

공중합에서 확산이 율속하는 반응속도식의 모델링

I. 공중합 속도식의 단순화 및 전환율의 계산

유기윤 · 황우현 · 백종은* · 이현구†

서울대학교 화학공학과

*미원유화(주) 기술연구소

(1995년 2월 7일 접수, 1995년 7월 13일 채택)

Modeling of Diffusion-Controlled Kinetics in Copolymerization

I. Simplification of Copolymerization Kinetics and Calculation of Conversion

Kee-Youn Yoo, Woo-Hyeon Hwang, Jong-Eun Back* and Hyun-Ku Rhee†

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Research and Development Center, Miwon Petrochemical Company

(Received 7 February 1995; accepted 13 July 1995)

요 약

SAN(styrene-acrylonitrile) 수지를 생산하기 위한 피상 공중합의 속도식들을 간략하게 표현하기 위하여 PK-RCM(pseudo-kinetic rate constant method)을 확장하여 적용하였다. 확산에 의하여 율속되는 성장반응과 정지반응을 자유부피 이론을 이용하여 정량화하였다. 또한 사슬길이에 의존하는 정지반응을 고려할 수 있도록 하였다. 개발된 공중합 모델을 이용하여 개시제 농도가 0.01과 0.05 M이고 St(styrene)의 초기 몰분율이 0.5, 0.6 및 0.8일 때의 수치모사한 결과를 실험자료와 비교·검토하였다. 개발한 수식모델이 공중합의 실험결과를 잘 모사하였다.

Abstract—The pseudo-kinetic rate constant method is extended and applied to the rate equations for bulk copolymerization of styrene and acrylonitrile. We use the free volume theory to quantify the diffusion-controlled propagation and termination reactions, and also consider the effect of the chain length dependent termination reaction. The simulation results from the developed model are compared to experimental data obtained under different copolymerization conditions covering wide ranges of initial mole fraction of styrene f_{10} (0.5, 0.6 and 0.8) at two levels of AIBN(2,2'-azobisisobutyronitrile) initiator concentration (0.01 and 0.05 M). It is demonstrated the present model can describe very well the experimental data under various operating conditions.

1. 서 론

SAN 수지 또는 AS 수지로 알려진 St(styrene)과 AN(acrylonitrile)의 공중합체는 투명성과 내열성을 가진

범용수지로서 polystyrene의 물성을 개선할 목적으로 개발되었다. 또한 저렴한 가격에 비하여 전기적 및 기계적 성질, 내약품성, 광학적 투명성 등이 우수하여 신극 및 기존 고가의 수지를 대체하고 있다. 원하는 물성을

Table 1. Mechanism of Free Radical Copolymerization

Initiation reaction	$I \xrightarrow{k_d} 2\Phi$
	$\Phi + M_1 \xrightarrow{k_{i1}} R_{1,0,1}$
	$\Phi + M_2 \xrightarrow{k_{i2}} R_{0,1,2}$
Propagation reaction	$R_{m,n,1} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} R_{m+1,n,1}$
	$R_{m,n,1} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} R_{m,n+1,2}$
	$R_{m,n,2} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} R_{m+1,n,1}$
	$R_{m,n,2} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} R_{m,n+1,2}$
Termination reaction	$R_{m,n,i} + R_{r,s,j} \xrightarrow{k_{tr}(u,v)} P_{m,n} + P_{r,s}$
	$R_{m,n,i} + R_{r,s,j} \xrightarrow{k_{tc}(u,v)} P_{m+r,n+s}$

가지는 고분자를 공중합(copolymerization)에 의하여 효과적으로 개발하려면 우선적으로 공중합의 반응기구와 반응속도 모델을 알아야 한다. 즉, 이러한 모델들을 이용하여 고분자의 물성에 직접적으로 영향을 주는 공중합체의 평균조성 및 조성분포, 연속사슬길이 분포, 평균 분자량 및 그 분포 등을 정량적으로 예측할 수 있어야 한다. 왜냐하면 예측된 자료를 근거로 하여 반응기 유형 및 조업 방침, 그리고 반응기 제어 전략 등을 효과적으로 수립할 수 있기 때문이다.

자유라디칼 공중합은 두 개의 서로 다른 단량체들에 의하여 성장반응이 경쟁적으로 이루어지는 것 이외에는 자유라디칼 단중합(homopolymerization)과 유사하다. 공중합은 단중합에서 고려된 것과 같은 경로를 따라서 진행되며 단계별로 개시반응, 성장반응, 연쇄이동반응, 정지반응 등으로 이루어진다. 그러나 두 개의 단량체가 관계되어 있기 때문에 그 속도식은 매우 복잡하게 된다. 본 연구에서는 복잡한 공중합의 반응속도식들을 단중합의 속도식들과 같은 형태로 단순화하기 위하여 PK-RCM을 확장해서 적용하였다[1]. 고분자의 확산이 율속하는 정지반응은 SAN 수지의 물성에 큰 영향을 주기 때문에 이들에 대한 정확한 모델은 매우 중요하다. 그러므로, 본 연구에서는 SAN 수지의 피상 공중합에서 나타나는 공중합체의 확산이 율속하는 정지반응을 자유부피 이론 및 reptation 이론을 이용하여 정량화하였다. 그리고 고분자 확산속도가 사슬길이에 의존함을 고려하여 정지반응을 반응물의 농도에 의존하는 항과 활성고분자의 사슬길이에 의존하는 항으로 분리하여 모델링하였다[2]. 개발된 모델의 유효성을 검증하기 위하여 여러 단량체 조성 및 개시제 농도에서의 수치 모사 결과를 전환율 실험자료와 비교하였다.

