

## 4급 암모늄 상이동 촉매에 의한 Acrylonitrile의 라디칼 중합

박상욱<sup>†</sup> · 카세게르 페라니아 크리스티아와티 · 백재진

부산대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 4월 1일 접수)

### Radical Polymerization of Acrylonitrile with Phase-Transfer Catalyst, Quaternary Ammonium Chloride

Sang-Wook Park<sup>†</sup>, Christiawaty Ferania Kaseger, and Jea-Jin Beak

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University

(Received April 1, 1994)

**요 약 :**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  수용액과  $\text{CCl}_4$ -toluene 용액의 2상에서 유기상에 용해하는 tricaprylmethylammonium chloride 와 tetrabutylammonium chloride 상이동 촉매를 사용하여 단량체인 acrylonitrile (AN) 의 라디칼 중합반응에서 초기중합속도를 측정하여, 액-액 불균일계 접촉계면을 통한 중합반응기구를 해석하였다. AN의 중합속도는 수용액상에 존재하는  $\text{Q}^+$  이온의 농도와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 농도가 결합된 항에 정비례하고,  $\text{CCl}_4$  농도의 제곱근과 AN의 농도에 각각 정비례하였다. 재래적인 개시제를 사용한 라디칼 중합반응기구에 상이동 촉매에 의한 반응기구를 적용한 액-액 불균일 2상계에서 AN의 중합반응속도식을 제시하였다.

**Abstract:** The radical polymerization of acrylonitrile was investigated in a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  aqueous and  $\text{CCl}_4$ -toluene organic two-phase solution system using phase-transfer catalysts such as tricaprylmethylammonium chloride and tetrabutyl-ammonium chloride. The observed initial 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 combined term of concentration of  $\text{Q}^+$  and of  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  in the aqueous solution, the square root concentration of  $\text{CCl}_4$ , and concentration of monomer. The rate of polymerization of acrylonitrile in the liquid-liquid heterogeneous system was presented with the polymerization mechanism by phase-transfer catalysts applied to that by conventional initiators.

**Keywords :** phase-transfer catalyst, radical polymerization.

### 서 론

불균일계의 접촉계면을 통하여 일어나는 화학반응에서 반응수율의 증가, 반응조건의 완화를 위하여 사용되는 상이동 촉매는 음이온 치환반응, 알킬화반응, 산화, 환원반응, 가수분해반응 등에 적용하며, 상이동 촉매에 의한 유기 및 무기화학 물질

을 합성하는 연구가 1970년대 이후부터 시작되어 산업적인 견지에서 많은 관심을 모으고 있으며 이에 관한 연구 논문들이 큰 폭으로 증가하고 있는 실정이다.<sup>1~4</sup>

또한, 상이동 촉매는 고분자 중합반응이나 반응성 고분자의 화학반응 등에도 적용하여 재래적으로 사용되어온 중합반응 조건을 개선하였다. 즉 중합

중합,<sup>5-9</sup> 음이온 중합반응<sup>10,11</sup> 뿐만 아니라 수용액상과 유기상간의 불균일상에서 친유성 비닐 단량체의 라디칼 중합반응에 상이동 촉매를 사용하거나<sup>12~16</sup> 광중합반응<sup>17~19</sup> 반응성 고분자물질의 합성<sup>20~24</sup>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. Bulacovschi 등<sup>25</sup> 및 Shimadu 등<sup>26</sup>은 상이동촉매를 사용하여 메틸메타크릴레이트의 라디칼 중합반응을 행하여 MMA의 중합속도는 주입된 상이동촉매의 초기농도에 의존함을 제시하였고, 불균일계의 액-액 접촉계면을 통한 용질의 화학반응속도는 불균일상간 용질의 분배계수와 수용액상에서 용질의 이온평형상수와 같은 물성치에 영향을 받기 때문에<sup>27</sup> Park 등<sup>28~29</sup>은 MMA의 중합속도는 수용액상에 해리된 용질의 이온농도에 의존함을 제시하였다. Jayakrishnan과 Shah<sup>13</sup>는 상이동촉매로서 hexadecyltrimethylammonium bromide를 사용하여 acrylonitrile(AN) 라디칼 중합반응을 행하여 상이동촉매 농도변화에 따라 AN의 중합속도를 측정하였다. 그들은 농도가 증가함에 따라 중합속도가 증가함을 제시하였다. 또한 재래적으로 사용하는 라디칼개시제와 비교하고 상이동촉매의 초기농도와 중합속도의 관계를 정성적으로 취급하였다.

본 연구는 상이동촉매를 사용하여 중합정지반응이 불균일화반응이 추가되는 MMA의 중합반응에 관한 연구<sup>28~29</sup>의 연속연구로서 정지반응이 결합반응이 추가되는 AN 중합에 4급 암모늄염 상이동촉매를 사용하여 AN의 초기중합속도식을 제시하고, 상이동촉매가 중합에 미치는 영향을 검토하였다. 상이동촉매로서는 tricaprilmethylammonium chloride(Aliquat 336)와 tetrabutylammonium chloride(TBAC)을 사용하였다. 액-액 불균일계로

서는 AN-CCl<sub>4</sub>-Toluene 용액과 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액계를 사용하였다.

