

방향족 폴리에스테르의 합성 : II. 금속촉매별에 따른 에스테르교환반응시 온도의존성

박 상 순 · 임 승 순 · 김 동 국*

한양대학교 공과대학 섬유공학과 · *한양대학교 이과대학 화학과

(1993년 4월 15일 접수)

The Synthesis of Aromatic Polyester : II. Temperature Dependence of Transesterification in the Presence of Various Metal Catalysts

Sang Soon Park, Seung Soon Im, and Dong Kuk Kim*

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

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

(Received April 15, 1993)

요 약 : Dimethyl 2,6-naphthalate(2,6-DMN)과 Ethylene glycol을 190~250°C사이의 일정온도에서 촉매별로 에스테르교환반응시켜 반응속도와 온도의존성을 살펴보았다. 이때 반응정도에 따라 반응계에서 부산물로 유출되어 나오는 메탄올의 양을 측정하여 반응도를 측정하였다. 이전의 결과와 마찬가지로, Zn^{++} , Pb^{++} 등의 약염기성 금속화합물의 반응도는 촉매농도 뿐만 아니라 온도상승에도 지속적으로 증가하였다. 만족스러운 속도론적인 처리를 하기 위해서는 속도상수를 초기속도상수와 전체속도상수로 분류하는 것이 타당하였다. 2,6-PEN에서 Zn^{++} 의 활성화에너지값을 PET의 활성화에너지값과 비교하여 2배정도 높음을 알았다.

Abstract : The kinetic rate and temperature dependence of transesterification of 2,6-DMN with ethylene glycol was investigated in the presence of various catalysts under a given temperature ranging from 190 to 250°C. The degree of reaction was determined by the measurement of output of methanol which was distilled from the reactor. As was established earlier, the reactivity of metal compound(e.g. Zn^{++} , Pb^{++} etc.) known as a weak-base was found to be constantly increased as the concentration of catalysts and temperature was increased. The rate constant was divided into initial and total rate constant for a satisfactory kinetic evaluation. And also, Activation energy of Zn^{++} in 2,6-PEN was as about 2 times as better than that of Zn^{++} in PET.

서 론

Poly(ethylene 2,6-naphthalate)(2,6-PEN)은 Poly(ethyleneterephthalate)(PET)의 단량체인 Di-

methyl terephthalate(DMT)대신에 Dimethyl 2,6-naphthalate(2,6-DMN)를 사용한 것으로 2,6-DMN와 Ethylene glycol(EG)를 에스테르교환반응에 의해 생성된 Bis(2-hydroxy ethyl naphthalate)(BHN)

또는 그 올리고머의 중축합반응에 의해서 얻어진다.

이때 에스테르교환반응은 상압(또는 고압)하 197~250°C의 온도에서 생성된 메탄올이 제거되면서 진행되며, BHN이나 그 올리고머의 효과적인 형성에 있어서 촉매사용은 반드시 필요하다.

기존의 PET합성에 있어서는 생성반응속도와 촉매활성,¹⁻¹⁵ 그리고 온도의존성 등¹⁶⁻¹⁹에 관하여 활발한 연구가 진행되었으나, PEN합성의 경우에는 전세계적으로 아직 보고된 바 없으며 특허 출원만²⁰⁻²⁵ 되어 있을 뿐이다.

앞선 PEN 연구에서 연구자들은 2,6-DMN과 EG의 에스테르교환반응을 이용하여 BHN을 합성시 촉매활성을 지배하는 인자로서 메탄올 유출로 인한 반응물의 부피변화와 촉매량의 변화를 고려한 반응속도에 대하여 연구한 바 있었다.

이에 따르면, 촉매활성은 강염기성 금속화합물의 반응초기의 촉매활성을 제외하고는 그 금속화합물과 카르보닐기의 산소와의 배위결합을 형성하는 결합력이 반응속도에 절대적인 영향을 준다는 결과를 얻은 바 있었다.

그러나 촉매금속의 반응온도에 따른 촉매효과등에 대해서는 언급하지 않았으며, 또한 온도별 초기반응속도와 전체반응속도와와의 관계를 알 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 2,6-DMN과 EG의 에스테르교환반응을 이용하여 BHN 합성시 촉매활성지배인자를 고려한 촉매종류, 반응물간의 몰비에 따른 반응속도를 구해 온도별 반응속도와 활성화에너지를 실험적인 관찰을 통해 규명하고자 하였다.

실 험

시 약. PEN 중합반응시 사용한 출발물질인 2,6-DMN은 Greif Bros Co. Ltd.의 시약용을, 그리고 EG은 호남석유화학사제로 공업용을 정제없이 사용하였다.

에스테르교환반응시 사용한 촉매시약은 Zinc acetate dihydrate, Lead(II) acetate trihydrate, Manganese acetate tetrahydrate, Magnesium acetate

tetrahydrate, Cobalt acetate tetrahydrate, Antimony triacetate, Calcium acetate monohydrate는 Shinyo Chem. Co. Ltd., Junsei Chem. Co. Ltd., 그리고 Aldrich사제의 특급시약을 Metal-Glycolate 형태로 조제하여 사용하였다.

