

촉매존재하 지방족이염기산에스테르와 1,4-Butanediol간의 에스테르 교환반응

박상순 · 민우기 · 임완빈 · 강혜정[†]

산업자원부 기술표준원 유기화학과

(1999년 7월 5일 접수)

Transesterification Reaction between Aliphatic Dibasic Ester and 1,4-Butanediol in the Presence of Various Catalysts

Sang Soon Park, Woo Ki Min, Wan Bin Im, and Hye Jung Kang[†]

Organic Chemistry Division, Agency for Technology and Standards, MOICE, Kwacheon 427-010, Korea

[†]e-mail : hjkang@ats.go.kr

(Received July 5, 1999)

요 약: Dimethyl succinate, dimethyl adipate, dimethyl glutarate의 혼합물인 지방족 이염기산에스테르와 dimethyl terephthalate를 1,4-butanediol과 온도범위 190-210 °C에서 무촉매 또는 촉매 존재 하에서 에스테르 교환반응시켰다. 반응도는 에스테르 교환반응시 반응기에서 제외로 유출되는 메탄올의 함량을 시간별로 무게를 측정후 이를 이론 유출량과의 비로 계산하였다. 또한 에스테르 교환반응에 대하여 반응물 형태, 촉매 종류, 물비, 그리고 온도의존성 등을 살펴보았다.

ABSTRACT: The transesterification reaction of dibasic esters (mixtures of dimethyl succinate, dimethyl adipate, and dimethyl glutarate) and dimethyl terephthalate with 1,4-butanediol was investigated in the temperature range from 190 to 210 °C without and with metal catalysts. The extent of reaction was followed by the measurement of output of methanol which was distilled from the reactor. The effect of reactants, catalysts, molar ratios, and temperature dependence on the transesterification reaction were also studied.

Keywords: transesterification, dibasic esters, extent of reaction, metal catalyzed reaction.

서 론

최근 세계적으로 플라스틱 폐기물처리가 사회문제로 대두되면서 자연환경 하에서 분해될 수 있는 기능을 갖도록 설계된 분해성 고분자소재에 관한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 이들 재료중 실용화가 가능성이 높아 많이 연구되고 있는 재료가 지방족 폴리에스테르계 고분자로서 특히, poly(butylene succinate) (PBS)와¹ 그 공중합체들은 분해성이 우수한 반면 출발물질인 succinic acid (또는 dimethyl succinate)의 값이 비싸 신규의 값싼 물질을 찾는 시도가 일부 이루어지고 있다.²⁻⁴

이러한 관점에서 볼 때 dimethyl succinate를 얻을 때 발생하는 부산물인 지방족 이염기산에스테르는 값이 저렴할 뿐만 아니라 분해성도 우수한 물질로써 본 연구실에서는 이들 지방족이염기산에스테르를 이용하여 분해성고분자 소재의 합성을 시도하였다. 이들 지방족 이염기산에스테르는 dimethyl succinate (DMS), dimethyl adipate (DMA), dimethyl glutarate (DMG) 등이 일정비율로 섞인 혼합물로써 중합체를 합성한 결과 기계적 물성 및 열적 성질 등이 매우 취약한 것으로 나타났다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 이들 지방족산에스테르에 값이싼 dimethyl terephthalate (DMT)를 투입하여 이러

한 단점을 보완하고자 시도하였지만 이들의 반응성에 대해서는 전혀 알려진 바 없었다.

이러한 폴리에스테르 중합체는 크게 에스테르 교환 반응 (또는 직접 에스테르화반응)과⁵ 중축합반응의⁶ 두 단계로 나누어 합성되는데, 1단계인 에스테르반응은 카르복실산에스테르와 디올간의 반응으로써 출발 물질이 지방족산에스테르류와 방향족산에스테르로 이루어진 혼합물인 경우에 있어서는 반응물의 형태 및 조성, 금속촉매종류 및 함량, 물비, 반응온도 등 여러 인자들이 반응속도에 복합적인 영향을 미치게 된다.⁷⁻¹⁰ Datye와 Raje는¹¹ DMT와 EG의 금속촉매하 에스테르 교환반응은 3차반응이며 이가산에스테르의 양말단에 글리콜이 결합하는 속도는 매우 비슷하다고 보고한 바 있다. Tomita와 Ida는¹² DMT와 ethylene glycol (EG)간의 촉매하 에스테르 교환반응의 연구에서 촉매종류 및 리간드에 따라 활성차이가 있다고 보고하였고 이를 Van Uiter 등¹³ 발표한 안정화상수를 이용하여 반응성을 평가한 바 있었다.

따라서 본 연구에서는 지방족이염기산에스테르, DMT 및 1,4-butanediol (BD)간의 에스테르 교환반응시 생성된 메탄올의 함량을 측정하여 반응물 종류, 촉매 종류 및 함량, 물비 및 온도 변화에 따른 반응성을 살펴보았다.

