

Tricaprylmethylammonium Chloride에 의한 Methyl Methacrylate의 라디칼 중합

박 상 옥 · 문 진 복 · 하 유 수 · 김 종 현*

부산대학교 공과대학 화학공학과

*동서공과대학 화학공학과

(1992년 11월 21일 접수, 1993년 3월 15일 채택)

Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Tricaprylmethylammonium Chloride

Sang-Wook Park, Jin-Bok Moon, Yoo-Su Ha, and Jong-Hyeon Kim*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Dong Sae College of Eng., Pusan 610-010, Korea

(Received November 21, 1992, Accepted March 15, 1993)

요 약 : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 수용액과 CCl_4 -toluene 용액의 2상에서 유기상에 용해하는 tricaprylmethylammonium chloride 상이동 촉매를 사용하여 methyl methacrylate의 라디칼 중합속도를 측정하여, 액-액 불균일계 접촉계면을 통한 라디칼 중합반응기구를 해석하였다. MMA의 중합속도는 수용액상에 존재하는 Q^+ 이온의 농도와 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 이온의 농도의 제곱근에 정비례하고 CCl_4 와 MMA의 농도에 각각 정비례하였다.

Abstract: The phase-transfer polymerization of methyl methacrylate with tricaprylmethylammonium chloride- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - CCl_4 initiator system was investigated in an aqueous-organic two-phase system. The observed rates of polymerization were compared with those obtained from the polymerization mechanism proposed with a cyclic phase-transfer initiation step. The rate of polymerization was found to be proportional to the concentration of Q^+ and square root of $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ in the aqueous solution and the feed quantity of CCl_4 and MMA.

1. 서 론

불균일계의 접촉계면을 통하여 일어나는 화학반응에서 반응수율의 증가, 반응조건 완화(mild)를 위하여 사용되는 상이동 촉매는 음이온 치환반응, 알킬화반응, 산화, 환원반응, 가수분해반응 등에 적용하며, 상이동 촉매에 의한 유기 및 무기화학 물질을 합성하는 연구가 1970년대 이후부터 시작되어 산업적인 견지에서 많은 관심을 모으고 있으며 이에 관한

연구 논문들이 큰 폭으로 증가하고 있는 실정이다 [1-4].

또한, 상이동 촉매는 고분자 중합반응이나 반응성 고분자의 화학반응 등에도 적용하여 재래적으로 사용되어온 중합반응 조건을 개선하였다. 즉 축합중합[5-9], 음이온 중합반응[10, 11]뿐만 아니라 수용액상과 유기상간의 불균일상에서 친유성 비닐 단량체의 라디칼 중합반응에 상이동 촉매를 사용하거나[12-16] 광중합반응[17-19], 반응성 고분자물질의 합성

[20-24]에 적용범위가 매우 넓어졌다 하겠다.

이상과 같이 유기 및 무기화합물의 합성에 상이동 촉매를 광범위하게 사용하고 있으나 이들 대부분의 연구는 촉매의 종류, 용매변화에 대한 생성물의 수율 또는 생성속도의 증가에 중점을 둔 연구이고 불균일 접촉계면에서 이동되는 물질의 확산영향을 고려한 반응속도론적 고찰에 관한 연구는 충분히 되어 있지 않다.

특히 상이동 촉매를 사용한 methyl methacrylate (MMA) 단량체의 라디칼 중합반응에서 Jayakrishnan과 Shah[13], Bulacovschi 등[25]과 Shimada 등[26]은 MMA의 중합속도가 주입된 상이동 촉매의 초기농도에 의존하였음을 제시하였으나, 불균일계의 액-액 접촉계면을 통한 용질의 화학반응속도는 불균일상간 용질의 분배계수와 수용액상에서 용질의 이온 평형상수와 같은 물질치에 영향을 받기 때문에[27] 본 연구에서는 상이동 촉매에 의한 methyl methacrylate 단량체의 라디칼 중합반응을 유기상과 수용액상의 불균일계에서 행하여 이에 대한 중합반응기구를 제시하고, 상이동 촉매가 중합반응에 미치는 영향을 검토하고자 한다. 액-액 불균일계에서 유기상은 CCl₄-methyl methacrylate-toluene계이며, 수용액상은 Na₂S₂O₄-H₂O계이며 상이동 촉매로서는 유기상에 용해하는 tricaprylmethylammonium chloride를 사용하였다.

