J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol. 9, No. 2, April 1998, 294-299

유화중합의 모델연구 1. Pseudo-homopolymerization

박 상 보 · 서 차 수*

부경대학교 고분자공학과, *부경대학교 표면공학과
(1997년 12월 26일 접수, 1998년 2월 27일 채택)

Study on Model of Emulsion Polymeration 1. Pseudo-homopolymerization

S. B. Park and C. S. SE*

Department of Polymer Engineering, *Department of Surface Engineering,
Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
(Received December 26, 1997, Accepted February 27, 1998)

요 약 : 입자당 한 개 이상의 성장라디칼이 있는 일반계에서 근사적인 pseudo-homopolymerization (PHP)방법의 신뢰성을 간접적으로 증명하기 위하여, 벌크중합의 Mayo-Lewis식이 Interval II 동안 유화중합의 순간공중합조성식으로부터 확률적으로 유도됨을 보였다. Ballard등에 의하여 제안된 유화공중합의 확장된 Smith-Ewart식으로 부터 0-1계(입자당 1개 이하의 성장라디칼이 있는 계)에 대하여 완전해를 얻었다. 이 해를 사용하여 입자당 평균라디칼수와 순간공중합조성이 몇 분 이내에 정상상태에 도달함을 예측할 수 있었다. 따라서 0-1계에 국한하여 PHP근사방법의 신뢰성을 직접 증명할 수 있었다. 모델계산의 목적으로 Styrene-butadiene(St-Bu)과 Styrene-methyl methacrylate(St-MMA)계를 예로 들었다.

Abstract : To prove pseudo-homopolymerization (PHP) method indirectly for general system which includes more than one growing radicals per particle, Mayo-Lewis equation of bulk copolymer system was derived from probability equation about instantaneous copolymer composition of emulsion copolymer system during interval II. From Extended Smith-Ewart equation proposed by Ballard et al. in emulsion copolymerization, exact solution was obtained for 0-1 system (i.e., the system containing no more than one growing radical per particle). From the exact solution, average number of radicals per particle and instantaneous copolymer composition were predicted to reach the steady state within a few minutes. So the reliability of this approximation method could be proved directly for 0-1 system. Styrene-butadiene (St-Bu) and Styrene-methyl methacrylate (St-MMA) system were used for model calculations.

1. 서 론

유화중합은 합성고무나 수지(SBR, SAN, NR, ABS 등) 그리고 라텍스(아크릴, 비닐아세테이트) 등을 제조하는 데 오랫동안 공업적으로 이용되고 있다. 유화과정에서의 조절 가능한 많은 속도상수들은 이들 유화계를 정량화하는 이론적 발전을 가로막고 있다. Harkins[1]의 유화중합 매카니즘을 정량화한 Smith-Ewart[2]와 Lichti등[3]의 모델(S-E모델)은 넓은 범위의 모노머들을 정량적으로 기술할 수 있다. S-E모델을 적절하게 확장하면 입도분포와 분자량분포등[4]을 이해 및 예측할 수 있다. 유화공중합계는 조절가능한 속도상수들이 더욱 늘어나고 공중합체의 모노머단위들의 분포가 불균일하므로, S-E모델을 유화공중합에 확장하는 것은 자명하지가 않다. 예로서 S-E모델의 속도식에서 시간 t에 입자내 i개의 자유라디칼을 포함하는 라텍스입자의 상대수를 나타내는 분포함수 $N_i(t)$가 필요하다. 이 분포함수의 시간진행방정식은 라텍스입자에서 자유라디칼의 흡착, 탈착, 그리고 두 자유라디칼의 정지매카니즘을 포함한다. 유화공중합의 경우에는 분포함수 $N_{iA,jB}(t)$가 필요하다. A와 B 모노머의 공중합에서 A형라디칼을 가진 임의의 성장라디칼을 A형자유라디칼이라고 하면(B형자유라디칼도 유사하다), $N_{iA,jB}(t)$는 t시간에 i+j개의 자유라디칼을 포함하는 라텍스입자의 상대수로서, i+j개중에서 i개는 A형, j개는 B형 자유라디칼임을 나타낸다. 이 분포함수의 시간진행방정식은 라텍스입자에서 각 자유라디칼의 흡착, 탈착 및 두 자유라디칼의 정지속도상수뿐만 아니라, 종류가 다른 두 모노머의 교차성장과 교차정지등의 훨씬 많은 속도상수들을 필요로 한다. Ballard등[5]은 S-E모델을 공중합에 확장하여 $N_{iA,jB}(t)$를 기술하는 시간진행방정식(확장S-E식)을 유도하였다. 이 방정식은 S-E식과는 달리 많은 속도상수들을 포함하고 있어, 입자내 자유라디칼이 1개 이하인 0-1계에서 조차 그 방정식이 복잡하다. 그래서 S-E식과 같은 형으로 공중합계의 모델을 간단히하려는 연구가 진행되었다. Ballard등[5]은 평균속도상수들을 정의하였고, Chen등[6]은 Lichti등[3]의 입도분포모델을 공중합계로 확장시킨 후 평균속도상수들을 사용하여 간단히하였고, Nomura등[7] 은 유화공중합반응속도에 미치는 자유라디칼의 탈착에 대해 연구하였다. Park등[8, 9]은 자유라디칼의 흡착에 관한 Penboss등[10]의 모델을 공중합에 확장하여 평균속도상수들을 정의함으로서 일반화하고 유화공중합계의 입도분포에 적용하였다. 이렇게 새로운 평균속도상수의 개념을 사용하여 복잡한 공중합계의 방정식을 간단히 하는 근사적 방법을 pseudo-homopolymerization (PHP) 방법이라고 부른다[6, 7]. 이 방법은 라텍스입자수가 일정한 interval II 동안 정상상태의 가정을 전제로 한다. 그러나 아직까지 이 근사적인 PHP방법의 신뢰성을 이론적으로 증명한 연구는 없다. 두 개 이상의 모노머로 구성된 유화중합체의 모노머단위가 규칙이 적음으로 인하여 불균일한 분자량분포등을 확인할 수 있는 측정방법이 고안되지 않은 상황에서, 근사적인 PHP방법을 무턱대고 사용할 수는 없다. 본 연구에서는 PHP 방법을 사용하여 구한 공중합조성식이 벌크중합의 Mayo-Lewis식[11]과 그 형이 일치함을 보임으로