실 험

시 약. 사용한 출발물질들로는 dimethyl succinate (DMS, Aldrich), dimethyl adipate (DMA, Aldrich), dimethyl glutarate (DMG, Aldrich), aliphatic dibasic esters (지방족이염기산에스테르, DuPont; DMS 21 wt%, DMA 16 wt%, DMG 62 wt%로 구성된 혼합물), dimethyl terephthalate (DMT, 삼성석유화학), 그리고 1,4-butanediol (BD, Aldrich)이었으며 이들을 정제없이 그대로 사용하였다. 또한 사용한 촉매는 zinc acetate dihydrate (ZnA), dibutyltin oxide (DBTO), monobutyltin oxide (MBTO), titanium isopropoxide (TiP), tetrabutyl titanate (TBT)로 Shinyo 및 Aldrich사제의 특급시약을 사용하였다. 각각의 촉매들은 190-200 °C에서 3시간 동안 90 rpm으로 교환하여 2 wt% BD 용액으로 제조하였다.⁸

에스테르 교환반응 실험. 실험장치는 immersion heating 방식으로 설계된 최대용량이 1 L인 에스테르 교환반응 장치로써 BD 및 촉매투입조, 반응기, 온도조절장치, 그리고 유출수량 측정장치로 구성되어 있다.

DMS, DMA, DMG, 지방족 이염기산에스테르, DMT와 같은 diesters를 1종 또는 2종 이상을 BD와 정해진 물비에서 무촉매 또는 금속 촉매화합물을 촉매로 선택한 후 190-210 °C에서 반응시켰다. 이때 에스테르 교환반응이 진행됨에 따라 유출되어 나오는 실제 메탄올량을 이론 유출량으로 나누어 반응도를 계산하였다.

결과 및 고찰

무촉매 반응. 화학량론적인 측면에서 시간변화에 따라 반응중인 반응물이나 생성물의 화학적 변화를 정량화할 필요가 있는 경우에는 Donder가¹⁴ 제시한 반응도의 개념을 이용하면 매우 편리하다.¹⁵ Fig. 1은 지방족 이염기산에스테르 또는 DMT와 각각 BD와의 물비를 2.3으로 하여 210 °C, 무촉매 하에서 에스테르 교환반응을 시켰을 때 시간별 반응도를 나타낸 것이다. 무촉매 하에서도 이염기산에스테르와 BD간의 100% 전환되는 시간이 44분으로 매우 반응성이 우수함을 알 수 있었다. 그렇지만 에스테르 교환반응이 지속되면 계외로 유출되는 부산물량이 이론 유출량보다 1.5배이상 측정되었는데 이는 반응자체가 고온에서 진행되기 때문에 주부산물인 메탄올외에도 BD 자체가 고리를 형성하면서 tetrahydrofuran (THF)과 1,3-butadiene 등이 생성된 결과가 아닌가 추측된다.

Scheme 1은 부산물의 생성과정을 에스테르 교환반응과 열분해반응으로 크게 나누어 나타낸 것이다. 에스테르 교환반응에서는 고온에서 반응이 진행되면서 과량으로 존재하는 BD가 자체적으로 물 1분자를 제거하면서 고리를 형성하여 THF를 형성하거나 비록 소량이지만 물 2분자를 제거하면서 1,3-butadiene을 형성한다고 볼 수 있다. 즉, Vijayakumar 등이¹⁷ 발표한 바와 같이 이미 형성된 올리고머 주쇄들도 두 개의 six-centered cyclic transition (McLafferty rearrangement)를 포함하는 ester linkage의 random

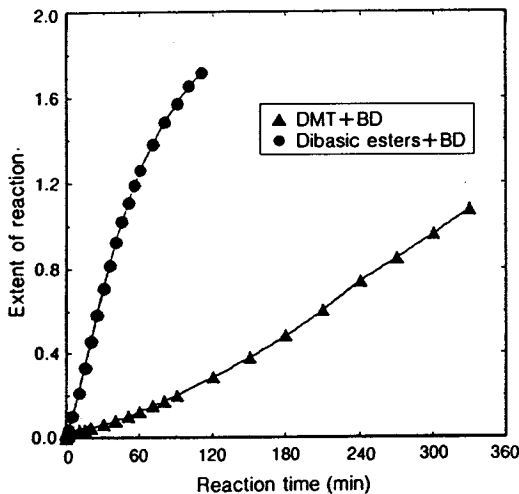


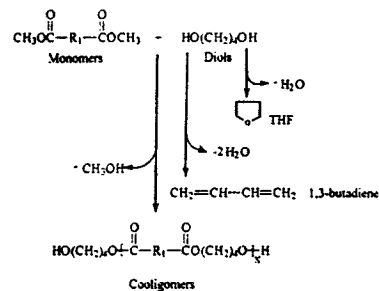
Figure 1. Extent of reaction on the transesterification of aliphatic dibasic ester, DMT, and BD in the absence of catalyst at 210 °C (molar ratio 2.3).

scission에 의하여 1차로 카르복실산과 1-butenyl기를 갖는 화합물로 분해된 후 재차 1,3-butadiene을 형성한다고 보았다. 이어서 이들 1차 분해물들은 공명 구조 상태에서 무수물과 THF를 형성하며 무수물은 다른 글리콜 말단기류와 반응하여 분자쇄를 형성하지만 반응이 비가역적 상태로 진행하기 때문에 생성된 THF는 지속적으로 계외로 유출된다고 볼 수 있었다. 따라서 이러한 부반응의 억제 또는 조절방법은 생성물의 품질을 결정하는데 매우 중요하다고 본다.

