

연속반응기에서 스티렌과 메타크릴산 알킬의 라디칼 공중합 반응속도론

김 남 석 · 설 수 덕*† · 정 영 언** · 박 근 호 · 최 증 정***

창원대학교 공업화학과, *동아대학교 화학공학과, **부산정보대학 환경화학계열, ***경남정보대학 공업화학과
(1999년 6월 18일 접수, 1999년 7월 10일 채택)

The Kinetics of Radical Copolymerization of Styrene with Alkyl Methacrylate in a CSTR

Nam Seok Kim, Soo Duk Seul*†, Young Eon Cheong**, Keun Ho Park, and Jong Jueng Choi***

Department of Chemical Technology, Chang-won National University, Kyungnam 641-771, Korea

*Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

**Group Department of Environment & Chemistry, Pusan College of Information Technology

***Department of Industrial Chemistry, Kyungnam College of Information & Technology

(Received June 18, 1999; accepted July 10, 1999)

요 약: 스티렌(St.)과 메타크릴산 메틸(MMA), 메타크릴산 에틸(EMA), 및 메타크릴산 부틸(n-BMA)을 용매인 톨루엔에서 과산화벤조일(BPO)을 개시제로 사용하여 80°C에서 연속반응기를 사용하여 용액공중합을 행하였다. 반응물 부피와 체류시간은 각각 0.6 L와 3시간으로 하였다. Kelen-Tüdös법(또는 Fineman-Ross법)으로 결정된 단량체 반응성비 r_1 (St.)과 r_2 (RMA)는 r_1 (St.) = 0.60(0.61), r_2 (MMA) = 0.59(0.60); r_1 (St.) = 0.65(0.62), r_2 (EMA) = 0.55(0.52); r_1 (St.) = 0.75(0.67), r_2 (BMA) = 0.63(0.56)와 같았다. 공중합체의 가교정지인자, Φ 값은 스티렌의 전체 조성에 대해 0.26~0.96을 보였으며 공중합체내 스티렌 조성이 증가할수록 Φ 값도 증가하였다. 시뮬레이션한 전환율과 공중합 속도를 실험 결과와 비교하였다. 동적인 정상상태에 도달하는 평균시간은 체류시간의 3.5배였다.

Abstract: Solution copolymerization of styrene(St.) with methyl methacrylate(MMA), ethyl methacrylate(EMA) and n-butyl methacrylate(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 and 3hours, respectively. The monomer reactivity ratios, r_1 (St.) and r_2 (RMA) determined by both the Kelen-Tüdös method and the Fineman-Ross method were r_1 (St.) = 0.60(0.61), r_2 (MMA) = 0.59(0.60); r_1 (St.) = 0.65(0.62), r_2 (EMA) = 0.55(0.52); r_1 (St.) = 0.75(0.67), r_2 (BMA) = 0.61(0.56). The cross-termination factor Φ of the copolymer over the entire St. compositions ranged from 0.26 to 0.96. The Φ factors of St.-RMA copolymer were increased with increasing St. content. 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.

Keywords: Styrene, Alkyl methacrylate, Dynamic steady-state

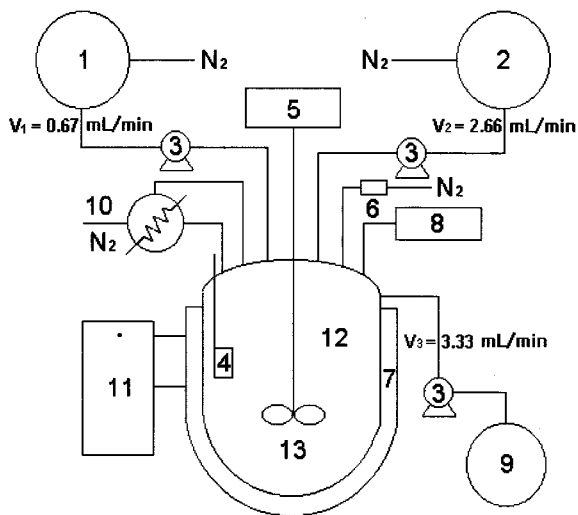
1. 서 론

Continuous Stirrer Tank Reactor(이하: CSTR)은 batch reactor에 비하여 반응기의 소규모화, 대량생산, 인건비 절약, 용이한 자동 제어, 화학적으로 균일한 제품 생산 등 중요한 방법을 제공하여 왔다[1-3]. 그러나 CSTR에 있어 자유라디칼 공중합은 복합 정상 상태 특성과 다중 정상 상태와 같은 동적 거동[4]을 나타내기 때문에 연속 공중합 방법이 많이 이용되지 않았고 대부분 저중합율인 회분식 공중합을 많이 이용하였다. 하지만 최근에는 공중합체에 대한 실험과 반응기 dynamics의 해석에 대한 연구 보고[5-7]는 많이 수행되고 있으며, 또한 산업현장에서는 경제적인 관점으로 인해 고중합율로 연구되어야 하며, 그러한 조건하에서 수행된 반응속도 연구는 중요한 역할을 담당하고 있다.

아크릴계 점착제는 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 고무계 점착제를 대체하여 급속히 늘어나고 있는 점착제로 고무계 점착제

에 비하여 내후성, 내열성, 내한성, 내유성 등이 뛰어나고 여러 가지 목적 및 용도에 맞추어 비교적 쉽게 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 일반적으로 아크릴계 점착제의 단량체 조성은 alkyl acrylate(이하: RA)나 alkyl methacrylate(이하: RMA)로 이루어지며 용액중합, 유화중합 등 다양한 방법으로 얻어진다. 단일중합체 자체로는 점착제로 사용할 수 없으며 용집성분과 기타 관능성분들의 조성을 변환시켜 요구되는 물성을 얻고 있다. 따라서 본 연구에서는 아크릴 점착제의 구성 성분중 styrene(이하: St.)과 RMA중 주사슬의 pendant group이 다른 methyl methacrylate(이하: MMA), ethyl methacrylate(이하: EMA), 그리고 n-butyl methacrylate(이하: BMA)를 공업적으로 응용면이 넓은 연속식 반응기에서 공중합 반응속도를 연구하였다. St.과 RMA를 용매인 톨루엔내에서 benzoylperoxide(이하: BPO)을 개시제로 사용하여 공중합을 행하였다. 톨루엔은 공중합의 발열로부터 "gel effect"을 조절[3]하기 위한 용매로 사용하였다.

