

Poly(adipate)-diol의 합성: 반응속도에 대한 촉매의 영향

신승욱, 박경규, 강종한, 이상호*

동아대학교 화학공학과

(sangho@dau.ac.kr*)

Synthesis of Poly(adipate)-diol: Effect of Catalyst on the Reaction

Sung-Wook Shin, Kyung-Kyu Park, Chong-Han Kang, Sang-Ho Lee*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University

(sangho@dau.ac.kr*)

1. 서론

Polyurethane 원료로 사용되는 polyol을 만들기 위하여 dicarboxyl acid와 diol 사이의 fisher esterification 경로로 polyester-diol을 합성하였다.[1] 본 연구에서는 polyester-diol 합성에 미치는 촉매의 영향을 확인하기 위하여 유기산, 무기산, 금속 촉매를 사용하였다. Dicarboxylic acid 중에서 상업적으로 많이 사용되는 adipic acid(AA)와 diethylene glycol(DEG)를 1:2의 당량비로 반응시켜, AA의 양말단에 위치한 carboxyl 기가 각각 DEG의 hydroxyl 기와 에스테르기로 연결되고 양말단에 hydroxyl기가 있는 diol이 생성되도록 유도하였다. 에스테르 반응의 진행 정도를 반응-생성물의 acid value를 측정하여 계산하고, 이로부터 평균중합도를 추정하였다. 또한 FT-IR과 GPC를 사용하여 촉매의 종류에 따른 반응속도와 분자량과 그 분포도를 분석하였다.

2. 실험

재료: Adipic acid (DAE JUNG,99.0%), Diethylene glycol (JUNSEI,99.0%), Sulfuric acid (PFP,97%) *p*-Toluenesulfonic acid (SIGMA-ALDRICH, 98.5%), Butylchlorotin dihydroxide (ARKEMA,98%)는 추가의 정제과정이 없이 사용하였다.

실험 방법: AA는 수분을 제거하기 위하여 진공오븐을 이용하여 60℃에서 10시간 건조하여 사용하였다. DEG는 Zeolite 4A를 사용하여 48시간 이상 탈수하였다. 110℃에서 반응기에 분말상태의 AA를 투입 후, DEG를 110℃로 예열하여 투입하였다. 반응온도는 110 ± 3℃로 유지하였다. 모든 촉매의 투입량은 (Catalyst/AA)의 몰비를 0.001로 고정하였다. 시간에 따라 반응물의 acid value를 측정하여 반응이 진행된 정도를 판단하고 acid value의 변화가 없는 시점에서 실험을 종료 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Poly(adipate)-diol 합성반응의 acid value와 전환율에 대한 황산, *p*-TSA,

butylchlorotindihydroxide 촉매의 영향을 보여준다. Acid value는 반응-생성물 중에 반응하지 않고 남아있는 COOH 기를 습식으로 정량하여 구하였고, 전환율은 반응시간에 따라 변화하는 acid value로부터 계산하였다. 반응초기에는 고상의 AA가 액상의 DEG에 분산된 상태에서 반응이 진행되었으나, 전환율이 50%보다 커지면 생성된 adipate에 미반응 AA가 녹아서 액상으로 반응이 진행된다. 산촉매인 황산과 *p*-TSA를 사용하였을 때, 약 400분이 경과되면 전환율이 97% 이상 도달하였으나, 금속촉매인 butylchlorotindihydroxide를 사용하면 1800분이 경과하여도 전환율이 85%를 넘기지 못하였다.

Table 1. Properties of adipic acid and diethylene glycol

Substance	Molecular Structure	Molar Mass (g/mol)	M.P. (°C)	B.P. (°C)	Density (g/cm ³)	Appearance
Adipic acid	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	146.14	153	337	1.36	White, Crystalline powder
Diethylene glycol	HO(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH	106.12	-10.5	244	1.12	Transparent liquid

