J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol. 9, No. 2, April 1998, 300-305

유화중합의 모델연구 2. 삼모노머유화중합의 동력학

박 상 보 · 서 차 수*

부경대학교 고분자공학과, *부경대학교 표면공학과
(1997년 12월 26일 접수, 1998년 2월 20일 채택)

Study on Model of Emulsion Polymeration 2. Kinetics of Termonomer Emulsion Polymerization

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 20, 1998)

요 약 : 세 종류의 모노머로 구성된 삼모노머중합의 동력학을 입자성장이 끝난 interval II 동안 pseudo-homopolymerization (PHP) 방법에 의하여 연구하였다. 삼모노머중합의 Smith-Ewart 확장식과 순간중합조성식을 단일유화중합의 해당식과 유사하게 나타낼 수 있었다. 입자당 평균라디칼수와 순간중합조성을 라텍스입자내의 모노머조성을 변화시킴으로써 입자당 자유라디칼수가 한 개 이하인 계에서 예측하였다. 모델계산의 예로서 Styrene-Methyl methacrylate-Acrylonitrile(SMA)계의 속도상수들을 사용하였다.

Abstract : Kinetics of termonomer emulsion polymerization during interval II (i.e., after completion of latex particle formation) were studied through pseudo-homopolymerization (PHP) method. Extended Smith-Ewart equation and equation of instantaneous polymer composition are respectively reduced to the corresponding equation for homopolymerization by defining average rate constants. Average number of radicals per particle and instantaneous polymer compositions were respectively predicted by varying termonomer composition within latex particles for systems containing no more than one growing radical per particle. Styrene-Methyl methacrylate-Acrylonitrile (SMA) system was used for model calculation.

1. 서 론

천연고무라텍스를 대체하기 위하여 시작된 유화중합은 Styrene-butadiene고무(SBR)나 Styrene-butadiene-acrylonitrile(ABS) 수지의 제조에서와 같은 여러 종류의 모노머를 포함하는 유화중합으로 발전되어 공업적으로 널리 이용되고 있다[1]. 이와 같은 유화중합계를 이해 및 예측하기 위해서는 물리적으로 타당한 많은 매카니즘들과 이 매카니즘들을 토대로 한 모델설정이 필요하다[2, 3]. 최근에 Gilbert등[3]의 기본적인 유화중합의 연구에 의해 단일모노머의 유화중합에 대한 매카니즘 연구가 많이 알려졌지만, 유화중합계는 불균일하므로 그 거동이 대단히 복잡하다. 단일모노머의 유화중합계에서, Smith와 Ewart[4]는 라텍스입자에서 자유라디칼의 흡착과 탈착, 그리고 두 자유라디칼의 정지에 대하여 임의 개의 자유라디칼을 포함하는 입자 수의 변화를 기술하는 방정식을 유도하였다. 그 후 단일유화중합의 동력학을 기술하는 연구가 광범위하게 이루어졌다[1-3]. Lichti등[2]은 Smith-Ewart(S-E)모델을 확장하여 라텍스입자의 입도분포와 중합체의 분자량분포를 예측하는 모델로 발전시켰다. 두 종 이상의 모노머로 구성된 유화중합계는 더욱 늘어난 매카니즘으로 인해 자유라디칼을 포함하는 입자수의 변화를 수학적으로 처리하기가 더 어려워지고, 이 방정식들의 수치 해를 얻는데 걸리는 시간도 모노머종류가 늘어날수록 더욱 증가한다. 그래서, 두 종류의 모노머로 구성된 계에서 조차도 유사한 S-E방정식의 일반 해를 얻는 것은 실제로는 가능성이 없다. 모노머 수가 증가할수록 복잡해지는 중합방정식들을 취급하기 위해서는 근사적 방법이 필요하다[5, 6]. 벌크중합에서 공중합조성과 모노머조성과의 관계를 기술하는 Mayo-Lewis식[7]이 공중합계에서 널리 쓰이는 근사적 방법이다. 이 식을 유도하기 위하여 계의 정상상태를 가정하고, 이 정상상태에서 자유라디칼의 성장 반응이 다른 어떤 반응보다 지배적이라고 가정한다. Ballard등[5]은 유사하게 정상상태와 성장속도상수가 다른 속도상수보다 크다는 가정하에서, 두 종의 모노머로 구성된 유화중합계에 확장한 S-E방정식을 간단하게 나타내었다. 이 근사방법을 pseudo-homopolymerization(PHP)방법[6, 7]이라고 한다. 이 방법에서는 평균속도상수를 정의하여, 복잡한 방정식을 단일모노머중합계에 대한 방정식과 유사하게 나타낸다. PHP방법을 사용하여 두 모노머유화중합계의 입도분포를 이론적으로 예측하고, 라텍스입자에서 자유라디칼의 흡착, 탈착의 평균속도상수들을 이론적으로 고찰한 연구가 이루어졌다[8, 9]. 또한 근사적 PHP방법의 신뢰성을 확인하기 위하여 두 모노머 유화중합계에서 순간공중합조성식이 벌크중합에서 유도된 Mayo-Lewis식과 일치하는 지를 0-1계에 국한하여 검토되었다[11]. 본 연구에서는 세 종류의 모노머를 포함하는 유화중합계에서 PHP방법을 사용하여, 입자당 평균라디칼수와 순간중합조성이 라텍스입자내의 모노머조성에 따라 변화하는 관계를 0-1계, Interval II에 국한하여 고찰하고자 한다. Styrene-methyl methacrylate-acrylonitriler계의 속도상수들을 예측계산의 한 예로서 사용하였다.

