



아디프산과 폴리에틸렌글리콜로부터 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올 공중합체 합성: 촉매농도의 영향

정용승 · 이상호[†]

동아대학교 화학공학과

접수일(2014년 2월 25일), 수정일(2014년 3월 19일), 게재확정일(2014년 3월 21일)

Synthesis of Poly(oxyethylene-co-adipate)-diol from Adipic Acid and Polyethylene Glycols: Effect of Catalyst Concentration

Yong-Sung Jung and Sang-Ho Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Hadan2-dong, Saha-gu,
Busan 604-714, Republic of Korea

(Received February 25, 2014, Revised March 19, 2014, Accepted March 21, 2014)

요약 : 디에틸렌글리콜(DEG, 분자량 106.1)과 폴리에틸렌글리콜600(PEG600, 분자량 603.3)을 아디프산(AA)과 반응시켜 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올 공중합체를 합성하는 에스테르 반응에서, stannous 2-ethylhexanoate 촉매의 농도가 반응속도에 주는 영향을 연구하였다. 반응에 사용되는 AA의 카르복실기 당량 대비 폴리올의 히드록실기의 당량비를 2로 맞추어서 합성된 폴리(에테르-에스테르)의 양말단이 OH기로 결합되도록 유도하였다. 반응은 170 °C에서 촉매농도 0.15 ~ 2.0 wt.%로 수행하였다. 합성된 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올의 수평균 중합도는 약 3 이었다. DEG와 AA로부터 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올이 합성되는 반응의 겉보기속도상수(k_{app}) 값은 촉매의 농도가 커짐에 따라 $k_{app}=0.88[C_{cat}]$ 의 관계를 가지며 선형적으로 증가한 반면에, PEG600과 AA의 에스테르 반응의 k_{app} 값은 촉매농도와 $k_{app}=0.123[C_{cat}]^{0.55}$ 의 관계로 증가하며 포화되는 경향을 나타내었다. DEG와 AA사이의 합성반응에서도 반응속도의 촉매농도에 대한 의존성이 비선형 관계로 바뀌는 것이 예상되며, 이때의 촉매농도는 $[Sn(C_8H_{15}O_2)_2 \text{ mole} / \text{mole of AA mole}]$ 값이 0.066 ($[C_{cat}]=0.22M$)에 가까운 영역에 있을 것으로 추정된다.

ABSTRACT : We investigated the effect of the concentration of stannous 2-ethylhexanoate catalyst on the esterification rate between adipic acid (AA) and each of two PEG oligomers, diethylene glycol (DEG) and polyethylene glycol (PEG600). The concentration of the catalyst was varied from 0.15 to 2.0 wt.%. To attach hydroxy group to each end of the poly(oxyethylene-co-adipate) synthesized from AA and the PEGs, the esterification was performed with excessive PEG oligomers ($[PEG]/[AA]=2$) at 170 °C. The degree of polymerization of the poly(oxyethylene-co-adipate)diol products were three. The apparent rate constant (k_{app}) of the esterification between AA and DEG shows the first order dependency on the catalyst concentration ($k_{app}=0.88[C_{cat}]$), whereas the k_{app} of the esterification between AA and PEG600 has a relation of $k_{app}=0.123[C_{cat}]^{0.55}$ with the catalyst concentration. It is expected that the rate of esterification between AA and DEG has a non-linear dependency on the catalyst concentration as the catalyst concentration approaches to 0.22M.

Keywords : poly(oxyethylene-co-adipate)-diol, esterification rate, polyethylene glycol, adipic acid, stannous 2-ethylhexanoate

I. 서론

폴리올은 고분자 합성에 다양하게 사용되고 있으며, 폴리우레탄도 폴리올을 주원료로 사용하여 만들어진 고분자 중의 하나이다. 연질 또는 경질의 폼형 폴리우레탄 제조에 사용되는 폴리올은 분자량이 300 ~ 1000 정도이며 분자 내에 OH기를

3-8개 정도 가지고 있다. 반면에, 코팅제, 실란트, 접착제, 탄성체 (CASE: Coating, Adhesives, Sealant, Elastomer) 용도로 사용되는 폴리우레탄은 주로 2-3 개의 OH기를 가진 올리고머 폴리올 화합물들로부터 제조된다.¹⁻⁵ 폴리우레탄이 개발된 초기에는 폴리에스테르-폴리올이 사용되었다. 그러나, 현재는 폴리우레탄 제조에 사용되는 폴리올의 80%가 폴리에테르-폴리올이며, 에스테르 연결기를 가지고 있는 폴리에스테르-폴리올이 폴리우레탄 합성에 쓰이는 양은 폴리에테르-폴리올에

