

## 가교 4-비닐피리딘 고분자와 알킬할라이드의 4차화 반응의 속도론적 연구

조영도\* · 안주현\*\* · 임선기†

한국과학기술원 화학공학과

\*한국가스안전공사

\*\*경상대학교 공과대학 화학공학과 및 환경보전연구소

(1995년 9월 14일 접수, 1996년 2월 13일 채택)

## A Kinetic Study on the Quaternization of Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) with an Alkyl Halide

Young-Do Jo\*, Jou-Hyeon Ahn\*\* and Son-Ki Ihm†

Department of Chemical Engineering, KAIST

\*Korea Gas Safety Corporation

\*\*Department of Chemical Engineering and Res. Ins. Environ. Prot., Gyeongsang National University

(Received 14 September 1995; accepted 13 February 1996)

### 요 약

3%, 5%, 10%의 가교도를 갖는 폴리(4-비닐피리딘) 구형입자를 합성하여, 알킬할라이드와의 4차화 반응에 대하여 연구하였다. 4차화 반응속도는 폴리(4-비닐피리딘) 구형입자의 가교도가 증가할수록, 알킬할라이드의 알킬기가 클수록 반응속도는 감소하였으나, 사용된 용매의 극성이 증가할수록 반응속도는 증가하였다. 특히 4차화 반응이 어느 정도 진행된 후에는 반응속도가 급격히 감소하는 것을 알 수 있었으며, 이에 대한 적절한 모델을 제시하였다.

**Abstract**—Poly(4-vinylpyridine) resin beads with 3%, 5%, and 10% crosslinkings were prepared, and then the quaternization by alkyl halides was investigated. The quaternization rate decreased with increasing the degree of crosslinking and the size of alkyl halide, however, increased with increasing the dielectric constant of solvent. Particularly the reaction rate steeply decreased as the quaternization more or less proceeded and this phenomenon could be interpreted through the proposed model.

**Key words:** Quaternization, Poly(4-vinylpyridine), Alkyl Halide, Degree of Crosslinking

### 1. 서 론

1930년 Adams와 Holmes[1]에 의해 phenol과 formaldehyde의 축합반응에서 만들어진 합성수지가 이온교환작용을 할 수 있다는 것을 처음 발견한 후 이온교환수지는 여러 분야에서 이용되어 왔다. 양이온교환수지는 폴리스티렌 담체에 술폰산기가 도입된 것을 많이 사용하고, 음이온교환수지로서는 onium salt가 도입된 것이 많이 사용된다.

Onium salt는 일반적으로 4차화 반응에 의하여 도입되는데, 이들 가운데 비닐피리딘 선형고분자와 알킬할라이드와의 4차화 반응은 어느 정도 연구가 되어 있다[2-17]. 이를 간단히 요약하면 극성 용매 하에서 선형 폴리비닐피리딘과 알킬 할라이드와의 4차화 반응은 피리딘이나 피리딘 유도체의 4차화 반응처럼 단순한 이차반응이 아니라는 것이다. 즉 고분자사슬에 피리딘기들이 연결되어 있으므로 4차화 반응이 진행됨에 따라 고분자 자체가 양전장을 띠게 되어 고분자의 특성이 변할 뿐만 아니라 이미 4차화된 피리딘기는 인근 피리딘기의 4차화 반응에 상당히 큰 영향을 주게 되기 때문이다[5-9]. 또

한, 4차화 반응속도는 입체장애로 인해 크게 영향을 받는다[10-16].

Chow와 Fuoss[17]는 폴리비닐피리딘에 대한 모델 화합물인 1,3-비스(4-피리딘)프로판[1,3-bis(4-pyridyl) propane]의 4차화 반응인 경우 한쪽 피리딘이 4차화된 후 인근 피리딘의 4차화 반응속도는 처음 반응속도의 0.36배밖에 되지 않는다고 하였다. 그리고 Fuoss 등[7]에 의하면 선형 폴리피리딘에서 4차화 반응속도는 반응이 진행됨에 따라 변하고, 전환율이 0.5일 때의 반응속도는 초기 반응속도의 1/10배 정도로 감소한다고 하였다. 이러한 결과를 바탕으로 선형 폴리비닐피리딘의 4차화 반응속도가 감소되는 원인과 그에 따른 속도론적 모델에 대한 연구가 발표되고 있다.

3차원 구조를 갖는 가교 폴리비닐피리딘의 4차화 반응은 선형 폴리비닐피리딘의 4차화 반응보다 훨씬 복잡하다. Greig와 Sherrington[18]은 3차원 구조를 갖는 가교 폴리비닐피리딘의 4차화 반응에서 초기 반응속도에 대한 실험식을 구하였다. 선형 폴리비닐피리딘에서 연구된 것처럼 4차화 반응이 진행되면서 반응속도가 달라지므로 초기 반응속도로는 가교 폴리비닐피리딘 구형입자의 시간에 따른 4차화 정도를 정확히 계산할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 다

비닐벤젠으로 가교된 폴리비닐피리딘의 4차화 반응속도에 미치는 변수에 대해 조사하고 이에 대한 적절한 모델을 제시하여 전환율의 함수로 반응속도를 해석하였다.

