

Bis-hydroxyethyl Naphthalate 의 축중합 반응에 관한 속도론적 연구

이성진 · 정성일[†]

한남대학교 화공고분자공학부

(2002년 1월 25일 접수, 2002년 5월 10일 채택)

Kinetic Study on the Polycondensation Reaction of Bis-hydroxyethyl Naphthalate

Seong Jin Lee and Seong Ihl Cheong[†]

Department of Chemical and Polymer Engineering, Hannam University, Daejeon, Korea

[†]e-mail: suho@eve.hannam.ac.kr

(Received January 25, 2002; accepted May 10, 2002)

요약 : Antimony trioxide 촉매를 사용하여 241 – 260 °C 범위에서 bishydroxyethyl naphthalate (BHEN)의 축중합 반응에 관한 속도론적 연구를 수행하였다. 반응은 회분식 반응기에서 진행되었고 반응물의 농도는 high performance liquid chromatography (HPLC)를 사용하여 측정하였다. 분자종 모델을 적용하여 구한 반응속도상수의 정반응 및 역반응 활성화 에너지 값은 각각 19.7과 31.4 kcal/mole이었으며, 평형상수는 1.4–2.0으로 PET 축중합 반응의 경우보다 큰 값을 가지며 온도에 따라 어느 정도 변화였다. 말단기인 hydroxyethyl기의 반응속도는 분자의 크기에 관계없이 일정함을 Flory 모델식으로부터 확인할 수 있었다. 관능기 모델을 적용한 결과 정반응과 역반응 활성화 에너지 값이 큰 차이가 없었으며, 평형상수는 1.4정도의 값을 가졌다. 관능기 모델로부터 구한 속도상수 값은 분자종 모델로부터 구한 값의 3–4배로서 두 모델이 모두 반응계를 잘 설명하였다. 제안된 분자종 모델이 10개의 분자종을 모두 예측해야 하는 어려움에도 불구하고 실험 결과와 잘 맞음을 알 수 있었다.

ABSTRACT : The kinetics of polycondensation of bishydroxyethyl naphthalate has been studied in the range of 241 – 260 °C using antimony trioxide catalyst. The reaction was performed in a batch reactor and the concentration of reaction mixture was measured with HPLC. The activation energy values of forward and reverse reaction determined from molecular species model were found to be 19.7 and 31.4 kcal/mole, respectively, and the equilibrium constants were in the range of 1.4–2.0, which were larger than that of polycondensation of PET and varied to some degree with temperature. It was confirmed by applying the Flory's distribution function that the reaction rate of the hydroxyethyl group does not depend on the molecular size. By applying functional group model, we observed that there was few difference between the activation energy of the forward reaction and that of reverse reaction, therefore the equilibrium constant has almost constant value of 1.4. The rate constants obtained from functional group model was about 3–4 times larger than that from molecular species model, which showed that both model explains the reaction system well. Although the molecular species model should predict the concentration of as many as ten molecules, it fits for the experimental results well.

Keywords : PEN, polycondensation, modeling, BHEN.

서 론

Poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN)는 합성섬유, 필름, 포장용기 등의 원료로 널리 쓰이는 poly(ethylene terephthalate) (PET)보다 열적, 기계적 물성이 더 우수하여 그 수요가 증대되고 있다. 최근 PEN의 원료인 dimethyl naphthalate (DMN)의 대량생산이 가능해져 PET와 가격 면에서 경쟁력 있게 되면서 이를 이용한 제품개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. PEN의 제조공정은 크게 2 단계의 반응으로 볼 수 있다. 첫 번째 단계에서는 DMN과 ethylene glycol (EG)의 에스테르 교환반응에 의해 bis(hydroxyethyl) naphthalate (BHEN)이 주성분인 올리고머가 얻어진다. 두 번째 단계에서는 저분자량 올리고머의 축중합 반응에 의해 PEN이 얻어진다. PET는 주사슬측이 벤젠고리인데 비해 PEN은 나프탈렌고리를 포함하고 있어 강직도가 PET와 크게 달라져 반응 경향성이 차이가 난다고 알려져 있다.

PEN의 에스테르 교환반응에 대한 연구와¹⁻⁴ 축중합 반응에 관한 연구는⁵⁻⁷ 지금까지 꾸준히 진행되어 오고 있다. 올리고머로부터 축중합 반응에 의해 PEN이 만들어질 때 반응액의 점도가 높아지면서 반응에 의한 EG의 생성과 물질전달에 의한 외부로의 제거가 동시에 진행된다. 이 처럼 축중합 반응의 경우 생성물의 분자량이 작을 때는 화학반응이 전체 반응속도를 지배하고, 생성물의 분자량이 클 때는 물질전달현상이 전체의 반응속도를 지배하므로 축중합 반응 메카니즘에 관한 연구를 어렵게 한다.