2. 공중합의 반응기구 및 반응속도식

AIBN으로 개시된 St과 AN의 자유라디칼 공중합은 Table 1에 나타난 소반응들에 의하여 진행된다. 개시반응에 의하여 개시제 I가 일차 라디칼 Φ 로 분해되고, 이 라디칼이 단량체 St(M_1) 또는 AN(M_2)과 결합하여 사슬길이가 1인 활성 라디칼들을 생성하게 된다. Table 1의 반응식에서 $R_{i,j,k}$ 의 첫번째 아래첨자 i는 활성고분자 사슬 속에 포함된 St의 분자수를, 두번째 아래첨자 j는 AN의 분자수를 나타내며, 세번째 아래첨자 k는 활성점에 위치한 분자의 종류를 가리킨다.

성장반응에서는 활성고분자 라디칼과 단량체가 연속적으로 반응하여 더 큰 분자량을 가진 활성고분자 라디칼을 생성한다. 본 연구에서는 Mayo와 Lewis[3]가 제안한 말단기 모델(terminal model)을 이용하여 성장반응을 고려하였으며, 두가지 단량체들과 각각의 활성고분자들 사이의 반응성은 구별되어야 하므로 활성점이 i와 j인 활성고분자들 사이의 성장반응은 Table 1과 같이 4개로 나타낼 수 있다.

정지반응은 사슬길이가 각각 $u(=m+n)$ 및 $v(=r+s)$ 인 활성고분자 라디칼들이 서로 결합하여 사슬길이가 $(u+v)$ 인 비활성고분자 $P_{m+r,n+s}$ 로 되는 조합 정지반응(combination)과 각각의 활성고분자들이 활성을 잃고 비활성고분자 $P_{m,n}$ 과 $P_{r,s}$ 로 되는 불균등화 정지반응(disproportionation)으로 나눌 수 있다. 정지반응 속도는 반응 초기부터 활성고분자 라디칼의 확산이 율속하기 때문에 화학반응이 율속하는 성장반응과는 달리 라디칼의 종류에 의존하지 않는다. 또한 고분자 사슬의 확산속도는 반응물의 유변학적 성질에 따라 크게 달라지는데, 특히 반응물 중의 고분자 사슬들이 서로 엉키게 되면 확산속도가 사슬길이에 크게 의존하게 된다. 따라서 이러한 환경에서는 정지반응 속도도 활성고분자 라디칼들의 사슬길이에 의존하게 된다.

Table 1에서 설명한 반응기구들에 근거하여 반응에 참여하는 각 성분에 대한 생성속도식은 참고문헌[2]에서 유도하였으며, 결과식들을 정리하여 Table 2에 수록하였다.

3. 확산이 율속하는 성장반응과 정지반응

단량체가 고분자 물질로 전환됨에 따라 반응물의 유변학적 특성이 크게 변화하게 되는데, 이러한 변화들은 화학반응이 율속하는 반응에는 영향을 주지 않으나 확산이 율속하는 반응에는 큰 영향을 미치게 된다. 예를 들어 자유라디칼 중합의 경우 전환율이 증가함에 따라

Table 2. Rate of formation of radicals and polymers**1. Initiator and Primary Radical**

$$r_I = -k_d I$$

$$r_\Phi = 2fk_d I - k_{t1}\Phi M_1 - k_{t2}\Phi M_2$$

2. Monomers

$$r_{M1} = -k_{i1}\Phi M_1 - (k_{11}R_{\cdot,1} + k_{21}R_{\cdot,2})M_1$$

$$r_{M2} = -k_{i2}\Phi M_2 - (k_{12}R_{\cdot,1} + k_{22}R_{\cdot,2})M_2$$

3. Radicals with Chain Length Unity

$$r_{R1,0,1} = k_{i1}\Phi M_1 - (k_{11}M_1 + k_{12}M_2)R_{1,0,1}$$

$$- \left\{ \sum_{v=1}^{\infty} k_v(1, v)R_{v,\cdot} \right\} R_{1,0,1}$$

$$r_{R0,1,2} = k_{i2}\Phi M_2 - (k_{21}M_1 + k_{22}M_2)R_{0,1,2}$$

$$- \left\{ \sum_{v=1}^{\infty} k_v(1, v)R_{v,\cdot} \right\} R_{0,1,2}$$

4. Radicals with Chain Length u

$$r_{R_{m,n,1}} = (k_{11}R_{m-1,n,1} + k_{21}R_{m-1,n,2})M_1$$

$$- (k_{11}M_1 + k_{12}M_2)R_{m,n,1} - \left\{ \sum_{v=1}^{\infty} k_v(u, v)R_{v,\cdot} \right\} R_{m,n,1}$$

$$r_{R_{m,n,2}} = (k_{12}R_{m,n-1,1} + k_{22}R_{m,n-1,2})M_2$$

$$- (k_{21}M_1 + k_{22}M_2)R_{m,n,2} - \left\{ \sum_{v=1}^{\infty} k_v(u, v)R_{v,\cdot} \right\} R_{m,n,2}$$

5. Dead Copolymer with Chain Length u and v

$$r_{P_{m,n}} = \frac{1}{2} \sum_{r=0}^m \sum_{s=0}^n \left\{ k_{tr}(v, u-v) \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 R_{r,s,i} R_{m-r,n-s,j} \right\} \\ + \left\{ \sum_{v=1}^{\infty} k_{td}(u, v)R_{v,\cdot} \right\} \{ R_{m,n,1} + R_{m,n,2} \}$$

