

SAN 공중합을 위한 열적 개시 반응의 속도상수 추정 및 반응기 해석

최정인, 황우현, 이현구
서울대학교 화학공학과

Estimation of the reaction rate constant of the thermal initiation and reactor analysis for SAN copolymerization

Jung In Chey, Woo-Hyeon Hwang and Hyun-Ku Rhee
Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

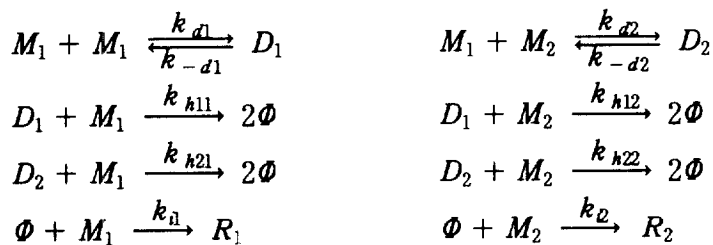
SAN 수지 또는 AS 수지로 알려진 St(styrene)과 AN(acrylonitrile)의 공중합체는 polystyrene의 물성을 개선할 목적으로 개발된 투명성과 내열성이 우수한 범용수지이다. SAN 수지는 저렴한 가격에 비하여 전기적 및 기계적 성질, 내약 품성, 광학적 투명성 등이 우수하여 신규 및 기존 고가의 수지를 대체하고 있다.

St과 AN이 열적으로 라디칼을 생성하는 반응기구에 대한 연구는 아직 드문 실정이고 지금까지는 주로 St의 열중합 개시 반응에 대하여 연구되어 왔다. St의 열중합 반응기구로는 Flory가 제안한 모델과 Mayo가 제안한 모델이 널리 받아들여져 왔으나 최근 여러 실험 연구 결과에 의하면 Mayo 모델이 더 타당성이 있는 것으로 알려져 있다[1]. 본 연구에서는 St의 열중합에 대한 Mayo 반응기구를 St과 AN의 공중합으로 확장하여 개시 반응기구를 가정하고 모델을 전개하였다.

본 연구에서는 열적으로 개시되는 St과 AN의 용액 공중합 반응에서 전환율의 변화를 측정하여 개시 반응의 속도상수를 구하고 이를 이용하여 연속식 용액 중합 반응기에 대한 수치모사를 수행하였다.

이론

St과 AN의 자유라디칼 용액 공중합은 개시 반응, 성장 반응, 연쇄 이동 반응 및 정지 반응으로 이루어진다. 먼저 단량체가 열적으로 분해하여 일차 라디칼 Φ 를 생성하고, 이 라디칼이 단량체 St(M_1) 또는 AN(M_2)과 결합하여 중합이 개시된다.



여기서 D_1 과 D_2 는 단량체들이 결합하여 생긴 Diels-Alder adduct들이다. 이들 Diels-Alder adduct들이 각각 단량체 M_1 또는 M_2 와 반응하여 일차 라디칼 Φ 를 생성하게 된다. 일차 라디칼 Φ 는 다시 단량체와 결합하여 자유 라디칼 R_1 또는

R_2 를 생성한다.

앞의 개시 반응기구에서 반응 중간체인 D_1 과 D_2 에 대하여 가정상상태를 가정하고 정리하면 다음과 같이 열중합 개시 반응속도 R_I 를 구할 수 있다.

$$R_I = (k_I f_1^3 + k_{II} f_1^2 f_2 + k_{III} f_1 f_2^2) M^3 = aM^3 \quad (1)$$

여기서 f_i 는 단량체 i 의 몰분율, M 은 단량체의 총 농도이고, k_I , k_{II} , k_{III} 는 각각 다음과 같이 정의된다.

$$k_I = \frac{2k_{d1}k_{h11}}{k_{-d1}} \quad (2)$$

$$k_{II} = 2 \left(\frac{k_{d1}k_{h12}}{k_{-d1}} + \frac{k_{d2}k_{h21}}{k_{-d2}} \right) \quad (3)$$

$$k_{III} = 2 \frac{k_{d2}k_{h22}}{k_{-d2}} \quad (4)$$

단량체의 소모속도를 전환율의 변화로 나타내면 다음의 식을 얻게 된다.

