

Tricaprylmethylammonium Chloride에 의한 Acrylonitrile과 Methylmethacrylate의 라디칼 공중합(II)

— 단량체 반응성비 —

박상욱[†] · 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(II)

— Monomer Reactivity Ratio —

Sang-Wook Park[†], 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 고분자중합 반응기에서 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 수용액상과 CCl_4 유기상 접촉계면을 통한 액-액 불균일상계에서 tricaprylmethylammonium chloride 상이동촉매를 사용하여 25°C, 질소기류하에서 acrylonitrile과 methylmethacrylate 단량체의 공중합 반응을 행하여 초기 공중합 반응속도를 측정하였다. 측정한 초기 공중합속도를 사용하여 액-액 불균일계 접촉계면을 통한 공중합 반응에서 공중합 반응기구를 해석하였으며, 이로부터 단량체의 반응성비를 구하였다. 재래적으로 사용하는 Kelen-Tüdös법 및 Fineman-Ross법으로 구한 값과 비교하였으며, M_1 과 M_2 에 대한 반응성비는 각각 0.11과 2.30이었다.

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- CCl_4 organic two-phase system at 25°C and under nitrogen atmosphere. The monomer reactivity ratios, r_1 and r_2 were obtained by the copolymerization mechanism with a cyclic phase-transfer initiation step and compared with those obtained by using the Kelen-Tüdös method and Fineman-Ross method. Their values were 0.11 and 2.30, respectively.

Key words: Phase Transfer Catalyst, Copolymerization, Monomer Reactivity Ratio

1. 서 론

상이동촉매는 상간 불균일계의 접촉계면을 통해 이동된 성분의 화학반응에서 반응전하율의 증가, 반응조건의 완화(mild)를 목적으로 사용되며, 음이온 치환반응, 알킬화반응, 산화, 환원반응, 에스테르화반응, 가수분해반응 등[1-7] 뿐만 아니라 고분자중합 반응[8-26], 반응성 고분자의 화학반응[27-34]에 적용하여 중합 반응 조건을 개선하였다.

단일중합체의 단점을 보완하여 우수한 물리적 또는 화학적 성질을 지니고 있어 고분자 공업에 중요한 몫을 차지하는 공중합체[30]는

단일중합체의 합성과 같이 개시제를 사용하여 균일상에서 개시제의 분해온도 부근에서 합성한다. Park 등[31-34]은 상온에서 상이동촉매를 사용하여 acrylonitrile(AN)과 methylmethacrylate(MMA)의 단일중합체를 각각 합성하고, 불균일상간 용질의 분배계수와 수용액상에서 용질의 이온평형상수를 포함한 중합속도식을 제시하였다.

Park 등[35]은 상이동촉매인 tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat 336)를 사용하여 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - H_2O - CCl_4 -toluene계에서 AN과 MMA 단량체의 라디칼 공중합 반응 실험을 행하여 공중합 반응 기구를 제시하였다. 본 연구에서는 전보[35]의 연구결과에서 얻어진

공중합 반응속도식을 사용하여 단량체의 반응성비를 구하여 Kelen-Tüdös법과 Fineman-Ross법으로 구한 값과 비교함으로써 공중합 반응속도식으로부터 단량체의 반응성비 산출 가능성을 제시하였다.

2. 이 론

2-1. 공중합 반응속도법

25°C에서 AN(1)과 MMA(2) 단량체와 CCl₄의 toluene 유기상과 Na₂S₂O₄ 수용액상간 액-액 불균일계에서 상이동촉매인 Aliquat 336 (QCl)을 사용하여 라디칼 공중합 반응이 일어날 경우 전보[35]의 연구결과로부터 얻은 중합 반응속도식(r_p)과 공중합 반응속도식(r_{pcv})은 각각 다음과 같다.

$$r_p = [Q^+]\omega [S_2O_4^{2-}]^{1/2} [CCl_4]_0^{1/2} (b_1f_1 + b_2) \quad (1)$$

여기서,

$$b_1 = \left[\left(\frac{k_{11}^2}{k_1} \right)^{1/2} + \left(\frac{k_{21}^2}{2k_{12}} \right)^{1/2} \right] \left(\frac{fk_3K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} [M_2]_0 \quad (2)$$

$$b_2 = \left[\left(\frac{k_{22}^2}{2k_{12}} \right)^{1/2} + \left(\frac{k_{12}^2}{k_1} \right)^{1/2} \right] \left(\frac{fk_3K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} [M_2]_0 \quad (3)$$

$$r_{pcv} = [Q^-]\omega [S_2O_4^{2-}]^{1/2} [CCl_4]_0^{1/2} (b_3f_1 + b_4) \quad (4)$$

여기서,

$$b_3 = \left(\frac{2fk_3K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} \left(\frac{k_{21}^2}{k_{12}} \right)^{1/2} [M_2]_0 \quad (5)$$

$$b_4 = \left(\frac{2fk_3K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} \left(\frac{k_{12}^2}{k_1} \right)^{1/2} [M_2]_0 \quad (6)$$

Aliquat 336, Na₂S₂O₄ 및 CCl₄의 주어진 농도에서 AN과 MMA의 단량체 조성비(f_1) 변화에 따라 측정된 중합 반응속도와 공중합 반응속도 측정값을 사용하여 식 (1)과 (4)로부터 b_1 - b_4 를 구할 수 있다.

