

## 고분자 화학 강좌(3) 공중합(Copolymerization)

안 태 완※ · 박 이 순※

### 1. 서 론

두가지 혹은 그 이상의 단량체를 섞어 동시에 쇄상 중합을 시키는 경우를 공중합이라고 하여 한 종류의 단량체를 중합시키는 단일중합(Homopolymerization)과 구별된다. 그 결과 공중합체(Copolymer)가 얻어지며, 그 성분조성은 원료성분과 단량체의 반응성비(Reactivity ratio)로 나타낼 수 있다. 세가지의 단량체를 공중합시키는 경우는 세성분공중합(Terpolymerization)이라고 하며, 여기에서는 설명을 생략한다.

#### 1-a. 공중합의 반응성

공중합의 반응성은 그 단량체쌍의 성질에 따라 결정된다. 공중합을 일으키는 단량체쌍의 수효는 매우 많으나, 다음 세가지 경우는 주의할 요한다.

(1) 단일중합은 하지만 공중합이 일어나지 않는 경우가 있다. 예로써 Vinylacetate 와 Styrene 의 공중합을 들 수 있다. Vinylacetate 는 단일중합시 Styrene 보다 20 배 빨리 반응하지만, 이 둘을 공중합시키면 공중합체가 얻어지지 않고 2% 미만의 Vinylacetate 를 포함하는 polystyrene 이 얻어진다. 더우기 1~2%의 Styrene 을 포함하는 원료성분은 전혀 공중합을 일으키지 않는다. 이 때 Styrene 은 중합방지제의 역할을 한다(2-c 참조).

(2) 단일중합을 하지 않는 단량체가 공중합을 일으키는 경우.

이것은 주로 두 단량체간에 작용하는 극성효과 때문이다. 예를 들면, Maleic anhydride, Diethyl fumarate 같은 Electron acceptor 인 단량체는 단일중합을 일으키지 못하지만, Styrene, Vinylether, Stilbene 과 같이 Electron donor 의 성질을 가진 단량체와 섞어 주면 쉽게 공중합체를 형성한다.

(3) 이외에 공중합을 일으키지 않는 두 단량체에 제삼의 단량체를 넣어 주면 세성분공중합을 일으킬 수 있는 경우도 알려져 있다[1].

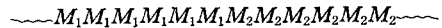
#### 1-b. 공중합의 이점

※ 서울대학교 공과대학 응용화학과

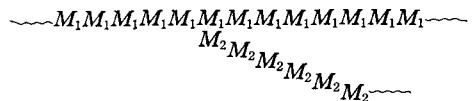
공중합은 다음 2 가지 점에서 유용하다. 첫째로 쇄상중합을 일으키는 단량체, 라디칼, 양이온 및 음이온들의 반응성을 알 수 있다. 또 공중합시 단량체의 거동은 화학적 구조가 반응성에 미치는 영향을 알아볼 수 있게 한다. 둘째로 사용하는 단량체의 종류, 비율을 조절하여 요구되는 성질을 가진 중합체를 만들 수 있으므로 공업적인 면에서 중요하다. 예로 Styrene 을 단일중합시키면 강도 및 용매 저항성이 낮은, 부스러지기 쉬운 Plastic 이 얻어지나, Acrylonitrile 과 공중합시키면 강도와 용매 저항성을 증가시킬 수 있다. 또 Diene 단량체들과 공중합시키면, 탄성을 가진 제품을 얻을 수 있다. 그리고 Acrylonitrile 및 Butadiene 과의 세성분공중합으로 위에 말한 세성질을 모두 개량할 수 있다. Styrene 은 이런 여러가지 용도로 현재 년 30억 pound 이상 생산되고 있다.

#### 1-c. 공중합체의 종류

공중합체는 라디칼, 이온 반응기구중 어느 방법에 의해서도 만들 수 있으며, 그 구조에 따라 다음 4 가지로 분류한다. 첫째 공중합체 사슬에 두 단량체가 무질서하게 배열되어 있는 것을 불규칙 공중합체(Random copolymer)라 한다. 둘째 공중합체 사슬내에 두 단량체가 규칙적으로 교대 교대로 결합하고 있는 것을 교호공중합체(Alternating copolymer)라 한다. 일반적인 공중합 방법으로는 이 두가지 구조 혹은 그 중간 형태의 것이 만들어진다. 다음 블럭공중합체(Block copolymer)는 선상 공중합체로서 단량체 각각의 긴 사슬이 이어진 형태이다.



네번째 그라프트 공중합체(Graft copolymer)는 한 종류 단량체의 기본사슬에 다른 단량체의 사슬이 가지모양으로 붙어 있는 구조이다.



블럭 및 그라프트 공중합을 만드는 방법 및 성질에 대해서는 다음 강좌에서 논의될 것이다.

## 2. 공중합체 성분

### 2-a. 공중합 방정식

Alfrey 등은 성장사슬(라디칼 혹은 이온)의 반응성은 사슬끝의 단량체에만 의존하며 그 앞의 반복단위와는 관계가 없다는 가정을 하여 공중합 방정식을 유도하였다<sup>(2)</sup>. 단량체  $M_1$ ,  $M_2$ 를 공중합시키는 경우를 생각한다. 개시반응이 라디칼 및 이온 반응기구를 포함한 일반적인 경우, 반응결과  $M_1^*$ ,  $M_2^*$ 로 표시할 수 있는 두 종류의 성장사슬이 생기며, 단량체와 반응하는 성장반응은 다음 4가지가 있다.



