The Kinetics of Transesterification between Dimethylterephthalate and 1,3-Propanediol

Sang-Kuwon Na, Byeong-Gi Kong, Changyong Choi,
Jung-Gyu Kim*, Wan-Hae Hong*, and Jae-Woon Nah†
Department of Polymer and Engineering,
Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea
*Chemical and Polymer Science & Engineering,
Chosun University, GwangJu 501-759, Korea
(Received September 2, 2004; accepted December 14, 2004)

초록 : 디메틸 테레프탈레이트(DMT)와 1,3-프로판디올(PDO)을 175~190 °C 사이의 일정 온도에서 티타늄부톡사이드(TBO) 촉매를 사용하여 에스테르교환반응 속도에 대해서 조사하였다. 에스테르교환반응 정도는 반응기 밖으로 유출되어 나오는 메탄올의 양으로 결정하였으며, 메탄올의 수득률은 반응온도, PDO/DMT의 몰비 및 촉매농도가 증가할수록 증가하였다. 반응차수는 DMT, PDO 및 촉매의 농도에 대해 각각 1차 반응이며, 총괄차수는 3차 반응이었다. 반응속도상수로 계산된 활성화에너지는 26.93 kcal/mole 이었으며, 생성된 비스(2-히드록시트리메틸)테레프탈레이트(BHTMT)의 용융온도는 85.2 °C, 용융열은 141.3 J/g 이었다.

Abstract: The transesterification of dimethyl terephthalate (DMT) with 1,3-propanediol (PDO) was investigated in the presence of catalyst, titanium (IV) butoxide (TBO), at 175~190 °C. The degree of transesterification reaction was measured by the output of methanol which was distilled from the reactor. The amount of methanol increased as the reaction temperature, molar ratio and catalyst concentration increased. The observed overall rate of the transesterification was third order; first order with respect to DMT, PDO, and the concentration of catalyst, respectively. Using calculated rate constants, the activation energy for transesterification was 26.93 kcal/mole. The melting temperature of bis(2-hydroxytrimethyl) terephthalate (BHTMT) was 85.2 °C and heat of fusion 141.3 J/g.

Keywords: dimethyl terephthalate (DMT), 1,3-propanediol (PDO), transesterification, kinetic, bis(2-hydroxytrimethyl) terephthalate (BHTMT).

1. 서론

폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTT)는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT)와 화학적 구조가 비슷한 메틸렌 그룹이 세개인 방향족 폴리에스테르의 한 종류로서 1941년 Calico Printing Link사에서 Whinfield와 Dickson에 의해서 최초로 합성되었지만^{1,2} 1,3-프로판디올(PDO)을 대량 생산할 수 있는 공정이 개발되지 않아 PTT를 상업화하지 못하였다. 그러나 1996년에 Shell Chemical사에서 저렴하고 다량의 PDO를 생산할 수 있는 공정을 개발하여 PTT 수지를 CORTERRA[®]라는 상품명으로 상업화하였다.³ PTT의 물성은 PET와 필적할 만하고, 가공성에서는 PBT와 비슷한 특성을 갖고 있으며, 특히 물성이 나일론과 유사하고,^{4,5} 탄성회복력은 PET나 PBT보다 좋은 것으로 알려져 있다.⁶ 이 세 물질의 탄성 회복률은 PTT>PBT>PET의 순서로 감소하는데 PTT가 PBT

에 비해 탄성회복률이 우수한 이유는 다음의 탄소수가 홀수이므로 굽어져 있는 결정구조를 가지기 때문이다.

방향족 폴리에스테르수지(PET, PTT 및 PBT)의 합성에는 테레프탈산(TPA)과 디올과의 직접에스테르화에 의한 방법과 디메틸테레프탈레이트(DMT)와 디올과의 에스테르교환에 의한 방법이 있다. PET의 에스테르교환반응에 관한 연구로는 Tomita,^{7,9} Peebles와 Wagner,¹⁰ Yoda,¹¹ Tomita와 Ida,¹² Challa 등은¹³ DMT와 에틸렌글리콜(EG)을 반응시켜 비스(2-히드록시에틸) 테레프탈레이트(BHET) 생성시 메탄올 유출로 인한 반응물의 부피감소와 촉매농도를 고려하여 모델식을 제시하였다. Griehl과 Schnock은¹⁴ 납 아세테이트 촉매 존재 하에서 EG/DMT와의 에스테르교환반응에서 DMT 농도에 대하여 1차 반응이고 활성화에너지는 10 kcal/mole이라고 보고하였으며, Peebles와 Wagner,¹⁰ 하완식과 금기용 등은¹⁵ DMT와 EG와의 반응에서 각 반응물에 대해 1차 반응으로 보고하였다. 손병청은¹⁶ DMT와 EG와의 에스테르교환반응에서 과잉의 EG하에서는 DMT농도와 촉매 농도에 대해 각각 1차 반응이고 총괄차수는 의사 2차 반응이라고 하

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: jwnah@sunchon.ac.kr

였다.