[†] Corresponding Author. E-mail: sangho@dau.ac.kr

비하여 약 23% 정도에 불과하다.⁶ 폴리에스테르는 일반적으로 결정을 형성하므로, 폴리에스테르-폴리올로부터 만들어진 폴리아우레탄은 주사슬이 부분적으로 결정을 형성할 수 있어서 폴리에테르-폴리아우레탄에 비하여 용매에 대한 저항이 강하며, 내마모성, 내열성과 난연성이 우수하다.^{4,6,7} 이러한 장점 때문에 폴리에스테르-폴리올은 폴리아우레탄의 물성을 개선하는 modulator로서의 가능성을 가지고 있다. 특히 CASE 용도로 사용되는 폴리아우레탄의 물성을 특화하기 위한 방법으로, 양말단에 히드록실기를 가진 폴리에스테르-디올을 단독으로 또는 폴리에테르-폴리올과 함께 사용하거나 폴리에테르-에스테르 폴리아우레탄의 사용을 고려할 수 있다.

본 논문에서는 폴리아우레탄 원료인 폴리에테르-에스테르 폴리아우레탄을 개발하기 위한 첫 단계로 폴리에테르형 폴리아우레탄과 디카복실산인 아디프산(Adipic acid, AA)으로부터 폴리아우레탄(옥시 에틸렌-아디페이트)-디올 공중합체를 합성하는 반응의 반응 속도를 측정하고 그 결과에 대한 해석을 시도하였다. 폴리아우레탄은 가장 간단한 구조의 폴리에테르-디올인 디에틸렌글리콜(Diethylene glycol, DEG)과 평균중합도 13.3(수평균 분자량 603.3)인 폴리에틸렌 글리콜(PEG600)을 사용하였다. PEG600의 분자 크기는 DEG에 비하여 크므로, 이 폴리아우레탄이 AA와 중합하는 반응속도가 다를 것으로 예상된다. 반응에 사용되는 AA의 카복실기 당량 대비 폴리아우레탄의 히드록실기의 당량비를 2로 맞추어서, 합성된 폴리아우레탄(에테르-에스테르)의 양말단이 OH기로 결합되도록 유도하였다. 일반적으로 촉매의 사용량은 비용이나 물성을 고려하면 적을수록 좋으나 반응속도에 크게 영향을 주므로, 촉매 비용과 반응시간, 물성 등을 같이 고려하여 최적화되어야 한다. 이를 위한 기초적 자료를 얻기 위하여, 루이스 산인 stannous 2-ethylhexanoate 촉매의 농도가 폴리아우레탄(에테르-에스테르)-디올 공중합체의 중합속도에 주는 영향을 중심으로 분석하였다.

II. 실험

DEG(순도 99% 이상)는 Junsei에서, PEG600(순도 99%)과

stannous 2-ethylhexanoate(순도 99%)는 시그마-알드리치에서, AA(순도 99%)는 Osaka Hayashi pure chemicals에서 구입하였다. 모든 원료는 별도의 정제 과정을 거치지 않고 구입한 상태로 사용하였다. Table 1에 실험에 사용한 원료와 촉매의 화학 구조와 물성을 정리하였다.

COOH기 대비 OH기의 당량비가 2가 되도록 적정량의 DEG 또는 PEG600을 반응기에 투입하고, 반응물의 온도를 170 °C로 올렸다. AA를 투입하기 바로 전에 stannous 2-ethylhexanoate 촉매를 투입하였다. 별도의 플라스크에서 170 °C보다 약간 높은 온도로 유지시킨 AA를 반응기에 투입하여 반응을 개시하였다. 반응온도는 촉매와 AA 투입부터 반응종료까지, 전 과정에 걸쳐서 $170 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 가 유지되도록 제어하였다. 부반응물인 H₂O를 제거하기 위하여 낮은 압력의 N₂를 전 과정에 걸쳐서 반응장치에 흘려주었다. 에스테르 반응의 진행 정도는 반응-생성물의 산가(acid value)를 측정하여 계산하였다. 본 실험에서 산가의 정의는 반응-생성물 시료 1g에 있는 COOH기를 중화하기 위하여 필요한 KOH의 mg수로, KS M 0065 규격에 있는 산가 측정 방법 중에서 중화 적정법으로 측정하였다. 반응이 진행됨에 따라 한계반응물인 아디프산의 양이 줄어들므로, 산가는 낮아진다. 한계반응물인 AA의 전환율이 98% 이상이 되면 반응을 종료하였다. 최종 생성물인 폴리아우레탄(옥시 에틸렌-아디페이트)-디올의 acid value와 hydroxy value를 측정하여 평균 분자량과 중합도를 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

Figure 1은 AA를 DEG 또는 PEG600과 반응시켜서 폴리아우레탄(옥시 에틸렌-아디페이트)-디올을 합성하는 에스테르 반응 scheme을 보여준다. Figure 1에 보여지듯이 폴리아우레탄(옥시 에틸렌-아디페이트) 생성물의 분자구조는 AA의 양 끝에 있는 2개의 COOH가 각각 한 개의 폴리아우레탄 분자(DEG 또는 PEG600)의 OH와 에스테르기로 결합되어 있어서 전체 분자의 양 끝에 OH를 가지고 있는 diol 형태로, 이를 아래의 IR 분석과 수평균분자량 분석을 통하여 확인하였다.