$$r_M = \frac{dM}{dt} = -M_0 \frac{dX}{dt} = -R_I - k_p M G_0 \quad (5)$$

여기서 M_0 은 단량체의 초기 농도이고, G_0 은 활성고분자 라디칼의 0차 모멘트이다. 식 (5)에서 R_I 가 $k_p M G_0$ 보다 훨씬 작고 전환율이 0.1 미만인 범위에서 $M \approx M_0$ 라 하면 다음의 식이 성립한다.

$$\frac{dX}{dt} = k_p G_0 \quad (6)$$

활성고분자 농도의 0차 모멘트 속도식은 다음의 식으로 표현된다.

$$r_{G_0} = R_I - k_t G_0^2 \quad (7)$$

식 (7)에 가정상상태를 적용하고 식 (6)에 대입하여 정리하면 아래와 같다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} (aM^3)^{1/2} \approx \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} (aM_0^3)^{1/2} \quad (8)$$

따라서 여러 가지 단량체의 조성에 대하여 전환율의 변화를 측정하면 개시 반응의 속도상수를 구할 수 있다.

실험

본 실험에 사용한 단량체는 Junsei의 St과 Yakuri의 AN이고 용매는 Junsei의 EB(ethylbenzene)이다. 이들 단량체에는 저장 중의 반응을 억제하기 위하여 금지

제가 포함되어 있기 때문에 St과 AN을 각각 activated aluminum oxide(acidic)와 silica gel로 채운 칼럼을 통과시켜서 금지제를 제거하였다. 반응 직전에 기체 질소를 사용하여 1시간 동안 단량체를 bubbling하여 산소를 제거하였다.

정제한 St과 AN을 각각 질량비 100:0, 75:25, 50:50, 25:75가 되도록 섞은 다음 각각의 단량체 혼합물을 용매인 EB와의 질량비가 1:1이 되도록 희석하였다. 온도 110, 120, 130°C에서 중합 실험을 수행하였는데, oil bath(450mm×350mm×240mm)를 사용하여 반응 온도를 일정하게 유지하였다. 시료는 유리 ampoule(외경 4mm, 내경 2mm, 길이 250mm)에 0.3mL 정도씩 넣어 밀봉하여 반응을 시키고 110°C에서 10분, 120°C에서 5분, 130°C에서 3분 간격으로 각각 5회씩 채취하였다. 시료 채취를 위하여 매번 ampoule을 항온조에서 꺼낸 후 methanol이 담긴 시험관에 반응물을 따라 내어 반응을 멈추게 하였다. 흰 침전으로 나타난 고분자 생성물을 filter로 거른 다음 GC(HP 5890 Series 2)를 이용하여 용매 peak와 단량체 peak의 면적비를 계산함으로써 전환율을 측정하였다.

결과 및 토론

Fig. 1은 St과 AN의 질량비가 100:0인 경우의 실험 결과를 도시한 그래프이다. 이 그래프에서 각 직선의 기울기는 전환율의 변화에 해당하므로 이를 식 (8)에 대입하여 계산하면 개시 반응의 속도상수를 구할 수 있다[2]. Fig. 2는 실험으로 구한 k_i 의 Arrhenius plot으로서 이 직선의 기울기로부터 activation energy를 계산할 수 있다. 단량체의 조성이 다른 3 경우에도 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

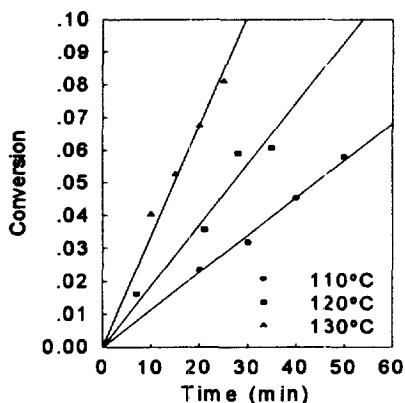


Fig. 1. Conversion vs. time from styrene polymerization experiment.