PTT에 관한 연구를 살펴보면 그 수지의 합성방법은 Shell Chemical사와 Dupont사에서 특허로 등록이 되어 있고,^{17,20} 물성과 결정 구조만이 약간 보고되어 있으며, 열적성질에 관해서는 유리전이 온도(T_g) 45~75 °C, 용융온도(T_m)는 225~228 °C, 고유점도(intrinsic viscosity, IV)는 0.91~1.5 g/cm³인 것으로 알려져 있다.^{20,21}

한편 비교 우위에 있는 Shell Chemical사는 현재 연간 20000톤 규모의 PTT 생산능력을 2001년까지 연간 140000톤으로 끌어올릴 예정이며, Dupont사는 2000년도에 연간 12000톤에서 50000톤으로 생산 공장 규모를 확대할 계획이다. 국내의 효성, SKC, 한국합섬 등은 Shell Chemical사와의 계약을 통해 PTT 수지 공급 및 개발에 참여하고 있다. 다른 한편 PTT 섬유는 일본 Asahi Chemical사에서 Solo[®]라는 상품명으로 판매하고 있으며, Solo[®]와 관련된 방사, 원료물질, 가연, 탄소제와의 혼합섬유, 제·편직에 관해 80여개의 특허를 가지고 있다. 국내에서는 SKC사가 ESPOL[®]이라는 상품명으로 국내 몇 개 회사에 판매하고 있다. 더욱이 PDO 제조기술은 미국의 Shell Chemical사와 Dupont사에서 특허를 가지므로 인하여 현재 PTT 생산은 대외비 상태로 Shell Chemical사에서 독점생산하고 있으므로 미국을 제외한 여러 나라에서 PTT 합성 및 그 응용에 관한 기술개발이 시급한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 미국의 Shell Chemical사가 독점적으로 생산하고 있는 차세대 폴리에스테르인 PTT 수지를 국내의 기존 폴리에스테르 생산 공장을 이용하면서 PTT 수지의 생산기술을 개발하기 위해 티타늄부톡사이드(titanium (IV) butoxide, TBO)의 촉매 존재하에서 DMT와 PDO 사이의 에스테르교환반응 속도에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

반응물인 DMT, PDO, 촉매인 TBO, FT-NMR 스펙트럼의 용매인 증수소화 클로로포름(CDCl₃), FT-NMR 스펙트럼의 표준물질인 사멜틸 실란(TMS), 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)용 용매인 에탄올, 클로로포름 등은 Aldrich사의 제품으로서 HPLC용 에탄올 및 클로로포름은 마이크로필터로 여과하여 사용하였다.

2.2 분석

BHTMT를 분석하기 위하여 에스테르교환반응을 통해서 얻은 생성물을 60 °C의 증류수에 녹인 후 여과된 액상을 회수하여 저온에서 결정을 석출시킨 다음 60 °C 증류수에서 수회 재결정한 후 냉동건조기(Labconco, #77510-03)로 -45 °C에서 3일간 건조한 다음 30 °C에서 3일간 진공건조하여 사용하였다.

액체크로마토그래피 분석은 HPLC용 클로로포름 용매에 0.5% 농도(w/v)로 녹인 다음 HPLC(Young lin, M930, M720)를 사용하여 분석하였으며, 측정 조건은 Table 1과 같다. FT-IR(Bruker, KFS-66)은 KBr법으로 분석하였으며, FT-NMR(JEOL, JAM-LA 300) 스펙트럼은 TMS를 기준물질로 하여 CDCl₃ 용매에 5 wt%로 녹인 다음 분석하였다.

2.3 열적 특성

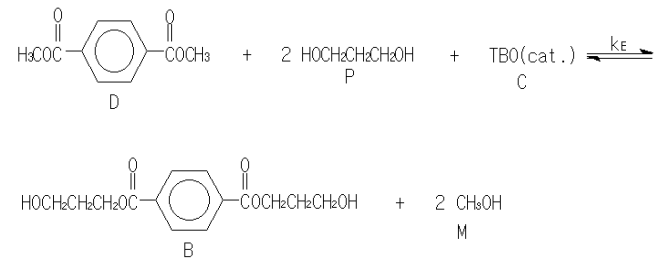
정제된 BHTMT의 열적 성질은 DSC(TA DSC 2010)를 사용하여 질소분위기 하에서 10 °C/min의 가열속도로 측정하였다.

2.4 에스테르교환반응의 수학적인 모델링

Table 1. Operating Conditions of HPLC for Analyzing the Transesterified Products

Column	μ -Porasil
Detector	UV absorbance detector (254 nm)
Eluent	Chloroform / ethanol (96/4 in v/v)
Flow rate	1.0 mL/min
Solvent	Chloroform
Temperature	30 °C

BHTMT의 반응과 관련된 속도상수는 메틸에스테르 그룹의 반응에 관련된 속도상수와 메틸하이드록시트리메틸 테레프탈레이트(MHTMT)의 반응과 관련된 속도상수로 분리하여 2단계로 반응속도를 평가할 수 있으나 본 연구에서는 첫 번째 단계와 두 번째 단계 반응의 속도가 동일하다고 가정하여 메틸에스테르 그룹과 PDO의 하이드록시 그룹간의 반응으로 나타내었다.^{7,8,12,14,22-26} 메틸에스테르 그룹(D)과 하이드록시 그룹(P)과 반응으로 생성물(M)을 형성하는 반응식은 다음과 같다.



위 반응은 BHTMT(B)와 메탄올(M)이 생성되는 가역반응이지만 본 연구에서는 반응이 진행됨에 따라 지속적으로 생성되는 메탄올을 반응기 외부로 방출시키기 때문에 생성물 B와 M이 반응하여 역반응을 일으킬 수 없다고 생각되어 반응을 비가역적인 반응으로 처리하여 다음과 같은 반응속도식으로 나타내었다.

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_D}{dt} = k_E \frac{N_D}{V} \frac{N_P}{V} \frac{N_C}{V} \quad (1)$$

여기서, N_D , N_P , N_C 는 시간 t 에서의 DMT, PDO 및 촉매인 TBO의 농도, V 는 반응물의 전체 부피이다.

전환율이 X_D 일 때 반응기 내에 남아 있는 몰수와 부피는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} N_D &= N_{D,0}(1 - X_D) \\ N_P &= N_{D,0}(M - 2X_D) \\ N_C &= N_{C,0} \\ V &= V_0(1 + \varepsilon X_D) \end{aligned} \quad (2)$$

여기서, $M = \frac{N_{P,0}}{N_{D,0}}$, $\varepsilon = \frac{V_0 - V_t}{V_0}$, X_D = 수득률 (실제유출량/이론유출량)

$N_{D,0}$ = 메틸에스테르 그룹의 초기농도, $N_{C,0}$ = 촉매초기농도이다.