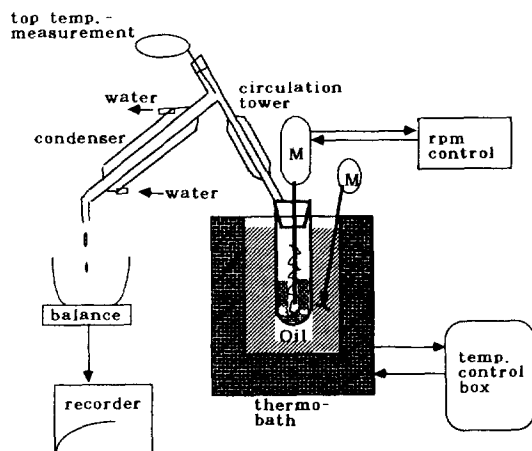
Metal-Glycolate의 조제. 각각의 촉매시약을 2g씩 계량하여 삼각플라스크에 넣은 후, 98g의 EG를 첨가하여 만든 2wt% EG 용액을 Hot-plate에서 140~170°C, 24시간 동안 교반하면서 촉매금속-Glycolate를 합성하였다.

실험 장치. BHN합성장치는 Scheme 1과 같이 Pyrex®로 제작된 상압하 Batch식 에스테르반응장치로 용량이 300g이며 Silicone Oil Heating방식이었다.

장치의 구성은 반응기, EG 및 촉매투입장치, 온도조절장치, 환류탑내의 온도감지장치, 그리고 유출메탄올량 측정장치로 구성되었다.

등온하 에스테르교환반응 실험. 반응기(Silicone Oil Bath)는 합성조건에 따라 각각 190~250°C의 온도범위에서 일정하게 등온을 유지하고 시약용인 고순도 2,6-DMN 150g을 반응관에 투입하여 30~40분간 용융시켰다.

2,6-DMN이 용융된 것을 확인한 후, 투입한 EG의 함량은 여러종류의 촉매에 대해 일정농도(1.5×10^{-4}



Scheme 1. The apparatus of transesterification reactor.

mol/mol DMN)로 보정하여 항상 몰비가 2.3(EG mol/DMN mol)이 되도록 하였다.

그리고 환류장치, 온도조절계가 부착된 300 ml의 Pyrex® 반응관의 내부온도를 일정하게 유지하여, 나선형의 교반기로 반응물을 회전수 65 rpm으로 일정하게 교반하면서 2시간동안 반응시킨 후, 질소기류 하에서 생성물을 냉각시켜 BHN 올리고머를 얻었다. 반응이 진행되면서 환류탑의 상부온도가 증가하여 유출되어 나오는 메탄올량을 이론유출량으로 나누어 반응율을 구하였다.

결과 및 고찰

BHN 올리고머의 생성반응에 있어서 반응속도^{1~15}는 촉매금속화합물의 금속종, 농도, 그리고 반응 온도등^{16~19}의 반응촉진제의 역할에 크게 의존함을 알 수 있으며, 보다 상세한 정보를 얻기 위하여 몰비효과와 등온에서 촉매별 반응속도를 살펴 보았다.

몰비에 따른 반응성. Fig. 1은 몰비를 2.0~3.0 mol EG/mol DMN으로 변경하면서 반응경과에 따라서 190~230°C로 온도가 변할때의 에스테르교환반응의 반응율을 살펴본 것이다.

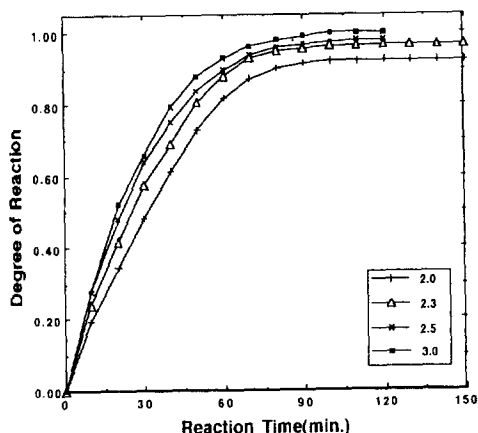


Fig. 1. The effect of various molar ratios on the transesterification of 2,6-DMN with EG at 230°C (zinc acetate conc. : 1.5×10^{-4} mol/mol DMN).

반응속도는 몰비가 증가할수록 증가하였고, 반응율 50%를 기준으로 반응시간을 살펴보면 몰비가 2.0에서는 32분, 3.0에서는 16분으로 감소하였으며, 전체반응율은 몰비가 2.3이상에서는 97% 이상이나 2.0에서는 92.5%로 낮아짐을 알 수 있었다.

이러한 몰비증가에 따른 반응시간의 감소와 반응율의 증가는 반응시 계내의 2,6-DMN이 과량으로 존재하는 EG와 접촉할 확률이 높은 것에 기인하지만, 다음 단계의 반응인 중축합반응시 과량의 EG에 의해서 반응이 진행되는 동안 부반응물질인 Diethylene glycol 등의 생성을 유발시킨다고 알려져 있기 때문에 몰비에 따른 영향을 최소화시키기 위하여 2.3으로 유지시켰다.

온도변화에 따른 촉매별 특성. 일반적으로 촉매는 반응물에 대한 용해도(solubility)가 좋으며 부반응물질을 적게 일으키면서 에스테르교환반응과 중축합반응에서 동일하게 활성을 가져야 하며, 또한 반응온도의 변화에 따라서도 반응안정성을 지니고 지속적으로 촉매활성을 유지하여야 한다.

이러한 촉매특성연구^{8~11}에서 온도의존효과를 조사할 때, PET경우 DMT의 용융점 이상의 온도이며 EG의 끓는점 이하인 155~197°C 범위에서 에스테르교환반응시 반응속도를 연구하였으나, 2,6-PEN의 경우에는 2,6-DMN의 용융점이 190°C로 매우 높기 때문에 PET에 비하여 40~50°C 이상의 고온에서 실험을 행하였다.

Fig. 2는 Zn^{++} 촉매(1.5×10^{-4} mol/mol DMN) 존재하에서 등온상태로 190~250°C 범위에서 2,6-DMN과 EG의 에스테르교환반응시켰을 때 유출메탄올량으로 측정한 반응율과 반응시간의 관계를 나타낸 것이다.