## 2. 실험

가고 폴리비닐피리딘을 합성하여 4차화 반응에 대한 실험은 아래와 같은 방법으로 하였다.

### 2-1. 가고 폴리비닐피리딘 구형입자의 합성

비닐피리딘 단량체는 KOH를 넣어 감압증류하여 정제하였으며 가고제인 디비닐벤젠에 포함된 중합 억제제는 2wt% NaOH용액과 증류수로 3번 반복하여 세척하였다. 일반적인 현탁중합 장치에서 가고 폴리비닐피리딘 구형입자를 질소분위기하에서 합성하였다. 4구 중합반응기에 증류수 700 ml와 안정제인 폴리비닐알콜 7 g을 넣고 교반시켜 잘 녹인다. 원하는 가고제의 함량(3%)이 되도록 4비닐피리딘(181.2 g, 1.724 mol)과 디비닐벤젠(12.939 g,  $5.466 \times 10^{-2}$  mol)을 섞어 200 ml가 되게 한 후 중합 개시제인 AIBN(2,2'-azobisisobutyronitrile) 1 g을 첨가하여 잘 녹인 다음 중합반응기에 넣어 현탁시킨다. 상업적으로 판매되는 디비닐벤젠은 순도가 55%이고, 나머지는 에틸 스티렌으로 구성되어 있다. 약 20분 동안 40°C에서 교반시켜 연속된 수용액상에서 유기상의 구형입자 크기를 안정시킨 후 온도를 70°C로 올려 24시간 동안 중합하였다. 생성된 폴리비닐피리딘 구형입자를 아세톤과 증류수로 번갈아가며 세척한 뒤 Soxhlet 추출장치를 이용하여 아세톤으로 7시간 세척하여 입자내부에 있는 미반응물질을 제거하였다. 수율은 각 경우에 95% 이상이었으며, 세척된 폴리비닐피리딘은 80°C 진공(-0.1 torr) 하에서 14시간 동안 건조시킨 다음에 데시케이터에 보관하였다.

고분자내의 피리딘기 몰수는 원소분석에 의하여 측정하였으며, 그 값은 가고도가 3%인 경우  $8.62 \times 10^{-3}$  mol/g, 5%인 경우  $8.25 \times 10^{-3}$  mol/g, 10%인 경우  $7.50 \times 10^{-3}$  mol/g이었다. 건조된 고분자 수 지입자를 체로 선별하여 평균 입자반경이 0.0037 mm, 0.008 mm, 0.012 mm인 것을 다음 반응실험에 사용하였다.

### 2-2. 4차화 반응실험

4차화 반응실험은 일반적인 4구반응기에서 질소분위기하에서 행하였다. 용매인 톨루엔 50 ml와 피리딘의 몰수가 56 mmol이 되도록 폴리비닐피리딘입자를 넣어 약 1시간 동안 교반시키면서 팽윤시켰다. 그 다음 부틸브로마이드 28 mmol을 반응기에 주입하였다. 약 30분마다 0.1 ml의 시료를 채취하여 부틸브로마이드의 농도를 FID (Flame Ionization Detector)가 부착된 가스크로마토그래프(Tracor 560)로 분석하였다. 분석에 사용된 컬럼은 Chromosorb 101이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 물질전달의 영향

4차화 반응이 내부물질전달에 영향을 받는지 알아보기 위하여 크기는 다르나 같은 가고도 5%를 갖는 폴리비닐피리딘과 부틸브로마이드의 반응에서 시간에 따른 부틸브로마이드의 농도변화를 Fig. 1에 나타내었다. 작은 입자의 반응속도가 크기 때문에 4차화 반응은 내부물질전달저항을 어느 정도 받는다는 것을 알 수 있었다.

가고도가 반응속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여  $\bar{r}=0.008$  mm이고 가고도가 3, 5 및 10%인 폴리비닐피리딘의 4차화에서 부틸브로마이드의 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 반응속도는 가고도가 증가할수록 감소하였는데, 이러한 결과는 가고도가 큰 고분자입

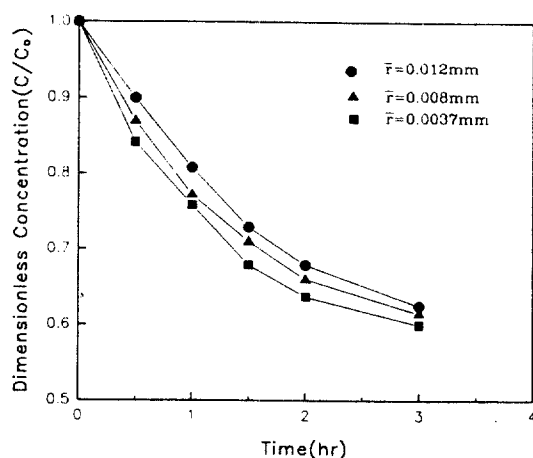


Fig. 1. Effect of average particle size on quaternization of 5% crosslinked poly(4-vinylpyridine) with 1-bromobutane in toluene at 102°C.