## 이 론

Acrylonitrile 단량체의 라디칼 중합반응이 상이동 촉매, Aliquat 336과 TBAC (이하 QCl이라 칭함)를 사용하여 AN과 CCl<sub>4</sub>의 유기상과 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 수용액상의 액-액 불균일계 접촉계면을 통하여 일어날 경우 AN의 라디칼 중합과정이 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 경로를 따라 AN의 고분자 물질(PAN)이 형성된다고 가정하여 다음과 같이 AN의 중합속도식을 구한다.

수용액상에 용해된 QCl과 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 해리반응과 Q<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 생성반응은 각각 Fig. 1의 식(1), (2), (3)으로 나타내며, 각 반응의 평형상수는 다음과 같이 정의한다.

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

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

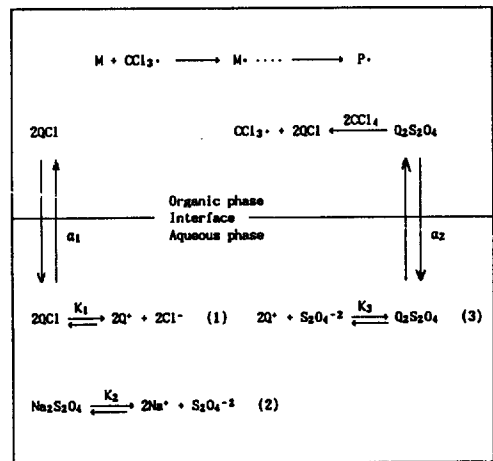


Fig. 1. Model of AN polymerization with phase transfer catalyst-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CCl<sub>4</sub> in an aqueous-organic two-phase system.

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

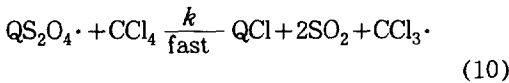
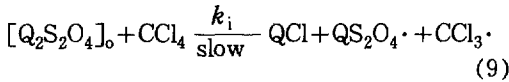
수용액상과 유기상에 존재하는 QCl과 Q<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 분배계수 α<sub>1</sub>과 α<sub>2</sub>는 각각 식(7), (8)로 정의한다.

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

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

여기서 첨자 o와 w는 유기상과 수용액상을 각각 나타낸다.

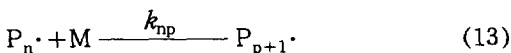
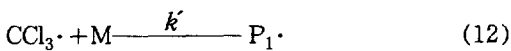
유기상으로 이동된 [Q<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>o</sub>와 CCl<sub>4</sub>는 식(9), (10)과 같이 반응하여 CCl<sub>3</sub>· 라디칼을 형성한다.



CCl<sub>3</sub>· 라디칼이 생성되는 과정에서 식(9)의 생성속도가 식(10)과 비교하여 율속단계일 경우 CCl<sub>3</sub>·의 라디칼 생성속도, r<sub>i</sub>는 다음 식(11)과 같이 나타내어진다.

$$r_i = \frac{d[CCl_3 \cdot]}{dt} = 2k_i(k_3/a_2) [Q^+]_w^2 [S_2O_4^{-2}]_w [CCl_4]_o \quad (11)$$

AN의 개시반응과 성장반응은 각각 식(12)와 (13)과 같이 나타내며, 식(13)에서 AN의 감소속도가 식(12)에서 보다 클 경우 AN의 성장반응속도, r<sub>p</sub>는 식(14)와 같이 나타낼 수 있다.<sup>30</sup>



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

여기서 [P·]은 성장 라디칼의 총 농도이다.

PAN의 정지반응은 주로 결합반응에 의해서 일어난다면<sup>30</sup> 정지반응속도, r<sub>t</sub>는 식(16)과 같다.

$$P_n \cdot + P_m \cdot \xrightarrow{k_t} P_{n+m} \text{ or } P_n + P_m \quad (15)$$

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

정상상태에서 식(11), (14) 및 (16)을 사용하고 개시제의 개시효율, f를 라디칼 개시속도, k<sub>i</sub>에 첨가하여 AN의 전환율이 크지 않는 초기 중합과정에서 PAN의 성장속도, r<sub>p</sub>는 식(17)과 같이 나타내어진다.

$$r_p = \left( \frac{2fk_i k_3 k_p^2}{k_t a_2} \right)^{1/2} [Q^+]_w [S_2O_4^{-2}]_w^{1/2} [CCl_4]_o^{1/2} [AN]_o \quad (17)$$

한편 수용액상에 존재하는 Q<sup>+</sup>의 전체농도, [Q<sup>+</sup>]<sub>w</sub><sup>T</sup>는 다음과 같다.

$$[Q^+]_w^T = [Q^+]_w + [Q^+X^-]_w + [Q_2^+SO_4^{-2}]_w \quad (18)$$

식(18)에서 [Q<sup>+</sup>X<sup>-</sup>]<sub>w</sub>와 [Q<sub>2</sub><sup>+</sup>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>]<sub>w</sub>를 식(5)와 (6)을 사용하여 Q<sup>+</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>로 나타내어 식(17)을 정리하면 중합속도, r<sub>p</sub>는 다음과 같다.