식 (2), (3), (5) 및 (6)에서 b_1 , b_2 , b_3 , b_4 의 상관관계는 다음과 같다.

$$\left(\frac{k_{11}^2}{k_1} \right)^{1/2} \left(\frac{2fk_3K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} [M_2]_0 = b_1 - b_3 \quad (7)$$

$$\left(\frac{k_{22}^2}{k_{12}} \right)^{1/2} \left(\frac{2fk_3K_3}{\alpha_2} \right)^{1/2} [M_2]_0 = b_2 - b_4 \quad (8)$$

단량체의 반응성비, r_1 과 r_2 를 각각 k_{11}/k_1 , k_{22}/k_{12} 로 정의하면, r_1 과 r_2 는 식 (5)-(8)로부터 얻어진 다음과 같은 관계식을 사용하여 구할 수 있다.

$$r_1 = \frac{b_1 - b_3}{b_4} \quad (9)$$

$$r_2 = \frac{b_2 - b_4}{b_3} \quad (10)$$

2-2. Kelen-Tüdös법[36]

Kelen-Tüdös법에 따라 다음과 같은 과정을 사용하여 r_1 과 r_2 를 구하였다.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (11)$$

여기서,

$$\eta = \frac{D}{\alpha + C}, \quad \xi = \frac{C}{\alpha + D}, \quad C = \frac{f_1^2}{f_2}, \quad D = \frac{f_1(f_2 - 1)}{f_2}$$

$\alpha = \sqrt{C_{min} \times C_{max}}$, $f_1 = M_1/M_2$, $f_2 = m_1/m_2$ 이며 M_i 는 단량체의 농도이고 m_i 는 공중합체 내에 단량체 단위의 농도이다. (11)식에서 η 를 세로축, ξ 를 가로축으로 하여 도시하면 $\xi=0$ 에서 $\eta = -r_2/\alpha$ 이고, $\xi=1$ 에서 $\eta = r_1$ 이 되므로 여기서 r_1 과 r_2 를 구할 수 있다.

2-3. Fineman-Ross법[37]

Mayo와 Walling[38] 및 Walling[39]은 정상상태에서 각 단량체의 감소속도는 동일하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{(r_1[M_1] + [M_2])}{([M_1] + r_2[M_2])} \quad (12)$$

식 (12)를 단량체의 공급농도비, f_1 과 공중합체 내 단량체 농도비, f_2 로 변형하면 다음과 같다.

$$\frac{f_2 - 1}{f_1} = r_1 - r_2 \frac{f_2}{f_1^2} \quad (13)$$

$f_2 - 1/f_1$ 과 f_2/f_1^2 의 상관관계로부터 r_1 과 r_2 를 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 단량체의 반응성비를 사용하여 공중합 반응에서 단량체가 반응속도에 미치는 영향을 검토한다. 단량체반응성비 r_1 과 r_2 를 전보[35]에서 정의한 각 반응의 반응속도 정수비, k_{11}/k_{12} 와 k_{22}/k_{21} 로 각각 정의한다. AN(1)과 MMA(2)의 공중합 반응에서 Kelen-Tüdös법[36]과 Fineman-Ross법[37]을 사용하여 구한 단량체 반응성비값과 본 연구에서 공중합 실험으로부터 구한 초기 중합 속도, r_p 와 초기 공중합속도, r_{pcv} 을 사용하여 단량체반응성비를 구하여 비교하였다.

단량체 AN과 MMA의 공중합 반응속도를 측정하기 위해 사용된 중합 반응조, 시약 및 공중합 반응실험방법은 전보[35]의 실험과 동일하였으며 전보[35]에서 공중합체의 합성을 확인하였다.

3-1. Kelen-Tüdös법에 의한 반응성비

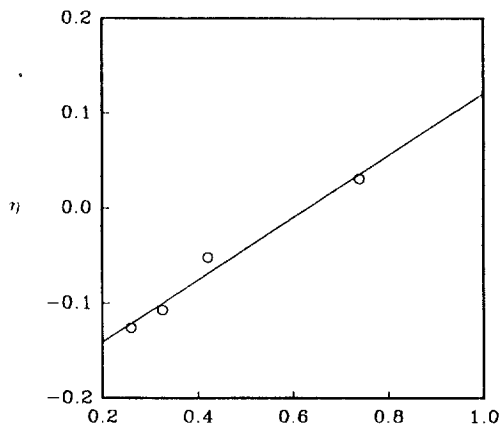
단량체 20 ml, CCl₄, 1 mmol을 용해한 toluene용액과 Na₂S₂O₄ 15 mmol가 용해된 수용액 80 ml의 혼합용액에 상이동촉매, Aliquat 336의 첨가량을 0.01 mmol에서 1.0 mmol까지 변화시키면서 단량체 AN과 MMA의 공급조성, M_1 과 M_2 의 변화에 따라 공중합 실험을 25°C에서 행하였다. 중합시간을 조절하여 전하율이 10%이내의 범위에서 얻어진 공중합체를 원소분석기로서 질소함량을 분석하여 공중합체에서 AN과 MMA의 조성 m_1 과 m_2 를 구하였다. 단량체 AN과 MMA의 공급조성에서 M_1 을 25에서 87.5 mole%까지 변화한 공중합 실험으로부터 측정된 m_1 과 m_2 를 식 (11)로부터 η 와 ξ 를 구하였다. 상이동 촉매 0.01 mmol을 첨가한 경우를 대표적으로하여 단량체의 공급조건, 반응시간, 전하율 및 원소분석기로 질소함유량을 분석하여 공중합체의 단량체 조성비를 Table 1, Kelen-Tüdös법의 따라

