

Styrene/NaSS 시드 유화 공중합에서 시드 입자의 특성이 이차 입자 생성 메카니즘에 미치는 영향

정인우 · 김중현
연세대학교 화학공학과

Effect of Seed Particle Characteristics on Secondary Particle Formation Mechanism in Seeded Emulsion Copolymerization of Styrene/NaSS

In-woo Cheong, Jung-Hyun Kim
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

서론

최근에 강한 acidic functional group의 높은 표면 농도를 가진 라텍스 입자를 불균일계 촉매로 사용하려는 연구가 활발히 진행되었다. 그러나 극 소량(2wt.%) 정도만이 중합에 사용되며 그 이상의 농도에 대해서는 이온성 단량체가 수상에서 water soluble한 고분자를 형성, 고분자 전해질로서 입자의 안정성을 떨어뜨리거나 새로운 중합의 locus 역할을 하게 되어 이차 입자를 형성하게 된다. 본 연구에서 사용된 NaSS (Sodium Styrene Sulphonate)는 음이온성이며 중합이 가능한 vinyl기를 가진 유화제이다. 그러므로 중합에 참여시 highly water-insoluble한 styrene과 반응하여 surface active한 oligomeric radical을 형성하여 입자에 화학적으로 흡착한 뒤 중합을 진행하게 되어 colloid적 안정성을 주게 된다. 따라서 본 연구에서는 시드 입자의 총 표면적과 표면 전하량을 변화시켜 모델 시드를 제조하였고, 2단계 시드 중합시 시드의 양과 이차 투입 단량체의 함량을 변화시켜 이차 입자의 생성 및 입자의 분포를 측정하였다. 또한 이론식을 통해 모사를 행하여 실험 결과와 비교하였다.

이론

소량의 이온성 단량체를 사용하는 공중합 반응에서 기능성 단량체의 주된 중합 장소는 수상이며 입자의 표면 또는 중심부는 아니다. 그러므로 homogeneous nucleation 또는 coagulative nucleation 메카니즘을 따르며 수상에서 생성되는 수용성 올리고머 라디칼이 입자의 표면에 얼마나 흡착되는가에 따라서 입자의 얼마나 많은 이온성 단량체의 분율이 존재하는가가 결정된다. 그러므로 중합 초기에 수상에서의 중합과 입자 내에서의 중합 정도가 이차 입자의 생성에 척도가 될

수 있다. 중합 초기에 반응성비가 큰 NaSS가 먼저 개시 반응을 하며 styrene이 중합됨에 따라 올리고머 라디칼의 hydrophobicity는 증가하게 된다. 올리고머 라디칼의 흡착 속도는 다음과 같은 성질에 좌우된다.

- (1) 이온성 단량체의 함량에 따른 올리고머 라디칼의 hydrophilicity 정도
- (2) 시드 입자와 올리고머 라디칼 간의 정전기적 척력
- (3) 시드 입자의 총 표면적
- (4) 시드 대 단량체의 함량비

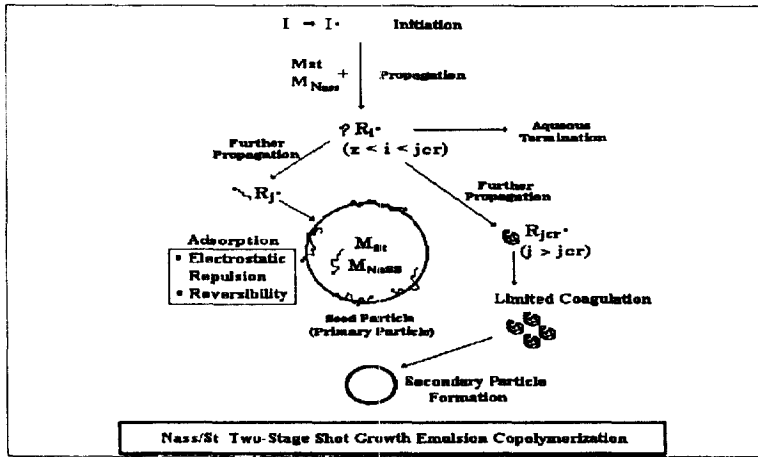


Fig.1. Schematic diagram of particle formation mechanism in seeded emulsion copolymerization

본 중합계에서 입자와 올리고머 라디칼이 같은 전하를 띄며 중합이 진행됨에 따라서 이러한 전하의 강도는 증가하게 된다. 그러므로 이러한 정전기적 척력에 의해 올리고머 라디칼의 흡착은 가역적인 반응을 하게 되므로 입자로의 라디칼의 흡착은 어렵게 된다. 흡착되지 못한 올리고머 라디칼은 계속 성장하여 임계 사슬(critical chain length)에 도달하게 되면 수상에서 precipitation되어 예비 입자(precursor particle)가 된다. 이러한 예비 입자는 전하에 의한 colloid적인 안정성을 이룰 때까지 coagulation을 계속하게 된다. 일단 안정화된 입자는 새로운 입자(이차 입자)로서 중합의 locus로 작용한다. 이차 입자의 생성을 억제하는 힘은 올리고머 라디칼의 높은 흡착 속도에 있다. 수상에서 생성된 라디칼은 surface active한 성질로 입자의 표면에 주로 흡착하게 된다. 모사에 사용된 수식을 다음에 정리하였다.