중합속도가 급속히 증가하는 겔 또는 Trommsdorff 효과 가 나타나는데 이는 확산이 율속하는 정지반응과 연관되어 있다[4]. 그리고 피상 중합의 경우에 한계전환율 (limiting conversion)이 나타나는데 이것은 매우 높은 전환율에서 단량체의 확산이 성장반응을 율속함에 따라 나타나게 된다[5, 8]. 또한 고분자 사슬의 길이에 따라 확산속도가 달라지면 사슬길이에 따라 정지반응 속도도 변화하게 되는데 이 경우에는 Schulz-Flory 분포로부터 벗어나는 분자량 분포를 가진 고분자가 생성된다[6]. 따라서 자유라디칼 중합반응을 정확히 모델링하기 위해서는 확산이 율속하는 정지반응 및 성장반응을 고려하여야 한다.

본 연구에서는 확산이 율속하는 동시에 사슬길이에 의존하는 정지반응속도를 모델링하기 위하여 Soh와 Sundberg[6-9]가 제안한 바와 같이 정지반응 속도상수를 고분자의 농도에 의존하는 부분과 사슬길이에 의존하는 부분으로 나누어 고려하였다. 즉 사슬길이가 u인 활성고분자 라디칼들 사이의 정지반응 속도상수를 다음과 같이 가정하였다.

$$k_t(u, u) = k_{t0}f(u) \quad (1)$$

여기서 고분자 농도에 의존하는 항 k_{t0} 는 $\exp(-A/v_i)$ 에 비례하며, v_i 는 반응물의 자유부피를 나타낸다. 또한 매우 높은 전환율에서 나타나는 단량체의 확산이 율속하는 성장반응도 식 (25)와 같이 자유부피이론을 이용하여 모델링하였다. 이 모델을 2성분계 공중합 모델로 확장하기 위하여 다음과 같이 가정하였다.

가정 1: 다른 사슬길이를 가진 사슬 간의 정지반응을 나타내는 $k_t(u, v)$ 는 같은 사슬길이를 가진 사슬 간의 정지반응을 나타내는 $k_t(u, u)$ 와 $k_t(v, v)$ 의 산술평균이다.

$$k_t(u, v) = \frac{k_{t0}}{2} [f(u) + f(v)] \quad (2)$$

가정 2: 한 종류 i의 활성고분자 라디칼의 몰분율은 각 사슬길이 u 중에 같은 종류 라디칼의 몰분율과 같다. 즉,

$$\Phi_{u,i} \cong \Phi_{u,i} / \Phi_{u,\cdot} \quad (3)$$

여기서 첫번째 아래첨자는 사슬길이, 두번째 아래첨자는 라디칼 종류를 나타내며, *는 모든 사슬길이와 모든 라디칼 종류의 합을 나타낸다. 이와 같은 가정은 아주 짧은 사슬을 제외하고는 적절한 것으로 알려져 있다 [10].

위의 가정 1과 2를 이용하면 총괄 정지반응속도에 대한 식을 단순화할 수 있다. Table 1에 제시한 반응기구를 이용하여 총괄 정지반응속도를 유도하면 아래와 같이 표현된다.

$$r_t = G^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 \sum_{u=1}^{\infty} \sum_{v=1}^{\infty} k_t(u, v) \Phi_{u,i} \Phi_{v,j} \quad (4)$$

식 (4)에 가정 1과 2를 적용하여 정리하면 식 (5)를 얻을 수 있다.

$$r_t = \bar{k}_t G^2 \quad (5)$$

여기서 G 는 활성고분자 라디칼의 총 농도를 나타내고, \bar{k}_t 는 총괄 정지반응 속도상수로 아래와 같이 유도된다.

$$\bar{k}_t = k_{t0} \sum_{u=1}^{\infty} f(u) \Phi_{u,\cdot} = k_{t0} Z \quad (6)$$

본 연구에서는 고분자들이 뒤엉키기 전에는 정지반응이 사슬길이에 의존하지 않는다고 가정하였으므로 $f(u) = 1$ 이다. 반응물이 뒤엉킨 후에 $f(u)$ 는 다음과 같은 함수 형태를 갖는다고 가정하였다.

$$f(u) = \begin{cases} 1 & u \leq x_c \\ \left(\frac{u}{x_c}\right)^{-2} & u > x_c \end{cases} \quad \text{if } \bar{M}_n \geq \bar{x}_c \bar{M}_{av} / \Phi_p \quad (7)$$

식 (7)에서 x 는 활성고분자 라디칼의 조성에 기초한 임계 사슬길이이고, \bar{x}_n 는 생성된 공중합체들의 평균조성에 기초한 임계 사슬길이이다. \bar{M}_w 와 $\bar{M}_{w'}$ 는 생성된 공중합체의 무게평균 분자량 및 공중합체로 전환된 단량체들의 평균분자량이고, Φ_p 는 반응물 중의 공중합체의 부피분율이다. 식 (7)은 반응물이 뒤엉킨 후 즉 \bar{M}_w 값이 $\bar{x}_n \bar{M}_{w'}/\Phi_p$ 값보다 크게 될 경우에 적용된다. 본 연구에서는 반응물이 뒤엉키게 되면 개개 사슬의 확산속도는 분자량의 제공에 반비례한다는 reptation 이론의 결과[11]와 Lomellini와 Lavagnini[12]가 실험을 통하여 알아낸 polydisperse한 SAN 공중합체의 유변학적인 특성을 고려하여 정지반응의 사슬길이 의존성을 식 (7)로 제안하여 모델링하였다.

