

알파메틸스티렌-메틸메타아크릴레이트 및 알파메틸스티렌-아크릴로니트릴의 라디칼 공중합의 반응속도상수

金 南 錫 · 薛 秀 德
東亞大學校 化學工學科

The Reaction Rate Constants of α -Methylstyrene-co-Methylmethacrylate α -Methylstyrene-co-Acrylonitrile

Nam-Seok Kim and Soo-Duk Seul

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan, Korea

ABSTRACT

The radical copolymerization with propagation and depropagation is presented in order to estimate reactivity rate of monomers and K_{11} (the equilibrium constant for propagation and depropagation) in the copolymerization of α -methylstyrene-co-methylmethacrylate and α -methylstyrene-acrylonitrile.

The value of α -methylstyrene and methylmethacrylate and K_{11} are found to be 0.48, 0.47 and 5.0 respectively.

The value of α -methylstyrene and acrylonitrile and the K_{11} are found to be 0.1251, 0.0577 and 23.8 respectively.

The treatment rate constant of α -methylstyrene-co-methylmethacrylate and α -methylstyrene-co-acrylonitrile in the copolymerization is estimated to be 2.5, 80.72 regardless of monomer feed composition.

I. 서 론

공중합을 해석하는데 가장 중요한 문제는 단량체 조성과 공중합체의 조성과의 관계이다. 그래서 공중합체의 조성해석에 관해서는 Mayo-Lewis^{1~4)}는 2종류의 단량체 M_1 , M_2 를 함유하는 2원 공중합(二元 共重合)에 대하여 정상공중합으로 가정하여 4개의 성장반응식으로 공중합체의 조성식과 소모속도식을 구했고, Alfrey와 Goldfinger⁵⁾는 3종류의 단량체 M_1 , M_2 , M_3 를 함유하는 3원 공중합(三元 共重合)에 대하여 정상공중합으로 가정해서 9개의 성장반응식으로

역시 소모속도식을 제안하였다. Wittmer⁶⁾는 고온도에서 공중합을 행할 경우 해중합(depolymerization)을 무시할 수 없으므로 Mayo-Lewis^{1~4)}식을 이용하여 4가지 정상상태 공중합을 가정한 가역적 성장반응으로 단량체 조성과 초기 공중합체 조성과의 관계식을 제안하여 20~100°C 온도 범위에서 α -methylstyrene-methylmethacrylate의 공중합에 대해서 반응성비를 구하였고, Davis⁷⁾는 styrene와 methylmethacrylate의 공중합에서 용매의 종류에 따른 반응성비를 구하였다.

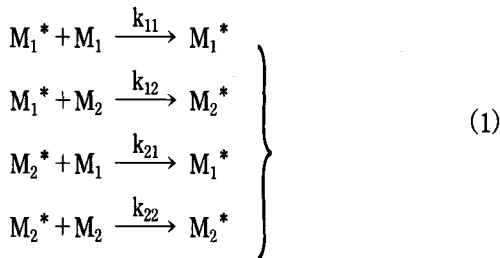
본 연구는 α -methylstyrene(이하 α -MS라 칭함)와

methylmetacrylate(이하 MMA라 칭함) 그리고 α -MS과 acrylonitrile(이하 AN라 칭함)을 일정한 온도에서 공업적으로 응용면이 넓은 연속식 반응기(Continuous stirred tank reactor : 이하 CSTR)에서 단량체와 용매의 혼합비, 단량체의 조성비, 개시제의 농도, 중합온도 등을 변화시켜 용액 공중합하였다. 단량체와 공중합체의 조성비로 반응성비, 성장반응속도상수 및 개시반응속도상수를 구하여 주어진 단량체의 속도상수의 매개변수로 부터 α -MS의 성장반응속도상수를 구하였다.

