

## Tricaprylmethylammonium Chloride에 의한 Acrylonitrile과 Methylmethacrylate의 라디칼 공중합(I) — 공중합 반응속도론 —

박상욱<sup>†</sup> · 박대원 · 이성수\* · 양삼석\*\* · 백재진

부산대학교 공과대학 화학공학과

\*포항종합제철주식회사 기술연구소

\*\*한일합섬주식회사 기술연구소

(1995년 6월 24일 접수, 1995년 10월 26일 채택)

## Radical Copolymerization of Acrylonitrile and Methylmethacrylate with Phase Transfer Tricaprylmethylammonium Chloride(I) — Reaction Kinetics —

Sang-Wook Park<sup>†</sup>, Dae-Won Park, Sung-Soo Lee\*, Sam-Seoug Yang\*\* and Jae-Jin Baek

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University

\*Pohang Iron & Steel Co. Ltd.

\*\*Hanil Synthetic Fiber Co.

(Received 24 June 1995; accepted 26 October 1995)

### 요 약

회분식 고분자 중합반응기에서  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  수용액상과  $\text{CCl}_4$  유기상 접촉계면을 통한 액-액 불균일상계에서 tricaprylmethylammonium chloride 상이동촉매를 사용하여 25°C, 질소기류하에서 acrylonitrile과 methylmethacrylate 단량체의 공중합 반응 실험을 행하여 초기 공중합속도를 측정하였다. 초기 공중합속도는 상이동촉매와  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 초기 농도항으로 나타내기보다는 수용액상에 존재하는 상이동촉매와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온농도가 결합된 항으로 나타낸  $[\text{Q}^+]_w [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$ 와  $\text{CCl}_4$ 의 제공근과 단량체의 공급농도비에 정비례하였다. 측정된 초기 공중합속도를 사용하여 액-액 불균일계 접촉계면을 통한 공중합 반응기구를 해석하였다.

**Abstract**—The phase-transfer radical copolymerization of acrylonitrile with methylmethacrylate by tricaprylmethylammonium chloride were investigated in a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  aqueous- $\text{CCl}_4$  organic two-phase system at 25°C and under nitrogen atmosphere. The initial rate of copolymerization was found to be proportional to the concentration of  $[\text{Q}^+]_w$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$ ,  $[\text{CCl}_4]_o^{1/2}$  and the molar ratio of feed of monomers. The observed initial rates of copolymerization were used to analyzed the copolymerization mechanism proposed with a cyclic phase-transfer initiation step.

**Key words:** Phase Transfer Catalyst, Copolymerization, Tricaprylmethylammonium Chloride

### 1. 서 론

불균일계의 접촉계면을 통하여 일어나는 화학반응에서 반응수율의 증가, 반응조건의 완화(mild)를 위하여 사용되는 상이동촉매는 음이온 치환반응, 알킬화반응, 산화, 환원반응, 가수분해반응 등에 적용되며, 상이동촉매에 의한 유기 및 무기물질을 합성하는 연구가 1970년대 이후부터 시작되어 산업적인 견지에서 많은 관심으로 이에 관한 연구 논문들이 큰 폭으로 증가하고 있다[1-7].

또한, 상이동촉매는 고분자 중합반응이나 반응성 고분자의 화학

반응 등에도 적용하여 재래적으로 사용되어 온 중합반응 조건을 개선하였다. 즉 축합중합[8-12], 음이온 중합반응[13, 14], 수용액상과 유기상간의 불균일상에서 친유성 비닐 단량체의 라디칼 중합반응[15-23], 광중합반응[24-26], 반응성 고분자물질의 합성[27-31]에 적용범위가 매우 넓어졌다.

이상과 같이 유기 및 무기화합물의 합성에 상이동촉매를 광범위하게 사용하고 있으나 이들 대부분의 연구는 촉매의 종류, 용매 변화에 대한 생성물의 수율 또는 생성속도의 증가에 중점을 둔 연구이고, 불균일 접촉계면에서 이동되는 물질의 확산영향을 고려한

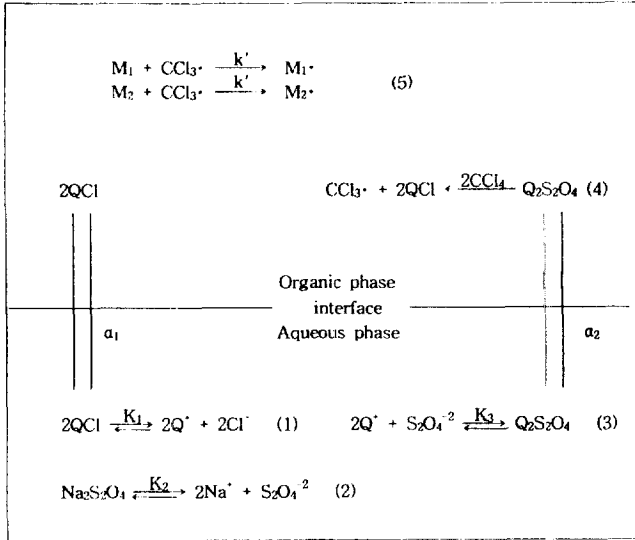


Fig. 1. Model of AN-MMA copolymerization with phase transfer catalyst- $Na_2S_2O_4$ - $CCl_4$  in an aqueous-organic two-phase system.

반응속도론적 고찰에 관한 연구는 충분히 되어 있지 않다. Bulacov-schi 등[32]과 Shimada 등[33]은 상이동촉매를 사용하여 methyl-methacrylate(MMA)의 라디칼 중합반응을 행하여 MMA의 중합 속도는 주입된 상이동촉매의 초기농도에 의존함을 제시하였으나, 불균일계의 액-액 접촉계면을 통한 용질의 화학반응속도는 불균일 상간 용질의 분배계수와 수용액상에서 용질의 이온평형상수와 같은 물성치에 영향을 받기 때문에[34], Park 등[20, 21]은 MMA의 중합속도는 수용액상에 해리된 용질의 이온농도에 의존함을 제시하였다. Jayakrishnan과 Shah[16, 17]는 acrylonitrile(AN) 라디칼중합에 상이동촉매를 적용하여 AIBN과 같은 재래적으로 사용하는 라디칼 개시제와 비교하고 상이동촉매의 초기농도와 중합속도의 관계를 정성적으로 취급하였다. Park 등[22, 23]은 상이동촉매인 tricaprilmethylammonium chloride와 또는 hexadecyl trimethylammonium bromide를 사용하여 유기상과 수용액상간 액-액 불균일계에서 AN에 대해 제시된 초기중합 속도식과 실험치를 비교하였으며, 상온에서 중합이 이루어 질 수 있음을 제시하였다.