이때 Fig. 2에서 보듯이 반응이 250°C로 진행될 때는 반응율이 100% 이상인 결과를 얻은 것으로 미루어 보아 부산물인 메탄올 이외에 반응물인 EG까지도 계외로 방출이 일어남을 알 수 있었다. 이러한 EG의 유출현상은 반응계내의 EG량을 소모시켜 반응되지 못한 2,6-DMN량을 증가시키므로 더 이상의 반응이 이루어지지 않아 반응온도 250°C에서의 반응성의 평

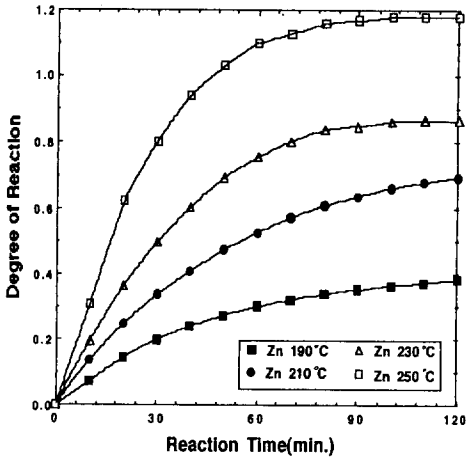


Fig. 2. The effect of temperature on the transesterification of 2,6-DMN with EG using zinc acetate (conc. : 1.5×10^{-4} mol/mol DMN).

가방법은 적합하지 않았다.

따라서 각각 200°C, 215°C, 230°C의 등온상태에서 촉매별 온도의존효과를 살펴 본 것이 Fig. 3이다.

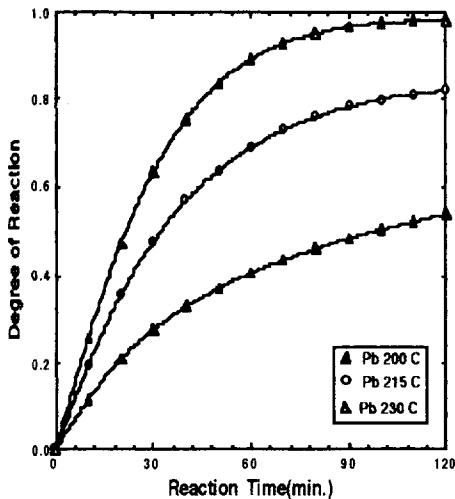
Fig. 3(a), (b), (c), (d)는 각각 Pb^{++} , Mn^{++} , Mg^{++} , Co^{++} 촉매 (1.5×10^{-4} mol/mol DMN)의 경우로써 온도증가에 따라 반응율이 현저히 증가되는 경향을 나타냈고, 또한 이들촉매의 초기반응성은 매우 좋았으나 반응중반이후에는 대체적으로 초반에

비하여 반응성이 떨어지는 경향을 보였다.

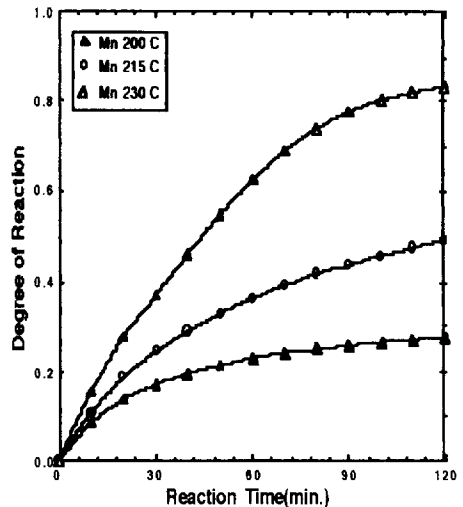
그리고 Fig. 3(e)에 나타난 Ca^{++} 촉매에 있어서는 Tomita등^{17,18}이 제시한 바와 같이 초기반응에서 강염기성에 의한 반응성이 저온(200°C)보다 고온(< 215°C)에서 반응시 잘 나타났으며, 215°C이상에서 온도증가에 따라 초기반응율은 차이가 없으나 반응시간이 경과하면서 다른 촉매와 비교시 차이가 서서히 나타남을 보여 주었다.

Fig. 3(f)은 Sb^{3+} 촉매 (1.5×10^{-4} mol/mol DMN)의 경우로서 본 실험에서 열거한 다른 acetate계 금속촉매와는 양상이 다른 반응과정을 보이고 있다. 반응온도가 증가함에 따라 반응율이 전반적으로 Ca^{++} 와 비슷하게 증가하는 경향을 보였으나, Mg^{++} 보다는 반응율이 크게 나타나 비등온상태에서 반응시 구한 촉매활성의 지표인자(Ordering factor)^{19,26}와는 다르게 등온상태에서 나타남을 알았고 이는 온도변화에 따른 반응도가 촉매활성의 순서와 반드시 일치하지 않음을 알 수 있었다. 또한 강한 루이스산 촉매인 Sb^{3+} 의 초기반응율이 Pb^{++} , Mn^{++} , Co^{++} 촉매금속 등과는 달리 아주 낮은 경향을 보였고 전반응율도 낮게 나타났다.