4. 공중합 속도식의 단순화

Table 2의 공중합 반응속도식들을 이용하여 계산하기에는 너무 복잡하기 때문에 본 연구에서는 pseudo-kinetic rate constant들을 정의하여 공중합에 관한 속도식을 단중합 속도식으로 단순화하였다. 먼저 성장반응 속도상수에 대한 pseudo-kinetic rate constant는 다음과 같다.

$$\bar{k}_p = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{ij} \Phi_{i,j} f_i \quad (8)$$

여기서 f_i 는 반응물 중의 i 단량체의 몰분율을 나타내며, $\Phi_{i,j}$ 는 성장반응속도가 개시반응속도나 정지반응속도보다 매우 크기 때문에 다음과 같은 근사식으로 나타낼 수 있다[13].

$$\Phi_{i,1} = \frac{R_{i,1}}{R_{i,1} + R_{i,2}} \approx \frac{k_{21} f_1}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2} \quad (9)$$

$$\Phi_{i,2} = 1 - \Phi_{i,1} \quad (10)$$

그리고 불균등화 정지반응, 조합 정지반응 및 총괄 정지반응에 대한 pseudo kinetic rate constant들은 다음과 같이 정의된다.

$$\bar{k}_{td}(u, v) = k_{td}(u, v) \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \Phi_{u,i} \Phi_{v,j} \quad (11)$$

$$\bar{k}_{tc}(u, v) = k_{tc}(u, v) \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \Phi_{u,i} \Phi_{v,j} \quad (12)$$

$$\bar{k}_t(u, v) = k_t(u, v) \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \Phi_{u,i} \Phi_{v,j} \quad (13)$$

위 식에서 오른쪽 항의 뒷부분에 두번째 가정을 적용

하여 변형하면 아래 식을 얻게 된다.

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \Phi_{u,i} \Phi_{v,j} = \Phi_{u,*} \Phi_{v,*} \quad (14)$$

위에서 정의한 pseudo-kinetic rate constant들을 사용하여 각 성분의 생성 속도식들을 단순화하면 다음과 같이 단중합 속도식의 형태로 표현된다.

$$r_I = -k_d I \quad (15)$$

$$r_M = -R_I - \bar{k}_p M G \quad (16)$$

$$r_{R1,*} = R_I - \bar{k}_p M R_{1,*} - \bar{k}_{t,1} G^2 \quad (17)$$

$$r_{P1,*} = \bar{k}_{td,1} G^2 \quad (18)$$

$$r_{Rn,*} = \bar{k}_p M R_{n-1,*} - \bar{k}_p M R_{n,*} \bar{k}_{t,n} G^2 \quad (19)$$

$$r_{Pn,*} = \frac{1}{2} \bar{k}_{tc,n} G^2 + \bar{k}_{td,n} G^2 \quad (20)$$

여기서 $M = M_1 + M_2$ 이고 $\bar{k}_{t,u}$, $\bar{k}_{td,u}$ 및 $\bar{k}_{tc,u}$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\bar{k}_{t,u} = \sum_{v=1}^{\infty} \bar{k}_t(u, v) = \frac{1}{2} [k_t(u, u) + \bar{k}_t] \Phi_{u,*} \quad (21)$$

$$\bar{k}_{td,u} = \sum_{v=1}^{\infty} \bar{k}_{td}(u, v) = \frac{1}{2} [k_{td}(u, u) + \bar{k}_{td}] \Phi_{u,*} \quad (22)$$

$$\bar{k}_{tc,u} = \sum_{v=1}^{u-1} \bar{k}_{tc}(v, u-v) = \sum_{v=1}^{u-1} k_{tc}(v, v) \Phi_{v,*} \Phi_{u-v,*} \quad (23)$$

6. 공중합 속도상수

현재까지 SAN 공중합에 관한 반응속도상수 자료들이 많이 발표되었지만 서로 큰 차이를 보이고 있는데 이는 중합반응의 특성상 여러 반응속도상수들이 연관되어 있고 실험에 의하여 생성물의 농도 및 분자량과 같은 자료들을 정확히 측정하는 것이 용이하지 않기 때문이다. 또한 지금까지의 대부분의 실험 자료들은 낮은 전환율에서 반응속도와 반응성비를 구하는 데 집중되어 왔다.

6-1. 성장반응속도상수

공중합에 있어서 속도상수는 각각의 단량체에 대한 단중합에서의 속도상수를 기반으로 하여 공중합의 반응속도상수를 구할 수 있다. 성장반응에서 k_{11} 과 k_{22} 는 단중합에서의 값을 사용하고, k_{12} 과 k_{21} 는 반응성비를 이용하여 다음 식과 같이 계산하였다.

$$r_1 = k_{11}/k_{12}, \quad r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (24)$$

반응성비는 중합 반응속도와 생성된 공중합체의 조성으로부터 구할 수 있다. SAN 공중합의 경우 각각의 반응성비는 $r_1=0.35-0.47$ 및 $r_2=0.02-0.08$ 로 보고되고 있는데, 본 연구에서는 0.331과 0.053을 각각 사용하였다 [18].