서 이 방법의 신뢰성을 일반계(입자내에 자유라디칼이 1개 이상인 계)에 대해 간접적으로 증명하고자 한다. 또 유화공중합의 확장된 S-E식으로부터 Interval II동안 0-1계의 완전해를 얻고, 이 해를 사용하여 입자당 평균라디칼수와 순간공중합조성이 근사적인 PHP 방법을 써서 얻은 결과와 같은지를 논의함으로서, 이 근사적 방법의 신뢰성을 0-1계에 국한하여 직접 증명하고자 한다.

2. 이 론

유화공중합의 모델을 취급하기 위하여 모노머가 한 개인 유화단중합의 S-E모델을 먼저 소개한다. Smith와 Ewart, 그리고 Lichti 등의 S-E식은 다음과 같다[4].

$$\frac{dN_n}{dt} = \rho(N_{n-1}-N_n) + k[(n+1)N_{n+1}-nN_n] + c[(n+2)(n+1)N_{n+2}-n(n-1)N_n] \quad (1)$$

여기서 N_n은 n개의 자유라디칼을 포함하는 라텍스입자의 상대수(정규화는 $\sum_{n=0}^{\infty} N_n = 1$)를 나타내며, ρ는 자유라디칼이 라텍스입자로 흡착되는 속도상수를 나타낸다. k는 자유라디칼이 라텍스입자로 부터의 탈착을, c는 라텍스입자에서 두 자유라디칼의 정지를 나타내는 속도상수를 나타낸다.

입자당 평균라디칼수 $\bar{n}$는 다음과 같이 분포함수로서 나타낼 수 있다[3, 4].

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^{\infty} iN_i \quad (2)$$

유화단중합속도는 $\bar{n}$를 써서 다음과 같이 표시된다[4].

$$-\frac{d[M]}{dt} = N_C N_A^{-1} k_P C_M \bar{n} \quad (3)$$

여기서 [M]은 모노머농도이며, k_p는 성장속도상수를 나타낸다. C_M은 라텍스입자속에 있는 모노머농도이며, N_C는 라텍스입자수이고, N_A는 Avogadro수이다. Lichti등[3]은 (3)식을 써서 k_p와 $\bar{n}$를 구하였다. Smith와 Ewart[2]는 (1)식의 일반해를 구하지 않고 정상상태의 가정에서 두 자유라디칼의 정지속도가 대단히 큰 계의 경우 입자당 평균라디칼수 $\bar{n}$가 0.5 이하임을 보였다. $\bar{n}$ = 0.5인 경우는 0-1계이며 이 계는 라텍스입자내에 자유라디칼이 1개 이하 존재하는 계를 말한다. 유화공중합계에서는 $N_i(t)$에 대응하여 $N_{iAjB}(t)$가 필요하다. 라텍스입자의 상대수를 나타내는 분포함수 $N_{iAjB}(t)$ (정규화는 $\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty} N_{iAjB} = 1$)를 변화시키는 매카니즘으로 A형과 B형자유라디칼의 흡착, 탈착, 정지, 성장 그리고 이동을 고려하여 Ballard등은 유화공중합에서의 S-E식(확장S-E식)을 다음과 같이 나타내었다[5].

