

연속반응기에서 α -Methylstyrene과 Acrylonitrile 라디칼 공중합 속도론

김남석 · 박근호

창원대학교 회공시스템공학과
(2002년 1월 7일 접수 ; 2002년 3월 6일 채택)

The Kinetics of Radical Copolymerization of α -Methylstyrene with Acrylonitrile in a CSTR

Nam-Seok Kim · Keun-Ho Park

Dept. of Chemical Technology, Changwon National University,
#9 Sarim-dong, Changwon, Kyoungnam 641-773, Korea
(Received January 7, 2002 ; Accepted March 6, 2002)

Abstract : Copolymerization of α -Methylstyrene(AMS) with Acrylonitrile(AN) was carried out with benzoylperoxide(BPO) as an initiator in toluene at 80°C in a continuous stirred tank reactor. Reaction volume and residence time were 0.6 liters and 3 hours, respectively. The monomer reactivity ratios, r_{AMS} and r_{AN} determined by both the Kelen-Tüdös method and the Fineman-Ross method were $r_{AMS}=0.16(0.14)$, $r_{AN}=0.04(0.06)$. The cross-termination factor ϕ of the copolymer over the entire AMS composition ranged from 0.75 to 0.92. The ϕ factors of poly(AMS-co-AN) were increased with increasing AMS content. The simulated conversions and copolymerization rates were compared with the experimental results. It was observed that the average time to reach dynamic steady-state was three times the residence time.

Keywords : α -methylstyrene, acrylonitrile, continuous stirred tank reactor(CSTR), dynamic steady-state, copolymerization.

1. 서 론

공중합체는 중합방식에 의해 분자 내부의 힘과 분자간의 인력이 조화되어 고분자 사슬의 좌우대칭이 변화하여 고분자 사슬의 양방향으로 단량체 단위를 형성시켜 공중합체의 구조와 성질을 바꾼다. 공중합체의 성질은 단량체의 종류, 공중합 방법과 반응기구에 의하여 결정되며

여러 가지 특성을 가진 공중합체를 얻을 수 있다. 이러한 공중합체는 일반적으로 단일중합체보다 우수하여 이용가치가 커서 대부분의 플라스틱, 합성고무, 합성섬유 등이 공중합에 의하여 만들어지고 있다[1]. 또한 연화점의 조절, 용해성의 증대, 2차 유리전이점의 변화 내후성, 탄성, 결정성, 기계적·열적 및 전기적 성질 등의 향상을 기대할 수 있다.

한편 공중합의 반응방법에서 continuous

stirrer tank reactor(이하 : CSTR)은 batch reactor에 비하여 반응기의 소규모화, 대량생산, 인건비 절약, 용이한 자동제어, 화학적으로 균일한 제품 생산 등 중요한 방법을 제공하여 왔다 [2-4]. 그러나 CSTR에 있어 자유라디칼 공중합은 복합 정상 상태 특성과 다중 정상 상태와 같은 동적 거동[1]을 나타내기 때문에 연속 공중합 방법이 많이 이용되지 않았고 대부분 저중합율인 회분식 공중합을 많이 이용하였다. 하지만 최근에는 공중합체에 대한 실험과 반응기 dynamics의 해석에 대한 연구 보고[5-7]는 많이 수행되고 있으며 또한 산업현장에서는 경제적인 관점으로 인해 고중합율로 연구되어야 하며 그러한 조건하에서 수행된 반응속도 연구는 중요한 역할을 담당하고 있다.

따라서 본 연구에서는 polystyrene보다 인장강도, 내충격성, 내유성, 성형성, 내마모성 등이 우수한 열가소성 수지로서 각종 전자기기부품, 자동차 부품 및 일용품 등에 많이 이용되고 있는 styrene(이하 St)과 acrylonitrile(이하 AN)의 공중합체(SAN)에 열안정성을 향상시키기 위해 St 대신에 α -methylstyrene(이하 : AMS)으로 대체하여 poly(α -methylstyrene-co-acrylonitrile) (이하 α -SAN) 공중합체 [8-10]를 공업적으로 응용면이 넓은 연속식 반응기에서 공중합 반응속도를 연구하였다. AMS와 AN를 용매인 톨루엔내에서 benzoyl peroxide(이하 : BPO)을 개시제로 사용하여 공중합을 행하였다. 톨루엔은 공중합의 발열로부터 "gel effect"을 조절[4]하기 위한 용매로 사용하였다.

2. 실험

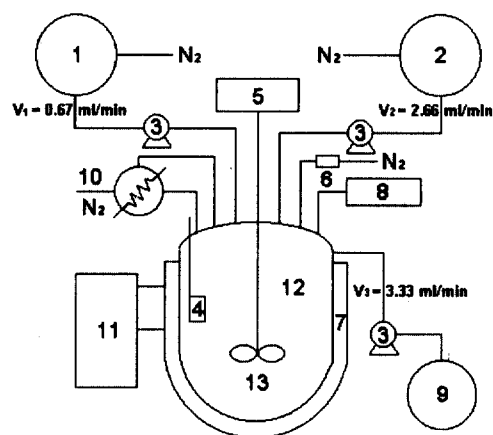
2.1. 시약

연속 공중합에 사용된 단량체 AMS, AN은 모두 일본 Junsei Chemical제인 특급시약으로 5% NaOH 수용액으로 중합억제제를 제거시킨 후 $MgSO_4$ 로 건조시켜서 0.005% p-tert-butylcatechol의 존재하에서 감압증류하여 사용하였다. 개시제인 BPO는 일본 Hayashi Chemical제의 1급 시약을 실온에서 $CHCl_3$ 에 용해시킨 후 동량의 메틸알콜로 침전, 재결정시켜 사용하였고, 용매인 톨루엔과 비용매인 메탄올은 일본 Junsei Chemical제로 1급 시약을 그대로