위 식에서  $k_{11}$ 은  $M_1^*$ 으로 끝난 성장사슬에  $M_1$  단량체가 부가되는 반응속도 상수이며  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{22}$ 도 유사한 뜻을 가진다. 두 단량체가 소비되는 속도식은 다음과 같다.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (6)$$

(5)식을 (6)식으로 나누면 단량체  $M_1$ ,  $M_2$ 가 공중합체를 형성하는 비율, 즉 공중합체 성분이 된다.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{12}[M_1^*][M_2]}{k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (7)$$

(7)식에서  $[M_1^*]$ ,  $[M_2^*]$ 항을 소거하기 위하여 정상상태 농도가정을 한다. 이 가정은 어느 정도 반응이 진행된 후  $[M_1^*]$ ,  $[M_2^*]$ 의 농도가 일정하게 유지된다는 것으로, 이것은  $[M_1^*]$ ,  $[M_2^*]$ 의 상호변화율이 같다는 것과 동등하다.

$$\text{즉 } k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (8)$$

(7), (8)식을 결합하여 정리하면 다음과 같은 공중합 방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (9)$$

여기서  $r_1$ ,  $r_2$ 는 단량체 반응성비(Monomer reactivity ratio)라 하며 다음과 같이 정의된다.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

이것은 단량체가 공중합하는 경향을 나타내 준다. 가령  $r_1$ 이 1보다 크면  $M_1^*$ 이  $M_2$ 보다  $M_1$  단량체와 우선적으로 반응하며, 1보다 작으면 그 반대가 되고, 0이면  $M_1$  단량체는 단일중합을 일으키지 않음을 나타낸다.

공중합 방정식을 유도하는데 정상상태 가정을 사용했으나, 이 가정을 쓰지 않고 통계학적 방법으로도 같은 식이 유도됨이 밝혀져 있다<sup>(3)(4)</sup>. 공중합 방정식을 사용하여, 단량체들의  $r_1$ ,  $r_2$  값을 알고 있고, 원료성분을 조절하므로써 원하는 성분을 가진 공중합체를 만들 수 있다.

(9)식은 공중합체 성분을 mole 비로 표시한 것이다. 이것을 물분율로도 나타낼 수 있다. 지금  $f_1$ ,  $f_2$ 를 원료내의 단량체 물분율이라 하고,  $F_1$ ,  $F_2$ 를 공중합체내의 물분율이라 하면,

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (10)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (11)$$

위 식과 같이 표시되고,

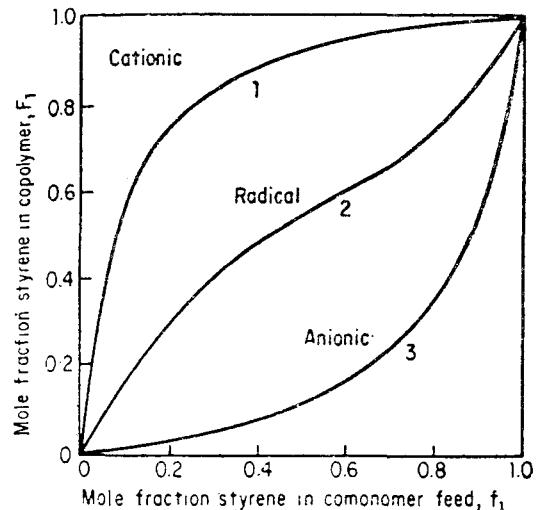
(10), (11)식과 (9)식으로부터 물분율로 표시된 공중합 방정식을 얻을 수 있다.

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (12)$$

이론적 연구에는 물분율로 표시된 식이 더 유용하다.

### 2-b. 공중합 방정식의 사용범위

공중합 방정식은 실험적으로 많이 확인되었다. 개시 반응의 종류에 따라  $r_1$  및  $r_2$ 의 값이 달라지기는 하나 공중합 방정식 자체는  $r_1$ ,  $r_2$  값에 관계없이 적용할 수 있다. 예로 Styrene( $M_1$ )과 Methylmethacrylate( $M_2$ )계는 라디칼 공중합에서는  $r_1$ ,  $r_2$ 가 각각 0.52, 0.46이나, 양이온 공중합에서는 10, 0.1이고 음이온 공중합에서는 0.1, 6이 된다고 알려져 있다<sup>(5)(6)</sup>. 그림(3



그림(3-1) Styrene-Methylmethacrylate 공중합계의 개시제에 따른 공중합곡선  
 1→SnCl<sub>4</sub>  
 2→Benzoyl peroxide } 개시제  
 3→Na/liquid

—1)에 개시반응의 종류에 따른 공중합 곡선이 나타나 있다.

그림에서 보면 이온 공중합은 매우 선택적이다. 가령 원료의 단량체의 비가 1:1 이라면, 라디칼 공중합에서는 단량체비가 약 1:1인 공중합체가 생성되나, 양이온 공중합에서는 Styrene 이, 음이온 공중합에서는 Methylmethacrylate 가 주로 공중합체를 형성하는 성분이 되어 버린다. 공중합체의 성분을 조절할 수 있는 범위가 좁으므로, 이온 공중합의 실제 공업적인 용도는 제한적이다.

공중합 방정식을 유도할 때, 개시반응이나 정지반응이 포함되지 않았으므로, 공중합 방정식은 개시반응이나 정지반응의 속도에 무관하며, 중합 중지제나 사슬 이동제의 유무에도 영향을 받지 않는다. 또 공중합체의 중합도가 매우 높지 않는 범위에서는 중합도에도 영향을 받지 않는다. 물론 특정한 개시반응 기구에 의한 차이, 예를 들면 개시제의 열분해, 방사선 분해, 광분해, Redox system 등은 모두 라디칼을 형성하므로, 구별하지 않고 공중합 방정식을 사용할 수 있다.

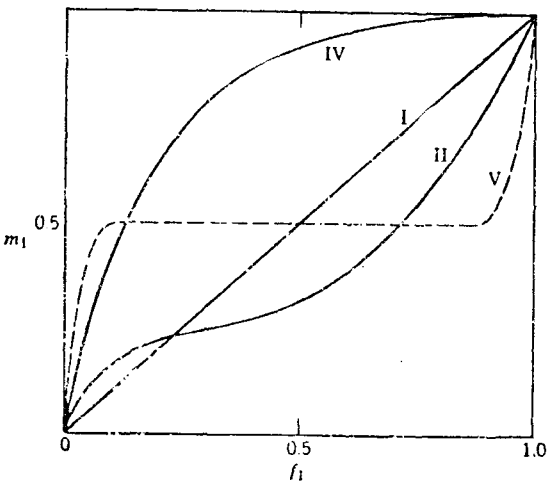
### 2-c. 공중합 거동

단량체 반응성비( $r$ )에 따라 공중합 거동이 달라지며, 다음 다섯 가지 경우를 생각할 수 있다.

