

Hexadecyltrimethylammonium Bromide 상이동촉매에 의한 Acrylonitrile의 라디칼 중합

박상욱[†] · 카세게르 페라니아 크리스티아와티 · 백재진 · 양삼석*

부산대학교 공과대학 화학공학과
*한일합섬주식회사 기술연구소
(1994년 6월 30일 접수, 1994년 10월 6일 채택)

Radical Polymerization of Acrylonitrile with Phase Transfer Catalyst Hexadecyltrimethylammonium Bromide

Sang-Wook Park[†], Christiawaty Ferania Kaseger, Jea-Jin Baek and Sam-Seoug Yang*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University
*Hanil Synthetic Fiber Co.

(Received 30 June 1994; accepted 6 October 1994)

요 약

(NH₄)₂S₂O₈ 수용액과 toluene 용액의 2상에서 유기상에 용해하는 Hexadecyltrimethylammonium bromide 상이동촉매를 사용하여 단량체인 acrylonitrile(AN)의 라디칼 중합반응에서 초기중합속도와 상이동촉매의 분배계수 및 평형상수를 측정하여, 액-액 불균일계 접촉계면을 통한 중합반응기구를 해석하였다. AN의 중합속도는 수용액상에 존재하는 4급암모늄 이온의 농도와 S₂O₈⁻² 이온의 농도가 결합된 항에 정비례하고, AN의 농도에 정비례하였다. 재래적인 개시제를 사용한 라디칼 중합반응기구에 상이동촉매에 의한 반응기구를 적용하여 액-액 불균일 2상계에서 AN의 중합반응속도식을 해석하였다.

Abstract—The phase-transfer polymerization of acrylonitrile system was investigated in a (NH₄)₂S₂O₈ aqueous-organic two-phase system with hexadecyltrimethylammonium bromide. The observed initial rates of polymerization were compared with those obtained from the polymerization mechanism proposed with a cyclic phase-transfer initiation step. The rate of polymerization was found to be proportional to the combined terms of concentrations of quaternary ammonium ion and S₂O₈⁻² in the aqueous solution, and concentration of monomer. The rate of polymerization of acrylonitrile in the liquid-liquid heterogeneous system was interpreted with the polymerization mechanism by phase transfer catalyst applied to that by conventional initiators.

1. 서 론

불균일계의 접촉계면을 통하여 일어나는 화학반응에서 반응수율의 증가, 반응조건의 완화(mild)를 위하여 사용되는 상이동촉매는 음이온 치환반응, 알킬화반응,

산화, 환원반응, 가수분해반응 등에 적용하며, 상이동촉매에 의한 유기 및 무기화학 물질을 합성하는 연구가 1970년대 이후부터 시작되어 산업적인 전지에서 많은 관심을 모으고 있으며 이에 관한 연구 논문들이 큰 폭으로 증가하고 있는 실정이다[1-4].

또한, 상이동촉매는 고분자 중합반응이나 반응성 고분자의 화학반응 등에도 적용하여 재래적으로 사용되어온 중합반응 조건을 개선하였다. 즉 축합중합[5-9], 음이온 중합반응[10, 11] 뿐만 아니라 수용액상과 유기상간의 불균일상에서 친유성 비닐 단량체의 라디칼 중합반응에 상이동촉매를 사용하거나[12-16] 광중합반응[17-19], 반응성 고분자물질의 합성[20-24]에 적용범위가 매우 넓어졌다 하겠다.

이상과 같이 유기 및 무기화합물의 합성에 상이동촉매를 광범위하게 사용하고 있으나 이들 대부분의 연구는 촉매의 종류, 용매변화에 대한 생성물의 수율 또는 생성속도의 증가에 중점을 둔 연구이고 불균일 접촉계면에서 이동되는 물질의 확산영향을 고려한 반응속도론적 고찰에 관한 연구는 충분히 되어 있지 않다. Bulacovschi 등[25] 및 Shimadu 등[26]은 상이동촉매를 사용하여 methyl methacrylate(MMA)의 라디칼 중합반응을 행하여 MMA의 중합속도는 주입된 상이동촉매의 초기농도에 의존함을 제시하였으나, 불균일계의 액-액 접촉계면을 통한 용질의 화학반응속도는 불균일상간 용질의 분배계수와 수용액상에서 용질의 이온평형상수와 같은 물성치에 영향을 받기 때문에[27] Park 등[28]과 Park 등[29]은 MMA의 중합속도는 수용액상에 해리된 용질의 이온농도에 의존함을 제시하였다. Jayakrishnan과 Shah[13]는 상이동촉매를 acrylonitrile(AN) 라디칼 중합에 적용하여 재래적으로 사용하는 라디칼개시제와 비교하고 상이동촉매의 초기농도와 중합속도의 관계를 정성적으로 취급하였다. Park 등[30]은 상이동촉매인 tricaprilmethylammonium chloride와 tetrabutylammonium chloride를 사용하여 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-CCl}_4$ 액-액 불균일계에서 AN의 초기중합속도식을 제시하고 실험치와 비교하였다.

본 연구에서는 hexadecyltrimethylammonium bromide(HTAB)를 상이동촉매로 사용하여 중합정지반응이 결합반응(coupling reaction)이 주가 되는 AN 중합반응을 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{O-toluene}$ 액-액 불균일계에서 행하여 AN의 초기중합속도, HTAB의 분배계수와 평형상수를 측정하고 상이동촉매가 중합에 미치는 영향을 검토하여 AN의 중합속도식을 제시하였다.

2. 이 론

Acrylonitrile 단량체의 라디칼 중합반응이 상이동 촉매, HTAB(이하 QBr이라 칭함)를 사용하여 AN과 toluene의 유기상과 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 수용액상의 액-액 불균일계 접촉계면을 통하여 일어날 경우 AN의 라디칼 중합과정이 Fig. 1에 나타난 바와 같은 경로를 따라 AN

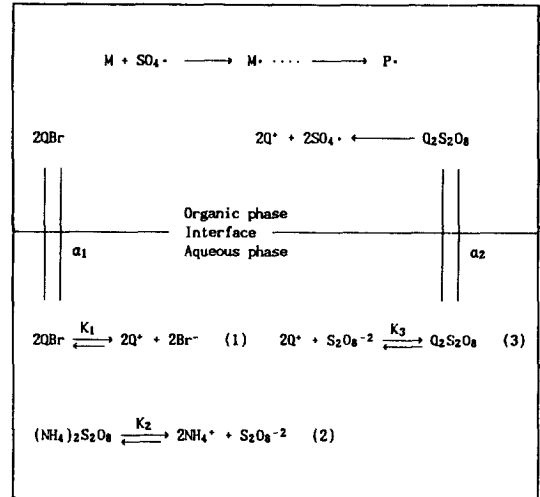


Fig. 1. Model of AN polymerization with HTAB- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in an aqueous-organic two-phase system.

