

공중합에서 확산이 율속하는 반응속도식의 모델링

II. 공중합체의 조성과 평균분자량 예측

유기운 · 황우현 · 백종은* · 이현구†

서울대학교 화학공학과

*미원유화(주) 기술연구소

(1995년 2월 7일 접수, 1995년 7월 13일 채택)

Modeling of Diffusion-Controlled Kinetics in Copolymerization

II. Prediction of Copolymer Composition and Average Molecular Weights

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

본 연구의 제 I부에서 여러 가지 초기 St(styrene)의 농도와 개시제 농도에 대하여 전환율 실험결과를 잘 묘사할 수 있는 모델을 제안하였다. 이 모델을 이용하여 다양한 중합 조건에서 공중합체의 몰조성과 평균분자량을 예측하였다. 확장한 PKRCM(pseudo-kinetic rate constant method)으로 공중합 속도식을 단중합 속도식으로 단순화하여 예측한 공중합체의 몰조성과 평균분자량은 실험결과와 잘 부합하는 경향을 보여 주었다.

Abstract—In Part I of this series, a mathematical model was proposed which could describe the experimental data very well under various copolymerization conditions covering wide ranges of initial mole fraction of styrene, f_{10} , at two different levels of AIBN(2,2'-azobisisobutyronitrile) initiator concentration. In this part both the copolymer composition and the number and the weight average molecular weights of the copolymer are predicted by using the model under the various operating conditions. The presented extension of the PKRCM(pseudo-kinetic rate constant method) is proven very useful in obtaining a reliable prediction of the copolymer composition and molecular weight averages.

1. 서 론

두 개의 서로 다른 단량체들에 의하여 경쟁적으로 이루어지는 자유라디칼 공중합의 속도식은 매우 복잡하기 때문에 본 연구의 제 I부에서 PKRCM(pseudo-kinetic rate constant method)을 확장하여 공중합의 반응속도식을 단중합의 속도식 형태로 단순화하였고, 또한 원료

단량체의 조성과 개시제의 농도 및 반응온도에 따른 전환율의 실험 데이터와 수치모사 결과를 비교하여 모델의 유효성을 검증하였다[1, 2].

본 연구에서는 제 I부에서 개발한 공중합 반응의 반응속도 모델을 이용하여 공중합체의 물성에 많은 영향을 주는 공중합체의 몰조성과 평균분자량에 관한 수식을 전개하여, 이들을 정량적으로 예측하고자 한다.

2. SAN 공중합체의 물조성과 평균 분자량

SAN 공중합체의 물성은 공중합체의 물조성, 평균 분자량 및 분자량 분포 등에 의하여 크게 달라진다. 따라서 제 I 부에서 개발된 모델을 이용하여 공중합체의 물조성과 평균 분자량을 예측할 수 있는 수식을 유도하고자 한다.

2-1. 공중합체의 물조성식

반응 중에 생성되는 공중합체의 순간 조성은 원료 단량체의 몰분율과 반응성비에 의하여 결정된다. 고분자 사슬이 충분히 길어서 개시 반응과 정지반응이 각 사슬 중심부의 조성에 큰 영향을 주지 못한다고 가정하면, 어떤 순간에 생성된 공중합체의 평균 물조성(F_i)들의 비는 아래 식에 의하여 계산된다.

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{r_{M1}}{r_{M2}} = \frac{f_1(r_1f_1 + f_2)}{f_2(r_2f_2 + f_1)} \quad (1)$$

식 (1)은 보통 Mayo-Lewis 식[3]이라 불리운다. 그리고 공중합체의 순간조성은 사슬길이가 충분히 길다면 공중합체의 조성분포는 단일하므로 본 연구에서는 이를 고려하지 않았다[4, 5].