한편 상이동촉매를 공중합반응계에 적용하여 상이동촉매의 적용가능성을 고찰할 필요가 있으나 이에 대한 연구는 아직 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 상이동촉매인 tricaprilmethylammonium chloride (Aliquat 336) 4급 암모늄염을 사용하여  $Na_2S_2O_4$ - $H_2O$ - $CCl_4$ -toluene계에서 AN과 MMA 단량체의 라디칼 공중합 반응 실험을 행하여 공중합 반응속도를 측정하고 이들 실험으로부터 액-액 불균일계에서 공중합 반응기구를 해석하여 상이동촉매가 공중합속도에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 이 론

AN(1)과 MMA(2) 단량체의 라디칼 중합반응이 상이동촉매(Aliquat 336)를 사용하여 단량체와  $CCl_4$ 의 toluene 유기상과  $Na_2S_2O_4$  수용액상의 액-액 불균일계 접촉계면을 통하여 일어날 경우 공중합 반응과정이 Fig. 1에 나타난 경로에 따라 진행하여 단일 중합체와 공중합체가 형성된다고 가정한다.

수용액상에 용해된 QCl과  $Na_2S_2O_4$ 의 해리반응 및  $Q_2S_2O_4$ 의 생

성반응은 각각 Fig. 1의 식 (1)-(3)으로 나타내며, 각 반응의 평형상수는 다음과 같이 정의한다.

$$K_1 = \frac{[Q\cdot]_a [Cl\cdot]_a}{[Q\cdot Cl]_a} \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{[Na\cdot]_a^2 [S_2O_4\cdot^{-2}]_a}{[Na_2S_2O_4]_a} \quad (7)$$

$$K_3 = \frac{[Q_2S_2O_4]_a}{[Q\cdot]_a^2 [S_2O_4\cdot^{-2}]_a} \quad (8)$$

여기서 QCl은 상이동촉매를 나타낸다.

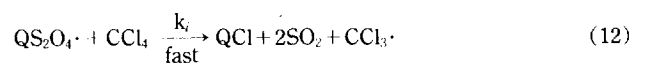
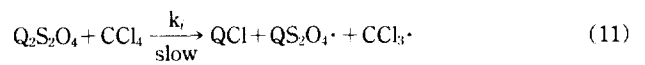
수용액상과 유기상에 존재하는 QCl과  $Q_2S_2O_4$ 의 분배계수  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 는 각각 식 (9), (10)으로 정의한다.

$$\alpha_1 = \frac{[QCl]_a}{[QCl]_o} \quad (9)$$

$$\alpha_2 = \frac{[Q_2S_2O_4]_a}{[Q_2S_2O_4]_o} \quad (10)$$

여기서 첨자 o와 w는 유기상과 수용액상을 각각 나타낸다.

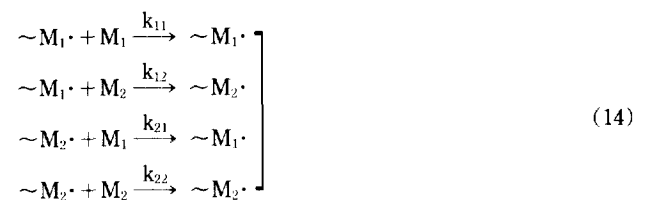
유기상으로 이동된  $Q_2S_2O_4$ 와  $CCl_4$ 는 식 (11), (12)와 같이 반응하여  $CCl_3\cdot$  라디칼을 형성한다.



$CCl_3\cdot$  라디칼이 생성되는 과정에서 식 (11)의 생성속도가 식 (12)와 비교하여 윗속단계일 경우  $CCl_3\cdot$ 의 라디칼 생성속도는 식 (13)과 같이 나타내어진다.

$$r_i = \frac{d[CCl_3\cdot]}{dt} = 2k_i(K_3/\alpha_2) [Q\cdot]_a^2 [S_2O_4\cdot^{-2}]_a [CCl_4]_o \quad (13)$$

반응(11) 또는 (12)에서 형성된  $CCl_3\cdot$  라디칼에 의하여  $M_1$ 과  $M_2$ 의 라디칼 중합이 일어나게 되면 다음과 같이 4단계의 성장반응형태로 나타낼 수 있다[35].



여기에서 한 라디칼의 반응성은 그의 크기에 무관하며 라디칼  $M_1\cdot$ 과  $M_2\cdot$ 에 결합된 중합체 사슬의 성질에 무관하다고 가정하였다. 단량체 분자들이 성장반응에 의해서만 소비된다면 두 단량체의 소멸속도,  $r_{p1}$ 과  $r_{p2}$ 는 다음과 같이 나타내어진다.

$$r_{p1} = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad (15)$$

$$r_{p2} = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2\cdot][M_2] + k_{12}[M_1\cdot][M_2] \quad (16)$$

중합체의 정지반응은 성장중합체의 라디칼 종류에 따라서 다르며,

MMA의 경우는 주로 불균일화반응(disproportionation), AN의 경우는 주로 결합반응(coupling reaction)에 의해 이루어지기 때문에 [36], AN의 정지반응속도와 MMA의 정지반응속도는 다음과 같이 각각 나타내어진다.

$$r_{t1} = k_{t1} [M_1 \cdot]^2 \quad (17)$$

$$r_{t2} = 2k_{t2} [M_2 \cdot]^2 \quad (18)$$

정상상태에서 라디칼의 개시반응속도와 정지반응속도는 같아짐으로 식 (13)과 (17), (18)로부터 얻어지는  $[M_1 \cdot]$ 과  $[M_2 \cdot]$ 를 식 (15)와 (16)에 대입하면  $r_{p1}$ 과  $r_{p2}$ 는 다음과 같다.

$$r_{p1} = \left[ k_{11} \left( \frac{1}{k_{t1}} \right)^{1/2} + k_{21} \left( \frac{1}{2k_{t2}} \right)^{1/2} \right] r_i^{1/2} [M_1] \quad (19)$$

$$r_{p2} = \left[ k_{22} \left( \frac{1}{2k_{t2}} \right)^{1/2} + k_{12} \left( \frac{1}{k_{t1}} \right)^{1/2} \right] r_i^{1/2} [M_2] \quad (20)$$

반응초기에서  $CCl_4$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ 의 농도는 초기농도  $[CCl_4]_0$ ,  $[M_1]_0$ ,  $[M_2]_0$ 로 나타내며, 개시제의 개시효율,  $f$ 를 라디칼 개시속도상수,  $k_i$ 에 첨가하면 식 (19)와 (20)에서 단량체  $M_1$ 과  $M_2$ 가 중합에 참여하는 중합속도,  $r_{p1}$ 과  $r_{p2}$ 는 다음과 같이 재정의된다.

