

# 연속반응기에서 Styrene과 n-Butylmethacrylate의 용액 공중합의 속도론

김 남 석 · 설 수 덕

동아대학교 화학공학과

(1996년 10월 24일 접수, 1997년 3월 19일 채택)

## The Kinetics of Solution Copolymerization of Styrene and n-Butylmethacrylate in a Continuous Stirred Tank Reactor(CSTR)

Nam Seok Kim and Soo Duk Seul

Dept. of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

(Received October 24, 1996, Accepted March 19, 1997)

요 약 : 스티렌(St)과 n-부틸메타크릴레이트(n-BMA)를 용매인 톨루엔에서 과산화벤조일(BPO)을 개시제로 사용하여 80 °C에서 연속반응기를 사용하여 용액공중합을 행하였다. 반응물 부피, 체류시간은 각각 0.6 L, 3시간으로 하였다. 단량체 반응성비  $r_1$ (St)과  $r_2$ (BMA)는 Kelen-Tüdös방법 (또는 Fineman-Ross방법)으로 결정하였다. :  $r_1 = 0.75(0.67)$ ,  $r_2 = 0.61(0.56)$ . 공중합체의 가교정지인자,  $\phi$ 값은 스티렌의 전체 조성에 대해 0.44~0.78 값을 가지고 공중합체내 스티렌 조성이 증가할수록  $\phi$ 값도 증가하고 있다. 스티렌과 부틸메타크릴레이트의 공중합반응은 2차 반응속도식에 따랐으며 시물레이션한 전환율과 공중합 속도를 실험결과와 비교하였다. 동적인 정상상태에 도달하는 평균시간은 체류시간의 3.5배였다.

**Abstract** : Solution copolymerization of Styrene(St) and n-Butylmethacrylate(BMA) was carried out with Benzoylperoxide (BPO) as an initiator in toluene at 80 °C in a continuous stirred tank reactor. Reaction volume and residence time were 0.6 liters, 3 hours respectively. The monomer reactivity ratios,  $r_1$ (St) and  $r_2$ (BMA) were determined by both the Kelen-Tüdös method and the Fineman-Ross method ;  $r_1 = 0.75(0.67)$ ,  $r_2 = 0.61(0.56)$ . The cross-termination factor,  $\phi$  factor of the copolymer over the entire St compositions ranged from 0.44 to 0.78. The  $\phi$  factors of St-BMA copolymer increased with increasing St compositions. Our present system showed that the continuous copolymerization of St with BMA followed second-order kinetic behavior. The simulated conversions and copolymerization rates were compared with the experimental results. The average time to reach dynamic steady-state was three times and half of the residence time.

### 1. 서 론

공중합체는 중합체 사슬중에 있는 단량체 단위의 연쇄배열형태에 따라 여러 가지 특성을 나타내는데 이는 단량체의 종류, 공중합 방법과 반응기구에 의하여 결정되며 이에 따라 여러가지 특성의 공중합체를 얻을 수 있다. 이들의 특성은 단일중합체보다 우수하기 때문에 이용가치가 커서 대부분의 플라스틱, 합성고무, 합성섬유등이 공중합에 의하여 만들어지고 있다. 그리고 공중합체는 연화점의 조절, 용해성의 증대, 2차 유리전이점

의 변화, 내후성, 탄성, 결정성, 기계적, 열적 및 전기적 성질 등의 향상을 기대할 수 있다[1].

일반적으로 아크릴레이트계 단량체의 용액공중합은 저분자량 수지생산에 중요한 역할을 한다. 이러한 공중합체는 접착제, 가소제, 보호코팅제, 그리고 페인트로 주로 사용되고 있다. 그리고 사용하는 용제와 개시제의 종류에 따라 여러가지 분자량을 가진 고분자를 얻을 수 있다[2]. 공중합의 반응방법에서 연속식 반응기는 회분식 반응기에 비하여 반응기의 소규모화, 반응시간의 단축, 생성물의 균질화, 안정되고 용이한 반응제어 및 대

량생산이 가능하며 이용효율의 극대화가 가능하여 많은 기술적인 잇점이 있다[2, 3, 4]. 그러나 전환율이 일반적으로 낮고, 중합반응의 kinetics가 복잡하여 속도매개변수를 산출하기 위한 연속공중합의 연구는 널리 행해지지 않았고 styrene(이하: St)과 n-Butylmethacrylated(이하: BMA)의 연속용액공중합에 관한 kinetics 연구는 거의 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 St과 BMA를 공업적으로 응용면이 넓은 연속식 반응기에서의 공중합 kinetics를 연구하였다. St과 BMA를 용매인 toluene속에서 Benzoylperoxide(이하: BPO)을 개시제로 사용하여 80 °C에서 공중합을 행하였다. Toluene은 공중합의 발열로부터 "gel effect"를 조절하기 위한 용매로 사용하였다.

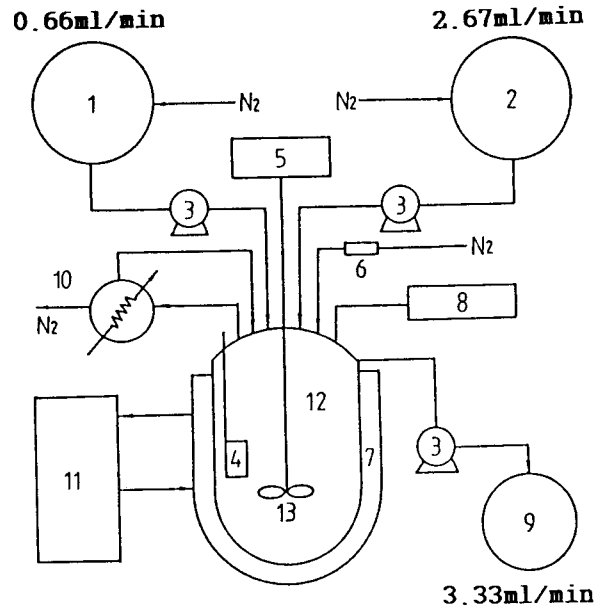
2. 실험

2.1 시 약

실험에 사용된 단량체 St는 일본 Junsei Chemical제인 특급시약으로 먼저 NaOH 수용액으로 중합금지제를 제거시킨후 MgSO<sub>4</sub>로 건조시켜서 0.005% p-tert-butylcatechol의 존재 하에서 감압증류하여 사용하였다. 동일회사 제품인 BMA도 특급시약으로 중합금지제를 제거시켜 질소 존재하에서 CaCl<sub>2</sub>와 CaH<sub>2</sub>로 건조시켜 사용하였다. 개시제인 BPO는 일본 Hayashi Chemical제의 1급 시약을 실온에서 CHCl<sub>3</sub>에 용해시킨 후 동량의 메틸알콜로 침전, 재결정시켜 사용하였고, 용매인 toluene과 비용매인 메탄올은 일본 Junsei Chemical제로 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 실험장치 및 방법