#### Type I. $r_1 \approx r_2 \approx 1.0$

이 때에는  $k_{11} \approx k_{12}$ ,  $k_{22} \approx k_{21}$  이므로 성장사슬은 두 단량체에 대해 선택성을 나타내지 않으므로 불규칙 공중합체가 만들어지고, 이 공중합체의 성분은 원료성분과 거의 같다.

#### Type II. $r_1, r_2 < 1$



그림(3-2) 각 형태의 단량체 반응성비에 따른 공중합곡선

이 경우에는  $k_{11} < k_{12}$ ,  $k_{22} < k_{21}$  이 되므로 교호 공중합체를 형성하는 경향이 증가한다. 그림(3-2)에 각 형태의 공중합 거동이 나타나 있는데, 그림에서 Type II의 곡선은 Type I의 직선과 교점을 갖는다. 이 교점에서는  $F_1 = f_1$  즉 공중합체의 조성이 원료조성과 같다. 이러한 경우를 Azeotropic copolymerization 이라 한다.

#### Type III. $r_1, r_2 > 1$

이 경우에는 블록공중합체 혹은 두가지 단일 중합체의 혼합물이 얻어질 것이다. 그러나 라디칼 공중합에 있어서 이러한 계가 관찰되지 않았으며, 매우 드물게 배위 개시제에 의한 경우에만 볼 수 있다.<sup>(7)</sup>

#### Type IV. $r_1 \gg 1, r_2 < 1$

이 때 공중합체는 주로  $M_1$  단량체로 구성된다. 또  $M_1$  이 많은 원료조성에서는  $M_1$ 의 단일 중합체가 형성된다. 예로 Acrylonitrile( $r_1 = 4.1$ )과 Vinylacetate( $r_2 = 0.06$ )계를 들 수 있다.<sup>(8)</sup>

#### Type V. $r_1 \approx r_2 \approx 0$

이 때에는  $k_{11} \approx k_{22} \approx 0$  이므로 성장사슬은 교대로 다른 단량체를 부가하므로, 교호 공중합체가 형성된다. 예로 Styrene( $r_1 = 0.01$ ) - Maleic anhydride( $r_2 = 0.0$ )계와  $\alpha$ -Methylstyrene( $r_1 = 0.022$ ) - Fumaronitrile( $r_2 = 0.0$ )계를 들 수 있다.<sup>(8)</sup>

### 2-d. 단량체 반응성비( $r$ )를 구하는 방법

실험적으로  $r_1, r_2$  값을 구하기 위해서는 몇개의 ( $f_1, F_1$ ) data 를 가져야 한다. 공중합체 분석방법으로는 원소분석법, 방사성 동위원소 추적법, 자외선, 적외선 및 핵자기 분광법 등이 있고, 고전적 방법으로 아주 수율이 낮게(5% 미만) 공중합시키는 방법이 있다.

실험 data 에서  $r_1, r_2$  를 구하는 방법도 몇가지가 있다. 첫째로 (9)식을 변형하여 다음 식을 얻는다.

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left[ 1 + \frac{r_1[M_1]}{[M_2]} \right] - 1 \right\} \quad (13)$$

실험에서 얻은  $d[M_2]/d[M_1]$  값을 대입하고,  $r_2$  를 (13) 식에 따라  $r_1$  에 대해 도식하면 직선을 얻는다. 이와 같이  $M_1$  과  $M_2$  의 비를 변화시키면서 얻어지는 직선들은 교점을 이루게 되고, 이 점에서  $r_1, r_2$  의 값을 구한다.

둘째는 Fineman 과 Ross 의 방법으로 (12)식을 변형하여 다음 식을 얻는다.

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = r_2 + \left[ \frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \right] r_1 \quad (14)$$

이 식에 ( $f_1, F_1$ )의 실험치를 대입하고, 원편 항을  $r_1$  의 계수에 대해 도식하여 직선을 얻고 절편과 기울기로부터  $r_1, r_2$  를 구하는 것이다.

세번째 방법은 수율에 따른 공중합체 성분의 변화를 분석하여 구하는 방법이 근래에 고안되었다.<sup>(9)</sup>

2-e. 공중합 방정식에서 벗어남

공중합 방정식을 유도하는데 두가지 가정을 하였다. 하나는 동력학적인 것으로 성장사슬의 반응성이 사슬 맨끝의 단량체에만 의존한다는 것이었고, 또 하나는 열역학적인 것으로 성장사슬이 해성장반응(Depropagation reaction)을 일으키지 않는다는 것이었다. 공중합 방정식을 벗어나는 특수한 경우를 이 두 가정중에 어느 한 가지를 보완해 줌으로써 설명할 수 있다.

(1) Kinetic Penultimate Effect.

어떤 공중합계는 성장사슬의 반응성이 맨끝에서 두번째 단량체에도 영향을 받는다. 이것은 부피가 큰, 혹은 매우 극성인 치환기를 가진 단량체를 공중합할 때 관찰되며, 결과 어떤 원료조성에서 공중합 방정식을 사용하여 계산한 단량체 반응성비( $r$ )값이 실험치와 차이를 나타낸다. 이것을 Penultimate effect라 하며, Ham, Fordyce 등은 4개의 단량체 반응성비( $r$ )를 정의하여 이 효과를 고려한 공중합 방정식을 유도하였다<sup>(10)(11)</sup>.

(2) 해성장반응(Depropagation)

Ham의 방법과는 달리 Lowry 등은 앞절에서 유도한 일반적인 공중합 방정식에서 벗어나는 이유를 성장사슬 끝의 어떤 단량체는 해성장반응을 할 수 있다고 하여 이를 설명하였다<sup>(12)</sup>. 즉 어떤 한 특정 온도에서 단량체  $M_2$ 의 농도가 평형농도  $[M]$ 보다 떨어지면 성장사슬 끝의  $M_2$  단량체는 해성장반응을 일으켜, 결과 공중합체내에  $M_2$ 의 양이 감소하게 된다. Lowry 방법의 특징은 열역학적인 면에서 설명했다는 점과 성장-해성장 반응의 평형이 온도에 의존하므로 공중합체 성분의 온도의존성을 설명한 데 있다.