Table 1. Chemical and Physical Properties of the Raw Materials and the Catalyst

Substance	Chemical structure	¹ Molar mass (g/mol)	² \overline{DP}_N	Melting point (K)	Density at 20°C (g/cm ³)	Appearance
DEG	HO(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH	106.1	2	262.7	1.118	Transparent liquid
PEG600	HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -H	¹ 603.3	13.3	279.2	1.128	Transparent liquid
Adipic Acid	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	146.1	-	425.3	1.36	White powder
Stannous 2-ethylhexanoate	Sn(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂	405.1	-	-	-	Viscous liquid

1. The molecular weight was determined from the measured hydroxyl value.
2. Number averaged degree of polymerization.

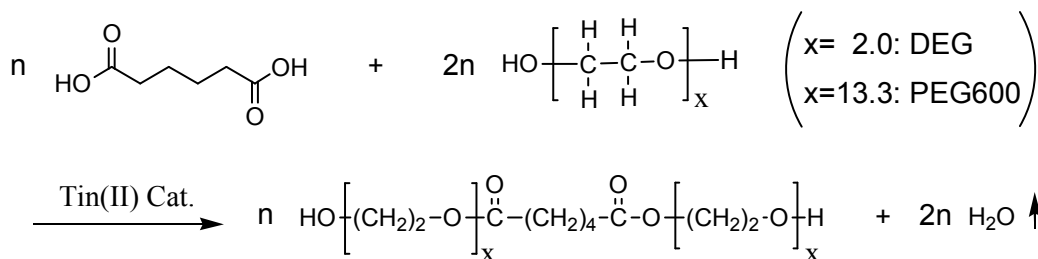


Figure 1. The esterification scheme between adipic acid(AA) with excess polyether-diol. Stannous 2-ethylhexanoate was used as Tin(II) catalyst.

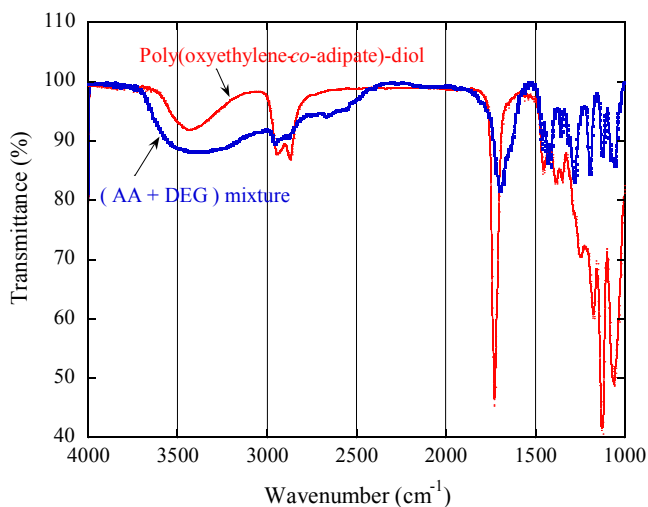


Figure 2. FT-IR spectra of (AA + DEG) reactant mixture and the poly(oxyethylene-co-adipate)-diol product.

Figure 2는 반응물인 (AA + DEG)와 이로부터 합성한 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올의 FT-IR 피크들을 보여준다. (AA + DEG) 혼합물에서는 AA 카르복실기의 -OH stretching에 의한 2400 ~ 3600 cm^{-1} 피크, 카르복실기의 C=O stretching에

의한 1700 cm^{-1} 피크와 CO stretching에 의한 1400 cm^{-1} 피크가 측정되었다. 반면에 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올의 IR 스펙트럼은 알코올의 OH stretching 피크가 3300-3600 cm^{-1} 영역에 작게 나타나며, 2940 cm^{-1} 과 2860 cm^{-1} 에 CH stretching 피크가 뚜렷하게 보인다. 1730 cm^{-1} 에서 측정되는 강하고 날카로운 피크는 전형적인 에스테르의 C=O stretching 피크이다. 1060 cm^{-1} 피크는 1차 알코올의 CO stretching에 의한 것으로 생성물(폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올)의 말단이 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