공중합실험에 사용된 연속식 반응장치는 Fig. 1과 같다. 겔 효과를 방지하기 위하여 공단량체와 용매의 부피를 1:4로 유지시킨[4] 반응시료(공단량체와 용매) 0.6 L를 미리 반응기에 넣고, 소정의 중합온도에 도달할때까지 서서히 가열시킨다. 이때 산화반응을 방지하기 위해 질소분위기를 공중합 반응시간동안 계속해서 유지시킨다. 원하는 중합온도에 도달하면 개시제를 반응기에 투입시킨 후 전제유속 3.33 ml/min로 혼합된 초기 반응시료(공단량체, 개시제+용매)를 미량펌프로 주입시켜면서 정상흐름 상태에서 반응을 진행시켰다. 체류시간은 3시간으로 하고 정상상태를 유지하기 위하여 중합시간을 4배로 연장하여 공중합을 행하였다[5]. 시료는 30분 간격으로 채취하여 non-solvent인 메탄올에 교반침전시키고 glass filter(1G3)로 여과하여 진공건조기에서 수일간



- 1. Monomer storage tank
- 2. Initiator and solvent storage tank
- 3. Peristaltic pump
- 4. Baffle rod
- 5. Stirrer with torque
- 6. Gas flow meter
- 7. Heating jacket
- 8. Thermometer
- 9. Receiver
- 10. Reflux condenser
- 11. Temperature control unit
- 12. CSTR polymerization reactor
- 13. Impeller

Fig. 1. Schematic apparatus of experiments.

Table 1. Experimental Conditions

Copolymerization	Description
Polymerization Temperature	70~90(°C)
Solvent	Toluene
Solvent/Comonomer ratio	4:1 (V/V)
Initiator used	Benzoylperoxide
Initiator concentration	5~15 (mmol/l)
Residence time	10800sec
Reaction volume	0.6L

감압건조시켜 얻었다. 연속식 공중합에 사용된 반응조건은 Table 1에 나타내었다.

2.3. 분석

2.3.1. 공중합체 구조확인

공중합체의 구조를 분석하기 위하여 클로로포름에 용해시킨 시료를 KBr window에 도포한 후 용제를 건조

시키고 Nicolet사의 model 710 푸리에 변환 적외선 분광 분석기로 분석하여 Fig. 2에 나타내었다.

2.3.2. 공중합체 조성확인

공중합체의 조성을 알기 위하여 Carlo Erba Instrument의 model EA-1108, 원소분석기를 이용하여 탄소, 수소, 그리고 산소의 구성비를 이용하여 구한다.

2.3.3. 공중합체 분자량 측정

공중합시킨 공중합체의 수평균분자량(Mn)과 중량평균 분자량(Mw)을 측정하기 위하여 미국 Waters 150C 겔 투과 크로마토그래피를 이용하였다. 측정조건은 시료농도 0.5%(THF 용액), 시스템 온도 40 °C, 유속 1.0 ml/min이었으며 column은 투과율 500, 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup> 및 10<sup>5</sup>Å 순서로 된  $\mu$ -Styragel column을 사용하였으며, 측정시의 보정은 폴리스티렌 표준품(Waters Associates)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공중합 특성

Fig. 2는 공급단량체의 조성 변화를 주어 공중합시킨 공중합체의 구조를 확인한 것으로 St의 특성피이크 = CH 굽힘진동흡수(700cm<sup>-1</sup>)와 BMA의 특성피이크 C=O의 신축진동흡수(1730cm<sup>-1</sup>)의 변화를 나타내고 있다. 공중합체 속에서 St의 조성이 증가할수록 St의 특성피이크가 증가하고 있고 BMA의 특성피이크는 줄어들고 있다. 라디칼 공중합의 경우 polymer 사슬이 매우 짧은 시간 동안에 증가한다[6]. Fig. 3에 나타난 것처럼 수평균분자량(Mn)과 중량평균분자량(Mw)은 급격히 정상상태에 도달한다. 이것은 반응초기에 급격히 polymer사슬이 증가한 후 일정하게 되는 다분산성(polydispersity)을 나타내고 있다.

St과 BMA의 공중합에서 공급단량체의 조성, 중합온도, 그리고 개시제의 농도 변화를 주어 공중합시켜 얻은 공중합체의 분자량 분포와 공중합체 조성 변화를 Fig. 4, 5, 6에 나타내었다. Fig. 4에서는 공급단량체 조성변화에 따른 공중합체 속의 단량체 조성 변화와 중량평균 분자량 변화를 나타낸 것으로 단량체, 즉 St의 조성이 증가함에 따라 공중합체 속의 St의 조성이 증가하고 중량평균분자량도 증가함을 나타내고 있다. 중합온도변화에 따른 공중합체속의 단량체 조성변화와 중량평균분자량 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 공중합체 내의 단량체 조성은 거의 영향을 받지 않고 일정하며 중합온도 상승

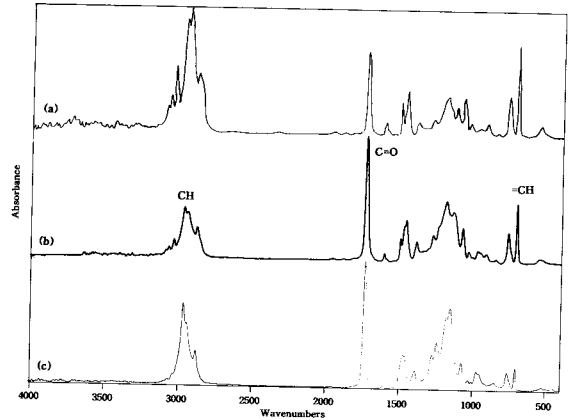


Fig. 2. FT-IR spectrum of poly(styrene-co-n-Butylmethacrylate) in the present studies where (a), (b) and (c) denote 80/20, 50/50 and 20/80 of feed composition, respectively.