로 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

공중합 실험에 사용된 연속식 반응장치는 Fig. 1과 같다. 근본적인 조작원리는 문헌[4]에 나타낸 것과 같다. 운전 개시과정은 먼저 겔 효과를 방지하기 위하여 공단량체와 용매의 부피를 1:4로 유지시킨[4] 반응시료(공단량체와 용매) 0.6L를 미리 반응기에 넣고, 소정의 중합온도에 도달할 때까지 서서히 가열시킨다. 이때 산화반응을 방지 하기 위해 질소분위기를 공중합 반응시간 동안 계속해서 유지시킨다. 원하는 중합온도에 도달하면 개시제를 반응기에 투입시킨 후 전체유속 3.33ml/min로 혼합된 초기 반응시료(공단량체, 개시제+용매)를 미량펌프로 주입시켜면서 정상흐름 상태에서 반응을 진행시



1. Monomer storage tank
2. Initiator and solvent storage tank
3. Peristaltic pump
4. Baffle rod
5. Stirrer with torque
6. Gas flow meter
7. Heating jacket
8. Thermometer
9. Receiver
10. Reflux condenser
11. Temperature control unit
12. CSTR polymerization reactor
13. Impeller

Fig. 1. Schematic apparatus of experiments.

켰다. 체류시간은 3시간으로 하고 정상상태를 유지하기 위하여 중합시간을 6배로 연장하여 공중합을 행하였다. 시료는 30분 간격으로 채취하여 비용매인 냉 메탄올에 교반 침전시키고 glass filter(1G3)로 여과하여 진공건조기에서 수일간 감압 건조시켜 얻었다. 연속식 공중합에 사용된 반응조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental Conditions

Polymerization Temperature	70~90(°C)
Solvent	toluene
Solvent/Comonomer ratio	4:1 (V/V)
Initiator	benzoylperoxide
Initiator concentration	5~15 (mmol/L)
Residence time	10800 sec
Reaction volume	0.6 L

2.3 분석

(1) 중합체 구조확인

공중합체의 구조를 분석하기 위하여 클로로포름에 용해시킨 시료를 KBr window에 도포한 후 용제를 건조시키고 Nicolet사의 model 710 퓨리에 변환 적외선 분광분석기(FT-IR spectrophotometer)로 분석하여 Fig. 2에 나타내었다.

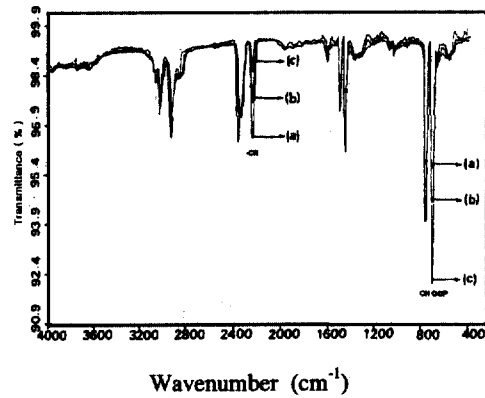


Fig. 2. FT-IR spectrum of poly(AMS-co-AN) in the present studies, where (a), (b), (c) denote 20/80, 50/50, and 80/20 of feed composition, respectively.

(2) 공중합체 조성확인

공중합체의 조성을 알기 위하여 Carlo Erba Instrument의 model EA-1108 원소분석기를 이용하여 C, H 그리고 N의 구성비를 이용하여 Table 2에 나타내었다.

(3) 공중합체 분자량 측정

공중합시킨 공중합체의 수평균분자량(M_n)과 중량평균분자량(M_w)을 측정하기 위하여 미국 Waters 150C 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를

Table 2. The Monomer Composition in Copolymers in CSTR

[M _{AN}] in comonomer [mole%]	Element* [Wt%]			[m _{AN}] in copolymer [mole%]
	N	C	H	
80	83.040	7.947	9.013	54.14
60	83.833	8.043	8.124	50.36
50	84.650	8.057	7.293	47.41
40	84.886	8.340	6.774	45.66
20	85.977	8.452	5.571	40.79

* By elemental analysis.