Tin(II) 촉매를 사용하여 에스테르 반응과 에스테르 교환반응을 수행한 선행 연구를 살펴보면,⁸⁻¹² Tin(II) 촉매의 양은 반응물인 알코올과 카르복실산의 분자량에 따라 다르지만 일반적으로 전체 반응물의 0.02 ~ 1.6 wt% 범위에서 사용되었다. 본 연구에서도 stannous 2-ethylhexanoate 촉매의 농도를 선행 연구에서 적용한 농도 범위와 유사하게 사용하였다. Table 2에 stannous 2-ethylhexanoate의 농도를 3가지 유형(한계반응물인 AA의 몰수에 대한 stannous 2-ethylhexanoate 몰의 비, 반응물 전체 무게 기준의 촉매 wt%, 촉매의 몰농도)으로 정리하였다. 또한 촉매의 농도를 변화시키며 합성한 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올의 분자량도 Table 2에 같이 표기하였다. DEG

Table 2. The Catalyst Concentration used to Synthesize the Poly(oxyethylene-co-adipate)-diol Products and the Molecular Weight of the Products

Product	Raw polyol	Concentration of $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$			² Estimated \overline{M}_N (g/mol)	³ Measured \overline{M}_N (g/mol)
		$\left(\frac{\text{mole of the catalyst}}{\text{mole of adipic acid}} \right)$	¹ Wt.% of $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$	[C _{cat}] (mole/L)		
PDA05	DEG	0.005	0.56	0.0168	337.3	335.3
PDA08	DEG	0.008	0.90	0.0269		336.9
PDA16	DEG	0.016	1.78	0.0538		337.1
PPA05	PEG600	0.005	0.16	0.0046	1077.8	1101.6
PPA16	PEG600	0.016	0.48	0.0136		1120.7
PPA70	PEG600	0.066	1.93	0.0559		1099.3

1. Wt.% of $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ was calculate based on the total weight of the reactant mixture.
2. The estimated \overline{M}_N was calculated using Carothers equation, $\overline{DP}_n = (1+r)/(1+r-2rp)$, where r and p represent the reactant ratio (initial value of $[\text{COOH}]/[\text{OH}]$) and the conversion of AA.
3. The measured \overline{M}_N was obtained from the hydroxy value of the poly(oxyethylene-co-adipate)-diol products

를 원료로 사용하고, stannous 2-ethylhexanoate의 투입 몰수를 AA 몰 대비 0.005, 0.008, 0.016(전체반응물의 무게 기준으로 0.56, 0.90, 1.78 wt%)으로 변화시키며 합성한 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올 생성물(PDA05, PDA08, PDA16)의 분자량은 335 ~ 337로 거의 일정하였다. PEG600을 사용한 경우도 AA 몰 대비 stannous 2-ethylhexanoate의 몰수를 0.005, 0.016, 0.066(전체반응물의 무게 기준으로 0.16, 0.48, 1.93 wt.%)로 크게 증가시키며 합성시켰으나 이로부터 생성된 디올 생성물(PPA05, PPA16, PPA70)의 분자량은 1099 ~ 1121로 큰 차이가 없었다.

Table 2는 $[COOH]/[OH]$ 값($r=0.5$)과 실험자료에서 구한 COOH의 전환율을 Carothers equation에 적용하여 계산한 평균 분자량과, 합성한 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올의 hydroxy value를 측정하여 구한 평균분자량 값이 거의 일치함을 보여준다. DEG로부터 합성한 PDA 시료들의 경우에 Carothers equation으로 구한 분자량과 hydroxy value 측정값으로 구한 분자량 사이의 오차는 0.6 ~ 1.2% 정도였고 PEG600으로부터 합성한 PPA 시료들의 경우는 2.0~3.8% 정도로, Carothers equation은 매우 단순함에도 불구하고 비교적 정확하게 분자량을 예측하였다. 한편, Figure 1에서 보여지는 생성물의 분자구조로부터 계산한 PDA($x=2$)의 분자량은 322.3으로 이 값은 생성물의 hydroxy value 측정값으로부터 구한 분자량 335.3 ~ 337.1과 거의 일치하였다. 반면에 PPA($x=13.3$)의 분자구조로 계산한 분자량은 1316.7로, hydroxy value 측정값으로부터 구한 분자량과의 오차가 14.8 ~ 16.5 %로 PDA의 경우보다 다소 컸다. 이는 PEG600의 분자량이 PPA에 비하여 상당히 작기 때문에 적은 양의 PEG600가 미반응 상태로 남아있어도 전체 생성물의 평균분자량에 영향을 주기 때문이다. 이들 분자량 자료와 Figure 2의 FT-IR 자료로부터 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올의 합성반응은 주로 Figure 1이 있는 scheme에 따라 같이 일어난다고 추정된다.