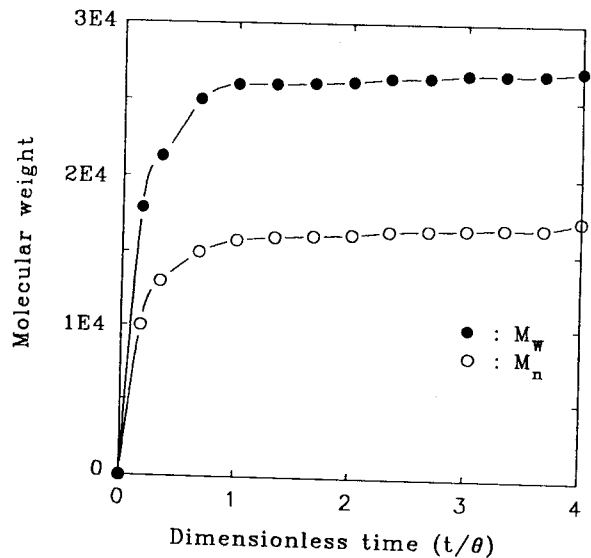


Fig. 3. Variation of the molecular weight against polymerization time in styrene/BMA mixtures in toluene as a solvent at 80 °C [st/BMA = 50/50, BPO = 10 mmol/L].

에 따라 중량평균분자량은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 중합온도가 상승함에 따라서 과잉으로 생성된 개시제의 라디칼의 증가로 인한 정지반응의 증가 때문이다. 개시제 농도변화에 따른 공중합 경향을 Fig. 6에 나타내었고 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다.

공급단량체 조성변화, 중합온도, 개시제 농도변화를 주어 공중합 시켜서 얻은 공중합체들의 중량평균분자량은 10,000에서 40,000의 범위를 가지고 있다.

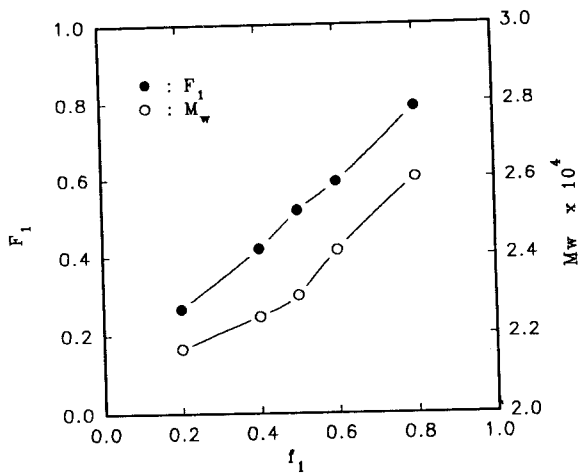


Fig. 4. Variation of the composition of copolymers and  $M_w$  with the different feed compositions of styrene/BMA mixtures in toluene at 80°C [BPO = 10 mmol/L].

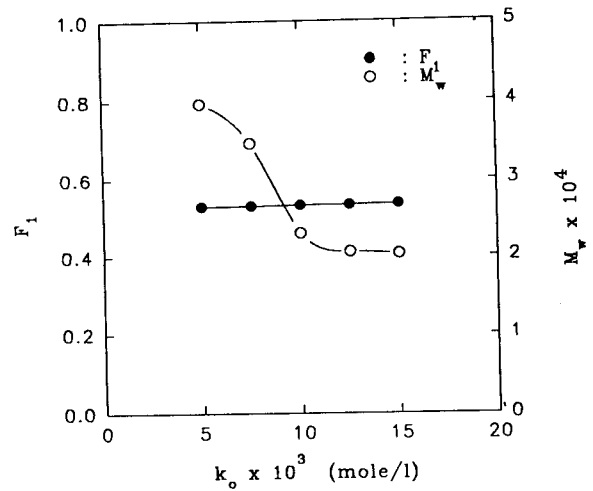


Fig. 6. Variation of the compositions of copolymers and  $M_w$  with the initiator concentrations of styrene/BMA mixture (50/50) in toluene at 80°C.

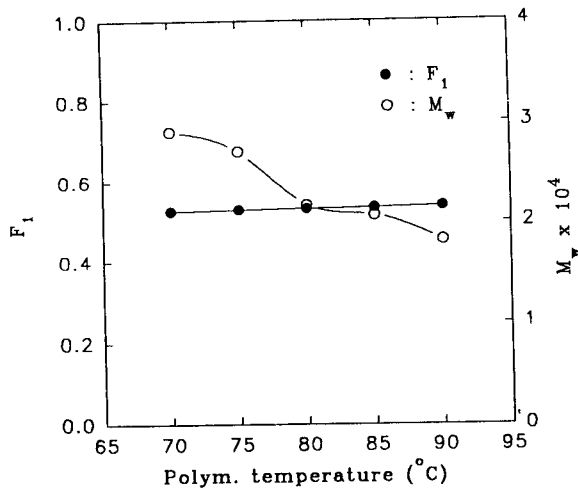


Fig. 5. Variation of the compositions of copolymers and  $M_w$  with the different reaction temperature in styrene/BMA(50/50) in toluene [BPO=10 mmol/L].

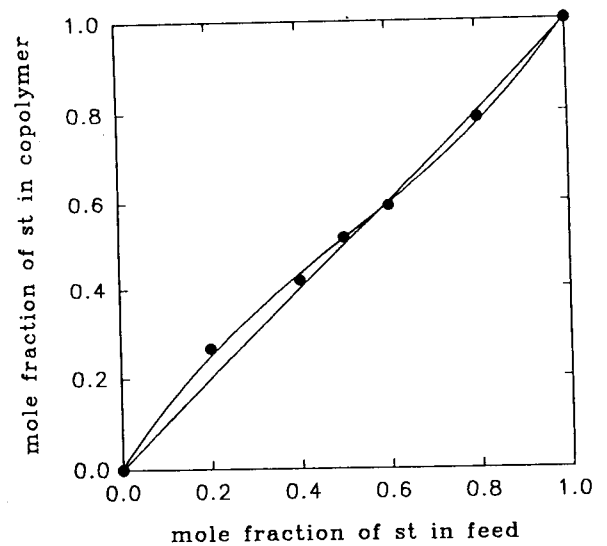


Fig. 7. Composition styrene in feed and in copolymers in a CSTR.