의 고분자 물질(PAN)이 형성된다고 가정하여 다음과 같이 AN의 중합속도식을 구한다.

수용액상으로 이동된 QBr과 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 해리반응과 $\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 생성반응은 각각 Fig. 1의 식 (1)-(3)으로 나타내며, 각 반응의 평형상수는 다음과 같이 정의한다.

$$K_1 = \frac{[\text{Q}^+]_w [\text{Br}^-]_w}{[\text{Q}^+\text{Br}^-]_w} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_4^+]_w^2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_w}{[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_w} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8]_w}{[\text{Q}^+]_w^2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_w} \quad (6)$$

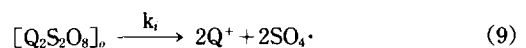
수용액상과 유기상에 존재하는 QBr과 $\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 분배계수 α_1 과 α_2 는 각각 식 (7), (8)로 정의한다.

$$\alpha_1 = \frac{[\text{QBr}]_w}{[\text{QBr}]_o} \quad (7)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8]_w}{[\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8]_o} \quad (8)$$

여기서 첨자 o와 w는 유기상과 수용액상을 각각 나타낸다.

유기상으로 이동된 $[\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8]_o$ 는 식 (9)와 같이 해리하여 $\text{SO}_4\cdot$ 라디칼을 생성하며,



라디칼의 생성속도, r_i 는 다음과 같다.

$$r_i = \frac{d[SO_4 \cdot]}{dt} = 2k_i [S_2O_8^{-2}]_0 \quad (10)$$

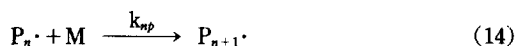
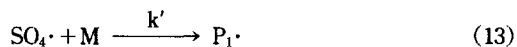
유기상에 존재하는 $Q_2S_2O_8$ 의 농도, $[Q_2S_2O_8]_0$ 은 식 (6)과 (8)을 사용하여 다음과 같이 나타내어진다.

$$[Q_2S_2O_8]_0 = K_3/\alpha_2 [Q^+]_w^2 [S_2O_8^{-2}]_w \quad (11)$$

식 (10)과 (11)로부터 $SO_4 \cdot$ 라디칼의 생성속도는 다음과 같다.

$$r_i = \frac{d[SO_4 \cdot]}{dt} = 2k_i (K_3/\alpha_2) [Q^+]_w^2 [S_2O_8^{-2}]_w \quad (12)$$

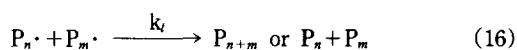
AN의 개시반응과 성장반응은 재래적인 라디칼 중합 반응에서 사용된 것과 같이 각각 식 (13), (14)와 같이 나타내며, 식 (14)에서 AN의 감소속도가 식 (13)에서 보다 클 경우 AN의 성장반응속도, r_p 는 식 (14)와 같이 나타낼 수 있다[31].



$$r_p = k_p [P \cdot] [M] \quad (15)$$

여기서 $[P \cdot]$ 은 성장 라디칼의 총 농도이다.

PAN의 정지반응은 식 (16)과 같이 주로 결합반응에 의해서 일어난다면[31] 정지반응속도, r_t 는 식 (17)과 같다.



$$r_t = k_t [P \cdot]^2 \quad (17)$$

정상상태에서 식 (12), (15) 및 (17)을 사용하고 개시제의 개시효율, f 를 라디칼 개시속도, k_i 에 첨가하여 AN의 전환율이 크지 않는 초기 중합과정에서 PAN의 성장속도, r_p 는 식 (18)과 같이 나타내어진다.

$$r_p = \left(\frac{2f k_i K_3 k_p^2}{k_t \alpha_2} \right)^{1/2} [Q^+]_w [S_2O_8^{-2}]_w^{1/2} [AN]_0 \quad (18)$$

한편 수용액상에 존재하는 Q^+ 의 전체농도, $[Q^+]_w^T$ 는 다음과 같다.

$$[Q^+]_w^T = [Q^+]_w + [Q^+Br^-]_w + [Q^+_2S_2O_8^{-2}]_w \quad (19)$$

식 (19)에서 $[Q^+Br^-]_w$ 와 $[Q^+_2S_2O_8^{-2}]_w$ 를 식 (4)와 (6)을 사용하여 Q^+ 와 SO_8^{-2} 로 나타내어 식 (18)을 정리하면 중합속도, r_p 는 다음과 같다.

$$r_p = \left(\frac{2f k_i K_3 k_p^2}{k_t \alpha_2} \right)^{1/2} \gamma [AN]_0 \quad (20)$$

$$\text{여기서 } \gamma = \frac{[Q^+]_w^T [S_2O_8^{-2}]_w^{1/2}}{1 + \frac{[Q^+]_w}{K_1} + K_3 [Q^+]_w [S_2O_8^{-2}]_w} \quad (21)$$

3. 실험방법

3-1. 재료

단량체 AN(Junsei Chem. Co., Japan)는 진공증류하여 사용하였으며, 상이동 촉매로서 사용한 hexadecyltrimethylammonium bromide(Aldrich Chemical Co., USA), $(NH_4)_2S_2O_8$ (Katayama Chemical Co., Japan), methanol(Junsei Chem. Co., Japan), toluene(Junsei Chem. Co., Japan) 등은 시약 그대로 사용하였다. 물은 증류수를 사용하였다.