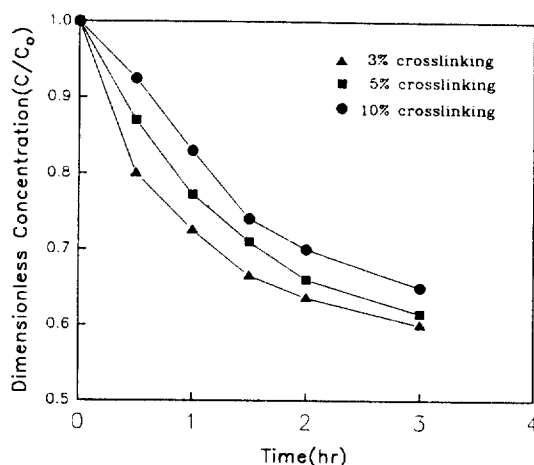


Fig. 2. Effect of degree of crosslinking on quaternization of poly(4-vinylpyridine) with 1-bromobutane in toluene at 102°C ( $\bar{r}=0.008$  mm).

수록 고분자를 팽윤시키기 어렵기 때문에 고분자내에서의 확산의 영향을 더욱 많이 받는다는 것을 시사하였다. Fig. 3에 반응물인 알킬 할라이드의 분자크기에 따른 4차화 반응에서 알킬할라이드의 농도변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 분자 크기가 작은 부틸 브로마이드의 4차화 반응속도가 분자 크기가 큰 옥틸 브로마이드 보다 더 빠르다는 것을 알 수 있었다. 이것은 분자 크기가 클수록 확산저항이 더욱 더 크다는 것을 알 수 있었다.

이상에서와 같이 폴리비닐피리딘의 구형입자 크기, 가고도 및 알킬 할라이드의 분자 크기가 클수록 4차화 반응속도가 감소하므로 위 실험 영역에서는 고분자수지 내에서 확산저항이 모델 전개에 중요한 변수임을 알 수 있다.

### 3-2. 온도의 영향

온도가 4차화 반응에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 92°C와 102°C에서 각각 반응성을 알아보았다. Fig. 4는 가고도가 5%인 폴리비닐피리딘과 부틸브로마이드의 반응을 시간에 따라 도시한 것이다. 온도가 높을수록 반응속도는 증가하였다. 또한 반응이 진행됨에 따라 결보기 반응속도가 감소함을 알 수 있었으며 특히 전환율

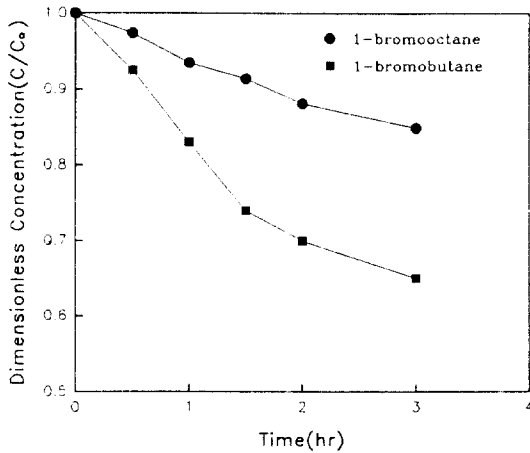


Fig. 3. Effect of substrate size on quaternization of 10% crosslinked poly(4-vinyl pyridine) in toluene at 102°C( $\bar{r}=0.008$  mm).

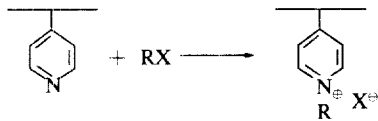
이 커질수록 겉보기 반응속도가 급격히 감소하였다. 이것은 고분자 사슬에 피리딘기들이 연결되어 있으므로 4차화 반응이 진행됨에 따라 고분자 자체가 양전장을 띠게 되어 주위에 있는 피리딘기의 4차화 반응에 상당히 큰 영향을 끼쳐 나타나는 현상으로 사료된다.

### 3.3. 용매의 영향

일반적으로 4차화 반응은 용매의 극성이 클수록 잘 된다고 알려져 있으며, 또한 폴리비닐피리딘과 알킬할라이드의 반응에서 극성이 큰 methanol, nitrobenzene, dimethylformamide 등의 용매는 부반응을 일으킨다고 알려져 있다[19]. 따라서 용매가 부반응을 일으키지 않는 톨루엔과 클로로벤젠을 사용하였다. Fig. 5에서 보듯이 톨루엔보다 극성이 큰 클로로벤젠에서 4차화 반응속도가 더 큰 것을 알 수 있었다. 이는 4차화 반응이 일어날 때 이온쌍을 형성하기 때문에 전이상태의 활성화 에너지는 용매의 극성이 증가할수록 감소하기 때문으로 생각된다[6].