† 주 저자 (e-mail: Sdseol@daunet.donga.ac.kr)



- 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

Figure 1. Schematic apparatus of experiments.

2. 실험

2.1. 시약

연속 공중합에 사용된 단량체 St, MMA, EMA, BMA는 모두 일본 Junsei Chemical제인 특급시약으로 St.은 5% NaOH 수용액으로 중합억제제를 제거시킨후 MgSO_4 로 건조시켜서 0.005% p-tert-butylcatechol의 존재하에서 감압증류하여 사용하였다. MMA, EMA, BMA는 중합억제제를 제거시켜 질소 존재하에서 CaCl_2 와 CaH_2 로 건조시켜 사용하였다[8]. 개시제인 BPO는 일본 Hayashi Chemical제의 1급 시약을 실온에서 CHCl_3 에 용해시킨 후 동량의 메탄올로 침전, 재결정시켜 사용하였고, 용매인 톨루엔과 비용매인 메탄올은 일본 Junsei Chemical제로 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

공중합 실험에 사용된 연속식 반응장치는 Figure 1과 같다. 근본적인 조작원리는 문헌[3]에 나타난 것과 같다. 운전 개시과정은 먼저 겔 효과를 방지하기 위하여 공단량체와 용매의 부피를 1:4로 유지시킨[3] 반응시료(공단량체와 용매) 0.6 L를 미리 반응기에 넣고, 소정의 중합온도에 도달할 때까지 서서히 가열시킨다. 이때 산화반응을 방지하기 위해 질소분위기를 공중합 반응시간 동안 계속해서 유지시킨다. 원하는 중합온도에 도달하면 개시제를 반응기에 투입시킨 후 전체유속 3.33 mL/min으로 혼합된 초기 반응시료(공단량체, 개시제 + 용매)를 미량펌프로 주입시키면서 정상흐름 상태에서 반응을 진행시켰다. 체류시간은 3시간으로 하고 정상상태를 유지하기 위하여 중합시간을 6배로 연장하여 공중합을 행하였다.

시료는 30분 간격으로 채취하여 비용매인 냉 메탄올에 교반 침전시키고 glass filter(1G3)로 여과하여 진공건조기에서 수일간 감압 건조시켜 얻었다. 연속식 공중합에 사용된 반응조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental Conditions

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

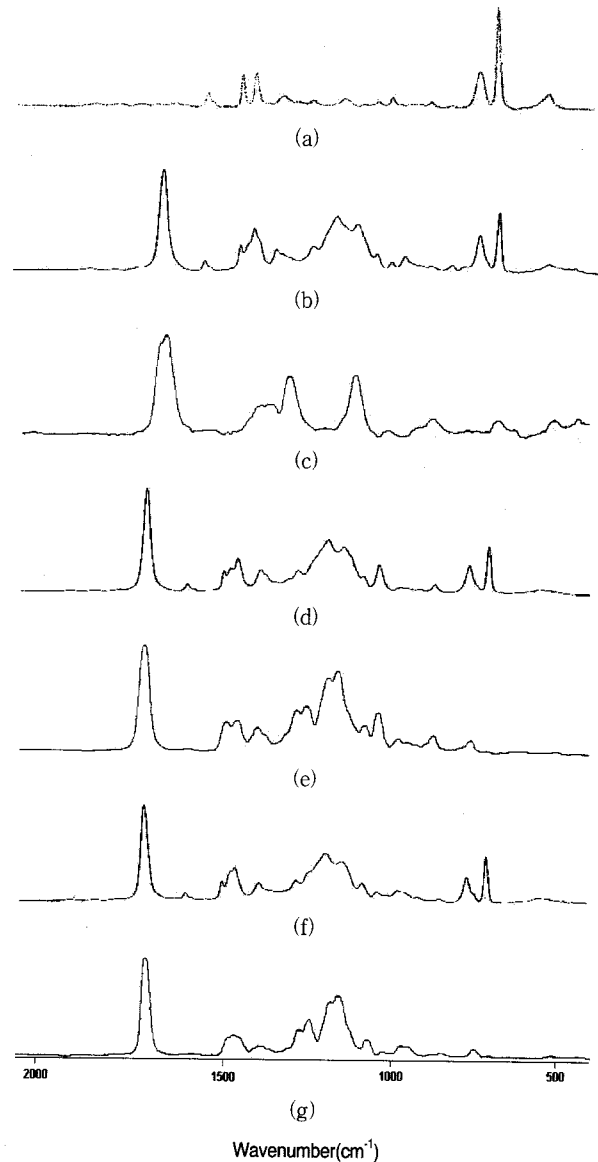


Figure 2. FT-IR spectra of homopolymer and copolymer in the present studies; (a) St. homopolymer, (b) St./MMA = 50.59/49.41, (c) MMA homopolymer, (d) St./EMA = 51.69/48.31, (e) EMA homopolymer, (f) St./BMA = 51.61/48.39, (g) BMA homopolymer.