$$r_p = \left( \frac{2fk_i k_3 k_p^2}{k_t a_2} \right)^{1/2} \gamma [CCl_4]_o^{1/2} [AN]_o \quad (19)$$

$$\text{여기서 } \gamma = \frac{[Q^+]_w^T [Y^{-2}]_w^{1/2}}{1 + \frac{[Q^+]_w}{K_1} + K_3 [Q^+]_w [Y^{-2}]_w} \quad (20)$$

## 실 험

**재 료.** 단량체 AN(Junsei Chem. Co., Japan)는 진공중류하여 사용하였으며, 상이동 촉매로서 사용한 tricaprilmethylammonium chloride(Aldrich Chemical Co., USA), tetrabutylammonium chloride (Fluka Chemical Co.,

Japan),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Katayama Chemical Co., Japan),  $\text{CCl}_4$  (Junsei Chem. Co., Japan), methanol (Junsei Chem. Co., Japan), toluene (Junsei Chem. Co., Japan) 등은 시약 그대로 사용하였다. 물은 증류수를 사용하였다.

**실험 방법.** AN 중합반응 실험은 전보<sup>28</sup>에서와 같은 중합조를 사용하여 25℃, 대기압,  $\text{N}_2$  기류하에서 행하였다. 교반속도를 조절할 수 있는 교반기,  $\text{N}_2$  기체 도입관, Dimroth 용축관, 적하 깔대기, 온도계를 부착한  $5 \times 10^{-4} \text{m}^3$  크기의 4구 플라스크를 항온조에 설치하였다. 유기상과 수용액상과의 접촉계면을 통하여 일어나는 AN의 중합반응에서 사용된 유기상계는 AN- $\text{CCl}_4$ -toluene, 수용액계는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ 이며, 상이동촉매인 Aliquat 336와 TBAC를 유기상에 용해시켜 중합반응을 행하였다.

각 성분을 소정농도로 조제한 수용액을 중합조에 주입하고  $\text{N}_2$  기류하에서 각 성분의 소정농도로 조제한 유기상 용액을 적하한 후 일정한 교반속도로 혼합물을 교반시켜 AN의 중합반응을 행하였다.

일정시간 동안 반응한 후 내용물을 methanol 수용액에 주입하여 생성된 침전물을 유리여과기 (Iwaki Co., Japan, 17G-4, pore size  $5 \sim 10 \times 10^{-6} \text{m}$ )로 진공 여과 하였다. 여과된 고용물을 진공건조하여, 측정된 함량무게로부터 중합속도를 구하였다.

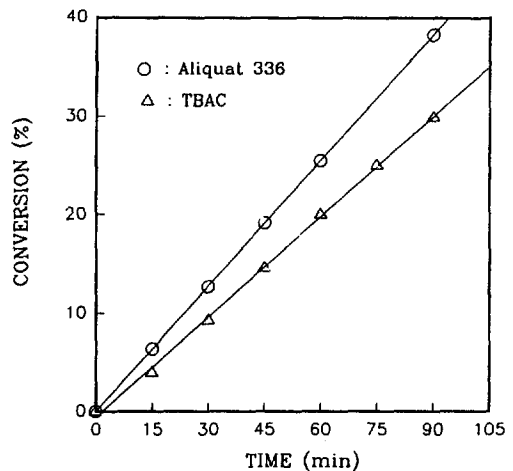
실험조건은 교반속도, 400~1200rpm, 상이동촉매, 0.01~0.1mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 4~25mmol,  $\text{CCl}_4$ , 0.01~1.0mmol, AN, 5~20mL,  $\text{H}_2\text{O}$ , 130~180 mL의 농도범위로 변화시켜 중합반응을 행하였다.

진공 건조한 고형분의 성분을 유기원소 분석기 (Carlo Erba Instruments, U.S.A. EA 1108)로 분석한 결과 탄소, 수소, 질소의 구성비가 AN의 구성비(0.68, 0.08, 0.26)와 동일하였으며, 이로부터  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 상이동 촉매,  $\text{CCl}_4$ 는 침전과정에서 제거된 것으로 생각되며, 적외선 분광광도계에 의한 IR 스펙트럼은 표준 PAN의 스펙트럼과 동일하여 고형분은 PAN인 것으로 간주할 수 있었다.

## 결과 및 고찰

$\text{QCl}$  0.08mmol,  $\text{CCl}_4$  1.0mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  15mmol, AN 20mL,  $\text{H}_2\text{O}$  80mL의 조성으로 조제한 유기상과 수용액상의 혼합물을 중합조에 주입하여 교반속도 1000rpm 에서 반응시간 반응시간 15분 간격으로 90분까지에서 각각 생성된 PAN의 고형분으로부터 구한 AN의 전환율을 반응시간에 대해서 도시하여 Fig. 2에 나타내었으며, 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 반응시간에 대한 전환율은 원점을 지나는 직선관계를 얻었다. 따라서 Fig. 2의 결과로부터 AN의 중합속도에 미치는 실험변수들의 영향을 관찰하기 위하여 반응시간 1시간 후에 생성된 PAN의 고형분을 측정하여 단위시간당 AN의 전환율로 환산한 값을 AN의 초기중합속도,  $r_p$ 로 하였다.