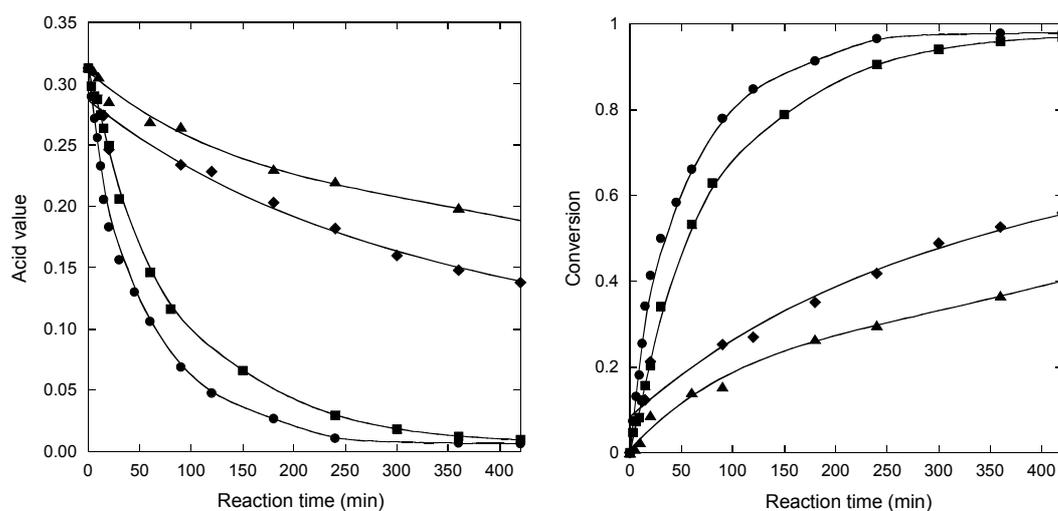


Figure 1. The variation of acid value and conversion of the esterification between AA and DEG at 110 °C. (●, Sulfuric acid (0.0004524wt%); ■, *p*-Toluenesulfonic acid (0.000530wr%); ◆, butylchlorotindihydroxide (0.000684wt%); ▲, no catalyst)

그림 2는 반응 전의 AA와 DEG 혼합물(몰비=1:2)과 반응 후 생성된 polyadipate-diol의 FT-IR data이다. 반응 전 상태의 반응혼합물의 IR chart에서 보여지는 2200 ~ 3500 cm⁻¹의 AA carboxyl기의 OH 피크가 반응 후에는 3430 cm⁻¹에서 1차 알코올의 OH 피크로 대체되며 1730 cm⁻¹에서 adipate의 C=O기 피크가 선명하게 나타난다.

실험에서 측정된 [COOH]/[OH]=0.5과 $p=0.975$ 를 Carothers equation 식 (1)에 적용하여 계산한 poly(adipate)-diol 생성물의 수평균중합도(\overline{DP}_n)는 2.9이다. 이 \overline{DP}_n 값과 adipic acid와

DEG로부터 생성된 diol 생성물의 평균단량체분자량($\bar{M}_o = 108$)으로부터 계산된 poly(adipate)-diol 생성물의 수평균분자량(\bar{M}_n)은 313이었다.

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (1)$$

Carothers equation으로부터 계산된 수평균중합도 값으로 추정된 AA와 DEG의 반응 scheme은 아래와 같이 추정된다

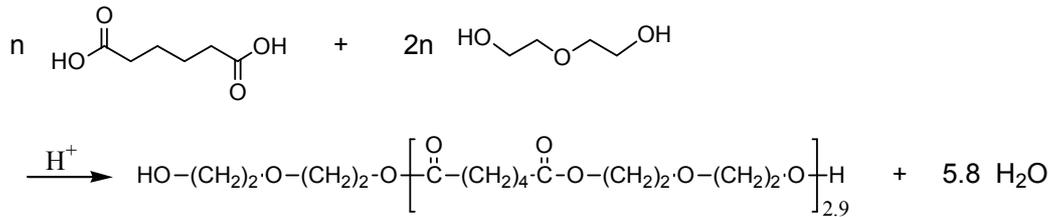


그림 3은 GPC로 측정된 poly(adipate)-diol의 분자량을 보여준다. 평균분자량 317, 479, 680, 1142에서 poly(adipate)-diol의 피크가 측정되었으며 이들 피크들의 전체 수평균분자량은 579이었다. 이론적 수평균분자량 313과 가장 근접한 분자량 측정치는 317로, 이 피크의 면적은 다른 피크에 비하여 작았다. AA와 과량의 DEG로부터 합성되는 poly(adipate)-diol은 fisher esterification 경로 외에 transesterification 등의 경로로도 일어나며, 이는 poly(adipate)-diol의 중합도에 영향을 주고 따라서 분자량이 예상보다 더 넓게 분포되는 것으로 추정된다. Transesterification에 의한 중합도와 분자량, 그 분포에 대한 연구는 현재 진행 중이다.