2-2. 고분자 농도의 모우멘트 식

공중합체의 평균 분자량들은 생성된 고분자 농도의 0차, 1차 및 2차 모우멘트로부터 구할 수 있다. 그런데 공중합 반응속도식들을 이용하여 모우멘트 속도식을 전개하면 너무 복잡하기 때문에 본 연구에서는 PK-RCM을 확장하여 공중합의 반응속도식을 단중합의 속도식으로 단순화한 제 I 부의 반응속도식들을 이용하여, 활성고분자 라디칼 및 비활성고분자 농도의 모우멘트 속도식들을 유도하였다.

먼저 활성고분자 라디칼 및 비활성고분자 농도의 모우멘트를 다음과 같이 정의한다.

$$G_k = \sum_{u=1}^{\infty} u^k R_{u*}, \quad H_k = \sum_{u=1}^{\infty} u^k P_u \quad (2)$$

여기서 P_u 는 사슬길이가 u 인 비활성고분자를 나타낸다. 위에서 정의한 식 (2)를 단순화한 반응속도식들에 적용하면 모우멘트 식이 단중합의 모우멘트 식과 같은 형태로 얻어진다. 활성고분자 농도의 0차, 1차 및 2차 모우멘트 속도식은 다음과 같다.

$$r_G = R_i - \bar{k}_t G^2 \quad (3)$$

$$r_{G1} = R_i + \bar{k}_p MG - \frac{1}{2} \bar{k}_t GG_1 - \frac{1}{2} k_{tr} Z_1 G^2 \quad (4)$$

$$r_{G2} = R_i + \bar{k}_p M(2G_1 + G) - \frac{1}{2} \bar{k}_t GG_2 - \frac{1}{2} k_{tr} Z_2 G^2 \quad (5)$$

또한 비활성고분자 농도의 0차, 1차 및 2차 모우멘트 식도 다음과 같이 유도된다.

$$r_H = \frac{1}{2} \bar{k}_t G^2 + \bar{k}_{td} G^2 \quad (6)$$

$$r_{H1} = \frac{1}{2} k_{tr} Z_3 G^2 + \frac{1}{2} \bar{k}_{td} GG_1 + \frac{1}{2} k_{td} Z_1 G^2 \quad (7)$$

$$r_{H2} = \frac{1}{2} k_{tr} Z_4 G^2 + \frac{1}{2} \bar{k}_{td} GG_2 + \frac{1}{2} k_{td} Z_2 G^2 \quad (8)$$

여기서 Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 는 다음과 같이 정의된다.

$$Z_1 = \sum_{u=1}^{\infty} u f(u) \Phi_{u*} \quad (9)$$

$$Z_2 = \sum_{u=1}^{\infty} u^2 f(u) \Phi_{u*} \quad (10)$$

$$Z_3 = \left(\sum_{u=1}^{\infty} u \Phi_{u*} \right) Z + Z_1 \quad (11)$$

$$Z_4 = \left(\sum_{u=1}^{\infty} u^2 \Phi_{u*} \right) Z + 2 \left(\sum_{u=1}^{\infty} u \Phi_{u*} \right) Z_1 + Z_2 \quad (12)$$

위의 모우멘트 식들을 이용하면 어떤 순간에 생성되는 공중합체의 수평균 분자량 및 무게평균 분자량은 다음 식과 같이 계산할 수 있다.

$$M_n = \frac{r_{G1} + r_{H1}}{r_G + r_H} M_{av} \quad (13)$$

$$M_w = \frac{r_{G2} + r_{H2}}{r_{G1} + r_{H1}} M_{av} \quad (14)$$

2-3. 모우멘트 식의 계산

앞에서 유도한 모우멘트 식들을 이용하여 평균 분자량들을 계산하기 위해서 식 (9)-(12)의 Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 를 먼저 구해야 한다.