### 3.4. 모델을 통한 해석

폴리비닐피리딘과 알킬할라이드의 4차화 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



폴리비닐피리딘 수지입자는 스티렌과 4-비닐피리딘의 반응성이 비슷하므로[20, 21] 내부 전체의 물리적 성질이 균일하고, 평균입자 반경  $R$ 을 갖는다고 가정하였다. 알킬할라이드는 외부용액에서 구형 입자 표면까지 전달되어 구형입자 내부로 확산되어 들어간다. 또한 4차화 반응속도는 알킬할라이드의 국부농도뿐만 아니라 인근 기능기의 반응진행여부에 의하여 결정되므로 반응속도상수는 반응이 진행됨에 따라 변한다고 가정하였다.

외부 용액에서 알킬할라이드의 감소속도는 수지입자로의 물질전달속도와 같으므로 물질수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[22].

$$V_p \frac{dC_b(t)}{dt} = h \cdot (nA) \cdot \left[ \frac{C(R, t)}{\lambda} - C_b(t) \right] \quad (1a)$$

여기에서  $n$ 은 수지입자의 갯수이며,  $A$ 는 수지입자 하나의 표면적이

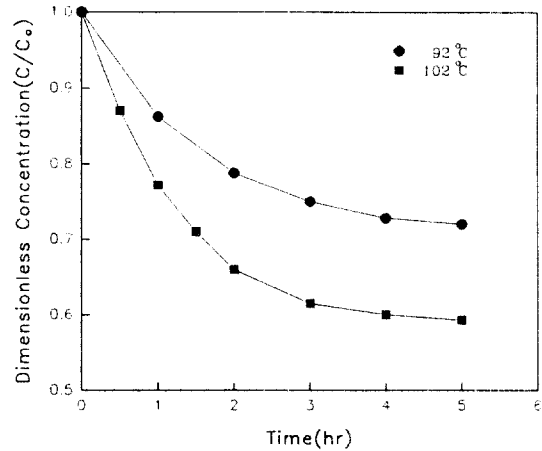


Fig. 4. Effect of temperature on quaternization of 5% crosslinked poly(4-vinyl pyridine) with 1-bromobutane in toluene( $\bar{r}=0.008$  mm).

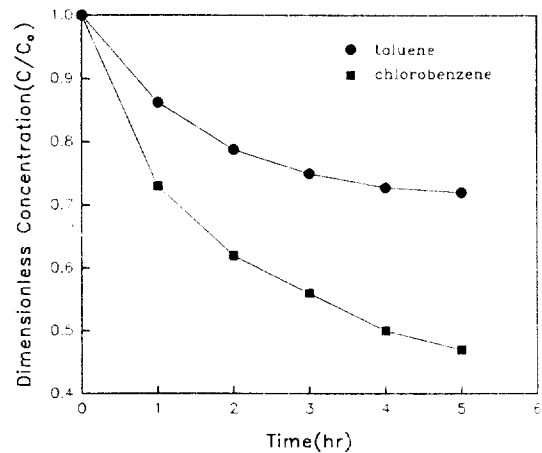


Fig. 5. Effect of solvent on quaternization of 5% crosslinked poly(4-vinylpyridine) with 1-bromobutane at 92°C( $\bar{r}=0.008$  mm).

다.  $n$ 과  $A$ 는 아래 식으로부터 계산할 수 있으므로

$$nA = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} \cdot 4\pi R^2 = \frac{3m}{\rho R}$$

식 (1a)는 다음과 같이 된다.

$$V_p \frac{dC_b(t)}{dt} = h \cdot \frac{3m}{\rho R} \left[ \frac{C(R, t)}{\lambda} - C_b(t) \right] \quad (1b)$$

$$C_b(0) = C_{b0}$$

여기에서  $C_{b0}$ 는 외부용액에서 알킬할라이드의 초기 농도이며,  $h$ 는 외부 물질전달계수,  $\lambda$ 는 분배계수, 그리고  $m$ 은 폴리비닐피리딘의 질량이다. 또한 내부에서의 국부 반응속도식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_q(r, t)}{\partial t} = v_i \quad (1c)$$

$$C_q(r, 0) = 0$$

여기에서  $C_q$ 는 4차화된 피리딘기의 농도이다.

입자 내부에 있는 알킬할라이드의 물질수지식과 경계조건 및 초

기 조건은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = \frac{D_r}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right] - v_i \quad (1d)$$

$$D_r \frac{\partial C(R, t)}{\partial t} = h \left[ C_b(t) - \frac{C(R, t)}{\lambda} \right]$$

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial r} = 0$$

$$C(r, 0) = 0$$

여기에서  $D_r$ 는 고분자내에서의 유효확산계수이며, 일정하다고 가정하였다.