3-2. 실험방법

상이동촉매의 분배계수와 평형상수값을 재래적 방법[27]에 의해 측정하였다. 소정의 농도로 조제한 유기상과 수용액상의 용액 30 ml를 각각 취하여 100 ml 플라스크에 주입한 후 항온조에서 전자 교반기(ADVANTEC SR-306)를 사용하여 내용물을 격렬하게 진탕하여 수용액상과 유기상에서의 각 성분의 농도가 일정한 값에 도달했을 경우 평형농도라고 가정하였다. 4급암모늄이온의 농도는 4급암모늄 이온과 OrangeII 착화합물을 chloroform으로 원심분리기로부터 추출하여 자외선 분광광도계(Cecil 594, 482 nm)에 의해 측정하였으며[32], $S_2O_8^{-2}$ 는 ion chromatograph(Waters, Model 600 E)에 의해 측정하였다. 유기상의 QBr의 농도는 자외선 분광광도계(toluene : 280 nm)를 사용하여 측정하였다.

AN 중합반응 실험은 전보[28]에서와 같은 중합조를 사용하여 55°C, 대기압, N_2 기류하에서 행하였다. 교반속도를 조절할 수 있는 교반기, N_2 기체 도입관, Dimroth 응축관, 적하 깔대기(dropping funnel), 온도계를 부착한 $5 \times 10^{-4} m^3$ 크기의 4구 플라스크를 항온조 내에 설치하였다. 유기상과 수용액상의 접촉계면을 통하여 일어나는 AN의 중합반응에서 사용된 유기상계는 AN-toluene, 수용액상계는 $(NH_4)_2S_2O_8-H_2O$ 이며, 상이동촉매인 HTAB를 유기상에 용해시켜 중합반응을 행하였다.

각 성분을 소정농도로 조제한 수용액을 중합조에 주입하고 N_2 기류하에서 각 성분의 소정농도로 조제한 유기상 용액을 적하한 후 일정한 교반속도로 혼합물을 교반시켜 AN의 중합반응을 행하였다.

일정시간 동안 반응한 후 내용물을 methanol 수용

액에 주입하여 생성된 침전물을 유리여과기(Iwaki Co., Japan, 17G-4, pore size $5-10 \times 10^{-6}$ m)로 진공여과 하였다. 여과된 고형물을 진공건조하여, 측정된 함량무게로부터 중합속도를 구하였다.

실험조건은 교반속도, 400-1200 rpm, 상이동촉매, 0.01-0.1 mmol, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 4-25 mmol, AN, 5-20 ml, H_2O , 130-180 ml의 농도범위로 변화시켜 중합반응을 행하였다.

진공 건조한 고형분의 성분을 유기원소 분석기(Carlo Erba Instruments, U.S.A. EA 1108)로 분석한 결과 탄소, 수소, 질소의 구성비가 AN의 구성비(0.68, 0.08, 0.26)와 동일하였으며, 이로부터 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 상이동 촉매는 침전과정에서 제거된 것으로 생각되며, 적외선 분광광도계에 의한 IR 스펙트럼은 표준 PAN의 스펙트럼과 동일하여 고형분은 PAN인 것으로 간주할 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 분배계수 및 평형상수

Fig. 1에서 AN 혹은 toluene 유기상과 수용액상에 HTAB의 분배계수와 수용액상에서 평형상수 K_1 과 K_3 을 구하기 위하여 toluene- H_2O 계에서 수용액상에 존재하는 Q^+ 의 물질수지식을 다음과 같은 식 (22)로 나타내며, 식 (23)에 나타난 Q^+ 의 측정치, $[\text{Q}^+]_{\text{obs}}$ 와 식 (4), (7)을 사용하여 식 (22)는 다음과 같은 식 (24)로 변형된다 [27].

$$[\text{QBr}]_0 = [\text{QBr}]_o + [\text{QBr}]_w + [\text{Q}^+]_w \quad (22)$$

$$[\text{Q}^+]_{\text{obs}} = [\text{QBr}]_w + [\text{Q}^+]_w \quad (23)$$

$$\frac{[\text{Q}^+]_{\text{obs}}}{\sqrt{[\text{QBr}]_0 - [\text{Q}^+]_{\text{obs}}}} = \alpha_1 \sqrt{[\text{QBr}]_0 - [\text{Q}^+]_{\text{obs}}} + \sqrt{K_1} \alpha_1 \quad (24)$$

55°C에서 AN 혹은 toluene 유기상에 HTAB의 농도를 1×10^{-5} mol/l에서 1×10^{-4} mol/l까지 변화시키면서 수용액상에 Q^+ 의 농도, $[\text{Q}^+]_{\text{obs}}$ 를 측정하여 $([\text{QBr}]_0 - [\text{Q}^+]_{\text{obs}})$ 와 식 (24)의 좌측항을 도식하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 실선으로 나타난 직선은 실험치의 최소자승법에 의해 구했으며, 직선의 기울기와 절편으로부터 구한 α_{1w} 와 K_1 은 각각 2.66과 2.03×10^{-6} mol/l이었다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 실험치들은 95% 신뢰한계 범위에 속하였으며, 유기상으로 사용된 AN과 toluene에서 측정값은 동일 직선상의 값으로 주어졌으므로 α_{1w} 와 K_1 은 두 용매의 종류에 관계없이 일정한 값으로 취급할 수 있다.

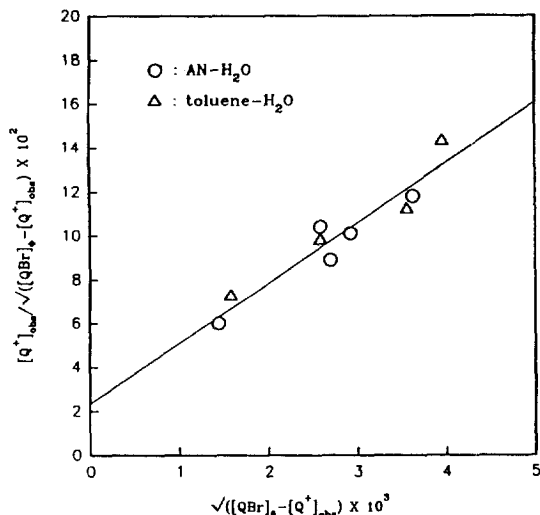


Fig. 2. Equilibria of HTAB for AN or toluene-water system at 328K.