2-f. 수율에 따른 공중합 방정식의 변화

앞절에서 유도한 공중합 방정식은 약 5% 미만의 낮은 수율에서 특정한 원료성분으로부터 생성된 공중합체 성분식이다. 물론 이 때는 수율이 낮으므로 원료성분은 초기성분과 반응후의 성분이 별 차이가 없다. 그러나 Azeotropic 공중합을 제외한 모든 공중합계에서 원료성분은 수율이 많아질 수록 반응성이 적은 단량체가 퇴적되게 된다. 왜냐하면 반응성이 큰 단량체가 우선적으로 공중합체 성분이 되어버리기 때문이다. 따라서 수율에 따라 생성된 공중합체의 성분도 변화하며 이에 대한 유용한 식이 Skeist 등에 의해 고안되었다<sup>(13)(14)(15)</sup> 원료인 두 단량체의 전체농도를  $M$ 몰이라 하고, 생성된 공중합체는 원료성분보다  $M_1$  단량체가 많은 (즉  $F_1 > f_1$ ) 공중합체를 생각한다.  $dM$ 몰의 단량체가 반응했다면  $M_1$  단량체에 대한 반응전후의 물질수지에 의해 아래 식이 나온다.

$$M_1 f_1 - (M - dM)(f - df_1) = F_1 dM \quad (15)$$

이 식을 전개하여  $(df_1 \cdot dM_1)$ 항을 무시하면 다음 적분식을 얻는다.

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)} \quad (16)$$

이 식을 수율  $\left(\frac{M_0 - M}{M_0}\right)$ 에 대해 적분을 하면, 아래 식을 얻는다.

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0}\right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0}\right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta}\right]^\gamma \quad (17)$$

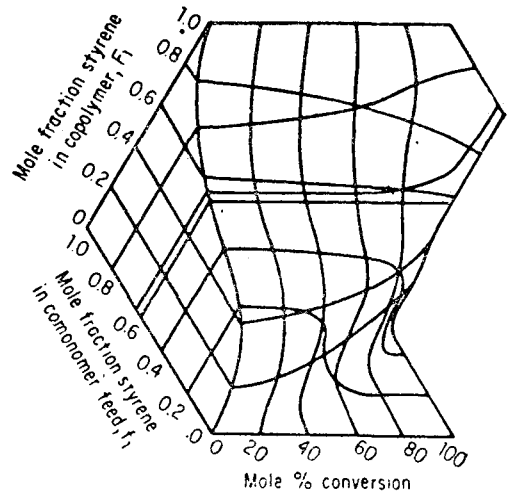
이 식에서 첨자로 쓴 0은 초기농도를 의미하고 다른 매개변수들은 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = \frac{r_2}{(1-r_2)}, \quad \beta = \frac{r_1}{(1-r_1)}, \quad \gamma = \frac{(1-r_1 r_2)}{(1-r_1)(1-r_2)}$$

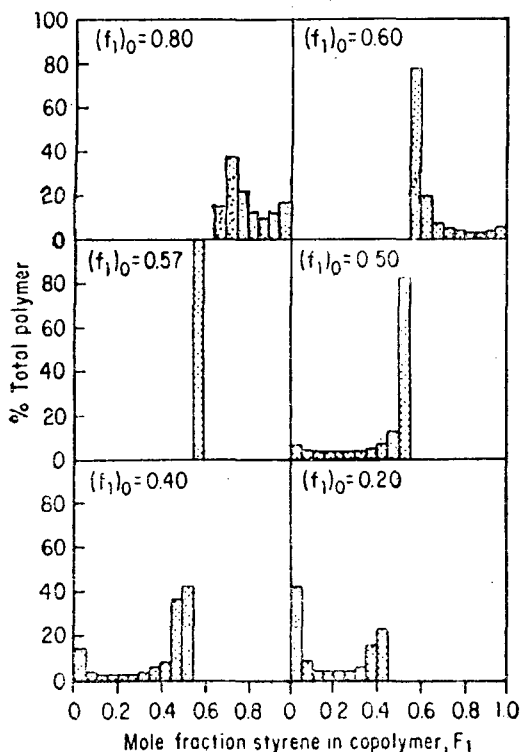
$$\delta = \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)} \quad (18)$$

(17)식을 사용하여 수율의 변화에 따른 원료조성을 계산할 수 있다. 원료조성을 알면 공중합 방정식을 사용하여 그 때의 공중합체 성분을 알아낼 수 있게 된다.

이 식을 사용한 예를 그림(3-3)과 (3-4)에 나타내었다. 이 공중합계는 Styrene( $r_1=0.30$ )과 Diethylfumarate( $r_2=0.07$ )계이며,  $r_1 r_2=0.021$ 이므로 교호공중합의 경향을 나타내며 57 몰%(Styrene)에서 Azeotropic 공중합을 일으킨다. 따라서 그림에서 볼 때 이 원료성분을 제외하고는 원료성분의 단량체가 많은 쪽으로 단량체의 퇴적이 생겨 수율 100%에서는 단일중합체가 생김을 볼 수 있다. 그림(3-4)는 몇 개의 원료성분에서 수율 100%까지 공중합시켰을 때의 중합체 분포를 보



그림(3-3) Styrene( $M_1$ )-Diethylfumarate( $M_2$ ) 공중합계( $r_1=0.3, r_2=0.07$ )에 있어서 원료조성과 수율에 따른 공중합체 성분



그림(3-4) Styrene mole%로 표시된 각각의 원료조성을 100% 수율까지 중합시켰을 때 공중합체성분의 분포. (Styrene-Diethylfumarate 공중합계)

인 것이다. 여기서 Azeotropic 조성을 벗어날 수록 공중합체 성분의 분포가 넓어지는 것을 볼 수 있다. 공업적으로는 가능한 좁은 분포범위를 가진 것이 요구된다. 이러한 목적을 위해 100% 수율 이전에 중합을 중단시키는 방법과, 반응성이 큰 단량체를 계속적으로 공급하여 원료조성을 일정하게 유지하는 두가지 방법이 쓰인다.<sup>(16)(17)</sup>.

### 3. 라디칼 공중합

앞절에서는 어느 특정한 반응기구를 정하지 않고 일반적인 공중합을 논의했다. 이론은 마찬가지로 적용되나, 라디칼 공중합의 특징은 다음과 같다.