II. 이 론

1.1 공중합체의 조성식(f_1, f_2, F_1, F_2)

Mayo-Lewis 성장반응속도식



M_1, M_2 각 단량체의 소비속도는 다음과 같다.

$$-d[M_1]/dt = K_{11}[M_1^*][M_1] + K_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2)$$

$$-d[M_2]/dt = K_{22}[M_2^*][M_2] + K_{12}[M_1^*][M_2] \quad (3)$$

정상상태의 가정으로 부터 다음 식이 성립된다.

$$K_{12}[M_1^*][M_2] = K_{21}[M_2^*][M_1] \quad (4)$$

따라서

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](K_{11}/K_{12})[M_1] + [M_2]}{[M_2](K_{22}/K_{21})[M_2] + [M_1]} \quad (5)$$

여기서, $r_1 = K_{11}/K_{12}$, $r_2 = K_{22}/K_{21}$ 를 식(5)에 대입하면 식(6)과 같다.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]^2 + [M_2]}{r_2[M_2]^2 + [M_1]} \quad (6)$$

물분율에 대해서는 다음과 같다.

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (7)$$

여기서

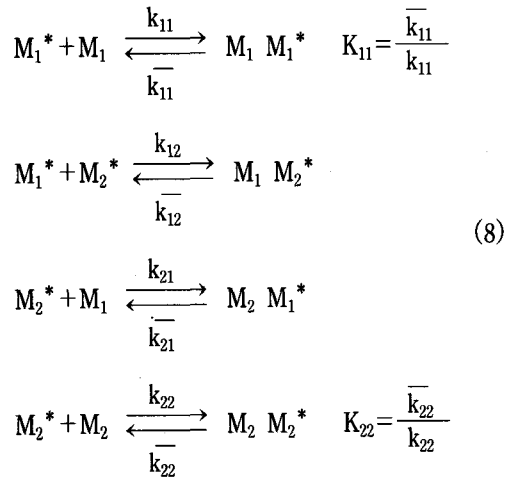
F_1, F_2 : 모노머 1,2의 공중합체 조성

f_1, f_2 : 모노머 1,2의 조성

r_1, r_2 : 모노머 1,2의 반응성비

1.2 중합반응속도매개변수 산출

1.2.1 성장과 역성장 반응에 대한 평형속도상수 가역성장



여기서, k_{12} 는 성장폴리머 사슬 M_1^* 과 단량체 M_2 의 성장반응속도상수.

$\overline{K_{12}}$ 는 성장폴리머 사슬 $M_1 M_2^*$ 가 해중합을 해서 M_1^* 와 M_2 로 되는 역반응속도상수이다.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1([M_2]/[M_1]) - r_1(K_{11}/[M_2])(1 - x_1)}{1 + r_2([M_2]/[M_1])} \quad (9)$$

$$1 - x_1 = \frac{1 + ([M_1] + K_{11}) + [M_2]}{2 r_1 K_{11}} - \left[\left[\frac{r_1([M_1] + K_{11}) + [M_2]}{2 r_1 K_{11}} \right]^2 - \frac{[M_1]}{k_{11}} \right]^{1/2} \quad (10)$$

x_1 : 단량체 M_1 의 몰분율

$$\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = \frac{[M_2][1/(1-\alpha)]}{r_1[M_1] + [M_2]} \quad (11)$$

여기서

$$\alpha = 1/2 \{ [1 + [M_2]/K_{22} + r_2[M_1]/K_{22}] - [(1 + [M_2]/K_{22} + r_2[M_1])^2 - 4[M_2]/K_{22}]^{1/2} \} \quad (12)$$

1.2.2 총괄성장반응속도상수

반응성비, 평형속도상수 값으로 부터 성장반응속도상수는 식(13)과 같다.

$$k_p = \frac{r_1 K_{11} \sigma [M_1]}{r_1 [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2 [M_2]^2} \quad (13-a)$$

여기서,

$\sigma =$

$$\frac{r_1[M_1] + [M_2] + r_1 K_{11} - [(r_1[M_1] + [M_2] + r_1 K_{11})^2 - 4r_1^2 K_{11} [M_1]^{1/2}]}{2 r_1 K_{11}} \quad (13-b1)$$

1.2.3 개시반응속도상수

개시반응속도상수는 식(14)와 같다.

$$2/X_w = 2 f k_d ([C]/R_p) \quad (14-a)$$

여기서, $[C]$: 개시제 농도

f : 개시제 효율

k_d : 개시제 분해속도상수

R_p : 중합속도

$$R_p = - \frac{d[M_1] + [M_2]}{dt} \quad (14-b)$$

X_w : 중량평균 중합도

1.2.4 단량체 M_1 의 성장속도상수

성장속도상수는 식(15)로 부터 얻어진다.