3.2. 공중합체 조성과 반응성비 산출

St과 BMA의 반응성비를 산출하기 위하여 개시제 농도 10 mmol/l, 중합온도 80°C, 공급단량체 조성을 20/80~80/20 (mole%)로 변화시켜서 공중합을 행하였다. 원소분석으로 공중합체 속의 단량체 조성을 구하여 공중합체 조성 곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 공급단량체 중에서 St의 조성이 증가할수록 공중합체 속의 St의 조성이 증가함을 나타내고 있다. Fig. 7의 자료를 이용하여 단량체 반응성비는 Kelen-Tüdös방법[7]과 Fineman-Ross 방법[8]에 의해 결정하였다.

Kelen-Tüdös방법은 다음의 식 (1)을 사용하였다.

$$\eta = (r_1+r_2/\alpha)\epsilon - r_2/\alpha \tag{1}$$

여기서,  $\eta = G/(\alpha + F)$ ,  $\epsilon = F/(\alpha + F)$ ,  $F = X^2/Y$ ,  
 $G = X(Y-1)/Y$ ,  $\alpha = (F_{min} \times F_{max})^{1/2}$   
 $X = M_1/M_2$ ,  $Y = m_1/m_2$

Kelen-Tüdös식에 의해 구한 파라미터 값을 Table 2에 나타내었으며 이로부터  $\eta$ 와  $\epsilon$ 에 대해 도식하여 Fig. 8에 나타내었다.

Table 2. Summary of Kelen-Tüdös Parameters in the Determination of Monomer Reactivity Ratio for the Copolymerization of Styrene(M<sub>1</sub>) and BMA(M<sub>2</sub>) in toluene at 80 °C : α = 0.8639

Parameters	Feed monomer composition [ mole % ]				
	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
X = M <sub>1</sub> /M <sub>2</sub>	0.2500	0.6667	1.0000	1.5000	4.0000
Y = m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub>	0.3623	0.7218	1.0670	1.4438	3.6970
X <sup>2</sup>	0.0625	0.4444	1.0000	2.2500	16.0000
Y-1	-0.6376	-0.2782	0.0665	0.4438	2.6970
F = X <sup>2</sup> / Y	0.1725	0.6158	0.9376	1.5584	4.3278
G = X(Y-1)/Y	-0.4400	-0.2570	0.0624	0.4611	2.9181
α+F	1.0364	1.4797	1.8015	2.4223	5.1917
η = G/(α+F)	-0.4244	-0.1737	0.0346	0.1903	0.5621
ε = F/(α+F)	0.1664	0.4161	0.5204	0.6433	0.8336

$$\alpha = (F_{\min} \times F_{\max})^{1/2}$$

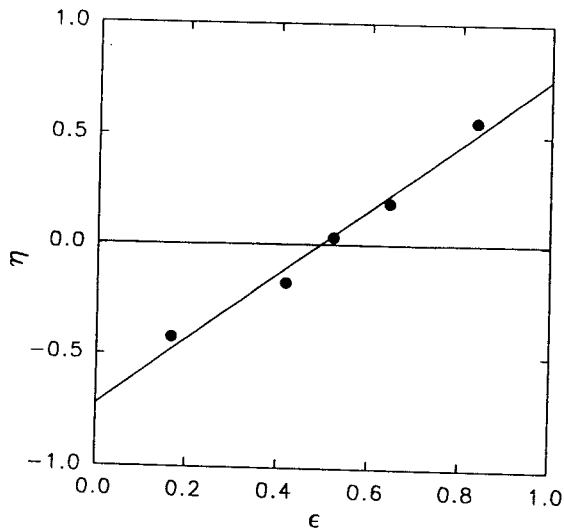


Fig. 8. Kelen-Tüdös plot of poly(styrene-co-BMA). ; r<sub>1</sub> = 0.75, r<sub>2</sub> = 0.61 (correlation coefficient : 0.91) [BPO = 10 mmol/L, Temp. = 80 °C].

η를 세로축, ε를 가로축으로 하여 도시하면 ε=0에서 η = -r<sub>2</sub>/α이고 ε=1에서 η = r<sub>1</sub>이 되므로 여기서 r<sub>1</sub>(St) = 0.75과 r<sub>2</sub>(BMA) = 0.61을 구할 수가 있다. 이것은 St이 BMA보다는 조금 더 많이 단독중합(homopolymerization)하려는 경향을 나타낸다. Kelen-Tüdös방법에 의해 구해진 단량체의 반응성비를 확인하기 위하여 아래 식 (2)의 Fineman-Ross방법을 사용하여 반응성비를 구하였다.

$$\frac{F-1}{f} = r_1 - r_2 \left( \frac{F}{f^2} \right) \quad (2)$$

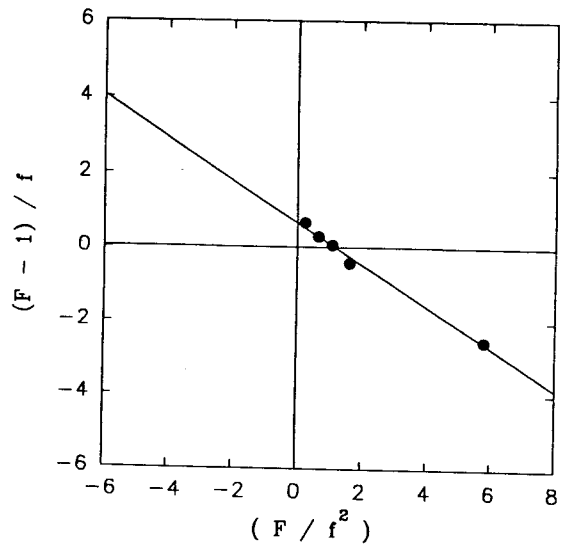


Fig. 9. Fineman-Ross plot of poly(styrene-co-BMA). ; r<sub>1</sub> = 0.67, r<sub>2</sub> = 0.56 (correlation coefficient : 0.99) [BPO = 10 mmol/L, Temp. = 80 °C].

여기서, f = M<sub>1</sub>/M<sub>2</sub>, F = m<sub>1</sub>/m<sub>2</sub>

식 (2)를 도시하여 Fig. 9에 나타내었으며 최소자승법을 이용하여 직선의 절편과 기울기로부터 r<sub>1</sub>(st) = 0.67과 r<sub>2</sub>(BMA) = 0.56를 구하였다. 두개의 서로 다른 방법으로 구한 반응성비는 상호 유사한 경향을 나타내고 있다. St과 BMA의 반응성비에 관한 자료들은 여러 문헌[9, 10, 11]에서 또한 보고되어 있고 본 실험에서 구한 반응성비와 유사한 경향을 나타내고 있다.