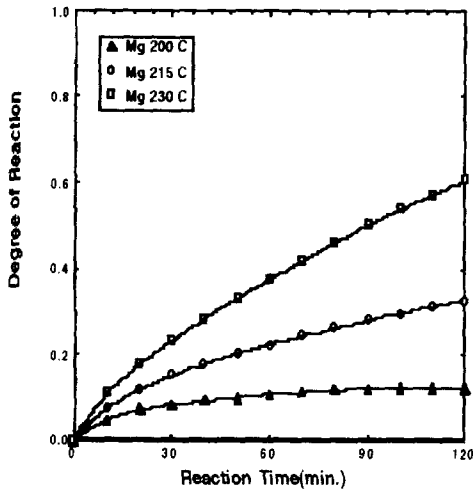
이러한 현상은 에스테르교환반응시 촉매효과가 금속종에 따라 차이가 발생하기 때문이며, 230°C에서



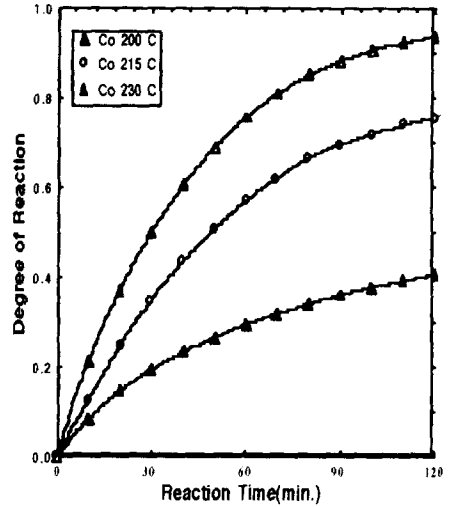
(a)



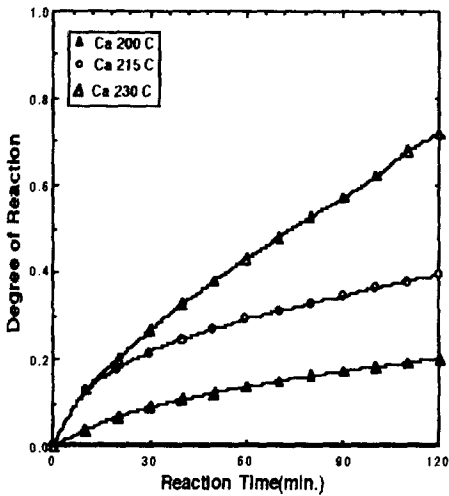
(b)



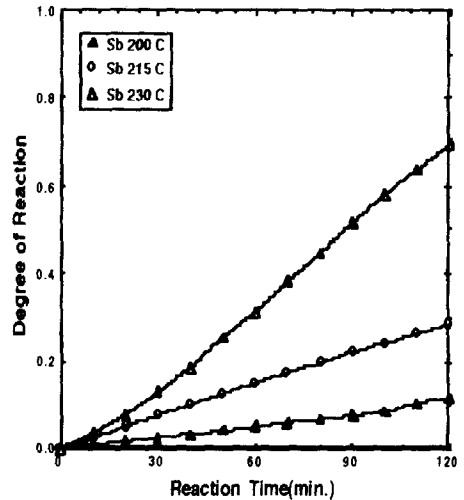
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 3. The effect of temperature on the transesterification of 2,6-DMN with EG using various metal acetates (conc. : 1.5×10^{-4} mol/mol DMN).

촉매별로 전체반응성을 비교한 것이 Fig. 4이다.

반응을 50%를 기준으로 살펴보면 Pb^{++} 21분, Zn^{++} 과 Co^{++} 31분, Mn^{++} 45분, Ca 75분, Sb^{3+} 88분, Mg^{++} 90분으로 나타났으며, 전체 반응율도 2시간 경과시 Pb^{++} 98%, Co^{++} 92%, Zn^{++} 87%, Mn^{++} 83%, Ca^{++} 72%, Sb^{3+} 69%, Mg^{++} 61%순으로 Pb^{++} 가 가장 우수한 촉매활성을 보였다.

이중 230°C의 반응조건에서 우수한 활성을 갖는 Co^{++} 촉매와 Zn^{++} 촉매는 초기반응율은 동일하였으나 Zn^{++} 은 반응중반이후 촉매의 침전현상이 점차적으로 일어나 반응성이 떨어졌으며 이러한 현상이 Co^{++} 촉매의 경우에는 일어나지 않았다.

또한 230°C에서 전체반응율의 비교시 Ca^{++} , Sb^{3+} , 그리고 Mg^{++} 는 활성이 떨어져 비등온하에서의 촉매활성²⁶과 등온하에서의 촉매활성이 차이가 있음

을 알았다. 이러한 등온하에서 얻어진 반응율-시간의 결과(Fig. 2와 Fig. 3)를 모델식 Y를 이용하여 반응속도적인 면으로 해석하였다.

온도변화에 따른 반응속도. 이전의 연구^{3~12,26}에서 기술한 바와 같이, 반응을 간단하게 methyl ester group(A)과 hydroxy group(B)간의 반응으로 생성물인 2-hydroxyethyl ester group(C)를 형성하는 반응식은 반응경과에 따라 지속적으로 생성되는 메탄올(D)을 반응계 외부로 강제로 방출시키기 때문에 역반응을 일으킬 수 없다고 보아 식(1)과 같은 비가역적인 반응¹⁸으로 처리하였다.



이때 반응차수는 methyl ester group과 hydroxy group의 몰농도 C_A , C_B 에 각각 1차인 2차반응으로 본다면 속도방정식은 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{-dC_A}{dt} = k C_A C_B \quad (2)$$

여기서, C_A , C_B : methyl ester group과 hydroxy group 몰농도

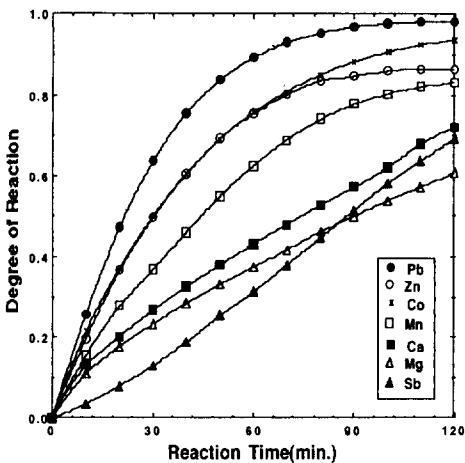


Fig. 4. The effect of temperature on the transesterification of 2,6-DMN with EG using various metal acetates at 230°C (conc. : 1.5×10^{-4} mol/mol DMN).