사슬길이가 1인 라디칼이 사슬길이가 u 인 활성고분자 라디칼로 성장할 수 있는 확률을 $P(u)$ 라 하면, Φ_{u*} 는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\Phi_{u*} = \frac{P(u)}{\sum_{u=1}^{\infty} P(u)} \quad (15)$$

제 I 부의 식 (6)에 위 식을 대입하여 정리하면, 아래 식이 얻어진다.

$$Z = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \{f(u) P(u)\}}{\sum_{n=1}^{\infty} P(u)} \quad (16)$$

그런데 식 (16)과 같은 불연속적인 합을 다루는 것은 매우 불편하므로, 연속변수 y 로 근사하여 식 (16)을 다음 식으로 나타내는 것이 편리하다.

$$Z \cong \frac{\int_0^{\infty} f(y) P(y) dy}{\int_0^{\infty} P(y) dy} \quad (17)$$

여기서 y 를 $y=u/x_c$ 라 정의하면, $f(u)$ 는 반응물이 엉키기 전후에 각각 다음과 같이 $f(y)$ 로 변환된다.

$$f(y) = 1 \quad \text{if } \bar{M}_n < \bar{x}_c \bar{M}_{av} / \Phi_p \quad (18)$$

$$f(y) = \begin{cases} 1 & y \leq 1 \\ y^{-2} & y > 1 \end{cases} \quad \text{if } \bar{M}_n \geq \bar{x}_c \bar{M}_{av} / \Phi_p \quad (19)$$

그리고 $P(y)$ 는 다음과 같이 주어진다[8].

$$P(y) = \exp \left[-\frac{\gamma}{2\sqrt{Z}} \int_0^y f(y) dy + \frac{\gamma\sqrt{Z}}{2} y \right] \quad (20)$$

여기서 γ 는 아래와 같이 정의된다.

$$\gamma = \frac{(x_c R_i k_{tr})^{1/2}}{k_p M} \quad (21)$$

반응물이 뒤엉키기 전에는 Z 값이 1이고, 반응물이 뒤엉킨 후의 Z 값은 식 (17)을 이용하여 수치적으로 구할 수 있다. 또한 Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 를 위와 같은 방법을 이용하여 연속변수로 근사하고 정리하면 다음 식들을 얻게 된다.

$$Z_1 = \Omega_1 / \Psi_0 \quad (22)$$

$$Z_2 = \Omega_2 / \Psi_0 \quad (23)$$

$$Z_3 = (\Psi_1 \Omega_0 + \Omega_1 \Psi_0) / \Psi_0^2 \quad (24)$$

$$Z_4 = (\Psi_2 \Omega_0 + 2\Psi_1 \Omega_1 + \Psi_0 \Omega_2) / \Psi_0^2 \quad (25)$$

여기서 Ψ_k 및 Ω_k 는 다음과 같이 정의된다.

$$\Psi_k = \int_0^{\infty} (x_c y)^k P(y) dy, \quad \Omega_k = \int_0^{\infty} (x_c y)^k f(y) P(y) dy \quad (26)$$

반응물이 뒤엉키기 전에 Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 는 다음과 같이 쉽게 얻어진다.

$$Z_1 = \frac{x_c}{\gamma}, \quad Z_2 = 2\left(\frac{x_c}{\gamma}\right)^2, \quad Z_3 = 2\frac{x_c}{\gamma}, \quad Z_4 = 6\left(\frac{x_c}{\gamma}\right)^2 \quad (27)$$

그리고 반응물이 뒤엉키게 된 후의 γ 값에 따른 Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 도 앞에서 Z 값에 대하여 설명한 것과 마찬가지로 뒤엉키기 전·후에 불연속적으로 변화하게 되므로 위의 방법을 이용하여 아래와 같이 정규화하여 사용한다.

$$Z_i \Rightarrow \frac{Z_{i,e}^-}{Z_{i,e}^+} Z_i \quad (i=1-4) \quad (28)$$

여기서 $Z_{i,e}^-$ 및 $Z_{i,e}^+$ 는 뒤엉키게 되는 순간 바로 전후의 Z_i 값이다.

3. 회분식 과상 중합 반응기의 모델

3-1. 회분식 반응기의 물질수지식

고분자 중합 반응에서 모든 활성고분자 라디칼 및 비활성고분자에 대하여 물질수지를 세우기 위해서는 무한히 많은 방정식이 필요하게 된다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고분자의 총 농도 G 및 H 의 물질수지와 이들의 1차 및 2차 모우멘트에 대한 물질수지들만을 이용하여 유한한 수의 방정식으로 SAN 과상 공중합 반응기를 위한 모델을 설정하였다.