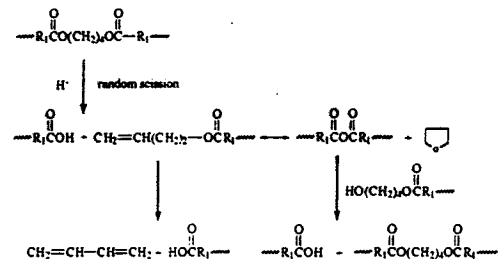
DMT와 BD간의 무촉매 반응을 살펴보면 100% 전환되는 시간이 310분으로 반응성이 매우 느렸다. 이러한 결과로부터 지방족 이염기산에스테르와 DMT를 동시에 투입하고 BD와 반응시 서로간의 반응속도차에 의해 생성물 형성시 지방족 이염기산에스테르류가 먼저 BD와 반응하고 다음에 DMT가 결합하는 반응기구가 될 것임을 예측할 수 있었다. 따라서 이들 반응물의 반응속도차를 조절하여 반응속도를 향상시키려는 목적에서 다양한 금속촉매를 사용하여 반응성을 살펴보았다.

DMT와 BD간의 반응. 반응물간의 에스테르 교환 반응에서 촉매작용하 반응속도를 지배하는 가장 중요한 인자는 금속촉매착체와 DMT의 에스테르기의 음으로 하전된 카르보닐기의 산소와의 결합에 따른 상호작용이라 할 수 있다. 이러한 상호작용은 금속의

1. Transesterification



2. Thermal degradation



where, R_1 : Reactant mixture ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ($n=2,3,4$) or C_6H_4)

Scheme 1. Reaction mechanism and side reaction on the transesterification reaction between diesters and BD.

종류 및 리간드의 형태에 의존하며 나아가 에스테르 교환반응의 촉매활성을 지배한다고 알려져 있다.^{10,12}

Fig. 2는 DMT와 BD간의 몰비를 2.3으로 하여 210 °C에서 동일농도 (6.0×10^{-4} mol/mol DMT)의 여러 촉매하 에스테르 교환반응시 시간별 반응도를 나타낸 것이다. 전환율 50% 도달시간을 비교하면 Zn 34분, DBTO 10분, MBTO 7분, TiP 6분, TBT 6분이었고, 전환율 100% 도달시간을 비교하면 ZnA 126분, DBTO 66분, MBTO 45분, TiP 41분, TBT 53분이었다. 이를 무촉매하 전환율 100% 도달속도와 비교하면 촉매사용시 ZnA 2.5배, DBTO 4.7배, MBTO 6.9배, TiP 7.6배, TBT 5.9배정도 빠른 것으로 나타나 TiP 촉매가 가장 활성이 우수한 것으로 나타났다. Tomita와 Ida는¹² DMT와 EG간의 에스테르 교환반응시 아연촉매가 주석이나 티타늄 촉매보다 활성이 우수하다고 보고하였지만 본 연구에서 알

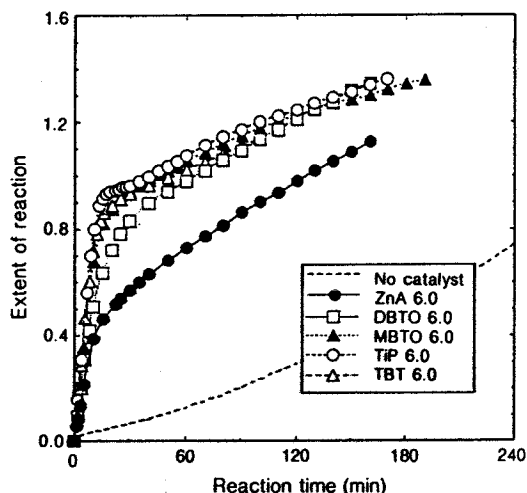


Figure 2. Extent of reaction on the transesterification of DMT and BD in the presence of catalyst (6.0×10^{-4} mol/mol DMT) at 210°C (molar ratio 2.3).

수 있듯이 EG 대신 BD를 사용하면 아연촉매보다 주석과 티타늄촉매의 활성이 더욱 우수한 것으로 나타났다.

DMS, DMA, DMG와 BD간의 반응.¹¹ 지방족 이염기산에스테르도 DMS, DMA, DMG의 세가지 성분으로 구성된 혼합물이기 때문에 이들 각각을 BD와 반응시켜 반응성을 살펴보았다.