#### 3-a. 반응조건의 영향

단량체 반응성비( $r$ )은 개시반응 및 정지반응에 영향을 받지 않을뿐 아니라 반응매체에도 관계가 없다. 따라서  $r$  값이 정해지면 공중합체 성분은 Bulk 중합, 용액중합 등 어떤 중합방법이든 간에 같게 되며 용매의 종류에도 무관하다. 그러나 유화중합 및 현탁중합시는 단량체의 성질에 의해 벗어나는 경우가 있다.<sup>(21)(22)</sup>.

온도가 단량체 반응성비에 미치는 영향은 온도가 증

가할 수록  $r$  값이 약간씩 증가하는 경향을 나타낸다. 결과 중합의 선택성이 감소하게 된다. 예로 Styrene-Methylmethacrylate 계에서  $r_1$  및  $r_2$ 의 값은 각각 60°C에서 0.52, 0.46 이고, 131°C에서 0.59, 0.54로 증가한다.<sup>(23)</sup>

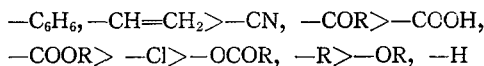
고압하에서의 중합이 실제 공업에서 중요하나, 압력의 영향을 연구한 자료는 적다. 일반적으로 압력의 영향은 온도의 영향과 비슷하여, Methylmethacrylate-Acrylonitrile 계에서  $r_1 r_2$ 의 값은 1기압에서 0.16, 100기압에서 0.54, 1,000기압에서 0.91로 증가한다. 따라서 압력이 증가할 수록 불규칙성 공중합체가 만들어진다.<sup>(24)</sup>

#### 3-b. 반응성

라디칼 공중합은 라디칼 반응에 있어 분자구조와 반응성간의 연구에 유용하며 다음 세가지 효과로 설명된다.

##### (1) 공명효과

라디칼에 대한 단량체의 반응성은 단량체내에 있는 치환기가 공명안정화를 크게 할 수록 증가한다. 이러한 치환기의 순서는 다음과 같다.



한편 단량체에 대한 라디칼의 반응성을 생각하면, 공명안정화시키는 치환기의 효과는 반대가 된다. 왜냐하면 공명안정화를 크게 일으키는 치환기가 존재하면 성장사슬 끝의 라디칼이 안정화 되어 더 이상 반응을 잘 안 일으키기 때문이다.

##### (2) 입체효과

라디칼-단량체 반응은 입체효과의 영향을 받는다. 이것은 표(3-3)의 Ethylene 치환체들의 반응성을 살펴보면 알 수 있다.

표에서 보면 같은 위치에 치환기가 둘 일 때에는 치환기의 효과는 부가적으로 증가한다. 그러나 두번째의 치환기가 이미 있는 것과 틀린 위치에 들어가면 반응성은 입체장애로 인하여 감소하게 된다. 따라서 Vinyl-

(표 3-3) 라디칼-단량체 반응의 속도상수( $k_{12}$ )<sup>(18)</sup>

단량체	Polymer Radical		
	Vinyl acetate	Styrene	Acrylonitrile
Vinyl chloride	10,100	8.7	720
Vinylidene chloride	23,000	78.0	2,200
cis-1,2-Dichloroethylene	370	0.6	—
trans-1,2-Dichloroethylene	2,300	3.9	—
Trichloroethylene	3,450	8.6	29
Tetrachloroethylene	460	0.7	4.1

chloride를 기준으로 하여 Vinylidene chloride는 2~10배 반응성이 증가하는데 비해 1,2-Dichloroethylene은 2~10배 정도 감소한다.

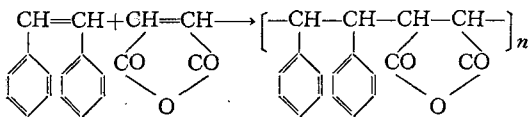
1,2-위치에 치환된 단량체들이 공중합에서 반응성이 낮기는 하지만, 이것은 단일중합시의 반응성보다는 훨씬 크다. 실제 1,2-위치에 치환기를 가진 단량체는 강한 입체장애 때문에 단일중합 거의 일으키지 못하며, 공중합시의 낮은 반응성도 실제 2-위치에 치환기를 가지지 않은 공중합체중의 다른 단량체에 의해 나타나는 것이다.

cis, trans 이성체인 단량체들의 반응성을 보면 trans 이성체가 6배 정도 반응성이 강함을 볼 수 있다.<sup>(19)</sup> 이러한 차이는 cis 이성체가 반응의 여기상태(transition state)에서 공명안정화를 위해 필요한 완전한 평면상의 구조를 이룰 수 없음에 기인한다.<sup>(20)</sup>

Trichloroethylene, 및 Tetrachloroethylene은 1,2-위치에 있는 치환기의 영향이 합쳐져 나타남을 볼 수 있다. 즉 Trichloroethylene은 Vinylidene chloride보다는 반응성이 낮지만 1,2-위치에 치환기를 가진 단량체보다는 높은 반응성을 나타낸다. 한편 불소원자를 치환기로 가진 단량체는 위에서 한 논의에서 예외적 성질을 나타낸다. 즉 Tetrafluoroethylene이나 chlorotri-fluoroethylene은 오히려 반응성이 증가하는데, 이것은 주로 불소원자의 크기가 작은 것에 기인한다.

### (3) 극성효과

라디칼-단량체 반응에 공명효과, 입체효과 이외에 극성효과가 영향을 미친다. 일반적으로 단량체들 간에 극성의 차이가 증가할 수록 교호공중합의 경향이 나타나게 된다. 이것은 이러한 단량체쌍의  $r_1, r_2$ 의 곱이 0에 접근하는 것으로부터 알 수 있다. 또 전자를 내놓는 단량체와 전자를 당기는 단량체와의 작용으로 인해 활성화에너지가 감소하므로 반응성이 증가하게 된다. 이것은 단일중합을 일으키지 않는 두 단량체, 즉 Maleic-anhydride(전자 받개)와 Stilbene(전자 주개)이 공중합을 일으키는 사실을 볼 때 알 수 있다. 공중합의 반응식은 다음과 같이 표시된다.



### (4) Q-e론

앞에서 논의한 구조와 반응성간의 관계를 정량적으로 표시하려는 시도가 많이 있었다. 이 중에서 Alfrey, Price의 Q-e론이 가장 유용하다. 이에 의하면 성상사슬  $M_1$ 과 단량체  $M_2$ 의 반응속도상수는 다음 식으로 표시될 수 있다.