$$\begin{aligned}\frac{dN_{iAjB}}{dt} &= -[\rho_A + \rho_B + ik_A + jk_B + i(i-1)c_{AA} + 2ijc_{AB} \\ &+ j(j-1)c_{BB} + i\gamma_{AB} + j\gamma_{BA}]N_{iAjB} + \rho_A N_{(i-1)AjB} + \rho_B N_{iA(j-1)B} \\ &+ (i+1)k_A N_{(i+1)AjB} + (j+1)k_B N_{1A(j+1)B} + (i+2)(i+1)c_{AA} N_{(i+2)AjB} \\ &+ 2(i+1)(j+1)c_{AB} N_{(i+1)A(j+1)B} + (j+2)(j+1)c_{BB} N_{iA(j+2)B} \\ &+ (i+1)\gamma_{AB} N_{(i+1)A(j-1)B} + (j+1)\gamma_{BA} N_{(i-1)A(j+1)B} \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 ρ_A와 ρ_B는 각각 A형과 B형자유라디칼이 라텍스입자로 흡착되는 속도상수를 나타내며, k_A와 k_B는 각각 A형과 B형유라디칼이 라텍스입자에서 탈착되는 속도상수이며, c_{AB}는 A형과 B형자유라디칼의 정지반응을 나타내는 속도상수이다. (c_{AA}와 c_{BB}도 유사한 속도상수이며, $c_{AB} = c_{BA}$이다). γ_{AB}와 γ_{BA}는 편의상 $\gamma_{AB} = (k_{pAB} + k_{trAB})C_{MB}$, $\gamma_{BA} = (k_{pBA} + k_{trBA})C_{MA}$로 두었다. k_{pAB}는 라텍스입자내에서 A형자유라디칼에 B형모노머가 부가되는 속도상수이며(k_{pAA}도 유사한 속도상수이다), k_{trAB}는 A형자유라디칼이 B형모노머로 이동되는 속도상수이다(k_{trBA}도 유사한 속도상수이다). C_{MA}와 C_{MB}는 각각 라텍스입자속에 존재하는 A형과 B형모노머의 농도를 나타낸다. 유화공중합에서 라텍스입자당 평균라디칼수는 분포함수를 써서 다음과 같이 나타낼 수 있다[5, 6].

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} (i+j) N_{iAjB} \quad (5)$$

라텍스입자당 A형 및 B형자유라디칼의 평균라디칼수 $\overline{n_A}$와 $\overline{n_B}$는 각각 다음과 같이 됨을 알 수 있다[5, 6].

$$\bar{n} = \overline{n_A} + \overline{n_B} \quad (6)$$

$$\overline{n_A} = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} iN_{iAjB} \quad (6\text{-}1)$$

$$\overline{n_B} = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} jN_{iAjB} \quad (6\text{-}2)$$

유화공중합의 확장된 S-E식인 (5)식을 유화중합의 S-E식인 (1)식과 유사하게 나타내기 위하여, Ballard 등 여러 문헌[6-9]에서 평균속도상수들을 다음과 같이 정의하였다[5].

$$\bar{\rho} = \rho_A + \rho_B \quad (7)$$

$$\bar{k} = \sum_{i=1}^{i+j} P_{ij}(ik_A + jk_B)(i+j-1)^{-1} \quad (8)$$

$$\bar{c} = \sum_{i=1}^{i+j} P_{ij}[i(i-1)c_{AA} + 2ijc_{AB} + j(j-1)c_{BB}](i+j)^{-1}(i+j-1)^{-1} \quad (9)$$

여기서 P_{ij}는 i+j개의 라디칼중에서 A형과 B형자유라디칼을 i개 및 j개로 구성된 라텍스입자를 발견할 확률로서, Ballard 등[5]에 의해 처음 도입된 후 다음과 같이 정확하게 그 형을 유도하였다[6].

$$P_{ij} = \frac{(i+j)!}{i!j!} P_{10}{}^{i} P_{01}{}^{j} \quad (10)$$

$$P_{10} = \frac{k_{pBA} C_{MA}}{k_{pBA} C_{MA} + k_{pAB} C_{MB}} \quad (10\text{-}1)$$

$$P_{01} = \frac{k_{pAB} C_{MB}}{k_{pBA} C_{MA} + k_{pAB} C_{MB}} \quad (10\text{-}2)$$

정상상태의 가정과 성장속도상수가 다른 속도상수에 비하여 크다는 가정하에서, (5)식은 (7)-(10)식을 사용하여 다음과 같이 간단히 된다[6].

$$\frac{dN_n}{dt} = \bar{\rho}(N_{n-1}-N_n) + \bar{k}[(n+1)N_{n+1}-nN_n] + \bar{c}[(n+2)(n+1)N_{n+2}-n(n-1)N_n] \quad (11)$$

(8)과 (9)식에 의하여 정의된 평균속도상수들은 (10)식을 사용하면 다음과 같이 된다[5, 6].

$$\bar{k} = k_A P_{10} + k_B P_{01} \quad (12)$$

$$\bar{c} = c_{AA} P_{10}{}^2 + 2c_{AB} P_{10} P_{01} + c_{BB} P_{01}{}^2 \quad (13)$$