괴상중합의 경우 높은 전환율에서 단량체의 확산이 성장반응을 율속하기 때문에 본 연구에서는 이를 고려하기 위하여 Garcia 등[14]이 제안한 방법을 이용하여 성장반응속도상수들을 계산하였다.

$$k_{ij} = k_{ij0} \exp\left\{-B\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{fj}}\right)\right\} \quad v_f < v_{fj} \quad (25)$$

$$k_{ij} = k_{ij0} \quad v_f > v_{fj}$$

여기서 v_{fj} 는 확산이 성장반응을 율속하기 시작하는 시점에서의 반응물의 자유부피이다.

6-2. 정지반응속도상수

성장반응속도상수와 마찬가지로 정지반응속도상수도 단중합의 속도상수 자료를 이용하여 구할 수 있다. Atherton과 North[15]는 생성되는 공중합체의 평균조성(F_2)에 의하여 k_t 가 좌우된다고 가정하여 다음 식을 제안하였다.

$$\bar{k}_t = F_1 k_{t1} + F_2 k_{t2} \quad (26)$$

여기서 k_{ti} 는 단중합의 정지반응속도상수이다. 본 연구에서는 식 (26)을 이용하여 전환율이 0일 때의 정지반응속도상수(\bar{k}_{t0})를 구하였다.

전환율이 낮을 때 반응물은 뒤엉키지 않기 때문에 정지반응은 사슬길이에 의존하지 않으므로 식 (6)에서 Z 는 1이 된다. 그러나 이 때에도 정지반응은 확산이 율속하므로 정지반응속도상수는 자유부피 이론을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{k}_t = k_{t0} = \bar{k}_{t0} \exp\left\{-A\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right\} \quad (27)$$

여기서 v_{f0} 는 전환율이 0일 때의 자유부피이다. 그리고 A 는 고분자 사슬의 확산 저항을 나타내는 임계 자유부피이며, 이 값은 생성되는 활성고분자 라디칼의 stiffness에 비례하여 증가하기 때문에 본 연구에서는 Table 4에 나타난 바와 같이 이를 고려하여 A 를 x_2 의 함수로 나타내었다.

반응물이 뒤엉킨 후에는 사슬길이에 따라 활성고분자 라디칼의 확산속도에 차이가 발생하므로 정지반응속도상수는 식 (6)으로 주어진다. 그런데 식 (6)과 (27)을 비교하면 뒤엉키기 전후에서 정지반응속도상수가 불연속적으로 변화하게 됨을 알 수 있다. 이는 뒤엉킴이

Table 3. Reaction rate constants

Constants	Values	References
k_d	$1.58 \times 10^{15} \exp(-15500/T)$	9
k_{110}	$2.17 \times 10^7 \exp(-3905/T)$	9
k_{220}	$1.56 \times 10^{12} \exp(-7776/T)$	21
k_{r1}	$8.20 \times 10^9 \exp(-1747/T)$	9
k_{r2}	$1.71 \times 10^{14} \exp(-4648/T)$	*

T: Absolute temperature, *: Estimated data

일어나는 시점의 메카니즘이 잘 알려져 있지 않아 $f(u)$ 가 급작스럽게 변한다고 가정하였기 때문이다. 그래서 본 연구에서는 정지반응속도상수가 연속이 되도록 뒤엉키게 되는 시점에서 Z 를 정규화하여 사용하였다. 따라서 뒤엉키게 된 후의 \bar{k}_t 는 다음과 같이 주어진다.

$$\bar{k}_t = \bar{k}_{t0} \frac{Z}{Z_e} \exp\left\{-A\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right\} \quad (28)$$

여기서 Z_e 는 뒤엉킴이 일어나는 시점에서의 Z 값이다.

정지반응은 조합 정지반응과 불균등화 정지반응으로 이루어지는데 이는 활성고분자 라디칼의 종류에 따라 다른 정지반응 메카니즘을 따르게 된다. 본 연구에서는 Garcia 등[14]의 실험결과를 참고하여 St들 사이의 정지반응은 조합 정지반응(k_{tef})에 의하여 일어나고, 이외의 활성고분자 라디칼들 사이에는 불균등화 반응(k_{tdf})이 일어난다고 가정하였는데, 이는 아래 식과 같이 표현된다.

$$k_{tef} = k_{tef} \Phi^{2.1} \quad (29)$$

$$k_{tdf} = k_{tef} - k_{tef} \quad (30)$$

6-3. 반응속도상수 자료

각 반응의 속도상수 값들은 Arrhenius 형태를 따른다고 가정하였으며, 그 값들은 Table 3에 나타내었다. 이러한 값들은 문헌에서 선별한 것이며, 정확한 결과를 얻기 위하여 k_{r2} 는 문헌의 값을 보정하여 사용하였다.

7. 공중합 반응기의 동특성 해석 및 검토

7-1. 기준 반응계

SAN 괴상 공중합이 일어나는 회분식 반응기에 대한 수치모사를 수행하기 위하여 중합온도가 60℃이고 초기 St의 몰분율이 0.5, 0.6 및 0.8이고 개시제 농도가 0.01과 0.05 M일 때를 기준 반응계로 설정하였다. 이는 Garcia 등의 실험자료를 참고하여 설정하였다[14].

