

## 유화 중합에서 자유라디칼의 유입과 유출을 통한 운명 변수와 입자 크기 분포

김 종 은, 이 홍 회  
서울대학교 화학공학과

### The Fate Parameter and Particle Size Distribution in Consideration of the Entry and Exit of Free radicals in Emulsion Polymerization

J. U. Kim, and Hong H. Lee  
Dept. of Chem. Eng., Seoul Nat'l Univ.

#### 서론

유화중합은 고분자 라텍스입자의 내부에서 중합이 일어난다. 수용액 상에서 발생한 자유라디칼은 입자로 들어가고 그 곳에서 성장하게 된다. 유화중합에서 자유라디칼이 라텍스 입자와 수용액상과의 유입과 유출은 고분자 중합에 큰 영향을 미친다.

라디칼이 라텍스 입자로 유입되는 것에 관한 많은 이론들이 제안되었다. Fitch와 Tasi[1]는 확산 이론에서 올속단계가 자유라디칼이 입자 표면으로의 확산으로 고려했다. 자유 라디칼이 콜로이드처럼 움직이는 큰 올리고머가 되어 입자로 유입이 된다는 콜로이드 이론[2]을 Penboss등이 제안했다. 그리고, Maxwell 등[3]은 수용액상의 자유라디칼이 올리고머로 성장하여 표면활성화되어 순간적이고 비가역적인 입자로의 유입이 일어난다고 했다.

유출 현상은 입자에 들어가서 연쇄 성장하는 자유라디칼은 단량체 혹은 다른 물질에 의하여 연쇄이동 반응이 일어나 단량의 자유라디칼이 된다. 이 단량의 자유라디칼은 입자 밖으로 유출되거나 연쇄 반응에 의하여 계속적으로 입자내에서 성장할 수 있다. 이러한 유출 현상은 Nomura와 Harada[4], Asua등[5]에 의하여 연구되었다. 이들은 단량의 자유 라디칼만이 앞에서 언급되었듯이 입자 밖으로 유출되며, 유출은 입자와 수용액상의 농도차이에 의하여 발생한다고 발표했다. 또한 Asua등[5]은 유출된 단량의 자유라디칼이 다시 입자 안으로 들어가 재유입하는 유출 모델로 이론을 확장했다.

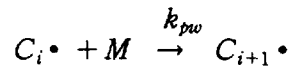
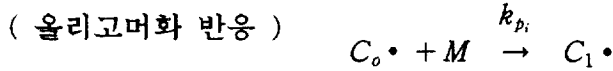
자유라디칼의 유입과 유출을 동시에 고려한 이론이 Kim 과 Lee[6]에 의하여 제안되었다. 그들의 이론은 표면 활성화된 올리고머의 주요 유입과 확산에 의한 재유입으로 총 유입을 고려했으며, 유출은 연쇄이송/전달에 의한 것으로 고려하여 재유입을 구체화했다.

유화 중합에서 입자 크기 분포에 대한 실험적 연구는 Lichiti 등[7]과 Feeny 등[8]에 의하여 수행되었으며, 최근에는 Chen 과 Wu[9]는 크기 평균을 통하여 입자내의 라디칼의 평균수를 예측할 수 있음을 보였다.

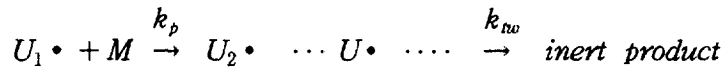
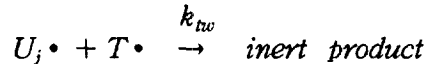
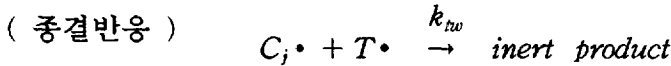
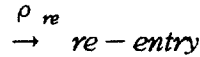
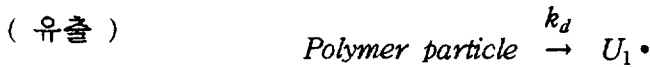
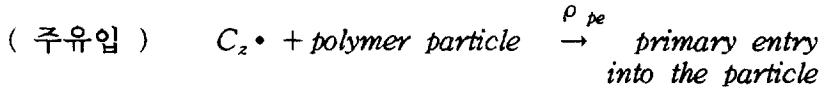
본 연구는 Kim 과 Lee[6]에 의하여 제안된 모델을 통하여 운명 변수(fate parameter)와 입자 크기 분포를 계산하였다. 운명 변수는 입자의 수 농도와 입자 반지름에 큰 의존도를 보임을 알 수 있었고, 입자 크기 분포는 Lichti등[7]의 실험결과를 설명할 수 있었다.