(12)식에서 알 수 있는 바와 같이, 평균속도상수 $\bar{k}$는 A형자유라

디칼의 탈착속도상수에 A형자유라디칼이 존재할 확률을 곱한 항과 B형에 관한 유사한 항으로 구성되어 있다. 두 종류의 자유라디칼에 의한 평균속도상수 $\bar{c}$는 각각의 정지속도상수에 두 종류의 자유라디칼이 동시에 존재할 확률을 곱한 항들로 구성되어 있다. 이와 같이 PHP방법에 의해서 유화공중합계의 복잡한 (4)식이 유화단중합계와 유사한 (11)식으로 나타낼 수 있었다. 그러나 이 방법의 타당성을 검토한 연구는 없다. 그래서 이 근사적인 PHP방법의 타당성을 우선 간접적으로 보이기 위하여, 벌크중합에서 모노머 성분비와 공중합체조성과의 관계를 결정하는 Mayo-Lewis식을 PHP방법에 의해서도 유도될 수 있음을 보이고자 한다. 먼저 유화중합속도식을 세우고 평균속도상수를 사용하여 확률적으로 일반계에서 Mayo-Lewis식을 유도한다. 그러기 위하여 라텍스입자의 모노머조성과 공중합체의 불균일한 모노머단위의 조성과의 관계를 먼저 유도한다. 벌크중합과는 달리 유화중합에서는 Interval II동안계 전체 모노머양과 라텍스입자내 모노머양이 다르기 때문이다. A형과 B형모노머단위가 공중합체내에서 생성되는 속도를 각각 dx_A/dt, dx_B/dt라고 하면 라텍스입자의 모노머양 및 분포함수와 다음 관계가 성립함을 알 수 있다.

$$\frac{dx_A}{dt} = N_c N_A^{-1} C_{MA} \sum_{i=1}[k_{pAA} \sum_{j=1}^{i} jN_{jA(i-j)B} + k_{pBA} \sum_{j=0}^{i}(i-j)N_{jA(i-j)B}] \quad (14)$$

$$\frac{dx_B}{dt} = N_c N_A^{-1} C_{MB} \sum_{i=1}[k_{pBB} \sum_{j=1}^{i}(i-j)N_{jA(i-j)B} + k_{pAB} \sum_{j=0}^{i} jN_{jA(i-j)B}] \quad (15)$$

(14)와 (15)식은 라텍스입자내에 한개 이상의 자유라디칼이 존재하는 일반계에서 모든 성장반응을 포함한 식이다. 0-1계에서는 (14)와 (15)식이 각각 다음과 같이 된다.

$$\frac{dx_A}{dt} = N_c N_A^{-1} C_{MA}(k_{pAA} N_{1A0B} + k_{pBA} N_{0A1B}) \quad (14\text{-}1)$$

$$\frac{dx_B}{dt} = N_c N_A^{-1} C_{MB}(k_{pAB} N_{1A0B} + k_{pBB} N_{0A1B}) \quad (15\text{-}1)$$

(14-1)식에서 공중합체내의 A형모노머단위가 생성되는 속도는 상장라디칼상수에 A형모노머단위와 분포함수를 곱한 항들로 구성되어 있다. 공중합체를 구성하는 모노머단위들의 순간조성비인 dx_A/dx_B는 (14)와 (15)식으로부터 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dx_A}{dx_B} = \frac{C_{MA}}{C_{MB}} \frac{\sum_{i=1}[k_{pAA} \sum_{j=1}^{i} jN_{jA(i-j)B} + k_{pBA} \sum_{j=0}^{i}(i-j)N_{jA(i-j)B}]}{\sum_{i=1}[k_{pBB} \sum_{j=1}^{i}(i-j)N_{jA(i-j)B} + k_{pAB} \sum_{j=1}^{i} jN_{jA(i-j)B}]} \quad (16)$$

이 식은 대단히 복잡하므로 그대로 사용할 수 없다. 그래서 근사적인 PHP방법을 사용한다. 이 방법을 사용하기 위해서 성장에 관한 평균속도상수가 필요하다. Park등[9]은 입자분포의 연구에서 입자성장과 관련하여 다음과 같이 성장의 평균속도상수를 정의하였다.

$$\overline{k_p} = \overline{k_{pA}} + \overline{k_{pB}}$$

$$\overline{k_{pA}} = \sum_{i=0}^{i+j} P_{ij}(ik_{pAA} + jk_{pBA}) C_{MA} C_M^{-1} (i+j)^{-1} \quad (17)$$

$$\overline{k_{pB}} = \sum_{i=0}^{i+j} P_{ij}(ik_{pAB} + jk_{pBB}) C_{MB} C_M^{-1} (i+j)^{-1}$$

(17)식은 일반계에 대해 정의되었다. $\overline{k_{pA}}$와 $\overline{k_{pB}}$는 각각 A형과 B형모노머에 대한 성장의 평균속도상수를 나타낸다. (10)과 (17)식을 (16)식에 대입하고 P_{ij}의 정의로 인한 $\sum_{i=0}^{S} P_{i(S-i)} = 1$를 사용하면 (16)식은 다음과 같이 된다.

$$\overline{k_{pA}} = (k_{pAA} C_{MA} P_{10} + k_{pBA} C_{MA} P_{01}) C_M^{-1}$$

$$\overline{k_{pB}} = (k_{pAB} C_{MB} P_{10} + k_{pBB} C_{MB} P_{01}) C_M^{-1} \quad (18)$$

(17)식을 (16)식에 대입하고 P_{ij}의 정의를 사용하면 (16)식은 다음과 같이 간단하게 표시된다.

$$\frac{dx_A}{dx_B} = \frac{\overline{k_{pA}}}{\overline{k_{pB}}} \quad (19)$$

모노머반응성비 $\gamma_1 = k_{pAA}/k_{pAB}$와 $\gamma_2 = k_{pBB}/k_{pBA}$로서 나타내면 (19)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f = F\frac{F\gamma_1 + 1}{F + \gamma_2} \quad (20)$$