4차화 반응의 속도상수는 반응이 진행됨에 따라 변하므로 임의의 전환율에서 반응속도는 초기 반응속도가  $k_0$ , 겔보기 반응속도변화가 큰 전환율  $j$ 에서 반응속도  $k_j$ 로 주어질 때 이들 두 반응속도의 내삽으로 다음과 같이 표현하였다.

$$v_i = k_i \frac{\alpha - j + (1 - \alpha) C_b / C_{b0}}{1 - j} C(1 - C_q / C_{sq}) \\ = k' C(1 - C_q / C_{sq}) \\ \alpha = k_j / k_i \quad (1d)$$

여기에서  $C_q$ 는 구형입자에서 피리딘기의 초기농도를 나타낸다.

다음과 같이 무차원군을 정의하여 위의 식들을 정리하면 아래와 같다.

$$C_b = \frac{C_b}{C_{b0}} \quad C = \frac{C}{C_{b0} \lambda} \quad C_q = \frac{C_q}{C_{sq}} \\ x = \frac{r}{R} \quad \tau = \frac{D_r t}{R^2} \quad \phi^2 = \frac{R^2 k_i}{D_r} \\ \phi'^2 = \frac{R^2 k'}{D_r} \quad \psi = \frac{C_{b0} \lambda}{C_{sq}} \quad B_i = \frac{hR}{D_r \lambda} \quad (2)$$

$$v = \frac{m \lambda}{V_b \rho} \\ \frac{dC_b(\tau)}{d\tau} = -3vB_i [C_b(\tau) - C(1, \tau)] \quad (3a)$$

$$C_b(0) = 1 \\ \frac{\partial C_b(x, \tau)}{\partial \tau} = \psi \phi'^2 C(x, \tau) [1 - C_q(x, \tau)] \quad (3b)$$

$$C_q(x, 0) = 0 \\ \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right) - \frac{1}{\psi} \frac{\partial C_q(x, \tau)}{\partial \tau} \\ \frac{\partial C(1, \tau)}{\partial x} = -\frac{1}{3v} \frac{dC_b(\tau)}{d\tau} \quad (3c) \\ \frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0 \quad C(x, 0) = 0$$

무차원군의 물리적 의미는 다음과 같다.

$$\phi^2 = \frac{\text{4차화 초기 반응속도}}{\text{확산속도}} \\ v = \frac{\text{폴리피리딘 부피}}{\text{외부 용액의 부피}} \times \text{분배상수} \\ v/\psi = \frac{\text{4차화 가능한 알킬할라이드 양}}{\text{총 알킬할라이드 양}} \\ B_i = \frac{\text{외부 물질전달속도}}{\text{내부 확산속도}}$$

4차화 반응에서 폴리피리딘 구형입자의 부피는 용매의 부피보다 매우 작기 때문에 반응 초기 일정한 시간을 제외하고는 담체내부로 의 물질전달과정을 준 정상상태(quasi-steady-state)로 가정할 수 있다.

$$\frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right) - \phi'^2 C(x, \tau) [1 - C_q(x, \tau)] = 0 \quad (4a)$$

$$\frac{\partial C_q(x, \tau)}{\partial \tau} = \psi \phi'^2 C(x, \tau) [1 - C_q(x, \tau)] \quad (4b)$$

$$\frac{1}{3v} \frac{dC_b(\tau)}{d\tau} = B_i [C(1, \tau) - C_b(\tau)] \quad (4c)$$

$$C_b(0) = 1$$

$$C(x, 0) = C_q(x, 0) = \frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0$$

Frank-Kamenetskii[23]가 제시한 럼핑(lumping) 방법을 적용하여 위의 식을 정리하면 다음과 같다.

$$\zeta^2 [\bar{C}_b(\tau) - \bar{C}(\tau)] - \phi'^2 \bar{C}(\tau) [1 - \bar{C}_q(\tau)] = 0 \quad (5a)$$

$$\frac{d\bar{C}_q(\tau)}{d\tau} = \psi \phi'^2 \bar{C}(\tau) [1 - \bar{C}_q(\tau)] \quad (5b)$$

$$\frac{d\bar{C}_b(\tau)}{d\tau} = -\frac{v}{\psi} \frac{d\bar{C}_q(\tau)}{d\tau} \quad (5c)$$

$$\zeta \cos \zeta = (1 - B_i) \sin \zeta; \quad 0 \leq \zeta \leq \frac{3\pi}{2}$$

$$\bar{C}_b(0) = 1$$

$$\bar{C}_q(0) = \bar{C}(0) = 0$$

윗 식에서  $\bar{C}$ 와  $\bar{C}_q$ 를 소거하면 아래와 같다.

$$\frac{d\bar{C}_b}{d\tau} = -\zeta^2 \phi^2 v \frac{\left[ \bar{C}_b^2 + \bar{C}_b \left( \frac{v}{\phi} - 1 \right) \right]}{\left[ \frac{\zeta^2 (1-j)}{\alpha - j + (1-\alpha) C_b} + \phi^2 \left( 1 - \frac{\phi}{v} \right) + \phi^2 \frac{\psi}{v} \bar{C}_b \right]} \quad (6)$$