2. 이 론

유화중합계에서 자유라디칼을 포함하는 라텍스입자수의 변화를 기술하는 방정식을 유도하기 위해서는, 라텍스입자에서 자유라디칼의 흡착, 탈착, 성장과 두 자유라디칼의 정지 등의 매카니즘을 고려해야 한다[2]. 세 종류의 모노머로 구성된 유화중합계에서는 라

텍스입자수가 일정한 Interval II 동안, 자유라디칼의 활성라디칼의 종류를 구별하기 위하여, 자유라디칼의 끝이 A형 모노머이면 A형 자유라디칼이라고 하고 B형, C형자유라디칼도 마찬가지로 한다. 라텍스입자는 성장하는 자유라디칼을 정수 개 포함하고 있다. 그래서 자유라디칼수를 이 라텍스입자의 상태라고 한다[3]. 임의의 시간 t에서 A형, B형 및 C형 상태가 각각 i, j, k인 라텍스입자의 상대 수를 $N_{iAjBkC}(t)$로 정의한다. 중합과정에서는 전체라텍스입자수는 다음과 같다.

$$N_t(t) = \sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty} N_{iAjBkC}(t) \tag{1}$$

Interval II 동안 N_t는 일정하다. 규격화 $N_t = 1$에 따라, 입자당 평균라디칼수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{n}(t) = \sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty} (i+j+k) N_{iAjBkC}(t) \tag{2}$$

분포함수 $N_{iAjBkC}(t)$의 변화를 기술하기 위해서는 S-E이론에서 포함되었던 매카니즘보다 더 많은 매카니즘들이 포함되어야 한다. 세 종류의 모노머로 구성된 유화중합계에서 분포함수 N_{iAjBkC}의 변화를 기술하는 방정식은 라텍스입자대에서 자유라디칼의 흡착, 탈착, 성장, 및 정지의 반응을 고려하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
\frac{dN_{iAjBkC}}{dt} = &-[\rho_A+\rho_B+\rho_C+ik_A+jk_B+kk_C+i(i-1)c_{AA}\\
&+j(j-1)c_{BB}+k(k-1)c_{CC}-2ijc_{AB}-2ikc_{AC}-2jkc_{BC}\\
&-i\gamma_{AB}-i\gamma_{AC}-j\gamma_{BA}-j\gamma_{BC}-k\gamma_{CA}-k\gamma_{CB}]N_{iAjBkC}\\
&+\rho_A N_{i-1AjBkC}+\rho_B N_{iAj-1BkC}+\rho_C N_{iAjBk-1C}\\
&+(i+1)k_A N_{i+1AjBkC}+(j+1)k_B N_{iAj+1BkC}+(k+1)k_C N_{iAjBk+1C}\\
&+(i+1)(i+2)c_{AA}N_{i+2AjBkC}+(j+1)(j+2)c_{BB}N_{iAj+2BkC}\\
&+(k+1)(k+2)c_{CC}N_{iAjBk+2C}\\
&+2(i+1)(j+1)c_{AB}N_{i+1Aj+1BkC}\\
&+2(i+1)(k+1)c_{AC}N_{i+1AjBk+1C}\\
&+2(j+1)(k+1)c_{BC}N_{iAj+1Bk+1C}\\
&+(i+1)\gamma_{AB}N_{i+1Aj-1BkC}+(i+1)\gamma_{AC}N_{i+1AjBk-1C}\\
&+(j+1)\gamma_{BA}N_{i-1Aj+1BkC}+(j+1)\gamma_{BC}N_{iAj+1Bk-1C}\\
&+(k+1)\gamma_{CA}N_{i-1AjBk+1C}+(k+1)\gamma_{CB}N_{iAj-1Bk+1C}
\end{aligned} \tag{3}$$