Fig. 3은 DMS, DMA 및 DMG 각각을 BD와 몰비 2.3으로 하여 210°C 에서 MBTO (6.0×10^{-4} mol/mol DMT) 촉매하 에스테르 교환반응시 시간별 반응도를 나타낸 것이다. 촉매활성을 살펴보면 DMG와 BD의 반응성이 약간씩 떨어졌지만 전체적으로 초기활성이 매우 우수하고 전체적인 반응성도 별 차이가 없음을 알았다. 이는 지방족 이염기산에스테르를 구성하고 있는 각각의 반응물간의 반응속도에는 차이가 없다는 것을 알았다.

지방족 이염기산에스테르와 BD간의 반응. Fig. 4는 지방족 이염기산에스테르와 BD를 210°C 에서 동일농도 (6.0×10^{-4} mol/mol diesters)의 촉매존재하 에스테르 교환반응시 시간별 반응도를 나타낸 것이다. 전환율 50% 도달시간을 비교하면 Zn 12분, MBTO 9분, TIP 6분, TBT 7분이었고, 전환율 100% 도달시간을 비교하면 TIP 42분, TBT 41분

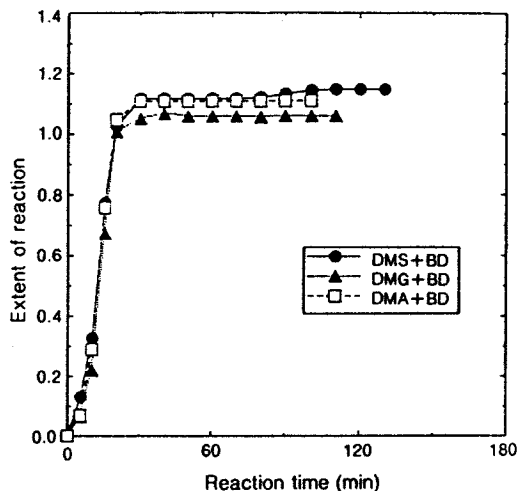


Figure 3. Extent of reaction on the transesterification of DMS, DMA, DMG, and BD in the presence of MBTO (6.0×10^{-4} mol/mol DMT) at 210°C (molar ratio 2.3).

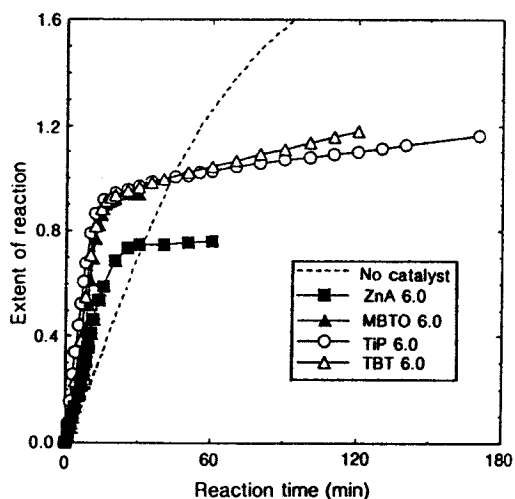


Figure 4. Extent of reaction on the transesterification of aliphatic dibasic esters and BD in the presence of various metal catalysts (6.0×10^{-4} mol/mol diesters) at 210°C (molar ratio 2.3).

이었고 ZnA는 76%, MBTO는 97%로 전환율이 100%에는 도달하지 못하였고 촉매활성 순서는 TBT>TIP>MBTO>ZnA이었다.

앞서 언급한 바와 같이 이론유출수 대비 전환율 100%를 초과하는 것은 부반응으로 인하여 부산물함

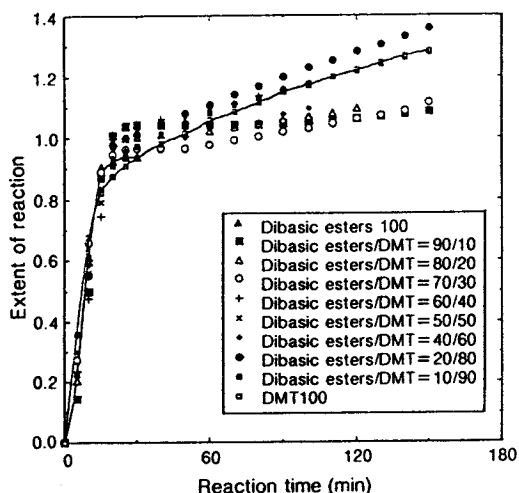


Figure 5. Extent of reaction on the transesterification of aliphatic dibasic esters/DMT and BD in the presence of MBTO (6.0×10^{-4} mol/mol diesters) at 210°C (molar ratio 2.3).