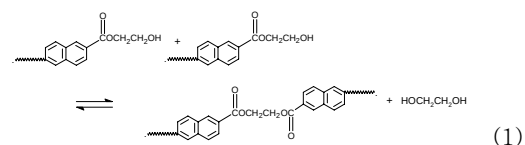
PET의 축중합 반응은 많은 연구가 진행된 결과 말단기인 hydroxyethyl기에 대하여 2차 반응이며 촉매에 대한 반응속도는 낮은 촉매농도에서는 농도에 비례한다고 알려져 있다.⁸⁻¹⁴ 올리고머의 중합도에 관계없이 hydroxyethyl기의 반응성은 일정하다고 하는 Flory의 축중합 이론이 그대로 받아들여지고 있다.^{10,13,15,16} 또 축중합 반응은 가역반응이며 반응평형상수는 0.3-0.8 정도의 값을 가지며 온도에 따라 크게 변화하지 않는다고 알려져 있다.^{8-10,13} PEN의 축중합 반응에 관한 속도론적인 연구는 거의 보고되지 않았으나 최근 박 등에^{6,7} 의해서 발표되었다. 그들은 성장반응과 분해반응을 함께 고려하였으며 성장반응의 활성화 에너지는 142 kJ/mol로 PET에 비해 1.5배정도 크고

반응온도가 높고 교환속도가 증가할수록 고분자량의 물질이 얻어짐을 보고하였다. 그들은 분자량이 큰 범위에서 중합속도에 관한 연구를 진행하였는데 분자량이 클 경우 중합반응뿐 아니라 물질전달 및 부반응 현상이 함께 일어나 축중합 반응현상에 관한 관찰이 어렵다.

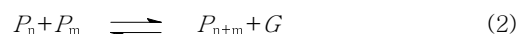
본 연구에서는 중합도가 매우 낮은 범위에서 축중합 촉매로 널리 사용되는 antimony trioxide 촉매를 사용하여 반응속도론에 근거하여 축중합 반응을 살펴보고 PET 축중합 반응과의 차이점을 살펴보고자 한다. 회분식 반응기에서 분자중 모델을 적용하여 EG, BHEN, 올리고머의 hydroxyethyl기의 반응성을 평가하고 반응기 모델과의 차이점도 함께 살펴본다.

수학적 모델 개발

반응기 모델. BHEN과 올리고머의 축중합 반응은 hydroxyethyl기끼리 반응하여 EG를 생성하면서 분자량이 증가된다. 이 반응은 가역반응으로 반응식은 다음과 같이 표현된다.



축중합 반응에서 반응이 진행될수록 EG의 생성량이 줄어들어 EG의 변화량을 정확히 측정하는 것이 매우 어렵고, 또 EG의 유출량이 적어도 반응물에서 각 성분의 농도는 크게 변화한다고 알려져 있다.¹⁹ 즉 EG의 유출속도를 이용하기보다 반응물의 농도를 직접 측정하여 사용하는 것이 반응속도론에 관한 연구를 수행하는데 바람직하다. 이러한 관점에서 반응물의 종류를 모두 고려하여 회분식 반응기에서의 반응성을 살펴보고자 한다. 반응물에 존재하는 올리고머는 반복단위가 다음과 같이 표시되는 분자중으로 표시할 수 있고 각 분자중들은 HPLC에 의해서 그 농도를 측정하였다. 중합도가 n 인 올리고머의 분자중을 P_n 으로 표시하면 BHEN은 P_1 으로 표시되고 축중합 반응은 다음식으로 표시된다.



여기서 G 는 EG를 나타낸다.

올리고머의 반응성은 반복단위의 개수에 관계없이 일정하다고 가정한다. 반응이 진행됨에 따라 반응물의 점도가 커지면 EG가 즉시 외부로 유출되지 못하고 올리고머에 의해 저항을 받게 되고 반응속도에 영향을 줄 수 있다. PET의 축중합 반응의 경우 중합도가 30이 넘으면 점도가 커져 응축물의 제거에서 확산에 의한 효과를 무시할 수 없다고 알려져 있다.^{15,20} PEN은 PET보다 점도가 더 크므로 중합도가 더 낮은 범위에서도 이러한 효과가 나타날 수 있다. 확산 효과는 무시하고 중합농도에 의한 효과만을 살피기 위해 사전 실험에 의해 중합도가 크게 높아지지 않는 반응조건을 살펴본 결과 주어진 실험조건에서 반복단위가 9정도 까지가 적당함을 확인하였다. 따라서 본 실험에서는 반복단위가 9 이하의 올리고머만을 고려하였고 확산효과는 무시하였다. 각 분자종의 반응식은 다음과 같다.

$$(n=1): \frac{dP_1}{dt} = -4k_p P_1 \sum_{m=1}^{Z-1} P_m - 4k_p P_1^2 + 4k_p' G \sum_{m=2}^Z P_m \quad (3)$$

$$(5 \geq n \geq 2): \frac{dP_n}{dt} = -4k_p P_n \sum_{m=1}^{Z-n} P_m - 4k_p P_n^2 + 4k_p \sum_{m=1}^k P_m P_{n-m} + 4k_p' P_n \sum_{m=n+1}^{Z-n} P_m - 2k_p'(n-1)GP_n \quad (4)$$

$$(n \geq 6): \frac{dP_n}{dt} = -4k_p P_n \sum_{m=1}^{Z-n} P_m + 4k_p \sum_{m=1}^k P_m P_{n-m} + 4k_p' P_n G \sum_{m=n+1}^Z P_m - 2k_p'(n-1)GP_n \quad (5)$$

$$\frac{dG}{dt} = 4k_p \sum_{n=1}^4 [P_n \sum_{m=n}^{Z-n} P_m] - 2k_p' G \sum_{m=1}^Z (m-1) P_m \quad (6)$$

여기서 z 는 고려된 반복단위의 최고값 ($z=9$), k 는 $n/2$ 의 정수값, k_p 는 올리고머 hydroxyethyl기끼리의 반응속도상수이며 k_p' 는 올리고머 hydroxyethyl기와 EG의 hydroxyethyl기와의 반응속도상수이고 P_n , G 는 각각 중합도가 n 인 올리고머와 EG의 몰농도이다. 회분식 반응기를 사용하고 생성된 EG를 제거하지 않는 상태로 반응을 진행시킬 경우 반응기의 부피는 일정하다고 가정하면 계에서의 물질수지식은 위에서의

반응식과 동일하다. 반응초기의 반응물의 몰수를 P_{i0} ($i=1-9$), G_0 라하고 반응시간에 따라 Runge-Kutta법을 이용하여 위의 미분식을 계산하였다.