$C_{A,0}$, $C_{B,0}$: methyl ester group과 hydroxy group의 초기 몰농도 (mol/L)

e : 반응물의 부피변화율 $((V_{100} - V_0)/V_0)$

M : 몰비(EG 몰수/2,6-DMN 몰 수)

X : 반응율(실제유출량/이론유출량)

t : 반응시간

이때 메탄올의 유출로 인한 반응물의 농도변화²⁷와 촉매농도¹⁵의 변화에 따른 보정인자 $1/(1+eX)$ 를 식(2)에 대입하여 적분함으로써, 반응시간에 따른 농도의존항이 포함된 Y값을 구해 이를 식(3)에 나타냈다.

$$kC_{A,0}t = \frac{(1+e)^2}{2-M} \ln(1-X) + \frac{(1+e\frac{M}{2})^2}{M-2} \ln\left(\frac{M-2X}{M}\right) = Y \quad (3)$$

Fig. 5에서는 Zn^{++} (1.5×10^{-4} mol/mol DMN) 촉매의 실험에서 얻는 methanol effusion curve(Fig. 2)를 식(3)을 이용하여 Y-t 관계로 나타냈다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 190°C, 210°C, 230°C의 등온에서는 Y-t관계가 선형적인 관계를 유지하여

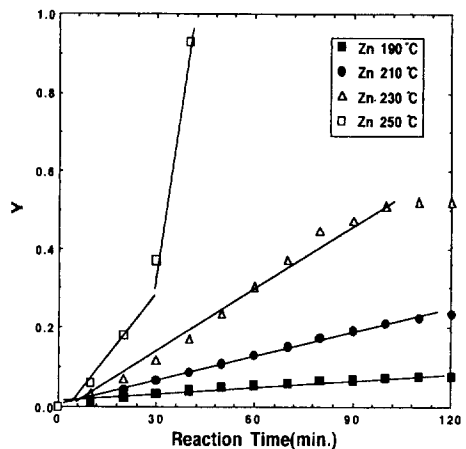


Fig. 5. Application of eq.(3) for zinc acetate (conc. : 1.5×10^{-4} mol/mol DMN).

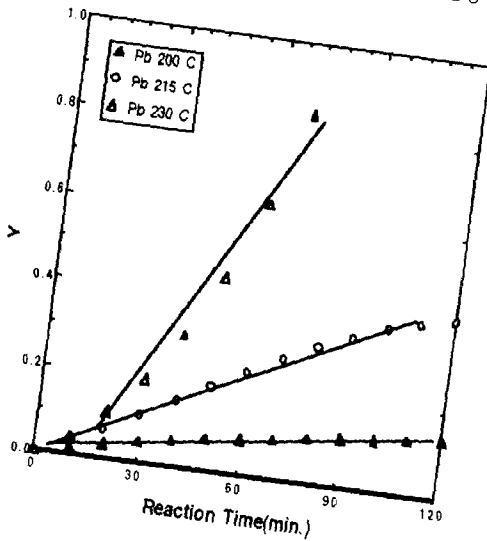
제시된 모델식(3)과 잘 일치하였으나, 250°C의 등온에서의 Y-t관계에서는 두개의 기울기가 뚜렷하게 존재하여 제시한 모델식과 일치하지 않음을 알았다.

이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 고온에서 실험이 진행되는 경우 부산물로 형성된 메탄올 이외에도 반응물인 EG가 계외로 유출되는 것으로, 250°C에서 속도모델식(3)을 적용하면 본 실험실에서 사 용한 반응을 조절하는 환류탑이 부산물과 반응물인

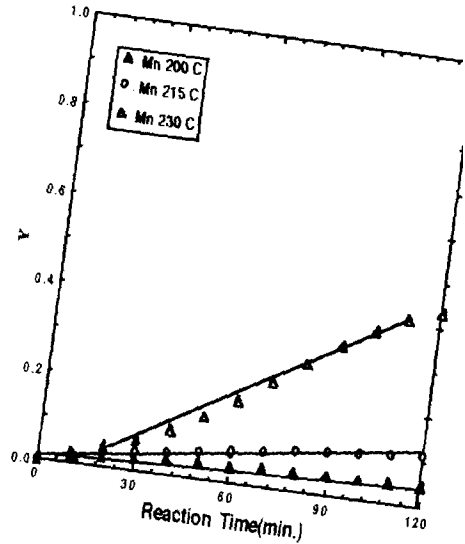
EG의 분리가 어렵고 이를 제어할 수 없는 일련의 현상이 일어났다고 생각되었다.

또한 190°C에서 반응이 진행되는 경우에도 관계가 선형관계를 유지하여 속도식에는 일치하였으나, 2,6-DMN의 용융점($T_m = 192^\circ\text{C}$)보다 인 관계로 2,6-DMN의 완전용해가 이루어지지 반응속도가 현저히 떨어짐을 알 수 있었다.