2. 이 론

methyl methacrylate 단량체의 라디칼 중합반응이 상이동 촉매, tricaprylmethylammonium chloride(이하 QCl 또는 Alquat 336이라 칭함)를 사용하여 MMA와 CCl₄의 유기상과 Na₂S₂O₄ 수용액상의 액-액 불균일계 접촉계면을 통하여 일어날 경우 MMA의 라디칼 중합과정이 Fig. 1에 나타난 바와 같은 경로를 따라 MMA의 고분자 물질(이하 PMMA라 칭함)이 형성된다고 가정하여 다음과 같이 MMA의 중합 속도식을 구한다. 수용액상에 용해된 QCl과 Na₂S₂O₄의 해리반응과 Q₂S₂O₄의 생성반응은 각각 Fig. 1의 식(1), (2), (3)으로 나타내며, 반응의 평형상수는 다음과 같이 정의한다.

$$K_1 = \frac{[Q^+]_w [Cl^-]_w}{[Q^+Cl^-]_w} \quad (4)$$

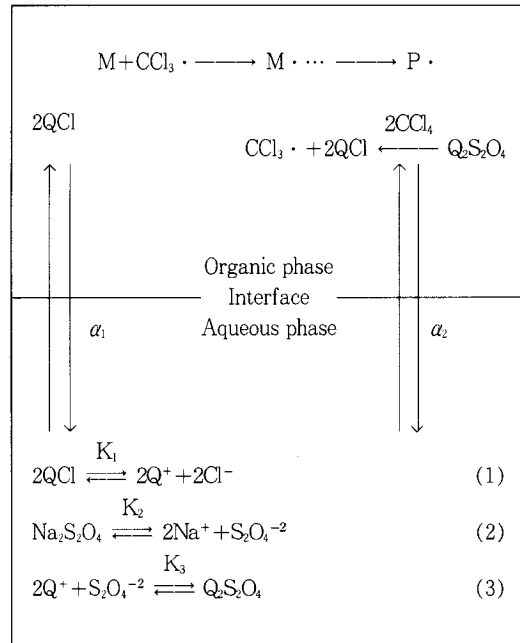


Fig. 1. Model of MMA polymerization with phase transfer catalyst-Na₂S₂O₄-CCl₄ in an aqueous-organic two-phase system.

$$K_2 = \frac{[Na^+]_w^2 [S_2O_4^{2-}]_w}{[Na_2S_2O_4]_w} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{[Q_2S_2O_4]_w}{[Q^+]_w^2 [S_2O_4^{2-}]_w} \quad (6)$$

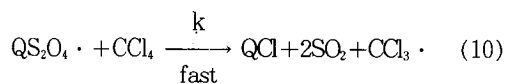
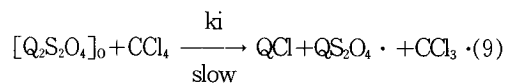
수용액상과 유기상에 존재하는 QCl과 Q₂S₂O₄의 분배계수 α₁과 α₂는 각각 식(7), (8)로 정의한다.

$$\alpha_1 = \frac{[QCl]_w}{[QCl]_o} \quad (7)$$

$$\alpha_2 = \frac{[Q_2S_2O_4]_w}{[Q_2S_2O_4]_o} \quad (8)$$

여기서 첨자 o와 w는 유기상과 수용액상을 각각 나타낸다.

유기상으로 이동된 [Q₂S₂O₄]_o와 CCl₄는 식(9), (10)과 같이 반응하여 CCl₃· 라디칼을 형성한다.

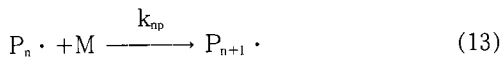
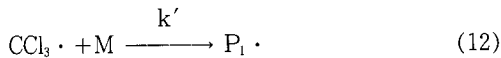


CCl₃· 라디칼이 생성되는 과정에서 식(9)의 생성속

도가 식(10)과 비교하여 율속단계일 경우 $\text{CCl}_3 \cdot$ 의 라디칼 생성속도, r_i 는 다음 식(11)과 같이 나타내어진다.

$$r_i = \frac{d[\text{CCl}_3 \cdot]}{dt} = 2k_i(k_3/\alpha_2) [\text{Q}^+]_w^2 [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w [\text{CCl}_4]_0 \quad (11)$$

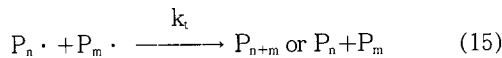
MMA의 개시반응과 성장반응은 각각 식(12)와 (13)과 같이 나타내며, 식(13)에서 MMA의 감소속도가 식(12)에서 보다 클 경우 MMA의 성장반응속도, r_p 는 식(14)와 같이 나타낼 수 있다[28].



$$r_p = k_p [\text{P} \cdot] [\text{M}] \quad (14)$$

여기서 $[\text{P} \cdot]$ 은 성장 라디칼의 총농도이다.