반응기 모델 최적화. 여러 온도 조건 (241, 251, 260 °C)에서 반응시간에 따라 올리고머의 농도를 측정하였으며 측정값과 반응기 모델로부터 얻어진 값에 오차의 제곱의 합을 목적함수(F)로 정하였다.

$$F = \sum_{k=1}^3 \sum_{t=0}^{\text{final}} \left\{ \sum_{i=1}^z (P_i(k, t) - P_{i, \text{exp}}(k, t)) \right\}^2 \quad (7)$$

여기서 k 는 반응온도 ($1=241, 2=251, 3=260$ °C), $P_{i, \text{exp}}(k, t)$ 는 주어진 온도 및 반응시간에서 실험으로 얻어진 올리고머의 몰농도이다. 빈도인자와 활성화 에너지를 그대로 조절변수로 사용하여 최적화할 경우 조절값이 지수 항에 있어 변수조정과정에서 변화 폭이 너무 커 발산할 우려가 있어 Barandiaran 등이²¹ 적용한 방법과 동일하게 기준온도에서의 속도상수값을 기준으로 속도상수항을 변형시켰으며 기준속도상수 k_{ref} 와 활성화에너지를 조절변수로 하여 목적함수의 값이 최소가 되도록 최적화를 수행하였다.

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) = k_{\text{ref}} \exp(-E_i(1/T - 1/T_{\text{ref}})/R) \quad (8)$$

여기서 k_i 는 고유속도상수, A_i 는 빈도인자, E_i 는 활성화에너지, k_{ref} 는 $A_i \exp(-E_i/RT_{\text{ref}})$, T_{ref} 는 기준 온도이다.

이렇게 하여 얻어진 A_i 와 E_i 를 사용하여 여러 촉매 농도에서 반응시간에 따라 측정된 값으로 최적화를 수행하여 고유속도상수 값과 활성화에너지 값을 구했다.

실 험

실험장치. 실험장치는 일반적인 회분식 반응기, 반응온도 조절장치, 냉각기로 이루어져 있다. 반응기는 가열맨틀로 가열하였으며, 반응물이 완전히 용해되었을 때 촉매를 투입하였다. 반응온도는 온도조절장치에 의해 조절되었고 생성된 EG는 냉각기에 의해 환류되어 외부로의 유출을 방지하였다. 촉매투입직전 시료를 채취하여 초기 농도로 사용하였고 일정한 시간

간격으로 반응물을 채취하여 농도를 측정하였다. 원료인 BHEN은 두 단계를 거쳐 실험실에서 얻어졌다. 우선 DMN과 과량의 EG로부터 에스테르 교환반응에 의해 단량체가 제조되었다. 이렇게 제조된 반응물은 증류수로 재결정되어 DMN, 부반응물과 에스테르 반응용 촉매를 제거된 후 약간의 올리고머가 포함된 BHEN 혼합물이 얻어졌다. 이 BHEN 혼합물을 HPLC에 의해 성분을 분석하였고 대부분은 BHEN과 그 올리고머로 확인되었고 그 결과를 원료의 농도로 정하였다. DMN은 Amoco사의 제품을, EG는 공업용으로 정제없이 사용하였고, 촉매는 시약용 antimony trioxide(Sb_2O_3)를 사용하였다.

축중합 반응 및 분석. 반응기에 BHEN 0.2 mol을 넣고 반응온도 ($241 \sim 260^\circ\text{C}$)까지 가열하여 용융시켰다. 축중합 반응은 관능기끼리의 반응이므로 촉매

없이도 반응이 진행될 수 있으므로 이러한 효과를 최소화하기 위하여 촉매투입 직전에 시료를 채취하여 반응초기농도로 정하였고 촉매투입할 때부터를 반응시작시간으로 정하였다. 반응액의 온도를 일정하게 유지한 후 일정량 (0.05 wt%)의 촉매를 첨가하고 반응온도를 측정하였다. 반응물의 농도를 측정하기 위해 HPLC를 사용하였고 분석방법은 Zaborsky와²² Lei 등이¹³ 사용한 방법을 수정하여 사용하였다. 컬럼은 Resolve Silica 90 Å 5 μm 를, 이동상 용매로는 chloroform과 ethanol을 100/2.2 부피비로 섞어서 사용하였고 검출기로는 UV-검출기를 사용하였다. 채취된 시료는 용매 (1,1,2,2-tetrachloroethane)에 용해한 후 이동상에 섞어 사용하였다. 올리고머는 분자의 크기와 극성에 따라 분리된다. 우선 극성이 작은 DMN군이 제일 먼저 용출되었고, 극성이 큰 BHEN