2.3. 분석

2.3.1. 중합체 구조확인

단일중합체와 공중합체의 구조를 분석하기 위하여 클로로포름에 용해시킨 시료를 KBr window에 도포한 후 용제를 건조시키고 Nicolet사의 model 710 퓨리에 변환 적외선 분광분석기(FT-IR

Table 2. The Results of Copolymerizations of RMA[M₂] with St.[M₁] at 80 °C

RMA [M ₂]	[M ₂] in comonomer [Mole %]	Element [Wt %]			[m ₂] in copolymer [mole%]
		C	H	O	
MMA	100	59.98	8.06	31.96	100
	80	68.44	8.64	22.92	74.55
	60	73.84	8.46	17.70	58.00
	50	76.63	8.45	14.92	49.41
	40	79.29	8.43	12.28	41.13
	20	84.27	8.22	7.51	25.50
	0	89.21	10.79	-	0
EMA	100	63.14	9.83	27.03	100
	80	70.59	9.12	20.29	72.61
	60	74.98	8.79	16.23	57.09
	50	77.52	8.60	13.88	48.31
	40	79.78	8.50	11.72	40.62
	20	84.94	8.34	6.72	23.44
	0	89.21	10.79	-	0
BMA	100	67.57	10.92	21.51	100
	80	72.75	10.17	17.08	73.40
	60	76.11	9.78	14.11	58.08
	50	78.40	9.64	11.96	48.39
	40	80.26	9.39	10.35	40.92
	20	85.60	8.90	5.50	21.29
	0	89.21	10.79	-	0

spectrophotometer)로 분석하여 Figure 2에 나타내었다.

2.3.2. 공중합체 조성확인

공중합체의 조성을 알기 위하여 Carlo Erba Instrument의 model EA-1108 원소분석기를 이용하여 C, H, 그리고 O의 구성비를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

2.3.3. 공중합체 분자량 측정

공중합시킨 공중합체의 수평균분자량(\overline{M}_n)과 중량평균분자량(\overline{M}_w)을 측정하기 위하여 미국 Waters 150C 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하였다. 측정조건은 시료농도 0.5%(THF 용액), 시스템 온도 40 °C, 유속 1.0 mL/min이었으며 column은 투과율 500, 10³, 10⁴ 및 10⁵ Å 순서로 된 μ -Styragel column을 사용하였으며, 측정시의 보정은 폴리스티렌 표준품(Waters Associates)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공중합 특성

Figure 2는 각각 St.과 RMA, 즉 MMA, EMA, BMA를 각각 단일중합체와 공단량체의 조성 변화를 주어 공중합시킨 공중합체의 구조를 FT-IR로 확인한 것으로 St.의 특성피크 =CH 결합 진동 흡수(700 cm⁻¹)와 RMA의 특성 흡수며 C=O의 신축 진동흡수(1730 cm⁻¹)의 특성을 나타내고 있다. 그리고 St.과 RMA 공중합체 속에서 St.의 조성이 증가할수록 St.의 특성 흡수띠가 증가하고 있고 RMA의 특성 흡수띠는 줄어들고 있다. 라디칼 공중합의 경우 중합체 사슬은 반응초기의 매우 짧은 시간 동안에 증가한다[3]. Figure 3에 나타난 것처럼 수평균분자량(\overline{M}_n)과 중량평균분자량(\overline{M}_w)은

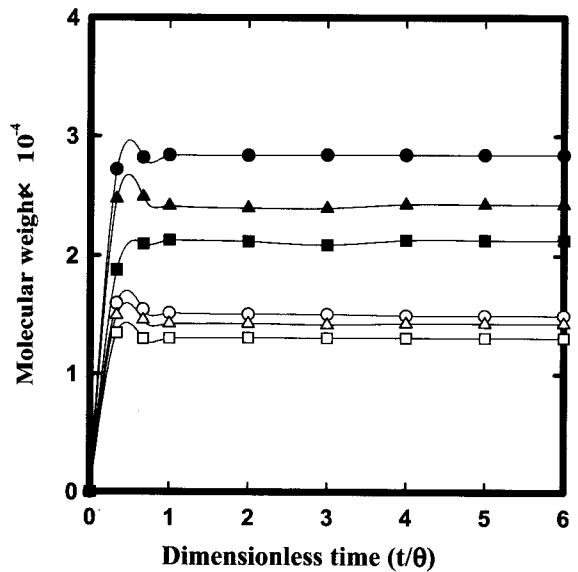


Figure 3. Variation of the molecular weight against polymerization time in St./RMA mixtures in toluene as a solvent at 80 °C. [St./RMA = 50/50(mol %), BPO = 10 mmol/L], [● : M_w, ○ : M_n; Poly(St.-co-MMA)], [▲ : M_w, △ : M_n; Poly(St.-co-EMA)], [■ : M_w, □ : M_n; Poly(St.-co-BMA)].

급격히 정상상태에 도달한다(반응 3시간). ×

St.과 RMA의 공중합에서 공단량체의 조성, 중합온도, 그리고 개시제의 농도 변화를 주어 공중합시켜 얻은 공중합체의 분자량 분포와 공중합체 조성 변화를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4의 (a)에서는 공단량체 조성변화에 따른 공중합체 속의 단량체 조성 변화와 중량평균분자량 변화를 나타낸 것으로 단량체, 즉 St.의 조성이 증가함에 따라 공중합체 속의 St.의 조성이 증가하고 중량평균분자량도 증가함을 나타내고 있다. 중합온도 변화에 따른 공중합체속의 단량체 조성변화와 중량평균분자량 변화를 (b)에 나타내었다. 공중합체 내의 단량체 조성은 거의 영향을 받지 않고 일정하며 중합온도 상승에 따라 중량평균분자량은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 중합온도가 상승함에 따라서 과잉으로 생성된 개시제의 라디칼의 증가로 인한 정지반응의 증가 때문이다. (c)는 공단량체 조성, 중합온도를 일정하게 하고 개시제 농도변화에 따른 공중합체 속의 단량체 조성변화와 중량평균분자량 변화를 나타낸 것으로 (b)와 유사한 결과를 얻었다. 공단량체 조성변화, 중합온도, 개시제 농도에 변화를 주어 공중합 시켜서 얻은 공중합체들의 중량평균분자량은 1×10⁴에서 5×10⁴의 범위를 가지고 있다.