수용액상의 이온강도 변화에 대한 HTAB의 분배계수, α_1 을 구하기 위하여 toluene-HTAB- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - H_2O 계에서 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 농도를 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mol/l로 변화시키고, 각 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 농도에서 HTAB의 농도를 1×10^{-5} mol/l에서 1×10^{-4} mol/l 범위까지 변화시키면서 $[\text{Q}^+]_{\text{obs}}$ 를 측정하여 수용액상이 순수인 경우와 같은 방법으로 식 (24)를 사용하여 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 각 농도에 따라 α_1 을 구하기 위하여 다음과 같이 이온강도 변화에 대한 HTAB의 분배계수 실험식을 얻었다[27].

$$\log\left(\frac{\alpha_1}{2.66}\right) = -0.056 [(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 \quad (25)$$

수용액상이 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 수용액, 유기상이 toluene일 경우 $\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 분배계수, α_2 와 평형상수, K_3 을 구하기 위하여 반응식 (1), (2) 및 (3)을 포함한 반응계를 고려해야 하며, 이 때 수용액상에 존재하는 Br^- , Q^+ 및 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 의 물질수지식은 식 (26), (27) 및 (28)로 주어진다.

$$[\text{QBr}]_0 = [\text{QBr}]_o + [\text{QBr}]_w + [\text{Br}^-]_w \quad (26)$$

$$[\text{QBr}]_0 = [\text{QBr}]_o + [\text{QBr}]_w + [\text{Q}^+]_w + [\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8]_o + [\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8]_w \quad (27)$$

$$[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = [\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8]_o + [\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8]_w + [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_w \quad (28)$$

또한 수용액상에서 측정되는 Br^- 와 Q^+ 의 농도, $[\text{Br}^-]_{\text{obs}}$ 와 $[\text{Q}^+]_{\text{obs}}$ 는 식 (29)와 (30)으로 주어진다.

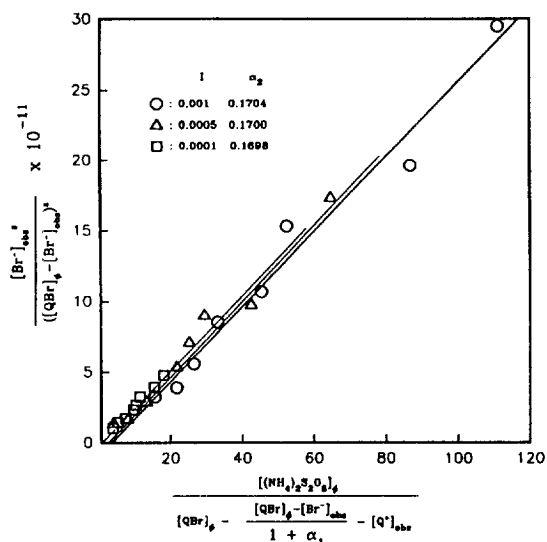
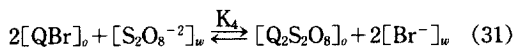


Fig. 3. Equilibria of $Q_2 + S_2O_8^{2-}$ for toluene-aqueous $(NH_4)_2S_2O_8$ solution system at 328 K.

$$[Br^-]_{obs} = [Br^-]_w \quad (29)$$

$$[Q^+]_{obs} = [QBr]_w + [Q^+]_w + [Q_2S_2O_8]_w \quad (30)$$

한편, Fig. 1에서 유기상과 수용액상의 각 성분의 농도에 대한 총괄 반응식은 식 (31)과 같이 나타낼 수 있으며, 여기서 총괄반응 평형상수를 식 (32)로 정의한다.



$$K_4 = \frac{[Q_2S_2O_8]_o [Br^-]_w^2}{[QBr]_o^2 [S_2O_8^{2-}]_w} = K_1 K_3 \alpha_1 / \alpha_2 \quad (32)$$

식 (7), (26) 및 (28)로부터 유기상의 QBr 농도, $[QBr]_o$ 와 식 (27) 및 (29)로부터 유기상의 $Q_2S_2O_8$ 농도, $[Q_2S_2O_8]_o$ 를 각각 (33)과 (34)와 같이 실측치항으로 나타낼 수 있다.

$$[QBr]_o = ([QBr]_o - [Br^-]_{obs}) / (1 + \alpha_1) \quad (33)$$

$$[Q_2S_2O_8]_o = [QBr]_o - ([QBr]_o - [Br^-]_{obs}) / (1 + \alpha) - [Q^+]_{obs} \quad (34)$$

식 (28), (30) 및 (34)를 사용하여 $S_2O_8^{2-}$ 의 농도, $[S_2O_8^{2-}]_w$ 을 식 (35)와 같이 실측치들로부터 구할 수 있다.

$$[S_2O_8^{2-}]_w = \frac{[(NH_4)_2S_2O_8]_o - (1 + \alpha_1)([QBr]_o - ([QBr]_o - [Br^-]_{obs}) / (1 + \alpha_1) - [Q^+]_{obs})}{2} \quad (35)$$

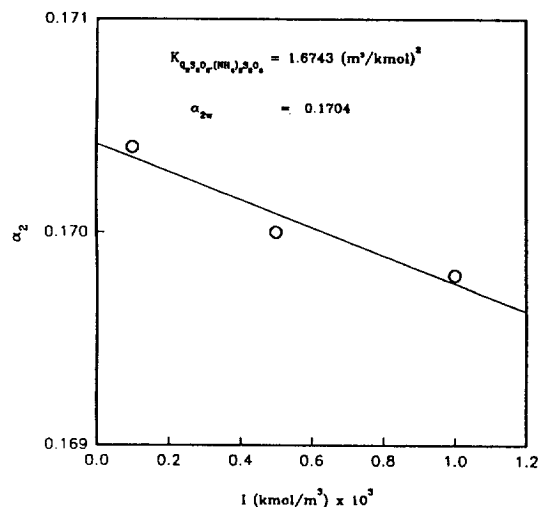


Fig. 4. Correlation of distribution of $Q_2S_2O_8$ between toluene and aqueous $(NH_4)_2S_2O_8$ solution at 298 K.