(2)식들을 (1)식에 대입하면

$$\frac{dX}{dt} = kE \frac{N_{D,o}N_{C,o}}{V_o} \frac{(1-X_D)(M-2X_D)}{(1+\epsilon X_D)^2} \quad (3)$$

(3)식을 적분하면

$$k_E C_{D,o} C_{C,o} t = \left[\frac{\epsilon^2 X_M}{2} + \frac{(1+\epsilon)^2}{2-M} - \ln(1-X_D) + \frac{(1+\frac{\epsilon M}{2})^2}{M-2} \ln \frac{M-2X_D}{M} \right]$$

여기서, $C_{D,o}$, $C_{C,o}$ 는 반응전의 DMT 및 TBO의 몰농도(mol/L)이다.

$$\frac{\left[\frac{\epsilon^2 X_D}{2} + \frac{(1+\epsilon)^2}{2-M} - \ln(1-X_D) + \frac{(1+\frac{\epsilon M}{2})^2}{M-2} \ln \frac{M-2X_D}{M} \right]}{N_{D,o}N_{C,o}} = Y \quad \text{라면}$$

$$k_E t = Y \quad (4)$$

위 (4)식에서 반응시간 (t)과 Y 값을 도시하여 기울기로부터 반응 속도상수(k_E)를 구할 수 있다.

2.5 에스테르교환반응 및 실험장치

에스테르교환반응 실험장치는 Figure 1과 같이 파이렉스로 제작하였으며, 반응기 용량은 150 mL이다. 반응순서는 단량체인 DMT를 150 mL의 유리반응기에 넣고 질소로 반응기 내부를 유지한 후 실리콘 오일중탕에 열전대가 연결된 온도조절기로 반응온도까지 가열하여 DMT를 용융시킨 다음 반응온도까지 유지된 촉매가 포함된 반응물 PDO를 반응기에 주입하여 교반을 하였으며, 이때 PDO/DMT의 몰비를 3.0, 2.1 및 1.2로 하였으며, 교반속도는 100 rpm으로 하였다. 반응중에 생성된 메탄올과 함께 비말동반되는 PDO를 분리시키기 위해 1차 응축기의 온도를 메탄올의 끓는점 이하의 온

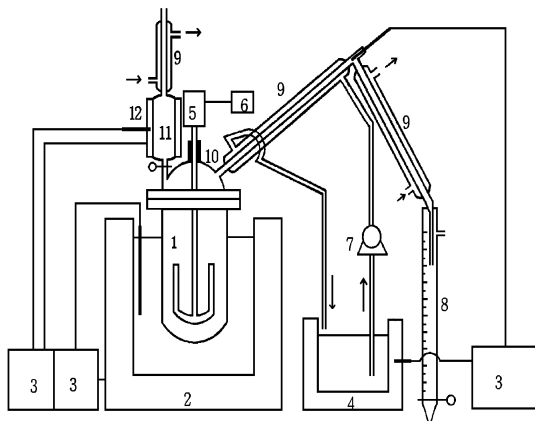


Figure 1. Schematic diagram of transesterification apparatus. 1) Reactor, 2) Oil bath, 3) Temperature controller, 4) Water bath, 5) Motor, 6) Ammeter, 7) Pump, 8) Burette, 9) Condenser, 10) Vacuum adaptor, 11) PDO Tank, 12) Heating mantle.

도 75 °C로 일정하게 조절하였으며, 에스테르교환반응에 의해 생성된 메탄올 증기는 2차 응축기에서 응축시켜 50 mL 뷰렛으로 시간에 따른 유출량을 측정하였으며, 메탄올 이론 수득률이 약 87%에 도달하면 반응을 종료하고 미반응물, BHTMT 및 올리고머가 포함된 생성물을 얻었다. 이때 반응시간은 메탄올이 유출되어 뷰렛에 떨어지기 시작하는 시점을 선택하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 에스테르교환반응

Figure 2와 3은 반응물인 DMT, PDO와 생성물이 반응도중에 반응기의 외부로 유출됨이 없이 에스테르교환반응을 진행시키고자 제 1 응축기의 상부의 온도와 교반속도에 따른 반응진척도를 조사하기 위하여 응축기 상부의 온도변화와 교반속도에 따른 유출된

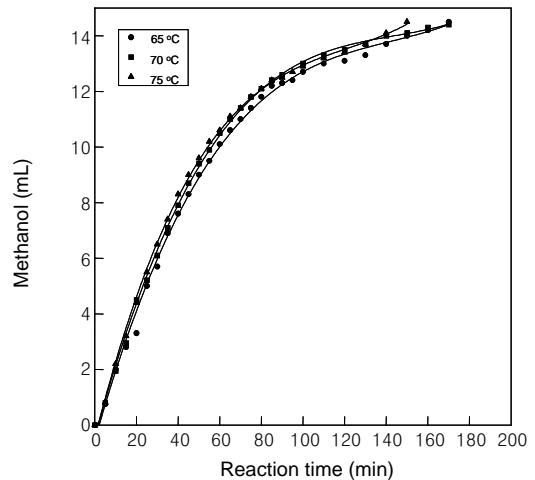


Figure 2. Methanol(mL) versus reaction time at various top temperatures of condenser. Molar ratio (PDO (1.08)/DMT (0.360)) : 3.0 agitating speed : 100 rpm catalyst concentration : $Ti(OBu)_4$ 5.0×10^{-4} mol/ mol of DMT.

