

방향족 폴리에스테르 중합물의 합성과 물성 - 금속촉매별 2,6-PEN의 반응속도의 고찰

박 상 순, 김 인 기, 임 승 순, 김 동 국*

한양대학교 공과대학 섬유공학과
*한양대학교 이과대학 화 학 과

Poly(ethylene 2,6-naphthalate)(PEN)은 Poly(ethylene terephthalate)(PET)의 단량체인 Dimethyl 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 ethylnaphthalate)(BHN) 또는 그 올리고머의 축중합반응에 의해서 얻어진다. 기존의 PET합성에 있어서는 생성반응속도, 촉매활성, 그리고 온도의존성등에 관하여 활발한 연구가 진행되었으나, PEN합성의 경우에는 전세계적으로 아직 보고된 바 없었다. 따라서 본 연구에서는 2,6-DMN과 EG의 에스테르교환반응을 통한 BHN합성과 축중합반응을 통한 PEN의 합성시 촉매활성을 지배하는 인자로서 부산물 유출로 인한 반응물의 부피변화와 온도별 반응속도를 연구하였으며, 또한 축중합의 경우에는 반응시간별 점도변화를 측정하여 반응속도론적으로 해석하였다.

Zn^{++} ($0.5 \sim 3 \times 10^{-4}$ mol/mol DMN)와 Pb^{++} ($1.0 \sim 3 \times 10^{-4}$ mol/mol DMN) 촉매를 사용하여 BHN을 합성시 촉매농도가 증가하면 반응도가 증가함을 보여주고 있으며 Zn^{++} 와 Pb^{++} 촉매는 초기 반응성이 좋고 촉매작용의 지속성도 있음을 알았다.

반응률 50%에서 살펴보면, 반응시간은 Pb^{++} 18분, Zn^{++} 24분, Co^{++} 31분, Mn^{++} 39분, Ti^{4+} 45분, Sn^{++} 147분, Mg^{++} 160분, Ca^{++} 270분으로 나타났으며 Na^+ 와 Sb^{3+} 의 경우에는 반응성이 매우 낮아 반응률이 50%에도 미치지 못하였다. 이러한 결과로부터, Pb^{++} 가 Zn^{++} 보다 반응시간이 빠르며, Pb^{++} 와 Ca^{++} 사이의 반응시간은 15배 정도 차이가 남을 알 수 있었다. 전체반응시간도 Pb^{++} 95분, Zn^{++} 110분으로 Ca^{++} 400분에 대해서는 4배 이상 차이를 보였고, 전체반응률에서는 Pb^{++} , Zn^{++} 나 Co^{++} , Mn^{++} , Ti^{4+} , Sn^{++} 이 90%이상 이었으나, Mg^{++} , Ca^{++} , Na^+ , Sb^{3+} 경우에는 80%이하를 나타냈다.

촉매농도 증가에 따라 속도상수(k)와 촉매농도사이의 관계를 살펴 본 결과, Pb^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} , Na^+ 는 촉매농도가 증가함에 따라 속도상수가 증가하였고, Co^{++} , Sb^{3+} 는 촉매농도증가와 무관하게 속도상수의 변화가 없었지만, Ti^{4+} , Sn^{++} 의 경우는 일정수준 이하에서 속도상수가 감소되는 경향을 나타냈다. 또한 Co^{++} , Sb^{3+} 경우에 있어서는 촉매농도가 증가하더라도 속도상수값이 일정하게 나타나 반응물의 촉매농도가 포화되었음을 확인하였다.