ρ_A, ρ_B 및 ρ_C 는 각각 A형, B형 및 C형 자유라디칼이 라텍스입자로 흡착되는 속도상수이다. k_A는 A형자유라디칼이 라텍스입자에서 탈착되는 속도상수이다.(k_B 및 k_C도 유사하다). c_{AB}는 라텍스입자내에서 A형과 B형자유라디칼이 정지되는 속도상수이다(나머지도 유사하며, $c_{AB} = c_{BA}$이다). γ_{AB}는 $\gamma_{AB} = (k_{pAB} + k_{trAB})\,c_{AB}$를 나타낸다. k_{pAB}는 라텍스입자내에서 A형자유라디칼에 B형모노머가 부가되는 성장속도상수를 나타내며, k_{trAB}는 A형자유라디칼이 B형모노머로 이동반응을 나타내는 속도상수이다.(k_{pBC}, k_{trBC} 등도 유사하다). c_{AB}와 c_{BA}는 각각 라텍스입자속에 존재하는 A형과 B형모노머의 농도를 나타낸다. (3)식은 대단히 복잡하므로 모노머가 하나인 유화중합과 유사한 식으로 나타내기 위해서 PHP방법을 사용한다. 그러기 위해서 다음과 같이 평균속도상수들을 정의한다.

$$\bar{\rho} = \rho_A + \rho_B + \rho_C \tag{4}$$

$$\bar{k} = \sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty} P_{ij(s-i-j)}(ik_A + jk_B + (s-i-j)k_C)s^{-1} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
\bar{c} = \sum\sum P_{ij(s-i-j)}[&(i-1)ic_{AA}+2ijc_{AB}+j(j-1)c_{BB}\\
&+2j(s-i-j)c_{BC}+(s-i-j)(s-i-j)c_{CC}\\
&+2i(s-i-j)c_{AC}]s^{-1}(s-1)^{-1}
\end{aligned} \tag{6}$$

여기서 P_{ijk}는 i+j+k개의 라디칼중에서 A형, B형 및 C형자유라디칼을 각각 i개, j개 및 k개로 구성된 라텍스입자를 발견할 확률을 나타내며, 다음과 같이 나타낼 수 있다: $N_{iAjBkC} = P_{iAjBkC}\,N_{(i+j+k)}$. (5)식과 (6)식은 확률적으로 정의되었으며, 입자당 성장라디칼이 1개 이상인 일반계에 적용된다. 라텍스입자내 성장라디칼이 1개 이하인 0-1계에서는 $\bar{k} = k_A P_{100} + k_B P_{010} + k_C P_{001}$이 되며, $\bar{c} = 0$이 성립한다. 0-1계에서는 성장라디칼이 두개 없어지기 때문에 $\bar{c} = 0$이다. P_{ijk}는 다음 조건을 만족함을 확률적 정의로부터 알 수 있다.

$$\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty} P_{ij(s-i-j)} = 1 \tag{7}$$

정상상태의 interval II동안 성장속도상수가 다른 속도상수들보다 월등히 크다고 가정하면(이것은 중합체의 분자량이 크기 때문이다), (3)식은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}
&-[i(\gamma_{AB}+\gamma_{AC})+j(\gamma_{BA}+\gamma_{BC})+k(\gamma_{CA}+\gamma_{CB})]P_{ijk}\\
&+(i+1)\gamma_{AB}P_{i+1,j-1,k}+(i+1)\gamma_{AC}P_{i+1,j,k+1}\\
&+(j+1)\gamma_{BA}P_{i-1,j+1,k}+(j+1)\gamma_{BC}P_{i,j+1,k-1}\\
&+(k+1)\gamma_{CA}P_{i-1,j,k+1}+(k+1)\gamma_{CB}P_{i,j-1,k+1} = 0
\end{aligned} \tag{8}$$

이 식에서 $\gamma_{AB} = k_{pAB}\,c_{AB}$이다.(나머지도 마찬가지이다). 0-1계에서 A형라디칼을 발견할 확률 P_{100}는 (8)식으로부터 다음 식을 만족한다.

$$\begin{aligned}
&(\gamma_{AB}+\gamma_{AC})P_{100}-\gamma_{BA}P_{010}-\gamma_{CA}P_{001} = 0\\
&\gamma_{AB}P_{100}-(\gamma_{BA}+\gamma_{BC})P_{010}-\gamma_{CB}P_{001} = 0\\
&\gamma_{AC}P_{100}+\gamma_{BC}P_{010}-(\gamma_{CA}+\gamma_{CB})P_{001} = 0
\end{aligned} \tag{9}$$

0-1계에서 (7)식은 다음과 같이 된다.

$$P_{100} + P_{010} + P_{001} = 1 \tag{10}$$

(9)와 (10)식을 풀면 0-1계에서의 P_{ijk}는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}
P_{100} &= (\gamma_{BA}\gamma_{CB}+\gamma_{BA}\gamma_{CA}+\gamma_{BC}\gamma_{CA})/W\\
P_{010} &= (\gamma_{AB}\gamma_{CB}+\gamma_{AB}\gamma_{CA}+\gamma_{CB}\gamma_{AC})/W\\
P_{001} &= (\gamma_{AB}\gamma_{BC}+\gamma_{BA}\gamma_{AC}+\gamma_{BC}\gamma_{AC})/W\ .
\end{aligned} \tag{11}$$