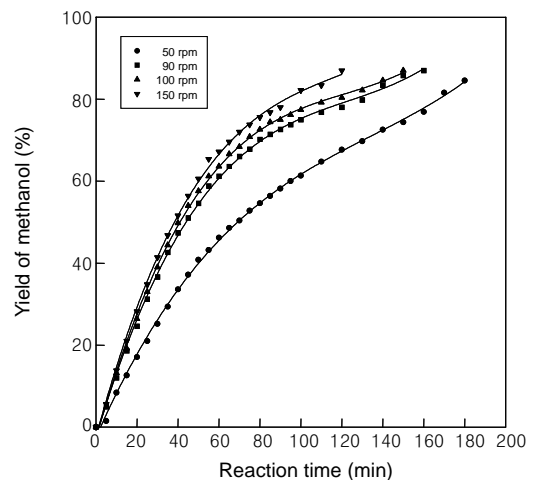


Figure 3. Yield of methanol versus reaction time at various agitating speeds. Catalyst concentration : $Ti(OBu)_4$ 5.0×10^{-4} mol/mol of DMT molar ratio (PDO (1.08)/DMT (0.360)) : 3.0.

메탄올의 양을 나타내었다. 유출되는 메탄올의 양은 응축기 상부의 온도변화에 따라 미미하게 나타났으며, 따라서 본 실험에서는 응축기 상부의 온도를 메탄올의 끓는점인 75 °C로, 그리고 100~150 rpm에서 반응기로부터 유출된 메탄올의 양이 큰 차이를 보이지 않아 교반속도는 100 rpm으로 설정하였다.

일반적으로 에스테르교환반응을 진행시킬 때 촉매인 TBO를 PDO에 혼합(PDO-촉매)하여 DMT에 주입하거나 또는 촉매인 TBO를 DMT에 혼합(DMT-촉매)하여 PDO에 주입하여 에스테르교환반응을 진행시킬 수 있다. 따라서 촉매 주입방법에 따른 반응진척도를 조사하기 위하여 Figure 4에서는 PDO-촉매 또는 DMT-촉매의 방법에 의해 생성된 메탄올의 양을 수득률로 나타내었다. 유출되는 메탄올의 양은 촉매의 부가방법에 거의 관계없이 일정하게 나타났다. 그러나 촉매와 PDO가 균일상으로 존재할 수 있어서 촉매의 분산도를 증가시키기 위하여 본 실험에서는 TBO 촉매를 PDO에 부가하여 촉매와의 글리콜레이트로 만든 후 사용하였다.

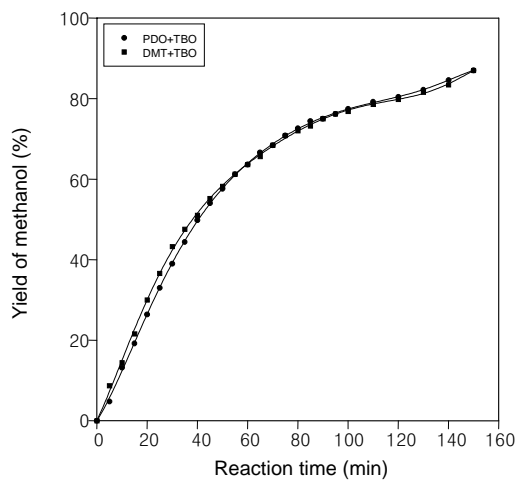


Figure 4. Yield of methanol versus reaction time at two catalyst-adding methods. Catalyst concentration : $Ti(OBu)_4$ 5.0×10^{-4} mol/mol of DMT, molar ratio (PDO (1.08)/DMT (0.360)) : 3.0.

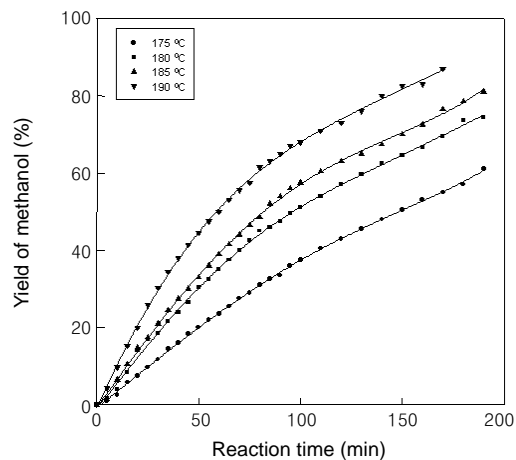


Figure 5. Yield of methanol versus reaction time at various temperatures. Molar ratio (PDO (1.08)/DMT (0.360)) : 2.1, agitating speed : 100 rpm, catalyst concentration : $Ti(OBu)_4$ 5.0×10^{-4} mol/mol of DMT.

Figure 5와 6은 일정 PDO/DMT의 몰비하에서 반응온도에 따른 반응진척도를 조사하기 위해 PDO/DMT 몰비 3.0, 2.1에서 온도변화에 따른 생성된 메탄올의 양을 수득률로 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 반응물들 사이의 충돌횟수가 증가하여 메탄올의 수득률은 높게 나타났고, 또한 반응기 내부에 있는 반응혼합물의 점도가 낮아 메탄올이 쉽게 유출되어 반응완료 시간이 짧았다.

Figure 7은 일정한 온도, 일정한 촉매량 하에서 반응물의 몰비에 따른 반응진척도를 조사하기 위하여 PDO / DMT의 몰비 변화에 따른 생성된 메탄올의 양을 수득률로 나타내었다. 몰비가 증가할수록 메탄올의 수득률은 높게 나타났다. 이는 DMT의 메틸기가 PDO의 히드록시기와 충돌 확률이 높아지고, PDO가 과량으로 존재하기 때문에 반응이 진행되더라도 반응혼합물의 점도가 낮아 메탄올이 반응기의 외부로 쉽게 유출될 수 있는 분위기가 형성되어 수득률이 증가한 것으로 생각된다.