상이동 촉매,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  및  $\text{CCl}_4$ 가 각각 AN 중합반응에 미치는 영향을 관찰하기 앞서 세 성분에 대한 바탕실험을 행하였다. 상이동 촉매 Aliquat 336과 TBAC를 사용하지 않은 경우  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - $\text{CCl}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  계에서 AN의 전환율은 각각 5.2%와



**Fig. 2.** Effect of reaction time on the conversion of AN (AN:20mL,  $\text{H}_2\text{O}$ :80mL, Aliquat 336:0.08mmol, TBAC:0.1mmol,  $\text{CCl}_4$ :1mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ :15mmol, rpm;1000).

0.9%이었으며, 이는 전보<sup>28-29</sup>의 methyl methacrylate 단량체의 중합체에서와 같이 AN의 중합에서도 상이동촉매없이도 중합이 가능함을 알수 있다. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 CCl<sub>4</sub>를 각각 첨가하지 않은 경우, QCl-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 계 혹은 QCl-CCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 계에서 AN의 전화율은 0으로 측정되었다. 이는 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 또는 CCl<sub>4</sub> 단독으로는 상이동 촉매와 결합하여 AN의 라디칼 개시반응을 일으킬 수 없음을 나타낸다고 할 수 있다.

한편, QCl-CCl<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 계에서 유기상에 존재하는 유황을 유기원소 분석기로 확인하였으며, 유기상에서 검출한 유황은 수용액상에 첨가한 유황의 약 2% 이내 이었다. 따라서 본 중합계를 Fig. 1에 나타낸 바와같이 수용액상에 용해한 S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 Q<sup>+</sup>와 반응하여 형성된 Q<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 유기상으로 이동된 것으로 추측할 수 있다.

AN의 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 0.08mmol, CCl<sub>4</sub> 1.0mmol, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 15mmol, AN 15mL, H<sub>2</sub>O 80mL에서 교반기의 교반속도를 400에서 1200rpm까지 변화시키면서 측

정한 AN의 단위시간당 전화율을 교반속도 변화에 대해서 도시하여 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 상이동촉매를 Aliquat 336으로 사용하였을 경우 교반속도 800rpm 이상, TBAC 인 경우, 1000rpm 이상에서 각각 전화율이 일정한 값으로 나타난것으로 보아 각각의 교반속도 800rpm과 1000rpm 이상에서는 AN 중합반응 속도는 액-액 불균일 계면을 통한 용질의 물질전달속도보다 화학반응단계에 의한 율속단계로 간주할 수 있기 때문에 본 실험에서는 교반속도를 1000rpm 으로 고정하여 각 성분의 농도변화에 대한 중합속도를 측정하여 AN의 중합반응기구를 규명하였다.

식(19)에서 알 수 있는 바와같이 촉매와 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 농도가 QCl-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 액-액 불균일계에서 중합반응하는 AN의 중합속도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 필요한 수용액상에 존재하는 Q<sup>+</sup>와 S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 농도, [Q<sup>+</sup>]<sub>w</sub>, [S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>w</sub>는 QCl과 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 물질수지식으로부터 얻어진 식(21)과 (22)를 사용하여 구하였다.

$$[QCl]_{\phi} = \frac{[Q^+]_w^2}{\sqrt{K_1}} + \frac{[Q^+]_w^2}{\sqrt{\alpha_1 K_1}} + [Q^+]_w + K_3 [S_2O_4^{2-}]_w + \frac{K_3[S_2O_4^{2-}]_w[Q^+]_w^2}{\alpha_2} \quad (21)$$

$$[S_2O_4^{2-}]_{\phi} = [S_2O_4^{2-}]_w + K_3[S_2O_4^{2-}]_w[Q^+]_w^2 + \frac{K_3}{\alpha_2}[S_2O_4^{2-}]_w[Q^+]_w^2 \quad (22)$$

식(22)에서 수용액상에 첨가한 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 식(2)와 같이 Na<sup>+</sup>와 S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 해리되며, 해리상수 K<sub>2</sub>가 K<sub>1</sub>과 K<sub>3</sub>에 비해 매우 크다고 가정하여 수용액상에 해리된 S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 초기농도, [S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>φ</sub>는 수용액상에 첨가한 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 농도로 간주하였다.

식(21)과 (22)에서 K<sub>1</sub>과 K<sub>3</sub>는 Aliquat 336의 경우 전보<sup>27</sup>에서 구한값, 0.0047kmol/m<sup>3</sup>, 0.836(m<sup>3</sup>/kmol)<sup>2</sup>을 각각 사용하였으며, α<sub>1</sub>과 α<sub>2</sub>는 전보<sup>27</sup>에서 얻어진 다음과 같은 식(23)과 (24)을 사용하여 구하였다.