여기서 W는 다음과 같이 두었다.

$$\begin{aligned}
W = \ &\gamma_{BA}\gamma_{CB}+\gamma_{BA}\gamma_{CA}+\gamma_{BC}\gamma_{CA}+\\
&\gamma_{AB}\gamma_{CB}+\gamma_{AB}\gamma_{CA}+\gamma_{CB}\gamma_{AC}+\\
&\gamma_{AB}\gamma_{BC}+\gamma_{BA}\gamma_{AC}+\gamma_{BC}\gamma_{AC}
\end{aligned} \tag{12}$$

(11)식으로부터 P_{ijk}는 라텍스입자의 모노머농도에 의존됨을 알 수

있다.

입자내 성장라디칼이 한개인 일반계의 (8)식으로부터, P_{ijk}는 귀납법을 사용하여 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$P_{ijk} = \frac{(i+j+k)}{i!j!k!} P_{100}{}^{i} P_{010}{}^{j} P_{001}{}^{k} \tag{13}$$

(13)식은 P_{ijk}의 확률적인 정의로 부터도 또한 얻을 수 있음을 알 수 있다. (7)과 (13)식, 그리고 평균속도상수의 정의인 (4), (5) 및 (6)식을 사용하면, 복잡한 (3)식을 모노머 한 개의 유화중합계에서와 유사하게 나타낼 수 있다.그 한 예로서 흡착항의 경우:

$$\sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}[-(\rho_A+\rho_B+\rho_C)N_{iAjB(s-i-j)C}] =$$
$$-\bar{\rho}\sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}P_{ij(s-i-j)}N_s = -\bar{\rho}N_s$$

와 같이 된다. 나머지항들도 유사하게 계산하면 (3)식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dN_s}{dt} = \bar{\rho}(N_{s-1}-N_s)+\bar{k}[(s+1)N_{s+1}-sN_s] + \bar{c}[(s+2)(s+1)N_{s+2}-s(s-1)]N_s \tag{14}$$

이 식은 한 종류의 모노머로 구성된 유화중합계 S-E식[3,4]과 유사하다. (7)과 (13)식을 사용하면 위에서 정의된 평균속도상수 $\bar{k}$와 $\bar{c}$는 다음과 같이 된다.

$$\bar{k} = k_A P_{100} + k_B P_{010} + k_C P_{001} \tag{15}$$

$$\bar{c} = c_{AA}P_{100}P_{100} + 2c_{AB}P_{100}P_{010} + c_{BB}P_{010}P_{010} + 2c_{BC}P_{010}P_{001} + c_{CC}P_{001}P_{001} + 2c_{AC}P_{001}P_{100} \tag{16}$$

(15)와 (16)식에서 $\bar{k}$와 $\bar{c}$는 라텍스입자내의 모노머농도에 좌우됨을 알 수 있다. (15)식에서 평균탈착속도상수 $\bar{k}$는 입자당 1개 이상의 성장라디칼이 있는 일반계에서 유도된 식이지만, (5)식으로부터 0-1계에서 얻은 식과 같음을 알 수 있다. 0-1계에서는 P_{100} $P_{100}=P_{001}P_{100}=0$이므로 $\bar{c}$이 됨을 (16)식으로부터도 확인할 수 있다. 중합체내의 각 모노머단위의 생성속도를 dx_A/dt, dx_B/dt, 및 dx_C/dt라고 하면 분포함수에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx_A}{dt} = N_C N_A{}^{-1} C_{MA} \sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}[ik_{pAA}N_{iAjB(s-i-j)C} + jk_{pBA}N_{iAjB(s-i-j)C} + (s-i-j)k_{pCA}N_{iAjB(s-i-j)C}] \tag{17}$$

$$\frac{dx_B}{dt} = N_C N_A{}^{-1} C_{MB} \sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}[ik_{pAB}N_{iAjB(s-i-j)C} + jk_{pBB}N_{iAjB(s-i-j)C} + (s-i-j)k_{pCB}N_{iAjB(s-i-j)C}] \tag{18}$$

$$\frac{dx_C}{dt} = N_C N_A{}^{-1} C_{MC} \sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}[ik_{pAC}N_{iAjB(s-i-j)C} + jk_{pBC}N_{iAjB(s-i-j)C} + (s-i-j)k_{pCC}N_{iAjB(s-i-j)C}] \tag{19}$$

(17)-(19)식은 대단히 복잡하므로 PHP방법을 사용하여 한 종류의 모노머로 구성된 유화중합계에서와 유사한 식으로 나타내기 위하여, 각 모노머의 성장에 관한 평균중합속도상수를 다음과 같이 정의한다.