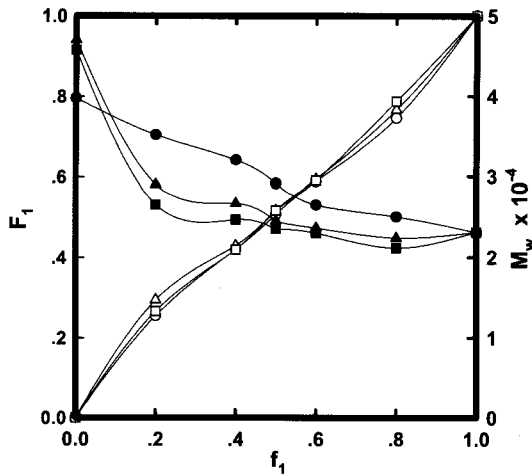
3.2. 공중합체 조성과 반응성비 산출

CSTR에서 St.과 RMA의 공중합체의 반응성비를 산출하기 위하여 개시제 농도 10 mmol/L, 중합온도 80 °C, 공단량체 조성을 20/80~80/20(mole %)로 변화시켜서 공중합을 행하였다. St.과 RMA를 공중합시켜 얻은 공중합체 조성을 원소분석으로 단량체 조성을 구하여 Table 2에 나타내었다. 공단량체 중에서 St.의 조성이 증가할수록 공중합체 속의 St.의 조성이 증가함을 보이고 있다. 원소분석의 자료를 이용하여 단량체 반응성비를 Kelen-Tüdös 방법[9]과 Fineman-Ross방법[10]에 의해 결정하였다.

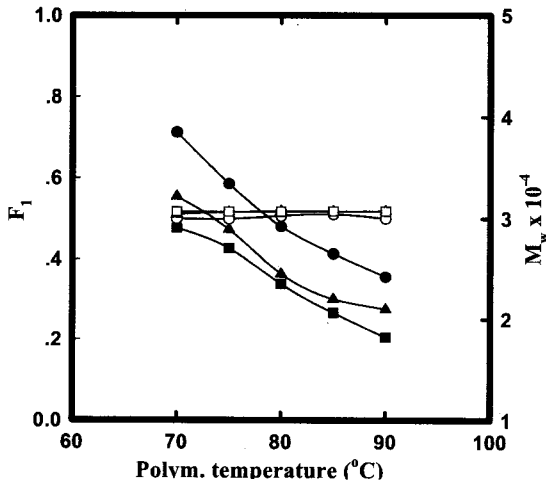
Kelen-Tüdös방법은 다음의 식 (1)을 사용하였다.

$$\eta = (r_1 + r_2/a) \epsilon - r_2/a \quad (1)$$

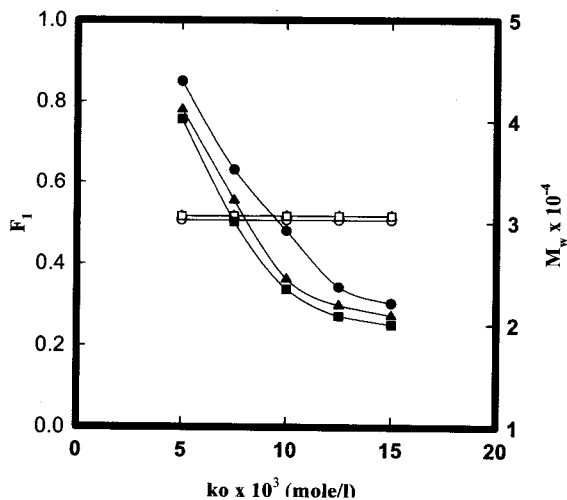
여기서, $\eta = G/(a+F)$, $\epsilon = F/(a+F)$, $F = X^2/Y$,



(a) Variation of feed compositions in St/RMA [Temp. = 80 °C, BPO = 10 mmol/L]



(b) Variation of reaction temperatures in St/RMA [St./RMA = 50/50(mole %), BPO = 10 mmol/L]



(c) Variation of initiator concentration in St/RMA [St./RMA = 50/50(mol %), Temp. = 80 °C]

Figure 4. Copolymer Characterization. [● : Mw, ○ : F₁ ; Poly (St.-co-MMA)], [▲ : Mw, △ : F₁ ; Poly(St.-co-EMA)], [■ : Mw, □ : F₁ ; Poly(St.-co-BMA)].

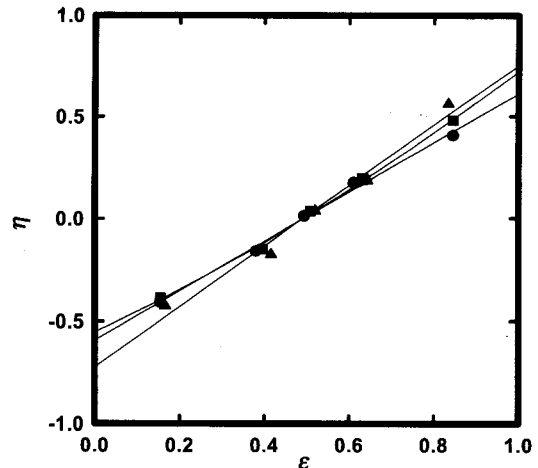


Figure 5. Kelen-Tüdös plot of poly(St.-co-RMA). [BPO = 10 mmol/L, Temp = 80 °C]; r₁(St.) = 0.60, r₂(MMA) = 0.59, (1/r₁) = 1.67 (C.R.=0.99); r₁(St.) = 0.65, r₂(EMA) = 0.55, (1/r₁) = 1.54 (C.R.=0.99); r₁(St.) = 0.75, r₂(BMA) = 0.63, (1/r₁) = 1.33 (C.R.=0.99) [● : Poly (St.-co-MMA)], [▲ : Poly(St.-co-EMA)], [■ : Poly(St.-co-BMA)].