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e, e_2) \quad (21)$$

여기서  $P_1, Q_1$ 은 자기 라디칼과 단량체의 일반적인 반응성의 척도이고,  $e_1, e_2$ 는 극성의 척도이다. 단량체와 그것으로부터 생성된 라디칼에 같은  $e$  값을 쓸 수 있다고 가정하면,  $k_{11}, k_{22}, k_{21}$ 에 대해서도 (21)식과 유사한 식을 얻을 수 있다. 이것을 단량체 반응성비식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (22)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(-e_2 - e_1)] \quad (23)$$

이 식에서  $Q$ 항은 공명효과 및 약간의 입체효과를 표시하고,  $e$ 는 극성효과를 나타낸다. 각 단량체들에 대한 이  $Q, e$  값들이 임의로 택한 기준인 Styrene( $Q=1.0, e=-0.80$ )의 값과 그들의  $r$  값에 의해서 정해졌다. 이  $Q-e$  값의 표는 여러 책에 상세히 나와 있으므로 생략한다. 일반적으로  $Q$  값이 크면 공명안정화가 크고, 전자를 당기는 치환기를 가진 단량체는 양의  $e$  값을, 전자를 내놓는 치환기를 가진 단량체는 음의  $e$  값을 나타낸다.

공중합계의 두 단량체 간에  $e$  값의 차이가 클 수록  $r_1, r_2$ 의 곱이 0에 접근하게 되므로 교호공중합의 경향이 증가하게 된다. 이외에  $Q-e$  값 및 단량체 반응성비( $r$ )을 여러 공중합체들에 대해 비교하므로써 단량체-라디칼 반응에 관해 정량적 해석을 할 수 있다. 또  $Q-e$  값의 예측으로 아직 조사되지 않은 단량체 쌍의 공중합 거동과 특히 세 성분 공중합의 거동에 대해 일반적인 해석을 내릴 수 있다.

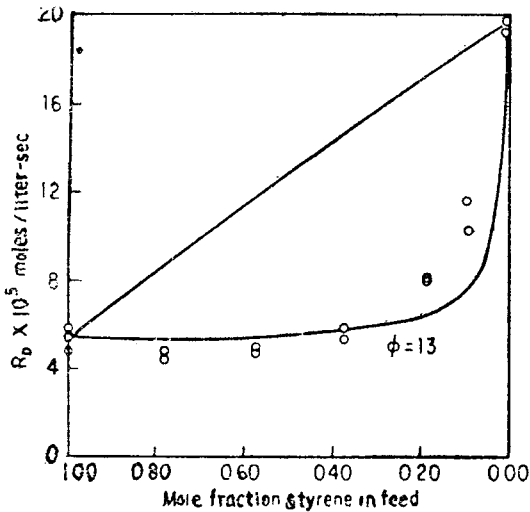
### 3-c. 공중합 속도 및 중합도

공중합 속도는 공중합체 성분과는 달리 성장반응뿐만 아니라 개시반응 및 정지반응함을 포함하게 된다. 공중합 속도식을 유도하는데 두가지 방법이 있다. 하나는 정지반응이 화학적으로 지배된다고 가정하는 것이고<sup>(25)</sup>, 또 하나는 정지반응이 확산에 의해 지배된다는 가정하에 유도된 것이다.<sup>(26)</sup> 여기서는 첫번째 방법을 논의한다. 속도식의 유도는 라디칼 단일중합 때의 방법과 유사하고, 단지 정상상태 농도가정 및 정지반응의 표현이 달라질 뿐이다. 결과식만 쓰면 아래와 같다.<sup>(25)</sup>

$$R_p = \frac{(r_1[M_1])^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2}{r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\delta_1 r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^2} \bar{R}_i^{1/2} \quad (24)$$

이 식에서  $[M_1], [M_2]$ 는 원료농도를,  $r_1, r_2$ 는 단량체 반응성비를 나타내고 나머지 변수는 아래 식으로 정의된다.

$$\delta_1 = \left( \frac{2kt_{11}}{k_{11}^2} \right)^{1/2}, \quad \delta_2 = \left( \frac{2kt_{22}}{k_{22}^2} \right)^{1/2},$$



그림(3-5) Styrene-Methyl methacrylate 계 (60°C, AIBN 개시제)에서 공중합속도의 원료성분에 대한 관계. 두 실은  $\phi=1, 13$  때의 이론곡선이며  $\circ$ 표는 실험치를 표시함.

$$\phi = \frac{kt_{12}}{2(kt_1kt_{22})^{1/2}} \quad (25)$$

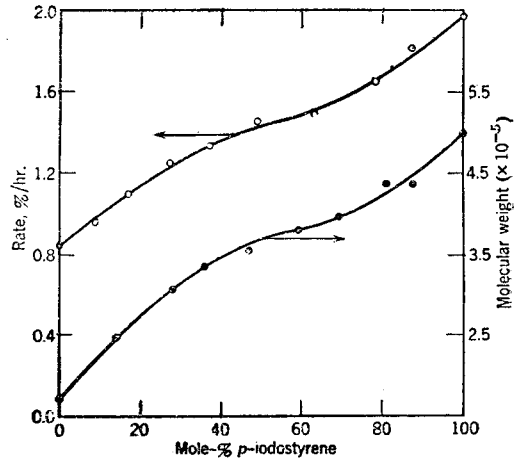
$\delta$  항은 단일중합 때 친속한  $k_p/(2kt)^{1/2}$  항의 역수에 불과하다.  $\phi$  항은 비대성 정지반응(Cross-termination)속도상수의 반과 자기정지반응(Self-termination)속도상수의 기하평균과의 비를 나타낸다.  $\phi$  값이 1보다 커지면, 비대성 정지반응이 우세함을 나타내며, 이것은 또한 교호공중합의 경향의 증가를 표시한다. 또 식(24)로부터  $\phi$  값이 1보다 커지면, 전체 공중합속도가 감소함을 알 수 있다. 그림(3-5)에서 보면  $\phi$  값이 증가할수록 공중합의 속도가 감소함을 볼 수 있다.

