

## 초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산의 3성분계 유탁공중합반응에 대한 운동학적연구

윤 광 혁

초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산의 3성분계유탁공중합반응은 일정한 온도와 물매  
질에서 수용성개시제에 의하여 진행되는 불균일계반응이다.

공중합반응의 운동학에 대해서는 이미 많이 연구되었으나[1-4] 대부분 2성분계공중합  
반응에 대한 연구이며 초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산 3성분계유탁공중합반응의 운  
동학적연구에 대하여 알려진것은 거의 없다.

우리는 불균일계에서 진행되는 초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산 3성분계유탁공  
중합반응과정의 특성을 고찰하고 그것에 기초하여 이 반응에 대한 운동학적해석을 진행  
하였다.

### 실 험 방 법

3구플라스크에  $2.16 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$  초산비닐,  $6.24 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$  아크릴산메틸,  $3.91 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$  메  
타크릴산단량체들과 0.4%의  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (개시제), 3질량%의 도데실벤조술폰산나트륨 및 OP  
-10을 첨가한 다음 pH 7에서 항온조(《UTU-2/77》)로 70~90°C의 온도를 보장하면서 공  
중합반응시켰다. 30min간격으로 20mL의 공중합물용액을 분취하여 메틸알콜용액으로 침전  
시키고 려파, 건조시킨 다음 반응시간에 따르는 중합반응의 변화률을 결정하였다.

### 실험결과 및 해석

반응온도와 시간의 영향 반응온도와 시간에 따르는 변화률곡선은 그림 1과 같다.

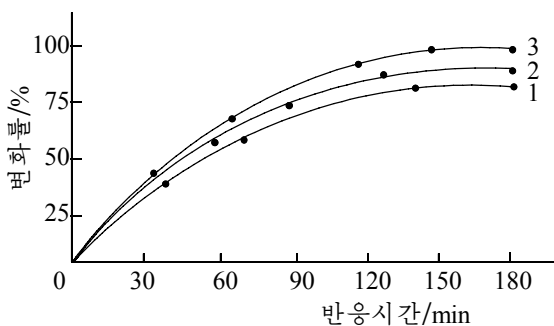


그림 1. 반응온도와 시간에 따르는 변화률곡선  
1-3은 반응온도가 각각 70, 80, 90°C인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 공중합반응과  
정은 전형적인 불균일계반응의 운동학적곡선  
모형에 따른다. 반응은 반응온도가 증가하는  
데 따라 변화률이 증가하였으며 반응시간에  
따라서는 150min까지는 빠르게 증가하다가 그  
이상부터는 거의 변화가 없었다.

3성분계유탁공중합반응과정이 전형적인  
불균일계반응의 진행특성을 나타낸다는것은  
반응온도와 시간에 따르는 반응속도변화를 보  
고도 알수 있다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 공중합반응속  
도는 반응초기에 일정한 시간까지는 증가하다가 최대값에 이른 다음 다시 감소하였다.

그리고 반응온도가 높아지는데 따라 공중합반응속도의 최대값은 커지고 최대값에 이르는 시간도 점차 짧아졌다. 이것은 라디칼중합반응이 일정한 시간 진행된 다음부터는 치환기들의 공간적인 입체장애로 하여 반응성이 점차 작아지기 때문이다. 이와 같은 실험결과로부터 불균일계에서 진행되는 초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산의 3성분계유탁공중합반응은 단량체들의 용해, 확산 등 여러가지 인자들이 영향을 미치므로 이 반응의 운동학을 균일계에서처럼 취급하여 해석할수 없으며 물리적과정과 화학적과정을 동시에 해석하는 불균일계반응운동학의 기본법칙에 따라 해석하여야 한다는것을 알수 있다.

운동학방정식과 파라메터결정 초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산의 3성분계유탁공중합반응은 반응매질속에서 단량체들의 용해와 확산과정들을 동시에 고려하여 반응과정을 해석하여야 하므로 불균일계반응의 전형적인 운동학방정식으로 공중합반응을 고찰하였다.

핵의 발생 및 성장에 기초하고있는 불균일계반응의 운동학방정식은 다음과 같다.

$$\chi = 1 - e^{-kt^n} \quad (1)$$

여기서  $\chi$ 는 변화률,  $k$ 는 속도상수이며  $n$ 은 운동학곡선에서 세기와 반응진행령역 등을 특징짓는 파라메터이다.