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

Kelen-Tüdös식에 의해 구한 파라미터 값을 이용하여 η를 세로축, ε를 가로축으로 도시하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 ε=0에서 η = -r₂/α이고 ε=1에서 η = r₁이 되므로 여기서 r₁(St.) = 0.60, r₂(MMA) = 0.59; r₁(St.) = 0.65, r₂(EMA) = 0.55; r₁(St.) = 0.75, r₂(BMA) = 0.63을 구할 수가 있다. 이러한 값들은 St.이 RMA보다는 조금 더 많이 단일중합하려는 경향을 나타낸다. Kelen-Tüdös 방법에 의해 구해진 단량체의 반응성비를 확인하기 위하여 아래 식 (2)의 Fineman-Ross방법을 사용하여 반응성비를 구하였다.

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

여기서, f = M₁/M₂, F = m₁/m₂

식 (2)를 도시하여 Figure 6에 나타내었으며 최소자승법을 이용하여 직선의 절편과 기울기로부터 각각 r₁(St.) = 0.61, r₂(MMA) = 0.60; r₁(St.) = 0.62, r₂(EMA) = 0.52; r₁(St.) = 0.67, r₂(BMA) = 0.56를 구하였다. 두 개의 서로 다른 방법으로 구한 반응성비는 상호 유사한 경향을 나타내고 있다. St.과 RMA, 즉 MMA, EMA, BMA의 반응성비에 관한 자료들은 여러 문헌[11-16]에 보고되어 있고 본 실험에서 구한 반응성비와 유사한 경향을 나타내고 있다.

3.3. 동적 정상상태(Dynamic Steady-state)

공중합 반응기 모델에서 가정된 반응속도 메카니즘은 오직 성장하는 사슬내의 정지단위만이 공정의 반응속도에 영향을 미친다고 주장하는 고전적인 정지모델을 근거로 하고 있다[3]. 라디칼 반응 메카니즘은 개시, 성장, 정지, 그리고 용매의 연쇄전달로 구성되어 있다. 그리고 반응기 모델을 단순화하기 위하여 세 가지 가정을 만들었다. 첫 번째 가정은 활성 중간체의 개시속도는 실질적으로 정지속도상수와 같다는 준 정지 정상상태 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 용매로의 연쇄전달의 속도상수보다 훨씬

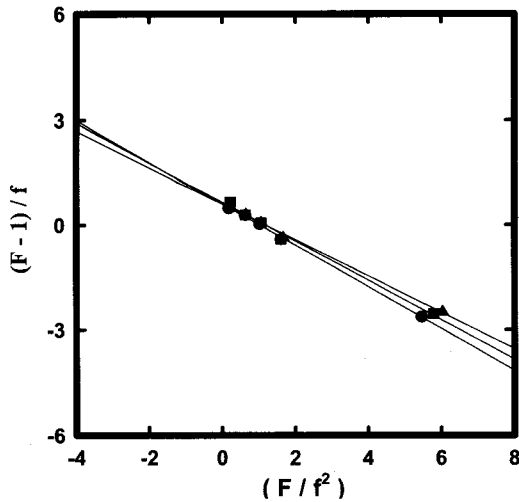


Figure 6. Fineman-Ross plot of poly(St-co-RMA). [BPO = 10 mmol/L, Temp = 80 °C]; $r_1(\text{St.}) = 0.61$, $r_2(\text{MMA}) = 0.60$ (C.R.=0.99); $r_1(\text{St.}) = 0.62$, $r_2(\text{EMA}) = 0.52$ (C.R.=0.99); $r_1(\text{St.}) = 0.67$, $r_2(\text{BMA}) = 0.56$ (C.R.=0.99) (● : Poly(St-co-MMA)), (▲ : Poly(St-co-EMA)), (■ : Poly(St-co-BMA)).

씬 크다. 즉, $k_p \gg k_{tr}$. 그리고 용매로 전달된 활성 중간체의 성장단계에서의 속도상수는 일반적인 성장단계에서의 속도상수와 같다. 즉 $k_{ps} = k_p$. 일반적으로 회분중합공정의 정지 정상상태(stationary steady state)는 널리 연구되었지만 연속중합공정에서의 동적 정상상태(dynamic steady state)에 대한 연구는 널리 행해지지 않았다. 동적 정상상태는 연속 시스템에서만 실현할 수 있다. 이것은 반응물들이 활성화하는 한 시간과 함께 전환율의 연속적인 증가에 관계한다. 동적 정상상태 모델링은 정상상태 근사법(steady state approximation)과 총괄 몰 수지식(general mole balance equation) [17]에 근거를 두고 있다. 공중합의 총괄 몰 수지는 다음 식 (3)과 같다.

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

각 성분 M_1, M_2 , 그리고 I 에 대한 몰 수지는 (4)와 같다.

$$\begin{aligned} V(d[M_1]/dt) &= ([M_{1f}] - [M_1]) - R_1 V, \\ V(d[M_2]/dt) &= ([M_{2f}] - [M_2]) - R_2 V, \\ V(d[I]/dt) &= ([I_f] - [I]) - k_d[I]V \end{aligned} \quad (4)$$

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.

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

정의에 의해서

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

$$x_3 = ([I_f] - [I])/[I_f],$$

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

$$\begin{aligned} k_1 &= (r_1(1-x_1)f_A + (1-x_2))T_A^{0.5} \\ k_2 &= ((1-x_1)f_A + (1-x_2)r_2)T_A^{0.5} \\ T_A &= T/(2fk_d) \\ T &= (r_1\delta_1(1-x_1)f_A)^2 + (r_2\delta_2(1-x_2))^2 + T_B \\ T_B &= 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 (1-x_1)(1-x_2)f_A \end{aligned} \quad (8)$$

최종적으로 무차원 모델식은 식 (9)과 같다.