1. Radical Balances

$$\text{radical 1: } d[R_{il}^*] / dt = k_{fi}[M_i]_w[I^*] - [R_{il}^*](k_{pii}[M_i]_w + k_{pAi}[M_i]_w) \\ - k_{twii}[R_{il}^*][I^*] - k_{twii}[R_{il}^*][R_{toti}^*] - k_{twii}[R_{il}^*][R_{toti}^*]$$

$$\text{radical j: } d[R_{ij}^*] / dt = (k_{pii}[R_{ij-1}^*] + k_{pik}[R_{kj-1}^*])[M_i]_w \\ - [R_{ij}^*](k_{pii}[M_i]_w + k_{pik}[M_k]_w) - k_{twii}[R_{ij}^*][I^*] \\ - (k_{twii}[R_{toti}^*] + k_{twik}[R_{totk}^*])[R_{ij}^*] - \bar{K}_{cij}[R_{ij}^*]N_p \delta [j - z]$$

2. Surface Charge Density

F (reversibility factor and electrostatic repulsion factor)

$$k_{cik} = 4 \pi D_{wik} \cdot r_p \cdot F_{ik} = 4 \pi D_{wik} \cdot r_p / W'_{ik} \quad (F_i = U_i/W'_i) \\ = 4 \pi D_{wi} \cdot r_p / W'_i$$

$$W'_i = \int_0^\infty \exp(V_T/kT)dH/(r+H)^2$$

3. Limited Coagulation Theory

$$dN_i/dt = k_{pii}[R_{ijcr-1}^*][M_i]_w + k_{pik}[R_{ijcr-1}^*][M_k]_w + k_{pki}[R_{kjcr-1}^*][M_i]_w \\ + k_{pkk}[R_{kjcr-1}^*][M_k]_w - N_i \left(\sum_{p=1}^\infty k_{f_{p,i}} N_p \right) - k_{ci} N_i ([R_{itot}^*] + [R_{ktot}^*])$$

$$dN_s/dt = 0.5 \left(\sum_{p=1}^{s-1} k_{fp, s-p} N_p N_{s-p} \right) - N_s \left(\sum_{p=1}^\infty k_{fs, s-p} N_{s-p} \right) + [k_{c, s-1} N_{s-1} + k_{c, s} N_s] ([R_{itot}^*] + [R_{ktot}^*])$$

($s=1,2,3,\dots,m$, $s \geq m$ primary particle formation occurs)

$$k_{c,p} = 4 \pi D_w r_p F_p \quad k_{f_{p, s-p}} = 4 \pi D_{p,s-p} r_{p,s-p} / W_{p,s-p}$$

$$D_{p,s-p} = D_p + D_{s-p} = kT/6 \pi \eta \cdot (1/r_p + 1/r_{s-p})$$

$$r_p = r_1 p^{1/3}$$

실 험

시드 입자의 제조는 크기 및 크기 분포 조절과 표면 전하량을 조절하기 위해 2단계 shot process를 사용하여 제조하였다. 제조시 입자의 크기 분포 조절을 위하여 소량의 이온성 단량체를 투입한 후 전하율 85~95%에서 이온성 단량체의 함량비를 조절하면서 이차 단량체를 투입하였으며 이러한 과정을 통해 입자의 크기 분포가 균일하고 전하량이 다른 시드 입자를 제조하였다. 이차 입자 생성 정도를 관찰하기 위해서는 투입된 단량체의 함량과 전하량을 다르게 하면서 실험하였다. 입자의 생성 메카니즘을 관찰하기 위해 입자의 분포도와 입자의 표면 전하량과 입자 크기 및 세럼을 분석하여 그 정도를 정량적으로 분석하였다. 입자의 크기 분석은 CHDF, 표면전하량은 conductometric titration, 세럼 분석은 원소분석기를 이용하였다.

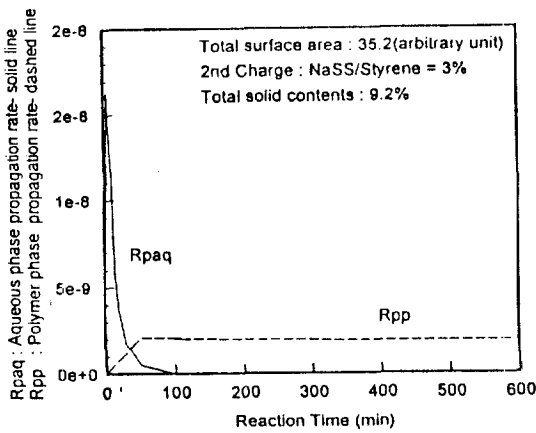


Fig. Reaction rate(mol/m³s) vs. reaction time

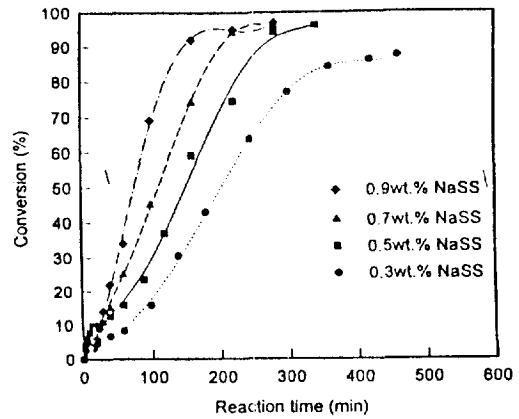


Fig. Conversion vs. reaction time

참 고 문 헌

1. J. H. Kim, M. Chainey, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed.*, Vol. 27, 3187-3199(1989).
2. K. Sakota and T. Okaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 20, 1735(1976).
3. F. K. Hansen and J. Ugelstad, *J. polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, Vol. 16, 1953-1979 (1978).
4. Glenn L. Shoaf and Gary W. Poehlein, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 42, 1213-1237 (1991)