$$U = (r_1 k_i^{1/2} / k_{11}) ([M_1] / [M_2]) \quad (15-a)$$

여기서,

$$U = \frac{(2fk_d)^{1/2} (1-k_p)(r_1-k_p)(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)}{(\eta/\eta_2)^{1/2} R_p [M_2]} - \frac{r_2 k_t^{1/2}}{k_{22}} \quad (15-b)$$

η/η_2 : 공중합 용액과 단독 중합용액 중의 용매의 점도비

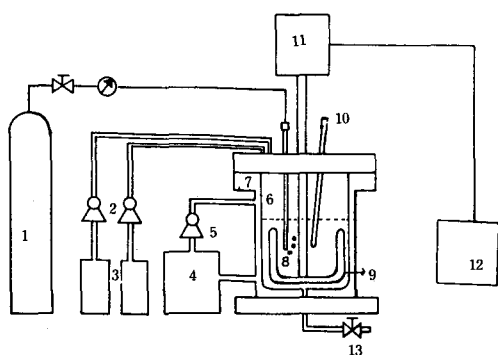
III. 실험

1. 실험장치

실험에 사용된 반응장치는 Fig. 1과 같다. 실험에 사용된 반응조는 고온에서 이중관의 파이렉스로 되어 있고 자켓에는 외부순환펌프를 통하여 실리콘 오일로 중합온도를 조절하도록 되어 있다. 퍼어지기류인 질소기체를 일정하게 조절하여 흐르게 하고 미량펌프로 공단량체와 용매의 정확한 유량을 조절시켜 반응기 상부에 적가시키고 교반속도를 조절하여 균일한 혼합이 되도록 하였다. 중합후의 시료 물질은 용액중의 미반응 단량체 조성을 Gow-Mac제 Gas Chromatography(GC), 공중합체 조성은 Caloerbain Instrument EA 1108형 Elemental Analysis(EA), 분자량 분포 측정은 미국 Waters제 R410형 Gel Permeation Chromatography(GPC)를 사용하여 분석하였다.

2. 시 료

본 실험에 사용된 단량체 α -MS(Junsei Chemical 제), MMA(Junsei Chemical제) 그리고 AN(Junsei Chemical제)은 특급시약을 정제해서 사용하였다. 개



- | | |
|------------------------------|--------------------|
| 1. Nitrogen cylinder | 8. Gas bubbler |
| 2. Peristaltic pump | 9. Stirrer |
| 3. Feed container | 10. Thermocouple |
| 4. Constant temperature bath | 11. Electric motor |
| 5. Circulation pump | 12. R. P. M. meter |
| 6. Pyrex reactor | 13. Sampling tap |
| 7. Heat carrier jacket | |

Fig. 1. Schematic digram for CSTR experiments.

시제로 사용한 아조페닐에탄(APE)과 과산화벤조일(BPO)는 특급 메탄올 속에서 재결정시켜 사용하고 톨루엔 및 메탄올은 특급 시약을 사용하였다.

3. 실험방법

반응이 진행되는 동안 반응물과 생성물 사이의 겔 효과를 방지하기 위하여 공단량체와 용매의 부피비를 4 : 1로 유지시킨 반응시료를 미리 반응조에 넣고, 중합온도에 도달할 때까지 교반시킨다. 중합온도에 도달때 최적 개시제를 반응조속에 넣고 전체유속 1.19ml/min로 혼합된 반응시료를 미량펌프로 주입시킨다. 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

IV. 결과 및 고찰

1. 폴리머의 반응성비와 공중합체의 조성곡선

공단량체와 용매의 부피비 4 : 1에서 공중합 시켜서 생성된 공중합체속의 각 단량체의 조성을 EA로 분석해서 α -MS-co-MMA의 공중합에서의 α -MS-co-AN의 공중합에서의 각 단량체 조성비 f_1 과 각 중합체 F_1 은 Table 2, 3에 나타내었다. 각 단량체의 반응성비는