불균등화 반응(disproportionation)에 의한 PMMA의 정지반응은 식(15)와 같이 되며, 정지반응속도, r_t 는 식(16)과 같다.



$$r_t = 2k_t [\text{P} \cdot]^2 \quad (16)$$

정상상태에서 식(11), (14) 및 (16)을 사용하고 개시제의 개시효율, f 을 라디칼 개시속도, k_i 에 첨가하여 MMA의 전환율이 크지 않는 초기 중합과정에서 PMMA의 성장속도, r_p 는 식(17)과 같이 나타내어진다.

$$r_p = \left(\frac{f k_i k_3 k_p^2}{k_t \alpha_2} \right)^{1/2} [\text{Q}^+]_w [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2} [\text{CCl}_4]_0^{1/2} [\text{MMA}]_0 \quad (17)$$

3. 실험방법

3.1. 재 료

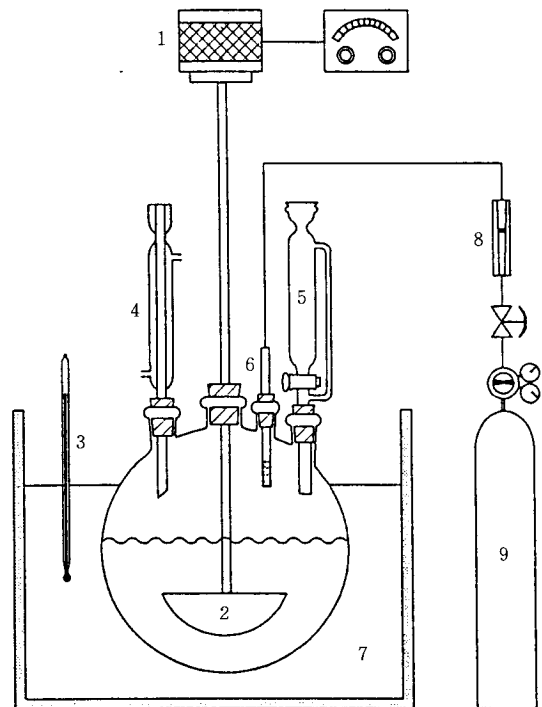
단량체 MMA는(Junsei Chem. Co., Japan) 진공중류하여 사용하였으며, 상이동 촉매로서 사용한 tricaprilmethylammonium chloride(Aldrich Chemical Co., USA), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Katayama Chemical Co., Japan), CCl_4 (Junsei Chem. Co., Japan), methanol

(Junsei Chem. Co., Japan), toluene(Junsei Chem. Co., Japan), NaCl(Tedia. Co. Ltd) 등은 시약 그대로 사용하였다. 물은 증류수를 사용하였다.

3.2. 방 법

MMA 중합반응 실험은 30°C , 대기압, N_2 기류하에서 행하였다. 중합조는 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 교반속도를 조절할 수 있는 교반기, N_2 기체 도입관, Dimroth 응축관, 적하 깔대기(dropping funnel), 온도계를 부착한 $5 \times 10^{-4} \text{m}^3$ 크기의 4구 플라스크를 항온조내에 설치하였다. 유기상과 수용액상의 접촉계면을 통하여 일어나는 MMA의 중합반응에서 사용된 유기상계는 MMA- CCl_4 -toluene, 수용액상계는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - H_2O 이며, Aliquat 336은 유기상에 용해시켜 중합반응을 행하였다.

각 성분을 소정농도로 조제한 수용액을 중합조에



1. Gear Moter
2. Impeller
3. Thermometer
4. Condenser
5. Dropping Funnel
6. N_2 Inlet
7. Water Bath
8. Flow Meter
9. N_2 Cylinder

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

주입하고 N₂ 기류하에서 각 성분을 소정농도로 조제한 유기상 용액을 적하한 후 일정한 교반속도로 혼합물을 교반시켜 MMA의 중합반응을 행하였다.

일정시간 동안 반응한 후 내용물을 methanol 수용액에 주입하여 생성된 침전물을 glass filter(Iwaki Co., Japan, 17G-4, pore size 5~10×10⁻⁶m)로 진공여과 하였다. 여과된 고형물의 무게가 일정할 때까지 진공건조하여, 측정된 건조무게로부터 중합속도를 구하였다.

실험조건은 교반속도, 500~1000rpm, Aliquat 336, 0.02~0.2mmol, Na₂S₂O₄, 8~50mmol, CCl₄, 0.02~2.0mmol, MMA, 20~70ml, H₂O, 130~180ml의 농도범위로 변화시켜 중합반응을 행하였다.