식 (29)와 식 (33)-(35)를 식 (32)에 대입하여 얻어진 식 (36)으로부터 Br^- 와 Q^+ 의 측정값, $[Br^-]_{obs}$ 와 $[Q^+]_{obs}$ 을 사용하여 α_2 와 K_3 를 구할 수 있다.

$$\frac{(1 + \alpha_1)^2 [Br^-]_{obs}^2}{K_1 \alpha_1 ([QBr]_o - [Br^-]_{obs})^2} = \frac{K_3}{\alpha_2} \left[\frac{[(NH_4)_2S_2O_8]_o}{[QBr]_o - \frac{[QBr]_o - [Br^-]_{obs}}{1 + \alpha_1} - [Q^+]_{obs}} - 1 \right] - K_3 \quad (36)$$

Toluene-QBr- $(NH_4)_2S_2O_8$ -H₂O계에서 $Q_2S_2O_8$ 의 분배계수, α_2 와 평형상수, K_3 를 구하기 위해 $(NH_4)_2S_2O_8$ 농도, $[(NH_4)_2S_2O_8]_o$ 를 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} mol/l로 변화시키면서 각 $(NH_4)_2S_2O_8$ 농도에 대하여 QBr의 농도, $[QBr]_o$ 를 $10^{-5} \times$ mol/l에서 1×10^{-4} mol/l의 범위까지 변화하여 수용액상에서의 $[Br^-]_{obs}$ 와 $[Q^+]_{obs}$ 의 측정값으로부터 식 (36)의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 직선의 기울기와 절편으로부터 α_2 와 K_3 를 구하였으며, $[(NH_4)_2S_2O_8]_o$ 각 농도에 대한 $Q_2S_2O_8$ 의 분배계수 α_2 는 0.1704, 0.170, 0.1698이며, 평형상수 K_3 는 4.5×10^9 l/mol이었다.

Fig. 4에 $[(NH_4)_2S_2O_8]_o$, 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} mol/l 각 농도에 대하여 α_2 값을 도시하였으며, 직선의 절편으로부터 구한 α_{2w} 는 0.1704, 기울기로부터 구한 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 염류효과계수, $K_{Q_2S_2O_8}$, $(NH_4)_2S_2O_8$ 는 1.674이었다. 따라서 $(NH_4)_2S_2O_8$ 수용액에서 $Q_2S_2O_8$ 의 분배계수는 다음과 같은 실험식을 얻을 수 있었다.

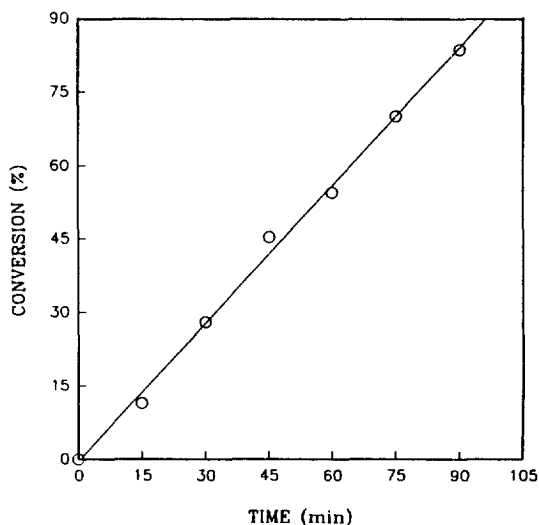


Fig. 5. Effect of reaction time on the conversion of AN.
(AN: 20 ml, H₂O: 80 ml, HTAB: 0.1 mmol, (NH₄)₂S₂O₈: 15 mmol, rpm: 800)

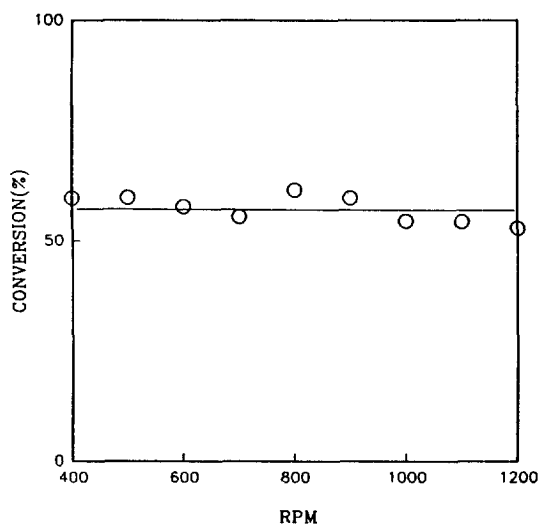


Fig. 6. Effect of revolution of stirrer on the conversion of AN.

(concentration of each component is as same as that in Fig. 4)

$$\log\left(\frac{\alpha_2}{0.1704}\right) = -1.6743 [(NH_4)_2S_2O_8] \quad (37)$$

4-2. AN 중합속도의 실험변수에 대한 영향

QBr 0.08 mmol, (NH₄)₂S₂O₈ 15 mmol, AN 20 ml, H₂O 80 ml의 조성으로 조제한 유기상과 수용액상의 혼합물을 중합조에 주입하여 교반속도 800 rpm에서 반응시간 15분 간격으로 90분까지에서 생성된 PAN의 고형분으로부터 구한 AN의 전화율을 반응시간에 대해서 도시하여 Fig. 5에 나타내었으며, 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응시간에 대한 전환율은 원점을 지나는 직선관계를 얻었다. 따라서 Fig. 5의 결과로부터 AN의 중합속도에 미치는 실험변수들의 영향을 관찰하기 위하여 반응시간 1시간 후에 생성된 PAN의 고형분을 측정하여 단위시간당 AN의 전화율로 환산한 값을 AN의 초기중합속도, r_p 로 하였다.

상이동촉매, (NH₄)₂S₂O₈이 각각 AN 중합반응에 미치는 영향을 관찰하기 앞서 세 성분에 대한 바탕실험(blank test)을 행하였다. 상이동촉매 HTAB를 사용하지 않은 경우 (NH₄)₂S₂O₈-H₂O 계에서 AN의 전화율은 48.76%이었으며, 이는 전보[28, 29]의 methylmethacrylate 단량체의 중합체에서와 같이 AN의 중합에서도 상이동촉매 없이도 중합이 가능함을 알 수 있다. (NH₄)₂S₂O₈를 첨가하지 않은 경우, QBr-H₂O 계에서 AN의 전화율은 0으로 측정되었다. 이는 (NH₄)₂S₂O₈ 없이 상이동촉매만을 사용하는 경우에는 AN의 라디칼 개시반응을

일으킬 수 없음을 나타낸다고 할 수 있다.

한편, QBr-(NH₄)₂S₂O₈-H₂O 계에서 유기상에 존재하는 유황을 유기원소 분석기로 확인하였으며, 유기상에서 검출한 유황은 수용액상에 첨가한 유황의 약 2% 이내 이었다. 따라서 본 중합계를 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 수용액상에 용해한 S₂O₈⁻²가 Q⁺와 반응하여 형성된 Q₂S₂O₈가 유기상으로 이동된 것으로 추측할 수 있다.