Table 1. Rate Coefficients for SMA Emulsion Polymerization

	Monomer		
	A	B	C
ρ_A, ρ_B, ρ_C (s^{-1})	0.0001	0.004	0.001
k_A, k_B, k_C (s^{-1})	0.0015	0.001	0.001
k_{pAA}, k_{pAB}, k_{pAC} $(L\,mol^{-1}\,s^{-1})$	260	500	634
k_{pBA}, k_{pBB}, k_{pBC} $(L\,mol^{-1}\,s^{-1})$	1260	580	429
k_{pCA}, k_{pCB}, k_{pCC} $(L\,mol^{-1}\,s^{-1})$	12500	2778	500

$$\overline{k_{pA}} = \sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}P_{ij(s-i-j)}C_{MA}(ik_{pAA}+jk_{pBA}+(s-i-j)k_{pCA})s^{-1}C_M{}^{-1} \tag{20}$$

$$\overline{k_{pB}} = \sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}P_{ij(s-i-j)}C_{MB}(ik_{pAB}+jk_{pBB}+(s-i-j)k_{pCB})s^{-1}C_M{}^{-1} \tag{21}$$

$$\overline{k_{pC}} = \sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}P_{ij(s-i-j)}C_{MC}(ik_{pAC}+jk_{pBC}+(s-i-j)k_{pCC})s^{-1}C_M{}^{-1} \tag{22}$$

P_{ijk}의 정의와 (2), (20)-(22)식을 사용하면 (17)-(19)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dx_A}{dt} = N_C N_A{}^{-1} C_M \bar{n}\,\overline{k_{pA}} \tag{23}$$

$$\frac{dx_B}{dt} = N_C N_A{}^{-1} C_M \bar{n}\,\overline{k_{pB}} \tag{24}$$

$$\frac{dx_C}{dt} = N_C N_A{}^{-1} C_M \bar{n}\,\overline{k_{pC}} \tag{25}$$

(20)-(22)식은 (7)과 (13)식을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\overline{k_{pA}} = (k_{pAA}P_{100}+k_{pBA}P_{010}+k_{pCA}P_{001})C_{MA}C_M{}^{-1} \tag{26}$$

$$\overline{k_{pB}} = (k_{pAB}P_{100}+k_{pBB}P_{010}+k_{pCB}P_{001})C_{MB}C_M{}^{-1} \tag{27}$$

$$\overline{k_{pC}} = (k_{pAC}P_{100}+k_{pBC}P_{010}+k_{pCC}P_{001})C_{MC}C_M{}^{-1} \tag{28}$$

(26)-(28)식과 (11)-(12)식으로부터 (23)-(25)식은 라텍스입자내의 모노머조성에 좌우됨을 알 수 있다.

3. 고 찰

분포함수의 변화를 기술하는 (3)식을 PHP근사방법을 사용하여 (14)식으로 간단하게 유도할 때 정상상태를 가정하였다. 0-1계에 대하여 (14)식을 적용하여 구한 입자당 평균라디칼수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{n} = \frac{\rho_A+\rho_B+\rho_C}{2(\rho_A+\rho_B+\rho_C)+k_A P_{100}+k_B P_{010}+k_C P_{001}} \tag{29}$$

입자당 평균라디칼수는 (11)식에 의하여 라텍스입자내의 모노머조성에 좌우됨을 알 수 있다. (11)과 (29)식을 사용하여 구한 입자당 평균라디칼수와 입자내 모노머조성과의 관계를 Fig. 1와 Fig. 2에 나타내었다. Batch, Seed중합의 interval II에서 구한[12] St-MMA-AN계의 속도상수를 Table 1에 나타내었다. 모델계산은 Table 1의 속도상수를 사용하였다. Fig. 1에서는 St의 농도가 각각 0.1, 0.2, 0.3으로 변화할 때 입자당 평균라디칼수($\bar{n}$)와 MMA의 조성과의

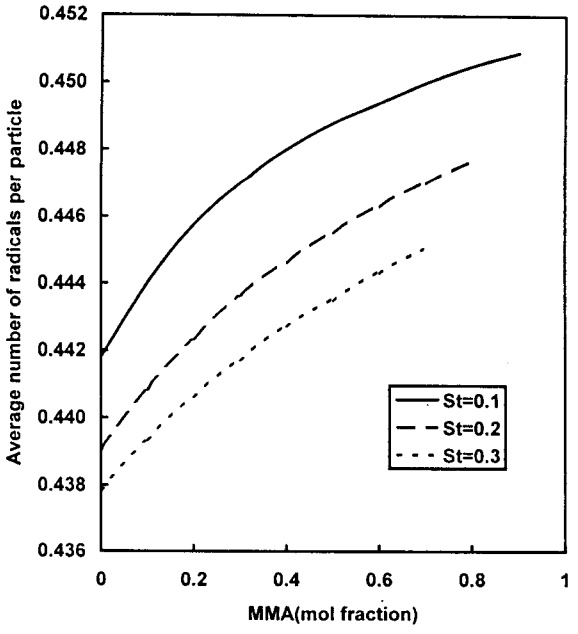

Fig. 1. Average number of radicals per particle($\bar{n}$) vs. monomer composition of MMA for St-MMA-AN system. Composition of St is fixed as follow, (—) : 0.1, (--) : 0.2,(—·—) : 0.3.