앞에서 유도한 개시제, 단량제, 활성고분자 라디칼, 비활성고분자 및 그들의 모우멘트에 대한 속도식들을 이용하여 회분식 반응기에 대한 물질수지를 세우면 다음과 같은 상미분 방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{V} \frac{d(XV)}{dt} = r_X \quad (29)$$

여기서 X 는 $I, M, G, G_1, G_2, H, H_1$ 및 H_2 를 나타낸다.

위에 주어진 물질수지식들을 이용하면 회분식 반응기에서 생성되는 SAN 수지의 수평균 분자량 및 무게평균 분자량을 다음 식으로 계산한다.

$$\bar{M}_n(t) = \frac{\int_0^t \left\{ \frac{d(G_1V)}{dt} + \frac{d(H_1V)}{dt} \right\} M_{av}(t) dt}{\int_0^t \left\{ \frac{d(GV)}{dt} + \frac{d(HV)}{dt} \right\} dt} \quad (30)$$

$$\bar{M}_w(t) = \frac{\int_0^t \left\{ \frac{d(G_2V)}{dt} + \frac{d(H_2V)}{dt} \right\} M_{av}^2(t) dt}{\int_0^t \left\{ \frac{d(G_1V)}{dt} + \frac{d(H_1V)}{dt} \right\} M_{av}(t) dt} \quad (31)$$

여기서 M_{av} 는 순간 공중합체의 조성을 이용하여 다음과 같이 계산된다.

$$M_{av}(t) = M w_1 F_1 + M w_2 F_2 \quad (32)$$

위에서 얻은 고분자의 평균 분자량들 외에도 분자량

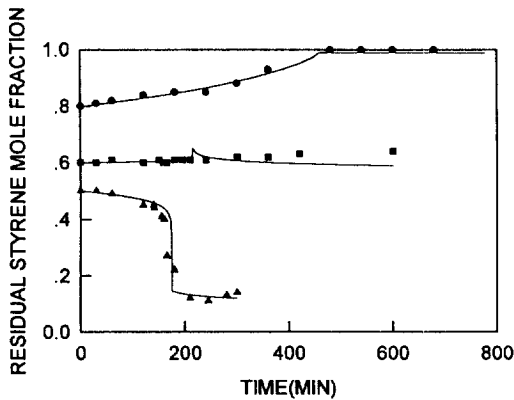


Fig. 1. Residual styrene mol fraction versus time(60°C, 0.05M AIBN).

▲: $f_0 = 0.5$, ■: $f_0 = 0.6$, ●: $f_0 = 0.8$

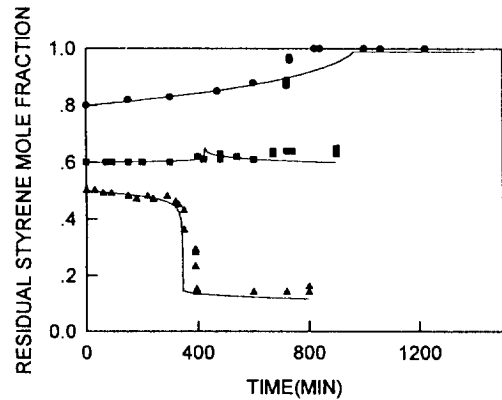


Fig. 2. Residual styrene mol fraction versus time(60°C, 0.01M AIBN).

▲: $f_0 = 0.5$, ■: $f_0 = 0.6$, ●: $f_0 = 0.8$

분포를 나타내는 중요한 파라미터로 다분산도(polydispersity)가 있으며, 이것은 두 종류의 평균분자량 사이의 비로 정의된다. 즉,

$$PD = \overline{M}_w / \overline{M}_n \quad (33)$$

PD가 큰 값을 가지면 넓은 분자량 분포를 가지며, 반대로 PD가 작은 값을 나타내면 좁은 분자량 분포를 가지게 된다. 또한 생성된 공중합체의 평균조성은 단량체들의 물질수지식을 이용하여 계산할 수 있다.

