

연속반응기(CSTR)에서 스티렌과 부틸메타크릴레이트
용액 공중합의 반응속도론

김남석, 강현석, 황준호, 최경선, 설수덕

동아대학교 화학공학과

The Kinetics of Solution Copolymerization of Styrene and
n-Butylmethacrylate in a Continuous Stirred Tank Reactor(CSTR)

N.S. Kim, H.S. Kang, J.H. Hwang, K.S. Choi, S.D. Seul

Dept. of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714 Korea

서론

공중합체는 중합체 사슬중에 있는 단량체 단위의 연쇄배열형태에 따라 여러가지 특성을 나타내는데 모노머의 종류, 공중합 방법과 반응기구에 의하여 결정되며 이에 따라 여러가지 특성의 공중합체를 얻을 수 있다. 이들의 특성은 단일중합체보다 우수하기 때문에 이용가치가 커서 대부분의 플라스틱, 합성고무, 합성섬유 등이 공중합에 의하여 만들어지고 있다. 공중합체는 연화점의 조절, 용해성의 증대, 2차 유리전이점의 변화, 내후성, 탄성, 결정성, 기계적, 열적 및 전기적 성질 등의 향상을 기대할 수 있다. 일반적으로 아크릴레이트계 모노머의 용액공중합은 저분자량 수지생산에 중요한 역할을 한다. 이러한 공중합체는 접착제, 가스제, 보호코팅제 그리고 페인트로 주로 사용되고 있다. 그리고 사용하는 용제와 개시제의 종류에 따라 여러가지 분자량을 가진 고분자를 얻을 수 있다.

공중합의 반응방법에서 연속식 반응기는 회분식 반응기에 비하여 반응기의 소규모화, 반응시간의 단축, 생성물의 균질화, 안정되고 용이한 반응제어 및 대량생산이 가능하며 이용효율이 극대화가 가능하여 많은 기술적인 이점이 있다. 그러나 전환율이 일반적으로 낮고, 중합반응의 kinetics가 복잡하여 속도매개인수를 산출하기 위한 연속공중합의 연구는 널리 행해지지 않고 있다. 그리고 스티렌과 부틸메타크릴레이트의 용액공중합에 관한 연구는 거의 보고되고 있지 않다. 본 연구에서는 스티렌과 부틸메타크릴레이트를 공업적으로 응용면이 넓은 연속식 반응기를 사용하여 톨루엔 속에서 과산화벤조일을 개시제로 하여 용액공중합을 행하였다. 단량체의 조성비, 개시제의 농도, 중합온도를 변화시켜 반응속도매개변수를 구하고 공업적 적용성을 조사하였다.

실험

1. 재료

실험에 사용된 단량체 Styrene(STY)과 n-Butyl methacrylate(BMA)는 일본 Junsei Chemical 제로 표준방법에 의해 정제해서 사용하고, 개시제인 Benzoylperoxide(BPO)은 특급 메탄올 속에서 재결정시켜 사용하고, 톨루엔은 정제한 후에 사용하였다. 그리고 메탄올(Junsei Chemical 제)은 특급시약을 그대로 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법

겔 효과를 방지하기 위하여 공단량체와 용매의 부피를 1:4로 유지시킨 반응시료(공단량체와 용매) 0.5L를 미리 반응조에 넣고, 원하는 중합온도에 도달할때까

지 가열시킨다. 이때 산화방지를 위해서 질소분위기를 공중합 반응동안 계속해서 유지시킨다. 중합온도에 도달하면 개시제를 반응조 투입시키 후 전체유속 2.78ml/min로 혼합된 반응시료(공단량체, 개시제+용매)를 미량펌프로 주입시켜면서 정상흐름 상태에서 반응을 진행시켰다. 시료는 일정한 간격으로 채취하여 non-solvent로 처리한다. 공중합체의 조성은 원소분석기(EA)로, 중합된 공중합체 구조확인용 FT-IR, 평균분자량은 GPC를 사용하여 측정하였다.

연속식 공중합에 사용된 반응조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Copolymerization conditions

Description	Condition
Polymerization temperature	70 ~90℃
Solvent	Toluene
Solvent/comonomer ratio	4:1(v/v)
Initiator used	Benzoylperoxide
Initiator concentration	5~15 mmol/L
Residence time	10800sec
Reaction volume	0.5L