Table 1. Composition of monomers in feed and copolymer for copolymerization of AN(1) and MMA(2) using Aliquat 336, 0.01 mmol at 25°C

Polymerization time (min)	Monomer feed (mole %)		Copolymer (mole %)		Nitrogen content (wt %)	Conversion (wt %)
	M ₁	M ₂	m ₁	m ₂		
64	55.6	44.4	28.0	72.0	6.13	6.79
61	61.9	38.1	31.8	68.2	7.02	3.32
60	70.7	29.3	41.2	58.8	9.28	4.68
64	79.0	21.0	55.9	44.1	13.09	5.81

Table 2. Determination of monomer reactivity ratio from Kelen-Tüdös method for copolymerization of AN and MMA using Aliquat 336, 0.01 mmol($\alpha = 11.54$)

M ₁	m ₁	f ₁	f ₂	C	D	ξ	η
mole %	mole %	M ₁ /M ₂	m ₁ /m ₂	$\frac{f_1^2}{f_2}$	$\frac{f_1(f_2-1)}{f_1}$	$\frac{C}{\alpha+C}$	$\frac{\eta}{\alpha+C}$
55.6	28.0	1.267	0.389	4.060	-1.975	0.260	-0.126
61.9	31.8	1.614	0.467	5.579	-1.841	0.325	-0.107
70.7	41.2	2.422	0.699	8.3861	-1.041	0.421	-0.052
79.0	55.9	3.767	1.271	32.8076	1.377	0.739	0.031

**Fig. 1. Kelen-Tüdös plot for copolymerization of AN and MMA.**

(Aliquat 336: 0.01 mmol, CCl₄: 1 mmol, Na₂S₂O₄: 15 mmol rpm: 950, AN+MMA: 20 cc, H₂O: 80 cc)

미터값을 Table 2에 나타내었으며 이로부터 η 와 ξ 에 대해 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 플롯은 직선을 만족하였으며 최소자승법을 사용하여 $\xi=0$ 과 $\xi=1$ 에서 직선의 절편으로부터 r_1 과 r_2 를 구하였다. 상이동축매의 농도변화에 따라 구한 r_1 과 r_2 및 80°C에서 개시제 AIBN을 사용하여 구한 값을 Table 3에 각각 나타내었다.

3-2. Fineman-Ross법에 의한 반응성비

Kelen-Tüdös법에서 사용한 동일한 실험변수에 대해 m_1 과 m_2 를 구하였다. 상이동축매 첨가량은 0.01 mmol인 경우를 대표적으로하여 Fineman-Ross법의 파라미터값을 Table 4에 나타내었으며, 이로부터 f_2/f_1^2 에 대한 식 (12)의 좌측항을 플롯하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 플롯은 직선을 잘 만족하였으며, 이 직선의 최

Table 3. Reactivity ratio for copolymerization of AN(1) and MMA(2)

Polymerization temp.(°C)	Initiator	Amount (mmol)	r_1^*	r_1^{**}	r_2^*	r_2^{**}	r_1^{***}	r_2^{***}
25	A-336	0.01	0.136	0.121	2.510	2.392		
25	A-336	0.03	0.106	0.115	2.404	2.481		
25	A-336	0.1	0.103	0.113	2.106	2.145	0.12	2.19
25	A-336	0.28	0.115	0.121	2.472	2.526		
25	A-336	1	0.090	0.061	2.059	1.862		
80	AIBN	2	0.232	0.238	1.270	1.286		

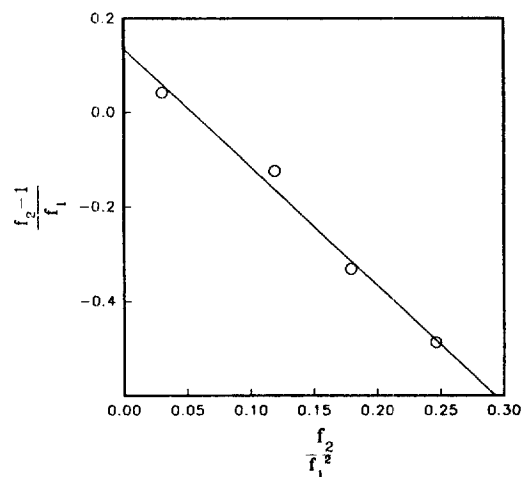
*: Fineman-Ross method

** : Kelen-Tüdös method

***: Copolymerization rate method

Table 4. Determination of monomer reactivity ratio from Fineman-Ross method for copolymerization of AN(1) and MMA(2) using Aliquat 336, 0.01 mmol

M ₁	m ₁	f ₁	f ₂	$\frac{f_2}{f_1^2}$	$\frac{f_2-1}{f_1}$
mole %	mole %	(M ₁ /M ₂)	(m ₁ /m ₂)		
55.6	28.0	1.267	0.389	0.246	-0.486
61.9	31.8	1.614	0.467	0.179	-0.331
70.7	41.2	2.422	0.699	0.119	-0.124
79.0	55.9	3.767	1.271	0.030	0.042

**Fig. 2. Fineman-Ross plot for copolymerization of AN and MMA.**

(Aliquat 336: 0.01 mmol, CCl₄: 1 mmol, Na₂S₂O₄: 15 mmol rpm: 950, AN+MMA: 20 cc, H₂O: 80 cc)