여기서 f는 공중합체의 모노머단위의 농도비(dx_A/dx_B)를 나타내며, F는 유화공중합계에서 라디칼입자내에 있는 모노머의 농도비(C_{MA}/C_{MB})를 나타낸다. (20)식은 벌크중합에서 정상상태를 가정하여 얻은 Mayo-Lewis식과 동일한 식이다. 따라서 정상상태에서는 유화중합계에 근사적인 PHP방법을 사용할 수 있음을 알 수 있다. (20)식의 유도과정에서 알 수 있는 바와 같이, PHP방법의 신뢰성은 단지 공중합조성식에 국한되어 간접적으로 증명되었다. PHP방법을 직접 증명하기 위해서는 (5)식으로부터 구한 완전해를 토대로 얻은 결과와 근사적인 PHP방법을 사용하여 얻은 결과를 서로 비교해야 한다.

3. 고 찰

확장된 S-E식인 (5)식을 0-1계에 적용하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{dN_{0A0B}}{dt} = -\rho N_{0A0B} + (\rho + k_A) N_{1A0B} + (\rho + k_B) N_{0A1B}$$

$$\frac{dN_{1A0B}}{dt} = \rho_A N_{0A0B} - (\rho + k_A + \gamma_{AB}) N_{1A0B} + \gamma_{BA} N_{0A1B} \quad (21)$$

$$\frac{dN_{0A1B}}{dt} = \rho_B N_{0A0B} + \gamma_{AB} N_{1A0B} - (\rho + k_B + \gamma_{BA}) N_{0A1B}$$

여기서 ρ는 $\rho = \rho_A + \rho_B$를 나타낸다.

이 연립 미분방정식의 초기조건은 다음과 같다.

$$N_{0A0B}(t=0) = 1, \; N_{1A0B}(t=0) = 0, \; N_{0A1B}(t=0) = 0 \quad (22)$$

PHP방법을 사용하면 (21)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dN_0}{dt} = -\bar{\rho} N_0 + (\bar{\rho} + \bar{k}) N_1$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \bar{\rho} N_0 - (\bar{\rho} + \bar{k}) N_1 \quad (23)$$

이 식의 초기조건은 다음과 같다.

$$n_0(t=0) = 1, \; N_1(t=0) = 0 \quad (24)$$

여기서 N_0와 N_1은 $N_0 = N_{0A0B}$ 및 $N_1 = N_{1A0B} + N_{0A1B}$임을 나타낸다. PHP방법은 정상상태를 가정하므로, (23)과 (24)식으로부터 입자당

Table 1. Rate Constants of Each Monomer for St-MMA and St-Bu Emulsion Copolymerization

	Monomer		
	A(St)	B(MMA)	B(Bu)
ρ_A, ρ_B (s^{-1})	0.0001	0.004	0.001
k_A, k_B (s^{-1})	0.0015	0.001	0.001
k_{pAA}, k_{pBB} $(Lmol^{-1}S^{-1})$	258	495	65
k_{pAB}, k_{pBA} $(Lmol^{-1}S^{-1})$	496	1076	40
k_{trAA}, k_{trBB} $(Lmol^{-1}S^{-1})$	0.06	0.04	0.04
k_{trAB}, k_{trBA} $(Lmol^{-1}S^{-1})$	0.12	0.08	0.06
C_{MA}, C_{MB} $(molL^{-1})$			
(MMA as comonomer)	4	3	
(Bu as comonomer)	3		2

평균라디칼수는 다음과 같이 된다.

$$\bar{n} = \frac{\rho(k_{pAB} + Fk_{pBA})}{2\rho(k_{pAB} + Fk_{pBA}) + k_A k_{pBA} F + k_B k_{pAB}} \tag{25}$$

이 식으로부터 알 수 있드시, 입자당 평균라디칼수는 라텍스입자의 모노머 농도비 F와 자유라디칼의 흡착속도과 탈착속도에 좌우됨을 알 수 있다.

근사적인 PHP방법을 사용하지 않고, 확장된 S-E식으로부터 입자당 평균라디칼수를 구하기 위해서는 (21)식의 해를 구해야 한다. Chen등[6]이 공중합계의 입도분포를 예측하기 위하여 batch, seed 중합의 Interval II에서 구한 St-Bu계와 St-MMA계의 속도상수을 Table1[5, 6]에 열거하였으며, 이 속도상수를 사용하여 (21)식의 완전해를 Mathematica 2.0을 사용하여 다음과 같이 구하였다.