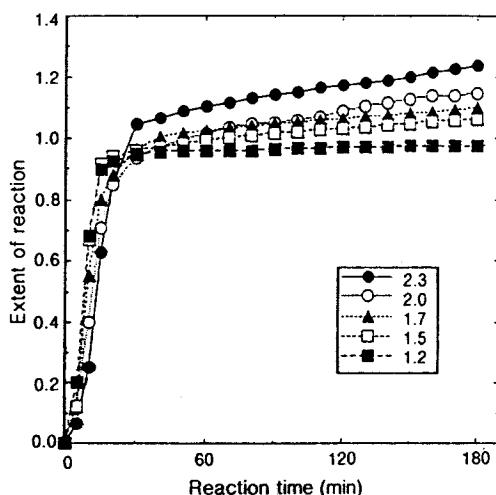


Figure 6. Effect of molar ratio on the transesterification of aliphatic dibasic esters/DMT (50/50 mol%) and BD in the presence of MBTO (6.0×10^{-4} mol/mol diesters) at 210°C .

량의 증가에 기인했다고 볼 수 있었다. 이와같이 금속종류에 따라서는 촉매활성은 달라지지만 촉매농도, 물비, 그리고 온도변화에 따라서는 촉매활성이 달라질 것으로 보고 이러한 성질을 살펴보았다.

지방족 이염기산에스테르/DMT와 BD간의 반응.

MBTO 촉매하 DMT 함량변화: Fig. 5는 지방족 이염기산에스테르/DMT의 비율을 달리하면서 BD와의 물비를 2.3으로 하여 210°C 에서 MBTO (6.0×10^{-4} mol/mol diesters) 촉매하 에스테르 교환반응시 시간별 반응도를 나타낸 것이다. 결과를 살펴보면 전환율 100% 도달시간이 20-76분으로 다소 지방족 이염기산에스테르와 DMT의 조성비에 따라 차이가 나지만 전체적으로 반응이 매우 빨랐으며, diesters 조성 중 DMT 100-80 mol%를 제외하면 대체적으로 빠르게 전환율 100%에 도달하여 반응시 부산물이 적절하게 형성하여 순조로운 반응이 진행됨을 알 수 있었다.

물비 효과: Fig. 6은 지방족 이염기산에스테르/DMT의 혼합비를 50/50 mol%로 하고 BD와의 물비를 1.2-2.3까지 변화시키면서 210°C 에서 MBTO (6.0×10^{-4} mol/mol diesters) 촉매하 에스테르 교환반응시 시간별 반응도를 나타낸 것이다. 전환율 50% 도달시간을 비교하면 물비 1.2에서 8분, 1.5에서 8

분, 1.7에서 9분, 2.0에서 11분, 2.3에서 13분으로 물비가 증가할수록 초기반응성은 약간씩 감소하는 경향을 보여주었다. 그렇지만 반응시작 후 30분이 경과하면 전체적인 반응성은 앞선 결과와는 정반대로 나타났다. 이는 물비와 반응성의 상관관계에서 물비증가는 전체적인 반응정도를 개선하는데는 매우 유리하지만 이후 진행될 축합반응 등의 반응속도와 매우 밀접한 관계를 가지기 때문에 물비의 선택도 매우 중요하다. 즉, Hovenkamp⁶ 의하면 비교적 낮은 루이스산 강도값이 요구되는 에스테르 교환반응에서는 안티몬 또는 티타늄 등의 촉매효과가 떨어졌으나, 중축합반응에서는 루이스산 강도값이 큰 이들 촉매의 활성이 크게 증가했다고 보고한 바 있다. 이는 물비를 증가시키면 에스테르 교환반응의 전체전환율은 다소 올릴 수 있지만 중축합반응에는 반응속도의 지연 및 부반응을 쉽게 일으키기 때문에 적절한 물비의 선택을 하여야 함을 의미한다.

TBT 촉매의 농도효과: Fig. 7은 지방족 이염기산에스테르/DMT (50/50 mol%)와 BD간의 물비를 1.5로 하여 210°C 에서 TBT 농도를 1.0×10^{-3} - 4.0×10^{-3} mol/mol diesters 범위에서 에스테르 교환반응시 시간별 반응도를 나타낸 것이다. 전환율 50% 도달시간을 비교하면 TBT 농도 1.0×10^{-3} 에서 7분,

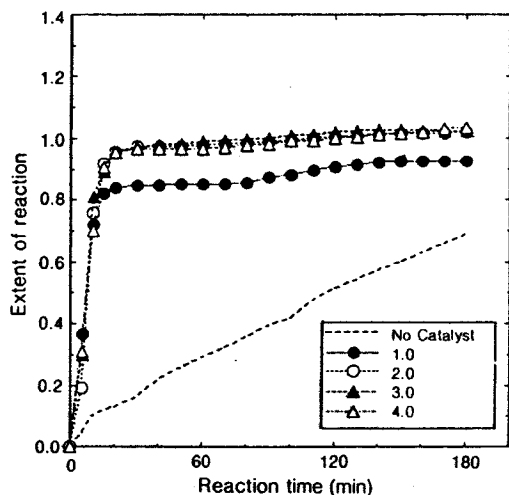


Figure 7. Effect of catalyst concentration on the transesterification of aliphatic dibasic esters/DMT (50/50 mol%) and BD in the presence of TBT (2.0×10^{-3} mol/mol diesters) at 210 °C (molar ratio 1.5).