소자승법으로부터 구한 직선의 절편과 기울기로부터 r_1 과 r_2 를 구하였다. 상이동축매의 농도 변화 및 AIBN의 경우 r_1 , r_2 값을 Table 3에 나타내었다. 반응온도 25°C에서 AIBN을 사용한 경우에 공중합체는 생성되지 않아 동일한 온도에서 두 축매에 의한 r_1 과 r_2 는 비교할 수 없으나 상기 두 방법에서 구한 r_1 과 r_2 는 거의 동일한 것으로 나타났다. 또한 r_1 은 1보다 작고 r_2 는 1보다 크게 나타났으며 문헌치[40, 41]의 경향과 일치하였다. 이로부터 AN의 라디칼과 반응하는 MMA 단량체가 AN의 단량체보다 반응성이 크며 MMA의 라디칼이 AN 라디칼보다 안정하다는 것을 알 수 있다. 또한 상이동축매에 의한 r_1 이 AIBN의 r_1 보다 작은 값을, 그리고 r_2 는 큰 값을 나타낸 것으로 보아 사용한 4급 암모늄염 축매가 AIBN보다 MMA의 라디칼을 보다 안정화시키는 촉진 역할을 하는 것으로 추측된다.

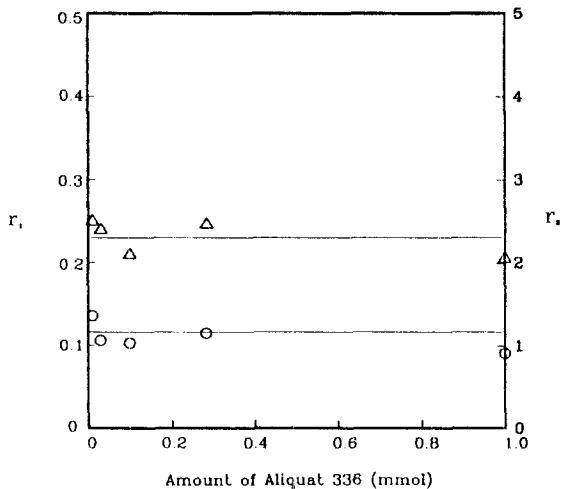


Fig. 3. Dependence of amount of Aliquat 336 on the monomer reactivity ratios, r_1 and r_2 by Fineman-Ross method.

(○: r_1 , △: r_2)

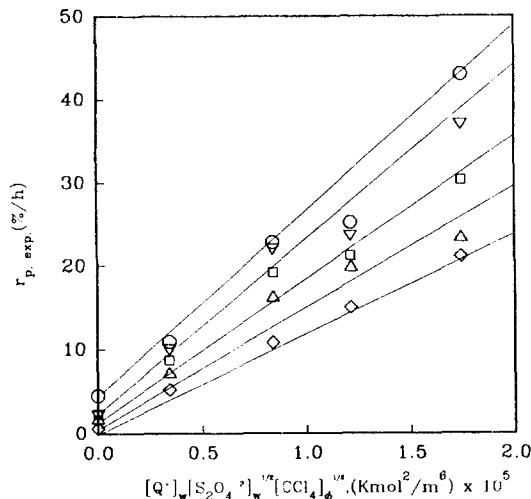


Fig. 4. Effect of Aliquat 336 on the polymer conversion.

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 15 mmol, CCl_4 : 1 mmol, H_2O : 160 ml, ○: $m_1/m_2=28.5$ ml/11.5 ml, ▽: 22.13 ml/17.87 ml, □: 15.3 ml/24.7 ml, △: 9.46 ml/30.54 ml, ◇: 5.4 ml/34.6 ml)

촉매농도가 반응성비에 미치는 영향을 고찰하기 위해 Aliquat 336의 농도변화에 대해 Fineman-Ross법에 의한 r_1 과 r_2 를 대표적으로 Fig. 3에 도시하였다. r_1 과 r_2 의 측정값이 거의 동일한 값을 나타낸 것으로 보아 촉매의 농도가 r_1 , r_2 에 미치는 영향은 크지 않음을 알 수 있다. 사용한 촉매 농도범위에서 구한 r_1 과 r_2 의 평균값은 각각 0.11과 2.30이었다.

3-3. 공중합속도로부터 반응성비

공중합 반응에서 초기 중합속도와 초기 공중합속도를 측정하여 단량체의 반응성비를 구하였다. 교반속도 1000 rpm, 중합 반응온도 25°C에서 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 15 mmol, CCl_4 1 mmol, H_2O 160 ml, AN 28.5 ml, MMA 11.5 ml를 대표로 하여 Aliquat 336의 첨가량, 0-0.2 mmol의 범위에서 중합 반응으로 얻어진 고형분으로부터 중합속도, r_p 와 공중합속도 r_{pco} 를 측정하였다. Aliquat 336의 변화량에 따라 측정된

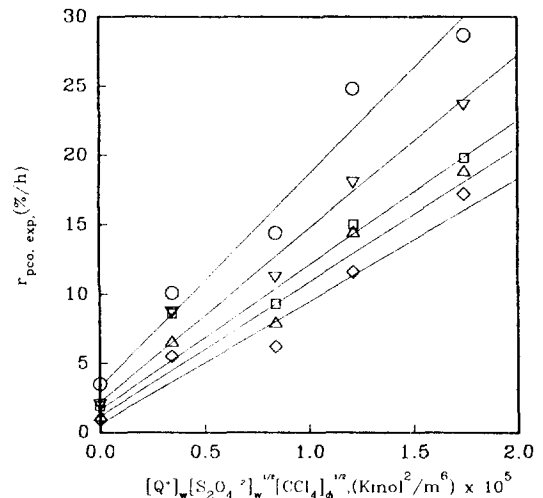


Fig. 5. Effect of Aliquat 336 on the copolymer conversion.