일반적으로 회분식 반응기에서의 공중합은 특히, 단독중합의 경우에 1차 반응속도식을 따른다[12, 13]. 본 실험에서처럼 St과 BMA의 연속공중합경우에서는 Fig. 10에 나타난 것 2차 반응속도식을 따른다. Fig. 10에 보인 것처럼 연속반응기에서 St과 BMA의 공중합에서 무차원 시간에 대하여 1/[M<sub>1f</sub>](1-x<sub>1</sub>)이 선형적으로 증가하고 있다. 그림에서 [M<sub>1f</sub>]과 x<sub>1</sub>은 각각 공급단량체의 농도와 전환율을 나타내고 있다. 선형회귀법에 의해 얻어진 Fig. 10의 직선의 기울기로부터 속도상수를 구하여 Fig. 11에 나타내었다.

### 3.3. 동적 정상상태(Dynamic steady-state)

반응기 모델에서 가정된 kinetic mechanism은 오직 성장하는 사슬내의 terminal unit(정지단위)만이 공정의 kinetics에 영향을 미친다고 주장하는 고전적인 terminal 모델을 근거로 하고 있다[4]. 라디칼 반응 메커니즘은 개시, 성장, 정지, 그리고 solvent의 연쇄전달로 구성되어 있다. 그리고 반응기 모델을 단순화하기 위하여 세 가지

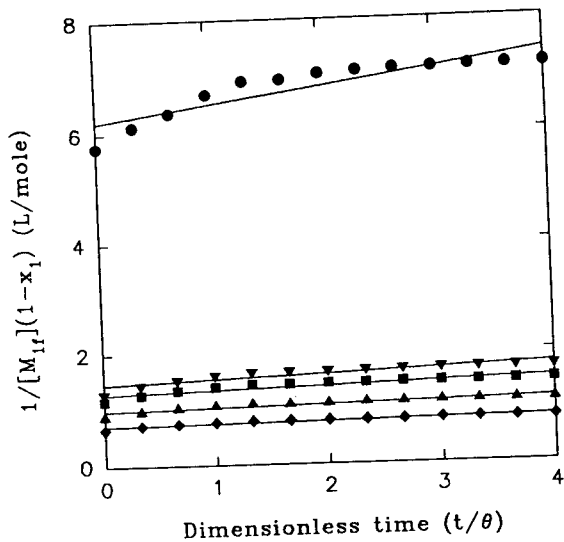


Fig. 10. The correlation of the 2nd-order kinetics in the copolymerization of styrene/BMA (● : 20/80, ▼ : 40/60, ■ : 50/50, ▲ : 60/40, ◆ : 80/20)

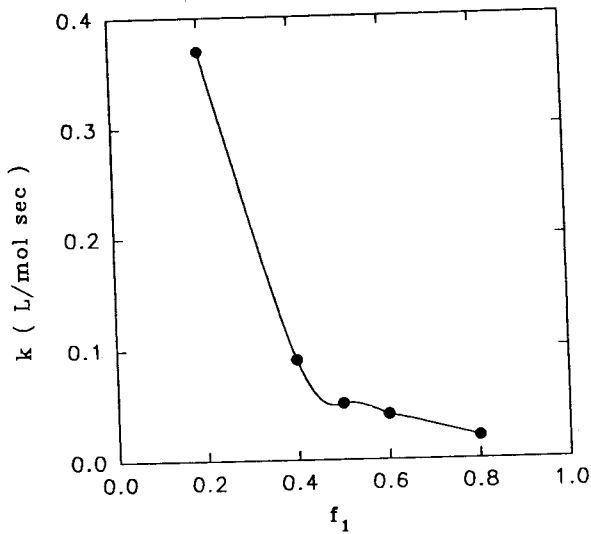


Fig. 11. Dependence of the rate constant on the composition of styrene in the copolymerization of styrene and BMA.

가정을 만들었다. 첫 번째 가정은 활성 중간체의 개시속도는 실질적으로 정지속도 상수와 같다는 준 정지 정상 상태 근사법(quasi-steady state approximation)이다. 두 번째 가정은 긴 폴리머 사슬 때문에 단량체는 성장단계에서 우선적으로 소비된다는 긴 사슬 근사법(long chain approximation)이다. 그리고 마지막 가정은 다음과 같다. 성장 단계에서의 속도상수는 solvent으로의 연쇄전달의 속도상수보다 훨씬 크다. 즉,  $kp \gg ktr$ . 그리고 solvent

로 전달된 활성 중간체의 성장단계에서의 속도상수는 일반적인 성장단계에서의 속도상수와 같다. 즉  $kps = kp$ . 일반적으로 회분중합공정의 정지정상상태(stationary steady state)는 널리 연구되었지만 연속중합공정에서의 동적정상상태(dynamic steady state)에 대한 연구는 널리 행해지지 않았다. 동적정상상태는 연속 시스템에서만 실현할 수 있다. 이것은 반응물들이 활성화하는 한 시간과 함께 전환율의 연속적인 증가에 관계한다. 동적 정상상태 모델링은 정상상태 근사법(steady state approximation)[14]과 총괄물수지식(general mole balance equation)[15]에 근거를 두고 있다. 공중합의 총괄물수지는 다음 식 (3)과 같다.

$$[M_{if}] - [M_i] = R_{if}\theta, R_i = k_i[M_i][I]^{0.5}, F_{if} - F_{ii} + \int^V r_i dv = dN_i/dt \quad (3)$$

각 성분  $M_1, M_2$ , 그리고 I에 대한 물수지는 (4)와 같다.

$$\begin{aligned} V(d[M_1]/dt) &= ([M_{1f}] - [M_1]) - R_1V, \\ V(d[M_2]/dt) &= ([M_{2f}] - [M_2]) - R_2V, \\ V(d[I]/dt) &= ([I_f] - [I]) - k_d[I]V \end{aligned} \quad (4)$$

중합속도  $R_1$ 과  $R_2$ 를 정의하면 다음 (5)와 같다.

$$R_1 = k_1[M_1][I]^{0.5}, R_2 = k_2[M_2][I]^{0.5}, [I] = [I_f]/(1+k_d\theta) \quad (5)$$