3-2. 회분식 반응기의 부피관계식

일반적으로 회분식 중합 반응기에 있어서는 단량체가 고분자 물질로 전환됨에 따라 반응혼합물의 부피가 줄어들게 된다. 이는 단량체와 고분자 사이의 밀도 차에 기인한다. 특히 과상 중합의 경우에는 거의 20%까지 부피가 줄어드는 것으로 알려져 있다. 따라서 이와 같은 부피축소를 고려하기 위해서 다음과 같은 부피관계식들을 식 (29)의 물질수지식과 함께 풀어야 한다.

$$V_{M1} = (M_1 V) \frac{Mw_1}{\rho_{M1}}, \quad V_{M2} = (M_2 V) \frac{Mw_2}{\rho_{M2}} \quad (34)$$

$$\frac{dV_p}{dt} = -\frac{1}{\rho_p} \left[\sum_{i=1}^2 Mw_i \frac{d(M_i V)}{dt} + V_p \frac{\partial \rho_p}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right] \quad (35)$$

여기서 V_{Mi} 및 V_p 는 각각 반응기 안의 단량체와 고분자의 부피를 나타낸다.

4. 결과 및 검토

4-1. 반응시간에 따른 St의 물조성의 변화

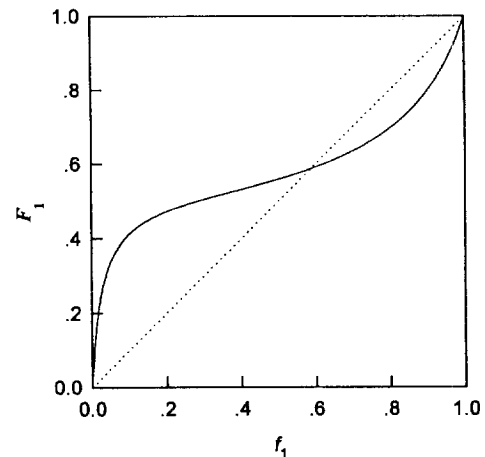


Fig. 3. The variation of SAN composition against styrene composition.

중합 온도가 60°C이고 개시제의 초기 농도가 0.05 M 및 0.01 M일 때 단량체 중 St 물분율의 시간에 따른 변화를 Fig. 1과 2에 도시하였는데 기준반응계에 대한 실험결과[6]와 본 연구에서 개발한 모델로 계산한 결과가 잘 부합됨을 관찰할 수 있다.

자유 라디칼 공중합 반응에 있어서 생성되는 공중합체의 조성은 각 단량체의 상대적 반응성과 농도에 따라 달라지게 된다. 즉 단량체에 따라 반응성비가 다르고 단량체 농도도 변할 수 있으므로 단량체는 일반적으로 서로 다른 속도로 고분자 사슬에 연결되게 된다. 따라서, 어떤 순간에 생성된 공중합체의 조성은 그 때의 단량체의 조성과 반드시 같지는 않다. 이와 같은 관계는

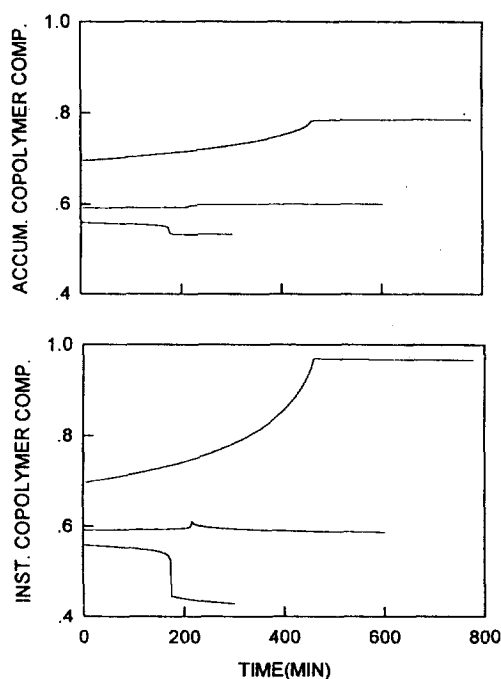


Fig. 4. Accumulated and instantaneous copolymer composition histories(60°C, 0.05M).