AN의 중합속도에 영향을 미치는 각 성분의 의존성을 고찰함에 있어 먼저 중합속도에 영향을 미치지 않는 교반속도의 범위를 설정하기 위하여 다음과 같은 교반속도 변화에 대한 중합실험을 행하였다. QBr 0.08 mmol, (NH₄)₂S₂O₈ 15 mmol, AN 15 ml, H₂O 80 ml에서 교반기의 교반속도를 400에서 1200 rpm까지 변화시키면서 측정한 AN의 단위시간당 전화율을 교반속도 변화에 대해서 도시하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 전화율이 일정한 값으로 나타난 것으로 보아 교반속도 400 rpm과 1000 rpm 사이에서는 AN 중합반응 속도는 액-액 불균일 계면을 통한 용질의 물질전달속도보다 화학반응단계에 의한 율속단계로 간주할 수 있기 때문에 본 실험에서는 교반속도를 800 rpm으로 고정하여 각 성분의 농도변화에 대한 중합속도를 측정하여 AN의 중합반응기구를 규명하였다.

식 (20)에서 알 수 있는 바와 같이 촉매와 (NH₄)₂S₂O₈의 농도가 QBr-(NH₄)₂S₂O₈-H₂O 액-액 불균일계에서 중합반응하는 AN의 중합속도에 미치는 영향을 고찰하

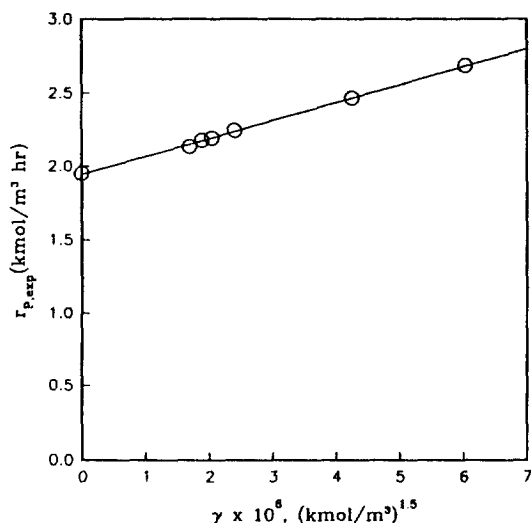


Fig. 7. Plot of $r_{p,exp}$ versus γ at various concentration of HTAB at 55°C.

$[(NH_4)_2S_2O_8]$: 15 mmol, AN: 10 ml toluene: 10 ml, H_2O : 80 ml]

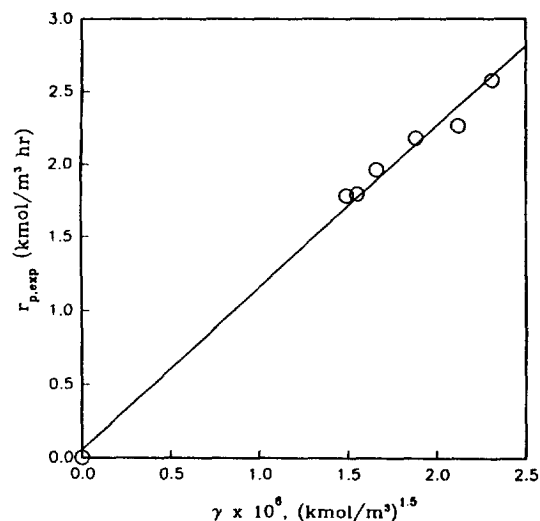


Fig. 8. Plot of $r_{p,exp}$ versus γ at various concentration of $(NH_4)_2S_2O_8$ at 55°C.

(HTAB: 0.1 mmol, AN: 10 ml, toluene: 10 ml, H_2O : 80 ml)

기 위하여 필요한 수용액상에 존재하는 Q^+ 와 $S_2O_8^{-2}$ 이온의 농도, $[Q^+]_w$, $[S_2O_8^{-2}]_w$ 는 QBr과 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 물질수지식으로부터 얻어진 식 (38)과 (39)를 사용하여 구한다.

$$[QBr]_0 = \frac{[Q^+]_w^2}{\sqrt{k_1}} + \frac{[Q^+]_w^2}{\sqrt{\alpha_1} K_1} + [Q^+]_w + K_3[S_2O_8^{-2}]_w$$

$$[Q^+]_w^2 + \frac{K_3[S_2O_8^{-2}]_w[Q^+]_w^2}{\alpha_2} \quad (38)$$

$$[S_2O_8^{-2}]_0 = [S_2O_8^{-2}]_w + K_3[S_2O_8^{-2}]_w[Q^+]_w^2$$

$$+ \frac{K_3}{\alpha_2} [S_2O_8^{-2}]_w[Q^+]_w^2 \quad (39)$$

식 (39)에서 수용액상에 첨가한 $(NH_4)_2S_2O_8$ 는 식 (2)와 같이 $(NH_4)^+$ 와 $S_2O_8^{-2}$ 로 해리되며, 해리상수 K_2 가 K_1 과 K_3 에 비해 매우 크다고 가정하여 수용액상에 해리된 $S_2O_8^{-2}$ 의 초기농도, $[S_2O_8^{-2}]_0$ 는 수용액상에 첨가한 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 농도로 간주하였다.

상이동촉매 농도가 중합속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해서 교반속도 800 rpm, $(NH_4)_2S_2O_8$ 15 mmol, AN 20 ml, H_2O 80 ml의 유기상-수용액상의 2 상계에서 HTAB의 첨가량을 0.01에서 0.1 mmol까지 변화시켜 AN의 중합속도, r_p 를 측정하였다. 주어진 $S_2O_8^{-2}$ 이온의 초기농도, $[S_2O_8^{-2}]_0$ 에서 첨가되는 QBr의 각 농도에 따라 식 (38)과 (39)로부터 $[Q^+]_w$ 와 $[S_2O_8^{-2}]_w$ 를 산