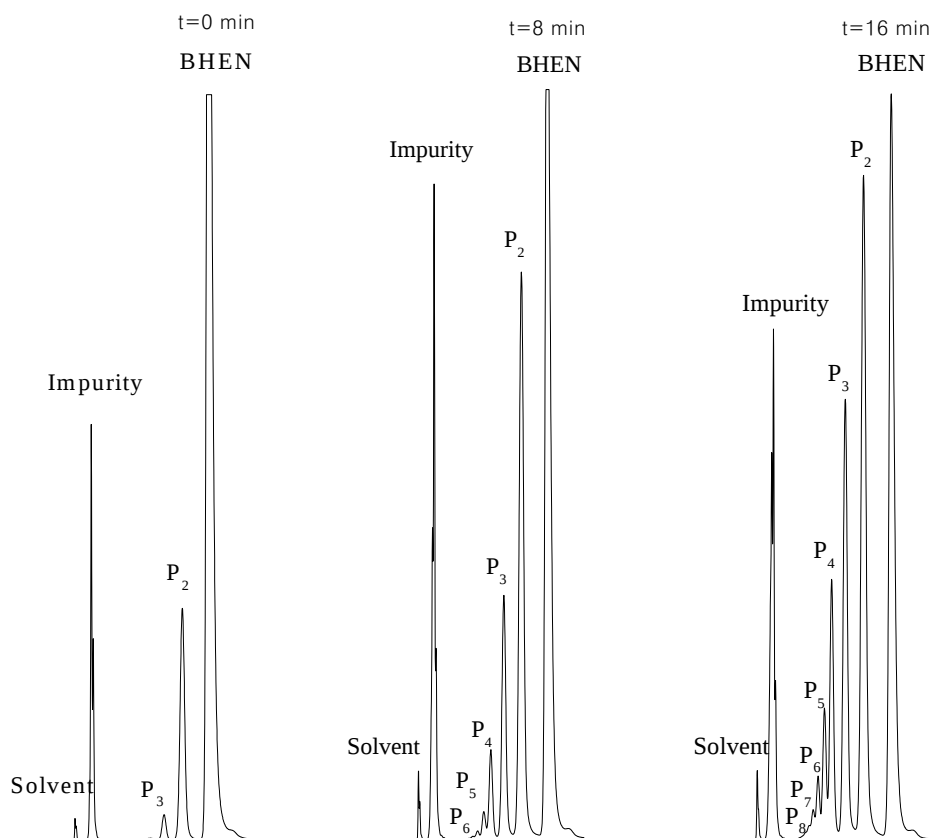


Figure 1. HPLC chromatograms of BHEN polycondensation reaction products at different reaction time at $T=241^\circ\text{C}$.

과 동일계통의 올리고머는 뒤에 용출되었다. BHEN 계통의 올리고머는 분자의 크기에 따라 순서대로 용출되어, 분자량이 작은 BHEN이 제일 늦게 용출되었고 분자량이 큰 올리고머는 빨리 분자량이 작은 것은 천천히 용출되었다.

결과 및 고찰

Figure 1에 재결정에 의해 얻어진 BHEN 혼합물 원료와 반응이 어느 정도 진행된 시료의 HPLC 그래프를 보였다. 재결정에 의해 얻어진 시료의 그래프 ($t = 0$ min)를 보면 P종은 BHEN을 제외하고 거의 모두 제거되었으며 P종보다 체류시간이 빠른 위치에 나타나는 불순물은 약 5% 정도 포함하고 있음을 보여 주고 있다. DMN의 피크는 불순물보다 앞쪽에서 나타남을 확인하였다. 원료는 DMN의 에스테르 교환반응에 의해서 얻어진 물질이며, 이 반응에 의해서는 DMN 말단기의 한쪽이 hydroxyethyl기로 치환되어 mono hydroxyethyl naphthalate (MHEN)이 된 후 연속하여 나머지 한쪽도 치환되어 BHEN이 만들어진다. 불순물의 피크 위치가 DMN과 DMN의 말단기 양쪽이 hydroxyethyl기로 모두 치환된 BHEN의 중간 위치에 나타난 것으로 보아 불순물의 피크는 DMN의 에스테르 교환반응시 중간 물질인 MHEN으로 추정되었다. HPLC에서의 체류시간은 충전물과 물질간의 극성에 의해 결정되고, MHEN의 말단기는 DMN과 BHEN의 말단기의 중간 정도의 극성을 가진다. 또 반응이 어느 정도 진행된 시료의 HPLC 그래프 ($t = 8, 16$ min)를 보면 MHEN으로 추정되는 물질의 피크가 BHEN과 동일한 경향으로 분리되면서 그 면적이 약간 늘어나는 모습을 보이고 있다. 이는 MHEN으로 추정되는 물질이 중합반응에 의해 주사슬의 개수가 늘어가고 있음을 보여주는 것으로 주어진 피크가 MHEN이라는 확신을 더해주고 있다. MHEN과 동일계열의 물질로 추정되는 물질에 대한 확인과 정량분석이 이루어져야 하나 MHEN 표준시료를 확보하지 못하였고 또 원료에서 MHEN의 피크면적이 전체에서 약 5% 정도로 작기 때문에 불순물로 가정하여 계산하였다. 반응이 진행된 시료의 HPLC 그래프를 보면 P종은 분자량에 따라 피크가 대부분 잘 분리되고 있으나 분자량이 커져 중합도가 9이상 (P_9)의 물질은 생성되는

양이 작고 따라서 피크가 잘 분리되지 않음을 보이고 있다. 주어진 실험에서 전환율이 가장 클 경우에도 P_9 이상의 피크에 대한 면적은 1% 미만으로 그 양이 매우 적어 모델에서의 계산시 P_9 까지의 물질만을 고려하였다.