이를 적분하면

$$A \ln \bar{C}_b + B \ln \left[ \frac{\bar{C}_b - \lambda_1}{1 - \lambda_1} \right] + D \ln \left[ \frac{\bar{C}_b - \lambda_2}{1 - \lambda_2} \right] + \phi^2 \zeta^2 v \tau = 0 \quad (7)$$

$$\alpha_1 = 1 - \alpha$$

$$\beta_1 = (\alpha - j) + (1 - \alpha)(v/\psi - 1)$$

$$\alpha_2 = (1 - \alpha) \phi^2 \psi / v$$

$$\beta_2 = \phi^2 (1 - \psi/v)(1 - \alpha) + (\alpha - j) \phi^2 \psi / v$$

$$\gamma_1 = (\alpha - j)(v/\psi - 1)$$

$$\gamma_2 = \zeta^2 (1 - j) + \phi^2 (1 - \psi/v)(\alpha - j)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{-\beta_1 \pm \sqrt{\beta_1^2 - 4\alpha_1 \beta_1}}{2\alpha_1}$$

$$A = \frac{\gamma_2}{\gamma_1 \gamma_2} \quad B = \frac{\alpha_2 \lambda_1^2 + \beta_2 \lambda_1 + \gamma_2}{\lambda_1 (\lambda_1 - \lambda_2)}$$

$$D = \frac{\alpha_2 \lambda_2^2 + \beta_2 \lambda_2 + \gamma_2}{\lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_1)}$$

그리고 폴리비닐피리딘의 4차화된 정도는 다음과 같이 표현된다.

$$\bar{C}_q = \frac{\phi}{v} (1 - \bar{C}_b)$$

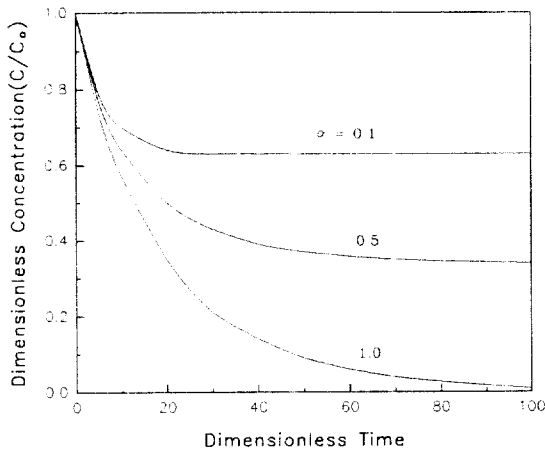


Fig. 6. Change of dimensionless bulk concentration with dimensionless time( $\phi=3.0$ ,  $j=0.67$ ,  $v=0.0127$ ,  $\psi=0.00655$ ).

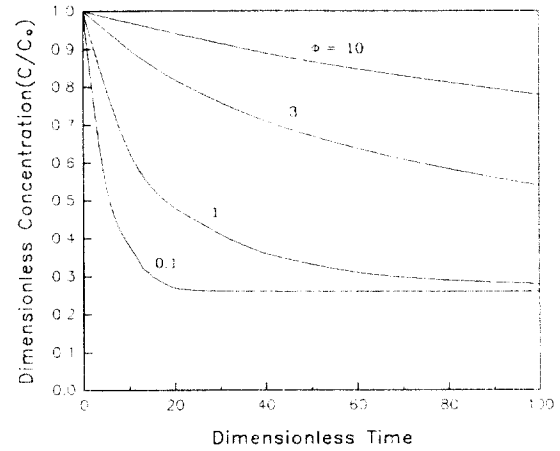


Fig. 8. Change of dimensionless bulk concentration with dimensionless time( $\alpha=0.1$ ,  $j=0.36$ ,  $v=0.0127$ ,  $\psi=0.00655$ ).

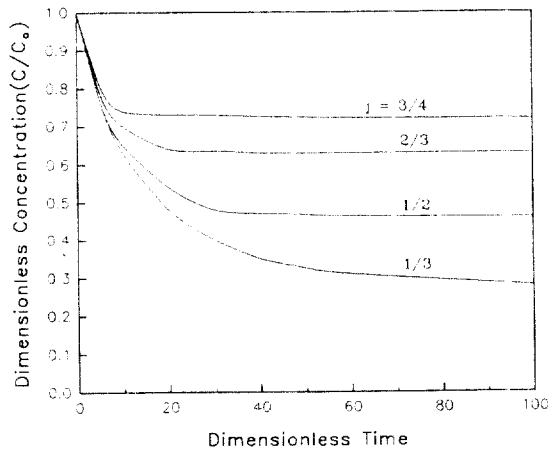


Fig. 7. Change of dimensionless bulk concentration with dimensionless time( $\phi=3.0$ ,  $\alpha=0.1$ ,  $v=0.0127$ ,  $\psi=0.00655$ ).