Figure 3A는 AA와 과량의 DEG로부터 PDA05, PDA08, PDA16를 합성하는 반응에서 한계반응물인 AA의 전환율이 시간에 따라 변화하는 정도를 보여준다. AA의 전환율은 반응물의 초기 산가와 반응이 경과함에 따라 감소하는 반응·생성물의 산가를 측정하여 계산하였다. 반응 초기에는 stannous 2-ethylhexanoate 투입량이 증가하여도 반응속도의 차이가 미미하나, 전환율이 60%를 초과함에 따라 반응속도에 차이가 나기 시작하였고 전환율이 80% 보다 커지면 촉매투입량에 의한 반응속도 증가 효과가 현저하게 나타났다. Figure 3B는 AA와 과량의 PEG600으로부터 PPA05, PPA16, PPA70를 합성하는 반응에서 AA 전환율의 변화를 보여준다. DEG를 사용한 반응에서 촉매 투입량을 AA 몰수 대비 0.005에서 0.016으로 약 3.2배 증가시킨 반면에, PEG600를 사용한 경우는 촉매 투입량을 AA 몰수에 비하여 0.005에서 0.066으로 13.2배 증가시켰다. Table 2를 보면, DEG와 PEG600의 에스테르 반응에서

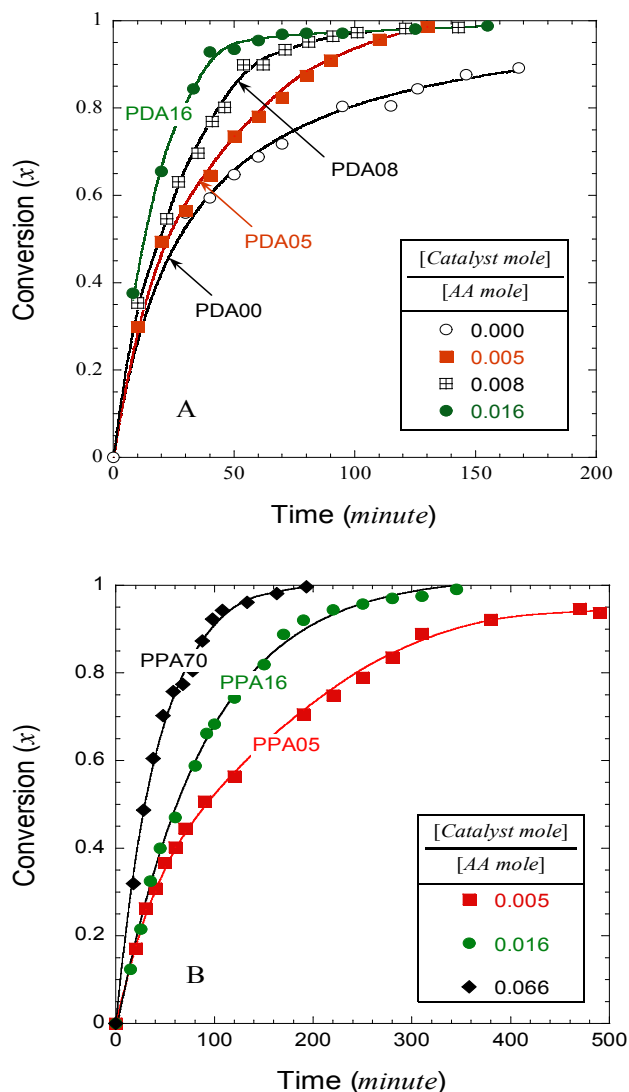


Figure 3. The conversion of adipic acid reacted with diethylene glycol (A) and PEG600 (B) at various stannous 2-ethylhexanoate concentrations and $170 \pm 0.2^\circ\text{C}$. The concentrations of stannous 2-ethylhexanoate catalysts were determined based on the amount of AA, the limiting reactant. The initial molar ratios of adipic acid to DEG and PEG600 were 0.5.

AA 몰수 대비 촉매 몰수는 크게 차이가 있으나, 전체 반응물의 부피와 무게를 기준으로 계산한 촉매의 몰농도와 wt.%는 크게 차이가 나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 DEG와 PEG600의 비중이 각각 1.118와 1.128로 비슷한 반면에 (Table 1 참조) PEG600의 분자량이 DEG에 비하여 약 5.7배 정도 크기 때문이다.