진공 건조한 고형분의 성분을 유기원소 분석기(Carlo Erba Instruments, U.S.A. EA 1108)로 분석한 결과 탄소, 수소, 산소의 구성비가 MMA의 구성비(0.6, 0.02, 0.32)와 동일하였으며, 질소와 유황은 측정되지 않아 Na₂S₂O₄, 상이동 촉매, CCl₄는 침전과정에서 제거된 것으로 생각되며, 적외선 분광광도계에 의한 IR 스펙트럼은 표준 PMMA의 스펙트럼과 동일하여 고형분은 PMMA인 것으로 간주할 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

QCl 0.2mmol, CCl₄ 2mmol, Na₂S₂O₄ 30mmol, MMA 40ml, H₂O 160ml의 조성으로 조제한 유기상과 수용액상의 혼합물을 중합조에 주입하여 교반속도 600rpm에서 반응시간 30분, 60분, 80분, 90분에서 각각 생성된 PMMA의 고형분으로부터 구한 MMA의 전환율, X(%)을 반응시간에 대해서 도시하여 Fig. 3에 나타내었으며, 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응시간에 대한 전환율은 원점을 지나는 직선 관계를 얻었다. 따라서 Fig. 3의 결과로부터 MMA의 중합속도에 미치는 실험변수의 영향을 관찰하기 위하여 실험변수 변화에 따라 반응시간 1시간 후에 생성된 PMMA의 고형분을 측정하여 단위시간 당 MMA의 전환율로 환산한 값을 MMA의 초기 중합속도, r_p로 하였다.

상이동 촉매, Na₂S₂O₄ 및 CCl₄가 각각 MMA 중합반응에 기여하는 정도를 관찰하기 위하여 세 성분에 대한 바탕실험(blank test)을 행하였다. 상이동 촉매를 사용하지 않을 경우 Na₂S₂O₄-CCl₄-H₂O계에서

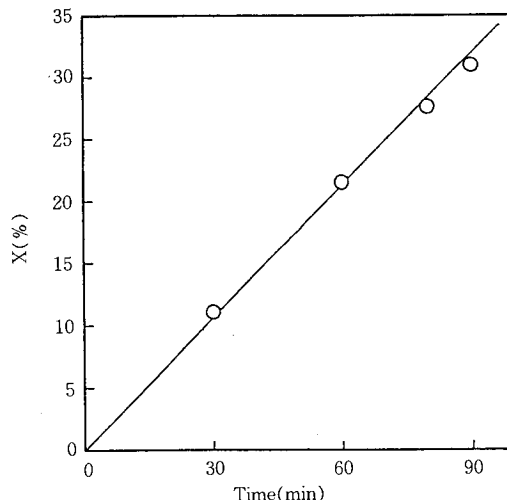


Fig. 3. Effect of reaction time on the conversion of MMA at 298 K(QCl; 0.2mmol, CCl₄; 2mmol, Na₂S₂O₄; 30mmol, MMA; 40ml, H₂O; 160ml, N_p; 60rpm).

MMA의 r_p는 0.094kmol/m³·h로서 일부 중합이 일어나며, Na₂S₂O₄와 CCl₄를 각각 첨가하지 않은 경우 QCl-Na₂S₂O₄-H₂O계 혹은 QCl-CCl₄-H₂O계에서 MMA의 r_p는 0으로 측정되었다. 이는 Na₂S₂O₄ 또는 CCl₄ 단독으로는 상이동 촉매와 결합하여 MMA의 라디칼 개시반응을 일으킬 수 없음을 나타낸다고 할 수 있다.

한편, QCl-CCl₄-Na₂S₂O₄-H₂O계에서 유기상에 존재하는 유황을 유기원소 분석기로 확인하였으며, 유기상에서 검출한 유황은 수용액상에 첨가한 유황의 약 2% 이내이었다. 따라서 본 중합계에서 Fig. 1에 나타난 바와같이 수용액상에 용해한 S₂O₄²⁻가 Q⁺와 반응하여 형성된 Q₂S₂O₄가 유기상으로 이동된 것으로 추측할 수 있다.

MMA의 중합속도에 영향을 미치는 각 성분의 의존성을 고찰함에 있어 먼저 중합속도에 영향을 미치지 않는 교반속도의 범위를 설정하기 위하여 다음과 같은 교반속도 변화에 대한 중합실험을 행하였다. QCl 0.2mmol, CCl₄ 2mmol, Na₂S₂O₄ 30mmol, MMA 40ml, H₂O 160ml에서 교반기의 교반속도를 500에서 1000rpm까지 변화시키면서 측정된 MMA의 단위시간당 전환율, X(%) / hr을 교반속도 변화에 대해서 도시하여 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 교반속도 700rpm 이하에서는 전환율이 일정한 값을 유지하였

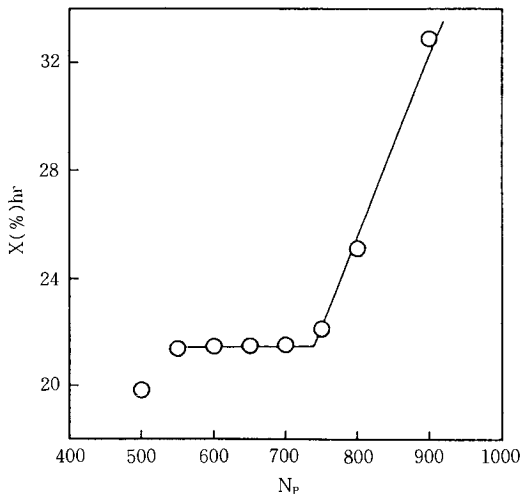


Fig. 4. Effect of revolution of stirrer on the conversion of MMA at 298 K(QCl; 0.2mmol, CCl₄; 2mmol, Na₂S₂O₄; 30mmol, MMA; H₂O; 160ml).