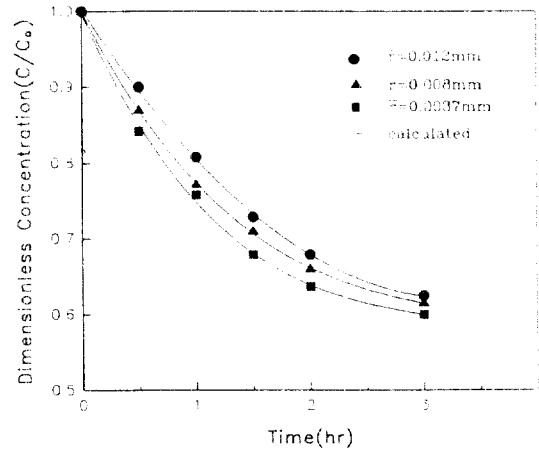


Fig. 9. Correlation of experimental data(Fig.1) with calculated results( $\alpha=0.27$ ,  $j=0.36$ ,  $v=0.0127$ ,  $\psi=0.00655$ ,  $B=1000$ ,  $D_r=2.28 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $k=9.8 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ).

이미 4차화된 피리딘기는 인근 피리딘기의 4차화 반응속도에 영향을 주게 되는데 이러한 영향의 정도는 무차원 변수  $\alpha$ 와  $j$ 의 변화로 나타낼 수 있다.  $j$ 는 반응속도가 급격히 변하는 시점에서의 전환율이며,  $\alpha$ 는 전환율  $j$ 에서의 반응속도상수와 초기 반응속도상수의 비이다.  $\alpha$ 가 감소할수록,  $j$ 가 증가할수록 4차화된 피리딘기가 인근 피리딘기의 4차화 반응에 큰 영향을 주게 된다. Fig. 6은 무차원 변수  $\alpha$ 의 변화에 따른 계산결과이다.  $\alpha$ 가 작을 때  $j$ 값 근방에서 겔보기 반응속도가 급격히 변하는 것을 알 수 있다. 4차화된 피리딘기 근방에 있는 피리딘기의 4차화 반응속도는 초기반응속도의 0.1-0.36배 정도 된다고 보고되어 있으므로[8, 9] Fig. 7은  $\alpha=0.1$ 로 하여 무차원 변수  $j$ 의 변화에 따른 계산결과이다. 전환율이  $j$  근방에서 겔보기 반응속도가 급격하게 변하는 것을 알 수 있다. Fig. 6과 7에서 보듯이  $\alpha$ ,  $j$ 의 변화에 따라 초기 반응속도는 변하지 않는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 Thiele modulus 변화에 따른 계산결과이다. Thiele modulus 변화에 따라 초기 겔보기 반응속도는 변하는 것을 알 수 있다. Thiele modulus가 증가하면 초기 겔보기 반응속도는 감소하게 된다. 이는 고분자임자의 반경이 일정할 때 유효 확산계수가 감소하기 때문이다. 따라서 Fig. 2와 3에서 알 수 있듯이 가교도와 반응물질의 크기가 증가할수록 유효 확산계수는 감소하므로 Thiele modulus는 증가하여 겔보기 반응속도는 감소하게 된다.

Fig. 9는 가교도가 5%인 폴리비닐피리딘의 4차화 반응의 실험결

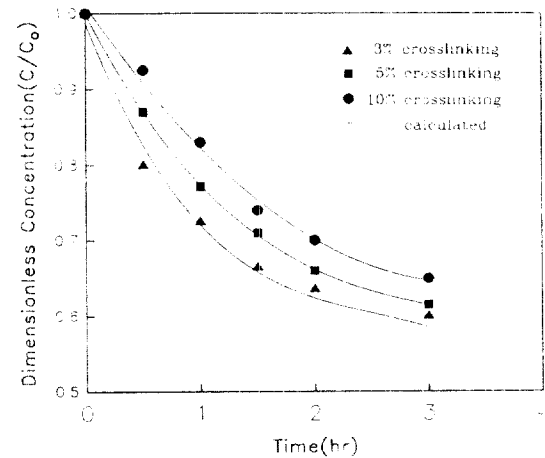


Fig. 10. Correlation of experimental data(Fig.2) with calculated results( $\alpha=0.27$ ,  $j=0.36$ ,  $v=0.0127$ ,  $\psi=0.00655$ ,  $\bar{r}=0.008 \text{ mm}$ ).

과와 모델에 의한 계산값을 비교한 것이다. 실선이 계산값이고 각 점들이 실험값이다. 실험조건으로부터  $v=12.7 \times 10^{-3}$ ,  $\psi=6.55 \times 10^{-3}$

이고 교반속도가 크기 때문에  $B=1000$ 으로 두었다. 앞의 값들을 모델식에 대입하여 계산하면  $D_e=2.28 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $k_i=9.8 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ 이며 전환율이 0.36일 때의 반응속도 상수를 초기 반응속도 상수의 0.27배로 하였을 때 실험값과 잘 일치하였다. 따라서 4차화된 피리딘기가 인근 피리딘기의 4차화 반응에 상당히 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. Fig. 10은 가교도 변화에 따른 실험결과(Fig. 2)와 모델에 의한 계산값을 비교한 그림이다. 가교도가 반응속도에 영향을 주므로 유효 확산계수를 변화시켰다. 가교도가 3%, 5%, 10%일 때 유효 확산계수를  $4.5 \times 10^{-7}$ ,  $2.28 \times 10^{-7}$ ,  $6.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 하였을 때 실험값과 잘 일치하였다.