Figure 3은 촉매 농도가 같아도 PPA 합성 반응의 속도가 PDA 합성 반응속도에 비하여 현저하게 느린 것을 보여준다. AA와 폴리올 사이에서 일어나는 에스테르 반응속도에 stannous 2-ethylhexanoate 농도가 주는 영향을 정량화하기 위하여 반응속도론적 해석을 시도하였다. 실험초기에 반응기에 투입

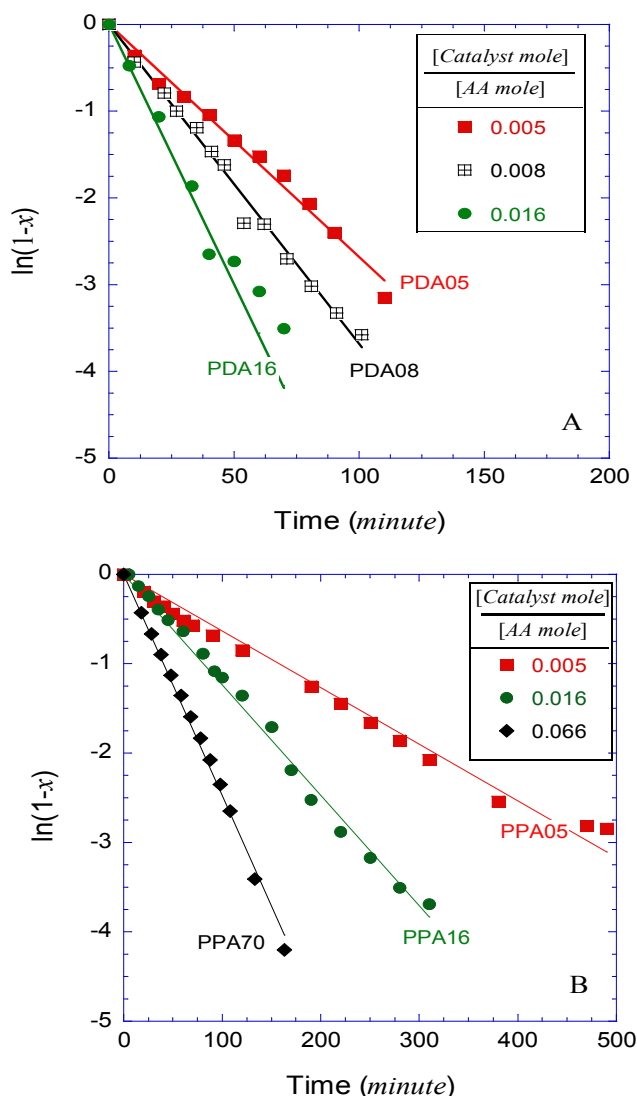


Figure 4. First order plot of the esterification rate of adipic acid with excess diethylene glycol (A) and PEG600 (B) at various stannous 2-ethylhexanoate concentrations and $170 \pm 0.2^\circ\text{C}$. The concentrations of stannous 2-ethylhexanoate catalysts were determined based on the amount of AA, the limiting reactant. The initial molar ratios of adipic acid to DEG and PEG600 were 0.5.

되는 DEG 또는 PEG600의 당량은 AA의 당량에 비하여 2배이므로, 반응속도는 폴리올의 농도보다는 AA의 농도에 민감하게 영향을 받을 것이다. 폴리올의 농도 변화가 반응속도에 주는 영향은 미미할 것이므로, 에스테르 반응이 AA의 농도(C_{AA})에 대하여 1차 반응이라 가정하여, AA에 대한 반응속도($-r_{AA}$)를 식 (1)로 나타내었다. 식 (1)에서 k_{app} 는 겉보기속도상수로 촉매농도와 $k_{app}=k' [C_{cat}]$ 의 관계를 가진다. 반응 과정에서 제거되는 물의 부피는 반응-생성물의 부피에 비하여 5% 미만이므로 전체 반응-생성물의 부피 변화를 무시하고, 식 (1)을 전환율의 향으로 나타내면 식 (2)가 된다.

$$-r_{AA} = -\frac{dC_{AA}}{dt} = k' \cdot [C_{cat}] [C_{AA}] = k_{app} \cdot [C_{AA}] \quad (1)$$

$$\ln(1-x) = -k_{app} \cdot t \quad (2)$$

Figure 4A와 4B는 Figure 3의 반응속도 자료를 식 (2)에 따라 재구성한 도표이다. Figure 4의 직선들은 반응이 평형에 도달하는 영역을 제외하고, 전환율이 급격히 변화하여 속도론적 관점에서 의미가 있는 영역($x = 0 \sim 95\%$)의 자료를 사용하여 구하였다. 직선들의 기울기에 해당하는 겉보기속도상수(k_{app}) 값을 Table 3에 정리하였다. Figure 4는 본 실험에서 구한 반응속도 자료가 식(2)에 따라 작성된 직선과 잘 일치되는 것을 보여준다.