으며 700rpm 이상에서는 교반속도 증가에 따라 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다.

교반속도 700rpm 이하에서 MMA 중합반응 속도는 액-액 불균일 계면을 통한 용질의 물질전달속도보다 화학반응단계에 의한 율속단계로 간주할 수 있기 때문에 본 실험에서는 교반속도를 600rpm으로 고정하여 각 성분의 농도변화에 대한 중합속도를 측정하여 MMA의 중합반응기구를 규명하고자 하였다.

상이동 촉매의 영향: 식(17)에서 알 수 있는 바와 같이 QCl-Na₂S₂O₄-CCl₄-H₂O 액-액 불균일계에서 중합반응하는 MMA의 중합속도식에서 필요한 수용액상에 존재하는 Q⁺와 S₂O₄⁻² 이온의 농도, [Q⁺]_w, [S₂O₄⁻²]_w는 QCl과 Na₂S₂O₄의 물질수지식으로부터 구한 식(18)과 (19)를 사용하여 구하였다.

$$[QCl]_f = \frac{[Q^+]_w^2}{\sqrt{K_1}} + \frac{[Q^+]_w^2}{\sqrt{\alpha_1 K_1}} + [Q^+]_w + K_3[S_2O_4^{2-}]_w$$

$$[Q^+]_w^2 + \frac{K_3[S_2O_4^{2-}]_w [Q^+]_w^2}{\alpha_2} \tag{18}$$

$$[S_2O_4^{2-}]_f = [S_2O_4^{2-}]_w + K_3[S_2O_4^{2-}]_w [Q^+]_w^2 + \frac{K_3[S_2O_4^{2-}]_w [Q^+]_w^2}{\alpha_2} \tag{19}$$

식(19)에서 수용액상에 첨가한 Na₂S₂O₄는 식(2)와 같이 Na⁺와 S₂O₄⁻²로 해리되며, 해리상수 K₂가 K₁과 K₃에 비해 매우 크다고 가정하여 수용액상에

해리된 S₂O₄⁻²의 초기농도, [S₂O₄⁻²]₀는 수용액상에 첨가한 Na₂S₂O₄의 농도를 간주하였다.

식(18)과 (19)에서 K₁과 K₃는 전보[27]에서 구한 값, 0.0047kmol/m³, 0.836(m³/kmol)²를 각각 사용하였으며, α₁과 α₂는 전보[27]에서 얻어진 다음과 같은 식(20)과 (21)으로부터 구하였다.

$$\log\left[\frac{\alpha_1}{0.0065}\right] = -0.383[Na_2S_2O_4] \tag{20}$$

$$\log\left[\frac{\alpha_2}{0.341}\right] = -0.836[Na_2S_2O_4] \tag{21}$$

교반속도 600rpm, Na₂S₂O₄ 30mmol, CCl₄ 2mmol, MMA 40ml, H₂O 160ml의 유기상-수용액상의 2 상계에서 Aliquat 336의 첨가량을 0.02에서 0.2mmol까지 변화시켜 MMA의 중합속도, r_p를 측정하였다.

상이동 촉매의 농도변화에 대한 MMA의 r_p 영향을 관찰하기 위해서는 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 주어진 Na₂S₂O₄ 초기농도에서 상이동 촉매의 초기농도, [QCl]₀가 변화함에 따라 수용액상에 존재하는 Q⁺ 이온과 S₂O₄⁻² 이온의 농도가 동시에 변하기 때문에 상이동 촉매 농도만의 변화에 대한 MMA의 r_p 변화 관계를 고찰할 수 없으며, Q⁺ 이온과 S₂O₄⁻² 이온의 농도가 결합된 [Q⁺]_w [S₂O₄⁻²]_w^{1/2}의 변화에 대한 MMA의 r_p 의존성을 고찰함이 타당하다고 하겠다.