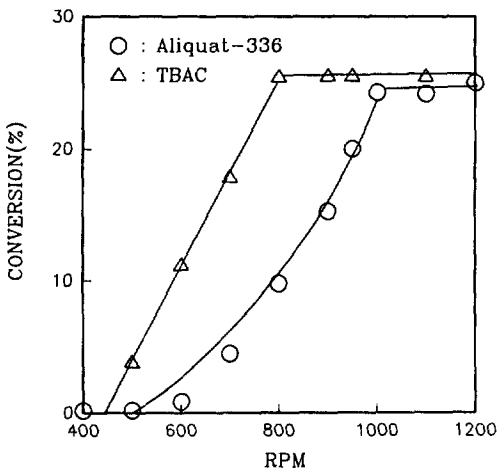
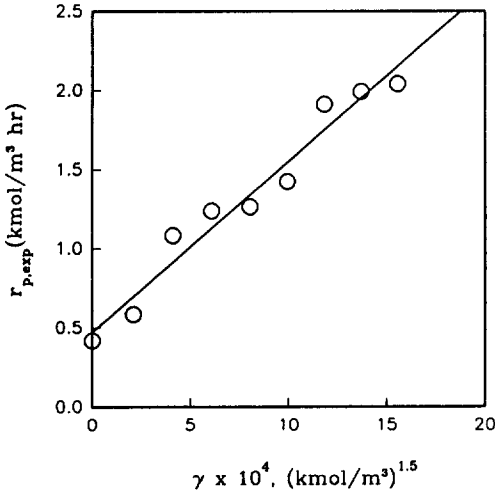


Fig. 3. Effect of revolution of stirrer on the conversion of AN(concentration of each component is as same as that in Fig. 2).



**Fig. 4.** Plot of  $r_{p,exp}$  versus  $\gamma$  at various concentration of Aliquat 336 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ :15mmol,  $\text{CCl}_4$ :1mmol, AN:20mL,  $\text{H}_2\text{O}$ :80mL).

$$\log\left[\frac{\alpha_1}{0.0065}\right] = -0.383[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_\phi \quad (23)$$

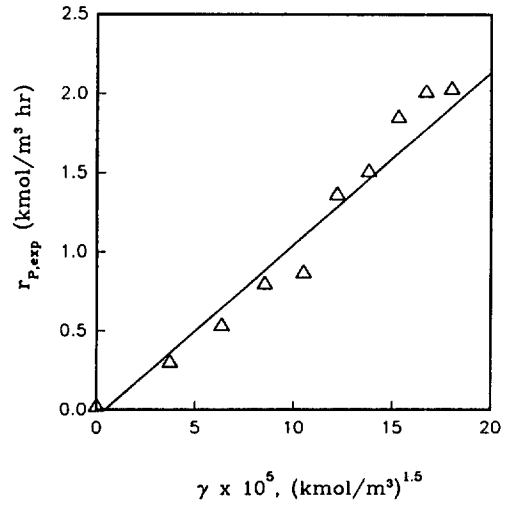
$$\log\left[\frac{\alpha_2}{0.341}\right] = -0.836[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_\phi \quad (24)$$

TBAC의 경우 평형상수  $K_1$ 과  $K_3$ 는 전보<sup>27</sup>에서와 같은 방법으로 측정하였으며, 각각  $0.0032\text{kmol/m}^3$ ,  $38625(\text{m}^3/\text{kmol})^2$ 이었다. 분배계수  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 의 염류효과에 의한 실험식은 전보<sup>27</sup>에서와 동일한 방법으로 구하여 식(25), (26)에 나타내었으며, 이들 식으로부터  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 를 산출하였다.

$$\log\left[\frac{\alpha_1}{184}\right] = -0.012[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_\phi \quad (25)$$

$$\log\left[\frac{\alpha_2}{0.9931}\right] = -0.796[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_\phi \quad (26)$$

상이동촉매가 중합속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해서 교반속도 1000rpm,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  15mmol,  $\text{CCl}_4$  1mmol, AN 20mL,  $\text{H}_2\text{O}$  80mL의 유기상-수용액상의 2상계에서 Aliquat 336과 TBAC의 첨가량을 0.01에서 0.1mmol까지 변화시켜 AN의 중합속도,  $r_p$ 를 각각 측정하였다. 주어진  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 초기농도,  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_\phi$ 에서 첨가되는 QCl의



**Fig. 5.** Plot of  $r_{p,exp}$  versus  $\gamma$  at various concentration of TBAC ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ :15mmol,  $\text{CCl}_4$ :1mmol, AN:20mL,  $\text{H}_2\text{O}$ :80mL).

각 농도에 따라 식(21)과 (22)로부터  $[\text{Q}^+]_w$ 와  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w$ 을 산출하여 식(20)으로부터  $[\text{Q}^+]_w$ 와  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_w$ 가 결합된 변화에 대한 AN의  $r_p$ 를 도출하여 Aliquat 336과 TBAC의 경우를 각각 Fig. 4와 5에 나타내었다. 이 그림들로부터 알 수 있는 바와같이 실험치들은 96% 이상의 상관관계를 지닌 직선관계가 성립되었으며, Aliquat 336의 경우 이 그림의 절편으로부터 AN의  $r_p$ ,  $0.47\text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$  값을 얻었다. 이는 바탕실험에서 상이동 촉매를 사용하지 않는 경우의 AN의  $r_p$  값  $0.42\text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ (전화율 5.2%)와 매우 근접한 값으로 간주할 수 있어 실험치에 대한 신뢰도가 크다고 할 수 있다. Fig. 4의 실험결과로부터 AN의 중합속도는 식(19)의  $\gamma$ 에 정비례함을 알 수 있었다. 따라서 상이동 촉매의 농도변화에 대한 AN의  $r_p$  영향을 관찰하기 위해서는 Fig. 1에서 알 수 있는 바와같이 주어진  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  초기농도에서 상이동 촉매의 초기농도,  $[\text{QCl}]_\phi$ 가 변화함에 따라 수용액상에 존재하는  $\text{Q}^+$  이온과  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 농도가 동시에 변하기 때문에 상이동 촉매 농도만의 변화에 대한 AN의  $r_p$  변화 관계를 고찰할 수 없으며,  $\text{Q}^+$  이온과  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 농도가 결합된 형태의  $r$ 변화에 대한 AN의  $r_p$  의존성