결과 및 토론

Fig. 2는 단량체 조성 변화에 따라 공중합시킨 공중합체의 구조를 확인한 것으로 styrene의 특성피이크인 =CH 굽힘진동흡수(700cm⁻¹)와 BMA의 특성피이크인 C=O의 신축진동흡수(1730cm⁻¹)의 변화를 나타내고 있다. Fig. 3에 나타난 것처럼 수평균분자량(M_n)과 중량평균분자량(M_w)은 급격히 정상상태에 도달한다. 다음은 styrene과 BMA의 공중합경향을 Fig. 4~6으로부터 보이고 있다. 공중합체의 조성은 반응온도와 개시제의 농도변화에는 거의 일정하나 중합도는 온도와 개시제의 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 공중합체의 중량평균분자량은 1x10⁴에서 4x10⁴의 범위를 가지고 BMA양이 증가할수록 증가하고 있다. 반응성비를 산출하기 위하여 여러가지 공단량체 공급 조성으로 공중합 실험을 행하였다. 그 결과로 Fig. 7은 공중합체 조성곡선을 나타낸 것으로 공단량체 중에서 styrene의 조성이 증가할수록 공중합체 속의 styrene의 조성이 선형적으로 증가함을 나타내고 있다. 이것은 Mayo-Lewis의 공중합체 조성곡선과 잘 일치함을 보여주고 있다. 단량체 반응성비는 아래 식 Kelen-Tüdös방법에 의해 결정하였다.

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \varepsilon - r_2 / \alpha$$

여기서 $\eta = G / (\alpha + F)$, $\varepsilon = F / (\alpha + F)$, $F = X^2 / Y$,

$$G = X(Y - 1) / Y, \quad \alpha = (F_{min} X F_{max})^{1/2}, \quad X = F_1 / F_2, \quad Y = f_1 / f_2$$

구해진 단량체의 반응성비는 각각 styrene(r_1)=0.61, BMA(r_2)=0.57이었다. 공중합체의 정지가교인자 값은 STY의 전조성에 걸쳐 0.27~0.92값을 가졌고, STY의 조성이 증가할수록 가교정지인자 값도 증가한다. 공중합반응은 2차속도론에 따랐고, 정상상태 도달시간은 체류시간의 3~3.5배였다

참고문헌

1. K. G. Denbigh, *Trans. Faraday. Soc.*, **43**, 648(1947).
2. W. H. Ray, *Can. J. Chem. Eng.*, **47**, 503(1969).
3. A. D. Schmidt and W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1401(1981).
4. F. R. Mayo and C. Walling, *Chem. Rev.*, **46**, 191(1950).
5. J. N. Atherton and A. M. North, *Trans. Farad. Soc.*, **58**, 2049(1962).
6. T. Kelen and F. Tudos, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A-9**, 1(1975).
7. M. Finneman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **66**, 1594(1944).
8. K. S. Balaraman, B. D. Kulkarni and R. A. Mashelkar, *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 349(1982).
9. Morton, M., Salatiello, P. P. and Landfileld, H. : *J. Polym. Sci.*, **8**, 111, 279(1952).
10. Smith, W. V. : *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4077 (1949).

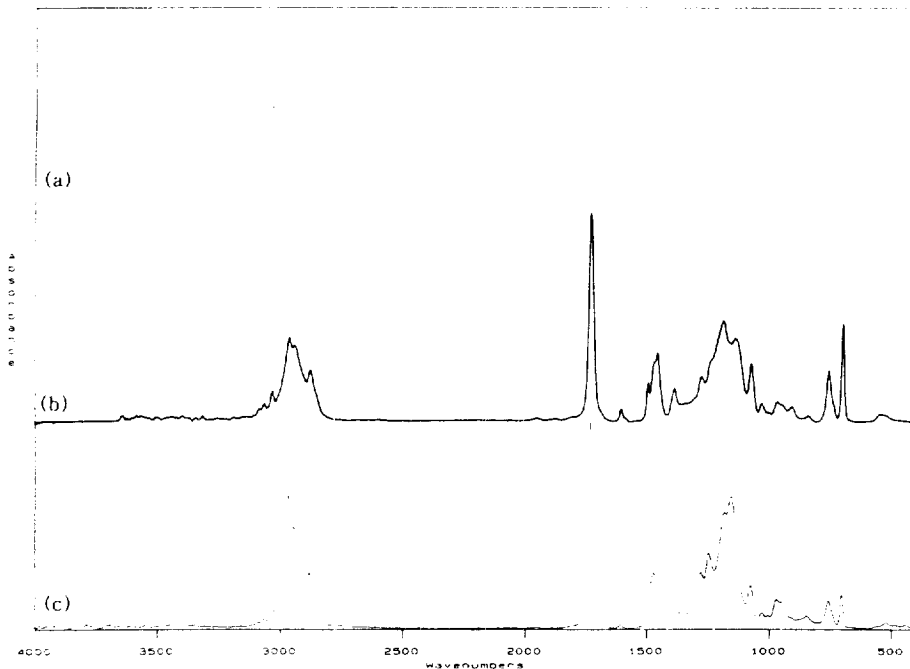


Fig.2. FT IR spectrum of poly(Styrene co n Butyl Methacrylate) in the present studies, where (a), (b) and (c) denote 80/20, 50/50 and 20/80 of feed composition, respectively