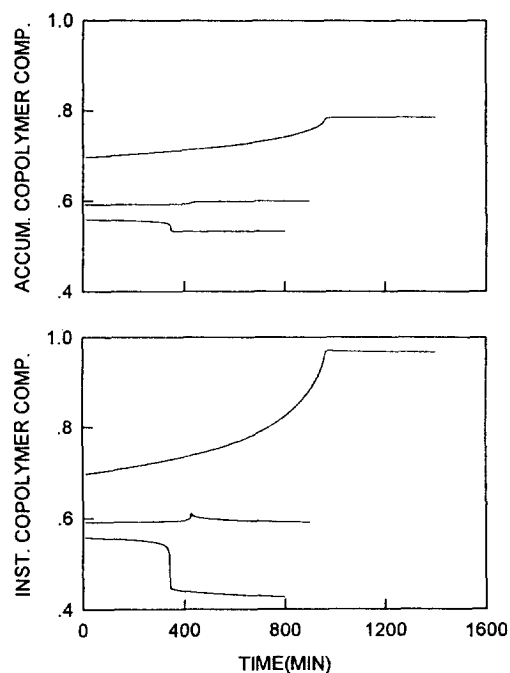


Fig. 5. Accumulated and instantaneous copolymer composition histories(60°C, 0.01 M).

식 (1)에서 설명한 Lewis-Mayo식으로 잘 묘사된다. SAN 공중합에서의 단량체와 공중합체의 조성 관계를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 살펴보면 생성되는 공중합체의 조성 및 미반응 단량체의 조성이 일치하게 되는 공비점이 존재함을 알 수 있다. 즉 $F_1=f_1$ 이 되는 원료 St의 몰분율이 존재한다. 공비 조성은 아래의 조건하에서 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$F_1=f_1=\frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} \text{ if } r_1<1 \text{ and } r_1<2-r_2 \quad (36)$$

본 연구에서 사용한 반응성비를 식 (36)에 대입하면 St과 AN의 공중합의 공비 조성은 St의 몰분율이 58.6% 일 때임을 알 수 있다.

회분식 반응기에서 공중합 반응을 시작할 때 단량체의 혼합액의 초기 조성이 공비 조성과 다르면 미반응 단량체의 조성은 반응이 진행됨에 따라 공비 조성에서 점점 더 벗어나게 된다. 이것은 AN이 고분자 사슬에 연결되는 속도가 St 보다 늦거나 또는 빠르기 때문이다.

시간에 따른 순간 및 누적 공중합체의 조성을 각각 나타내는 Fig. 4와 5는 단량체의 조성이 공비 조성에서 벗어날 때 평균 공중합체 조성 및 순간 공중합체 조성이 공비 조성에서 더욱 벗어나는 것을 보여준다. 또한 겔

효과에 나타남에 따라 이러한 현상이 더 가속화되고 한계 전환율에 도달하게 되면 이러한 조성 변화는 더 이상 진행되지 않음을 관찰할 수 있다.

생산된 공중합체의 조성이 불균일할 경우에는 불투명하고 잘 깨어지는 등 물성이 좋지 않은 제품을 얻게 된다. 따라서 회분식 중합 반응기를 사용할 경우에는 이러한 조성의 변화를 피하기 위하여 많은 경우에 반회분식으로 조업을 한다. 즉 한 단량체 또는 두 단량체 모두를 중합반응 중간에 연속적 또는 간헐적으로 가하여 줌으로서 단량체의 조성을 일정하게 유지시켜 준다. 이와 같은 경우 본 연구에서 개발한 모델이 유용한 조업 정보를 제공할 수 있을 것이다. 또는 처음부터 조성이 공비 조성이나 공비 조성에서 많이 벗어나지 않는 단량체 혼합물을 중합시켜 반응 종결 시에 조성 변화를 최소화시키는 방법을 사용한다.