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 15 mmol, CCl_4 : 1 mmol, H_2O : 160 ml, ○: $m_1/m_2=28.5$ ml/11.5 ml, ▽: 22.13 ml/17.87 ml, □: 15.3 ml/24.7 ml, △: 9.46 ml/30.54 ml, ◇: 5.4 ml/34.6 ml)

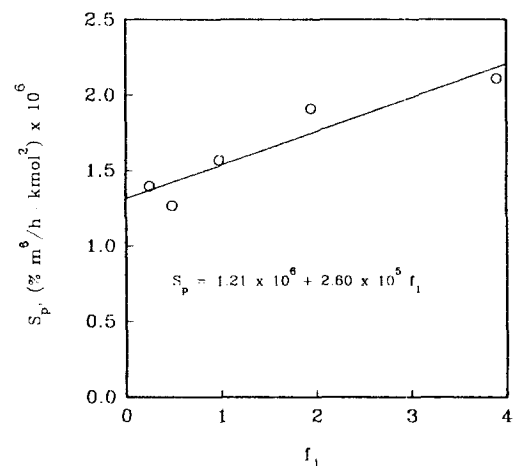


Fig. 6. Slope from linear relationship between r_p and $[Q^+].[S_2O_4^{2-}]^{1/2} [CCl_4]^{1/2}$ for change of Aliquat 336 from Fig. 4 vs. mole ratio of AN and MMA, f_1 .

r_p 와 r_{pco} 는 식 (1)과 (4)의 $[Q^+].[S_2O_4^{2-}]^{1/2} [CCl_4]^{1/2}$ 에 대해 도시하여 Fig. 4와 5에 나타내었다. AN과 MMA의 다른 농도에서 측정된 r_p 와 r_{pco} 를 Fig. 4와 5에 나타내었으며 이들 플롯은 직선관계가 성립하였다.

따라서 AN과 MMA의 각 농도에 대해서 선형관계에서 구한 기울기를 AN과 MMA의 농도비, f_1 에 대해 도시하여 Fig. 6과 7에 나타내었다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 플롯은 직선관계가 성립하였다. 따라서 Fig. 4와 5의 기울기는 식 (1)과 (4)에서 $[Q^+].[S_2O_4^{2-}]^{1/2} [CCl_4]^{1/2}$ 에 대한 r_p 또는 r_{pco} 의 비로서 $b_1 f_1 + b_2$ 또는 $b_3 f_1 + b_4$ 가 되며, Fig. 6과 7에서 f_1 에 대한 기울기로부터 얻어진 직선의 구한 기울기와 절편은 b_1 또는 b_3 와 b_2 또는 b_4 에 해당된다.

Fig. 6에서 구한 직선식은 다음과 같다.

$$S_p = 2.60 \times 10^5 f_1 + 1.21 \times 10^6 \quad (14)$$

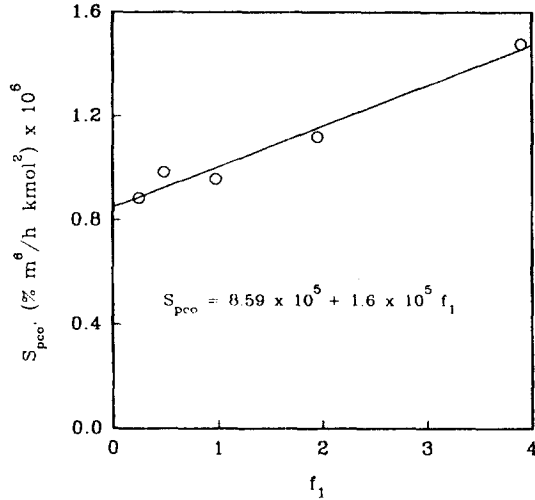


Fig. 7. Slope from linear relationship between r_{pco} and $[Q^+]_w[S_2O_4^{2-}]_w^{1/2} [CCl_4]_o^{1/2}$ for change of Aliquat 336 from Fig. 5 vs. mole ratio of AN and MMA, f_1 .

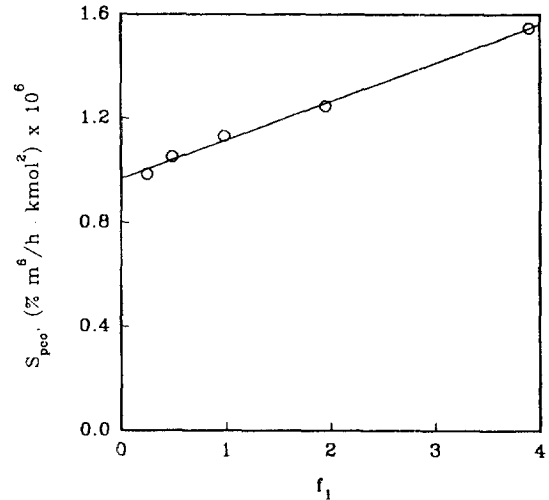


Fig. 9. Slope of linear relationship between r_{pco} and $[Q^+]_w[S_2O_4^{2-}]_w^{1/2} [CCl_4]_o^{1/2}$ for change of $Na_2S_2O_4$ from Fig. 8 vs. mole ratio of AN and MMA, f_1 .