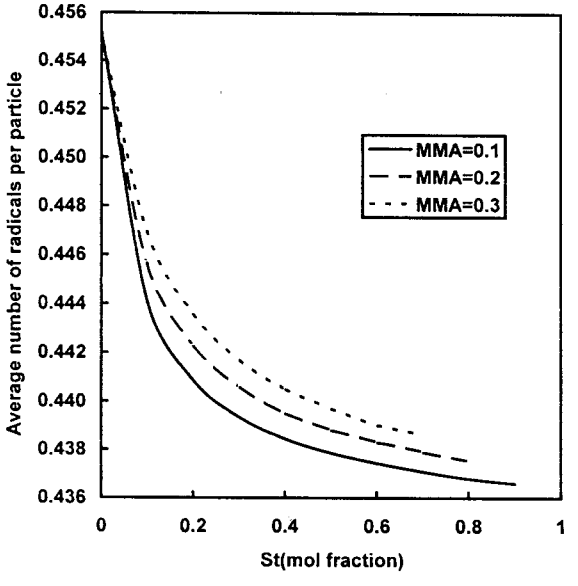

Fig. 2. Average number of radicals per particle($\bar{n}$) vs. monomer composition of St for St-MMA-AN system. Composition of MMA is fixed as follow, (—) : 0.1, (--) : 0.2,(—·—) : 0.3.

관계를 나타낸다. Fig. 2에서는 동일한 계에서 MMA의 농도를 0.1, 0.2, 0.3으로 변화할 때 St의 조성에 대한 $\bar{n}$의 변화를 나타낸다. 두 그림에서 알 수 있듯이, St 조성이 증가할수록 $\bar{n}$가 감소하는 반면 MMA조성에 대해서는 $\bar{n}$가 증가함을 알 수 있다. $\bar{n}$는 세 종류의 평균라디칼수의 합 $\bar{n}=\bar{n_A}+\bar{n_B}+\bar{n_C}$으로 구성되므로, 각각의 평균라디칼수를 구하기 위하여 다음식을 사용하였다

$$\bar{n_A}=\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty} iN_{iAjBkC} \tag{30}$$

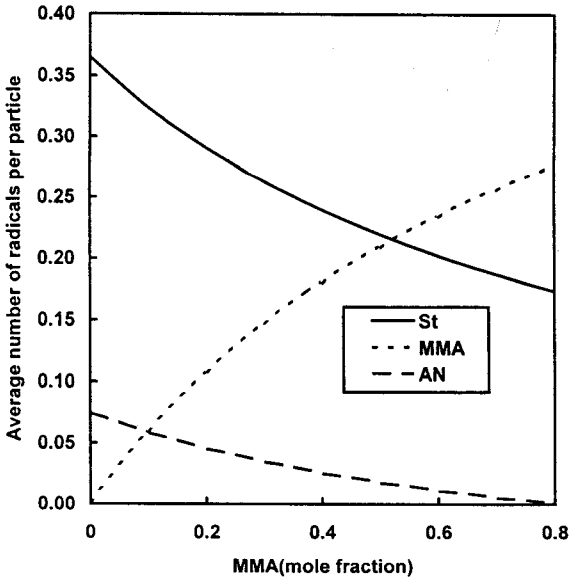

Fig. 3. Average number of radicals of type A,B and C per particle($\bar{n_A}$, $\bar{n_B}$, $\bar{n_C}$) vs. monomer composition of MMA for St-MMA-AN system. Composition of St is fixed at 0.2. (—) : $\bar{n_A}$(St), (--) : $\bar{n_B}$(MMA), (—·—) : $\bar{n_C}$(AN).

$$\bar{n_B}=\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty} jN_{iAjBkC} \tag{31}$$

$$\bar{n_C}=\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty} kN_{iAjBkC} \tag{32}$$

(2), (7), 그리고 (13)식을 사용하면 (30)-(32)식은 각각 다음과 같이 된다.

$$\bar{n_A}=\bar{n}P_{100},\quad \bar{n_B}=\bar{n}P_{010},\quad \bar{n_C}=\bar{n}P_{001} \tag{33}$$