출하여 식 (21)로부터 $[Q^+]_w$ 와 $[S_2O_8^{-2}]_w$ 가 결합된 γ 변화에 대하여 AN의 r_p 를 도시하여 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 실험치들은 96% 이상의 상관관계를 지닌 직선관계가 성립되었으며, 이 그림의 절편으로부터 AN의 r_p , 1.9 kmol/m³·h 값을 얻었다. 이는 바탕실험에서 상이동촉매를 사용하지 않는 경우의 AN의 r_p 값 2.1 kmol/m³·h(전하율 48.76%)와 매우 근접한 값으로 간주할 수 있어 실험치에 대한 신뢰도가 크다고 할 수 있다. Fig. 7의 실험결과로부터 AN의 중합속도는 식 (20)의 γ 에 정비례함을 알 수 있었다. 따라서 상이동촉매의 농도변화에 대한 AN의 r_p 영향을 관찰하기 위해서는 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 주어진 $(NH_4)_2S_2O_8$ 농도에서 상이동촉매의 초기농도, $[QBr]_0$ 가 변화함에 따라 수용액상에 존재하는 Q^+ 이온과 $S_2O_8^{-2}$ 이온의 농도가 동시에 변하기 때문에 상이동촉매 농도만의 변화에 대한 AN의 r_p 변화 관계를 고찰할 수 없으며, Q^+ 이온과 $S_2O_8^{-2}$ 이온의 농도가 결합된 형태의 γ 변화에 대한 AN의 r_p 의존성을 고찰함이 타당하다고 하겠다.

AN의 중합속도에 $(NH_4)_2S_2O_8$ 농도의 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 800 rpm, QBr 0.1 mmol, AN 10 ml, H_2O 80 ml의 조성에 $(NH_4)_2S_2O_8$ 4.0에서 25 mmol까지 변화하여 AN의 중합속도, r_p 를 측정하였다. $(NH_4)_2S_2O_8$ 농도 변화에 대한 AN의 중합속도, r_p 는 상이동촉

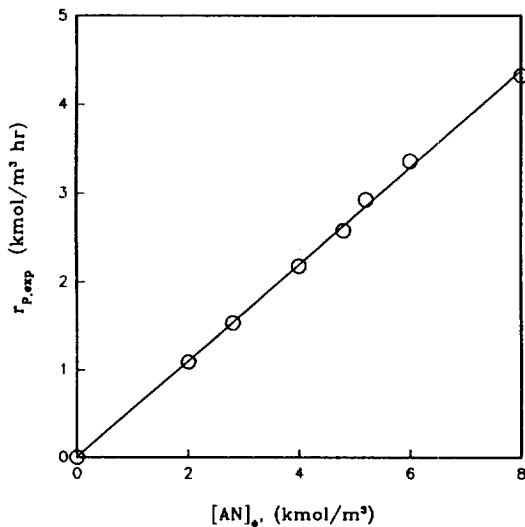


Fig. 9. Plot of $r_{p,exp}$ versus $[AN]_0$ at 55°C.
(HTAB: 0.1 mol, $(NH_4)_2S_2O_8$: 15 mmol, H_2O : 80 ml)

매가 r_p 에 미치는 영향에서 고찰한 바와 같이 $(NH_4)_2S_2O_8$ 만의 영향보다는 상이동촉매의 농도와 결부되어 생각하여야 하기 때문에 주어진 상이동촉매 농도, $[QBr]_0$ 에서 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 농도가 변함에 따라 수용액상에 존재하는 Q^+ 와 $S_2O_8^{2-}$ 이온농도를 식 (38)과 (39)로부터 산출한 γ 를 AN 중합속도, r_p 에 대해서 도시하여 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림에서 r_p 는 γ 에 대해서 직선관계가 성립함을 알 수 있었다.

이상과 같이 QBr 와 $(NH_4)_2S_2O_8$ 초기농도의 변화에 대한 AN의 r_p 는 QBr 또는 $(NH_4)_2S_2O_8$ 농도 각각의 의존성을 고찰하기 보다는 QBr 또는 $(NH_4)_2S_2O_8$ 초기농도가 각각 변함에 따라 Q^+ 또는 $S_2O_8^{2-}$ 가 결합된 항, γ 의 의존성을 고찰해야 함을 알 수 있다.

한편 Shimada 등[26]은 AN- CCl_4 -(NH_4) $_2$ S_2O_8 - H_2O 계에서 상이동촉매, tetrabutyl ammonium chloride (TBAC)를 사용하여 AN의 r_p 를 TBAC와 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 초기농도 각각에 대한 의존성으로 고찰하였다. 그들은 수용액에 용해한 TBAC가 완전히 해리되어 Q^+ 와 $S_2O_8^{2-}$ 이온의 농도를 TBAC와 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 초기농도와 동일하다는 가정으로 설명하였으나, 본 연구의 실험결과에서와 같이 수용액상에 존재하는 Q^+ 와 $S_2O_8^{2-}$ 이온의 농도는 QBr 과 $(NH_4)_2S_2O_8$ 의 농도에 동시에 영향을 받기 때문에 AN의 r_p 는 $[QBr]_0$ 과 $[(NH_4)_2S_2O_8]_0$ 향으로 나타내기 보다는 $[Q^+]$ 와 $[S_2O_8^{2-}]$ 향으로 나타내는 것이 타당하다고 하겠다.

AN의 중합속도에 AN의 농도에 대한 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 800 rpm, QBr 0.1 mmol, $(NH_4)_2S_2O_8$

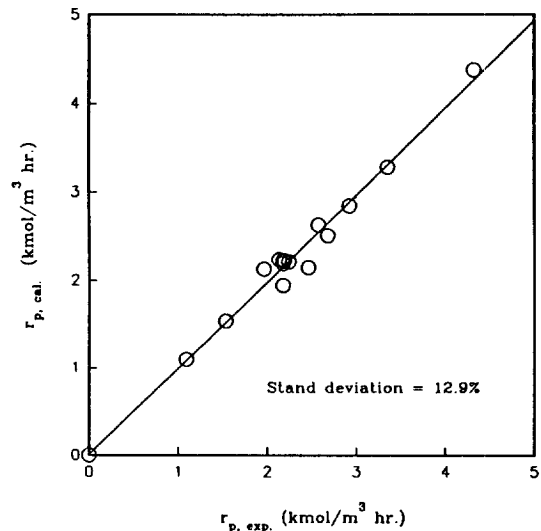


Fig. 10. Comparison of $r_{p,cal}$ with $r_{p,exp}$.