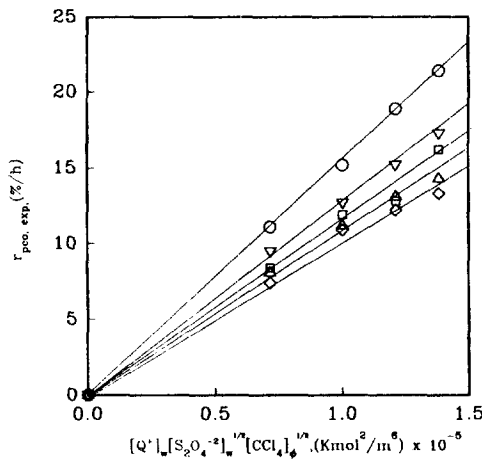


Fig. 8. Effect of $Na_2S_2O_4$ on the copolymer conversion.

(QCl: 0.1 mmol, CCl_4 : 1 mmol, H_2O : 160 ml, \circ : $m_1/m_2=28.5$ ml/11.5 ml, ∇ : 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)

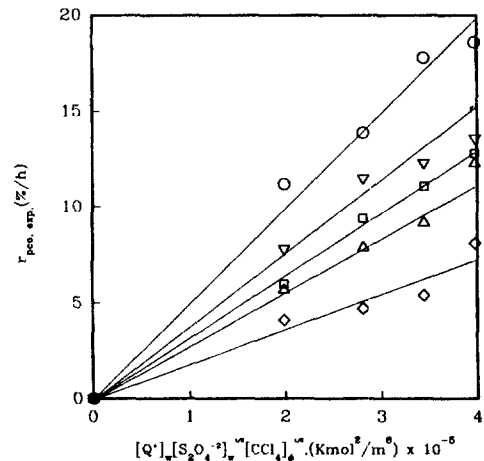


Fig. 10. Effect of CCl_4 on the copolymer conversion.

(QCl: 0.1 mmol, $Na_2S_2O_4$: 15 mmol, H_2O : 160 ml, \circ : $m_1/m_2=28.5$ ml/11.5 ml, ∇ : 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. 7에서 구한 직선식은 다음과 같다.

$$S_p = 1.60 \times 10^5 f_1 + 8.59 \times 10^5 \quad (15)$$

식 (1)과 (14)를 비교하면, b_1 는 k_{11} 과 k_{21} 이 포함된 상수로서 2.60×10^5 이며, b_2 는 k_{22} 과 k_{12} 가 포함된 상수로서 1.21×10^6 이다.

식 (4)와 (15)를 비교하면, k_{21} 이 포함된 b_3 는 1.60×10^5 , k_{12} 가 포함된 b_4 는 8.59×10^5 이다.

따라서 이들 b_1 , b_2 , b_3 , b_4 로부터 다음과 같은 상수를 구할 수 있다.

$$\left(\frac{k_{11}^2}{k_1}\right)^{1/2} \left(\frac{fk_3K_3}{\alpha_2}\right)^{1/2} [M_2]_0 = 1.0 \times 10^5 \quad [\% \text{ m}^6/\text{h kmol}^2] \quad (16)$$

$$\left(\frac{k_{22}^2}{k_2}\right)^{1/2} \left(\frac{fk_3K_3}{\alpha_2}\right)^{1/2} [M_2]_0 = 3.5 \times 10^5 \quad [\% \text{ m}^6/\text{h kmol}^2] \quad (17)$$

$$\left(\frac{k_{12}^2}{k_2}\right)^{1/2} \left(\frac{fk_3K_3}{\alpha_2}\right)^{1/2} [M_2]_0 = 8.59 \times 10^5 \quad [\% \text{ m}^6/\text{h kmol}^2] \quad (18)$$

$$\left(\frac{k_{21}^2}{k_1}\right)^{1/2} \left(\frac{fk_3K_3}{\alpha_2}\right)^{1/2} [M_2]_0 = 1.60 \times 10^5 \quad [\% \text{ m}^6/\text{h kmol}^2] \quad (19)$$

AN과 MMA의 정지반응속도 상수, k_{11} 과 k_{22} 가 동일한 값일 경우 식 (16)과 (18)의 비는 k_{11}/k_{12} 에 해당되는 r_1 이고, 그 값은 0.12이며, 식 (17)과 (19)의 비는 k_{22}/k_{21} 에 해당되는 r_2 이며, 그 값은 2.19이며, 이들 값을 Table 3에 나타내었다. 이들 r_1 과 r_2 의 값은 Kelen-Tüdös법 또는 Fineman-Ross법에서 구한 $r_1(0.11)$ 과 $r_2(2.30)$ 에 근접한 값을 취급할 수 있다. 따라서 단량체의 반응성비는 액-액 불균일계의 공중합반응기구 해석으로부터 구할 수 있었다.