Figure 8은 일정한 몰비, 온도, 교반속도 하에서 촉매량에 따른 반

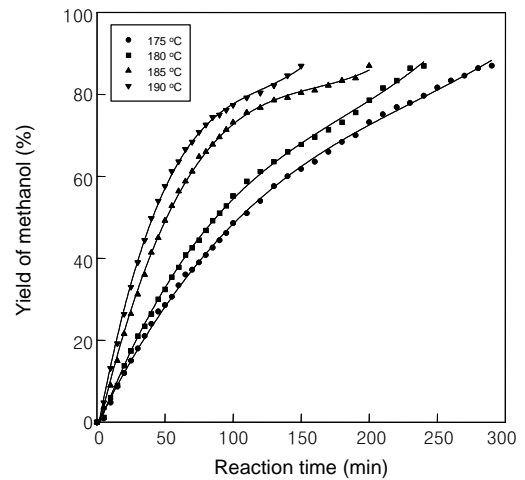


Figure 6. Yield of methanol versus reaction time at various temperatures. Molar ratio (PDO (0.903)/DMT (0.431)) : 3.0, agitating speed : 100 rpm, catalyst concentration : $Ti(OBu)_4$ 5.0×10^{-4} mol/mol of DMT.

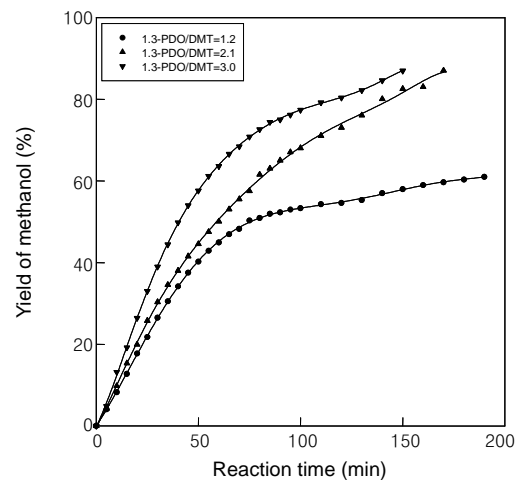


Figure 7. Yield of methanol versus reaction time at various molar ratios. Catalyst concentration : $Ti(OBu)_4$ 5.0×10^{-4} mol/mol of DMT, agitating speed : 100 rpm, temperature : 190 °C.

응진적도를 조사하기 위하여 DMT와 PDO와의 에스테르교환반응 시 촉매농도 변화에 따른 생성된 메탄올의 양을 수득률로 나타내었다. 촉매의 농도가 증가할수록 메탄올의 유출속도가 빨랐다. 이것은 촉매의 양이 증가하면 DMT와 PDO가 보다 쉽게 반응할 수 있는 활성점을 촉매가 많이 제공하여준 것으로 생각되나 촉매의 사용량은 제한적이다.

Figure 9는 열안정제가 촉매 활성화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 촉매와 함께 열안정제를 첨가하여 생성된 메탄올의 양을 수득률로 나타내었다. 촉매를 단독으로 사용하였을 때 수득률은 촉매에 열안정제를 첨가했을 경우보다 높게 나타났으며, 또한 촉매에 열안정제를 첨가하였을 경우 열안정제의 분자량이 증가할수록 메탄올의 수득률은 높게 나타났다. 이는 티타늄 촉매가 열안정제의 이중결합 산소($P=O$)와 복합체를 형성하면서 티타늄의 배위수 감소와 상자기성 감소로 DMT와 PDO가 티타늄과 배위하여 활성체

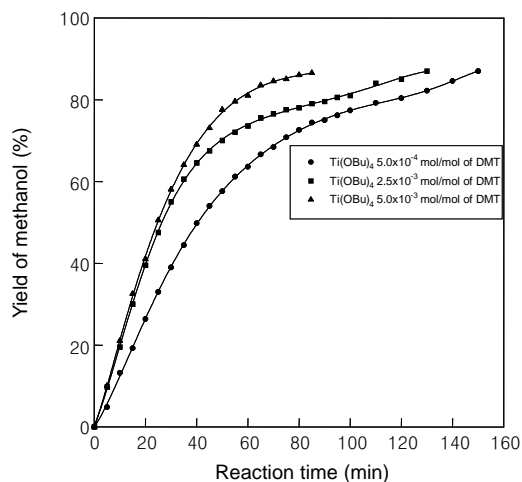


Figure 8. Yield of methanol versus reaction time in various catalyst concentrations. Molar ratio (PDO (1.08)/DMT (0.360)) : 3.0, agitating speed : 100 rpm, reaction temperature : 190 °C.

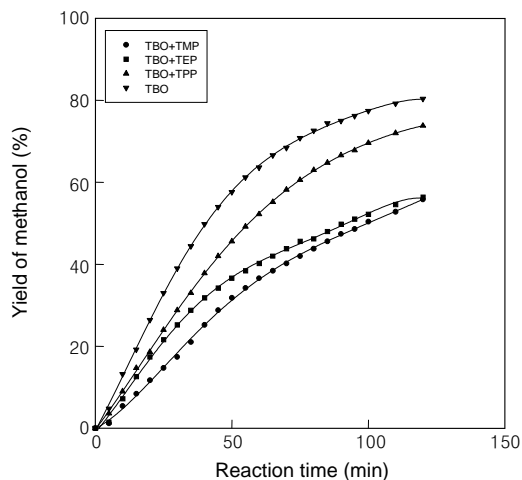


Figure 9. Yield of methanol versus reaction time in various thermal stabilizers. Molar ratio (PDO (1.08)/DMT (0.360)) : 3.0, reaction temperature : 190 °C, agitating speed : 100 rpm, thermal stabilizer : 5.0×10^{-1} g/g of cat.