식을 간소화하기 위하여 여러 가지 파라미터를 도입하면 다음 (6)과 같다.

$$\begin{aligned} t_1 &= t/\theta, \theta = V/v, f_A = [M_{1f}]/[M_{2f}], \\ f_B &= [I_f]/[M_{2f}], DB = k_1/k_2, \\ DR &= k_d/(k_2[I]^{0.5}), DA = k_2[I_f]^{0.5}\theta \end{aligned} \quad (6)$$

정의에 의해서

$$\begin{aligned} x_1 &= ([M_{1f}] - [M_1])/[M_{1f}], \\ x_2 &= ([M_{2f}] - [M_2])/[M_{2f}], \\ x_3 &= ([I_f] - [I])/[I_f], \end{aligned} \quad (7)$$

여러 가지 변수들을 다른 파라미터로 재정리하여 식 (9)의 뒤에 묘사한 공중합속도식을 결합시키면 아래와 같다.

$$\begin{aligned} k_1 &= (r_1(1-x_1)f_A + (1-x_2))T_A^{0.5} \\ k_2 &= ((1-x_1)f_A + (1-x_2)r_2)T_A^{0.5} \\ T_A &= T/(2fk_d) \end{aligned} \quad (8)$$

$$T = (r_1\delta_1(1-x_1)f_A)^2 + (r_2\delta_2(1-x_2))^2 + T_B$$

$$T_B = 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 (1-x_1)(1-x_2)f_A$$

최종적으로 무차원 모델식은 식 (9)과 같다.

$$\begin{aligned} dx_1/dt_1 &= -x_1 + (1-x_1)(1-x_3)^{0.5}DA.DB \\ dx_2/dt_1 &= -x_2 + (1-x_2)(1-x_3)^{0.5}DA \\ dx_3/dt_1 &= -x_3 + (1-x_3)DA.DR \end{aligned} \quad (9)$$

공중합의 체류시간은 3시간이지만 정상상태 유지하기 위하여 체류시간을 6배로 연장하여 공중합을 행하였다. 컴퓨터 시뮬레이션은 식 (9)에 주어졌다. 컴퓨터 시뮬레이션과 실험결과로부터 얻은 전환율과 중합속도를 각각 비교하였다. Fig. 12, 13에 나타낸 직선은 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 전환율과 중합속도를 나타내고 있고 무차원 시간은 반응시간을 체류시간으로 나눈 것을 말한다. Fig. 12는 St과 BMA의 공중합에서 전환율은 무차원 시간에 따라 변한다. St/BMA의 전 조성에 대하여 실험에 의해 구한 전환율과 시뮬레이션에 의해 구해진 값들과 비교하여 보면 전 조성에 대하여 크고 작은 negative deviation을 보이고 있다. 그리고 동적 정상상태(dynamic steady state)에 도달하는 평균시간이 체류시간의 3.5 배임을 나타내고 있다. 그리고 반응혼합물의 전환율은 체류시간의 6배까지 simulation시킨 값들과 잘 접근하고 있다. Fig. 13은 St과 BMA 공중합의 중합속도를 시뮬레이션하여 얻은 중합속도와 비교하여 나타낸 것이다. 이것은 본 연구에서 termination process는 화학적으로 조절(chemically controlled) (Eq(11) 참고) 되어 있다고 가정하였고, 그리고 앞에서 설명한 3가지 가정을 이용하여 만든 공중합 속도인 식 (10)을 사용하였다.

$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)R_i^{0.5}}{((r_1\delta_1[M_1])^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + (r_2\delta_2[M_2])^2)^{0.5}} \quad (10)$$

여기서,  $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$ ,  $r_2 = k_{p22}/k_{p21}$

$$\delta_1 = (2k_{d11}/k_{p11}^2)^{0.5}, \delta_2 = (2k_{d22}/k_{p22}^2)^{0.5}$$

$$\phi = k_{t12}/(2(k_{d11}k_{d22})^{0.5}), R_i = 2fk_d[I]$$

그리고 첨자 1, 2는 각각 단량체 1과 2를 말한다. 공중합 속도를 얻기 위해서 Table 3[16]에 요약되어 있는 속도 파라미터들을 사용하였다. Fig. 13의 중합속도 비교는 Fig. 12와 유사한 경향을 나타내고 있다. Fig. 12, 13 모두 시뮬레이션 값들은 실험값보다 크며 그 차는 아마도 반응 혼합물내의 불순물이나 induction effect에

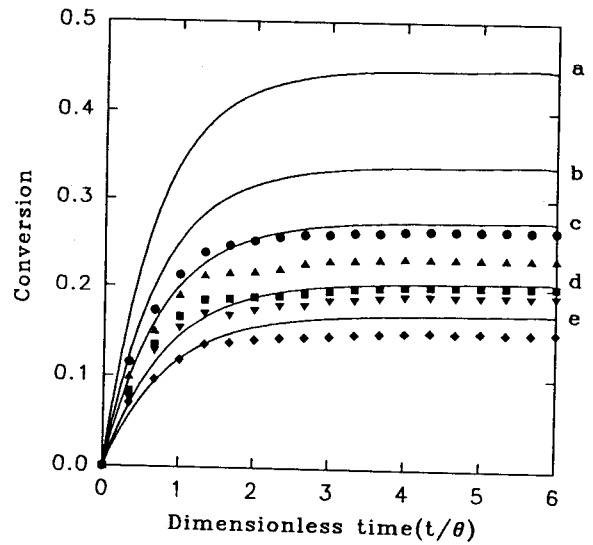


Fig. 12. Variation of the experimental conversion with the different feed composition in styrene/BMA mixtures: Solid lines represent the simulation results against dimensionless time with various feed compositions(a: 20/80, b: 40/60, c: 50/50, d: 60/40, e: 80/20) (●: 20/80, ▲: 40/60, ■: 50/50, ▼: 60/40, ◆: 80/20).