$$r_{p1} = \left[ \left( \frac{k_{11}^2}{k_{t1}} \right)^{1/2} + \left( \frac{k_{21}^2}{2k_{t2}} \right)^{1/2} \right] \left( \frac{2fk_i K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} [Q^+]_w [S_2O_4^{2-}]_w^{1/2} [CCl_4]_0^{1/2} [M_1]_0 \quad (21)$$

$$r_{p2} = \left[ \left( \frac{k_{22}^2}{2k_{t2}} \right)^{1/2} + \left( \frac{k_{12}^2}{k_{t1}} \right)^{1/2} \right] \left( \frac{2fk_i K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} [Q^+]_w [S_2O_4^{2-}]_w^{1/2} [CCl_4]_0^{1/2} [M_2]_0 \quad (22)$$

따라서 전체중합속도,  $r_p$ 는  $r_{p1}$ 과  $r_{p2}$ 의 합이 되어 다음과 같다.

$$r_p = [Q^+]_w [S_2O_4^{2-}]_w^{1/2} [CCl_4]_0^{1/2} (b_1 f_1 + b_2) \quad (23)$$

여기서,

$$b_1 = \left[ \left( \frac{k_{11}^2}{k_{t1}} \right)^{1/2} + \left( \frac{k_{21}^2}{2k_{t2}} \right)^{1/2} \right] \left( \frac{2fk_i K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} [M_2]_0 \quad (24)$$

$$b_2 = \left[ \left( \frac{k_{22}^2}{2k_{t2}} \right)^{1/2} + \left( \frac{k_{12}^2}{k_{t1}} \right)^{1/2} \right] \left( \frac{2fk_i K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} [M_2]_0 \quad (25)$$

한편 단량체 AN과 MMA가 공중합체에 참여하는 공중합속도,  $r_{pco}$ 는 정상상태에서 단량체의 공중합 반응의 소멸속도와 동일하기 때문에 식 (14)의 공중합 반응의 항으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_{pco} = k_{21} [M_2 \cdot] [M_1] + k_{12} [M_1 \cdot] [M_2] \quad (26)$$

개시속도와 정지속도가 동일한 정상상태에서 식 (13)과 (17) 및 (18)을 사용하면  $r_{pco}$ 는 다음과 같이 재정의된다.

$$r_{pco} = [Q^+]_w [S_2O_4^{2-}]_w^{1/2} [CCl_4]_0^{1/2} (b_3 f_1 + b_4) \quad (27)$$

$$\text{여기서, } b_3 = \left( \frac{2fk_i K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} \left( \frac{k_{21}^2}{2k_{t2}} \right)^{1/2} [M_2]_0 \quad (28)$$

$$b_4 = \left( \frac{2fk_i K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} \left( \frac{k_{12}^2}{k_{t1}} \right)^{1/2} [M_2]_0 \quad (29)$$

### 3. 실험

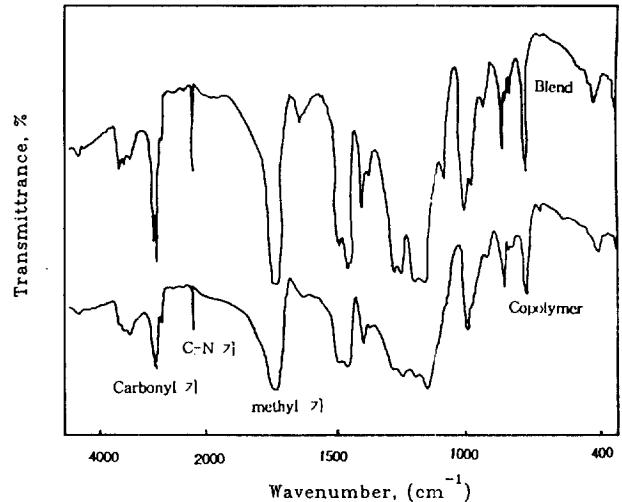


Fig. 2. Infrared spectrum of copolymer and blend of AN and MMA. (Blend: AN/MMA=28/72, Copolymer: AN/MMA=28/72)

#### 3-1. 시약

단량체 MMA(Junsei Chem. Co., Japan)와 AN(Junsei Chem. Co., Japan)는 진공증류하여 사용하였으며, tricaprylmethylammonium chloride(Aldrich Chemical Co., USA),  $Na_2S_2O_4$ (Katayama Chemical Co., Japan),  $CCl_4$ (Junsei Chem. Co., Japan), methanol(Junsei Chem. Co., Japan), toluene(Junsei Chem. Co., Japan) 등은 시약 그대로 사용하였다. 물은 증류수를 사용하였다.

#### 3-2. 실험장치

MMA와 AN의 공중합 반응 실험은 전보[23]에서 사용한 중합 반응기에서 25°C, 대기압,  $N_2$  기류하에서 행하였다. 교반속도를 조절할 수 있는 교반기,  $N_2$  기체 도입관, Dimroth 응축관, 적하 깔때기(dropping funnel),  $5 \times 10^{-4} m^3$  크기의 반응기를 항온조 내에 설치하였다.

#### 3-3. 실험방법

$Na_2S_2O_4$ 의 소정 농도로 조제한 수용액을 중합조에 주입하고  $N_2$  기류하에서 Aliquat 336, 단량체,  $CCl_4$ 를 toluene에 용해시켜 소정 농도로 조제한 유기상 용액을 적하한 후 일정한 교반속도로 혼합 물을 교반시켜 중합반응을 행하였다. 일정시간 경과후 내용물을 메탄올 수용액 300 ml에 침전시켜 여과된 고용물을 감압 건조하여 무게를 측정하였다. 측정된 무게를 중합체로 전환된 양으로 하였다. 이 고용물을 다시 메탄올과 4염화탄소 용액 300 ml에서 재침전시켜, 여과, 감압건조후 측정된 무게를 AN 중합체와 공중합체 전환된 양으로 하였다. 다시 고용물을 MEK 용액 300 ml에 재침전, 여과, 감압 건조후 항량무게를 공중합체 전환량으로 하였다. 진공 건조한 공중합체의 고형분 성분을 유기원소분석기(Carlo Erba Instruments, U.S.A. EA 1108)로 분석한 결과 탄소, 수소, 질소는 확인하고 황은 확인되지 않았다. 이로부터  $Na_2S_2O_4$ , 상이동촉매,  $CCl_4$ 는 침전과정에서 제거된 것으로 생각된다. 실험조건을 교반속도 400-1200 rpm, 반응온도 20-80°C, 상이동촉매 0-0.2 mmol,  $Na_2S_2O_4$  0-20 mmol,  $CCl_4$  0-1.0 mmol, AN 5.4-28.5 ml, MMA 11.5-34.6 ml,  $H_2O$  160 ml의 농도로 변화시켜 중합반응을 행하였다.