Table 1. Radical copolymerization conditions used in CSTR

1) Radical copolymerization of α -methylstyrene and methylmethacrylate

Copolymerization condition	Description
Polymerization temperature	75~95°C
Solvent	APE(Azophenylethane)
Solvent/comonomer ratio	4/1(v/v)
Initiator	Benzoyl peroxide
Initiator concentration	1~15mmol/l
Reaction time	7hrs
Reaction volume	0.5L
Composition of comonomer (α -MS/MMA)	90/10~10/90

2) Radical copolymerization of α -methylstyrene and acrylonitrile

Copolymerization condition	Description
Polymerization temperature	75~95°C
Solvent	Toluene
Solvent/comonomer ratio	4/1(v/v)
Initiator	Benzoyl peroxide
Initiator concentration	1~15mmol/l
Reaction time	7hrs
Reaction volume	0.5L
Composition of comonomer (α -MS/MMA)	90/10~10/90

Table 2. Typical calcted kinetic data for the component ratio of α -MS and MMA

100[C ₁] [mol/l]	[M ₁] [mol/l]	[M ₂] [mol/l]	R _p · 10 ⁶ [mol/l·sec]	k _p · 10 ⁴ [mol/l·sec]
0.200	0.121	0.875	9.00	55.8
0.200	0.395	0.605	6.56	241
0.200	0.455	0.545	3.98	286
0.200	0.612	0.388	2.41	357
0.200	0.888	0.112	1.20	1920

$$K_{11} = 5.0 \text{ [mol/l·sec]}$$

Fineman-Ross법을 이용해서 산출하여 α -MS-co-MMA의 공중합에서는 $r_1(\alpha\text{-MS}) = 0.4800$, $r_2(\text{MMA}) = 0.4700$ 이었고 α -MS-co-AN의 공중합에서의 반응성비는 $r_1(\alpha\text{-MS}) = 0.1251$, $r_2(\text{AN}) = 0.0577$ 을 산출하

Table 3. Typical calculated kinetic data for the component ratio of α -MS and AN

$[C_1]$ [mol/l]	$[M_1]$ [mol/l]	$[M_2]$ [mol/l]	$R_p \cdot 10^6$ [mol/l·sec]	k_p [mol/l·sec]
0.007	0.121	0.875	6.34	0.0108
0.007	0.395	0.605	5.04	0.0336
0.007	0.455	0.545	5.31	0.0490
0.007	0.612	0.388	2.59	0.0741
0.007	0.888	0.112	0.83	0.1863

$K_{11} = 23.8$ [mol/l·sec]

였다.

f_1 과 F_1 을 이용해서 반응이 라디칼 공중합으로 진행되는 여부를 Fig. 2, 3과 같은 공중합체 조성곡선으로 조사하였다.

Fig에서 보는 바와 같이 대체로 CSTR이 회분식보다 조금 높은 f_1 과 F_2 값을 나타내고 라디칼 공중합체의 특성곡선($r_1 < 1$, $r_2 < 1$)에 거의 근접함을 알 수 있었다.

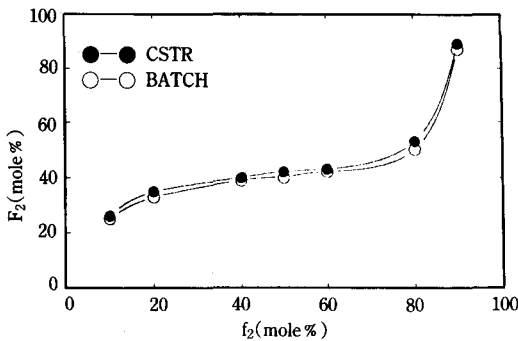


Fig. 2. Copolymerization on radical copolymerization between α -MS and MMA.