공중합계에서 중합도에 관한 연구는 드물다. 그림(3-6)에 Styrene-p-Iodostyrene 공중합계에 대해서 원료조성의 변화에 따른 공중합 속도 및 공중합체의 중합도가 나타나 있다<sup>(27)</sup>. 그림에서 원료성분내에 p-Iodostyrene의 양이 증가함에 따라 공중합 속도 및 중합도가 공히 증가함을 볼 수 있다.

#### 4. 이온 공중합

이온 공중합은 라디칼 공중합에 비해 훨씬 선택적이다. 양이온 혹은 음이온 공중합을 일으키는 단량체쌍의 수도 얼마되지 않는다. 양이온 공중합은 전자를 내주는 치환기를 가진 단량체를 포함한 계에서, 음이온 공중합은 전자를 당기는 치환기를 가진 단량체가 있는 공중합계에서 잘 일어난다.

이온 공중합을 일으키는 대부분의 단량체쌍에서  $r_1r_2$



그림(3-6) AIBN을 개시제로 하고 50°C에서 Benzene 용액으로 p-Iodostyrene과 Styrene을 공중합할 때 속도( $\circ$ ) 및 중합도( $\cdot$ )에 미치는 원료성분의 효과.

의 곱은 1에 근사하며, 따라서 이상 공중합의 경향을 나타낸다.

이온 공중합은 라디칼 공중합과는 달리 단량체 반응성비( $r$ )값이 개시제, 반응매체, 온도에 대해 매우 예민하게 영향을 받는다. 양 및 음이온 공중합은 비슷한 성질을 나타내므로 함께 논의한다.

##### 4-a. 단량체의 반응성

단량체의 반응성에 영향을 미치는 인자는 라디칼 공중합 때와 마찬가지로 치환기의 공명효과, 극성효과, 입체효과 등이 있다.

먼저 양이온 공중합을 생각하면, 치환기는 단량체에 전자밀도를 높일수록, 그리고 생성된 Carbonium 이온의 안정성을 높이는 것일수록 반응성을 증가시킨다. 입체효과는 라디칼 공중합때와 마찬가지로  $\beta$ - (혹은 2)- 위치에 치환기를 가진 단량체는 반응성이 저하된다. 이를 종합하여 반응성이 큰 단량체 순서로 쓰면 다음과 같다.

Vinyl ethers > Isobutylene > Styrene, Isoprene.

다음 음이온 공중합에 대해서는 전자를 당기는 치환기는 단량체에 전자밀도를 낮추고 생성된 carbanion의 안정도를 높여주므로 반응성을 증가시킨다. 입체효과를 고려하여 음이온 공중합시 단량체의 반응성을 높여주는 치환기의 순서는 다음과 같다.

$-\text{CN} > -\text{COOR} > -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{H}$

그러나 이온 공중합에 있어서는 이러한 영향보다도 반응조건(용매 및 짝이온(Gegen ion), 온도 등)이 나

타내는 영향이 더 크게 작용을 나타낸다.

**4-b. 반응조건의 영향**

대부분의 이온 공중합은 반응조건에 영향을 크게 받으며 각 공중합체에 따라 특징을 조금씩 달리할 뿐이다.

예로 Alfin Catalyst(Buthyl Lithium 등)로 개시된 Styrene-Diene 계의 음이온 공중합을 논의한다.

초기에 생성된 공중합체는 주로 Diene 으로 구성되었으며, 그 때의 공중합 속도도 Diene 단일중합 때의 그것과 매우 비슷하다. 이것은 성장사슬 끝인 Carbanion 의 짝이온인 Lithium 이온에 Diene 단량체가 우선적으로 배위결합되고, Styrene 단량체는 회합(Solvation)될 기회가 적기 때문이다. 따라서 이 중합계는 용매에 매우 예민한 영향을 받으며 표(3-4)에 이 영향을 나타내었다.

(표 3-4) Tetrahydrofuran 용매내의 Styrene-Butadiene 공중합

Mole ratio THF: initiator	Styrene in initial copolymer (%)
0.0	10
0.04	11
0.4	34
1.0	30
20.0	34

표에서 보던 극성용매인 Tetrahydrofuran 의 비율이 높아질수록 반응점(reaction site)에 Styrene 이 회합할 기회가 많아지므로 공중합체 성분내에 Styrene 의 량이 늘어남을 볼 수 있다.

또 같은 계에 대해서 용매의 종류를 바꾸고 온도를 변화시켰을 때의 영향이 표(3-5)에 나타나 있다.

(표 3-5) Styrene-Butadiene 계에 대한 용매 및 온도의 영향

용 매	온도 (°C)	Styrene in initial copolymer (%)	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
Toluene	25	9	0.1	12.5
Triethylamine	25	20	0.3	5.5
Ethyl Ether	25	33	—	—
Tetrahydrofuran	-30	85	8±1	0.2±0.1

표에서 용매의 극성이 큰 물질일 수록 생성된 공중합체내의 Styrene 함량이 증가함을 볼 수 있고 특히 THF 용매에서 온도를 -30°C 로 낮추었을 때 현격한 증가를 나타낸다.

한편 짝이온도 영향을 미치는데 이것은 예로 같은 종류, 같은 농도의 용매를 사용하고 개시제를 바꾸었을 때 단량체 반응성비(r) 값이 변화하는 사실로부터 알 수

있다.

세제로 온도에 의한 영향이 있다. 일반적으로 이온 중합에서는 성장반응에 대한 활성화 에너지의 변화범위가 라디칼 공중합체보다 훨씬 크므로, 온도에 영향을 더 받는다. 그러나 온도의 변화에 따라 일정한 경향을 나타내지 않고, 온도가 높아짐에 따라 단량체 반응성비(r) 값이 증가하는 것도 있고, 감소하는 것도 있어 일정하지 못하다.