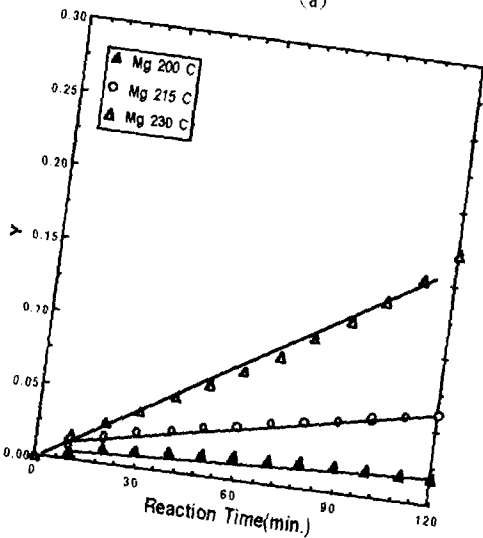
이러한 결과로써 2,6-DMN의 온도의존효과 속도모델식에 비교적 일치되는 200°C, 210°C



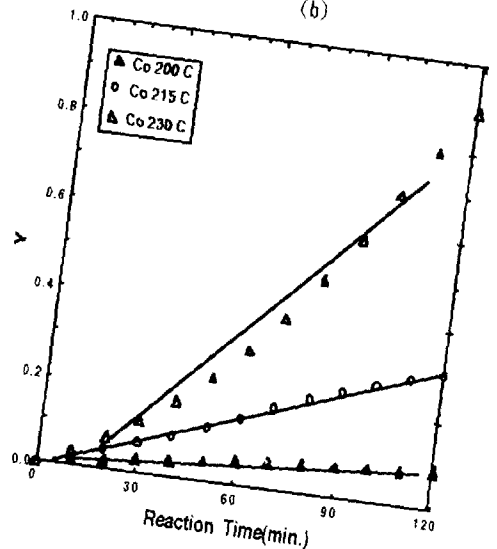
(a)



(b)



(c)



(d)

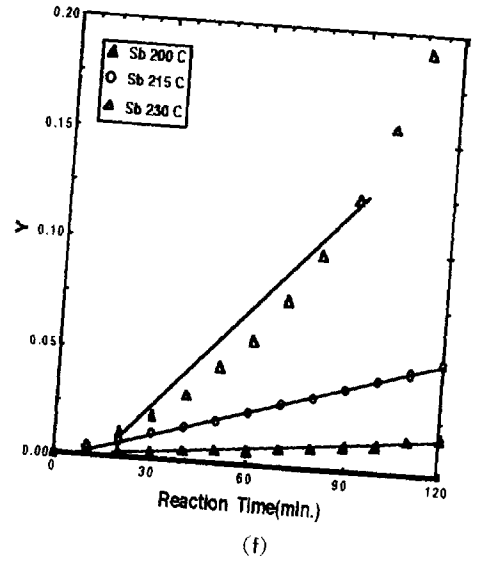
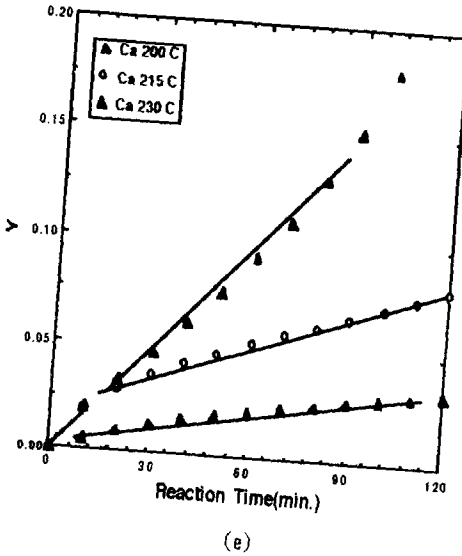


Fig. 6. Application of eq.(3) for metal acetates(conc. : 1.5×10^{-4} mol/mol DMN).

℃의 각각 등온상태에서 각촉매별 Y-t의 관계를 살펴본 것이 Fig. 6으로 대체적으로 선형적인 관계를 나타냈다.

그러나 Fig. 6의 사용된 아세테이트계촉매들의 200℃와 215℃의 Y-t 관계는 대체로 반응전반에 걸쳐 선형관계를 유지하였으나, Fig. 5의 Zn^{++} 촉매를 포함한 230℃의 경우에는 Pb^{++} , Co^{++} , Ca^{++} , Sb^{3+} 들의 반응초기속도와 반응전반속도간에 약간의 차이가 발생함을 알았다. 이러한 주된 원인으로는 촉매금속간의 활성이 반응초기와 반응초기이후에 촉매 반응기구-루이스산 효과등-와 온도효과에 따라서도 달라진다고 생각하여 반응초기와 반응전반의 속도를 비교하였다.

반응의 초기속도와 전체속도의 관계. 여러가지 촉매금속들을 사용하여 반응시키는 에스테르교환반응은 2,6-DMN과 EG의 단량체가 과량으로 존재하는 반응초기와 이와같은 경로를 거쳐 반응이 진행되면서 생성물이 많이 존재하는 반응초기이후의 속도와의 차이를 나타내기 때문에 이를 크게 나누어 초기반응속도와 전체반응속도로 나누었다.

이때 초기반응속도는 처음에 부반응물인 메탄올이 유출되는 시점에서 10분간을 기준으로 측정하였고,

전체반응속도는 반응개시부터 2시간을 기준으로 측정하였으며, 얻어진 Y-t관계의 기울기값으로 초기반응의 속도상수($k_{initial}$)와 전체반응의 속도상수(k_{total})를 구하여 Table 1에 나타냈다.

Table 1의 속도상수값을 전반응과 초기반응속도의 속도상수의 상대비($k_{initial}/k_{total}$)와 반응온도와의 관계를 Plot한 것이 Fig. 7이다.