2. 중합반응속도 매개변수

2.1 성장과 역성장 반응에 대한 평형속도상수 산출

α -MS-co-MMA의 공중합에서와 α -MS-co-AN의 공중합에서의 각 α -MS의 성장과 역성장반응에 대한 평형성장속도상수 K_{11} 은 앞에서 구한 공단량체의 농

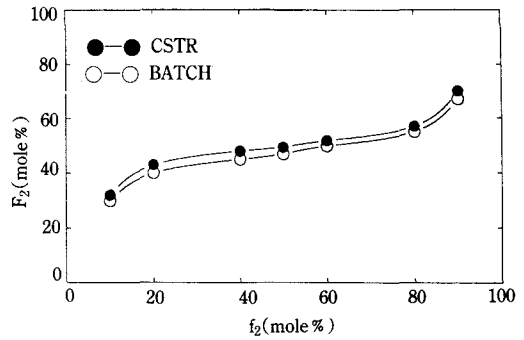


Fig. 3. Copolymerization curve on radical copolymerization between α -MS and AN.

도, 반응성비를 각각 식(11)에 대입시켜 α -MS-co-MMA의 공중합에서는 $K_{11} = 5.0$ 과 α -MS-co-AN의 공중합에서는 $K_{11} = 23.8$ 로 구했다.

2.2 총괄성장반응속도상수 산출

다음에 α -MS-co-MMA의 공중합에서와 α -MS-co-AN의 공중합에서의 총괄성장 반응속도상수 값을 구하기 위하여 앞에서 얻은 반응성비, 공단량체의 농도를 식(13)에 대입시켜 두 공중합체의 공단량체의 조성비 변화 값을 Table 2, 3에 각각 나타내었다.

2.3 개시반응속도상수 산출

Table 2, 3에서 공단량체의 조성비 변화에 따른 중합반응속도 R_p 값과 중량평균중합도 X_w 와의 관계를 Fig. 4, 5에 나타내고 그 기울기로부터 개시 반응속도상수 $2fk_d$ 값은 α -MS-co-MMA의 공중합에서는 3.43×10^{-7} 을 구하였고, α -MS-co-AN의 공중합에서는 3.53×10^{-7} 을 산출하였다. 두 값들이 상호유사함을 보이고 있다.

2.4 단량체 M_1 의 성장속도상수 산출

α -MS-co-MMA의 공중합에서와 α -MS-co-AN의 공중합에서의 주어진 정지반응속도상수 값을 이용하여 MMA 및 AN의 성장반응속도상수를 이용하고 그리고 앞에서 구한 k_p , $2fk_d$, r_1 , r_2 와 공단량체의 조성비 M_1/M_2 의 관계를 Fig. 6과 7에 도시하고 그 기울기로부터 단량체 α -MS의 성장반응속도상수 k_{11} 을 각각 구하여 비교하였다. α -MS-co-MMA의 공중합에서는

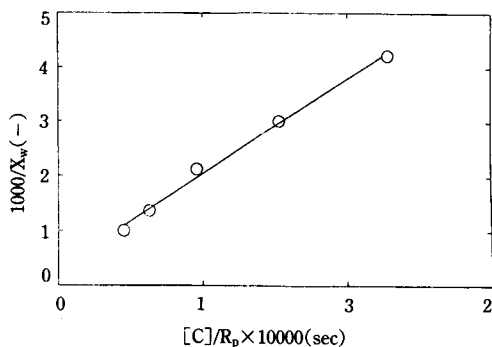


Fig. 4. Analysis of kinetic data obtained by radical copolymerization between α -MS and MMA at $f_1=0.5$.

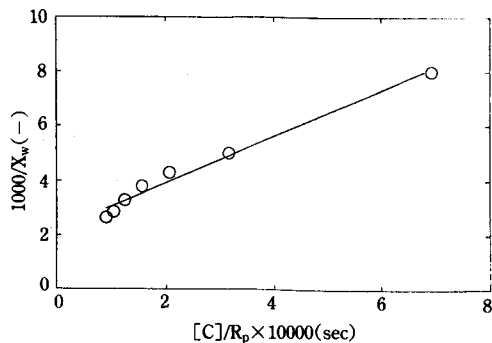


Fig. 5. Analysis of kinetic data obtained by radical copolymerization between α -MS and AN at $f_1=0.5$.