4-2. 전환율에 따른 분자량의 변화

Fig. 6과 7에는 전환율에 따른 수평균 분자량과 무게 평균 분자량의 변화를 도시하였다. 수평균 분자량은 다음과 같이 정의되는 동력학적 사슬길이(kinetic chain length)에 의하여 좌우된다.

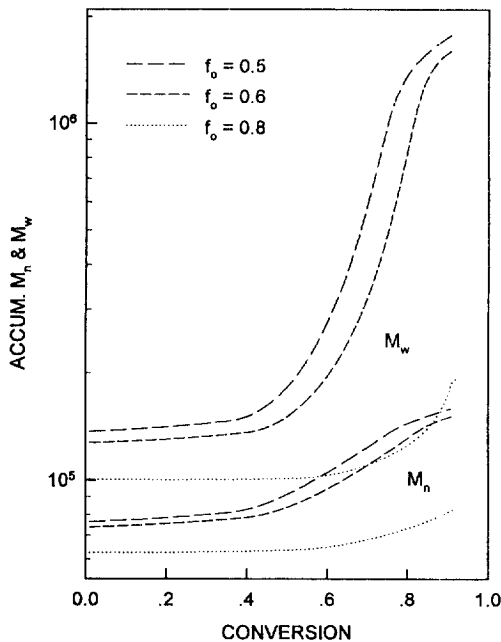


Fig. 6. Average molecular weight versus conversion(60°C, $I_0 = 0.05$ M).

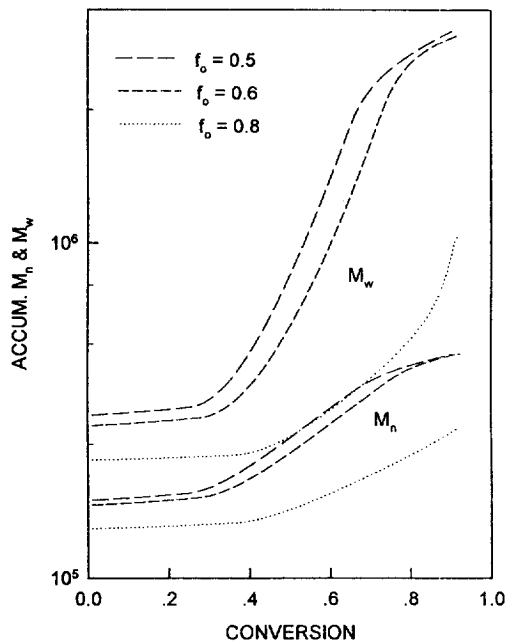


Fig. 7. Average molecular weights versus conversion(60°C, $I_0 = 0.01$ M).

$$v = \frac{R_p}{R_t} \approx \left(\frac{\bar{k}_p}{\sqrt{k_t}} \right) \frac{M}{\sqrt{R_t}} = \alpha \frac{M}{\sqrt{R_t}} \quad (37)$$

식 (37)에서는 원료 중 AN의 분율이 높을수록 α 값이 크므로 수평균 분자량이 큰 공중합체가 얻어지고, 또한 개시제의 농도가 낮을수록 수평균 분자량은 증가하게 됨을 알 수 있다. 또한 AN의 분율이 높을 때 다분산도가 더 큰 값을 가지는데, 이는 활성점이 AN으로 이루어진 라디칼들 사이에는 불균등화에 의하여 정지반응이 주로 일어나기 때문이다[7].

겔 효과가 나타나면 정지반응 속도상수가 감소하므로 분자량도 증가하게 된다. 또한 전환율이 증가함에 따라 수평균 분자량은 완만하게 증가하는 데 반하여 무게평균 분자량은 급격하게 증가하는 경향을 보인다. 이는 반응물이 entanglement된 후에는 사슬길이가 클수록 정지반응속도가 감소하여 점점 더 큰 분자량의 중합체가 형성되기 때문이다. 따라서 얻어진 공중합체의 분자량 분포를 나타내는 다분산도는 전환율이 증가함에 따라 급격히 커지게 된다.