이용하였다. 측정조건은 시료농도 0.5%(THF 용액), 시스템 온도 40°C, 유속 1.0 mL/min이었으며 column은 투과율 500, 10³, 10⁴ 및 10⁵ Å 순서로 된 μ -Styragel column을 사용하였으며, 측정시의 보정은 폴리스티렌 표준품(Waters Associates)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공중합 특성

Fig. 2는 공급 단량체의 조성변화를 주어 공중합시킨 공중합체의 구조를 FT-IR로 확인한 것으로 AMS의 특성 피크 =CH 굽힘 진동흡수(700cm⁻¹)와 AN의 특성 흡수띠 C≡N의 신축 진동흡수(2235cm⁻¹)의 변화를 나타내고 있다. 공중합체 속에서 AMS의 조성이 증가할수록 AMS의 특성 흡수띠가 증가하고 있고 AN의 특성 흡수띠는 줄어들고 있다. 라디칼 공중합의 경우 중합체사슬은 반응초기의 매우 짧은 시간 동안에 증가한다[4]. AMS와 AN의 공중합에서 공급 단량체의 조성, 중합온도 그리고 개시제의 농도 변화를 주어 공중합시켜 얻은 공중합체의 조성 변화와 분자량 분포를 Fig. 3(a) ~ (c)에 나타내었다. 먼저 Fig. 3(a)에서는 공급 단량체 조성변화에 따른 공중합체 속의 단량체 조성 변화와 중량평균분자량 변화를 나타낸 것으로 단량체 즉 AMS의 조성이 증가함에 따라 공중합체 속의 AMS의 조성이 증가하며 중량평균분자량은 감소하고 있다. 그리고 중합온도 변화에 따른 공중합체 속의 단량체 조성변화와 중량평균분자량 변화를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 공중합체 내의 단량체 조성은 거의 영향을 받지 않고 일정하며 중합온도 상승에 따라 중량평균분자량은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 중합온도가 상승함에 따라서 과잉으로 생성된 개시제의 라디칼의 증가로 인한 정지반응의 증가 때문이다. Fig. 3(c)는 공급단량체 조성, 중합온도를 일정하게 하고 개시제 농도변화에 따른 공중합체 속의 단량체 조성변화와 중량평균분자량 변화를 나타낸 것으로 Fig. 3(a)와 유사한 결과를 얻었으며 Kim 등[11,12]이 연구한 St와 alkyl methacrylate의 공중합체에서도 동일

한 경향성을 보이고 있다. 공급 단량체 조성변화, 중합온도, 개시제 농도에 변화를 주어 공중합 시켜서 얻은 공중합체들의 중량평균분자량은 대략 9000에서 30000의 범위를 가지고 있다.

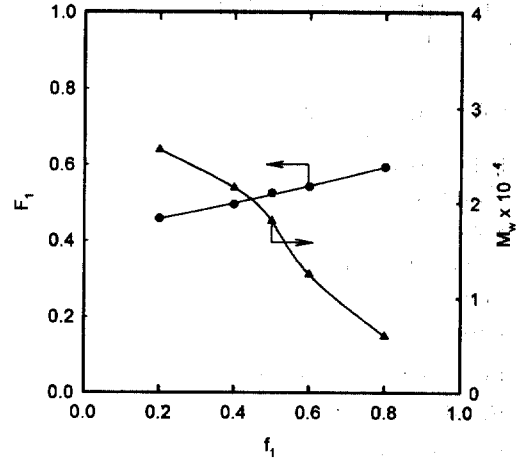


Fig. 3. Copolymer characterization.
(a) Variation of feed compositions in AMS/AN mixture [Temp.=80°C, BPO=10mmol/L]

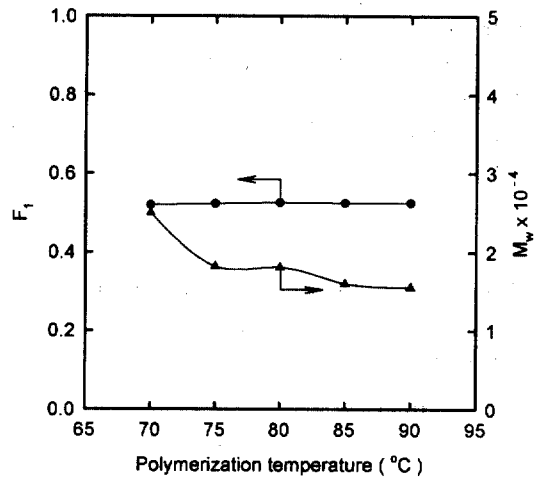


Fig. 3. Copolymer characterization.
(b) Variation of polymerization temperatures in AMS/AN mixture [AMS/AN=50/50(mole%), BPO=10mmol/L]

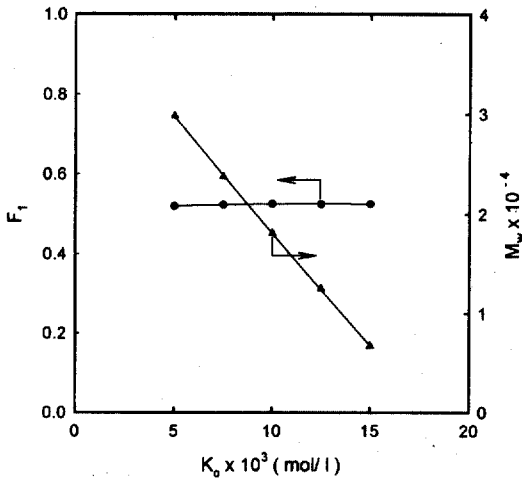


Fig. 3. Copolymer characterization.
(c) Variation of initiator concentration in AMS/AN mixture [AMS/AN=50/50(mol%), Temp.=80°C]