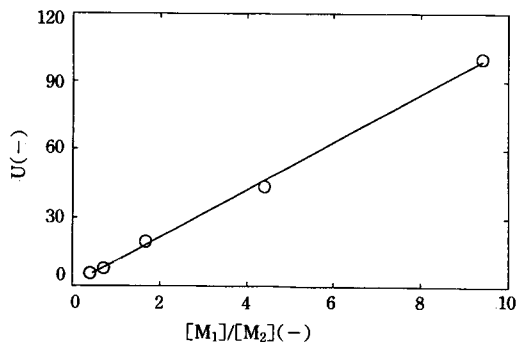


Fig. 6. Estimation of $K_t^{1/2}/K_{11}$ on radical copolymerization between α -MS and MMA.

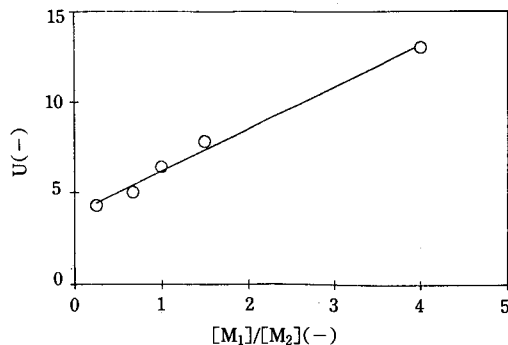


Fig. 7. Estimation of $K_t^{1/2}/K_{11}$ on radical copolymerization between α -MS and AN.

2.5이었고, α -MS-co-AN의 공중합에서는 80.72로 얻어졌다.

각 단량체 공급조성비 변화에 따른 중합속도에 관한 관계를 Table 4와 5에 나타내었고, 그 값들을 이용하여 계산값과 실험값의 관계를 Fig. 8, 9에 나타내었다.

두 공중합반응에 있어서 Fig에서 보는 바와 같이 f_1 이 증가할수록 중합속도가 서서히 증가되다가 $f_1=0.6$ 이후부터 급격히 증가되었고 실험값과 계산값이 일치함을 알 수 있었다.

Table 4. Typical calculated kinetic data by the component ratio of feed α -MS and MMA

$[M_1]$ [mol/l]	$[M_2]$ [mol/l]	$[\eta/\eta_2]$ [-]	$k_p \cdot 10^4$ [mol/l·sec]	$[R_p/(1-k_o)]$ $[\eta/\eta_2]^{1/2} \times 10^6$ [-]
0.121	0.878	1.100	55.8	8.63
0.395	0.605	1.191	241	3.76
0.455	0.545	1.200	286	2.56
0.612	0.388	1.280	357	2.21
0.888	0.112	1.380	1920	1.15

$K_t = 3.28 \times 10^6$ [mol/l·sec]

$K_{p11} = 2.5$ [mol/l·sec]

$[C] = 0.007$ [mol/l]

$r_1 = 0.48, r_2 = 0.47$

$K_{11} = 5.0$ [mol/l·sec]

Table 5. Typical calculated kinetic data by the component ratio of feed α -MS and AN

$[M_1]$ [mol/l]	$[M_2]$ [mol/l]	$[\eta/\eta_2]$ [-]	k_p [mol/l·sec]	$[R_p/(1-k_0)]$ $[\eta/\eta_2]^{1/2} \times 10^6$ [-]
0.121	0.878	1.100	0.0108	6.00
0.395	0.605	1.001	0.0336	2.40
0.455	0.545	1.006	0.0491	2.10
0.612	0.388	1.013	0.0741	1.20
0.888	0.112	1.032	0.1863	1.98

$K_t = 97 \times 10^6$ [mol/l·sec]
 $K_{p11} = 80.72$ [mol/l·sec]
 $K_{p22} = 732.21$ [mol/l·sec]
 $[C] = 0.007$ [mol/l]
 $r_1 = 0.1251, r_2 = 0.0577$
 $K_{11} = 23.8$ [mol/l·sec]

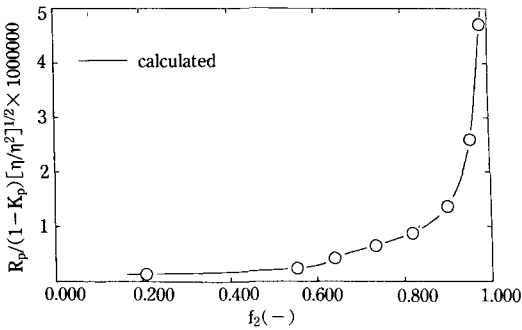


Fig. 8. Relationship between copolymerization rate and monomer feed composition on radical copolymerization between α -MS and MMA.