Fig. 7(a)에서 알 수 있듯이 Zn^{++} , Pb^{++} , Sb^{3+} 의 초기반응속도상수는 저온(200℃)에서는 매우 컸으나 고온으로 갈수록 점차 떨어지는 경향을 보였으며, Mn^{++} 의 경우는 초기반응속도가 가장 큼을 알았고 반응온도변화에도 다른 촉매들과는 달리 초기반응속도가 반응을 지배하고 있음을 보였다.

Fig. 7(b)도 Mg^{++} , Co^{++} , Ca^{++} 의 초기반응의 존재를 나타낸 결과로서 촉매에 따라 의존도가 크게 다름을 보여주고 있다.

Mg^{++} 는 초기반응속도의존도가 매우 낮았으나 Zn^{++} , Pb^{++} , Mn^{++} , Sb^{3+} 와는 달리 온도증가에 따라서 점차 의존도가 증가하는 경향을 보였으며, Co^{++} 는 온도상승에 따라 초기속도의존도의 변화가 거의 없이 초기속도와 전체속도가 거의 동일해서 Y-t관계가 잘 일치함을 알 수 있었다. 이러한 초기

Table 1. Comparison to Initial and Total Rate Constant

°C	type of k	rate constant(k, $\times 10^{-3}$, l ² mol ⁻² min ⁻¹)						
		Zn ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Co ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sb ³⁺
200	k _{initial}	1.61	1.63	1.04	0.90	0.41	0.44	0.12
	k _{total}	1.39	1.15	1.00	0.50	0.67	0.36	0.11
215	k _{initial}	2.56	3.64	2.25	1.39	0.77	1.18	0.37
	k _{total}	3.33	4.06	2.00	1.07	1.00	0.66	0.38
230	k _{initial}	3.90	6.36	3.92	3.68	1.30	1.53	0.66
	k _{total}	6.67	6.25	3.75	2.50	1.50	1.41	1.10

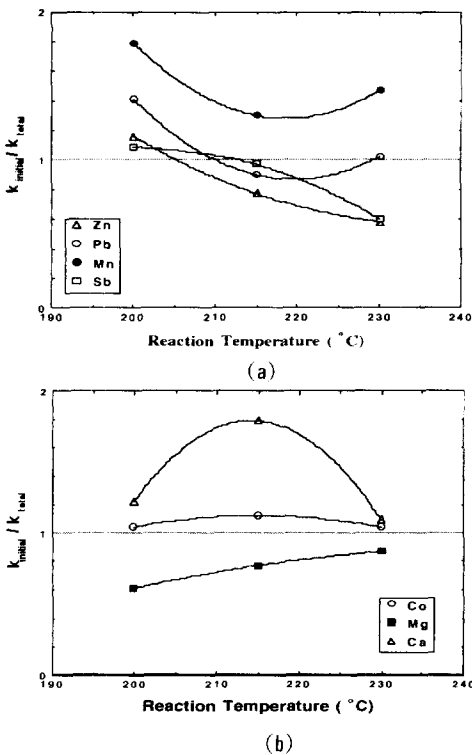


Fig. 7. Relative ratios of initial rate constant(k_{initial}) to total rate constant(k_{total}).

속도와 전체속도의 일치는 초기의 촉매활성이 좋은 경우에는 우수한 촉매활성을 지닌다고 볼 수 있으나 초기활성이 떨어지는 경우에는 반대의 결과를 얻을 수 있다. 또한 Ca^{++} 는 전반적으로 초기속도의존도가 지배하며 215°C에서 가장 컸으나 온도변화에 따라 의존도가 증가하다 감소하는 종형태를 취하여 온도 변화에 가장 민감함을 알 수 있었다. 그러나 이미

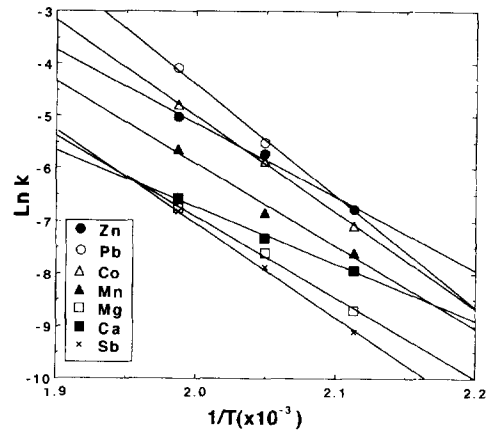


Fig. 8. Arrhenius plots of metal acetates in the temperature dependence.

연급한 바와 같이 염기도가 큰 Ca^{++} 는 초기반응성은 좋으나 전체적인 반응성은 떨어짐을 알았으며, 또한 Sb^{3+} 는 측정된 온도범위에서는 초기반응성도 떨어지며 활성이 미미하였으나 중축합반응시에는 뛰어난 촉매효과가 있음이 알려져 있다.

촉매별 활성화에너지 변화. 여러가지 촉매를 사용하여 얻어진 온도변화에 대한 반응속도의 차를 구하기 위해 Table 1에 제시한 전체속도상수값(k_{total})을 Arrhenius plot하였다.