AN과 MMA의 공중합 반응성비에 $Na_2S_2O_4$ 의 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 1000 rpm, QCl 0.1 mmol, CCl_4 1 mmol, AN 28.5 ml, MMA 11.5 ml, H_2O 160 ml의 조성에 $Na_2S_2O_4$ 0에서 20 mmol 까지 변화하여 전체 중합속도, r_p 와 공중합속도, r_{pco} 를 측정하였다. 식 (4)의 $[Q^+]_w[S_2O_4^{2-}]_w^{1/2}[CCl_4]_o^{1/2}$ 을 공중합속도, r_{pco} 에 대해서 도시하여 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림에서 r_{pco} 는 $[Q^+]_w[S_2O_4^{2-}]_w^{1/2}$

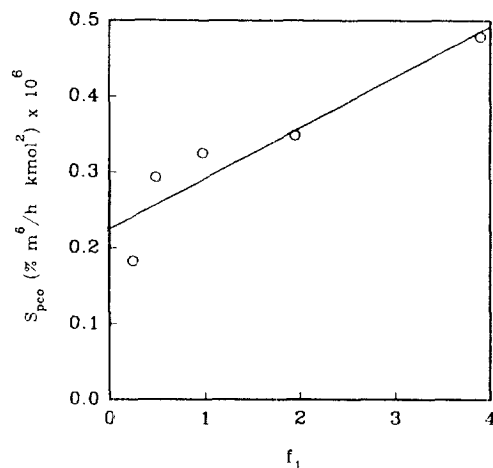


Fig. 11. Slope of linear relationship between r_{pco} and $[Q^+]_w[S_2O_4^{2-}]_w^{1/2} [CCl_4]_o^{1/2}$ for change of CCl_4 from Fig. 10 vs. mole ratio of AN and MMA, f_1 .

$[CCl_4]_o^{1/2}$ 에 대해서 직선관계가 성립함을 알 수 있었다. AN과 MMA의 각 농도에 대한 선형관계에서 구한 기울기를 AN과 MMA의 농도비, f_1 에 대해 도시하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 11에서 알 수 있는 바와 같이 플롯은 직선관계가 성립하였으며, 직선의 기울기가 절편으로부터 구한 실험식은 Aliquat 336변화로부터 얻어진 실험식 (15)와 일치하였다.

공중합의 반응성비에 CCl_4 의 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 1000 rpm, QCl 0.1 mmol, $Na_2S_2O_4$ 15 mmol, AN 28.5 ml, MMA 11.5 ml, H_2O 160 ml의 조성에 CCl_4 를 0에서 1.0 mmol까지 변화하여 공중합속도를 $[Q^+]_w[S_2O_4^{2-}]_w^{1/2}[CCl_4]_o^{1/2}$ 에 대해서 Fig. 10에 도시하였으며, 플롯은 직선관계가 성립한 것으로 보아 공중합속도는 사용한 CCl_4 농도의 1/2승에 비례함을 알 수 있었다. AN과 MMA의 각 농도에 대한 선형관계에서 구한 기울기를 AN과 MMA의 농도비, f_1 에 대해 도시하여 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 알 수 있는 바와 같이 플롯은 직선관계가 성립하였으며 직선의 실험식은 식 (15)와 일치하였다. 따라서 Aliquat 336, $Na_2S_2O_4$, CCl_4 변화에 따라 측정된 r_p 와 r_{pco} 를 식 (1)과 (4)에 사용하여 r_1 과 r_2 를 구할 수 있었으며, 그 값은 재래적으로 사용하는 Fineman-Ross법과 Kelen-Tüdös법으로 구한 값에 근사한 값이었다.

이상과 같이 중합속도와 공중합속도 측정값으로부터 단량체의 반응성비를 구할 수 있었다. 또한 이 방법은 공중합체의 단량체 조성비를 분석하여 반응성비를 구하는 Fineman-Ross법과 Kelen-Tüdös법보다 실험적으로 간편한 방법으로 생각되나 반응성비의 정확성을 위해서는 중합체 또는 공중합체의 중량분석의 정확성이 있어야 하겠다.

4. 결 론

회분식 고분자 중합조에서 $Na_2S_2O_4$ 수용액상과 CCl_4 유기상 접촉계면을 통한 액-액 불균일상계에서 tricaprilmethylammonium chloride 상이동촉매를 사용하여 25°C, 질소기류하에서 acrylonitrile과 methylmethacrylate의 공중합 반응을 행하여 초기 공중합 반응속도를 측정하였다. 측정된 초기 공중합속도를 사용하여 액-액 불균일계 접촉계면을 통한 공중합 반응에서 공중합 반응기구를 해석하였으며, 이로부터 단량체의 반응성비를 구하였다. 재래적으로

사용하는 Kelen-Tüdös법 및 Fineman-Ross법으로 구한 값과 비교하였으며, M_1 과 M_2 에 대한 반응성비는 각각 0.11과 2.30이었다.

단량체의 반응성비는 상이동촉매의 첨가량 0.01 mmol에서 0.2 mmol범위에서 상이동촉매의 농도변화에 무관하게 일정한 값을 나타내었다.

단량체의 반응성비를 구하기 위해 필요한 상수는 다음과 같다.

$$\left(\frac{k_{11}^2}{k_1}\right)^{1/2} \left(\frac{fk_3K_3}{\alpha_2}\right)^{1/2} [M_2]_o = 1.0 \times 10^5 \text{ [\% m}^6/\text{h kmol}^2\text{]}$$

$$\left(\frac{k_{22}^2}{k_2}\right)^{1/2} \left(\frac{fk_3K_3}{\alpha_2}\right)^{1/2} [M_2]_o = 3.5 \times 10^5 \text{ [\% m}^6/\text{h kmol}^2\text{]}$$

$$\left(\frac{k_{12}^2}{k_2}\right)^{1/2} \left(\frac{fk_3K_3}{\alpha_2}\right)^{1/2} [M_2]_o = 8.59 \times 10^5 \text{ [\% m}^6/\text{h kmol}^2\text{]}$$

$$\left(\frac{k_{21}^2}{k_1}\right)^{1/2} \left(\frac{fk_3K_3}{\alpha_2}\right)^{1/2} [M_2]_o = 1.60 \times 10^5 \text{ [\% m}^6/\text{h kmol}^2\text{]}$$