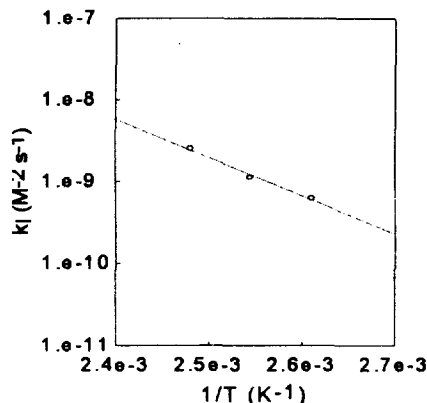


Fig. 2. Arrhenius plot of k_i obtained by experiment.

이 결과를 이용하여 SAN 용액 공중합을 위한 연속식 교반조 반응기의 수치모사를 수행하였다. 즉, 단량체, 용매 및 활성고분자에 대한 물질수지와 반응혼합물에 대한 에너지수지에 근거한 수식 모델을 전개하고 고분자의 물성을 계산하기 위하여 활성 및 비활성고분자의 모멘트식을 전개하였으며[3,4,5] 이와 같은 모델을 이용하여 SAN 공중합이 일어나는 반응기의 여러 온도(120, 140, 160°C)에서 시간에 따른 전환율의 변화를 도시하면 Fig. 3과 같다. 동일한 조건에서 고분자의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 시간에 따른 무게평균 분자량을 Fig. 4에 나타내었다. 이러한 결과는 정상적으로 조업하는 현장의 결과와 잘 부합함을

확인하였다.

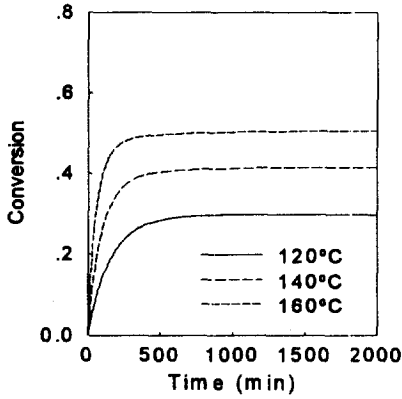


Fig. 3. Simulation result for conversion vs. time at various temperatures.

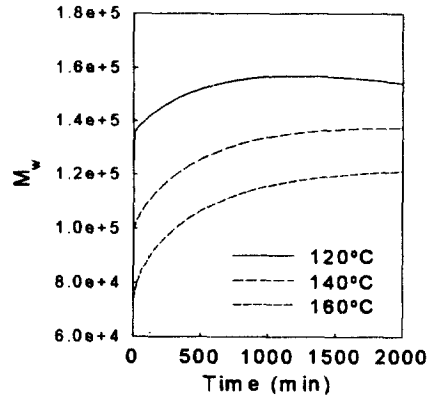


Fig. 4. Simulation result for M_w vs. time at various temperatures.

결론

SAN 공중합을 위한 열적 개시 반응의 속도상수를 실험적으로 구하였고 연속식 교반조 반응기에 대한 모델링 및 수치해석을 수행하였다. 또한 모멘트식을 전개하여 이용함으로써 단량체 전환을 뿐만 아니라 생산되는 고분자의 평균 분자량도 예측하였다. 이와 같은 결과를 이용하여 여러 가지 파라미터들이 반응기의 성능에 미치는 영향을 조사하였다.

감사

본 연구는 미원유화(주)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. W. C. Buzanowski, J. D. Graham, D. B. Priddy and E. Shero, "Spontaneous polymerization of styrene in the presence of acid: further confirmation of the Mayo mechanism," *Polymer*, vol. 33(14), pp. 3055~3059, 1992.
2. 최정인, "열적으로 개시되는 Styrene의 용액 중합을 위한 회분식 반응기의 모델링 및 실험 연구," 서울대학교 학사학위 논문, 1995.
3. 황우현, 유기윤, 이현구, "용액 공중합을 위한 연속식 교반조 반응기의 모델링 및 해석," 한국자동차공학회의 논문집, 2, 681(1995).
4. 유기윤, 황우현, 백종은, 이현구, "공중합에서 확산이 율속하는 반응속도식의 모델링 I. 공중합 속도식의 단순화 및 전환율의 계산," *화학공학*, 33(6), 684(1995).
5. 유기윤, 황우현, 백종은, 이현구, "공중합에서 확산이 율속하는 반응속도식의 모델링 II. 공중합체의 조성과 평균분자량 예측," *화학공학*, 33(6), 693(1995).