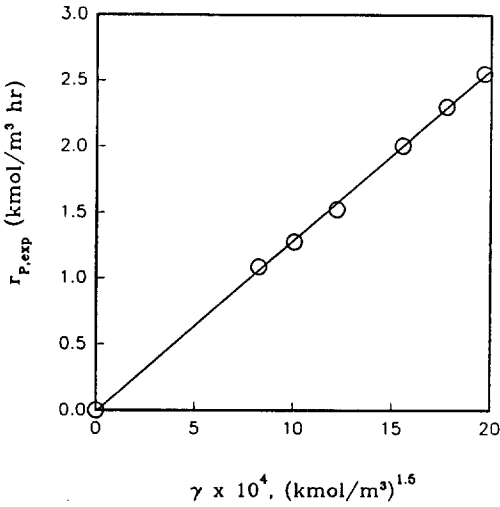


Fig. 6. Plot of  $r_{p,exp}$  versus  $\gamma$  at various concentration of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Aliquat 336:0.08mmol,  $\text{CCl}_4$ : 1mmol, AN:20mL,  $\text{H}_2\text{O}$ :800mL).

을 고찰함이 타당하다고 하겠다.

AN의 중합속도에  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 1000rpm, QCl 0.08mmol,  $\text{CCl}_4$  1mmol, AN 20mL,  $\text{H}_2\text{O}$  80mL의 조성에서  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  4:0에서 25mmol까지 변화하여 AN의 중합속도,  $r_p$ 를 측정하였다.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  농도 변화에 대한 AN의 중합속도,  $r_p$ 는 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, [QCl]에서  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 농도가 변함에 따라 수용액상에 존재하는  $\text{Q}^+$ 와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온농도를 식(21)과 (22)로부터 산출한  $r$ 을 AN 중합속도,  $r_p$ 에 대해서 도시하여 Fig. 6과 7에 나타내었다. 이 그림에서  $r_p$ 에 대해서 직선관계가 성립함을 알 수 있었다.

이상과 같이 QCl과  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  초기농도의 변화에 대한 AN의  $r_p$ 는 QCl 또는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  농도 각각의 의존성을 고찰하기 보다는 QCl 또는  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  초기농도가 각각 변함에 따라  $\text{Q}^+$  또는  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 가 결합된 항,  $\gamma$ 의 의존성을 고찰해야 함을 알 수 있다.

한편 Shimada 등<sup>26</sup>은 AN- $\text{CCl}_4$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

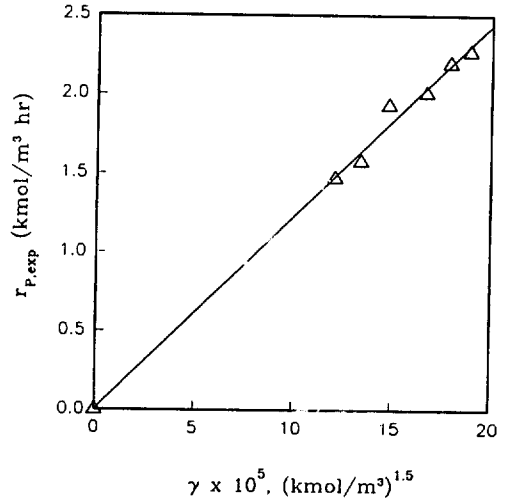


Fig. 7. Plot of  $r_{p,exp}$  versus  $\gamma$  at various concentration of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (TBAC:0.08mmol,  $\text{CCl}_4$ :1mmol, AN:20mL,  $\text{H}_2\text{O}$ :80mL).

- $\text{H}_2\text{O}$  계에서 상이동 촉매, tetrabutylamm-  
onium chloride를 사용하여 AN의  $r_p$ 를 TBAC와  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 초기농도 각각에 대한 의존성으로 고찰하였다. 그들은 수용액에 용해한 TBAC가 완전히 해리되어  $\text{Q}^+$ 와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 농도를 TBAC과  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 초기농도와 동일하다는 가정으로 설명하였으나, 본 연구의 실험결과에서와 같이 수용액상에 존재하는  $\text{Q}^+$ 와  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온의 농도는 QCl과  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 농도에 동시에 영향을 받기 때문에 AN의  $r_p$ 는  $[\text{QCl}]_0$ 과  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0$  항으로 나타내기 보다는  $[\text{Q}^+]$ 와  $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$  항으로 나타내는것이 타당하다고 하겠다.