가 되는 수가 감소하기 때문으로 생각되며, 또한 열안정제의 분자량이 증가할수록 열안정제의 이중결합 산소의 전자밀도가 낮아지면서 티타늄과의 결합력이 약하여 메탄올의 수득률이 높게 나타나는 것으로 생각된다.

Figure 10과 11은 Figure 4와 5의 DMT과 PDO의 몰비가 2.1과 3.0일 때의 메탄올 수득률을 식 (4)를 이용하여 반응시간 (t)에 대한 Y 값을 나타내었다. $Y-t$ 관계가 각 온도에 대해서 선형적이므로 DMT과 PDO의 에스테르교환반응의 반응차수는 DMT, PDO 및 촉매 (TBO) 농도에 각각 1차로서 전체적으로는 3차반응이다. 더욱이 반응속도가 촉매농도의 의존성을 조사하기 위하여 Figure 8의 촉매 농도에 따른 메탄올의 수득률을 반응시간에 대한 Y 값을 Figure 12에 나타내었다. 촉매농도에 대해서도 $Y-t$ 간에 직선이 유지된 것으로 보아 DMT와 PDO의 에스테르교환반응은 모델식 (4)에 의해 잘 표현할 수 있다.

Figure 13은 촉매농도에 따른 에스테르교환반응의 반응속도상수

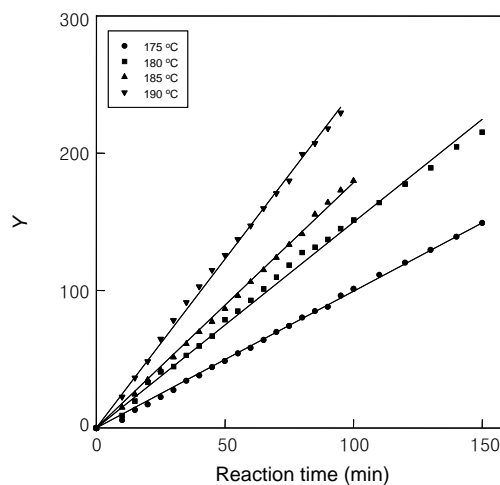


Figure 10. Y value versus reaction time at various temperatures. Molar ratio (PDO (0.903)/DMT (0.431)) : 2.1, agitating speed : 100 rpm, catalyst concentration : $Ti(OBu)_4 5.0 \times 10^{-4}$ mol/mol of DMT

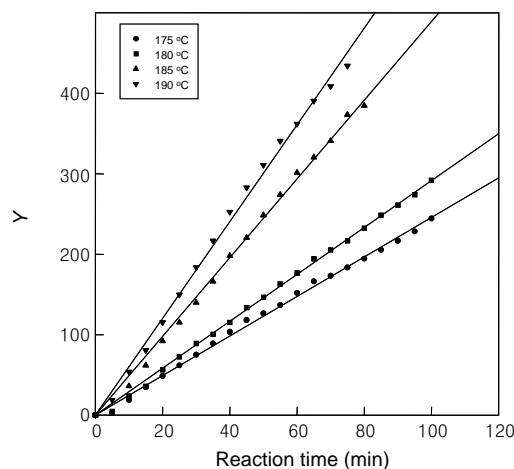


Figure 11. Y value versus reaction time at various temperatures. Molar ratio (PDO (1.08)/DMT (0.360)) : 3.0, agitating speed : 100rpm catalyst, concentration : $Ti(OBu)_4 5.0 \times 10^{-4}$ mol/mol of DMT.

의 영향을 조사하기 위하여 촉매농도에 대한 반응속도상수($\ln k_E$) 값을 나타내었다. 촉매농도가 증가할수록 반응속도상수값이 선형적으로 증가하였다. 이것은 촉매 TBO의 존재하에서 PDO와 DMT의 에스테르교환반응시 활성화에너지는 일정하므로 잣음률의 증가로 생각된다.

활성화에너지는 DMT와 PDO가 에스테르교환반응을 하기 위한 최소한의 에너지이므로 PDO/DMT의 몰비에 무관하다. 따라서 에스테르교환반응에 대한 활성화에너지를 구하기 위하여 반응온도 175, 180, 185, 190 °C에서 DMT/PDO 몰비가 2.1과 3.0에 대한 속도상수값 ($\ln k_E$)을 Figure 14에 나타내었다. Arrhenius식을 이용하여 몰비 2.1과 3.0에 대한 활성화에너지를 구한 결과 26.93 kcal/mol 이었으며, 활성화에너지는 몰비에 무관하였다.

3.2 BHTMT 분석 및 그 열적 특성

Figure 15에 정제된 BHTMT 시료의 고속액체크로마토그래피(HPLC)의 크로마토그램을 나타내었다. 시료를 클로로포름에 용해하고 용해된 시료의 일정량을 HPLC에 주입한 후 용리제 클로로포름/

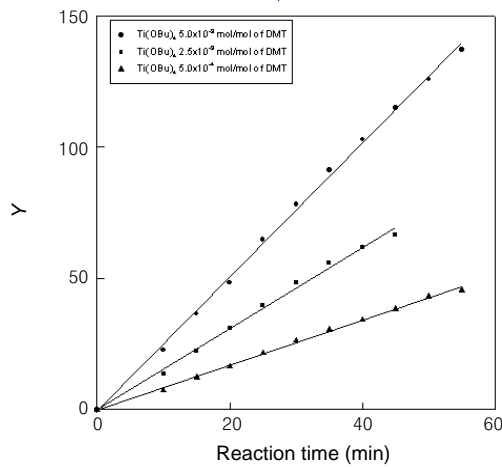


Figure 12. Y value versus reaction time in various catalyst concentrations. Molar ratio (PDO (1.08)/DMT (0.360)) : 3.0, agitating speed : 100 rpm, reaction temperature : 190 °C.