15 mmol, H_2O 80 ml로 고정하고 AN을 toluene에 용해시켜 toluene 용액 20 ml에 AN의 부피비를 0.25, 0.5, 0.75, 1.0으로 변화시켜 측정된 AN의 중합속도를 AN의 농도에 대해 도시하여 Fig. 9에 나타내었으며, r_p 는 AN 농도에 직선적으로 비례하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 10에 AN의 중합속도 측정값, $r_{p,exp}$ 와 실험변수 변화에 대해서 계산한 $r_{p,cal}$ 을 도시하였으며, 계산값에 대한 실험값의 평균편차는 12.9% 범위에서 잘 일치하였다.

5. 결 론

회분식 고분자 중합조를 사용하여 $(NH_4)_2S_2O_8$ 수용액과 toluene 유기상 접촉계면을 통한 2 상계에서 유기상에 용해하는 HTAB를 상이동촉매로 사용하여 55°C, 질소기류하에서 AN의 중합반응을 행하여 AN의 중합속도와 HTAB의 분배계수 및 평형상수를 측정하였다. 중합반응에서 상이동촉매, $(NH_4)_2S_2O_8$, AN 농도와 같은 실험변수와 중합속도와와의 관계를 규명하기 위하여 AN-toluene-HTAB- $(NH_4)_2S_2O_8$ - H_2O 계에서 상이동촉매의 평형상수와 분배계수를 사용한 AN의 중합반응기구를 해석하여 중합반응속도식을 제시하였으며, 실험변수 변화에 따라 측정된 중합속도와 제시된 중합속도식과 비교하였다. AN의 중합속도는 수용액상에 존재하는 4급 암모늄 이온과 $S_2O_8^{2-}$ 이온농도가 결합된 γ 에 정비례하였으며, 아울러 AN 농도에 정비례하였다.

이들 실험결과로부터 재래적으로 사용되는 라디칼 중

합반응기구에 상이동촉매에 의한 반응기구를 적용하여 액-액 불균일 2상계에서 AN의 중합속도식을 제시할 수 있었다.

사용기호

- k' : initiation rate constant of the reaction between $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and AN in organic phase [$l/\text{mol}\cdot\text{h}$]
 k_i : dissociation rate constant of $\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in organic phase [$l/\text{mol}\cdot\text{h}$]
 k_{np} : propagation rate constant between P_n^{\cdot} and AN in organic phase [$l/\text{mol}\cdot\text{h}$]
 k_t : termination rate constant between P_n^{\cdot} and P_m^{\cdot} in organic phase [$l/\text{mol}\cdot\text{h}$]
 K_1 : equilibrium constant defined by eq. (4) [mol/l]
 K_2 : equilibrium constant defined by eq. (5) [mol/l]²
 K_3 : equilibrium constant defined by eq. (6) [l/mol]²
 N_p : revolution of stirrer [1/min]
 r_i : initiation rate defined by eq. (10) [$\text{mol}/l\cdot\text{h}$]
 r_p : propagation rate defined by eq. (15) [$\text{mol}/l\cdot\text{h}$]
 r_t : termination rate defined by eq. (17) [$\text{mol}/l\cdot\text{h}$]
 t : polymerization reaction time [h]

그리스 문자

- α_1 : distribution coefficient defined by (7)
 α_2 : distribution coefficient defined by (8)

첨자

- o : organic phase
 w : aqueous phase
 ϕ : initial value

참고문헌

- Weber, W. P. and Gokel, G. W.: "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York(1977).
- Starks, C. M. and Liotta, C.: "Phase Transfer Catalysis-Principle and Techniques", Academic Press, New York(1978).
- Dehmlow, E. V. and Dehmlow, S. S.: "Phase Transfer Catalysis", 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim (1983).
- Starks, C. M.: "Phase-Transfer Catalysis, New Chemistry, Catalysis, and Applications", Am. Chem. Soc., Washington, DC.(1987).
- Imai, Y., Abe, S. and Ueda, M.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3285(1981).
- Podkoscielny, W. and Kultys, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1143(1981).
- Yamazaki, N. and Imai, Y.: *Polym. J.*, **15**, 603(1983).
- Tsai, H. and Lee, Y.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1505(1987).
- Kellman, R., Williams, R. F., Dimotsis, G., Gerbi, D. J. and Williams, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 128(1987).
- Yamada, B., Yasuda, Y., Matsudita, T. and Otsu, T.: *Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 277(1976).
- Reetz, M. T. and Ostarek, R.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213(1988).
- Rasmussen, J. K. and Jr. Smith, H. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 730(1981).
- Jayakrishnan, A. and Shah, D. O.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3201(1983).
- Jayakrishnan, A. and Shah, D. O.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2937(1984).
- Rasmussen, J. K., Heilmann, S. M., Krepski, L. R. and Smith II, H. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 116 (1987).
- Shimada, S., Obata, Y., Nakagawa, K. and Tabuchi, K.: *Polym. J.*, **23**, 305(1991).
- Tabuchi, K. and Sakota, N.: *Polym. J.*, **15**, 713 (1983).
- Shimada, S., Nakagawa, K. and Tabuchi, K.: *Polym. J.*, **21**, 275(1989).
- Shimada, S., Obata, Y., Nakagawa, K. and Tabuchi, K.: *Polym. J.*, **22**, 777(1990).
- Nishikubo, N., Iizawa, T., Kobayasi, K. and Masuda, Y.: *Macromolecules*, **16**, 722(1983).
- Kondo, S., Yasui, H., Ohta, K. and Tsuda, K.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 400(1985).
- Nicholas, P. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 155(1987).
- Martinez, G., Mijangos, C., Terroba, P. and Millan, J.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1629(1988).
- Percec, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 415(1988).
- Bulacovschi, V., Mihailescu, C., Ioan, S. and Simionescu, B. C.: *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A28**, 613 (1991).
- Shimada, S., Obata, Y., Nakagawa, K. and Tabuchi, K.: *Polym. J.*, **23**, 305(1991).
- Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 612(1992).
- Park, S. W., Moon, J. B., Ha, Y. S. and Lim, G. T.: *Polymer*, **17**, 100(1993).

29. Park, S. W., Moon, J. B., Ha, Y. S. and Kim, J. H.: *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 300(1993).
30. Park, S. W., Christiawaty, F. K. and Baek, J. J.: *Polymer*, **18**(1994). (to be submitted).
31. Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, London, 106(1953).
32. JIS commun., J.I.S., K0101, 107(1986).