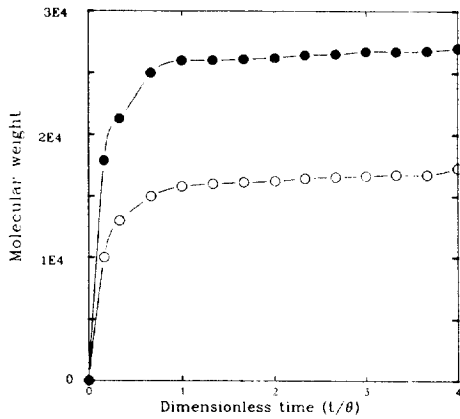


Fig 3 Variation of the molecular weight against polymerization time in Styrene/BMA mixtures in toluene as a solvent at 80 °C. (● : M_w ○ : M_n)

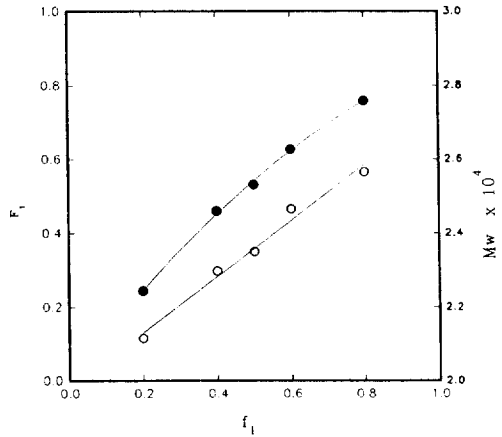


Fig 4 Variation of the composition of copolymers and M_w with the different feed compositions of Styrene/BMA mixtures in toluene at 80 °C (○ : F_1 ● : M_w)

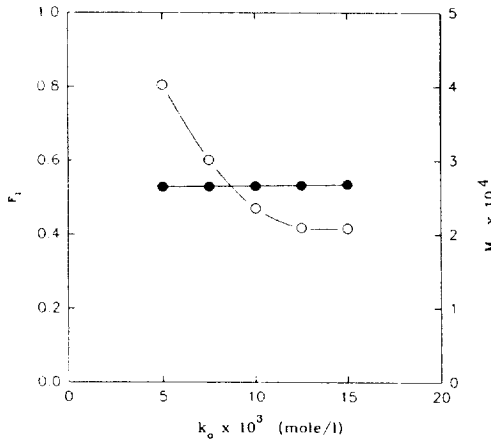


Fig 6 Variation of the compositions of copolymers and M_w with the initiator concentrations of styrene/BMA mixture in toluene at 80 °C. (○ : M_w ● : F_1)

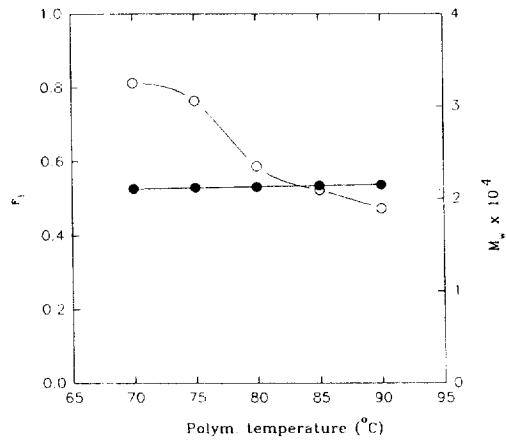


Fig 5 Variation of the compositions of copolymers and M_w with the different reaction temperature in styrene/BMA in toluene at 80 °C. (○ : M_w ● : F_1)

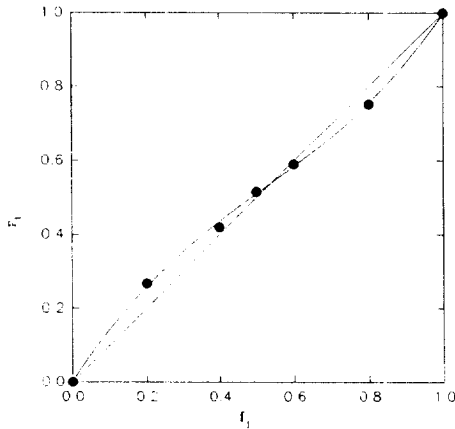


Fig 7 Composition styrene in feed (f_1) and in copolymers (F_1) in a CSTR