

BHET가 에틸렌 글리콜과 테레프탈산의 용해도 및 에스테르화 kinetics에 미치는 영향

양갑승, 안계혁, 최창남, 진성룡, 김정엽*

전남대학교 섬유공학과

* 한국과학기술연구원 고분자 기능재료 연구실

Terephthalic acid(TPA)의 ethylene glycol(EG)에 대한 용해도는 매우 낮기 때문에¹⁾ 에스테르화 반응속도를 증가시키기 위하여 실제공정에서 TPA와 EG의 반응으로 형성된 PET prepolymer를 30% 남겨놓고 TPA와 EG의 slurry를 투입하게 되는데 이때 남겨진 PET prepolymer가 TPA와 EG의 반응에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 prepolymer의 중합도가 1인 BHET를 첨가하여 실험을 하였다.

TPA와 EG(1/1.5 molar ratio)를 230°C에서 에스테르화시켜 TPA가 EG에 맑게 될 때까지 소요되는 시간(clear time)을 PET prepolymer(중합도 1~5)나 BHET(중합도 1)를 각각 30 Wt.% 첨가한 경우와 비교해보면 PET prepolymer를 첨가한 경우는 36%, BHET를 첨가한 경우는 60% 정도 clear time이 단축되는 것을 확인할 수 있었다. 반응계의 온도는 PET prepolymer나 BHET를 첨가한 경우는 비등점이 더 빠른 속도로 증가하였다.

BHET가 PET prepolymer 보다 에스테르화 반응속도 증가에 더 큰 영향을 미치는 것으로 확인되어 그 반응성이 어디에 근거한 것인가를 확인하기 위하여 몇가지 모델물질들을 선정하였다. BHET의 $-CH_2CH_2-OH$ 기 대신 $-CH_2CH_3$ 로 치환된 diethyl terephthalate를 첨가하여 BHET와 비교한 결과 BHET의 $-OH$ 기가 TPA의 용해속도와 에스테르화 반응속도를 동시에 촉진시켰다.

BHET와 분자구조가 유사한 모델화합물 ethyleneglycolmonobenzoate(EGMB)와 carbonyl기가 없는 2-phenoxyethanol(2-PhE)을 benzoic acid와 반응시켜 에스테르화 반응에 미치는 carbonyl기의 영향을 확인하였다. EGMB의 경우는 2차반응, 활성화 에너지 $E_a = 28.57\text{kcal/mole}$ 이었고 2-PhE의 경우는 0차반응, 활성화 에너지 $E_a = 13.46\text{kcal/mole}$ 이었다. 반응과정중의 시간에 따른 비전도도 증가는 EGMB가 2-PhE에 비해 10^2 배 정도 더 컸다. 이것으로부터 EGMB는 분자내 복합체 형성²⁾에 의하여 에스테르화 반응속도가 증가되는 것으로 추측되었다.

References)

1. 윤창구, 조 영상, 조 대철, 김 경숙, 합성섬유의 고효율중합(Ⅲ) 보고서, P52, 1990.
2. M. Krumpolc and J. Malek, Makromol. Chem., 171, 69 - 81, 1973.

Table. Clear time dependece of TPA/EG system on molar ratio of TPA/EG, additives or reaction tempe ature in TPA/EG.

TPA/EG molar ratio	Reaction Temp.	Additives	Clear Time(hr)
1 / 10	200°C	None	6 : 15
		DET	6 : 20
		PET prepolymer	11 : 50
		BHET	5 : 20
1 / 5	200°C	None	7 : 10
		DET	7 : 20
		BHET	5 : 40
1 / 3	210°C	None	10 : 10
		DET	11 : 15
		PET prepolymer	9 : 30
		BHET	8 : 15
1 / 1.5	230°C	None	17 : 30
		PET prepolymer	11 : 20
		BHET	7 : 10

Table. Comparison of kinetical result of esterification between 2-PhE and EGMB, BA/alcohol = 1/27molar ratio.

Reactant		B A + 2-Ph E	B A + E G M B
Rate const.	180°C	1.30×10^{-5} (mole/min)	3.44×10^{-2} (mole·min) ⁻¹
	190°C	1.83×10^{-5} (mole/min)	7.28×10^{-2} (mole·min) ⁻¹
	200°C	2.53×10^{-5} (mole/min)	14.69×10^{-2} (mole·min) ⁻¹
	210°C	3.23×10^{-5} (mole/min)	31.40×10^{-2} (mole·min) ⁻¹
E _a (Kcal/mole)		13.46	28.57
Reaction order		0	2