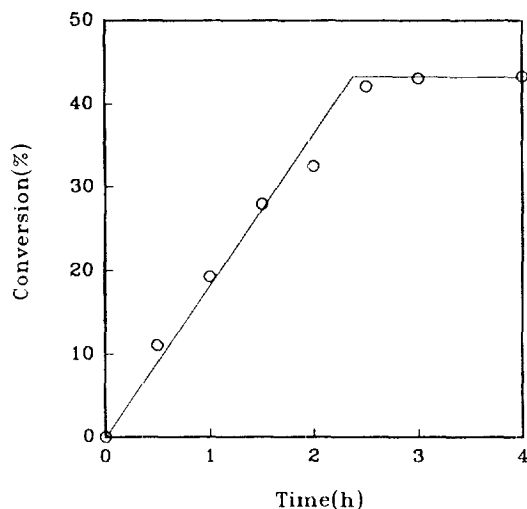


Fig. 3. Effect of reaction time on the conversion of polymer for AN-MMA copolymerization.

(Aliquat 336: 0.1 mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ : 15 mmol,  $\text{CCl}_4$ : 1 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$ : 160 ml, AN: 8.95 ml, MMA: 11.5 ml)

#### 4. 결과 및 고찰

상이동축매에 의한 AN과 MMA의 공중합 반응에서 얻어진 고형분이 공중합체임을 확인하기 위해 적외선분광광도계(IR)로 분석하였다. AN과 MMA의 단일중합체를 28:72의 중량비로 blend한 시료와 중합체 중 대표적으로 원소분석기로 분석한 AN과 MMA의 조성비가 28:72인 공중합체 시료를 각각 IR로 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 공중합체의 IR 스펙트럼은 acrylonitrile의 C-N기가  $2230\text{ cm}^{-1}$ 에서 methylmethacrylate의  $\text{COCH}_3$  그룹에서 methyl, carbonyl기가 각각  $1733$ ,  $2967\text{ cm}^{-1}$ 에서 동시에 나타나는 것으로 보아 AN과 MMA단량체의 혼합물에 대한 스펙트럼과 동일하여 고형분은 AN-MMA의 공중합체인 것으로 간주할 수 있었다. 한편 상이동축매에 의한 공중합과 일반적으로 라디칼중합에 사용하는 개시제에 의해 합성한 공중합을 비교하기 위하여 AIBN 개시제를 사용하여  $80^\circ\text{C}$ 에서 AN-MMA의 공중합체 전화율을 측정하였다.

QCl 0.1 mmol,  $\text{CCl}_4$  1.0 mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  15 mmol, AN 15.3 ml, MMA 24.7 ml,  $\text{H}_2\text{O}$  160 ml, toluene 80 ml의 조성으로 조제한 유기상과 수용액상의 혼합물을 중합조에 주입하여 교반속도 950 rpm에서 반응시간 30분간격으로 4시간까지 반응시켜 얻어진 단량체의 전화율을 반응시간에 대해서 도시하여 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 2시간까지는 반응시간에 대한 전화율이 원점을 지나는 직선관계가 성립하였다. 따라서 단량체의 중합속도에 미치는 실험변수들의 영향을 관찰하기 위하여 필요한 단량체의 초기 중합속도,  $r_p$ 는 반응시간 1시간 후에 생성된 중합체의 고형분을 측정하여 단위시간당 단량체의 전화율로 환산한 값을 사용하였다.

액-액 불균일계의 공중합실험에서 공중합 반응기구를 고찰하기 위해 중합속도에 영향을 미치지 않는 교반속도의 범위를 설정하여 액-액 불균일 계면을 통해 반응이 일어날 경우 확산단계보다 화학반응단계에 의한 율속단계 조건을 제시할 필요가 있다.

QCl 0.1 mmol,  $\text{CCl}_4$  1.0 mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  15 mmol, AN 8.95 ml, MMA 11.5 ml,  $\text{H}_2\text{O}$  160 ml, toluene 80 ml, 반응온도  $25^\circ\text{C}$ , 교반속도를 500-1300 rpm까지 변화시키면서 반응시간 1시간후 생성된

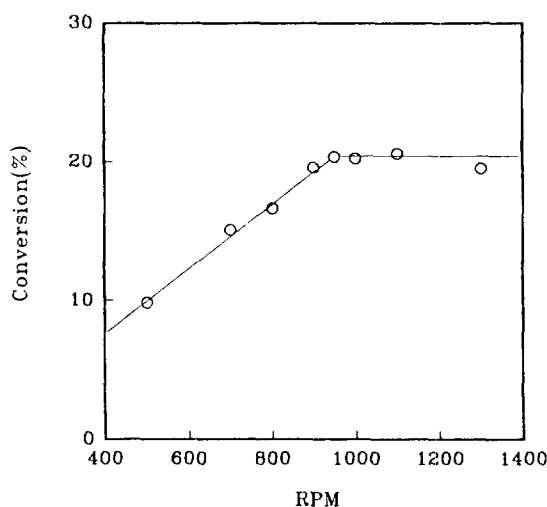


Fig. 4. Effect of revolution of stirrer on the conversion of polymer.

(Aliquat 336: 0.1 mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ : 15 mmol,  $\text{CCl}_4$ : 1 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$ : 160 ml, AN: 8.95 ml, MMA: 11.5 ml)

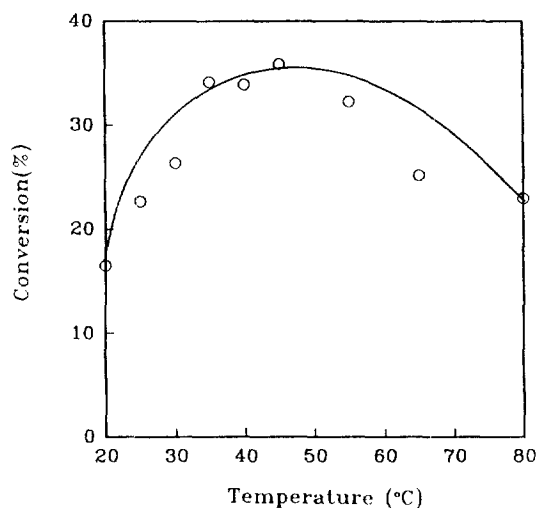


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the conversion of polymer.

(Aliquat 336: 0.1 mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ : 15 mmol,  $\text{CCl}_4$ : 1 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$ : 160 ml, AN: 15.3 ml, MMA: 24.7 ml, Time)

고분자 고형분을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 교반속도 900 rpm까지는 교반속도가 증가함에 따라 전화율이 증가하였으나 950 rpm 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 따라서 교반속도 950 rpm 이상에서는 반응속도가 확산율속에 지배받지 않는 것으로 판단되어 차후 중합실험에서는 교반속도를 1000 rpm으로 고정하여 공중합 실험을 행하였다.