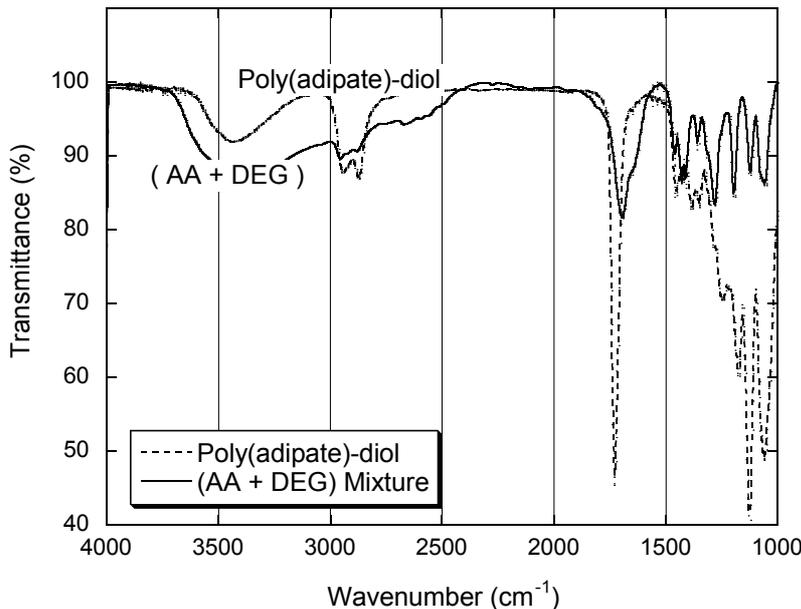
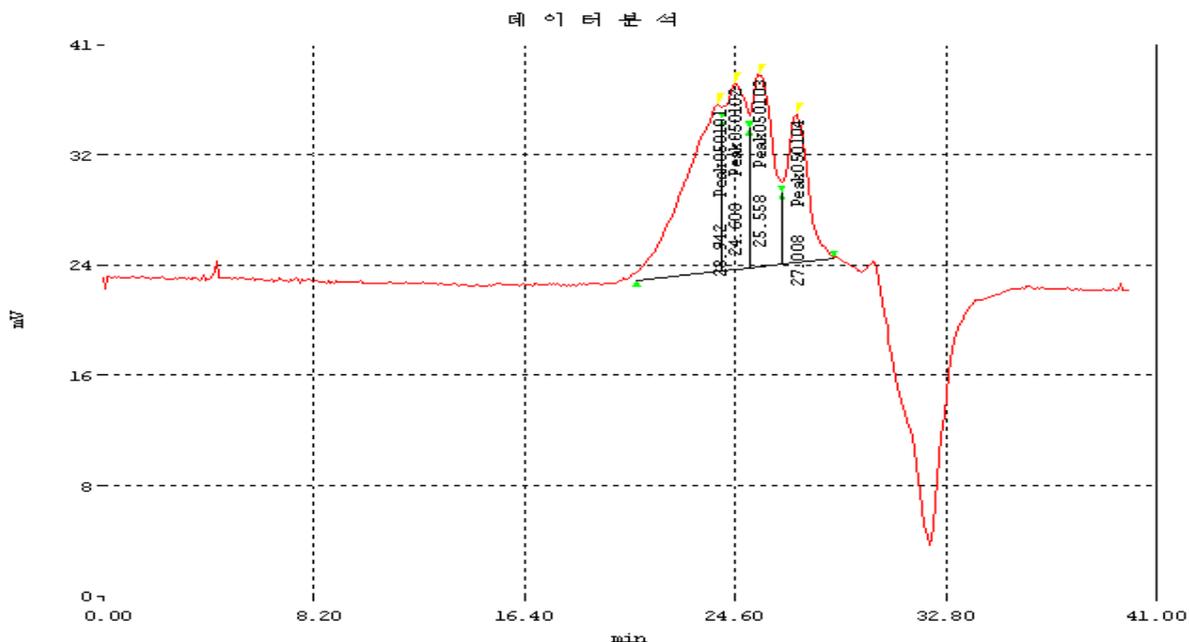


Figure 2. FT-IR spectra of (AA+DEG) mixture before esterification and the poly(adipate)-diol product.



분석 결과

#	피크이름	Mn	Mp	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD	IV
1	Peak050101	1142	866	1236	1361	1518	N/A	1.08234	N/A
2	Peak050102	680	691	687	694	700	N/A	1.00997	N/A
3	Peak050103	479	508	484	489	494	N/A	1.01074	N/A
4	Peak050104	317	324	320	324	328	N/A	1.01217	N/A

Figure 3. GPC data of the poly(adipate)-diol synthesized with *p*-TSA at 110 °C.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

- [1] 김병주, 친환경 난연 폴리우레탄 복합소재 합성, 동아대학교, 석사논문 (2009)
- [2] George Ordan, Principles of Polymerization, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc. 1993
- [3] 정석진, 박수남, Adipic acid와 1,4-butane diol의 에스테르화 반응 최적화 및 반응기작 규명, Korean J. Food Sci., Technol., 35, p339 (2003)