원료인 DEG와 PEG600의 분자량이 다르므로, AA 대비 폴리올의 당량비가 같아도 촉매의 몰농도(C_{cat})는 원료 폴리올에 따라 다르며, 이는 반응속도에 영향을 줄 것이다. Table 3을 보면, PDA 합성반응의 k_{app} 값($0.0269 \sim 0.0599 \text{ min}^{-1}$)이 PPA 합성반응의 k_{app} 값($0.0063 \sim 0.0248 \text{ min}^{-1}$)보다 상당히 크며, stannous 2-ethylhexanoate 농도가 커짐에 따라 비교적 일정하게 증가하는 것을 알 수 있다. 한편, PPA 합성반응의 k_{app} 값의 변화는 촉매 농도가 증가함에 따라 평형에 도달하는 경향이 있다. Stannous 2-ethylhexanoate 농도 변화와 PDA와 PPA 합성반응의 속도 사이의 관계를 알기 위하여 Table 3의 자료를

Table 3. Apparent Rate Constants (k_{app}) of the Esterification of AA with DEG and PEG600 at $170 \pm 0.2^\circ\text{C}$. The initial Molar Ratio of DEG and PEG600 to AA was Two

Raw Polyol		DEG			PEG600		
¹ Product		PDA05	PDA08	PDA16	PPA05	PPA16	PPA70
Concentration of catalyst	$\left(\frac{\text{mole of the catalyst}}{\text{mole of adipic acid}}\right)$	0.005	0.008	0.016	0.005	0.016	0.066
	² Sn(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂ wt. %	0.56	0.90	1.78	0.16	0.48	1.93
	[Sn(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂] (mol/L)	0.0168	0.0269	0.0538	0.0046	0.0136	0.0559
k_{app} (min ⁻¹)		0.0269	0.0369	0.0599	0.0063	0.0124	0.0248

1. PDA and PPA mean the poly(oxyethylene-co-adipate)-diol products synthesized with DEG and PEG600, respectively.
2. The wt.% represents the weight percent of the catalyst based on the total amount of reactant mixture.

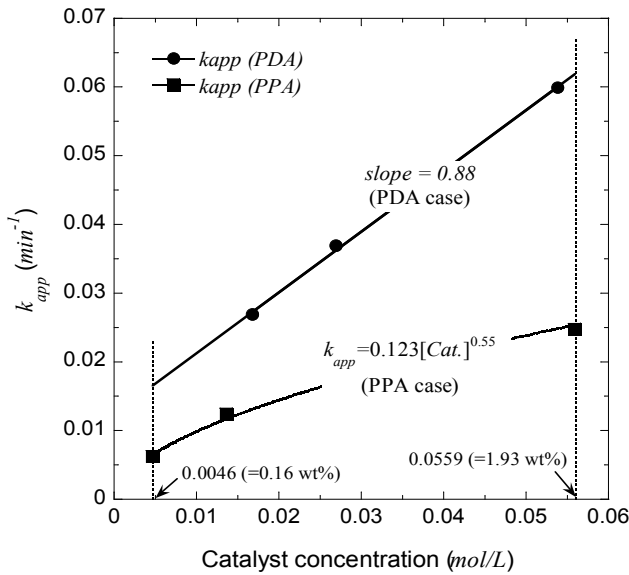


Figure 5. The apparent rate constant of the esterification of AA with excessive DEG and PEG600 at various stannous 2-ethylhexanoate concentrations. The esterification was carried out at $170 \pm 0.2^\circ\text{C}$. The initial molar ratios of adipic acid to DEG and PEG600 were 0.5.

도표화하여 Figure 5에 나타내었다.

반응속도 해석에 적용한 식 (1)에서, 촉매 농도가 반응속도에 주는 영향은 k_{app} 에 반영되어 있다. Figure 5는 촉매의 농도 범위가 $[0.0046\text{M}] \sim [0.0559\text{M}]$ 일 때에 PDA 합성반응의 k_{app} 값이 촉매 농도에 대하여 선형적($dk_{app}/dC_{cat} = 0.88$)으로 증가하는 반면에, PPA 합성반응의 k_{app} 은 촉매 농도가 증가함에 따라 커지는 정도가 줄어들며 평형 값을 가지는 거동을 명확하게 보여준다. 비록 3개의 농도에서 측정되었지만, PDA와 PPA 합성의 반응속도 자료로부터 촉매농도와 k_{app} 사이에서 각각 $k_{app} = 0.88[C_{cat}]$ 와 $k_{app} = 0.123[C_{cat}]^{0.55}$ 의 관계를 구하였다. 이와 같이, PPA 합성반응에서 k_{app} 값의 변화가 멱함수 형태의 거동을 가지는 주요 원인은 PPA의 원료인 PEG600의 분자 길이가 DEG에 비하여 현저하게 크기 때문이라 여겨진다. 폴리올의 분자크기가 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올의 합성 반응속도에 주는 영향을 명확하게 규명하기 위하여, 중합도가 다양한 여러 종류의 폴리올들과 AA의 에스테르 합성반응을 연구 중에 있다. Figure 5는 stannous 2-ethylhexanoate 농도를 $[0.0559\text{M}] (= 1.93 \text{ wt}\%)$ 보다 높여도 PPA 합성반응의 k_{app} 값의 변화가 미미할 것임을 잘 보여준다. 식 (1)에서 k_{app} 가 일정하면, AA의 농도만이 PPA 합성의 반응속도에 영향을 주므로 stannous 2-ethylhexanoate의 농도가 2 wt% 보다 상당히 높아도 PPA 합성반응의 속도는 변화가 거의 없을 것이다. 위와 같이 촉매의 농도가 반응속도에 주는 영향이 포화되는 현상은 PDA 합성반응에서도 일어날 것으로 예상되며, 촉매농도에 대한 의존성이 비선형 관계로 변할 때에 촉매농도는 mole of $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ /mole of AA 값이 $0.016 ([C_{cat}] = 0.0538\text{M})$ 보다 $0.066 ([C_{cat}] = 0.22\text{M})$