5. 결 론

본 연구에서는 제 I부에서 모델링한 SAN 공중합 반응모델을 기초로 하여 최종적인 고분자의 물성에 영향을 주는 공중합체의 평균조성을 예측하였고, 평균 분자량에 관한 수식 모델을 개발하여 이를 정량적으로 예측할 수 있도록 하였으며 이를 이용한 분석결과는 다음과 같다.

(1) 반응시간에 따른 St의 물조성

공비 조성 전·후에서는 반응이 진행됨에 따라 생성되는 공중합체의 조성이 변화하게 된다. SAN 공중합의 경우 공비 조성은 St이 58.6 몰%일 때이며, 이 경우 회분식 반응기에서 거의 일정한 조성의 공중합체가 얻어진다. 또한 겔 효과가 나타나면 이와 같은 현상은 더욱 가속화되며, 성장반응을 확산이 유효하게 되면 이와 같은 조성의 변화는 멈추게 된다.

(2) 전환율에 따른 분자량의 변화

전환율이 증가함에 따라 수평균 분자량 및 무게평균 분자량은 모두 증가하나, 무게평균 분자량은 더욱 급속하게 증가한다. 따라서 다분산도는 전환율이 증가함에 따라 급속히 커져 넓은 분자량 분포를 가지게 된다.

사용기호

f_i : mole fraction of monomer i

f_0 : initial styrene mole fraction

$f(u)$: chain-length-dependent part of termination rate

constant
 F_i : instantaneous copolymer composition
 G_i : i-th moments of living polymer concentration
 H_i : i-th moments of dead polymer concentration
 I : initiator
 k_p : propagation pseudo-kinetic rate constant [$l/mol \cdot s$]
 \bar{k}_t : overall termination rate constant [$l/mol \cdot s$]
 \bar{k}_{t0} : initial overall termination rate constant [$l/mol \cdot s$]
 k_{tr} : concentration-dependent part of termination rate constant [$l/mol \cdot s$]
 M_{ur} : average monomer molecular weight of instantaneous dead polymer [g/mol]
 \bar{M}_{ur} : average monomer molecular weight of accumulated dead polymer [g/mol]
 M_e : entanglement molecular weight [g/mol]
 M_i : monomer of type i
 M_n : instantaneous number average molecular weight [g/mol]
 \bar{M}_n : accumulated number average molecular weight [g/mol]
 M_w : instantaneous weight average molecular weight [g/mol]
 \bar{M}_w : accumulated weight average molecular weight [g/mol]
 Mw_i : molecular weight of monomer i [g/mol]
 $P_{m,n}$: inactive polymer with m units of M_1 and n units of M_2
 $p(u)$: probability that a living polymer of length u grows by one unit
 $P(u)$: probability that a primary radical grows by length u
 r_i : reactivity ratio
 R_i : initiation rate [mol/s]

$R_{m,n,i}$: 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_i : volume of component i [l]
 x_c : critical chain length [-]
 Z : chain-length-dependent part of overall termination rate constant

그리스 문자

ρ_i : density of component i [g/l]
 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., 2079 (1994).
2. Yoo, K. Y., Hwang, W. H., Back, J. E. and Rhee, H. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**(6), 684(1995).
3. Mayo, F. R. and Lewis, F. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594(1944).
4. Stockmayer, W. H.: *J. Chem. Phys.*, **13**, 199(1945).
5. Tacx, J. C. J. F., Linssen, H. N. and German, A. L.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **26**, 61(1988).
6. Garcia-Rubio, L. H., Lord, M. G., MacGregor, J. F. and Hamielec, A. E.: *Polymer*, **26**, 2001(1985).
7. Hamielec, A. E. and MacGregor, J. F.: "Polymer Reaction Engineering", Hanser Publishers, New York(1983).
8. Yoo, K. Y.: M.E. Thesis, Seoul National Univ., Seoul, Korea(1995).