Figure 2, 3, 4에서는 각각 260, 251, 241 °C에서 반응시간에 대한 원료인 BHEN과 P_2 부터 P_9 까지의 무게분율을 나타내었다. 반응실험은 먼저 반응물을 반응기에 투입하고 주어진 온도까지 가열한 후 촉매를 투입하여 반응을 진행시켰다. 축중합 반응은 비록 그 양은 작으나 촉매가 없어도 반응이 일어날 수 있음이 널리 알려져 있다. 반응물을 주어진 온도까지 가열할 동안 반응이 진행되었는지를 확인하기 위해 촉매 투입 직전에 시료를 채취하여 분석한 결과 약간의 P_2 , P_3 가 생성됨을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 촉매 투입 직전에 시료를 채취하여 이 때를

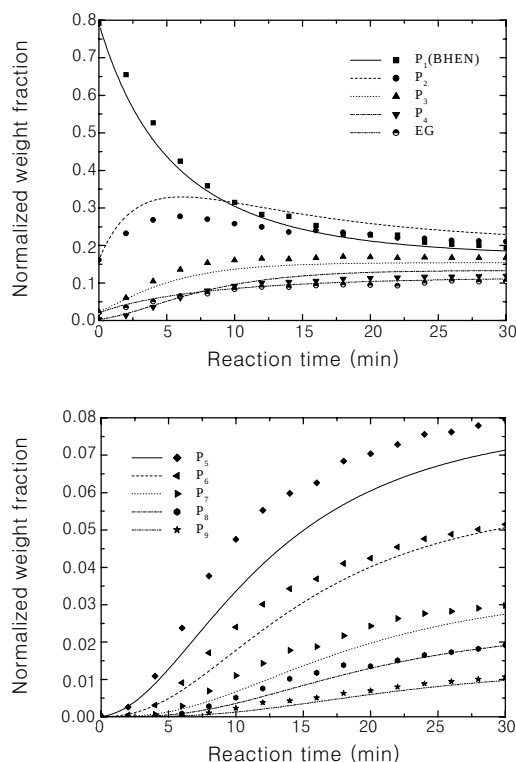


Figure 2. Normalized weight fraction of different molecular species in the BHEN polycondensation at 260 °C.

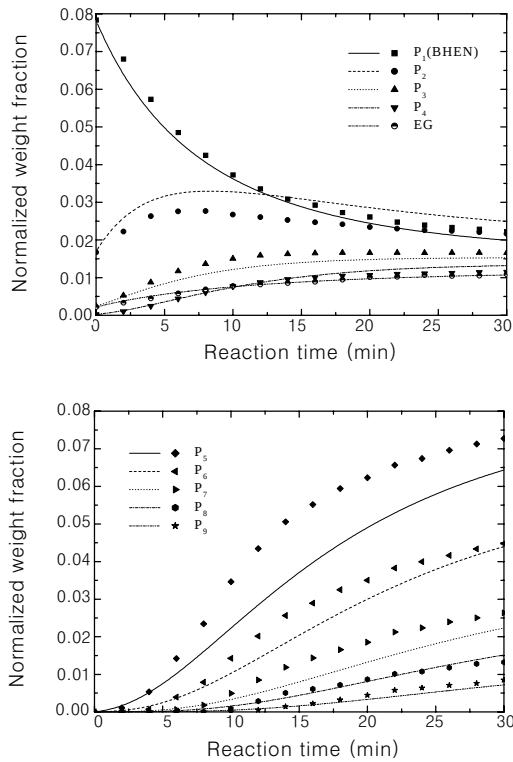


Figure 3. Normalized weight fraction of different molecular species in the BHEN polycondensation at 251 °C.

반응 시작시간 및 반응 초기농도로 설정하였다. 반응은 고압계에서 진행되었고, 반응물의 농도가 거의 변화하지 않을 만큼 충분한 시간동안 진행시켰다. 몇 회의 사전 실험결과와 주어진 온도 범위에서 약 35분 정도를 지나면 반응물의 농도가 거의 변화하지 않음을 HPLC 분석결과를 통하여 확인할 수 있었다. 기호로 표시된 부분은 실험자료이고 선으로 표시된 부분은 최적 모델에 의해 얻어진 자료이다. 단량체인 BHEN (P_1)은 시간에 따라 감소하다 30분 정도가 지나면 거의 변화하지 않으며 P_2 , P_3 , P_4 의 농도도 30분이 지나면 거의 변화하지 않음을 보여주고 있다. 그러나 P_5 이상의 올리고머 농도는 30분이 지나도 계속하여 서서히 증가하는 추세를 나타내고 있다. 즉 축중합도가 큰 반응일수록 원료반응물이 서서히 만들어져 공급되므로 정반응이 우세하게 진행되며 따라서 EG의 농도가 30분이 지나도 서서히 증가함을 보여