3.2. 공중합체 조성과 반응성비 산출

AMS와 AN의 공중합체의 반응성비를 산출하기 위하여 개시제 농도 10 mmol/L, 중합온도 80°C, 공급 단량체 조성을 20/80~80/20(mole%)로 변화시켜서 공중합을 행하였다. 원소분석으로 단량체 조성을 구하여 Table 2에, 공중합체 조성 곡선을 Fig. 4(a)에 나타내었다. 공급 단량체 중에서 AMS의 조성이 증가할수록 공중합체 속의 AMS의 조성이 증가함을 보이고 있다. 공중합체 조성 자료를 이용하여 단량체 반응성비를 Kelen-Tüdös방법[13]과 Finnean-Ross방법[14]에 의해 결정하였다. Kelen-Tüdös방법은 다음의 식(1)을 사용하였다.

$$\eta = (\Gamma_{AMS} + \Gamma_{AN}/\alpha) \epsilon - \Gamma_{AN}/\alpha \quad (1)$$

여기서, $\eta = G/(\alpha + F)$, $\epsilon = F/(\alpha + F)$, $F = X^2/Y$, $G = X(Y-1)/Y$, $\alpha = (F_{min} \times F_{max})^{1/2}$

$$X = M_{AMS}/M_{AN}, Y = m_{AMS}/m_{AN}$$

Kelen-Tüdös식에 의해 구한 파라미터 값을 이용하여 η 을 세로축, ϵ 을 가로축으로 도시하여 Fig. 4(b)에 나타내었다. 그림에서 $\epsilon = 0$ 에서 $\eta = -\Gamma_{AN}/\alpha$ 이고 $\epsilon = 1$ 에서 $\eta = \Gamma_{AMS}$ 이 되므로 여기서 $\Gamma_{AMS} = 0.16$, $\Gamma_{AN} = 0.04$ 을 구할 수가 있다. 이러한 값은 AMS가 AN보다는 더 많이 단일 중합하려는 경향을 나타낸다. Kelen-Tüdös방

법에 의해 구해진 단량체의 반응성비를 확인하기 위하여 아래 식(2)의 Fineman-Ross방법을 사용하여 반응성비를 구하였다.

$$\frac{(F-1)}{f} = \Gamma_{AMS} - \Gamma_{AN} \left(\frac{F}{f^2} \right) \quad (2)$$

여기서, $f = M_{AMS}/M_{AN}$, $F = m_{AMS} / m_{AN}$

식(2)를 도시하여 Fig. 4(c)에 나타내었으며 최소사승법을 이용하여 직선의 절편과 기울기로부터 각각 $\Gamma_{AMS} = 0.14$, $\Gamma_{AN} = 0.06$ 를 구하였다. 두개의 서로 다른 방법으로 구한 반응성비는 상호 유사한 경향을 나타내고 있다. Ito[15]는 AMS와 AN의 회분공중합에서 $\Gamma_{AMS} = 0.14$, $\Gamma_{AN} = 0.04$ 의 반응성비를 구하였고, 또한 Ioan등[16]은 $\Gamma_{AMS} = 0.17$, $\Gamma_{AN} = 0.04$ 의 값을 얻었다. 이러한 값들은 본 실험에서 구한 반응성비와 유사한 경향을 나타내고 있다.

3.3. 동적 정상상태

공중합 반응기 모델에서 가정된 반응속도 메카니즘은 오직 성장하는 사슬내의 정지단위만이 공정의 반응속도에 영향을 미친다고 주장하는 고전적인 정지모델을 근거로 하고 있다[3]. 라디칼 반응 메카니즘은 개시, 성장, 정지 그리고 용매의 연쇄전달로 구성되어 있다. 그리고 반응기 모델을 단순화하기 위하여 세가지 가정을 만

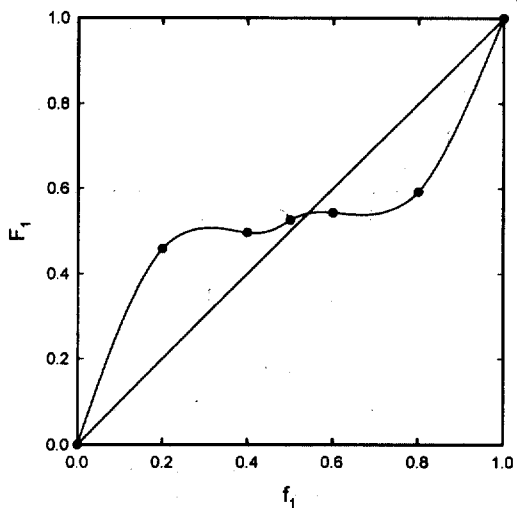


Fig. 4. Monomer Reactivity Ratio.
(a) Copolymer composition curve [Temp. = 80°C, BPO = 10mmol/L]

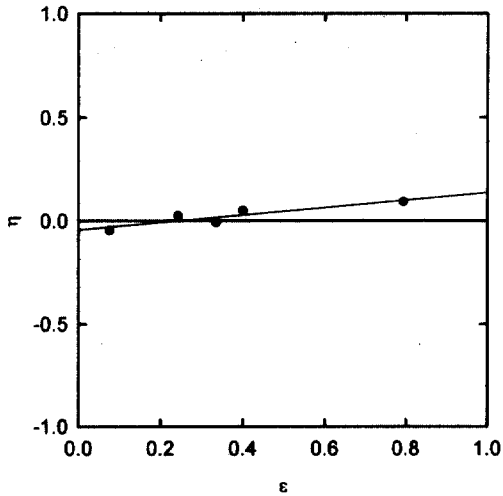


Fig. 4. Monomer Reactivity Ratio.
 (b) Kelen-Tüdös plot ; $r_{AMS}=0.16$,
 $r_{AN}=0.04$ (C.R=0.99)
 [Temp = 80°C, BPO = 10mmol/L]