사용기호

- f_1 : molar ratio of monomers in feed defined by M_1/M_2
- f_2 : molar ratio of monomers in copolymer defined by m_1/m_2
- k_i : reaction rate constant of the reaction between $Q_2S_2O_4$ and 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 $[\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{h}]$
- k_{ti} : terminate rate constant between $P_n \cdot$ and $P_m \cdot$ of i species monomer in organic phase $[\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{h}]$
- K_1 : equilibrium constant defined by Eq. (6) of previous paper [35] $[\text{kmol}/\text{m}^3]$
- K_2 : equilibrium constant defined by Eq. (7) of previous paper [35] $[\text{kmol}/\text{m}^3]^2$
- K_3 : equilibrium constant defined by Eq. (8) of previous paper [35] $[\text{m}^3/\text{kmol}]^2$
- M_i : monomer of i species
- m_i : concentration of i species in copolymer
- 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 $[\%/h]$

그리스 문자

- α_1 : distribution coefficient defined by Eq. (9) of previous paper [35]
- α_2 : distribution coefficient defined by Eq. (10) of previous paper [35]

하첨자

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

참고문헌

1. Weber, W. P. and Gokel, W. G.: "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York(1977).

2. Starks, C. M. and Liotta, C.: "Phase Transfer Catalysis-Principle and Techniques", Academic Press, New York(1978).
3. Dehmlow, E. V. and Dehmlow, S. S.: "Phase Transfer Catalysis", 2nd Ed. Verlag Chemie, Weinheim(1983).
4. Starks, C. M.: "Phase-Transfer Catalysis, New Chemistry, Catalysis, and Applications", Am. Chem. Soc., Washington, DC. (1987).
5. Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 107(1993).
6. Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 222(1994).
7. Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *ibid.*, **32**, 222(1994).
8. Imai, Y., Abe, S. and Ueda, M.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3285(1981).
9. Podkoscielny, W. and Kultys, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1143 (1981).
10. Yamazaki, N. and Imai, Y.: *Polym. J.*, **15**, 603(1983).
11. Tsai, H. and Lee, Y.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1505 (1987).
12. Kellman, R., Willians, R. F., Dimotis G., Gerbi, D. J. and Wilians, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 128(1987).
13. Yamada, B., Yasuda, Y., Matsushita, T. and Otsu, T.: *Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 277(1976).
14. Reetz, M. T. and Ostarek, R.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213(1988).
15. Rasmussen, J. K. and Smith, H. K. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 730(1981).
16. Jayakrishnan, A. and Shah, D. O.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3201(1983).
17. Jayakrishnan, A. and Shah, D. O. J.: *Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2937 (1984).
18. Ramussen, J. K., Heilman, S. M., Krepski, L. R. and Smith II, H. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 116(1987).
19. Shimada, S., Obata, Y., Nakagawa, K. and Tabuchi, K.: *Polym. J.*, **23**, 305(1991).
20. Tabuchi, K. and Sakota, N.: *Polym. J.*, **15**, 713(1983).
21. Shimada, S., Nakagawa, K. and Tabuchi, K.: *Polym. J.*, **21**, 275 (1989).
22. Shimada, S., Obata, Y., Nakagawa, K. and Tabuchi, K.: *Polym. J.*, **22**, 777(1990).
23. Nishikubo, N., Iizawa, T., Kobayasi, K. and Masuda, Y.: *Macromolecules*, **16**, 722(1983).
24. Kondo, S., Yasui, H., Ohta, K. and Tsuda, K.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 400(1985).
25. Nicholas, P. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 155(1987).
26. Martinez, G., Mijangos, C., Terroba, P. and Millan, J.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1629(1988).
27. Percer, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 415(1988).
28. Bulacovschi, V., Mihailescu, C., Ioan, S. and Simionescu, B. C.: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A28**, 613(1991).
29. Shimada, S., Obata, Y., Nakagawa, K. and Tabuchi, K.: *Polym. J.*, **23**, 305(1991).
30. Seymour, R. B. and Carrher, C. E. Jr.: "Polymer Chemistry", New York, p. 320(1981).
31. Park, S. W., Moon, J. B., Ha, Y. S. and Lim, G. T.: *Polymer*, **17**, 100(1993).
32. Park, S. W., Moon, J. B., Ha, Y. S. and Kim, J. H.: *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 300(1993).
33. Park, S. W., Christiawaty, K. F. and Baek, J. J.: *Polymer*, **19**, 1(1995).
34. Park, S. W., Christiawaty, K. F., Baek, J. J. and Yang, S. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 79(1995).
35. Park, S. W., Park, D. W., Lee, S. S., Yang, S. S. and Baek, J. J.: *HWAHAK KONGHAK*, (to be submitted) (1995).
36. Kelen, T. and Tüdös, F.: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A-9**(1), 1 (1975).
37. Barb, W. G.: *J. Polym. Sci.*, 37(1959).
38. Mayo, F. R. and Walling, C.: *Chem. Rev.*, **46**, 191(1950).
39. Walling, C.: *J. Am. Chem. Sci.*, **71**, 1930(1949).
40. 柚口貞夫: "高分子化学", 第15卷, 154, p. 129(1958).
41. Brandrup, J. and Immergut, E. H.: "Polymer Handbook", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, P II 250(1975).