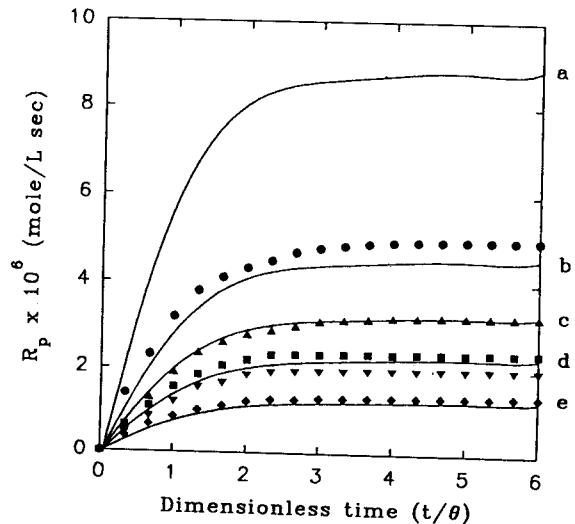


Fig. 13. Variation of the experimental rates of copolymerization with the different feed compositions in styrene/BMA mixtures: Solid lines represent the simulation results against dimensionless time with various feed compositions. (a: 20/80, b: 40/60, c: 50/50, d: 60/40, e: 80/20) (●: 20/80, ▲: 40/60, ■: 50/50, ▼: 60/40, ◆: 80/20).

Table 3. Summary of Parameters in the CSTR Experiments

Benzoyl peroxide	Styrene	n-Butyl methacrylate
$k_d = 4.30 \times 10^{-5}$	$k_{p11} = 340.19$	$k_{p22} = 1012.04$
$f = 0.90$	$k_{t11} = 44.20 \times 10^6$	$k_{t22} = 1.30 \times 10^7$
$R_i = 6.45 \times 10^{-8}$	$k_{p11}/k_{t11} = 7.70 \times 10^{-6}$	$k_{p22}/k_{t22} = 7.780 \times 10^{-5}$
$[I] = 8.33 \times 10^{-5}$	$\delta_1 = 27.64$	$\delta_2 = 5.04$

$k_{pi}, k_{ti} [=]$  l/mole.sec,  $k_d [=]$  sec<sup>-1</sup>,  $R_i [=]$  mole/l.sec,  $[I] [=]$  mole/l,  $r_1 = 0.75(0.67)$ ,  $r_2 = 0.61(0.56)$

의한 것으로 생각된다. Das와 Rodriguez[4]의 vinyl chloroacetate와 vinyl acetate의 연속 공중합 연구에서도 유사한 결과를 나타내고 있다. 반응이 진행함에 따라서 실험에서 구한 전환율과 공중합속도는 공급단량체 조성 중 St 조성이 많을수록 simulation에 의해서 얻어진 값들과 잘 접근함을 나타내고 있지만 크고 작은 편차를 나타내고 있다. 그래서 화학적으로 조절된 정지 가정이 재고려 되어져야 한다. 그 결과는 정지가교인자(cross termination factor)  $\phi$ 와 관계가 있고 Fig. 14에 나타내었다. 가교정지인자  $\phi$ 는 공급 단량체 조성중 St이 증가함에 따라  $\phi$  factor 또한 증가하고 있고 공중합 자료로부터 결정된다. 그 범위는 0.44에서 0.78의 범위를 가진다. 따라서  $\phi$ 인자 단일값만으로는 실험결과를 설명할 수 없다. 본 연구에서의 공중합 속도는 termination model이 채택되었다.  $\phi < 1$ 은 가교정지에 맞지 않음을 뜻하고 반면에  $\phi > 1$ 은 가교 정지에 잘맞음을 나타내고 있다. 가교정지(cross termination)에 대한 경향성은  $r_1 r_2$ 가 0에 접근하는 것처럼  $\phi$ 가 증가한다는 점에서 가교성장(cross propagation)에 대한 경향성과 유사하다[17, 18]. North 등[19, 20, 21]은 성장하는 사슬의 정지 모델은 사슬 분절(segment)의 확산에 의해 영향을 받는다는 다른 제안을 하였다. 공중합의 확산 조절 속도식에 대해 많이 적용할 수 있는 kinetic 표현이 고려되어진다. 정지 반응에 있어서 화학적으로 조절된 Termination mode은 3개의 다른 정지 속도상수 즉  $k_{t11}$ ,  $k_{t12}$ , 그리고  $k_{t22}$ 를 가진다. 반면에 확산 조절된 정지 모델은 단일상수  $k_{t(12)}$ 를 가진다.

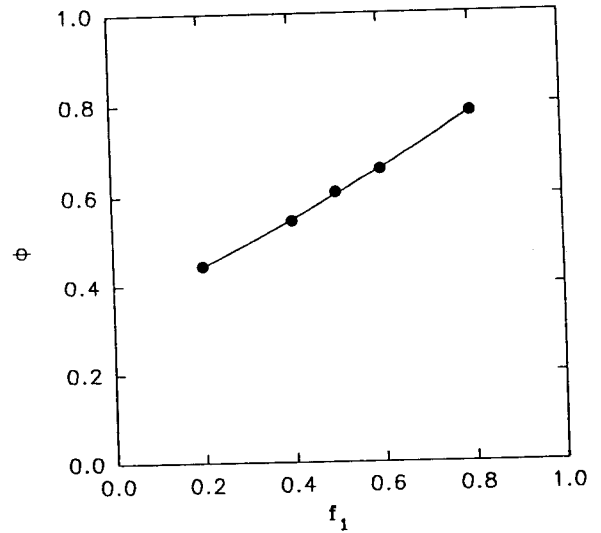
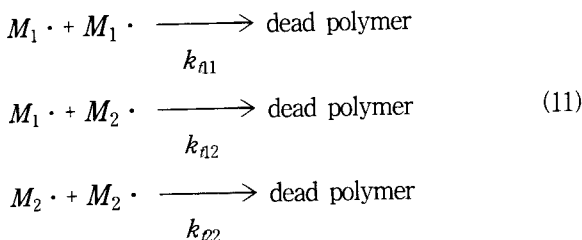
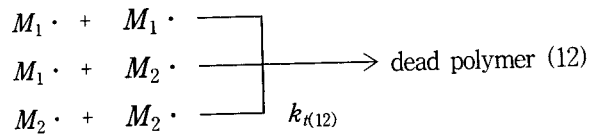


Fig. 14. Variation of  $\phi$ -value with the feed composition of styrene.



특히, 본 실험에서는  $k_{t12}$  값을 구하기가 어렵다. 식 (10)에서  $k_{t12}$  대신에  $k_{t(12)}$ 를 대입하면 Atherton-North식 (13)이 된다.

$$R_p = \frac{(r_1 M_1^2 + 2M_1 M_2 + r_2 M_2^2) R_i^{0.5}}{k_{t(12)}^{0.5} (r_1 M_1 / k_{p11} + r_2 M_2 / k_{p22})} \tag{13}$$

여기서,  $k_{t(12)} = F_1 k_{t11} + F_2 k_{t22}$ 이다.