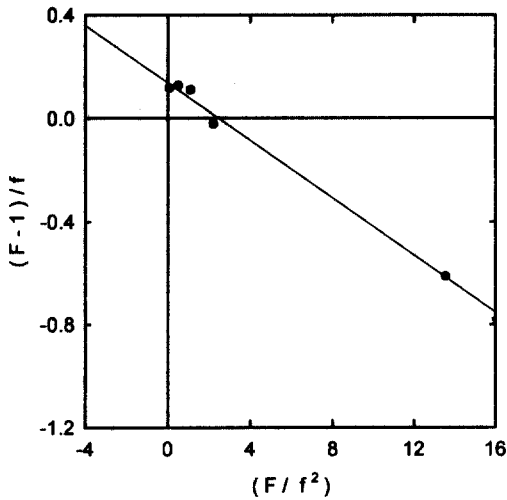


Fig. 4. Monomer Reactivity Ratio.
 (c) Finneman-Ross plot ; $r_{AMS}=0.14$,
 $r_{AN}=0.06$ (C.R=0.99)
 [Temp = 80°C, BPO = 10mmol/L]

들었다. 첫 번째 가정은 활성 중간체의 개시속도는 실질적으로 정지속도상수와 같다는 준 정지 정상상태 근사법(quasi-steady state approximation)이다. 두 번째 가정은 긴 폴리머 사슬 때문에 단량체는 성장단계에서 우선적

으로 소비된다는 긴 사슬 근사법(long chain approximation)이다. 그리고 마지막 가정은 다음과 같다. 성장 단계에서의 속도상수는 용매으로의 연쇄전달의 속도상수보다 훨씬 크다. 즉, $k_p \gg k_{trs}$. 그리고 용매로 전달된 활성 중간체의 성장단계에서의 속도상수는 일반적인 성장단계에서의 속도상수와 같다. 즉 $k_{ps}=k_p$. 일반적으로 회분중합공정의 정지 정상상태(stationary steady state)는 널리 연구되었지만 연속중합공정에서의 동적 정상상태(dynamic steady state)에 대한 연구는 널리 행해지지 않았다. [17-19]. 동적 정상상태는 연속 시스템에서만 실현할 수 있다. 이것은 반응물들이 활성화하는 한 시간과 함께 전환율의 연속적인 증가에 관계한다. 동적 정상상태 모델링은 정상상태 근사법(steady state approximation)과 총괄 몰 수지식(general mole balance equation)[20]에 근거를 두고 있다. 공중합의 총괄 몰 수지는 다음 식(3)과 같다.

$$[M_{if}]-[M_i]=R_i\theta, \quad R_i=k_i[M_i][I]^{0.5},$$

$$F_{if}-F_i+\int^V r_i dv=dN_i/dt \quad (3)$$

각 성분 M_1 , M_2 그리고 I 에 대한 몰 수지는 (4)와 같다.

$$V(d[M_1]/dt)=[M_{1f}]-[M_1]-R_1V,$$

$$V(d[M_2]/dt)=[M_{2f}]-[M_2]-R_2V,$$

$$V(d[I]/dt)=[I_f]-[I]-k_d[I]V \quad (4)$$

여기에서 θ 는 반응기내에서의 체류시간이다.

중합속도 R_1 과 R_2 를 정의하면 다음 (5)와 같다.

$$R_1=k_1[M_1][I]^{0.5}, \quad R_2=k_2[M_2][I]^{0.5},$$

$$[I]=[I_f]/(1+k_d\theta) \quad (5)$$

일반적으로 상수 k_1 및 k_2 는 단량체비에만 의존하고 있을 뿐, 단량체의 전체농도와는 무관한 값이므로 이식을 간소화하기 위하여 여러가지 파라미터를 도입하면 다음 (6)과 같다.

$$t_1=t/\theta, \quad \theta=V/v, \quad f_A=[M_{1f}]/[M_{2f}], \quad f_B=[I_f]/[M_{2f}],$$

$$DB=k_1/k_2, \quad DR=k_d/(k_2[I_f]^{0.5}), \quad DA=k_2[I_f]^{0.5}\theta \quad (6)$$

정의에 의해서

$$x_1=([M_{1f}]-[M_1])/[M_{1f}], \quad x_2=([M_{2f}]-[M_2])/[M_{2f}],$$

$$x_3=([I_f]-[I])/[I_f] \quad (7)$$

여러가지 변수들을 다른 파라미터로 재정리하여 식(9)의 뒤에 묘사한 공중합속도식을 결합시키면 아래와 같다.

$$k_1 = (r_1(1-x_1)f_A + (1-x_2))T_A^{0.5}$$

$$k_2 = ((1-x_1)f_A + (1-x_2)r_2)T_A^{0.5} \quad T_A = T / (2fk_d)$$

$$T = (r_1\delta_1(1-x_1)f_A)^2 + (r_2\delta_2(1-x_2))^2 + TB,$$

$$T_B = 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 (1-x_1)(1-x_2)f_A \quad (8)$$