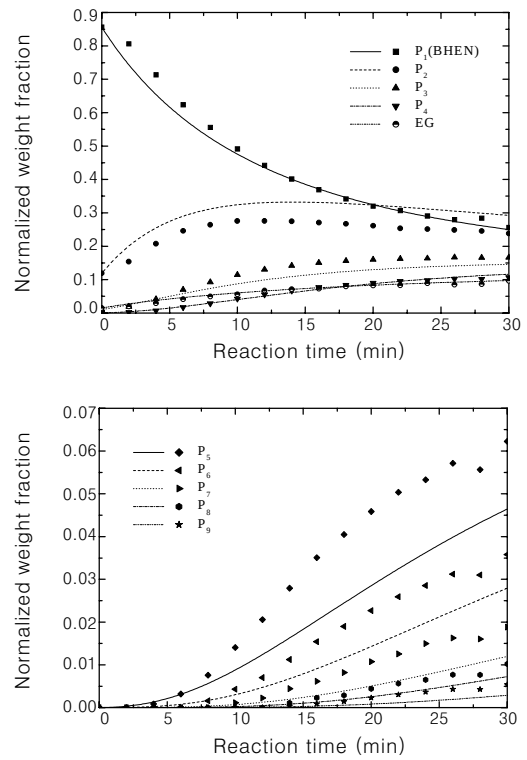


Figure 4. Normalized weight fraction of different molecular species in the BHEN polycondensation at 241 °C.

주고 있다. EG의 실험값은 생성된 올리고머의 몰수를 계산하여 구했다. 세 온도의 경우 모두 단량체 및 EG의 농도는 모델이 실험값을 정확히 예측하고 있으며 P_2 부터 P_5 에 이르기까지의 농도도 비교적 정확하게 예측하고 있음을 보여주고 있다.

그러나 전반적으로 P_2 의 경우 전반적으로 모델이 실험값에 비해 크게, P_3 보다 큰 올리고머의 경우는 작게 예측함을 보이고 있다. 이것은 주어진 반응모델에서 작은 분자량인 P_1 끼리의 반응은 더욱 작게 큰 분자량의 반응은 더욱 크게 설정되어야 하는 것은 아닌지에 대한 의심을 불러 일으킨다.

실제로 Challa는²³ P_1 끼리의 반응과, P_1 과 P_2 이상끼리의 반응, P_2 이상과 P_2 이상끼리의 반응속도가 1:1.8:1.8²의 순으로 커진다고 발표하였다.

이것을 검증하기 위해 실험결과를 Flory의 동일 반응속도를 가정하여 얻어진 분자중 분포식으로부터 얻

어진 결과와 비교하여 보았다.

Figure 5에서 실험자료로부터 hydroxyethyl기의 반응도에 따라 P_n 의 무게분율을 구하여 기호로 나타내었고 Flory 이론에 의해 얻어진 값을 실선으로 표시하였다. 그 결과 Flory 모델이 실험값을 정확하게 예측하고 있으며 이는 올리고머의 크기에 관계없이 말단기의 반응성이 동일하다고 하는 Flory이론이 PEN의 축중합 반응에도 그대로 적용되고 있음을 보여주고 있다. 앞에서 언급한 P_2 및 P_3 이상의 올리고머에서 나타나는 모델과 실험값과의 불일치는 말단기의 반응성의 차이에 기인한 것이 아님을 확인할 수 있었으나 그 원인에 대해서는 추후 더욱 연구해야 할 과제이다. 한편 여기서 구한 속도상수는 다음과 같다.

정반응 속도상수 :

$$k_f = 7.51 \times 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{19730}{RT}\right) \text{ L/mol min} \quad (9)$$

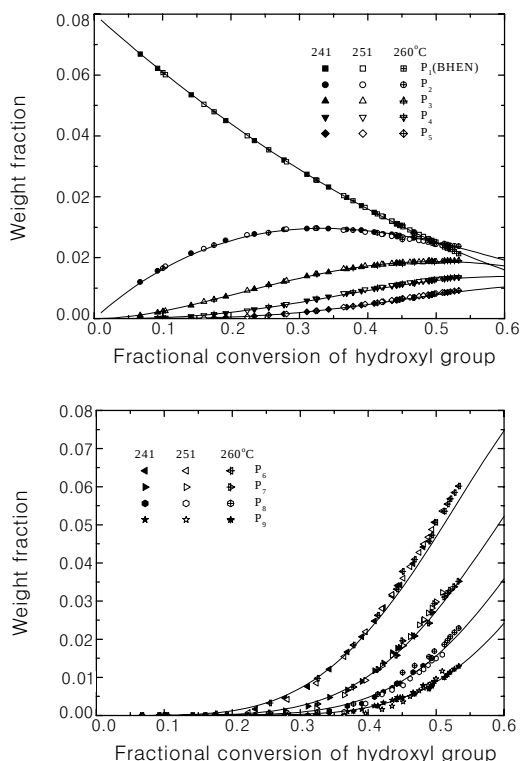


Figure 5. Comparison of experimental data on the component composition in oligomer with Flory's equal reactivity model.

역반응 속도상수 :

$$k_b = 3.33 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{31350}{RT}\right) \text{ L/mol min} \quad (10)$$

여기서 활성화 에너지의 단위는 cal/mole이다. PET의 축중합 반응시 정반응의 활성화 에너지는 14–24, 역반응은 14–30 kcal/mol 정도의 값을 갖고, 평형상수는 0.3–0.8 정도의 값으로 온도에 둔감한 것으로 알려져 있다.^{9,11–13,23} PEN의 축중합 반응도 PET의 축중합 반응과 유사한 반응으로 동일한 범위의 값을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 PET 축중합 반응에 비해 역반응 활성화에너지 값이 약간 큰 것으로 나타났다. 또 주어진 온도범위에서 평형상수의 값이 1.4–2.0 정도로서 PET의 축중합 반응에 비해 큰 값을 가지며 따라서 정반응이 더욱 활발히 진행됨을 알 수 있었다. 분자중 모델로부터 얻어진 반응속도상수 값을 일반적으로 축중합 반응의 연구에 많이 사용되는 관능기 모델을 적용하여 얻어진 값과 비교하고 그 차이를 살펴보고자 한다. 관능기 모델은 다음과 같이 간단하게 표시된다.