St의 초기 몰조성이 0.5 이하인 경우에는 생성된 고분자가 단량체에 녹지 않고 침전하기 때문에 앞 절에서

Table 4. Physical properties of the reaction medium

Physical properties	Values	References
Molecular weight: [g/mol]		
Mw ₁	104.14	19
Mw ₂	53.06	19
Density: [g/cm ³]		
ρ _p	1.070	
ρ _{m1}	0.924 - 0.920 × 10 ⁻³ T	19
ρ _{m2}	0.806 - 1.052 × 10 ⁻³ (T - 20)	20
Free volume parameter:		
B[Å ³]	1.7	*
A[Å ³]	92.0/x _c	*
v ₂₁ [Å ³]	0.033	*
v ₂₁ [Å ³]	0.032	*
T _{gM1} , T _{gM2} & T _{gp} [°C]	-88.2, -82.8 & 105.0	20
α _{M1} , α _{M2} & α _p [Å ³ /K]	1.00 × 10 ⁻³ , 1.25 × 10 ⁻³ & 2.5 × 10 ⁻⁴	20
Entanglement parameter:		
ε[-]	0.395	17
G _{N1} & G _{N2} [MPa]	0.170 & 1.27	17

T: Celsius temperature, *: Estimated data

개발한 모델을 적용할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 St의 초기 물조성이 0.5 이상인 경우만을 고려하였다.

7-2. 반응물의 물성 자료

일반적으로 중합 반응이 진행됨에 따라 반응기 안의 반응물들의 물성이 크게 변하게 되고, 더욱이 공중합 반응에서 원료로 사용하는 단량체들의 분율에 따라서 달라지게 된다. 따라서 공중합 반응의 정확한 모사를 위해서는 이러한 변화를 고려하여야 한다.

확산이 율속하는 반응속도들을 계산하기 위해서는 반응물의 자유부피를 알아야 한다. 자유부피는 다음 식에 의하여 구할 수 있다[14].

$$v_f = 0.025 + \alpha_p(T - T_{gp}) \Phi_p + \alpha_{M1}(T - T_{gM1}) \Phi_{M1} + \alpha_{M2}(T - T_{gM2}) \Phi_{M2} \quad (31)$$

아래첨자 p, M₁ 및 M₂는 각각 생성된 고분자와 단량체들을 나타내고, α는 유리전이온도 T_g 전·후의 열팽창계수의 차이이고, Φ는 각 성분의 부피분율이다. 생성되는 공중합체의 조성 및 농도에 따라 임계 사슬길이 x_c도 변화하는데 이는 아래 식으로 계산될 수 있다[6].

$$x_c = x_{c0}/\Phi_p \quad (32)$$

여기서 x_{c0}는 생성되는 SAN 수지의 조성에 따라 변화하는 순수한 용융고분자의 x_c값이며 경험적으로 다음과 같이 구하여진다[16].

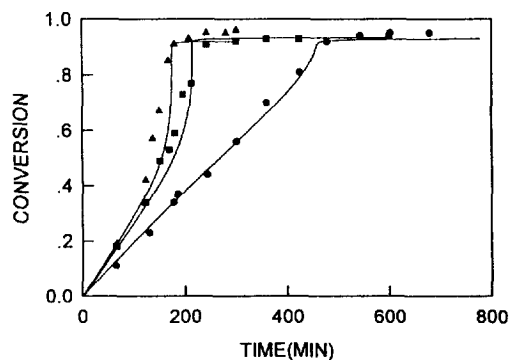


Fig. 1. Conversion versus time(60°C, 0.05M AIBN).

▲: f₀=0.5, ■: f₀=0.6, ●: f₀=0.8

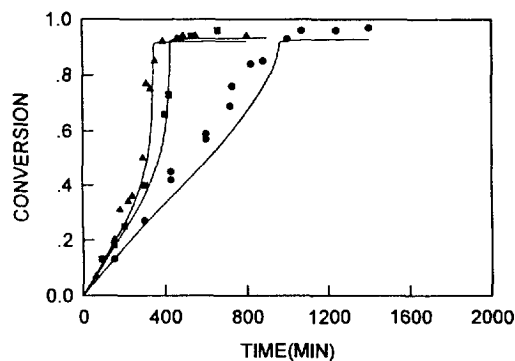


Fig. 2. Conversion versus time(60°C, 0.01M AIBN).

▲: f₀=0.5, ■: f₀=0.6, ●: f₀=0.8

$$x_{c0} \geq 2 \frac{M_c}{M_{av}} \quad (33)$$

위 식에서 M_c는 뒤엡킨 분자량이고 M_{av}는 순간 생성되는 공중합체 속의 단량체들의 평균 분자량이다. Lomellini와 Rossi[17]는 SAN 수지의 다양한 조성에서 M_c를 실험으로 구하여 여러 가지 이론 식들에 적용하여 공중합체의 조성에 따른 M_c의 변화를 설명하였다. x_c는 반응기 안의 공중합체의 평균조성을 기준으로 하여 식 (33)의 M_c 및 M_{av}를 계산해서 얻은 값이며, 수치모사에 사용한 물성을 Table 4에 정리하였다.

7-3. 반응시간에 따른 전환율의 변화

기준 반응계로 설정한 여러 가지 조건에서 반응시간에 따른 전환율에 대하여 Garcia 등[14]이 실험하여 얻은 데이터와 본 연구에서 개발한 모델을 이용하여 모사한 결과를 Fig. 1과 2에 도시하였는데, 같은 반응 온도에서 개시제의 농도를 다르게 하였을 때 다양한 St의 초기 물분율에 대하여 매우 잘 일치하고 있음을

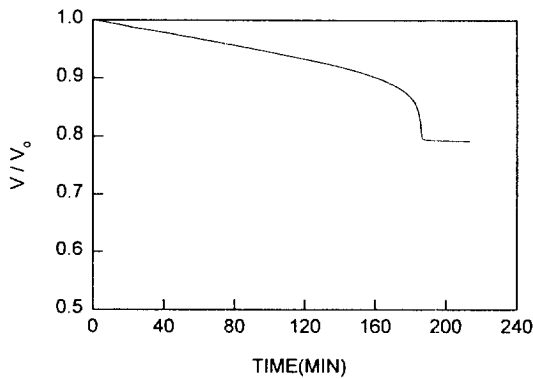


Fig. 3. Volume contraction versus time(60°C, 0.05M AIBN, $f_0=0.5$).