2.0×10^{-3} 에서 8분, 3.0×10^{-3} 와 4.0×10^{-3} 에서 7분으로 촉매농도에 관계없이 초기반응성이 매우 빨랐다. 반응시작 30분에서의 반응도를 살펴보면 촉매농도 2.0×10^{-3} - 4.0×10^{-3} 에는 모두 전환율이 97%에 도달하였지만 1.0×10^{-3} 는 84%로 약간 떨어지는 경향을 보여주었다. 이는 촉매농도가 1.0×10^{-3} 인 경우 촉매농도가 상대적으로 적어 반응성이 떨어졌지만 3.0×10^{-3} 에서는 2.0×10^{-3} 에 비해 반응성이 향상되지 않았음을 보여준다. 이는 티타늄촉매의 적절한 농도가 2.0×10^{-3} mol/mol diesters이라는 것을 단적으로 보여주었다.

복합촉매의 농도효과: 앞서 언급한 바와 같이 한 종류의 촉매를 사용하여 반응성을 살펴보면 금속종류 및 리간드, 촉매농도 등에 활성이 매우 밀접한 관계가 있음을 보여주었고 있다.¹² 이러한 촉매들을 1종류 이상 혼합하여 사용하면 단일촉매를 사용하는 경우보다 촉매활성이 상승되는 효과를 기대할 수 있다고 많은 연구결과들은 보고하고 있다.^{5,9} Fig. 8은 지방족 이염기산에스테르에 대하여 DMT를 50 mol% 혼합한 다음 BD와의 물비를 1.5로 하여 210 °C에서 TBT (2.0×10^{-4} mol/mol diester)와 ZnA의 농도비를 무계별로 변화시키면서 에스테르 교환반응시 시간별 반응도를 나타낸 것이다. 전환율 50% 도달시간

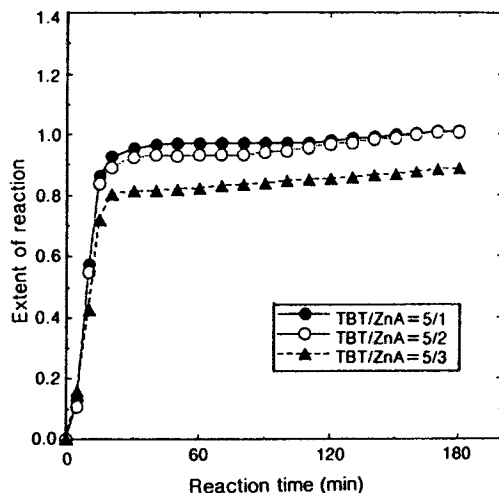
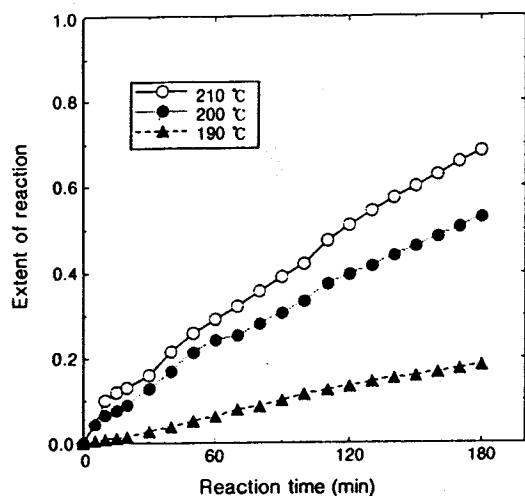


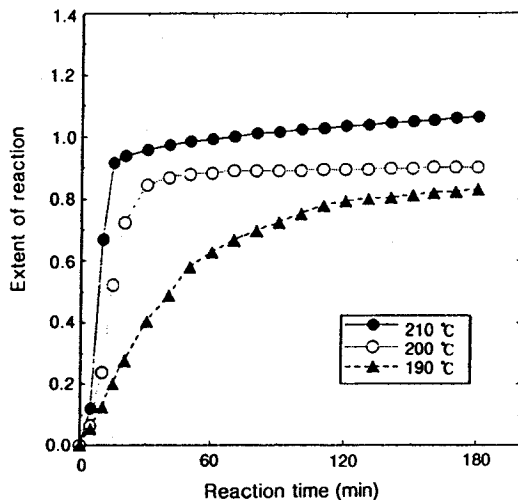
Figure 8. Effect of complex catalyst mixtures on the transesterification of aliphatic dibasic esters/DMT and BD in the presence of TBT/ZnA (constant TBT conc. as 2.0×10^{-3} mol/mol diesters) at 210 °C (molar ratio 1.5).

을 비교하면 TBT/ZnA 무계비가 5/1, 5/2인 경우에는 9분, 5/3인 경우에는 11분으로 무계비에 관계없이 초기반응성이 빠르게 나타났다. 또한 TBT/ZnA 무계비가 증가할수록 전반적인 반응성이 떨어졌으며 5/3인 경우에는 현저하게 촉매활성이 감소함을 보였다.