예로 p-chlorostyrene-Isobutylene 계는 반응온도가 -90°C 에서 -30°C 로 높아짐에 따라 r<sub>1</sub> 은 1.5 배, r<sub>2</sub> 는 3 배로 각각 증가하나<sup>(28)</sup>, α-Methylstyrene-p-chlorostyrene 계에 있어서는 온도가 -78°C 에서 0°C 로 변함에 따라 r<sub>1</sub> 은 28 에서 15 로 감소하고, r<sub>2</sub> 는 0.12 에서 0.35 로 증가한다.<sup>(29)</sup>

**참 고 문 헌**

- (1) G.E. Ham (ed.). "Copolymerization" (1964)
- (2) T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Am. Chem. Soc., **72**; 205 (1945)
- (3) H.W. Melville. J. Polymer Sci., **2**; 229 (1947)
- (4) G. Goldfinger, T. Kane ibid. **3**; 162 (1948)
- (5) Y. Landler, Compt. rend., **230**; 539 (1950)
- (6) D.C. Pepper, Quart. Rev. (London), **8**; 88 (1954)
- (7) R. Gums, S. Penczek, Macromolecules. **2**; 77 (1969)
- (8) L.J. Young J. Polymer. Sci., **54**; 411 (1961)
- (9) V.E. Meyer J. Polymer Sci., **A-1(4)**; 2, 819 (1966)
- (10) G.E. Ham (ed.) "Copolymerization" (1964)
- (11) E. Merz, T. Alfrey. J. Polymer Sci., **1**; 75 (1946)
- (12) G.G. Lowry J. Polymer Sci., **C2**; 463 (1960)
- (13) I. Skeist J. Am. Chem. Soc., **68**; 1781 (1946)
- (14) V.E. Meyer, G.G. Lowry J. Polymer Sci., **A3**; 2, 843 (1965)
- (15) V.E. Meyer Polymer Beprints **8(1)**; 209 (1967)
- (16) F.W. Billmeyer "Textbook of Polymer Science"
- (17) F.R. Mays, C. Walling Chem. Rev. **46**; 191 (1950)
- (18) J. Brandup & E.H. Immergut (eds.), "Polymer Handbook" (1966)
- (19) T.L. Dawson, J. Polymer Sci., **A-1(7)** 173 (1969)
- (20) C. Walling, "Free Radicals in Solution" (1962)
- (21) C. Walling, "Free Radicals in Solution" (1957)
- (22) G. Philips, W. Carrick. J. Am. Chem. Soc., **84**; 920 (1962)
- (23) F.M. Lewis ibid., **70**; 1519 (1948)
- (24) B.R. Thompson R.H. Raines J. Polymer Sci.



- 41; 265 (1959)  
 (25) C. Walling J. Am. Chem. Soc., 71; 1,930 (1949)  
 (26) A.M. North Polymer, 4; 134 (1963)  
 (27) Braun. D., Tae-Oan Ahn, W.tern. Makromol. Chem. 53; 154 (1962)

- (28) J. Rehner R.L. Zapp. J. Polymer Sci., 9; 21 (1953)  
 (29) C.G. Overberg J. Am. Chem. Soc., 73; 5,541 (1951)

## <Topics>

### Alfin Rubber

日本 Alfin Rubber Co.에서 製造되고 있는 Alfin rubber는 當分間 休業하였는데 어떤 謠言을 單한 消息에 의하면 이러한 休業은 合成고무의 需要가 減少되는데 基因한다고 하며 또 다른 消息通에 의하면 Alfin rubber가 너무 過大評價된데 主原因이라고 한다. 每年 生産能力은 年間 25,000ton이지만 現在는 生産能力의 10%未滿으로 生産되고 있다고 한다.

Rubber Age, April 1972에서

### 새로운 合成고무 Hycar 1422

B.F. Goodrich Chemical Co.는 商品名이 Hycar 1422라는 粉末狀態의 Nitrile rubber를 開發하였는데 이것은 耐 UV(ultra violet)나 耐熱 安定性이 좋다고 하며 이것의 利用面에 있어서는 PVC나 從來의 NBR에 利用하는 것이 正當하다고 한다.

Rubber Age, April 1972에서

### 橋梁用 CR(chloroprene 고무)製 Bearing.

Australia의 最大規模인 “웨스트게지 橋”(Melbourne에 있음)는 Bayer社의 CR “Biprene”製 固定 bearing을 사용하여 만들어진 橋梁이다.

現今 우리나라에서도 Rubber Bearing의 使用을 道路公社에서 계획하고 있는 것으로서 正말 多幸한 일이다.

彈性接續(金屬製 Roller bearing 代身에 사용된 고무 緩衝材)에 依存하면 橋梁建設費가 저렴하게 되고 고무 緩衝材의 耐腐食性으로 維持費가 아주 적게 든다.

또 金屬製 roller bearing과는 달리 摩耗되기 쉬운 移動部分을 갖지 않으며 bearing 表面의 strain(歪)이

一定하게 됨으로 材料의 損失이 거의 없다.

緩衝材는 耐候性, 耐오존性이로서 機械의 特性이 우수하여야 하며 夏節期의 高溫, 冬節期의 低溫에서 數十年의 使用에도 彈性이 保持되어야 하고 連續 壓縮荷重下에서도 쉽게 變形되지 않아야 한다.

이러한 모든 特性들을 고려하여 各種 고무의 特性을 充分히 調査한 結果로 CR가 最適의 材料임이 實證되었고 實際 CRB의 規格에 一致하는 唯一한 것이다.

라바다이제스트, vol. 24, 73 (1972)에서

### 日本 고무工業의 公害對策

主로 化學品에 依한 災害, 公害, 水質汚濁, 廢水處理등을 爲始한 各種 公害對策의 評中 고무工業에 關한 것을 요약하면,

全日本의 産業別로 보아 고무工業의 騒音은 1.9%, 振動은 2.8%로서 最高인 機械工業이 20.9% 및 20.8%, 最小인 衣服, 家具, 皮革工業의 0.2%와는 비교될 수 있다.

또 臭氣公害( 확산거리)를 보면 고무工業이 1650 yard로서 粉糖工場과 함께 製紙, 鑛物油, 水壓機工場의 2300 yard의 다음이 된다.

空氣汚染은 強制爐(2300 yard), 水壓機工場(1300 yard)의 다음으로서 鑛物油, 銅製品, asphest, 고무工場이 모두 1100 yard로 同계되고 있으며 騒音振動은 爆發機械工場(2300 yard), Truck 제조, Trarer 제조, 罐 Drum工場(1100 yard)에 비하면 훨씬 적은 220 yard에 不過하다.

이외에도 煤煙, 粉塵, 汚水, 排水등의 자료가 있으며 그 對策으로 고무폐기물의 處理(燒却, gas化, 海中投棄, 再生化, 粉未化등이 기술되어 있다.

高分子加工, Vol. 21, 47 (1972)에서