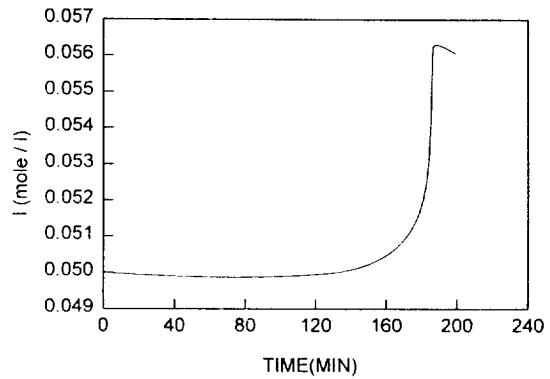


Fig. 4. Variation of initiator contraction versus time(60°C, 0.05M AIBN, $f_0=0.5$).

알 수 있다.

중합반응속도는 다음과 같이 단순화할 수 있다.

$$R_p = \bar{k}_p MG \approx \left(\frac{\bar{k}_p}{\sqrt{k_t}} \right) M \sqrt{R_i} = \alpha M \sqrt{R_i} \quad (34)$$

위 식으로부터 중합속도는 정지반응속도상수의 제곱근에 대한 성장반응속도상수의 비에 비례할 뿐 아니라, 단량체 농도 및 개시제 농도의 제곱근에 비례한다. 반응시간에 따른 전환율의 그래프를 살펴보면 원료 중 AN의 물분율이 증가함에 따라 반응이 빠르게 진행되는 것을 알 수 있는데, 이는 AN의 분율이 높을수록 α 값이 크기 때문이다. 또한 개시제의 농도가 높을수록 반응이 더욱 빨리 진행됨을 관찰할 수 있다. 반응이 진행됨에 따라 단량체의 농도가 줄어들어 중합속도가 줄어들 것 같지만 실제로는 겔 효과로 정지반응속도가 급격히 감소하여 중합속도는 오히려 급격하게 증가하게 된다.

겔 효과는 반응물이 뒤엉키게 된 후에 뚜렷하게 나타나므로 식 (7)의 조건이 만족될 때 겔 효과가 분명하게 나타난다. 그런데 식 (7)의 뒤엉키게 되는 조건을 살펴보면 무게평균 분자량이 크고 \bar{M}_w 가 작을수록 낮은 전환율에서도 뒤엉킴이 일어날 수 있음을 알 수 있다. 전환율의 그래프를 보면 반응 원료 중 AN의 물분율이 높을수록 겔 효과가 더욱 뚜렷하게 나타나는데, 이는 생성되는 공중합체의 무게평균 분자량이 크고 \bar{M}_w 가 작기 때문이다. 그리고 개시제 농도가 낮을수록 큰 분자량의 공중합체가 생성되므로 겔 효과가 더욱 분명하게 나타난다. 모든 반응조건에서 0.9 전후의 전환율에서 중합속도가 0에 이르는 한계 전환율이 관찰되는데 이는 확산이 율속하는 성장반응에 기인한다.

본 연구에서는 개시제의 효율이 0.81로 일정하다고 보고 반응계를 모사하였다. 높은 전환율에서 반응물

속의 활성고분자 라디칼들이 확산저항으로 인하여 거의 제자리에 머무르게 되는데 이 때는 reaction diffusion이 주된 정지반응 메커니즘이 된다. 이러한 reaction diffusion 현상을 모델에 포함시키면 더욱 정확하게 모사할 수 있을 것으로 기대된다.

반응이 진행됨에 따라 생성된 고분자와 원료 단량체 사이의 밀도 차이 때문에 반응물의 부피가 줄어들게 된다. 반응온도가 60°C이고 초기 개시제 농도가 0.05 M이며 초기 St의 물분율이 0.5일 때 반응물의 부피 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그래프를 살펴보면 중합반응이 끝났을 때 반응물의 부피가 약 20% 가까이 줄어들게 됨을 알 수 있다. 또한 이러한 부피 변화로 인하여 개시제가 소모되고 있음에도 불구하고 오히려 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 개시제의 농도는 큰 폭으로 증가하는 현상도 관찰된다.

8. 결 론

본 연구에서는 SAN 피상 공중합을 위한 회분식 반응을 모사하기 위하여 SAN 공중합에 관련된 소반응들과 각 성분별에 대한 생성속도식들을 살펴보고, 공중합에 대한 반응속도식은 수치모사를 수행하기에 너무 복잡하기 때문에 pseudo kinetic rate constant를 이용하여 단중합의 반응속도식과 유사한 형태로 복잡한 공중합의 반응속도식들을 단순화하였다. 또한 확산이 율속하는 성장반응 및 정지반응을 고려하기 위하여 자유 부피 이론을 이용하였고, 고분자 사슬길이에 의존하는 정지반응을 reptation 이론에 근거하여 정량화하였다. 모델의 유효성을 검증하기 위하여 문헌에 보고되어 있는 실험 자료를 기준으로 하여 기준 반응계를 설정하고 이를 수치 모사하여 비교·검토하였다. 이를 통하여 모

델의 유효성을 확인할 수 있었으며 SAN 과상 회분식 공중합 반응기에서 나타나는 여러 가지 현상을 설명할 수 있었다.