Fig. 1과 Fig. 2의 $\bar{n}$와 (33)를 사용하여 세 종류의 입자당 평균라디칼수 $\bar{n_A}$, $\bar{n_B}$, $\bar{n_C}$를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서는 St의 조성을 0.2로 고정하고 MMA의 조성을 증가했을 때 MMA형의 평균자유라디칼수가 증가하나 St과 AN형의 평균자유라디칼수는 감소함을 알 수 있다. Fig. 4에서는 MMA의 조성을 0.2로 고정하고 St의 조성을 증가했을 때 St형의 평균자유라디칼수가 증가하나 MMA와 AN의 평균라디칼수는 감소함을 알 수 있다. 중합체를 구성하는 모노머단위의 순간중합조성를 라텍스입자내의 모노머조성으로 나타내기 위하여 (17)-(19)식을 사용하였다. A모노머단위의 순간중합조성비 $dx_A/(dx_A+dx_B+dx_C)$는 다음과 같이 표시된다(B와 C모노머단위에 대한 조성비도 유사하다).

$$\frac{dx_A}{dx_A+dx_B+dx_C}=\sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}[ik_{pAA}N_{iAjB(s-i-j)C}+jk_{pBA}N_{iAjB(s-i-j)C}+(s-i-j)k_{pCA}N_{iAjB(s-i-j)C}]D^{-1} \tag{34}$$

$$\frac{dx_B}{dx_A+dx_B+dx_C}=\sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}[ik_{pAB}N_{iAjB(s-i-j)C}+jk_{pBB}N_{iAjB(s-i-j)C}+(s-i-j)k_{pCB}N_{iAjB(s-i-j)C}]D^{-1} \tag{35}$$

$$\frac{dx_C}{dx_A+dx_B+dx_C}=\sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}[ik_{pAC}N_{iAjB(s-i-j)C}+jk_{pBC}N_{iAjB(s-i-j)C}+(s-i-j)k_{pCC}N_{iAjB(s-i-j)C}]D^{-1} \tag{36}$$

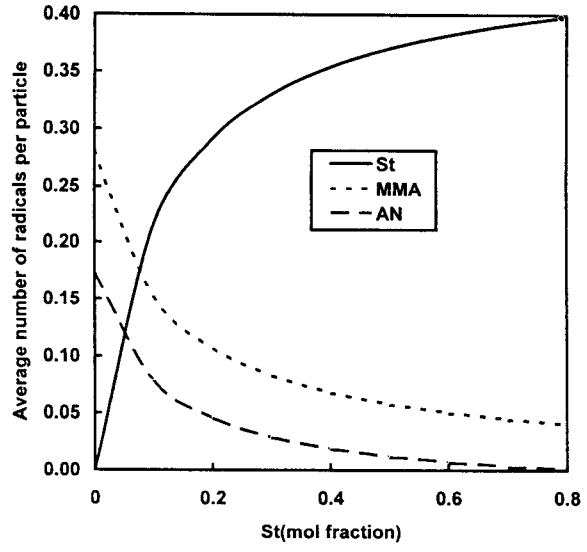

Fig. 4. Average number of radicals of type A, B and C per particle($\overline{n_A}$, $\overline{n_B}$, $\overline{n_C}$) vs. monomer composition of St for St-MMA-AN system. Composition of MMA is fixed at 0.2. (—): $\overline{n_A}$(St), (--): $\overline{n_B}$(MMA), (—·—): $\overline{n_C}$(AN).

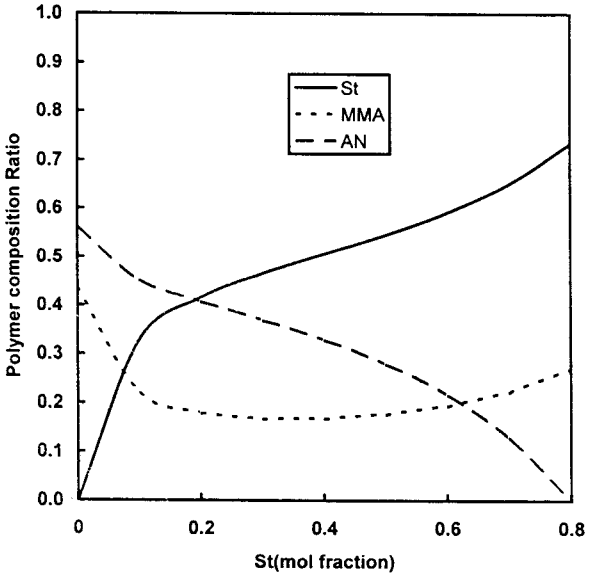

Fig. 5. Instantaneous polymer composition ratio of typeA, B and C vs. monomer composition of MMA for St-MMA-AN system. Composition of St is fixed at 0.2.