이때 식(4)과 같이 Arrhenius식의 양변에 대수를 취하여 $u = ax + b$ 의 형태로 나타냈으며, Fig. 8과 같이 $\text{Ln } k_{\text{total}}$ 에 대한 $1/T$ 의 관계로 Plot하였다.

$$\text{Ln } k_{\text{total}} = (-\Delta E_a/R) \frac{1}{T} + \text{Ln } A \quad (4)$$

결론

Table 2. Comparison to Activation Energy with Various Catalysts

Metal species	ΔE_a (KJ/mol)
Zn^{++}	190
Pb^{++}	176
Co^{++}	159
Mn^{++}	150
Mg^{++}	156
Ca^{++}	134
Sb^{3+}	173

이때 동일조건에서 촉매변화에 따른 Fig. 8의 기울기로부터 활성화에너지값을 구하여 Table 2에 나타냈다. 이전에 연구자²⁶들이 행한 PEN의 반응연구에서 촉매활성은 지표인자로 제시된 안정화상수값($\log \beta_1$)¹⁹이 10정도인 Pb^{++} , Zn^{++} , Co^{++} 등의 촉매활성이 우수하였고, 안정화상수가 10이하인 Mn^{++} , Ca^{++} 와 10이상인 Sb^{3+} 등은 촉매활성이 떨어진다는 결론을 제시한 바 있으나 본 실험에서 Sb^{3+} 는 촉매활성이 우수한 Pb^{++} 와 거의 동일한 활성화에너지값을 가지며 활성이 떨어지는 Ca^{++} 는 오히려 다른 촉매들과 비교시 가장 낮은 활성화에너지값을 갖는 것으로 미루어 본 연구만으로는 활성화에너지값과 촉매활성과의 상관관계를 논의할 수는 없었다.

그러나 다른 견해로 활성화에너지와 반응온도의존성의 관계를 살펴보면,²⁸ 높은 활성화에너지를 갖는 반응은 온도에 민감하고 낮은 활성화에너지를 갖는 반응은 상대적으로 온도에 민감하지 못하다고 알려져 있다.

이러한 관점에서 촉매별 활성화에너지는 Zn^{++} 에서 190 KJ/mol로 가장 온도에 민감하였으며, 이를 Shah¹⁶가 PET에서 구한 활성화에너지값 103 KJ/mol과 비교하면 PEN의 경우가 PET보다 2배정도 온도에 민감함을 알 수 있었다.

또한 Pb^{++} 와 Sb^{3+} 는 173~176 KJ/mol로 Mn^{++} , Mg^{++} , Co^{++} 의 156~159 KJ/mol보다 온도에 민감하였으며, Ca^{++} 의 경우는 134 KJ/mol로 반응 온도에 가장 민감하지 않았다.

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 나타냈다. 이 결과로부터 온도변화에 따른 반응속도가 2,6-DMN, EG, 그리고 촉매농도에 각각 1차인 3차식이었으며 반응의 초기속도와 전체속도간에는 차이가 있음을 알았다.

2. 초기속도의존성은 Zn^{++} , Pb^{++} , Mn^{++} , Sb^{3+} 경우 온도증가에 따라 점차 감소하는 경향을 보였고, Mn^{++} 이 가장 초기반응속도의 의존도가 큼을 나타냈다. 그리고 Mg^{++} 는 초기속도의존성이 그다지 크지 않았고, Co^{++} 는 초기속도의존도가 반응후반기까지 유지되었으며, Ca^{++} 는 온도변화에 따라 초기속도의존도가 달라짐을 알았다.

3. 활성화에너지와 반응온도의존성의 관계를 살펴보면, Zn^{++} 는 190 KJ/mol로 가장 온도에 민감하였으며, PET에서 구한 활성화에너지값 103 KJ/mol과 비교하면 PEN의 경우가 PET보다 2배정도 온도에 민감함을 알 수 있었고, 촉매별 활성화에너지 비교시반응이 온도에 민감하다고 반드시 촉매활성이 우수하다고 볼 수는 없었다.

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

참고 문헌

1. M. F. Sorsta and N. A. Chebatureva Jr., *Mosk. Khim Tekhmol. Inst.*, **61**, 103 (1969).
2. K. V. Datye and H. M. Raje, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 205 (1985).
3. J. Yamanis and M. Adelman, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1961 (1976).
4. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **20**, 3447 (1982).

5. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Chem. Eng. Sci.*, **41**(9), 2197 (1986).
6. W. Griehl and G. Schnock, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **30**, 413 (1957).
7. C. M. Fontana, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **6**, 2343 (1968).
8. G. Challa, *Makromol. Chem.*, **38**, 123 (1960).
9. M. Sumoto, *Kogyo Kagaku Zasshi*(*J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*), **66**, 1867 (1963).
10. K. Yoda, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 1476 (1971).
11. L. H. Peebles Jr. and W. S. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1206 (1959).
12. S. G. Hovenkamp, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **9**, 3617 (1971).
13. C. C. Walker, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **21**, 623 (1983).
14. A. Arunpal, *Chem. Age India*, **29**, 733 (1978).
15. M. J. Barandiaran, *J. M. Asua, J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **27**, 4241 (1989).
16. T. H. Shah, J. I. Bhatti, G. A. Gamlen and D. Dollimore, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **21**(4), 413 (1984).
17. K. Tomita, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 417 (1976).
18. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **14**, 55 (1973).
19. L. G. Van Uiter, W. C. Fernelius and B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2736 (1953).
20. Anon, *Research disclosure*, **294**, 807 (1988).
21. Anon, *Research disclosure*, **294**, 816 (1988).
22. W. J. Jackson and T. H. Wicker, Jr. *U. S. Patent*, 4745211 (1988).
23. D. E. Van Sickle, *U. S. Patent*, 4876378 (1989).
24. E. Wiegand, W. Niemann and M. Kohler, *Ger. Offen.*, 2455666 (1975).
25. U. Shigeo, *European Patent*, 225631 (1987).
26. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 212 (1993).
27. C. G. Hill, Jr., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design", Vol. 3, 24, John Wiley & Sons, New York, 1977.
28. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", Chapt. 2, 29, John Wiley & Sons, New York, 1972.