운동학방정식의 적합성을 확인하고 파라메터들을 결정하기 위하여 식 (1)을 선형화하면 다음과 같다.

$$\ln[-\ln(1-\chi)] = \ln k + n \ln t \quad (2)$$

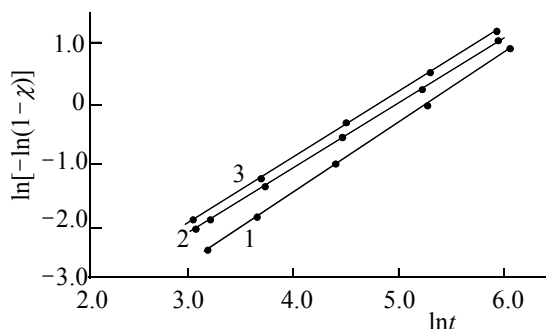


그림 3.  $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 와  $\ln t$ 사이의 관계

1-3은 그림 1에서와 같음

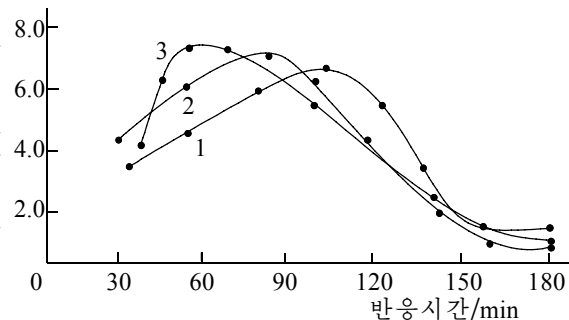


그림 2. 반응온도와 시간에 따르는 반응속도변화

1-3은 그림 1에서와 같음

식 (2)에서  $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 와  $\ln t$ 사이의 관계를 보면 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이  $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 와  $\ln t$ 사이의 선형관계가 성립한다. 이것은 식 (1)이 불균일계에서 진행되는 초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산의 3성분계유탁공중합반응을 정확히 반영한 방정식이라는것을 보여준다.

최소2제곱법으로 운동학적파라메터들을 결정한 결과는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 반응온도가 높을수록 속도상수는 점차 커지며  $n$ 값은 작아진다. 이로부터 온도가 높을수록 반응은 운동학적령역에서 진행된다는것을 알수 있다. 매 온도에서의 속도상수  $k$ 값을 리용하여 아레니우스식으로부터  $\ln k$ 와  $1/T$ 사이의 관계에 의하여 최소2제곱법으로 계산한 불균일계반응에서 진행되는 초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산의 3성분계유탁공중합반응의 활성화에너지는 102.8kJ/mol이다.

표. 3성분계공중합반응의 운동학적파라미터

$T/^{\circ}\text{C}$	$k/\text{min}^{-n}$	$n$
70	$4.65 \cdot 10^{-3}$	0.96
80	$9.47 \cdot 10^{-3}$	0.88
90	$3.37 \cdot 10^{-2}$	0.77

## 맺는 말

초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산 3성분계유탁공중합반응에 대한 운동학적고찰을 진행하고 운동학적파라미터들을 결정하였다. 초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산 3성분계유탁공중합반응과정은 전형적인 불균일계반응의 운동학곡선모형에 따르고 반응온도가 높을수록 속도상수는 점차 커지며  $n$ 값은 작아지는데 온도가 높을수록 반응은 운동학적영역에서 진행된다.

## 참고 문헌

- [1] G. A. Leandro et al.; European Polymer Journal, **74**, 264, 2016.
- [2] Yaauhisa Adachi et al.; Colloids and Surfaces, A **471**, 38, 2015.
- [3] J. Nellore et al.; Asian J. Pharm. Clin. Res., **8**, 1, 345, 2015.
- [4] J. Seng; Macromol. Sci. Chem., A **27**, 167, 1990.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

## Kinetic Study on Ternary System Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate-Methyl Acrylate-Methacrylic Acid

*Yun Kwang Hyok*

We analyzed the characteristics of ternary system emulsion copolymerization of vinyl acetate-methyl acrylate-methacrylic acid and performed the kinetical analysis of this reaction.

Key words: copolymerization, kinetics