반응온도 변화에 따른 전화율을 검토하기 위해 QCl 0.1 mmol,  $\text{CCl}_4$  1.0 mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  15 mmol, AN 15.3 ml, MMA 24.7 ml,  $\text{H}_2\text{O}$  160 ml, toluene 80 ml, 회전속도를 1000 rpm, 반응온도  $20^\circ\text{C}$ 에서  $80^\circ\text{C}$ 까지 변화시키면서 중합실험을 행하여 반응시간 1시간 후 생성된 고형분을 측정하여 반응시간에 대한 중합체 전화율을 Fig. 5에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응온도  $50^\circ\text{C}$  부근까지는 반응온도가 증가할수록 전화율이 증가하였으나 그 이후의 온도에서 온도 증가에 따라 전화율은 감소하는 경향을 나타내었다.

4급 암모늄염 형태의 상이동촉매는 분자량의 크기와 염의 종류에 따라 다르나 일반적으로 60°C 이상에서는 열에 의해 분해되어 촉매의 열적 안정성이 저하하는 경향[37]으로 보아 Fig. 5의 실험적 결과에서 50°C 이상에서 고분자 전화율이 감소하는 경향은 Aliquat 336이 온도 증가에 따라 촉매능이 저하된 것으로 추측된다.

Aliquat 336,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  및  $\text{CCl}_4$ 가 각각 공중합 반응에 미치는 영향을 관찰하기 앞서 세 성분에 대한 바탕실험(blank test)을 행하였다. 상이동촉매 Aliquat 336을 사용하지 않은  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$  계에서  $\text{CCl}_4$  1.0 mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  15 mmol, AN 28.5 ml, MMA 11.5 ml,  $\text{H}_2\text{O}$  160 ml, toluene 80 ml 반응온도, 25°C, 교반속도 1000 rpm에서 중합실험을 행하여 1시간후 고형분을 측정하였다. 측정된 고형분으로부터 구한 전화율은 2.7%이었다. 이는 Park 등[20-23]이 MMA 또는 AN 단일중합체의 합성에서와 같이 공중합 반응에서도 상이동촉매 없이도 중합이 가능함을 알 수 있다.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 와  $\text{CCl}_4$ 를 각각 첨가하지 않은 경우,  $\text{QCl-Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ 계 혹은  $\text{QCl-CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 계에서 공중합의 전화율은 0으로 측정되었다. 이는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  또는  $\text{CCl}_4$  단독으로는 상이동촉매와 결합하여 AN 또는 MMA의 라디칼 개시반응을 일으킬 수 없음을 나타낸다고 할 수 있으며, Park 등[20-23]의 단일중합체의 합성결과와 일치하였다.

한편,  $\text{QCl-CCl}_4\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ 계에서 유기상에 존재하는 유황을 유기원소 분석기로 확인하였으며, 유기상에서 검출한 유황은 수용액상에 첨가한 유황의 약 2% 이내이었다. 따라서 본 중합계를 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 수용액상에 용해한  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 가  $\text{Q}^+$ 와 반응하여 형성된  $\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 가 유기상으로 이동된 것으로 추측할 수 있다.

식 (21), (22), (26)에서 알 수 있는 바와 같이 촉매와  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 농도가  $\text{QCl-Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$  액-액 불균일계에서 공중합 반응하는 AN과 MMA의 공중합속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 필요한 수용액상에 존재하는  $\text{Q}^+$ 의 농도,  $[\text{Q}^+]_w$ 와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 농도,  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w$ 는  $\text{QCl}$ 과  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 물질수지식으로부터 얻어진 식 (30)과 (31)을 사용하여 구하였다.

$$[\text{QCl}]_0 = \frac{[\text{Q}^+]_w^2}{\sqrt{K_1}} + \frac{[\text{Q}^+]_w^2}{\sqrt{\alpha_1 K_1}} + [\text{Q}^+]_w + K_3[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w [\text{Q}^+]_w^2 + \frac{K_3[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w [\text{Q}^+]_w^2}{\alpha_2} \quad (30)$$

$$[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w + K_3[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w [\text{Q}^+]_w^2 + \frac{K_3}{\alpha_2} [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w [\text{Q}^+]_w^2 \quad (31)$$

식 (30)에서 수용액상에 첨가한  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 는 Fig. 1의 식 (2)와 같이  $\text{Na}^+$ 와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 로 해리되며, 해리상수  $K_2$ 가  $K_1$ 과  $K_3$ 에 비해 매우 크다고 가정하여 수용액상에 해리된  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 의 초기 농도,  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_0$ 는 수용액상에 첨가한  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 농도로 간주하였다.

식 (30)과 (31)에서  $K_1$ 과  $K_3$ 는 전보[21]에서 구한 값, 0.0047  $\text{kmol/m}^3$ , 848( $\text{m}^3/\text{kmol}$ )<sup>2</sup>을 각각 사용하였으며,  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 는 전보[21]에서 얻어진 다음과 같은 식 (32)와 (33)을 사용하여 구하였다.

$$\log \left[ \frac{\alpha_1}{0.0065} \right] = -0.383 [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 \quad (32)$$

$$\log \left[ \frac{\alpha_2}{0.341} \right] = -0.836 [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 \quad (33)$$

상이동촉매가 공중합속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해서 교반속도 1000 rpm, 중합온도 25°C에서  $\text{H}_2\text{O}$  160 ml, toluene 80 ml,

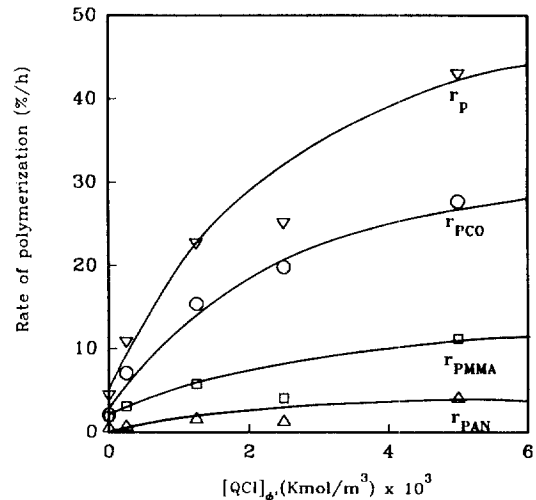


Fig. 6. Effect of Aliquat 336 represented by terms of initial concentration on the polymer conversion.

( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ : 15 mmol,  $\text{CCl}_4$ : 0.1 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$ : 160 ml, AN: 28.5 ml, MMA: 11.5 ml)

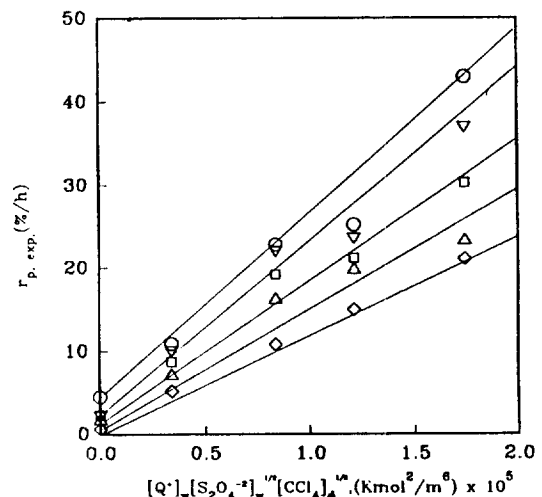


Fig. 7. Effect of Aliquat 336 on the polymer conversion.

( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ : 15 mmol,  $\text{CCl}_4$ : 1 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$ : 160 ml,  $\circ$ :  $m_1/m_2=28$ , 5 ml/11.5 ml,  $\nabla$ : 22.13 ml/17.87 ml,  $\square$ : 15.3 ml/24.7 ml,  $\triangle$ : 9.46 ml/30.54 ml,  $\diamond$ : 5.4 ml/34.6 ml)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  0-20 mmol,  $\text{CCl}_4$  0-1 mmol, AN 5.4-28.5 ml, MMA 11.5-34.6 ml까지 변화시켜 유기상-수용액상의 2상계에서 단일중합체와 공중합체가 포함된 전체중합속도,  $r_p$ 와 AN과 MMA의 단일중합속도,  $r_{\text{PAN}}$ ,  $r_{\text{PMMA}}$  및 공중합속도,  $r_{\text{pco}}$ 를 각각 측정하였다. Fig. 6에 대표적으로  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  15 mmol,  $\text{CCl}_4$  1 mmol, AN 28.5 ml, MMA 11.5 ml에서 Aliquat 336의 첨가량을 0에서 0.2 mmol까지 변화시켜 측정된 중합속도를 도시하였다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 중합속도는 상이동촉매의 초기 농도에 선형관계가 성립하지 않았다. 따라서 식 (21)-(23) 및 (27)에서와 같이 중합속도의 상이동촉매에 대한 의존성을 고찰하기 위해서는 상이동촉매의 초기농도 보다는 수용액상에 존재하는 촉매이온 농도,  $[\text{Q}^+]_w$ 에 대한 의존성을 고찰할 필요가 있다. 주어진  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 초기 농도,  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_0$ 에서 첨가되는  $\text{QCl}$ 의 각 농도에 따라 식 (30)과 (31)로부터  $[\text{Q}^+]_w$ 와  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w$

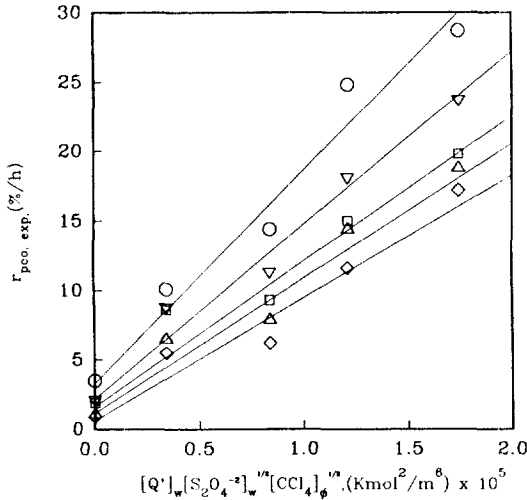


Fig. 8. Effect of Aliquat 336 on the copolymer conversion.

( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ : 15 mmol,  $\text{CCl}_4$ : 1 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$ : 160 ml,  $\circ$ :  $m_1/m_2=28$ , 5 ml/11.5 ml,  $\nabla$ : 22.13 ml/17.87 ml,  $\square$ : 15.3 ml/24.7 ml,  $\triangle$ : 9.46 ml/30.54 ml,  $\diamond$ : 5.4 ml/34.6 ml)

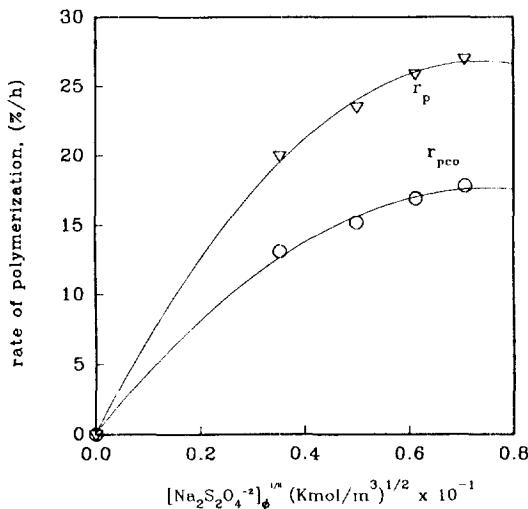


Fig. 9. Effect of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  represented by terms of initial concentration on the polymer conversion.

( $\text{QCl}$ : 0.1 mmol,  $\text{CCl}_4$ : 1 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$ : 160 ml,  $\text{AN}$ : 28.5 ml,  $\text{MMA}$ : 11.5 ml)

을 산출하고  $[\text{Q}^+]_w$ 와  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$  결합된  $[\text{Q}^+]_w [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$ 에 대한 중합체의 초기 중합속도,  $r_p$ 와 공중합체의 초기 공중합속도,  $r_{pco}$ 를 도시하여 각각 Fig. 7과 8에 나타내었다. 이 그림으로 알 수 있는 바와 같이 실험치들은 97%의 상관관계를 지닌 직선관계가 성립되었으며, 이 그림의 절편으로부터  $r_p$ , 3.8%/h와  $r_{pco}$ , 2.27%/h값을 얻었다. 이는 바탕실험에서 상이동촉매를 사용하지 않는 경우의  $r_p$ , 4.5%/h와  $r_{pco}$ 값 2.1%/h와 매우 근접한 값으로 간주할 수 있어 실험치에 대한 신뢰도가 크다고 할 수 있다. 또한 Fig. 7과 8의 실험결과로부터 AN과 MMA의 공중합속도는 식 (27)의  $[\text{Q}^+]_w [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$ 에 정비례함을 알 수 있었다. 따라서 상이동촉매의 농도변화에 대한 AN과 MMA의  $r_{pco}$  영향을 관찰하기 위해서는 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 상이동촉매의 초기 농도,  $[\text{QCl}]_0$ 가 변화함에 따라 수용액상에 존재하는  $\text{Q}^+$  이온과  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 농도가 동시에 변하기