St-MMA계:

$$N_{0A0B}(t) = -4.48825\times10^{-14}\exp(-5212.73t) + 0.431141\exp(-0.00950965t) + 0.568859\exp(-1.63868\times10^{-16}t)$$

$$N_{1A0B}(t) = 4.67919\times10^{-7}\exp(-5212.73t) - 0.267006\exp(-0.00950965t) + 0.267006\exp(-1.63868\times10^{-16}t) \tag{26}$$

$$N_{0A1B}(t) = -4.67919\times10^{-14}\exp(-5212.73t) - 0.164135\exp(-0.00950965t) + 0.164135\exp(-1.63868\times10^{-16}t)$$

St-Bu계:

$$N_{0A0B}(t) = -7.61151\times10^{-15}\exp(-1112.42t) + 0.338044\exp(-0.00325402t) + 0.661956\exp(2.45004\times10^{-17}t)$$

$$N_{1A0B}(t) = 1.69344\times10^{-8}\exp(-1112.42t) - 0.0365205\exp(-0.00325402t) + 0.0365204\exp(2.45004\times10^{-17}t) \tag{27}$$

$$N_{0A1B}(t) = -1.69344\times10^{-18}\exp(-1112.42t) - 0.301523\exp(-0.00325402t) + 0.301523\exp(2.45004\times10^{-17}t)$$

입자당 평균라디칼수는 (26)과 (27)식으로부터 0-1계에서 다음식을

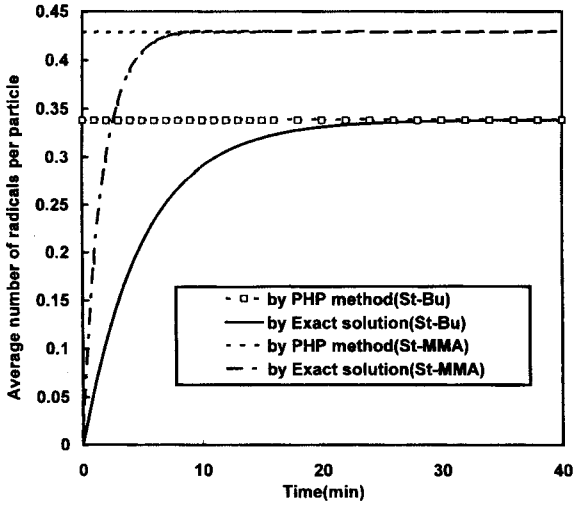

Fig. 1. Average number of radicals per particle($\bar{n}(t) = N_{1A0B}(t) + N_{0A1B}(t)$) vs. reaction time for St-Bu system and St-MMA system.

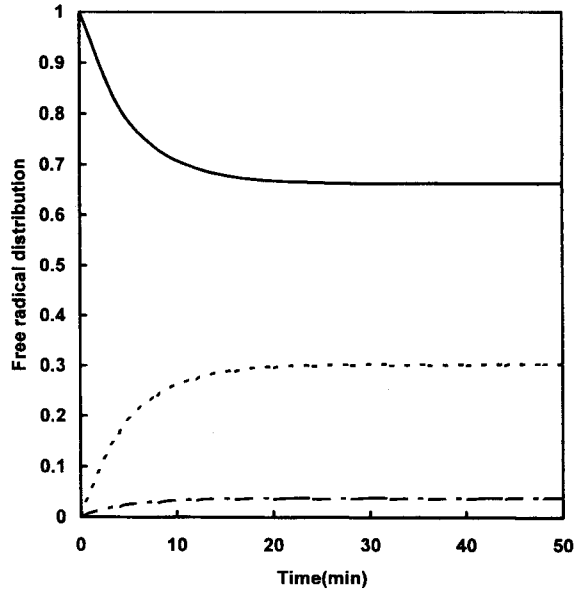

Fig. 2. Free radical distribution of type A and B vs. reaction time for St-Bu system. (—): N_{0A0B}, (···): N_{1A0B}, (-·-): N_{0A1B}.

사용하여 계산될 수 있다.

$$\bar{n} = N_{1A0B}(t) + N_{0A1B}(t) \tag{28}$$

(28)식으로부터 입자당 평균라디칼수는 시간에 따라 변함을 알 수 있다. 반면에 근사적인 PHP방법을 사용하여 얻은 입자당 평균라디칼수를 나타내는 (26)식은 시간에 무관하다. (29)식의 입자당 평균라디칼수가 정상상태에 도달하는 시간과정의 예측 결과를 St-Bu과 St-MMA계에 대하여 Fig. 1에 나타내었다. 두 계 모두 입자당 평균라디칼수($\bar{n}(t)$)가 몇 분 이내에 정상상태에 도달하여 PHP방법으로 구한 결과와 일치하고, St-MMA계가 St-Bu계보다 입자당 평균라디칼수가 더 많고 더 짧은 시간간격으로 정상상태에 도달함

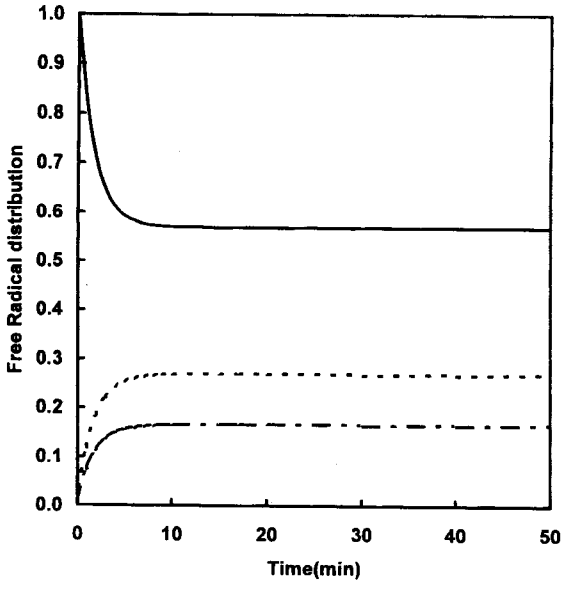

Fig. 3. Free radical distribution of type A and B vs. reaction time for St-MMA system.
(—) : N_{0A0B}, (···) : N_{1A0B}, (- · -) : N_{0A1B}.