AN의 중합속도에  $\text{CCl}_4$ 의 영향을 고찰하기 위하여 교반속도 1000rpm, QCl 0.08mmol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  15mmol, AN 20mL,  $\text{H}_2\text{O}$  80mL의 조성에서  $\text{CCl}_4$  0.2에서 2.0mmol까지 변화하여 AN의 중합속도를  $\text{CCl}_4$  농도에 대해서 Fig. 8에 도시하였으며, 이 그림으로부터 AN의 중합속도는 사용한 두 종류의 상이동촉매에 관계없이  $\text{CCl}_4$  농도의 1/2 승에 비례함을 알 수 있었다.

AN의 중합속도에 AN의 농도에 대한 영향을 고

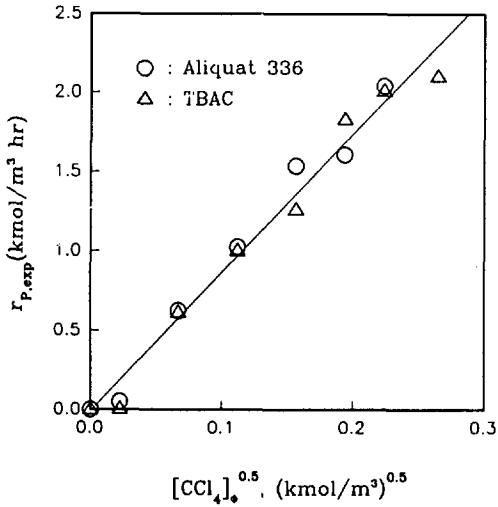


Fig. 8. Effect of concentration of  $CCl_4$  on  $r_{p,exp}$  (QCl:0.08mmol,  $Na_2S_2O_4$ :15mmol, AN:20mL,  $H_2O$ :80mL).

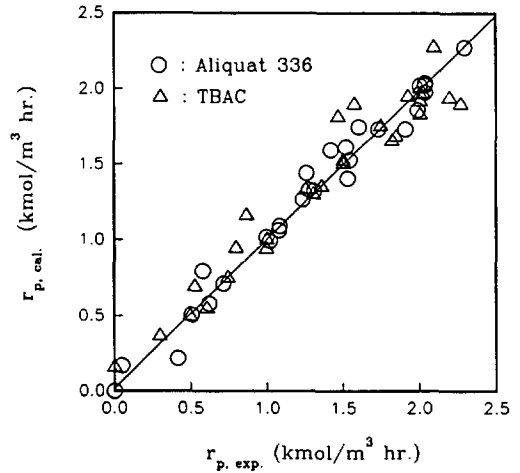


Fig. 10. Comparison of  $r_{p,exp}$  with  $r_{p,calc.}$

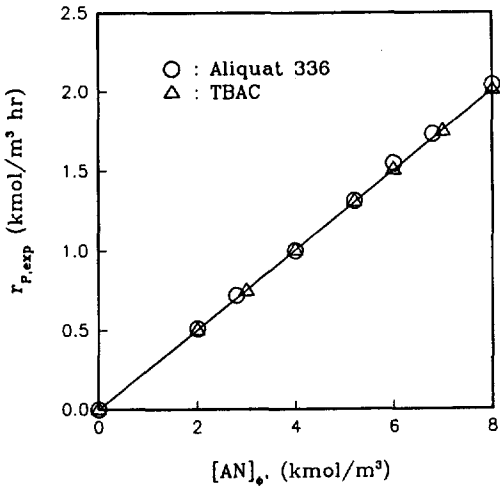


Fig. 9. Effect of concentration of AN on  $r_{p,exp}$  (QCl:0.08mmol,  $Na_2S_2O_4$ :15mmol,  $CCl_4$ :1mmol,  $H_2O$ :80mL).

찰하기 위하여 교반속도 1000rpm, QCl 0.08mmol,  $CCl_4$  0.1mmol,  $Na_2S_2O_4$  15mmol,  $H_2O$  80mL로 고정하고 AN를 toluene에 용해시켜 toluene 용액 20mL에 AN의 부피비를 0.25, 0.5, 0.75, 1.0으로 변화시켜 측정한 AN의 중합속도를 AN의 농도에 대해 도시하여 Fig. 9에 나타내었으

며,  $r_p$ 는 사용한 두 종류의 상이동촉매에 관계없이 AN 농도에 직선적으로 비례하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 10에 AN의 중합속도 측정값,  $r_{p,exp}$ 와 실험변수 변화에 대해서 계산한  $r_{p,calc}$ 을 도시하였으며, 상이동촉매 Aliquat 336과 TBAC의 경우 계산값에 대한 실험값의 평균 편차는 각각 9.7%, 14.8% 범위에서 잘 일치하였다.