#### 4. 결 론

가교 폴리비닐피리딘을 합성하여 알킬할라이드와의 4차화 반응속도를 조사하였다. 가교 폴리비닐피리딘의 4차화 반응에서 용매의 극성이 클수록, 알킬할라이드의 분자 크기가 작을수록 반응속도는 증가하였다. 반응 진행 정도에 따라 반응속도 상수가 변하는 새로운 모델을 세워 가교 폴리비닐피리딘과 부틸브로마이드 반응에 적용하여 해석한 결과, 피리딘기의 약 1/3 정도가 반응이 된 후 반응속도는 초기 반응속도의 1/4로 감소하였다. 그러므로 3차원 구조를 갖는 가교 폴리비닐피리딘의 4차화 반응에서 이미 4차화된 피리딘기가 인근 피리딘기의 4차화 반응에 미치는 영향이 매우 크다는 것을 알 수 있었다.

#### 사용기호

$C_b$	: alkyl halide concentration in the bulk
$C_{b0}$	: initial alkyl halide concentration in the bulk
$B_i$	: Biot number
$C$	: alkyl halide concentration within polymer bead
$C_q$	: concentration of quaternized pyridine groups
$C_{q0}$	: initial concentration of pyridine groups in polymer bead
$C$	: dimensionless alkyl halide concentration within polymer bead
$C_b$	: dimensionless alkyl halide concentration in the bulk
$C_q$	: dimensionless concentration of quaternized pyridine groups
$\bar{C}$	: lumping-treated dimensionless alkyl halide concentration in the polymer
$\bar{C}_b$	: lumping-treated dimensionless alkyl halide concentration in the bulk
$\bar{C}_q$	: lumping-treated dimensionless concentration of quaternized pyridine groups
$C_{bs}$	: alkyl halide concentration at surface of poly(vinyl pyridine) bead
$D_e$	: effective diffusivity
$h$	: mass transfer constant
$k$	: reaction rate constant
$k_i$	: initial reaction rate constant
$k_j$	: reaction rate constant when conversion is $j$
$m$	: mass of poly(vinylpyridine) used in the reaction
$r$	: radial position from center
$R$	: particle radius
$t$	: time
$v_i$	: local quaternization rate

$V_b$	: volume of bulk solution
$x$	: dimensionless radial position

#### 그리스 문자

$\rho$	: density of crosslinked poly(vinylpyridine)
$\phi$	: Thiele modulus
$\alpha$	: ratio of $k_f$ to $k_r$
$\lambda$	: partition coefficient

#### 참고문헌

- Adams, B. A. and Holmes, E. L.: *J. Soc. Chem. Ind.(London)*, **54**, 1(1935).
- Kronick, P. L. and Fuoss, R. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6114 (1955).
- Hirsch, E. and Fuoss, R. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6115 (1955).
- Watanabe, M. and Fuoss, R. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 527 (1956).
- Coleman, B. D. and Fuoss, R. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5472 (1955).
- Fuoss, R. M., Watanabe, M. and Coleman, B. D.: *J. Polym. Sci.*, **48**, 5(1960).
- Tsushima, E. and Irie, S.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 789(1973).
- Caryle, R. M.: *Chem. Ind.*, **34**, 561(1982).
- Ford, W. T. and Tomoi, M.: "Polymer-supported Phase Transfer Catalysts: Reaction Mechanisms", *Advances in Polymer Science*, **55**, 52(1984).
- Arends, C. B.: *J. Chem. Phys.*, **39**, 1903(1963).
- Morcellet-Sauvage, J. and Loucheux, C.: *Makromol. Chem.*, **176**, 315(1975).
- Boucher, E. A., Groves, J. A. and Mollett, C. C.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **73**, 1629(1977).
- Boucher, E. A., Khosravi-Babadi, E. and Mollett, C. C.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 427(1978).
- Boucher, E. A., Khosravi-Babadi, E. and Mollett, C. C.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 1728(1979).
- Boucher, E. A. and Mollett, C. C.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 75(1982).
- Frere, Y. and Gramain, P.: *Macromolecules*, **25**, 3184(1992).
- Chow, L. Y. and Fuoss, R. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1095 (1958).
- Greig, J. A. and Sherrington, D. C.: *Polymer*, **19**, 163(1978).
- Bernard, D. C. and Fuoss, R. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5472 (1955).
- Fuoss, R. M. and Cathers, G. I.: *J. Polym. Sci.*, **4**, 97(1949).
- Tamikado, T.: *J. Polym. Sci.*, **43**, 489(1960).
- Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Oxford University Press, Oxford(1956).
- Frank-Kamenetskii, D. A.: "Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics", 2nd ed., Plenum, New York(1969).