따라서 주어진 S₂O₄⁻² 이온의 초기농도, [S₂O₄⁻²]₀에서 QCl의 초기농도, [QCl]₀ 변화에 대해 식(18)과 (19)로부터 계산한 [Q⁺]_w와 [S₂O₄⁻²]_w를 사용하여 [Q⁺]_w [S₂O₄⁻²]_w^{1/2} 변화에 대한 MMA의 r_p를 도시하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 실험치들은 97% 이상의 상관관계를 지닌 직선관계가 성립되었으며, 이 그림들의 절편으로부터 MMA의 r_p, 0.08kmol/m³ · h 값을 얻었다. 이는 바탕실험에서 상이동 촉매를 사용하지 않는 경우의 MMA의 r_p값 0.094kmol/m³ · h(전환율 1%)와 매우 근접한 값으로 간주할 수 있기 때문에 신뢰도가 크다고 할 수 있다. Fig. 5의 실험결과로부터 MMA의 중합속도는 식(17)의 [Q⁺]_w[S₂O₄⁻²]_w^{1/2}에 정비례함을 알 수 있었다.

MMA의 중합속도에 Na₂S₂O₄의 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 600rpm, QCl 0.2mmol, CCl₄ 2mmol, MMA 40ml, H₂O 160ml의 조성에 Na₂S₂O₄ 8.0에서 50mol까지 변화하여 MMA의 중합속도, r_p를 측정하였다. Na₂S₂O₄ 농도 변화에 대한 MMA의 중

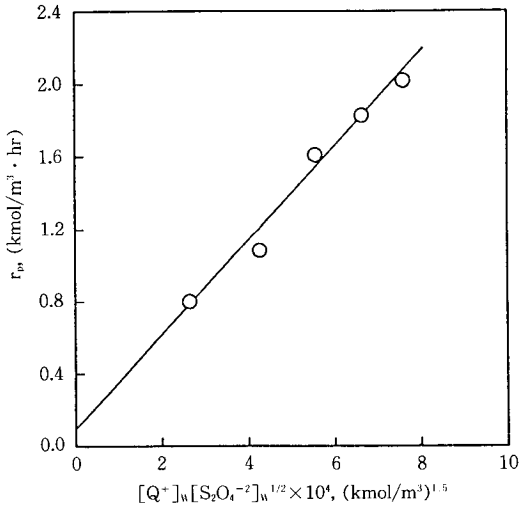


Fig. 5. Effect of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ on the polymerization rate of MMA at 298 K ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; 30mmol, CCl_4 ; 2mmol, MMA; 40ml, H_2O ; 160ml, N_p ; 600rpm).

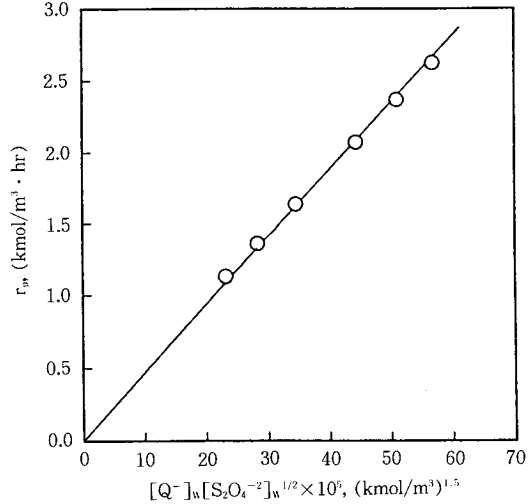


Fig. 6. Effect of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ on the polymerization rate of MMA at 298 K (QCl; 0.2mmol, CCl_4 ; 2mmol, MMA; 40ml, H_2O ; 160ml, N_p ; 600rpm).

합속도, r_p 의 영향은 상이동 촉매가 r_p 에 미치는 영향에서 고찰한 바와 같이 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 만의 영향보다는 상이동 촉매의 농도와 결부되어 생각하여야 하기 때문에 주어진 상이동 촉매농도, $[\text{QCl}]_w$ 에서 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 농도가 변함에 따라 수용액상에 존재하는 Q^+ 와 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 이온농도를 식(18)과 (19)을 사용하여 구하고 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도변화에 따라 $[\text{Q}^+]_w[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$ 을 MMA 중합속도, r_p 에 대해서 도시하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있듯이 r_p 는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도 증가에 증가하였다. 이는 주어진 $[\text{QCl}]_w$ 에서 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 농도가 증가함에 따라 수용액상에 존재하는 Q^+ 이온의 농도, $[\text{Q}^+]_w$ 는 감소하고, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 이온의 농도, $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w$ 는 증가하고 있으나 전자의 감소폭이 후자의 증가폭보다 작아 $[\text{Q}^+]_w$ 와 $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$ 의 결합된 항, $[\text{Q}^+]_w[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$ 이 증가한 것으로 추측된다.

이상과 같이 QCl과 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 초기농도의 변화에 따라 MMA의 r_p 로 QCl 또는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도 각각의 의존성을 고찰하기 보다는 QCl 또는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 초기농도 각각 변함에 따라 Q^+ 또는 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 가 결합된 항, $[\text{Q}^+]_w[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w^{1/2}$ 의 의존성을 고찰해야 함을 알 수 있다.