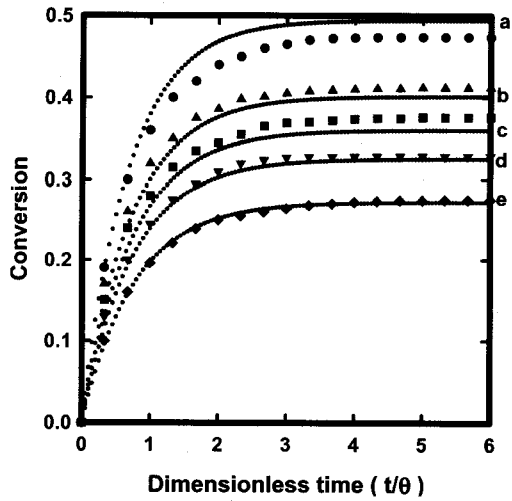
$$\begin{aligned} dx_1/dt_1 &= -x_1 + (1-x_1)(1-x_3)^{0.5} DA \cdot DB \\ dx_2/dt_1 &= -x_2 + (1-x_2)(1-x_3)^{0.5} DA \\ dx_3/dt_1 &= -x_3 + (1-x_3) DA \cdot DR \end{aligned} \quad (9)$$

St.과 RMA의 연속 공중합의 체류시간은 모두 3시간이지만 정상상태 유지하기 위하여 체류시간을 6배로 연장하여 공중합을 행하였다. 시뮬레이션은 식 (9)에 의해 구해진다. 시뮬레이션과 실험결과로부터 얻은 전환율과 중합속도를 각각 비교하였다. Figures 7, 8에 나타난 직선은 시뮬레이션에 의해 구해진 전환율과 중합속도를 각각 나타내고 있다. 그리고 여기서 무차원 시간은 반응시간을 체류시간으로 나눈 것을 말한다. Figure 7의 (a), (b), (c)는 St.과 MMA, St.과 EMA, 그리고 St.과 BMA의 공중합에서 전환율은 무차원 시간에 따라 변한다. St./RMA의 전 조성에 대하여 실험에 의해 구한 전환율과 시뮬레이션에 의해 구해진 값들과 비교하여 보면 전 조성에 대하여 크고 작은 deviation을 보이고 있다. 그리고 동적 정상상태(dynamic steady state)에 도달하는 평균시간이 모두 체류시간의 3.5배임 나타내고 있다. 그리고 반응혼합물의 전환율은 체류시간의 6배까지 시뮬레이션시간 값들과 잘 접근하고 있다. Figure 8의 (a), (b), (c)는 St.과 RMA 공중합의 중합속도를 시뮬레이션하여 얻은 중합속도와 비교하여 나타낸 것이다. 이것은 본 연구에서 termination process는 화학적으로 조절(chemically controlled) (Eq. (11) 참고)되어 있다고 가정하였고, 앞에서 설명한 3가지 가정을 이용하여 만든 공중합 속도인 식 (10)을 사용하였다.

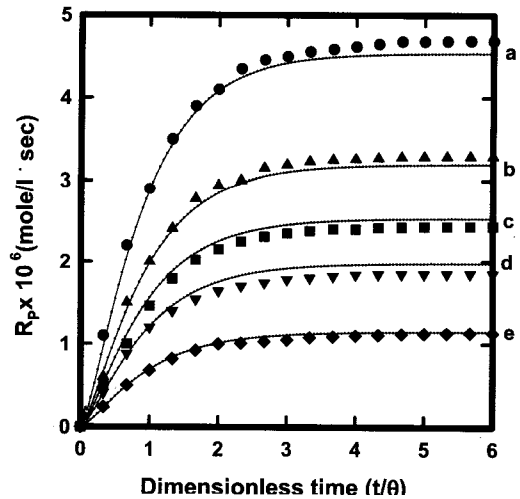
$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)R_i^{0.5}}{((r_1\delta_1[M_1])^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + (r_2\delta_2[M_2])^2)^{0.5}} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{여기서, } r_1 &= k_{p11}/k_{p12}, r_2 = k_{p22}/k_{p21} \\ \delta_1 &= (2k_{t11}/k_{p11}^2)^{0.5}, \delta_2 = (2k_{t22}/k_{p22}^2)^{0.5} \\ \phi &= k_{t12}/(2(k_{t11}k_{t22})^{0.5}), R_i = 2fk_d[I] \end{aligned}$$

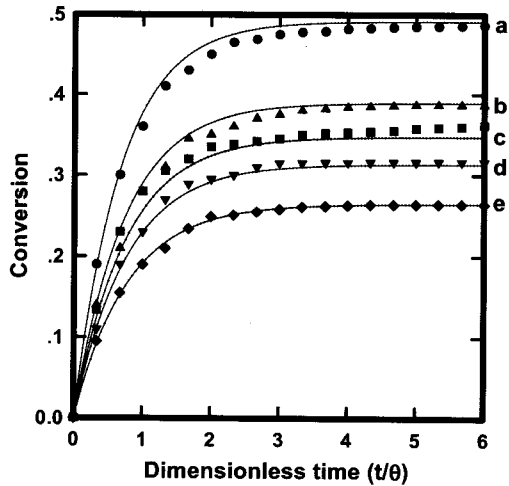
첨자 1, 2는 각각 단량체 1과 2를 말한다. 공중합 속도를 얻기 위해서 Table 3[18]에 요약되어 있는 속도 파라미터들을 사용하였다. Figure 8에 나타난 중합속도는 Figure 7과 유사한 경향을 나타내고 있다. Das와 Rodriguez[3]의 열화아세트산 비닐과 아세트산 비닐의 연속 공중합 연구에서도 유사한 결과를 나타내고 있다. 반응이 진행함에 따라서 실험에서 구한 전환율과 공중합속도는 공급 단량체 조성중 St. 조성이 많을수록 시뮬레이션에 의해서 얻어진 값들과 잘 접근함을 나타내고 있지만 작은 편차를 나타내고 있다. 따라서 화학적으로 조절된 정지 가정은 재고려되어야 한다. 그 결과는 가교정지인자(cross termination factor) ϕ 와 관계가 있고 Figure 9에 나타내었다. 가교정지인자 ϕ 는 공급 단량체 조성중 St.이 증가함에 따라 ϕ factor 또한 증가하고 있고 공중합 자료로부터(식 10,