에 가까운 영역에 있을 것이라 추정된다.

IV. 결론

가장 작은 폴리에테르형 폴리올인 DEG(중합도 2)와 DEG에 비하여 분자량이 5.7배 큰 PEG600(평균중합도 13.3)를 과량으로 AA와 반응시켜 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올 공중합체를 합성하는 에스테르 반응에서, stannous 2-ethylhexanoate 촉매의 농도가 반응속도에 주는 영향을 연구하여 다음의 결론을 얻었다.

원료 폴리올의 반응성은 폴리올의 분자크기에 의하여 크게 영향을 받으며, 폴리올의 분자량이 커짐에 따라 반응성이 급격히 낮아져서 에스테르 반응속도를 상당히 느리게 작용한다. 에스테르 반응 시에 일반적으로 사용되는 촉매 농도인 0.15 ~ 2.0 wt% ($[0.005\text{M}] \sim [0.056\text{M}]$)에서, DEG와 AA로부터 폴리(옥시에틸렌-아디페이트)-디올이 합성되는 반응의 k_{app} 값은 촉매의 농도가 커짐에 따라 $k_{app} = 0.88[C_{cat}]$ 의 관계를 가지며 선형적으로 증가한 반면에, PEG600과 AA의 에스테르 반응의 k_{app} 값은 촉매농도와 $k_{app} = 0.123[C_{cat}]^{0.55}$ 의 관계로 증가하며 포화되는 경향을 나타내었다. PDA 합성반응은 촉매농도에 대하여 1차 의존성을, PPA 합성반응이 촉매농도에 대하여 0.55차 의존성을 가진다.

감사의 글

이 논문은 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. M. Inonescu, "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", p.5, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK., 2005.
2. M. Inonescu, "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", p.55, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK., 2005.
3. A. F. Johnson, P. D. Coates, and M. W. R. Brown, "Reactive Processing of Polymers", Rapra Review Report No.73, Vol 7, No1, Rapra Technology, Shrewsbury, UK, 1994.
4. J. A. Brydson, "Thermoplastic Elastomers: Properties and Applications", Rapra Review Report No.81, Vol 7, No9, Rapra Technology, Shrewsbury, UK, 1995.
5. D. Klempner and K. Frisch, "Advances in Urethane Science and Technology", p.335, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK., 2005.
6. M. Inonescu, "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", p.263, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK, 2005.

7. I. Clemitson, "Castable Polyurethane Elastomers", p 222, CRC Press Boca Raton, FL, USA, 2008.
8. A. E. Senatar, E. Erencek, M. Tuter, and A.T. Erciyas, "Effects of Lewis Acid Catalysts on the Esterification Kinetics of Castor Oil with Oleic Acid", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **17**, 1035 (1994).
9. R. Bacaloglu, M. Fisch, and K. Biesiada, "Kinetics of Polyesterification of Adipic Acid With 1,3-Butanediol", *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1014 (1998).
10. A. L. Cardoso, S. C. G. Neves, and M. J. da Silva, "Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation", *Energies*, **1**, 79, (2008).
11. A. L. Cardoso, S. C. G. Neves, and M. J. da Silva, "Kinetic Study of Alcoholysis of the Fatty Acids Catalyzed by Tin Chloride(II): An Alternative Catalyst for Biodiesel Production", *Energy Fuels*, **23**, 1718 (2009).
12. A. L. Cardoso, R. Augusti, and M. J. Da Silva, "Investigation on the Esterification of Fatty Acids Catalyzed by the H₃PW₁₂O₄₀ heteropolyacid", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **85**, 555 (2008).