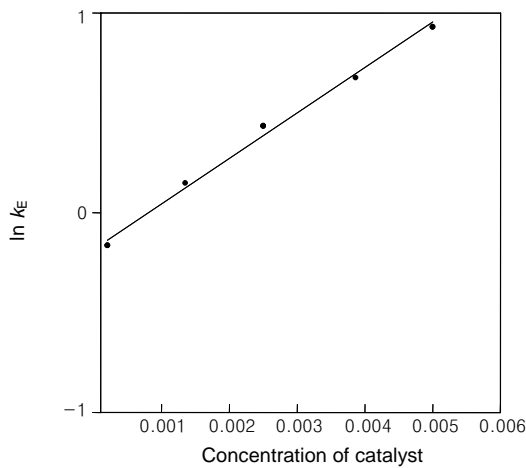


Figure 13. $\ln k_E$ value versus catalyst concentrations for transesterification. Molar ratio (PDO (1.08)/DMT (0.360)) : 3.0, agitating speed : 100 rpm, reaction temperature : 190 °C.

에탄올 (96/4 (v/v))을 이용하여 단일피크를 얻었다. HPLC에서 10.1분에서 단일피크가 존재하였으므로 단일 물질일 가능성이 매우 크다.

Figure 16에 정제된 시료의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 3500~3000 cm^{-1} 에서 -OH의 신축띠, 2960~2800 cm^{-1} 에서 CH_2 신축띠, 1711 cm^{-1} 에서 C=O의 신축띠, 1466 cm^{-1} 에서 CH_2 의 굽힘진동, 1275 cm^{-1} 과 1106 cm^{-1} 에서 C-O-C 신축띠가 나타났다.

Figure 17과 18은 정제된 시료의 $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ 를 나타내었다. 벤젠기의 수소에 의한 피크는 8.09 ppm, OCH_2 의 피크는 4.54~

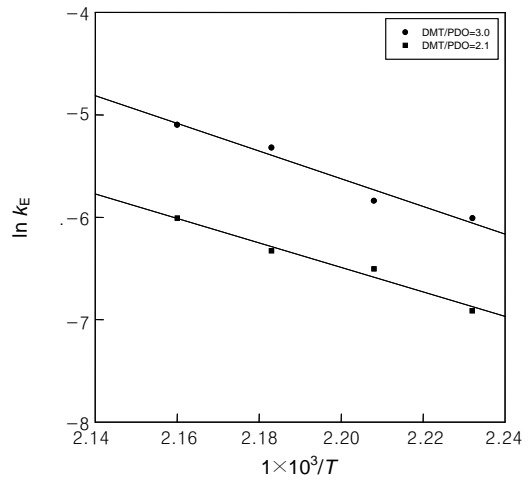


Figure 14. $\ln k_E$ value versus $1/T$ for transesterification. Catalyst concentration : $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 5.0×10^{-4} mol/mol of DMT, agitating speed : 100 rpm.

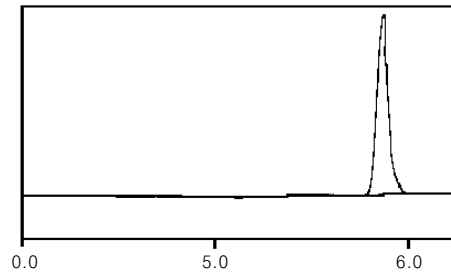


Figure 15. HPLC chromatogram of BHTMT.

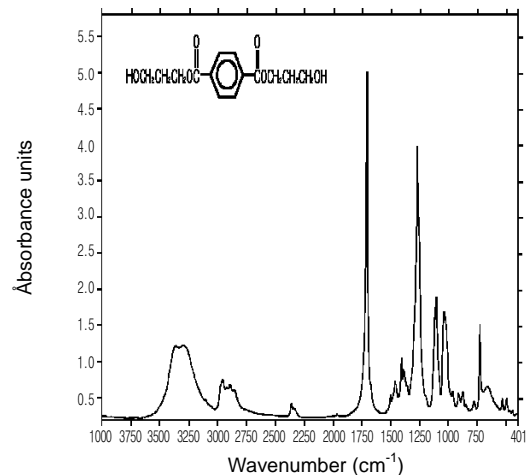


Figure 16. FT-IR spectrum of BHTMT.

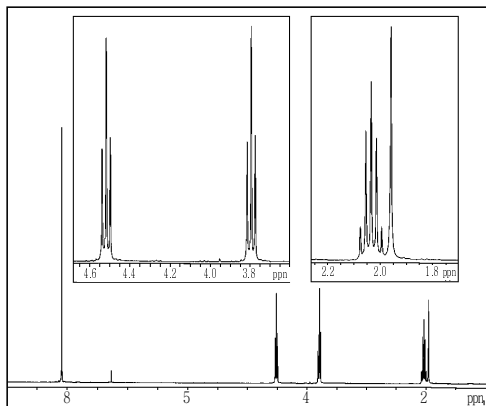


Figure 17. ¹H-NMR spectrum of BHTMT.

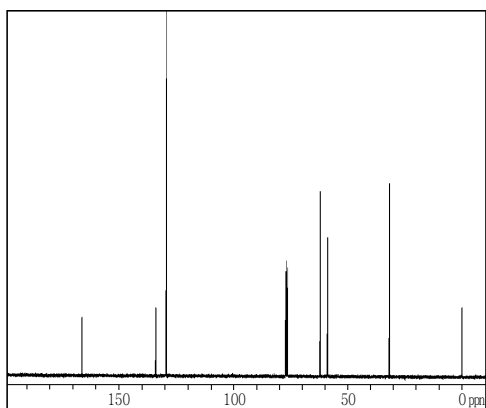


Figure 18. ¹³C-NMR spectrum of BHTMT.