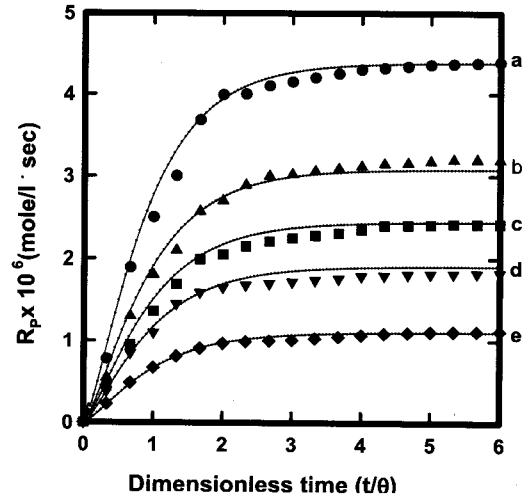
(a) St/MMA



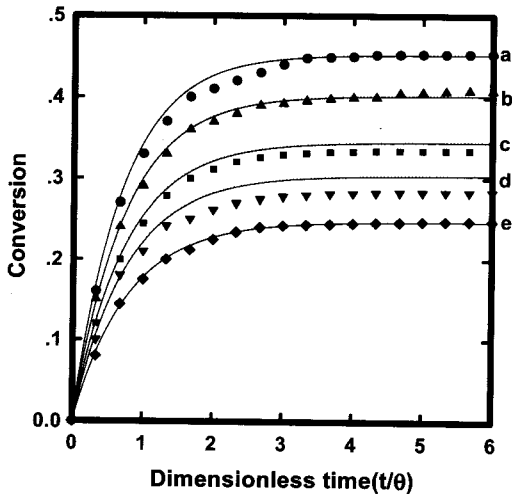
(a) St/MMA



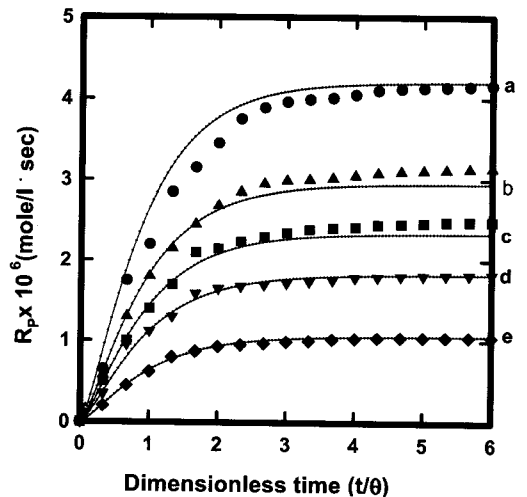
(b) St/EMA



(b) St/EMA



(c) St/BMA



(c) St/BMA

Figure 7. Variaton of experimental conversions with the different feed compositions in St./RMA mixtures: Solid lines represent the simulation results against dimentionless 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).

Figure 8. Variaton of experimental rates of copolymerization with the different feed compositions in St./RMA mixtures: Solid lines represent the simulation results against dimentionless 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

Benzoyl peroxide	Styrene	Methyl Methacrylate	Ethyl Methacrylate	Butyl Methacrylate
$k_d = 3.41 \times 10^{-5}$ $f = 0.90$ $R_i = 6.14 \times 10^{-7}$ $I = 10 \times 10^{-3}$	$k_{p11} = 340.19$ $k_{t11} = 44.20 \times 10^6$ $k_{p11}/k_{t11} = 7.70 \times 10^{-6}$ $\delta_1 = 27.64$	$k_{p22} = 800.00$ $k_{t22} = 30.50 \times 10^6$ $k_{p22}/k_{t22} = 2.62 \times 10^{-5}$ $\delta_2 = 9.76$	$k_{p22} = 464.00$ $k_{t22} = 1.27 \times 10^7$ $k_{p22}/k_{t22} = 3.84 \times 10^{-5}$ $\delta_2 = 10.60$	$k_{p22} = 1012.04$ $k_{t22} = 17.09 \times 10^6$ $k_{p22}/k_{t22} = 60.94 \times 10^{-6}$ $\delta_2 = 5.61$

$k_{t(ij)}$, $k_{t(i)} [=]$ l/mole · sec, $k_d [=]$ sec⁻¹, $R_i [=]$ mole/L · sec, $[I] [=]$ mole/L

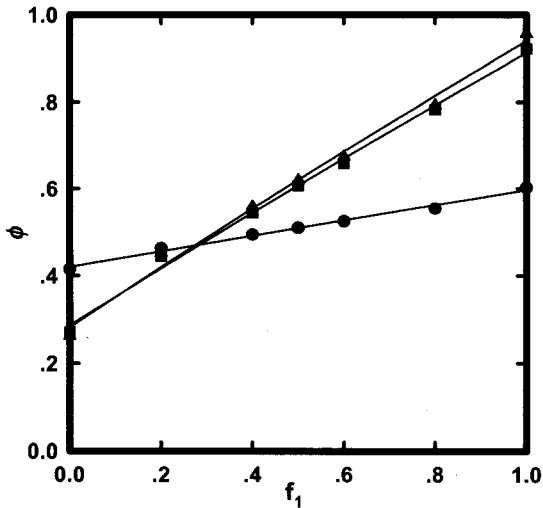
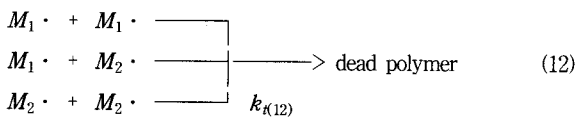
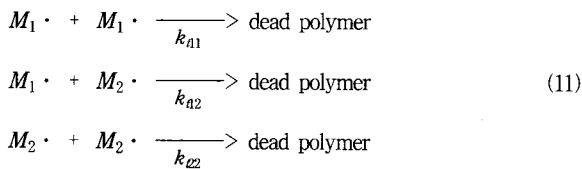


Figure 9. Variation of ϕ -value with the feed composition of St. [BPO = 10 mmol/L, Temp = 80 °C], [●]: Poly(St-co-MMA), [▲]: Poly(St-co-EMA), [■]: Poly(St-co-BMA)].