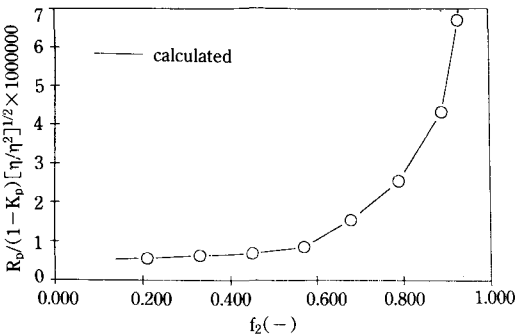


Fig. 9. Relationship between copolymerization rate and monomer feed composition on radical copolymerization between α -MS and AN.

V. 결 론

α -MS-co-MMA와 α -MS-co-AN의 공중합에서 각 단량체와 공중합체 조성비로 반응성비를 구하고 또한 성장반응속도상수를 구하기 위해 두개의 공중합반응을 개시농도 1~15mmol/l, 공급공단량체의 조성비 α -MS/AN=90/10~90/10, 중합온도 75~95°C를 변화시켜서 연속시 반응기에서 용액 공중합시킨 결과는 다음과 같다.

1. α -MS-co-MMA의 공중합에서의 반응성비는 r_1 (α -MS)=0.4800, r_2 (MMA)=0.4700이었고 α -MS-co-AN의 공중합에서의 반응성비는 r_1 (α -MS)= 0.1251, r_2 (AN)=0.0577이었다.
2. 성장과 역성장 반응에 대한 평형속도상수 α -MS-co-MMA의 공중합에서는 5.0 그리고 α -MS-co-AN의 공중합에서는 23.8로 구했다.
3. 개시반응속도상수는 α -MS-co-MMA의 공중합에서는 3.43×10^{-7} 로 구하였고, α -MS-co-AN의 공중합에서는 3.53×10^{-7} 이었다.
4. α -MS 단량체의 성장속도상수는 α -MS-co-MMA의 공중합에서는 2.5이었고 α -MS-co-AN은 80.72를 얻었다.

인용부호

- f = initiator efficiency [-]
- f_i = composition of monomer i in feed, $[M_i]/([M_1]+[M_2])$ [-]
- F_i = copolymer composition of monomer i, $d[M_i]/([M_1]+[M_2])$ [-]
- $[I]$ = initiator concentration [mole/l]
- k_d = decomposition rate constant of initiator [sec⁻¹]
- k_{ij} = propagation rate constant of radical~ M_i to M_j [mole/l·sec]

K_{p11}	=rate constant of propagation between monomer 1	[mole/l·sec]
K_{p22}	=rate constant of propagation between monomer 2	[mole/l·sec]
K_{t11}	=rate constant of propagation between monomer 1	[mole/l·sec]
K_{t22}	=rate constant of propagation between monomer 2	[mole/l·sec]
$[M_i]$	=concentration of monomer M_i	[mole/l]
r_1	=reactivity ratio of monomer 1 to monomer 2	[-]
r_2	=reactivity ratio of monomer 2 to monomer 1	[-]
R_i	=reaction rate of initiation	[mole/l·sec]
R_p	=reaction rate of propagation so called rate of copolymerization	[mole/l·sec]
t	=reaction time	[hr]
V	=reaction volume	[L]
X_n	=number average degree of polymerization	[-]
X_w	=weight average degree of polymerization	[-]

Greek Letters

η/η_2 =solvent viscosity of copolymerization solution/homopolymerization solution [-]

참 고 문 헌

1. F. R. Mayo and F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1594(1944).
2. T. Alfrey, Jr. and G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 205(1944).
3. F. T. Wall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 2050(1944).
4. 櫻田一郎, “高重合反應”, p. 35, 高分子化學協會(1994).
5. T. Alfrey, Jr. and G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 322(1944).
6. P. Wittmer, “Multicomponent Polymer Systems”, (Adv. Chem. Series 99), p. 140, Am. Chem. Soc. (1970).
7. P. Davis, *Polymer communications*, vol. 31, December(1990).