여기서 f 는 반응개시제의 효율이다.
 최종적으로 무차원 모델식은 식(9)과 같다.

$$dx_1/dt_1 = -x_1 + (1-x_1)(1-x_3)^{0.5} DADB,$$

$$dx_2/dt_1 = -x_2 + (1-x_2)(1-x_3)^{0.5}$$

$$DA, dx_3/dt_1 = -x_3 + (1-x_3)DA \cdot DR \quad (9)$$

AMS와 AN의 연속 공중합의 체류시간은 모두 3시간이지만 정상상태 유지하기 위하여 체류시간을 6배로 연장하여 공중합을 행하였다. 시물레이션은 식(9)에 의해 구해진다. 시물레이션과 실험결과로부터 얻은 전환율과 중합속도를 각각 비교하였다. Fig. 5, 6에 나타낸 직선은 시물레이션에 의한 구해진 전환율과 중합속도를 각각 나타내고 있다. 그리고 여기서 무차원 시간은 반응시간을 체류시간으로 나눈 것을 말한다. Fig. 5는 AMS와 AN의 공중합에서 전환율은 무차원 시간에 따라 변한다. AMS/AN의 전조성에 대하여 실험에 의해 구한 전환율과 시물레이션에 의해 구해진 값들과 비교하여 보면 전조성에 대하여 크고 작은 편차를 보이고 있으며 그 중 조성이 50/50일 때 가장 잘 접근함을 나타내고 있다. 그리고 동적 정상상태(dynamic steady state)에 도달하는 평균시간이 모두 체류시간의 3배임 나타내고 있다. 반응혼합물의 전환율은 체류시간의 6배까지 시물레이션시킨 값들과 잘 접근하고 있다. Fig. 6은 AMS와 AN 공중합의 중합속도를 시물레이션하여 얻은 중합속도와 비교하여 나타낸 것이다. 이것은 본 연구에서 termination process는 화학적으로 조절(chemically controlled) (Eq(11) 참고) 되어 있다고 가정하고, 앞에서 설명한 3가지 가정을 이용하여 만든 공중합 속도인 식(10)을 사용하였다.

$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)R_i^{0.5}}{((r_1\delta_1[M_1])^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + (r_2\delta_2[M_2])^2)^{0.5}} \quad (10)$$

여기서, $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$, $r_2 = k_{p22}/k_{p21}$,
 $\delta_1 = (2k_{t11}/k_{p11}^2)^{0.5}$, $\delta_2 = (2k_{t22}/k_{p22}^2)^{0.5}$,
 $\phi = k_{t12}/(2(k_{t11}k_{t22})^{0.5})$, $R_i = 2fk_d[I]$

첨자 1, 2는 각각 단량체 1과 2를 말한다. 공중합 속도를 얻기 위해서 Table 3[21]에 요약되어 있는 속도 파라미터들을 사용하였다. Fig. 6에 나타난 중합속도는 Fig. 5와 유사한 경향을 나타내고 있다. Das와 Rodriguez[4]의 염화아세트산 비닐과 아세트산 비닐의 연속 공중합 연구에서도 유사한 결과를 나타내고 있다. 반응이 진행함에 따라서 실험에서 구한 전환율과 공중합속도는 공급 단량체 조성 중 AN 조성이 많을수록 시물레이션에 의해서 얻어진 값들과 잘

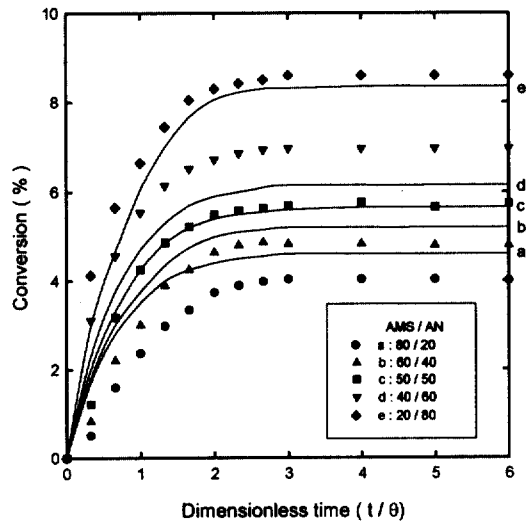


Fig. 5. Variaton of exepermental conversions with the different feed compositions in AMS/AN mixtures : Solid lines represent the simulation results against dimentionless time with various feed compositions.