한편 Shimada 등[26]은 $\text{MMA}-\text{CCl}_4-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ 계에서 상이동 촉매, tetrabutylammonium chloride(이하 TBACl이라 칭함)을 사용하여 MMA의 r_p 를 TBACl과

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 초기농도 각각에 대한 의존성으로 고찰하였다. 그들은 수용액에 용해한 TBACl이 완전히 해리되어 Q^+ 와 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 이온의 농도를 TBACl과 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 초기농도와 동일하다는 가정으로 설명하였으나, 본 연구의 실험결과에서와 같이 수용액상에 존재하는 Q^+ 와 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 이온의 농도는 QCl과 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 공급농도에 동시에 영향을 받기 때문에 MMA의 r_p 는 $[\text{QCl}]_w$ 과 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_w$ 항으로 나타내기 보다는 $[\text{Q}^+]_w$ 와 $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w$ 항으로 나타내는 것이 타당하다고 하겠다.

MMA의 중합속도에 CCl_4 의 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 600rpm, QCl 0.2mmol, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 30mmol, MMA 40ml, H_2O 160ml의 조성에 CCl_4 0.2에서 2.0mmol까지 변화하여 MMA의 중합속도를 CCl_4 농도에 대해서 Fig. 7에 도시하였으며, 이 그림으로부터 MMA의 중합속도는 CCl_4 농도의 1/2승에 비례함을 알 수 있다.

MMA의 중합속도에 MMA의 농도에 대한 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 600rpm, QCl 0.2mmol, CCl_4 0.2mmol, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 30mmol, H_2O 160ml로 고정하고 MMA를 toluene에 용해시켜 toluene용액 40ml에 MMA의 부피비를 0.25, 0.5, 0.75, 1.0으로 변화시켜 측정된 MMA의 중합속도를 첨가한 MMA의 농도에 대해 도시하여 Fig. 8에 나타내었으며, r_p 는 MMA 농도에 직선적으로 비례하고 있음을 알 수 있었다.

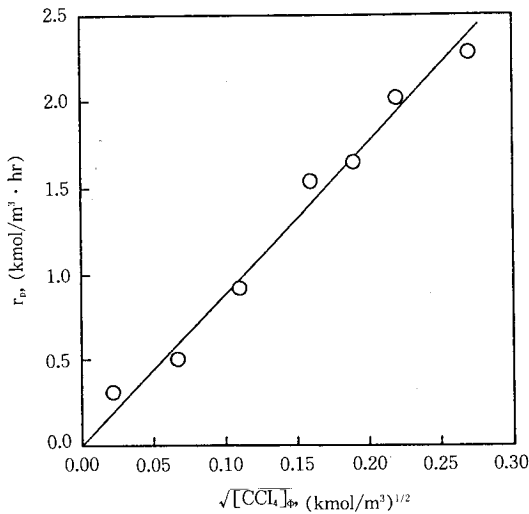


Fig. 7. Effect of CCl₄ on the polymerization rate of MMA at 298 K(QCl; 0.2mmol, Na₂S₂O₄; 30mmol, MMA; 40ml, H₂O; 160ml, N_p; 60rpm).

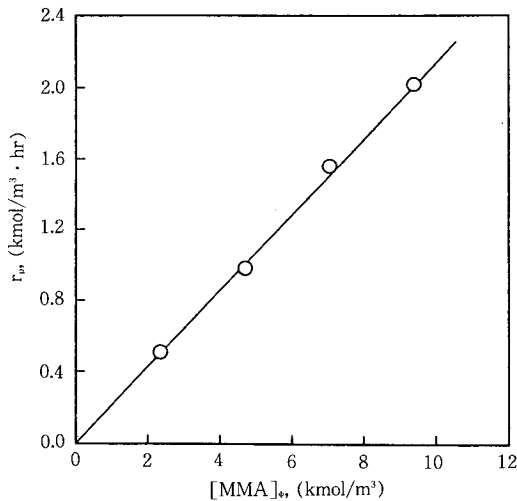


Fig. 8. Effect of CCl₄ on the polymerization rate of MMA at 298 K(QCl; 0.2mmol, Na₂S₂O₄; 30mmol, CCl₄; 2mmol, H₂O; 160ml, N_p; 600rpm).