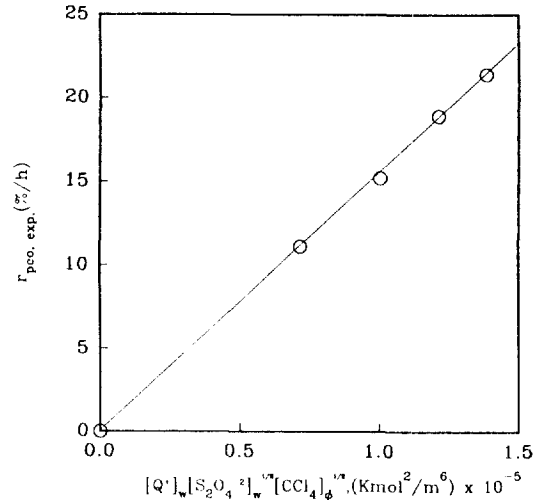


Fig. 10. Effect of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  on the copolymer conversion.

( $\text{QCl}$ : 0.1 mmol,  $\text{CCl}_4$ : 1 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$ : 160 ml,  $\text{AN}$ : 28.5 ml,  $\text{MMA}$ : 11.5 ml)

때문에 상이동촉매 농도만의 변화에 대한  $r_{pco}$  변화 관계를 고찰할 수 없으며,  $\text{Q}^+$  이온과  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 농도가 결합된 형태의  $[\text{Q}^+]_w [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$  변화에 대한  $r_{pco}$  의존성을 고찰함이 타당하다고 하겠다.

AN과 MMA의 공중합속도에  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 1000 rpm,  $\text{QCl}$  0.1 mmol,  $\text{CCl}_4$  1 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$  160 ml, toluene 80 ml의 조성에서 AN 28.5 ml, MMA 11.5 ml를 대표적으로 하여  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  0에서 20 mmol까지 변화하여 초기 중합속도,  $r_p$ 와 초기 공중합속도,  $r_{pco}$ 를  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  농도에 대해서 Fig. 9에 도시하였다. Fig. 9에서 플롯이 비선형으로 나타난 것으로 보아  $r_p$ 와  $r_{pco}$ 는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  초기농도의 1/2승에 비례하지 않았다.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  농도 변화에 대한 공중합속도,  $r_{pco}$ 는 상이동촉매가 중합속도에 미치는 영향에서 고찰한 바와 같이  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 만의 영향보다는 상이동촉매의 농도와 결부되어 생각할 수 있기 때문에 주어진 상이동촉매 농도,  $[\text{QCl}]_0$ 에서  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 농도가 변함에 따라 수용액상에 존재하는  $\text{Q}^+$ 와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온농도를 식 (30)과 (31)로부터 산출한  $[\text{Q}^+]_w [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2} [\text{CCl}_4]_0^{1/2}$ 을 공중합속도,  $r_{pco}$ 에 대해서 도시하여 Fig. 10에 나타내었다. 이 그림에서  $r_{pco}$ 는  $[\text{Q}^+]_w [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2} [\text{CCl}_4]_0^{1/2}$ 에 대해서 직선관계가 성립함을 알 수 있었다.

이상과 같이  $\text{QCl}$ 과  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  초기 농도의 변화에 대한  $r_{pco}$ 는  $\text{QCl}$  또는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  농도 각각의 의존성을 고찰하기보다는  $\text{QCl}$  또는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  초기 농도가 각각 변화에 따라 수용액상에 존재하는  $\text{Q}^+$ 와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 가 결합된 항에 대한 의존성을 고찰해야 함을 알 수 있다.

한편 Shimada 등[26]은 AN- $\text{CCl}_4$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ 계에서 상이동촉매, tetra-butylammonium chloride를 사용하여 AN의 초기 중합속도를 상이동촉매와  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 초기 농도 각각에 대한 의존성으로 고찰하였다. 그들은 수용액에 용해한 TBAC가 완전히 해리되어  $\text{Q}^+$ 와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 농도를 TBAC와  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 초기 농도와 동일하다는 가정으로 설명하였으나, 본 연구의 실험결과에서와 같이 수용액상에 존재하는  $\text{Q}^+$ 와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 농도는  $\text{QCl}$ 과  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 농도에 동시에 영향을 받기 때문에  $r_{pco}$ 는  $[\text{QCl}]_0$ 과  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0$ 항으로 나타내기 보다는  $[\text{Q}^+]_w$ 와  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$ 항으로 나타내는 것이 타당하다고 하겠다. 이와 같은 결과는 Park 등[20-23]이 AN 또는 MMA의 단일중합반응에서 상이동촉매, Aliquat 336, tetrabutylammonium chloride, hexadecyltrimethyl ammonium bromide 등을

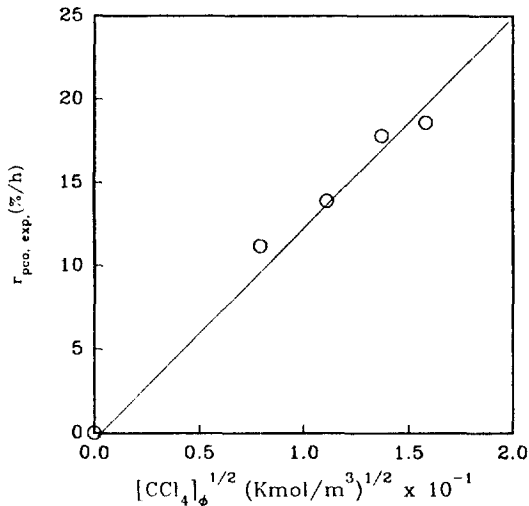


Fig. 11. Effect of  $\text{CCl}_4$  represented by terms of initial concentration on the copolymer conversion.

(QCl: 0.1 mmol,  $\text{CCl}_4$ : 1 mmol,  $\text{H}_2\text{O}$ : 160 ml, AN: 28.5 ml, MMA: 11.5 ml)

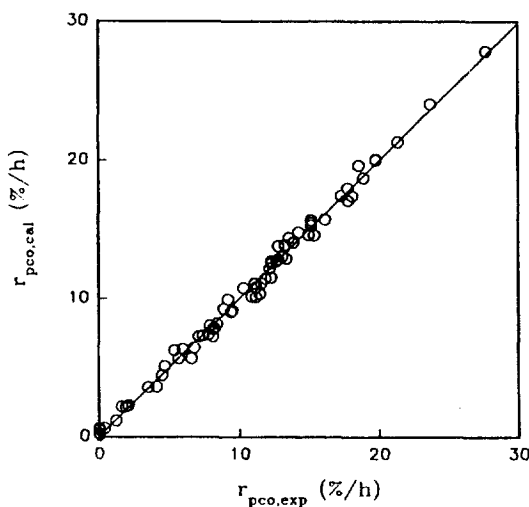


Fig. 12. Comparison of  $r_{pco,exp}$  with  $r_{pco,cal}$ .