여기서 E_g 는 hydroxyethyl기, Z 는 ester기를 나타낸다.

이 반응의 속도식은 다음과 같이 표시하기로 한다.

$$\frac{dE_g}{dt} = -kE_g^2 + k'ZG \quad (12)$$

E_g 의 전환율을 P , 평형에서 E_g 의 전환율을 P_e , 정반응 속도상수를 k , 역반응 속도상수를 k' , E_g 의 초기 농도를 E_{g0} 라 하면 시간에 따른 전환율은 다음과 같이 표시된다.

$$\ln \frac{P_e - (2P_e - 1)P}{P_e - P} = 2k\left(\frac{1}{P_e} - 1\right)E_{g0}t \quad (13)$$

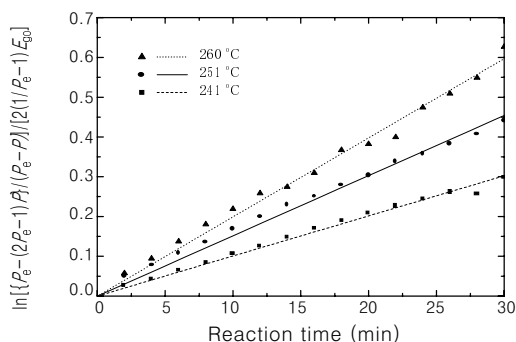


Figure 6. Kinetic analysis of reversible polycondensation based on functional group model.

Figure 2, 3, 4에서 보면 30분 정도가 경과하여도 평형에 이르지 않아 주어진 실험자료를 외삽하여 평형에서의 전환율을 구했다. 이렇게 얻어진 자료를 근거로 Figure 6에서 각 온도에서 x축을 시간으로 하고 식 (13)의 좌변을 $2(1/P_e - 1)E_{go}$ 로 나눈 값을 y축으로 하여 그렸다. 보는 바와 같이 각각의 온도에서 모두 선형적으로 변화함을 알 수 있었고 그 기울기를 이용하여 정반응 속도상수 값을 구할 수 있었다. 또 이 값과 함께 평형에서의 전환율 값을 이용하여 역반응 속도상수를 구할 수 있었으며, 이것을 Arrhenius식을 이용하여 Figure 7로부터 다음과 같은 반응속도 값을 구할 수 있었다.

정반응 속도상수 :

$$k = 9.32 \times 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{18710}{RT}\right) \text{ L/mol min} \quad (14)$$

역반응 속도상수 :

$$k' = 1.49 \times 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{19520}{RT}\right) \text{ L/mol min} \quad (15)$$

정반응 및 역반응 활성화에너지 값이 큰 차이를 보이지 않고, 따라서 평형상수 값이 1.4 정도로 온도에 따라 크게 변하지 않았다. 이 결과는 관능기 모델을 적용하여 구한 PET 제조사의 축중합 반응에서의 결과와 대부분 일치하고 있다. 그러나 평형상수의 절대값은 분자중 모델과 유사하게 PET 축중합 반응에 비해 크게 나타났다. 한편 관능기 모델로부터 구한 속

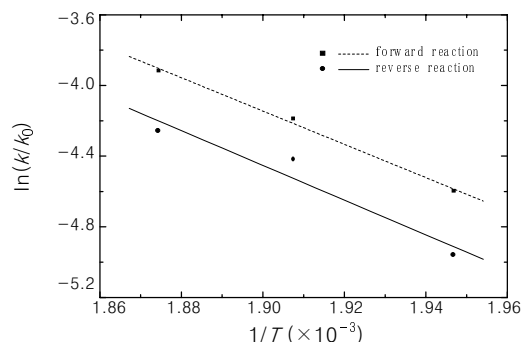


Figure 7. Arrhenius plot for polycondensation rate constants based on functional group model.

도상수의 절대값과 분자중 모델로부터 얻어진 값을 비교할 때 관능기 모델로부터 구한 값이 3-4배정도 큰 값을 보이고 있다. 분자중 모델에서의 속도상수는 관능기끼리의 반응을 기준한 것이며 따라서 분자중이 관능기를 몇 개를 포함하느냐에 따라 속도식의 표현에 상수값이 포함된다. 관능기 모델에서는 분자를 기준으로 속도식을 표현하고 있으며 따라서 관능기의 수에 따른 영향을 모두 반응속도상수 값에 포함시켜 표현하고 있다. 속도식에 대한 표현식 (3), (4), (5)와 (11)을 비교하면 그 차이를 알 수 있다. 정반응의 경우 관능기에 기준한 반응의 가지수가 4이므로 분자중 모델의 속도상수 값의 4배가 관능기 모델의 값과 같아야 하며 따라서 두 모델이 타당한 결과를 보여주고 있음을 알 수 있다. 역반응의 경우 주사슬에 위치한 에스테르기가 중합도에 따라 차이가 나므로 반응도에 따라 차이가 있다. 관능기에 기준한 반응의 가지수는 반응초기에 주사슬에 에스테르기가 없으므로 EG로부터 2가지, 반응말기에는 중합도가 약 2정도이며 따라서 반응의 가지수는 4이므로 분자중 모델의 속도상수 값의 2-4배가 관능기 모델의 값과 같아야 한다. 따라서 역반응의 경우도 두 모델에서의 속도상수의 차이가 타당함을 알 수 있었다. 이처럼 관능기 모델을 사용할 때에는 순수한 관능기끼리의 반응속도상수 값에 반응에 참여하는 관능기끼리의 가지수가 곱하여진 값이 속도상수 값으로 구하여진다. 따라서 관능기 모델에서는 동일한 반응에서도 중합도가 클수록 큰 역반응 속도상수가 얻어지고 이러한 현상이 Challa의²³ 실험결과에서도 관찰되었다. 이에 비하여