## 이론

개시제가 용이온 2가에서 용이온 1가의 자유라디칼로 열분해될때 수용액상에서 자유라디칼, 단량체, 그리고 고분자 라텍스 입자의 반응과 흡착, 확산은 아래와 같이 반응식으로 나타낼 수 있다.



$$(i = 1, 2, \dots, z-1; < z)$$



여기서, 주유입 속도 계수, 유출 속도 계수, 재유입 속도 계수는 각각 아래와 같다.

$$\rho_{pe} = 2k_{dc}C_I \left( \frac{N_A}{N_c} \right) \frac{k_{p_i}C_{M_w}}{k_{p_i}C_{M_w} + k_t C_{T\cdot}} \left( \frac{k_p C_{M_w}}{k_p C_{M_w} + k_t C_{T\cdot}} \right)^{z-1}$$

$$k_d = k_{cl}C_{M_s} \frac{K_o}{(1-P_{re})K_o + K_p C_{M_s}}$$

$$P_{re} = \frac{k_a N_o}{k_{pw}C_{M_w} + k_{tw}C_{T\cdot} + k_a N_o}$$

$$\rho_{re} = k_d \bar{n} P_{re}$$

Whang 등[7]에 의하여 최초로 도입된 운명 변수는 이중 정지 반응과 재-유입의 상대적 중요성을 보이는 무차원량이다. 운명변수를 포함한 유입 속도 계수는 다음과 같다.

$$\rho = \rho_A + \alpha k_d \bar{n}$$

Kim 과 Lee[6]가 제안한 유입 속도 계수는  $\rho = \rho_{pe} + \rho_{re}$  로 기술되므로 운명 변수는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = \frac{\rho_{pe} + \rho_{re} - \rho_A}{k_d \bar{n}}$$

운명변수,  $\alpha$ 는 개시제 농도와 라텍스 입자의 크기, 입자의 수에 의존한다. 일반적으로 실험 자료의 회귀로부터 얻어진 운명변수는 Kim 과 Lee[6]의 논문에 의하여 예측될 수 있었다. 예측 결과에 의하면 운명변수는 입자가 큰 경우와 입자의 수가 큰 경우에는 1과 같아진다. 또한 개시제의 농도는 운명변수에는 영향을 거의 주지 않았다.

유화 중합에서 입자 크기 분포는 입자의 중합 반응 시간에 따라 변하므로 분포 수지식은 다음과 같이 유도된다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_0}{\partial t} &= -(\rho_{pe} + P_{re} \int_V k_d(V) n_1(V, t) dV) n_0 + k_d n_1 \\ \frac{\partial n_1}{\partial t} &= (\rho_{pe} + P_{re} \int_V k_d(V) n_1(V, t) dV) n_0 - k_d n_1 + K \frac{\partial n_1}{\partial t} \end{aligned}$$

여기서 우변의 첫항의 적분은 입자내의 자유 라디칼이 한개 있을 경우에 수용액상으로 유출된 자유 라디칼의 총 수이고  $K$ 는 입자의 성장 속도 상수이다.

분포 수지식을 수치적 해석에 의하여 처리했다. 수치적 해석에 있어서 핵 생성후의 분포식을 가정했다. 분포식은 입자 반지름에 대한 정상분포나 로그 정상 분포등을 사용하였다. 수치해석 결과는 Lichti등의 실험결과를 잘 설명할 수 있었다.

### 참고 문헌

1. Fitch, R. M., and Tsai, C. H.: "Particle Formation in Polymer Colloids, III: Prediction of the Number of Particles by a Homogeneous Nucleation Theory," *Polymer colloids*, p.73, R. M. Fitch Ed., Plenum, New York, ( 1971 ).
2. Penboss, I. A., Napper, D. H., and Gilbert, R. G.: "Entry Rate Coefficients in Emulsion Polymerization Systems," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 82, 2247( 1986 ).
3. Maxwell, I. A., Morrison, B. R., Napper, D. H., and Gilbert, R. G.: "Entry of Radicals into Latex Particles in Emulsion Polymerization," *Macromolecules* 24, 1629( 1991 ).

4. Nomura, M., and Harada, M.: "Rate Coefficient for Radical Desorption in Emulsion Polymerization," *J. Appl. Polym. Sci. Pt. A: Polym. Chem. Ed.* **26**, 17( 1989 ).
5. Asua, J. M., Sudol, E. D., and El-aasser, M. S.: "Radical Desorption in Emulsion Polymerization," *J. Polym. Sci. Pt. A: Polym. Chem. Ed.* **27**, 3903 (1989).
6. Kim, J. U., and Lee, H. H.: "Exit Process And Re-Entry Rate in Emulsion Polymerization," *AIChE J.에 제출*.
7. Lichti, G., Napper, D. H., and Gilbert, R. G.: "The Mechanisms of Latex Particle Formation and Growth in the Emulsion Polymerization of Styrene Using the Surfactant Sodium Dodecyl sulfate," *J. Polym. Sci.: Part A*, **21**, 269( 1983 ).
8. Feeney, P. J., Napper, D. H., and Gilbert, R. G.: " The Determinants of Latex Monodispersity in Emulsion Polymerizations," *J. colloid Interface Sci.*, **118**, 493( 1987 ).
9. Chen, Show-An and Wu, Kuo-wei: "Emulsion Polymerization: determination Of the Average Number of free Radicals per Particle by Use of the Number Average Volume of the Particles," *J. Polym. Sci.: part A*, **28**, 2857( 1990 ).