5. 결 론

회분식 고분자 중합조를 사용하여 Na₂S₂O₄ 수용액과 CCl₄ 유기상 접촉계면을 통한 2상계에서 유기상

에 용해하는 Aliquat 336을 상이동 촉매로 첨가하여 30°C, 질소기류하에서 MMA의 중합반응을 행하여 MMA의 중합속도를 측정하였다. 중합반응에서 상이동 촉매, Na₂S₂O₄, CCl₄, MMA 농도와 같은 실험변수와 중합속도와의 관계를 규명하기 위하여 상이동 촉매의 평형상수와 분배계수를 사용한, MMA-CCl₄-toluene-QCl-Na₂S₂O₄-H₂O계에서 MMA의 중합반응기구를 해석하여 중합 반응속도식을 제시하였으며, 실험변수 변화에 따라 측정된 중합속도와 제시된 중합속도식과 비교하였다. MMA의 중합속도는 수용액상에 존재하는 Q⁺와 S₂O₄⁻² 이온농도가 결합된 [Q⁺]_w [S₂O₄⁻²]_w^{1/2}에 정비례하였으며, 아울러 CCl₄ 농도의 제곱근, MMA 농도에 정비례하였다.

이들 실험결과로부터 액-액 불균일 2상계에서 상이동 촉매에 의한 MMA의 중합반응기구의 해석에 제안된 중합속도식을 사용할 수 있었다.

감 사

본 연구는 1990년도 한국과학재단 연구비 지원(과제번호: 90-03-00-09)으로 수행한 연구 결과의 일부입니다.

사용기호

- k : Reaction rate constant of the reaction between Q₂S₂O₄ · and CCl₄ in organic phase, [m³/kmol · h]
- k' : Initiation rate constant of the reaction between CCl₃ · and MMA in organic phase, [m³/kmol · h]
- k_i : Reaction rate constant of the reaction between Q₂S₂O₄ and CCl₄ in organic phase, [m³/kmol · h]
- k_{np} : Propagation rate constant between P_n · and MMA in organic phase, [m³/kmol · h]
- k_t : Termination rate constant between P_n · and P_m · in organic phase, [m³/kmol · h]
- K₁ : Equilibrium constant defined by eq(4), [kmol/m³]
- K₂ : Equilibrium constant defined by eq(5), [kmol/m³]²

- K_3 : Equilibrium constant defined by eq(6), [$m^3/kmol]^2$
 N_0 : Revolution of stirrer, [1/min]
 r_i : Initiation rate defined by eq(11), [$kmol/m^3 \cdot h$]
 r_p : Propagation rate defined by eq(14), [$kmol/m^3 \cdot h$]
 r_t : Termination rate defined by eq(16), [$kmol/m^3 \cdot h$]
 t : Polymerization reaction time, [h]

그리스 문자

- α_1 : Distribution coefficient defined by eq(7)
 α_2 : Distribution coefficient defined by eq(8)

첨 자

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

참고문헌

- W. P. Weber and G. W. Gokel, "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York(1977).
- C. M. Starks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis-Principle and Techniques", Academic Press, New York(1978).
- E. V. Dehmlow and S. S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis", 2nd Ed Verlag Chemie, Weinheim(1983).
- C. M. Starks, "Phase-Transfer Catalysis, New Chemistry, Catalysis, and Applications", Am. Chem. Soc., Washington, DC(1987).
- Y. Imai, S. Abe, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3285(1981).
- W. Podkoscilny and A. Kultys, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1143(1981).
- N. Yamazaki and Y. Imai, *Polym. J.*, **15**, 603(1983).
- H. Tsai and Y. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1505(1987).
- R. Kellman, R. F. Willians, G. Dimotsis, D. J. Gerbi, and J. C. Willians, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 128(1987).
- B. Yamada, Y. Yasuda, T. Matsudita, and T. Otsu, *Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 277(1976).
- M. T. Reetz and R. Ostarek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213(1988).
- J. K. Rasmussen and H. K. Jr Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 730(1981).
- A. Jayakrishnan and D. O. Shah, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3201(1983).
- A. Jayakrishnan and D. O. Shah, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2937(1984).
- J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R. Krepski, and H. K. Smith II, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 116(1987).
- S. Shimada, Y. Obata, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **23**, 305(1991).
- K. Tabuchi and N. Sakota, *Polym. J.*, **15**, 713(1983).
- S. Shimada, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **21**, 275(1989).
- S. Shimada, Y. Obata, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **22**, 777(1990).
- N. Nishikubo, T. Iizawa, K. Kobayasi, and Y. Masuda, *Macromolecules*, **16**, 722(1983).
- S. Kondo, H. Yasui, K. Ohta, and K. Tsuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 400(1985).
- P. P. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 155(1987).
- G. Martinez, C. Mijangos, P. Terroba, and J. Millan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1629(1988).
- S. Percec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 415(1988).
- V. Bulacovschi, C. Mihailescu, S. Ioan, and B. C. Simionescu, *J. Macromol. Sci., chem.*, **A28**, 613(1991).
- S. Shimada, Y. Obata, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **23**, 305(1991).
- S. W. Park, J. B. Moon, D. W. Park, and J. H. Shin, *HWAHAK KONGHAK*, (1992) (to be accepted).
- P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, London, P106(1953).