분자중 모델에서는 관능기끼리의 반응을 기준으로 속도상수를 정의하였고 위의 반응속도식에서 볼 수 있듯이 그에 합당한 계수를 반응에 맞추어 고려하므로 이러한 문제를 배제할 수 있는 장점이 있다. HPLC 그래프로부터 관찰한 바에 의하면 반응이 진행됨에 따라 MHEN 및 유사 분자중에 해당되는 피크가 증가하는 경향을 보여 반응 말기에는 약 15% 가까이 차지하였다. 이것은 이러한 물질이 반응중에 함께 생성된다는 것을 의미하며 이 반응은 또 다른 축중합 반응을 고려해야 함을 의미한다. 또 MHEN이 존재할 경우 MHEN의 에스테르 교환반응도 함께 진행될 수 있다. 우리가 고려하고 있는 모델에서 이러한 부분을 고려하지 않음으로써 약간의 오차가 발생할 수 있리라 생각되며 MHEN의 표준물질을 확보하는 대로 이러한 부분을 고려한 보다 진보된 모델을 개발할 예정이다.

결 론

Antimony trioxide 촉매를 사용하여 회분식 반응기에서 BHEN의 축중합 반응을 수행하였고 실험결과를 이용하여 제안된 반응모델을 비교 검토하였다. 분자중 모델을 적용할 경우 정반응 및 역반응 활성화 에너지 값은 각각 19.7 및 31.4 kcal/mole이었고, 평형상수는 1.4-2.0 정도의 값으로 PET의 축중합 반응의 경우보다 큰 값을 가졌으며 241-260 °C 범위에서 온도에 따라 어느 정도 변화하였다. 말단기인 hydroxyethyl기의 반응속도는 분자의 크기에 관계없이 일정함을 Flory 모델식로부터 확인할 수 있었다. 관능기 모델을 적용할 경우 정반응과 역반응 활성화 에너지 값이 큰 차이가 없었으며 평형상수값은 1.4 정도의 값을 가졌다. 관능기 모델로부터 구한 속도상수값은 분자중 모델로부터 구한 값의 3-4배로서 두모델이 모두 반응계를 잘 설명하고 있었다. 제안된 분자중 모델이 10개의 분자중을 모두 예측해야 하는 어려움에도 불구하고 비교적 실험 결과를 잘 예측함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 논문은 2001년 한남대학교 학술연구 조성비 지원에 의해 진행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. S. Park, S. S. Im, and D. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 324 (1993).
2. S. S. Park, S. S. Im, and D. K. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 2873 (1994).
3. C. S. Wang and Y. M. Sun, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1295 (1994).
4. S. Y. Sho and S. I. Cheong, *Polymer(Korea)*, **25**, 25 (2001).
5. C. S. Wang and Y. M. Sun, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1305 (1994).
6. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim and J. R. Huh, *Polymer(Korea)*, **17**, 588 (1993).
7. S. S. Park and S. S. Im, *Bull. Korean Chem. Soc.(Korea)*, **16**(11), 1099 (1995).
8. R. W. Stevenson and H. R. Nettleton, *J. Polym. Sci. :Part A-1*, **6**, 889(1968).
9. R. W. Stevenson, *J. Polym. Sci. :Part A-1*, **7**, 395(1969).
10. C. M. Fontana, *J. Polym. Sci. :Part A-1*, **6**, 2343(1968).
11. K. Tomita, *Polym.*, **14**, 50(1973).
12. H. Yokoyama, T. Sano, T. Chijiiwa, and R. Kajiya, *J. Japan Petrol. Inst.*, **21**(1), 58(1978).
13. G. D. Lei and K. Y. Choi, *Ind. Eng. Chem. Research*, **31**(3), 767(1992).
14. S. I. Cheong and K. Y. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1473(1995).
15. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2625(1982).
16. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Polym. Eng. Sci.*, **24**(1), 31(1984).
17. A. Kumar, S. K. Gupta, B. Gupta, and D. Kunzru, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4421(1982).
18. S. K. Gupta, A. K. Ghosh, S. K. Gupta, and A. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3217(1984).
19. J. M. Besnoin and K. Y. Choi, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C29**(1), 55(1989).
20. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3179(1981).
21. M. J. Barandiaran and J. M. Asua, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 4241(1989).
22. L. M. Zaborsky, *Anal. Chem.*, **49**(8), 1166(1977).
23. G. Challa, *Makromol. Chem.*, **38**, 138(1960).