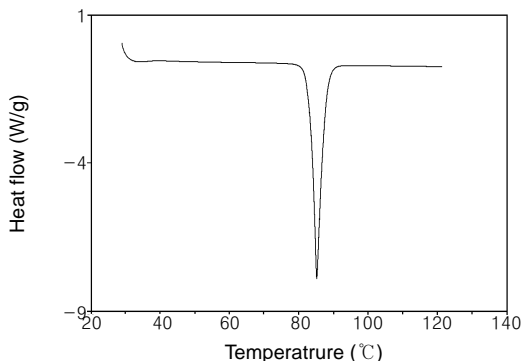


Figure 19. DSC thermogram of BHTMT.

4.47 ppm 사이에서 3중 피크, CH₂O의 수소는 3.81~3.78 ppm 사이에서 3중 피크, CH₂CH₂CH₂ 수소는 2.07~1.99 ppm 사이에서 다중 피크, OH의 수소 피크는 1.96 ppm에서 나타났으며, 면적비는 2 : 2 : 2 : 1이었다.

또한 ¹³C-NMR 스펙트럼에서는 벤젠기의 2번째 탄소가 129.60 ppm, 벤젠기의 3번째 탄소가 133.99 ppm, C=O의 탄소는 166.12 ppm, O-CH₂CH₂CH₂-OH는 62.30 ppm, O-CH₂CH₂CH₂-OH 탄소는 59.11 ppm, CH₂CH₂CH₂-OH의 탄소는 31.80 ppm에서 나타났다. 따라서 HPLC, FT-IR 및 FT-NMR의 특성피크를 조합한 결과를 통하여 정

제된 시료가 BHTMT임을 확인하였다.

Figure 19에 BHTMT의 용융거동을 나타내었다. 질소분위기와 가열속도 10 °C/min에서 BHTMT의 용융온도(*T_m*)는 85.2 °C이었으며, 용융열(ΔH_m)은 141.3 J/g이었다.

4. 결론

DMT와 PDO를 175~190 °C 사이의 일정온도에서 TBO 촉매를 사용하여 에스테르교환반응 속도에 대해서 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다. 반응온도, 몰비 및 촉매농도가 증가할수록 수득률은 높게 나타났으며, 촉매와 함께 열안정제를 사용할 경우 유출되는 메탄올의 수득률이 감소하였다. 반응차수는 PDO, DMT 및 촉매 농도에 대해서 각각 1차로서 전체적으로 3차 반응이었으며, 활성화에너지는 26.93 kcal/mole이었다. BHTMT의 용융온도는 85.2 °C, 용융열(ΔH_m)은 141.3 J/g이었다.

참고문헌

1. J. R. Whinfield and J. T. Dickson (to Calico Printing Link Company), British Patent 578,079 (1941).
2. J. R. Whinfield and J. T. Dickson (to Calico Printing Link Company), US Patent 2,465,319 (1941).
3. K. Dangaych, H. Chyah, W. Gergen, P. Dalton, and F. Smith, *Poly(trimethylene terephthalate) New Opportunity in Engineering Thermoplastic Applications*, Progress Report, Shell Chemical Company, 1997.
4. H. H. Chuah, F. Wemy and T. Langley, *Dyeing and stining of Poly(trimethylene terephthalate)*, Progress Report, Shell Chemical Company, 1999.
5. W. Gergen and P. Dalton, *A New Polymer Platform for Engineering Thermoplastics has been Launched*, Progress Report, Shell Chemical Company, 1997.
6. I. M. Ward, M. A. Wilding, and H. J. Brody, *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 263 (1976).
7. K. Tomita, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 417 (1976).
8. K. Tomita, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **14**, 2 (1973).
9. K. Tomita, *Polymer*, **74**, 1476 (1976).
10. L. H. Peebles and W. S. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1206 (1959).
11. K. Yoda, *Die Macromol. Chem.*, **136**, 311 (1970).
12. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **14**, 55 (1973).
13. G. Challa, *Macromol. Chem.*, **38**, 123 (1960).
14. W. Griehl and G. Schnock, *Faserforsch. U. S. Textiltech.*, **8**, 408 (1957).
15. W. S. Ha and G. Y. Geoum, *J. Korean Soc., Textile Engineers and Chemists*, **13**, 210 (1976).
16. B. C. Sohn, "The Transesterification Reaction between Dimethylphthalate and Ethyleneglycol", Ph. D. Dissertation, Chung-Ang Univ. 1982.
17. J. G. Smith, C. L. Kibler, and B. J. Sublett, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 1851 (1966).
18. ICI(Germany), DE-OS 1,954,527, (1970).
19. Mitsubishi Rayon (Japan), JP 60,139,717,A2 (1985).
20. C. Hwo, K. Dangayach, T. Forschner, B. Cristea, F. Smith, D. Gwyn, K. Ghosh, and H. Brown, *Poly(trimethylene phthalates or naphthalate) and Copolymers New Opportunities in Film, Engineering Thermoplastics and Other Applications*, Progress Report, Shell Chemical Company, 1999.
21. C. C. Gonzales, J. M. Perena, and A. Bello, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **26**, 1397 (1988).
22. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, H. N. Cho, and J. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 212 (1993).
23. W. Griehl and G. Schnock, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 413 (1975).
24. M. Fomta, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **6**, 2343 (1968).
25. K. Yoda, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 1476 (1971).
26. A. Arunpal, *Chem. Age India*, **29**, 733 (1978).