여기서 D는 다음과 같이 두었다.

$$D = \sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}[ik_{pAA}N_{iAjB(s-i-j)C} + jk_{pBA}N_{iAjB(s-i-j)C} + (s-i-j)k_{pCA}N_{iAjB(s-i-j)C}] +$$

$$\sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}[ik_{pAA}N_{iAjB(s-i-j)C} + jk_{pBA}N_{iAjB(s-i-j)C} + (s-i-j)k_{pCA}N_{iAjB(s-i-j)C}] +$$

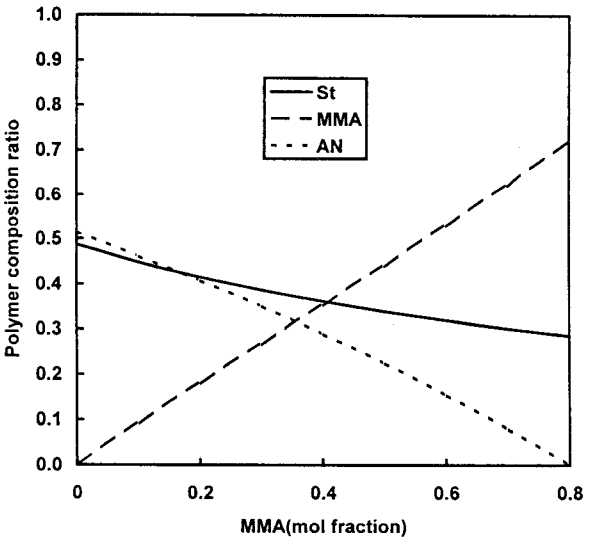

Fig. 6. Instantaneous polymer composition ratio of typeA, B and C vs. monomer composition of St for St-MMA-AN system. Composition of MMA is fixed at 0.2.

$$\sum_{i=0}^{s}\sum_{j=0}^{s}[ik_{pAA}N_{iAjB(s-i-j)C} + jk_{pBA}N_{iAjB(s-i-j)C} + (s-i-j)k_{pCA}N_{iAjB(s-i-j)C}]$$

(2), (7), 그리고 (13)식을 사용하면 (34)-(36)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dx_A}{dx_A+dx_B+dx_C} = \overline{k_{pA}}/(\overline{k_{pA}}+\overline{k_{pB}}+\overline{p_{pC}}) \quad (37)$$

$$\frac{dx_B}{dx_A+dx_B+dx_C} = \overline{k_{pB}}/(\overline{k_{pA}}+\overline{k_{pB}}+\overline{k_{pC}}) \quad (38)$$

$$\frac{dx_C}{dx_A+dx_B+dx_C} = \overline{k_{pC}}/(\overline{k_{pA}}+\overline{k_{pB}}+\overline{k_{pC}}) \quad (39)$$

중합체를 구성하는 모노머단위의 순간중합조성을 나타내는 (37)-(39)식은 (26)-(28)식으로부터 라텍스입자의 모노머조성에 좌우됨을 알 수 있다. Table 1의 St-MMA-AN계의 속도상수를 사용하여 계산한 순간중합조성와 모노머조성과의 관계를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서는 St의 조성을 0.2로 고정하고 MMA의 조성을 증가하면, MMA단위의 중합조성이 증가하나 St와 AN단위의 중합조성은 감소함을 알 수 있다. Fig. 6에서는 MMA의 조성을 0.2로 고정하고 St의 조성을 증가하면, St단위의 중합조성이 증가하나 St와 AN단위의 중합조성은 감소함을 알 수 있다. Fig. 3, Fig. 4와 Fig. 5, Fig. 6의 결과로부터, 라텍스입자내에 각 자유라디칼형의 평균라디칼수($\overline{n_A}$, $\overline{n_B}$, $\overline{n_C}$)와 그에 대응되는 공중합조성이 관계가 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1) 세 종류의 모노머로 구성된 유화중합계에서 확장된 S-E식과 순간공중합조성식을 평균속도상수들을 정의함으로써 단일 모노머의 유화중합계와 유사하게 나타낼 수 있었다.

2) 라텍스입자내의 세 모노머조성 변화에 대한 입자당 평균라디칼수와 순간중합조성에 미치는 영향을 St-MMA-AN계에 대하여

interval II 동안 0-1계에서 예측할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D. C. Blackley, "Emulsion Polymerization," Applied Science, London, 1975.
2. G. Lichti, R. G. Gilbert and D. H. Napper, in "Emulsion Polymerization," ed. I. Piirma, Academic Press, New York, 1982.
3. R. G. Gilbert, "Emulsion Polymerization", Academic Press, New York, 1995.
4. W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592(1948).
5. M. J. Ballard, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **9**, 939(1981).
6. S. A. Chen and K. W. Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1487(1988).
7. F. D. Mayo and F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1594 (1944).
8. M. Nomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 17(1981).
9. S. B. Park, B. K. Kim and Y. J. Shin, *Polymer*, **9**, 746 (1989).
10. S. B. Park, H. S. Chang and Y. J. Shin, *Polymer*, **14**, 227 (1990).
11. S. B. Park and C. S. SE to be published..
12. G. Storti, L. Vitalini, M. Albano, S. Carra, And M. Morbidelli, IUPAC Symposium SML-87, S. Margherita Ligure(Italy), May 1987.