Table 3. Summary of Parameters

Benzoyl peroxide	α -Methylstyrene	Acrylonitrile
$k_d = 4.3 \times 10^{-7}$	$k_{p11} = 26.9$	$k_{p22} = 755.26$
$f = 0.90$	$k_{t11} = 8.10 \times 10^8$	$k_{t22} = 99.78 \times 10^9$
$R_i = 6.45 \times 10^{-8}$	$k_{p11}/k_{t11} = 3.21 \times 10^{-8}$	$k_{p22}/k_{t22} = 7.57 \times 10^{-10}$
$[I] = 8.33 \times 10^{-3}$	$\delta_1 = 1548.05$	$\delta_2 = 18.70$

$k_{p11}, k_{t11} [=] \text{mol/L} \cdot \text{sec}^{-1}, k_d [=] \text{sec}^{-1}, R_i [=] \text{mol/L} \cdot \text{sec}, [I] [=] \text{mol/L}, r_{AMS}=0.13, r_{AN}=0.04.$

접근함을 나타내고 있지만 작은 편차를 나타내고 있다. 따라서 화학적으로 조절된 정지 가정은 재고려되어야 한다. 그 결과는 정지가교인자(cross termination factor) ϕ 와 관계가 있고 Fig. 7에 나타내었다. 가교정지인자 ϕ 는 공급단량체 조성 중 AN이 증가함에 따라 ϕ factor 또한 증가하고 있고 공중합 자료로부터(식 10, 13 참고) 결정된다. 그 범위는 0.75에서 0.92의

범위를 가진다. 따라서 ϕ 인자 단일 값만으로는 실험결과를 설명할 수 없다. 본 연구에서의 공중합 속도는 정지모델이 채택되었다. $\phi < 1$ 은 가교정지에 맞지 않음을 뜻하고 반면에 $\phi > 1$ 은 가교 정지에 잘 맞음을 나타내고 있다. 가교 정지(cross termination)에 대한 경향성은 r_{12} 가 0에 접근하는 것처럼 ϕ 가 증가한다는 점에서 가교성장(cross propagation)에 대한 경향

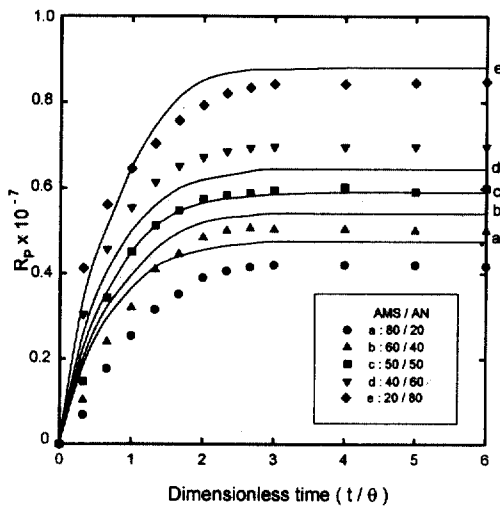


Fig. 6. Variaton of exepermental rates of copolymerization with the different feed compositions in AMS/AN mixtures : Solid lines represent the simulation results against dimentionless time with various feed compositions.

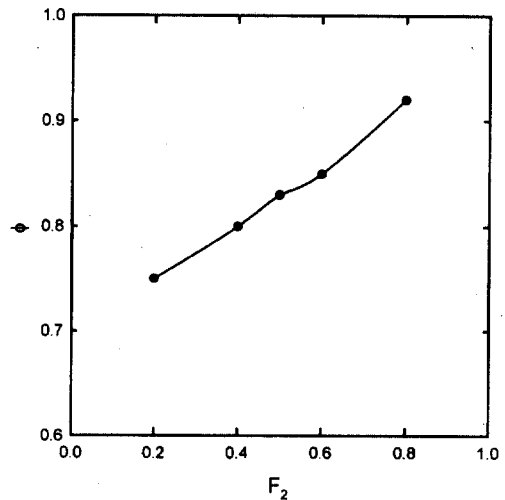
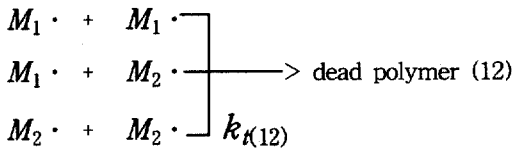
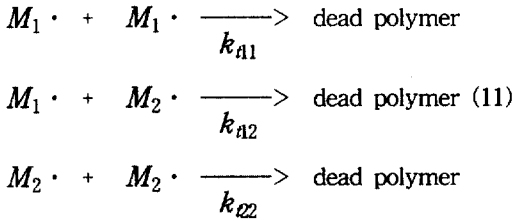


Fig. 7. Variation of ϕ -value with the feed composition of AN. [Temp.= 80°C, BPO=10mmol/L]

성과 유사하다[22,23]. North 등[24-26]은 성장하는 사슬의 정지 모델은 사슬 분절(segment)의 확산에 의해 영향을 받는다는 다른 제안을 하였다. 정지 반응에 있어서 화학적으로 조절된

정지모델은 3개의 다른 정지 속도상수 즉 kt_{11} , k_{t12} 그리고 k_{t22} 를 가진다. 반면에 확산 조절된 정지 모델은 단일상수 $k_{t(12)}$ 를 가진다.



특히, 본 실험에서는 k_{t12} 값을 구하기가 어렵다. 식(10)에서 k_{t12} 대신에 $k_{t(12)}$ 를 대입하면 Atherton-North식(13)이 된다.

$$R_p = \frac{(r_1 M_1^2 + 2M_1 M_2 + r_2 M_2^2) R_i^{0.5}}{k_{t(12)}^{0.5} (r_1 M_1 / k_{p11} + r_2 M_2 / k_{p22})} \quad (13)$$

여기서, $k_{t(12)} = F_1 k_{t11} + F_2 k_{t22}$ 이다.