중합반응은 원료 중 AN 분율 및 개시제의 농도가 높을수록 빠르게 진행되었고, AN 분율이 높고 개시제 농도가 낮을수록 겔 효과는 더욱 뚜렷하게 나타났다. 높은 전환율에서는 성장반응이 단량체의 확산에 의하여 율속되므로 한계 전환율이 나타났으며, 또한 고분자 물질과 단량체의 밀도 차이로 인하여 반응물의 부피가 줄어들게 되는데 전환율이 90% 정도일 때 반응혼합물의 부피가 약 20% 정도 수축되었다. 이로 인하여 반응이 진행됨에 따라 개시제가 소모됨에도 불구하고 개시제의 농도가 증가하는 현상도 관찰되었다.

본 연구에서 제시된 SAN 공중합 반응모델을 사용하면 최종적인 고분자의 물성에 영향을 주는 공중합체의 평균조성, 평균 분자량 및 분자량 분포 등을 정량적으로 예측하는 것이 가능하게 되기 때문에, 이를 근거로 하여 원하는 물성을 지닌 고분자 제품을 생산하기 위한 반응기의 유형 및 조업 방침 그리고 그에 따른 반응기의 제어 전략 등을 효과적으로 수립하는데 크게 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

사용기호

- f_i : mole fraction of monomer i
- f_0 : initial styrene mole fraction
- $f(u)$: chain-length-dependent part of termination rate constant
- G_i : i-th moments of living polymer concentration
- I : initiator
- k_{ij} : propagation rate constant between R_i and M_j [$l/mol \cdot s$]
- k_{ijo} : chemically controlled propagation rate constant [$l/mol \cdot s$]
- $k_t(u, v)$: termination rate constant with chain length u and v [$l/mol \cdot s$]
- \bar{k}_t : overall termination rate constant [$l/mol \cdot s$]
- \bar{k}_{to} : initial overall termination rate constant [$l/mol \cdot s$]
- k_{tcf} : concentration-dependent part of termination rate constant [$l/mol \cdot s$]
- M_{av} : average monomer molecular weight of instantaneous dead polymer [g/mol]
- \bar{M}_{av} : average monomer molecular weight of accumulated dead polymer [g/mol]
- M_e : entanglement molecular weight [g/mol]
- M_i : monomer i

- \bar{M}_w : accumulated weight average molecular weight [g/mol]
- $P_{m,n}$: inactive polymer with m units of M_1 and n units of M_2
- r_i : reactivity ratio
- R_i : polymeric radical of type i
- $R_{m,n,i}$: polymeric radical of type i with m units of M_1 and n units of M_2
- $R_{u,i}$: polymeric radical of type i with chain length u
- v_f : free volume [\AA^3]
- x_c : critical chain length [-]
- x_{co} : critical chain length in polymer melt [-]
- Z : chain-length-dependent part of overall termination rate constant

그리스 문자

- α_g : thermal expansion coefficient difference at glass transition temperature
- Φ : primary radical concentration [mol/l]
- Φ_i : volume fraction of component i
- $\Phi_{u,i}$: polymeric radical mole fraction of type i with chain length u

참고문헌

1. Yoo, K. Y., Hwang, W. H., Back, J. E. and Rhee, H. K.: Proc. '94 Korean Automatic Control Conf., 207(1994).
2. Yoo, K. Y.: M. E. Thesis, Seoul National Univ., Seoul, Korea(1995).
3. Mayo, F. R. and Lewis, F. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594(1944).
4. Trommsdorff, E., Kohle, H. and Lagally, P.: *Makromol. Chem.*, **1**, 169(1947).
5. Marten, F. L. and Hamielec, A. E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 486(1982).
6. Soh, S. K. and Sundberg, D. C.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1299(1982).
7. Soh, S. K. and Sundberg, D. C.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1315(1982).
8. Soh, S. K. and Sundberg, D. C.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1331(1982).
9. Soh, S. K. and Sundberg, D. C.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1345(1982).
10. Tobita, H. and Hamielec, A. E.: *Polymer*, **32**, 2641(1991).
11. Doi, M. and Edwards, S. F.: "The Theory of Polymer Dynamics", Clarendon Press, Oxford, U.K.

- (1986).
12. Lomellini, P. and Lavagnini, L.: *Rheol. Acta*, **31**, 175(1992).
 13. Xie, T. and Hamielec, A. E.: *Makromol. Chem., Theory Simul.*, **2**, 421(1993).
 14. Garcia-Rubio, L. H., Lord, M. G., MacGregor, J. F. and Hamielec, A. E.: *Polymer*, **26**, 2001(1985).
 15. Atherton, J. N. and North, A. M.: *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2049(1962).
 16. Bicerano, J.: "Prediction of Polymer Properties", Marcel Dekker Inc., New York(1993).
 17. Lomellini, P. and Rossi, A. G.: *Macromol. Chem.*, **191**, 1729(1990).
 18. Hill, D. J. T., O'Donnell, J. H. and O'Sullivan, P. W.: *Macromolecules*, **15**, 960(1982).
 19. Brandrup, J. and Immergut, E.: "Polymer Handbook", Interscience, New York(1971).
 20. Yaraskavitch, I. M., Brash, J. L. and Hamielec, A. E.: *Polymer*, **28**, 489(1987).
 21. Tirrell, M. and Gromley, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 367(1981).