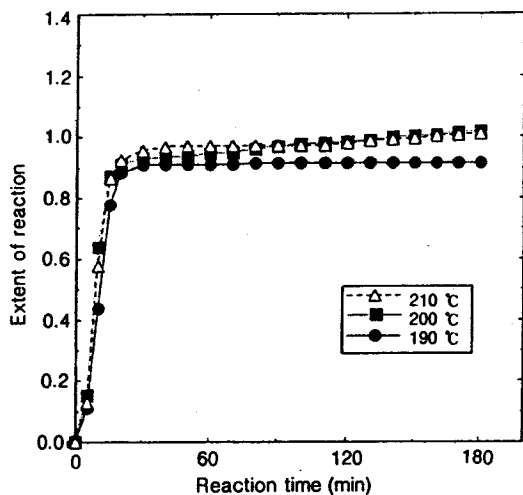
온도의존성. Fig. 9는 지방족 이염기산에스테르/DMT의 혼합비를 50/50 mol%로 하고 BD와의 물비를 1.5로 하고 반응온도 190-210 °C에서 무촉매, MBTO, TBT/ZnA (5/1) 복합촉매하 에스테르 교환반응시 시간별 반응도를 나타낸 것이다. Fig. 9(a)에 나타난 무촉매하 반응에서는 반응시작 30분 경과시 전환율은 190 °C에서 3%, 200 °C에서 13%, 210 °C에서 16분으로 나타났지만 초기반응성이 매우 떨어지고 전체적인 반응성도 반응진행상태가 선형적으로 진행하여 상당히 낮게 나타났다. 또한 온도가 10 °C씩 상승함에 따라 초기반응성도 빨라지고 전체 전환율도 다소 증가하는 경향을 보여주었다. 이러한 현상은 분자충돌론으로¹⁶ 설명이 가능하다. 즉, 어떤 계에서든 운동에너지의 분포가 있는데 온도가 올라갈수록 유효한 충돌을 하는데 충분한 운동에너지를 가진 분자들의 전체분율이 높은 온도에서 더 크다는 것



(a)



(b)



(c)

Figure 9. Temperature dependence of the transesterification of aliphatic dibasic esters/ DMT (50/50 mol%) and BD without and with catalyst (molar ratio 1.5); (a) no catalyst, (b) MBTO (6.0×10^{-4} mol/mol diesters), and (c) TBT/ZnA (5/1 wt%) mixtures (constant TBT as 2.0×10^{-3} mol/mol diesters).

이다. 따라서 온도가 상승하면 반응할 수 있는 분자의 수가 증가하기 때문에 반응속도가 증가함을 알았다. Fig. 9(b)에 나타난 MBTO 촉매하 반응에서는 반응시작 30분 경과시 전환율은 190 °C에서 40%,

200 °C에서 84%, 210 °C에서 96%로 나타나 무촉매보다 MBTO 촉매존재시와 반응온도가 증가할수록 반응성이 급격하게 향상됨을 보였다. 알려진 바와 같이 촉매화경로의 활성화에너지가 무촉매반응시의 활성화에너지보다 작아 반응할 수 있는 분자들의 유효 충돌수가 증가하기 때문에 반응속도가 더 커지게 된다. 따라서 무촉매반응인 Fig. 9(a)의 결과와 촉매 반응을 나타내는 Fig. 9(b)의 결과를 비교하면 동일한 온도에서 촉매를 사용할 때 반응성이 매우 우수함을 알았다. 그렇지만 본 연구자들은 활성화에너지 장벽이 낮으면 반응물이 생성물로 되는 정반응속도도 증가하지만 생성물이 반응물로 되는 역반응속도도 함께 증가하기 때문에 반응속도가 반드시 증가하는 것은 아니라고 보았다.

또한 Fig. 9(c)에 나타난 TBT/ZnA 혼합촉매하 반응에서는 반응시작 30분 경과시 전환율은 190 °C에서 91%, 200 °C에서 93%, 210 °C에서 95%로 나타나 무촉매와 MBTO 촉매보다 특히 저온에서 반응시 반응성이 크게 향상됨을 보여주었다. 결과적으로 diester와 BD간의 반응에서 반응온도의 상승과 복합촉매의 사용은 반응성을 증가시킨다는 사실을 알았다. 그러나 반응이 고온에서 진행되면 Scheme 1에서 언급한 바와 같이 부반응으로 인하여 BD가 쉽게 고리를 형성하여 부산물인 THF를 생성한다는 사실을 알 수 있었다.¹⁷ 또 한가지의 가능성은 앞서 기