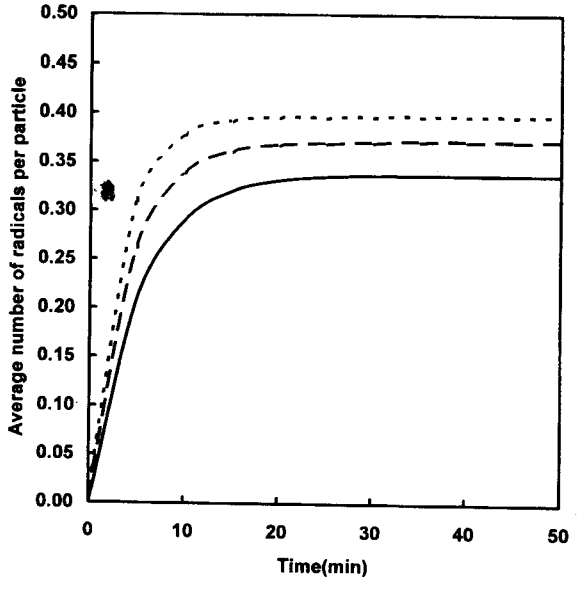

Fig. 4. Effect of free radical entry into latex particles on the time courses of $\bar{n}(t)$ for St-Bu system. Entry rate constant (ρ_A) : (—) : 0.0001, (···) : 0.0005, (- · -) : 0.002.

을 알 수 있다. 이 시간간격은 높은 분자량의 중합체가 생성되는 Interval II의 시간 간격[12]에 비하여 무시될 정도이다. 두 계에 대하여 A형과 B형 자유라디칼의 분포함수가 정상상태에 도달하는 과정을 각각 Fig. 2과 Fig. 3에 나타내었다. 두 계가 모두 몇 분이내에 정상상태에 도달하며, St형의 평균라디칼수가 Bu형과 MMA형의 평균라디칼수보다 더 많음을 알 수 있다. St형이 MMA형이나 Bu형보다 평균라디칼수가 더 많은 이유는 $\overline{n_A}=\bar{n}P_{10}$, $\overline{n_B}=\bar{n}P_{01}$, (10-1)과 (10-2)식, $\bar{n}=[-(2m+1-\bar{\alpha})\pm\{(2m+1-\bar{\alpha})^2+8\bar{\alpha}m\}^{0.5}](4\bar{\alpha})^{-1}$, $m=\bar{\rho}_a/\bar{k}$, 그리고 $\bar{\alpha}=(\alpha_A k_A P_{10}+\alpha_B k_B P_{01})(k_A P_{10}+k_B P_{01})^{-1}$ [8]에 의하여 라텍스입자내의 각 형의 모노머농도와 성장속도상수, 라텍스입자밖에서 생긴 라디칼이 이 입자에 흡착되는 평균속도상수($\bar{\rho}_a$), 자유라디칼의 탈착속도상수($\bar{k}$), 그리고 모노머, 용매, 및 계면활성제의 종류에 좌우되는 fate parameter ($\bar{\alpha}$)[3]에 의하여 설명될 수 있으나, 본 연구는 PHP방법의 타당성에 그 목적이 있으므로 단순히 Table 1의 속도상수들을 이용하는데 그쳤다. A형 자유라디칼의 흡착속도가 입자당 평균라디칼수에 미치는 영향을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 두 계 모두 흡착속도

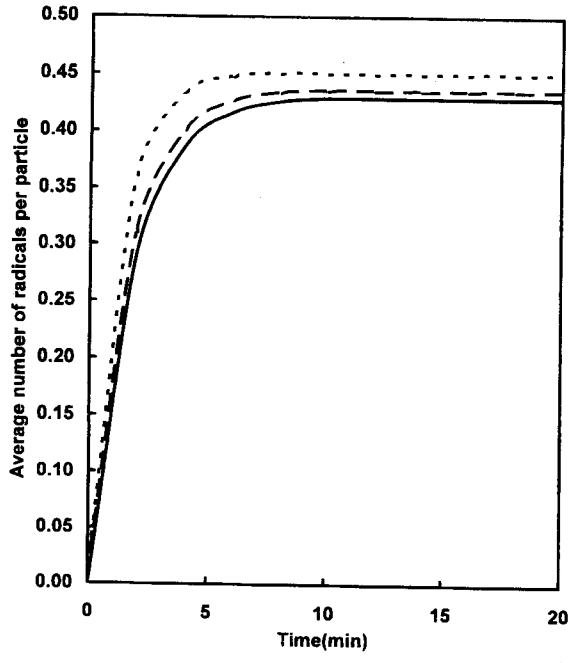

Fig. 5. Effect of free radical entry into latex particles on the time courses of $\bar{n}(t)$ for St-MMA system. Entry rate constant (ρ_A) : (—) : 0.0001, (···) : 0.0005, (- · -) : 0.002.