그러나 공중합체 조성함수로써  $k_{t(12)}$ 는 quantitatively valid가 아니고 qualitatively valid처럼 보인다[21]. 한눈에 화학적으로 조절된 정지모델 내에 있는  $k_{t12}$ 인자 값을 얻기는 쉽지 않다. 결과적으로  $k_{t(12)}$ 의 인자는  $k_{t12}$  대신 사용되어진다. 이것은 확산 조절된 속도 모델로서 고려되어진다.

#### 4. 결 론

Styrene과 n-Butylmethacrylate를 용매 toluene속에서 benzoylperoxide를 개시제로 사용하여 80 °C에서 연속반응기를 사용하여 용액공중합을 행하여 다음과 같은 중요한 몇 가지 결론을 얻었다.

- 1) 단량체의 반응성비는 Kelen-Tüdös방법(또는 Fine-



man-Ross방법)을 사용하여 결정하였다. :  $r_1(\text{St}) = 0.75(0.67)$ ,  $r_2(\text{BMA}) = 0.61(0.56)$ .

2) 공중합반응은 2차 속도식에 따랐고, 동적 정상상태에 도달하는 시간은 체류시간의 약 3.5배였다.

3) 실험에서 얻은 공중합속도와 전환율을 computer simulation과 비교하여 보면 공급단량체 조성중 St의 조성이 많은 경우에는 편차가 작고 그외 다른 조성에서는 큰 편차를 나타내고 있다. 그리고 st/BMA의 공급 조성비중 80/20 근처에서 가장 좋은 일치점을 나타내고 있다.

4) 공중합체의 정지가교인자(cross termination factor)  $\phi$ 값은 St의 전조성에 걸쳐 0.44~0.78 값을 가졌고 공급공단량체 조성비에 강하게 의존하고 있으며, 연쇄정지단계는 아마도 확산 조절된 정지반응에 의하여 이루어지는 것을 의미한다.

### Nomenclature

$f$	; Initiator efficiency.
$f_1$	; Composition of monomer 1 in feed.
$F_1$	; Copolymer composition of monomer 1.
$F_i$	; Molar flow rate of component i.
$F_{i0}$	; Initial molar flow rate of component I.
$[I]$	; Initiator concentration.
$k$	; Bulk rate constant of copolymerization in second order kinetics.
$k_d$	; Decomposition rate constant of initiator.
$k_{p11}$	; Rate constant of propagation between monomer 1.
$k_{p22}$	; Rate constant of propagation between monomer 2.
$k_{p12}$	; Rate constant of propagation of monomer 1 to monomer 2.
$k_{p21}$	; Rate constant of propagation of monomer 2 to monomer 1.
$k_{t11}$	; Rate constant of termination between monomer 1.
$k_{t22}$	; Rate constant of termination between monomer 2.
$k_{t12}$	; Rate constant of chemical-controlled cross-termination between monomer 1 and monomer 2.
$k_{t(12)}$	; Rate constant of diffusion-controlled cross-termination between monomer 1 and monomer 2.

$[M_i]$	; Concentration of monomer i in monomer mixture.
$M_i$	; Radical species of monomer i.
$M_n$	; The number-average molecular weight.
$M_w$	; The weight-average molecular weight.
$N_i$	; Mole number of component i.
$r_1$	; Reactivity ratio of monomer 1 to monomer 2.
$r_2$	; Reactivity ratio of monomer 2 to monomer 1.
$R_i$	; Reaction rate of initiation.
$R_p$	; Reaction rate of propagation, so called rate of copolymerization.
$t$	; Reaction time.
$t_1$	; Dimensionless reaction time.
$V$	; Reaction Volume.
$v$	; Volumetric flow rate
$x_i$	; Conversion of component i.
$\theta$	; Ratio of $V$ to $v$ , i.e., residence time
$\phi$	; Cross-termination factor, i.e., chemically diffusion-controlled cross termination factor.
$\delta_1, \delta_2$	; Rate parameters used in equation 10

### 참 고 문 헌

1. Vanderberg, E. J. and Salamone, J. c., ACS Symposium Series-Catalysis in Polymer Synthesis, Maple Press, York, PA(1992).
2. Gupta, M. C. and Nath, J. D., Appl. Polym. Sci., **25**, 1017(1980).
3. Das, S. and Rodriguez, F. J. Appl. Poly. Sci., **39**, 1309(1990).
4. Das, S. and Rodriguez, F. J. Appl. Poly. Sci., **32**, 5981(1986).
5. B. B. Shin, B. K. Min, and S. D. Seul, J. Poly. Sci., **17**, 4(1993).
6. K. S. Balaraman, B. D. Kulkarni, and R. A. Mashelkar, Chem. Eng. Commun., **16**, 349(1982).
7. T. Kelen and F. Tudos, J. Macromol. Sci., Chem., **A-9**, 1(1975).
8. M. Finneinan and S. D. Ross, J. Polym. Sci., **66**, 1594(1944).
9. G. M. Burnett, P. Evans, and H. W. Melville, Trans. Faraday. Soc., **49**, 1096(1953).
10. T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, and Kogyo Kagaku Zasshi, **69**, 96(1966).

11. K. Ito, J. Polym. Sci., Part-A1, **9**, 867(1971).
12. Morton, M., Salatiello, P. P. and Landfileld, H., J. Polym. Sci., **8**, 111, 279(1952).
13. Smith, W. V., J. Am. Chem. Soc., **71**, 4077(1949).
14. Flory, P. J., J. Am. Chem. Soc., **65**, 372(1943).
15. Fogker, H. S., "Elements of chemical Reaction Engineering", Chap. 5. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ(1986).
16. J. Bran drup and E. H. Immergut, "Polymer Hand book," 3rd. Ed., II (1989).
17. Walling, C., "Free Radicals in solution", Chap. 4, Wiley, New York (1957).
18. Ito, K., J. Polym.Chem. Ed., **16**, 2725(1978).
19. North, A. M., Polym. **4**. 134(1963).
20. Atherton, J. N. and North, A. M., Trans,Faraday. Soc., **58**. 2049 (1962).
21. O'Driscoll, K. F., Wertz, W. and Husar, A., Polym. Prepr., 8(1) 380 (1967) : J. Polym. Sci., **A-1**, 2159(1967).