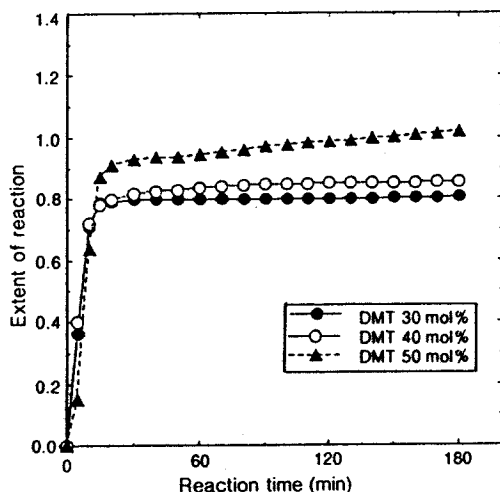


Figure 10. Effect of DMT content on the transesterification of aliphatic dibasic esters/DMT and BD in the presence of TBT/ZnA (5/1 wt%) mixtures (constant TBT as 2.0×10^{-3} mol/mol diesters) at 200 °C (molar ratio 1.5).

술한 활성화에너지 값이 복합촉매를 사용하면 더욱 낮아지기 때문에 저온에서 반응시에도 유효충돌 빈도 수 증가로 반응속도가 빨라지지만 고온에서는 정반응과 더불어 부반응속도도 빨라져 부산물량이 증가했음을 알 수 있었다.

복합촉매하 DMT 함량변화. Fig. 10은 지방족 이염기산에스테르에 대하여 DMT 함량을 30, 40, 50 mol%로 하고 BD와의 몰비를 1.5 취하여 200 °C에서 TBT/ZnA (5/1) 촉매하 에스테르 교환반응시 시간별 반응도를 나타낸 것이다. 전환율 50% 도달 시간을 살펴보면 DMT 30 mol%와 DMT 40 mol%에서 7분, DMT 50 mol%에서 9분으로 DMT 함량 변화에 관계없이 초기반응성이 매우 빨랐다. 그렇지만 반응시작 30분에서의 반응도를 살펴보면 DMT 30 mol%에서 80%, DMT 40 mol%에서 82%, DMT 50 mol%에서 93%로 DMT 함량이 증가할수록 중반이 반응성은 향상됨을 보여 주었다. 이러한 결과는 TBT 촉매를 사용하여 210 °C에서 반응시킨 결과와 매우 비슷한 값이 얻어졌다는 사실에서 복합촉매의 사용은 온도를 10 °C 정도 올리고 반응하는 효과가 있음을 알았다.

결론

지방족 이염기산에스테르, DMT 및 BD간의 에스테르 교환반응시 반응물 종류, 촉매 종류 및 농도, 몰비, 반응온도 등을 변화시켰을 때의 이들의 반응성을 평가한 후 다음과 같은 결론에 도달하였다.

반응물간 에스테르 교환반응시 무촉매보다 촉매하에서의 반응속도가 현저히 빨랐는데, 이는 에스테르기의 음으로 하전된 카르보닐기의 산소와 촉매간의 결합과 이탈과정이 활발하게 진행되어 반응속도가 증진된 결과라고 생각하였다. 또한 티타늄계열의 촉매가 주석이나 아연촉매보다 반응활성이 우수함을 알았고 촉매농도, 반응물의 종류, 몰비변화에 따라서 이들의 활성은 큰 차이가 있는 것으로 나타났다. 이외에도 온도의존성에서는 티타늄/아연계 > 주석촉매 > 무촉매 순으로 복합촉매 사용시 반응활성이 가장 우수하였다.

참고문헌

1. S. S. Park, H. W. Jun, and S. S. Im, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 905 (1999).
2. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441 (1981).
3. W. A. Thaler, W. S. Winston, and G. Sartori, U.S. Patent 4,946,594 (1990).
4. H. J. Kang and S. S. Park, "G-7 1st report", MOENV, 1997.
5. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, and J. R. Huh, *Polymer (Korea)*, **17**, 588 (1993).
6. S. G. Hovenkamp, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **9**, 3617 (1971).
7. S. S. Park, S. S. Im, and D. K. Kim, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **32**, 2873 (1994).
8. C. C. Walker, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **21**, 623 (1983).
9. T. H. Shah, J. I. Bhatti, and G. A. Gamlen, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **4**, 431 (1984).
10. J. Otton, S. Ratton, V. A. Vasney, G. D. Markova, K. M. Nametov, V. I. Bakhmutov, S. V. Vinogradova, and V. V. Korshak, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **27**, 3535 (1989).
11. K. V. Datye and H. M. Raju, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**,

- 205 (1985).
12. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **16**, 185 (1975).
13. L. G. Van Uitert, W. C. Fernelius, and B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2736 (1953).
14. T. de Donder, *Bull. Acad. Belg. Cl. Sci.*, **8**, 197 (1922).
15. K. J. Laidler, "Chemical Kinetics", 3rd Ed., Harper Collins Publishers, New York, 1987.
16. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 2nd Ed., chap. 2, p. 23, John Wiley & Sons, Singapore, 1972.
17. C. T. Vijayakumar, E. Ponnusamy, T. Balakrishnan, and H. Kothandaraman, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2715 (1982).