13 참고) 결정된다. 그 범위는 0.26에서 0.96의 범위를 가진다. 따라서 ϕ 인자 단일값만으로는 실험결과를 설명할 수 없다. 본 연구에서의 공중합 속도는 정지모델이 채택되었다. $\phi < 1$ 은 가교 정지에 맞지 않음을 뜻하고 반면에 $\phi > 1$ 은 가교 정지에 잘 맞음을 나타내고 있다. 가교 정지(cross termination)에 대한 경향성은 $r_1 r_2$ 가 0에 접근하는 것처럼 ϕ 가 증가한다는 점에서 가교성장(cross propagation)에 대한 경향성과 유사하다[19-20]. North 등[21-23]은 성장하는 사슬의 정지 모델은 사슬 분절(segment)의 확산에 의해 영향을 받는다는 다른 제안을 하였다. 정지 반응에 있어서 화학적으로 조절된 정지모델은 3개의 다른 정지 속도상수, 즉 kt_{11} , kt_{12} , 그리고 kt_{22} 를 가진다. 반면에 확산 조절된 정지 모델은 단일상수 $k_{t(ij)}$ 를 가진다.



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

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

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

화학적으로 조절된 정지 모델 내에 있는 k_{t12} 인자 값을 얻기는 쉽지 않으므로 k_{t12} 대신에 $k_{t(ij)}$ 가 사용된다. 이것은 확산 조절된 속도 모델로서 여겨진다.

4. 결 론

St.과 alkyl methacrylate를 용매인 톨루엔속에서 과산화벤조일을 개시제로 사용하여 80 °C에서 연속반응기를 사용하여 용액공중합을 행하여 다음과 같은 중요한 몇 가지 결론을 얻었다.

1) 단량체의 반응성비는 Kelen-Tüdös방법(또는 Fineman-Ross 방법)을 사용하여 결정하였으며, St.에 대하여 MMA > EMA > BMA순으로 공중합이 용이하게 일어난다.

$$\begin{aligned}
 r_1(\text{St.}) &= 0.60(0.61), \quad r_2(\text{MMA}) = 0.59(0.60) \\
 r_1(\text{St.}) &= 0.65(0.62), \quad r_2(\text{EMA}) = 0.55(0.52) \\
 r_1(\text{St.}) &= 0.75(0.67), \quad r_2(\text{BMA}) = 0.63(0.56).
 \end{aligned}$$

2) 스티렌과 알킬메타크릴레이트의 공중합에서 동적 정상상태에 도달하는 시간은 체류시간의 약 3.5배였다.

3) 실험에서 얻은 공중합속도와 전환율을 시뮬레이션과 비교하면 공급단량체 조성중 St.의 조성이 많을수록 편차가 작았으며 St.과 RMA의 공급 조성비 중 St./RMA = 80/20(mole %) 근처에서 가장 좋은 일치점을 보이고 있다.

4) 공중합체의 정지가교인자(cross termination factor) ϕ 값은 St.의 전 조성에 걸쳐 0.26~0.96값을 가졌고 공급 공단량체 조성비에 강하게 의존하고 있다.

감사의 글

본 연구는 '98년도 하반기 국내 Post-Doc 연수사업 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

사 용 기 호

- f ; Initiator efficiency
- f_1 ; Composition of monomer 1 in feed
- F1 ; Copolymer composition of monomer 1
- F_i ; Molar flow rate of component i
- Flif ; Initial molar flow rate of component i
- [I] ; Initiator concentration
- k ; Bulk rate constant of copolymerization
- 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
\overline{M}_n	; The number-average molecular weight
\overline{M}_w	; The weight-average molecular weight
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

그리스 문자

θ	; Ratio of V to v , i.e., residence time
ϕ	; Cross-termination factor, i.e., chemically diffusion-controlled cross termination factor
δ_1, δ_2	; Rate parameters used in Eq.(10)

참고 문헌

1. M. C. Gupta and J. D. Nath, *Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1017 (1980).
2. S. Das and F. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1309(1990).
3. S. Das and F. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5981(1986).
4. E. J. Vanderberg and J. C. Salamone, ACS Symposium Series-Catalysis in Polymer Synthesis, Maple Press, York, PA (1992).
5. J. C. Pinto and W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 715(1995).
6. J. C. Pinto, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 3455(1995).
7. S. Kiparissides, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 163(1996).
8. K. S. Balaraman, B. D. Kulkarni and R. A. Mashelkar, *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 349(1982).
9. T. Kelen and F. Tudos, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A-9**, 1 (1975).
10. M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **66**, 1594(1944).
11. G. M. Burnett, P. Evans, and H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1096(1953).
12. T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 96 (1966).
13. K. Ito, *J. Polym. Sci., Part-A1*, **9**, 867(1971).
14. M. Morton, P. P. Salatiello, and H. Landfield, *J. Polym. Sci.*, **8**, 11, 29(1952).
15. W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4077(1949).
16. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 372(1943)
17. H. S. Fogker, "Elements of chemical Reaction Engineering", Chap. 5, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ(1986).
18. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Hand book," 3rd. Ed., II (1989).
19. C. Walling, "Free Radicals in solution", Chap. 4, Wiley, New York (1957).
20. K. Ito, *J. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2725(1978).
21. A. M. North, *Polym.* **4**, 134(1963).
22. J. N. Atherton and A. M. North, *Trans, Faraday. Soc.*, **58**, 2049(1962).
23. P. Wittmer, *Macromol. Chem. Suppl.*, **3**, 129(1979).