화학적으로 조절된 정지 모델 내에 있는 k_{t12} 인자 값을 얻기는 쉽지 않으므로 k_{t12} 대신에 $k_{t(12)}$ 가 사용된다. 이것은 확산 조절된 속도 모델로서 여겨진다.

4. 결 론

α -methylstyrene(AMS)과 acrylonitrile(AN)을 용매인 톨루엔 속에서 과산화벤조일를 개시제로 80°C에서 연속 용액 공중합을 행하여 다음과 같은 중요한 몇 가지 결론을 얻었다.

1. Kelen-Tüdös방법(또는 Finneman-Ross방법)을 사용하여 단량체의 반응성비를 산출한 결과 $r_{AMS}=0.16(0.14)$ 및 $r_{AN}=0.04(0.06)$ 의 값을 얻었다.

- 실험에서 얻은 공중합속도와 전환율을 시플레이션과 비교하면 공급 단량체 조성 중 AN의 조성이 많을수록 편차가 작았으며, AMS와 AN의 공급 조성비 중 AMS/AN의 공급 조성비 중 50/50 근처에서 가장 좋은 일치점을 나타내었다.
- 공중합체의 정지가교인자 (cross termination factor) ϕ 값은 AN의 전조성에 걸쳐 0.75~0.92 값을 가졌고 공급 단량체 조성비에 강하게 의존하는 경향을 보였으며, 연쇄정지단계는 확산 조절된 정지반응에 의하여 이루어진 것으로 해석되었다.

Nomenclature

- f ; Initiator efficiency
- f_1 ; Composition of monomer 1 in feed
- F_1 ; Copolymer composition of monomer 1
- F_i ; Molar flow rate of component i
- F_{i0} ; Initial molar flow rate of component i
- $[I]$; Initiator concentration
- k ; Bulk rate constant of copolymerization
- k_d ; Decomposition rate constant of initiator
- k_{p11} ; Rate constant of propagation between monomer 1
- k_{p22} ; Rate constant of propagation between monomer 2
- k_{p12} ; Rate constant of propagation of monomer 1 to monomer 2
- k_{p21} ; Rate constant of propagation of monomer 2 to monomer 1
- k_{t11} ; Rate constant of termination between monomer 1
- k_{t22} ; Rate constant of termination between monomer 2
- k_{t12} ; Rate constant of chemical-controlled cross-termination between monomer 1 and monomer 2
- $kt_{(12)}$; Rate constant of diffusion-controlled cross-termination between monomer 1 and monomer 2
- $[M_i]$; Concentration of monomer i in monomer mixture
- $M_i \cdot$; Radical species of monomer i
- M_n ; The number-average molecular weight
- M_w ; The weight-average molecular weight

- 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
 R_p ; Reaction rate of propagation, so called rate of copolymerization
 t ; Reaction time
 t_1 ; Dimensionless reaction time
 V ; Reaction Volume
 v ; Volumetric low rate
 x_i ; Conversion of component i
 θ ; Ratio of V to v , i.e., residence time
 ϕ ; Cross-termination factor, i.e., chemically diffusion-controlled cross termination factor
 δ_1, δ_2 ; Rate parameters used in Eq.(10)

참고문헌

1. E. J. Vanderberg and J. C. Salamone, ACS Symposium Series-Catalysis in Polymer Synthesis, Maple Press, York, PA (1992).
2. M. C. Gupta and J. D. Nath, *Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1017 (1980).
3. S. Das and F. Rodriguez, *J. Appl. Poly. Sci.*, **39**, 1309 (1990).
4. S. Das and F. Rodriguez, *J. Appl. Poly. Sci.*, **32**, 5981 (1986).
5. J. C. Pinto and W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 715 (1995).
6. J. C. Pinto, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 3455 (1995).
7. S. Kiparissides, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 163 (1996).
8. M. Morimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 261 (1981).
9. M. Morimoto, H. Horiike, and M. Furuta, U. S. Patent 3,904,709 (1975).
10. M. Morimoto, H. Horiike, and T. Oyamada, U. S. Patent 3,984,496 (1976).
11. Y. O. Seo, N. S. Kim, and S. D. Seul, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 174 (2000).
12. N. S. Kim, S. D. Seul, Y. E. Cheong, K. H. Park, and J. J. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 796 (2000).
13. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A9**, 1 (1975).
14. M. Finneman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **66**, 1594 (1944).
15. K. Ito, *J. Polym. Sci., Part-A1*, **9**, 867 (1971).
16. C. Simionescu and S. Ioan, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A22** (1985).
17. J. C. Pinto and W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 715 (1995).
18. J. C. Pinto *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 3455 (1995).
19. S. Kiparissides, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 163 (1996).
20. H. S. Fogger, "Elements of chemical Reaction Engineering", Chap. 5. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1986).
21. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook," 3rd. ed., John Wiley & Sons Inc., USA (1989).
22. C. Walling, "Free Radicals in Solution", Chap. 4, Wiley, New York (1957).
23. K. Ito, *J. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2725 (1978).
24. A. M. North, *Polym.* **4**, 134 (1963).
25. J. N. Atherton and A. M. North, *Trans. Faraday. Soc.*, **58**, 2049 (1962).
26. P. Wittmer, *Macromol. Chem. Suppl.*, **3**, 129 (1979).