사용하여 측정한 초기 중합속도가  $[\text{Q}^+]_w$ 와  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w$ 의 결합항으로 나타난 연구 결과와 일치하였다.

공중합속도에  $\text{CCl}_4$ 의 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 1000 rpm, QCl 0.1 mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  15 mmol, AN 28.5 ml, MMA 11.5 ml,  $\text{H}_2\text{O}$  160 ml, toluene 80 ml의 조성에  $\text{CCl}_4$ 를 0에서 1.0 mmol까지 변화하여 공중합속도를  $\text{CCl}_4$  농도에 대해서 Fig. 11에 도시하였으며, 플롯이 직선관계가 성립한 것으로 보아 공중합속도는 사용한  $\text{CCl}_4$  농도의 1/2승에 비례함을 알 수 있었다. Fig. 12에 상이동촉매,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  및  $\text{M}_1$ 과  $\text{M}_2$ 의 공급농도 변화에 대한 AN과 MMA의 공중합반응에서 공중합속도의 측정값과 식 (24)로부터 계산한 값을 도시하였으며, 계산값에 대한 실험값의 평균편차 7.4% 범위 내에서 잘 일치하였다.

## 5. 결 론

회분식 고분자 중합조에서  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  수용액상과  $\text{CCl}_4$  유기상 접

촉계면을 통한 액-액 불균일상계에서 tricaprylmethylammonium chloride 상이동촉매를 사용하여 25°C, 질소기류하에서 acrylonitrile과 methylmethacrylate의 공중합 반응 실험을 행하였다. 공중합체는 IR 스펙트럼으로 확인하였으며, 공중합체의 생성량으로부터 초기 공중합속도를 측정하였다.

초기 공중합속도는 상이동촉매와  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 초기 농도항으로 나타내기 보다는 수용액상에 존재하는 상이동촉매와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온농도가 결합된 항으로 나타낸  $[\text{Q}^+]_w[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$ 와  $\text{CCl}_4$ 의 제곱근과 단량체의 공급농도비에 정비례하였다.

AN과 MMA의 초기 공중합속도는 액-액 불균일계 접촉계면을 통한 상이동촉매의 수용액-유기상간 분배계수와 수용액에서 평형 상수가 포함된 다음과 같은 공중합반응속도식을 얻었다.

$$r_{pco} = [\text{Q}^+]_w [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2} [\text{CCl}_4]_\phi^{1/2} (b_3 f_1 + b_4)$$

$$\text{여기서, } b_3 = \left( \frac{2fk_3K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} \left( \frac{k_{21}^2}{2k_2} \right)^{1/2} [\text{M}_2]_\phi$$

$$b_4 = \left( \frac{2fk_3K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} \left( \frac{k_{12}^2}{k_1} \right)^{1/2} [\text{M}_2]_\phi$$

## 사용기호

- $k'$  : initiation rate constant of the reaction between  $\text{CCl}_3\cdot$  and AN in organic phase  $[\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{h}]$
- $k_i$  : reaction rate constant of the reaction between  $\text{Q}_2\text{S}_2\text{O}_4$  and  $\text{CCl}_4$  in organic phase  $[\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{h}]$
- $k_{ij}$  : reaction rate constant for radical of  $i$  species and monomer of  $j$  species
- $k_{ti}$  : terminate rate constant between  $\text{P}_n\cdot$  and  $\text{P}_m\cdot$  of  $i$  species monomer in organic phase  $[\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{h}]$
- $K_1$  : equilibrium constant defined by Eq. (6)  $[\text{kmol}/\text{m}^3]$
- $K_2$  : equilibrium constant defined by Eq. (7)  $[\text{kmol}/\text{m}^3]^2$
- $K_3$  : equilibrium constant defined by Eq. (8)  $[\text{m}^3/\text{kmol}]^2$
- $\text{M}_i$  : monomer of  $i$  species
- $m_i$  : concentration of  $i$  species in copolymer
- $N_p$  : revolution of stirrer  $[\text{1/min}]$
- $r_i$  : initiation rate defined by Eq. (13)  $[\text{kmol}/\text{m}^3\cdot\text{h}]$
- $r_1$  : monomer reactivity ratio defined by  $k_{11}/k_{12}$
- $r_2$  : monomer reactivity ratio defined by  $k_{22}/k_{21}$
- $r_p$  : polymerization rate of total polymer including PAN, PMMA and copolymer  $[\%/h]$
- $r_{pco}$  : copolymerization rate defined by Eq. (26)  $[\%/h]$
- $r_{pi}$  : propagation rate  $i$  species monomer defined by Eq. (15) and (16)  $[\%/h]$
- $r_{ti}$  : termination rate  $i$  species monomer defined by Eq. (17) and (18)  $[\%/h]$
- $t$  : polymerization reaction time  $[\text{h}]$

## 그리스 문자

- $\alpha_1$  : distribution coefficient defined by (9)
- $\alpha_2$  : distribution coefficient defined by (10)

## 하첨자

- $o$  : organic phase
- $w$  : aqueous phase
- $\phi$  : initial value

## 참고문헌

- Weber, W. P. and Gokel, W. G.: "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).
- Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 107(1993).
- Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 222(1994).
- Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *ibid.*, **32**, 222(1994).
- Imai, Y., Abe, S. and Ueda, M.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3285(1981).
- Podkoscilny, 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., Willians, R. F., Dimotis, G., Gerbi, D. J. and Willians, 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 Smith, H. K. Jr.: *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).
- Ramussen, J. K., Heilman, 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).
- Park, S. W., Moon, J. B., Ha, Y. S. and Lim, G. T.: *Polymer*, **17**, 100(1993).
- Park, S. W., Moon, J. B., Ha, Y. S. and Kim, J. H.: *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 300(1993).
- Park, S. W., Christiawaty, K. F. and Baek, J. J.: *Polymer*, **19**, 1(1995).
- Park, S. W., Christiawaty, K. F., Baek, J. J. and Yang, S. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 79(1995).
- 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).
- Percer, 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).
- Seymour, R. B. and Carrher, C. E. Jr.: "Polymer Chemistry", New York, p. 320(1981).
- Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, London, p. 106(1953).
- Dehmlow, E. V. and Dehmlow, S. S.: "Phase Transfer Catalyst", 3rd Edition, VCH Publishers, Inc., New York, p. 73 (1993).