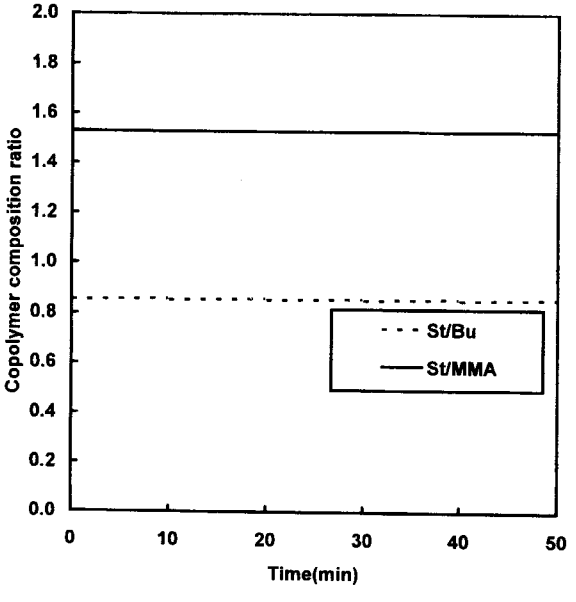

Fig. 6. Instantaneous copolymer composition ratio vs. time for St-Bu and St-MMA system.

가 증가할수록 평균라디칼수가 증가하고 정상상태에 도달하는 시간이 단축됨을 알 수 있다. 그리고 Fig. 1, Fig. 4 및 Fig. 5로부터 정상상태에 도달하는 시간은 두 계에 관계없이 입자당 평균라디칼수가 증가할수록 단축됨을 알 수 있다. 순간공중합조성식인 (16)식과 근사적인 PHP방법으로 구한 Mayo-Lewis식을 비교하기 위하여, 0-1계에서 (16)식을 다음과 같이 나타내었다.

$$\frac{dx_A}{dx_B} = \frac{C_{MA}}{C_{MB}} \frac{k_{pAA}N_{1A0B}(t) + k_{pBA}N_{0A1B}(t)}{k_{pBB}N_{0A1B}(t) + k_{pAB}N_{1A0B}(t)} \quad (30)$$

(30)식에 (26)과 (27)식을 대입하여 얻은 결과와 PHP방법으로 구한 (20)식의 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타낸 흡착속도의 변화를 (30)식에 대입하여 얻은 결과와 함께 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 순간공중합조성은 두 계 모두 흡착속도에 관계없이 몇 초 이내에 정상상태가 되어 Mayo-Lewis식으로 얻은 결과와 일치하였고, 순간공중합조성은 라텍스입자내의 모노머조성과 모노머종류에 좌우됨을 확인할 수 있었다[12]. 따라서 순간공중합조성에서도 PHP방법의 타당성을 0-1계에서 직접 알 수 있었다. 입자당 성장라디칼수가 1개 이상인 일반계에서도 근사적 PHP방법의 타당성을 직접 보여야 한다. 그러나 0-1-2계에서는 한개의 입자속에 3개의 성장라디칼을 동시에 고려하는 물리적으로 타당한 매카니즘이 아직 알려져 있지 않기 때문에 본 연구는 0-1계에 국한되었다. PHP방법의 타당성에 관한 연구는 입자당 평균라디칼수나 순간공중합조성뿐만 아니라 입자분포나 분자량분포 더 나아가 두 종류 이상의 모노머로 구성된 유화중합계에도 확대되어 이루어져야 한다.

4. 결 론

1) 유화중합의 순간공중합식으로부터 벌크중합의 Mayo-Lewis식을 확률적으로 유도하므로서, 근사적 PHP방법의 타당성을 일반계에서 간접적으로 보일 수 있었다.

2) 유화공중합의 확장된 S-E식으로부터 0-1계에서 완전해를 얻고, 이 해를 사용하여 입자당 평균라디칼수와 순간공중합조성이 몇분 이내에 정상상태에 도달함을 0-1계에서 interval II 동안 예측하였다. 따라서 근사적 PHP방법의 타당성을 0-1계에 국한하여 직접 증명할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428(1947).
2. W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592(1948).
3. G. Lichti, R. G. Gilbert and D. H. Napper, in "Emulsion Polymerization," ed. I. Piirma, Academic Press, New York, 1982.
4. R. G. Gilbert, "Emulsion Polymerization," Academic Press, New York, 1995.
5. M. J. Ballard, D. H. Napper and R. G. Gilbert, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 939(1981).
6. S. A. Chen and K. W. Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1487(1988).
7. M. Nomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 17(1981).
8. S. B. Park, B. K. Kim and Y. J. Shin, *Polymer*, **9**, 746 (1989).
9. S. B. Park, H. S. Chang and Y. J. Shin, *Polymer*, **14**, 227 (1990).
10. I. A. Penboss, R. G. Gilbert and D. H. Napper, *J. Chem. Soc.*, Faraday trans. I. **82**, 2247(1986).
11. F. D. Mayo and F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1594 (1944).
12. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 1953.