## 결론

회분식 고분자 중합조를 사용하여  $Na_2S_2O_4$  수용액과  $CCl_4$  유기상 접촉계면을 통한 2 상계에서 유기상에 용해하는 Aliquat 336과 TBAC를 상이동 촉매를 사용하여 25 °C, 질소기류하에서 AN의 중합반응을 행하여 AN의 중합속도를 측정하였다. 중합반응에서 상이동 촉매,  $Na_2S_2O_4$ ,  $CCl_4$ , AN 농도와 같은 실험변수와 중합속도와의 관계를 규명하기 위하여 AN- $CCl_4$ -toluene-QCl- $Na_2S_2O_4$ - $H_2O$  계에서 상이동 촉매의 평형상수와 분배계수를 사용한 AN의 중합반응기구를 해석하여 중합 반응속도식을 제시하였으며, 실험변수 변화에 따라 측정한 중합속도와 제시된 중합속도식과 비교하였다. AN의 중합속도는 수용액상에 존재하는  $Q^+$



와  $S_2O_4^{-2}$  이온농도가 결합된  $\gamma$ 에 정비례하였으며, 아울러  $CCl_4$  농도의 제곱근, AN 농도에 정비례 하였다.

이들 실험결과로부터 재래적으로 사용되는 라디칼 중합 반응기구에 상이동촉매에 의한 반응기구를 적용한 액-액 불균일 2상계에서 AN의 중합속도식을 제시할 수 있었다.

### 사용기호

- $k$  : Reaction rate constant of the reaction between  $S_2O_4^{-2}$  and  $CCl_4$  in organic phase,  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $k_i$  : Initiation rate constant of the reaction between  $CCl_3 \cdot$  and AN in organic phase,  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $k_1$  : Reaction rate constant of the reaction between  $Q_2S_2O_4$  and  $CCl_4$  in organic phase,  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $k_{np}$  : Propagation rate constant between  $P_n \cdot$  and AN in organic phase,  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $k_t$  : Terminate rate constant between  $P_n \cdot$  and  $P^m$  in organic phase,  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $K_1$  : Equilibrium constant defined by eq(4),  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $K_2$  : Equilibrium constant defined by eq(5),  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $K_3$  : Equilibrium constant defined by eq(6),  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $N_p$  : Revolution of stirrer,  $[1/min]$
- $r_i$  : Initiation rate defined by eq(11),  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $r_p$  : Propagation rate defined by eq(14),  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $r_t$  : Termination rate defined by eq(16),  $[m^3/kmol \cdot h]$
- $t$  : Polymerization reaction time,  $[h]$

### 그리스 문자

- $\alpha_1$  : Distribution coefficient defined by (7)
- $\alpha_2$  : Distribution coefficient defined by (8)

### 첨 자

- o : organic phase
- w : aqueous phase
- $\phi$  : initial value

### 참고문헌

1. W. P. Weber and G. W. Gokel, "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York, 1977.
2. C. M. Starks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis-Principle and Techniques", Academic Press, New York, 1978.
3. E. V. Dehmlow and S. S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis", 2nd Ed, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
4. C. M. Starks, "Phase-Transfer Catalysis, New Chemistry, Catalysis, and Applications," Am. Chem. Soc., Washington, DC., 1987.
5. Y. Imai, S. Abe, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3285(1981).
6. W. Podkosielnny and A. Kultys, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1143(1981).
7. N. Yamazaki and Y. Imai, *Polym. J.*, **15**, 603 (1983).
8. H. Tsai and Y. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1505 (1987).
9. R. Kellman, R. F. Willians, G. Dimotsis, D. J. Gerbi, and J. C. Willians, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 128 (1987).
10. B. Yamada, Y. Yasuda, T. Matsudita, and T. Otsu, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 277 (1976).
11. M. T. Reetz and R. Ostarek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213 (1988).
12. J. K. Rasmussen and H. K. Jr Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 730 (1981).
13. A. Jayakrishnan and D. O. Shah, *J. Polym.*

- Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3201 (1983).
14. A. Jayakrishnan and D. O. Shah, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2937 (1984).
  15. J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R. Krepski, and H. K. Smith II, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 116 (1987).
  16. S. Shimada, Y. Obata, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **23**, 305 (1991).
  17. K. Tabuchi and N. Sakota, *Polym. J.*, **15**, 713 (1983).
  18. S. Shimada, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **21**, 275 (1989).
  19. S. Shimada, Y. Obata, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **22**, 777 (1990).
  20. N. Nishikubo, T. Iizawa, K. Kobayasi, and Y. Masuda, *Macromolecules*, **16**, 722 (1983).
  21. S. Kondo, H. Yasui, K. Ohta, and K. Tsuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 400 (1985).
  22. P. P. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 155 (1987).
  23. G. Martinez, C. Mijangos, P. Terroba, and J. Millan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1629 (1988).
  24. S. Percec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 415 (1988).
  25. V. Bulacovschi, C. Mihailescu, S. Ioan, and B. C. Simionescu, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A28**, 613 (1991).
  26. S. Shimada, Y. Obata, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **23**, 305 (1991).
  27. S. W. Park, J. B. Moon, D. W. Park, and J. H. Shin, *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 612 (1992).
  28. S. W. Park, J. B. Moon, Y. S. Ha, and G. T. Lim, *Polymer*, **17**, 100 (1993).
  29. S. W. Park, J. B. Moon, Y. S. Ha, and J. H. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 300 (1993).
  30. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 106, Cornell University Press, London, 1953.