

유화중합에 의한 PBA/PMMA Core/Shell 구조 라텍스 합성에서의 그래프팅 반응 속도론

박응식 · 박영준 · 황태원* · 김종인** · 김종현†

연세대학교 화학공학과

*한화그룹 종합연구소

**Monsanto(USA)

(1993년 9월 13일 접수, 1994년 6월 28일 채택)

Kinetics of Grafting Reaction in Poly(n-butyl acrylate) -Poly(methyl methacrylate) Core/Shell Emulsion Polymerization

Eung-Sik Park, Young-Jun Park, Tea-Won Hwang*, Jung-In Kim** and Jung-Hyun Kim†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

**Hanwha Group Research & Engineering Center*

***Monsanto(USA)*

(Received 13 September 1993; accepted 28 June 1994)

요 약

2단계 유화중합법을 이용하여 poly(n-butyl acrylate)를 core로 하고 poly(methyl methacrylate)를 shell로 하는 라텍스 입자를 합성하고 이것의 그래프팅 효율을 용매추출법을 이용해서 구하였다. 유화중합 속도론을 그래프팅 반응에 적용하여 그래프팅 반응의 속도식을 이끌어 낼 수 있었으며 이를 이용해서 그래프팅 반응의 효율을 계산할 수 있었다. 계산된 그래프팅 반응 효율은 실험에 의해서 구한 그래프팅 반응 효율과 유사한 경향을 나타내었으며 이를 이용해서 그래프팅 반응 속도 상수 K_{gr} 의 값을 구할 수 있었다.

Abstract—Latex particles which consist of poly(n-butyl acrylate)[p(n-BuA)] core and poly(methyl methacrylate)[PMMA] shell were prepared by two stage emulsion polymerization and the grafting efficiency(GE) of these latex particles was determined by the solvent extraction method. Kinetics of emulsion polymerization was applied to the grafting reaction and the grafting efficiency was calculated from the kinetic expression. The calculated result showed similar trend to the experimental values. The approximate value of the grafting reaction constant was obtained using this method.

1. 서 론

유화중합법에 의해 제조되는 구조화된 라텍스(structured latex) 공중합체는 코팅, 충격보강재 등과 같은 다양한 용도로써 사용되고 있다. 이들 공중합체의 최종 물성은 입자의 형태학(morphology), 그래프팅된 양, 그

래프팅된 사슬의 길이 등의 영향을 받는다. 그래프팅 정도는 중합공정, 중합온도, 반응성분 등에 의하여 결정되며 이를 Table 1에 나타내었다. 또한 core/shell 에멀전 고분자 입자의 형태학은 에멀전의 최종용도에 알맞는 물성을 나타내게 하는데 결정적인 영향을 미치는 인자이다.

Table 1. Factors of influence on grafting reactions in core/shell latex

- Polymerization method
- Polymerization temperature
- Crosslinking density of seed latices
- Initiator type and concentration
- Chain transfer agent/Initiator ratio
- Surface area of seed latices
- Monomer/Polymer ratio

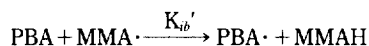
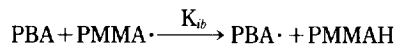
근래에 들어서 core/shell 에멀전 고분자 입자의 형태학 및 그래프팅 반응에 대한 연구는 Min, Sundberg, Chern 등에 의하여 이루어졌으며, Min[1] 등은 styrene (St)을 poly(n-butyl acrylate)에 에멀전 공중합시킨 후 TEM을 이용해서 시간에 따른 입자형태학의 변화를 1 년동안 관찰하는 실험을 행하였다. 그 결과 그래프팅 정도가 적은 구조화된 라텍스 입자에서는 상분리가 발생되어 dumbell 형태로 입자형태학이 변하는 현상이 관찰되었다. Sundberg[2] 등은 interval III에서 St이 폴리부타디엔(polybutadiene : PB) 입자에 그래프팅 되는 반응을 불균일 입자(core/shell) 모델로 전개시켰다. 이들은 입자안으로 들어가는 자유라디칼(free radical)은 입자의 상부피에 따라 분포되고 고무상으로 침투해 들어간 자유라디칼은 그래프팅된 poly(St)이나 자유폴리스티렌 사슬을 생성하며, 중합 중 cross termination 반응은 큰 영향을 미치지 않는다고 가정되었다. 또한 Chern[3, 4] 등은 그래프팅 에멀전 반응에 대한 속도론 모델을 제시했으며 이를 이용해서 PB/St계에 대해서 그래프팅 효율을 구했다. 이들은 입자안에서 라디칼은 균일하게 분포되지 않는다고 보고 Sundberg의 모델에 불균일한 라디칼의 분포와 라디칼의 탈착(desorption) 현상을 고려한 모델을 전개시켰으며, 이 모델을 이용해서 사슬전이제(chain transfer agent), 개시제, 단량체/폴리부타디엔의 비 등의 변화에 따른 그래프팅 효율의 변화를 구하고 또 실험치와 비교했다.

본 연구에서는 poly(n-butyl acrylate) seed 입자를 제조하고 이에 methyl methacrylate(MMA)을 중합시키는 2단계 중합법으로 core/shell 구조의 라텍스를 제조하였으며, 이 두 상간의 그래프팅된 정도를 용매추출법으로 구하였다. 1단계 중합에서 seed의 가교결합의 정도를 조절하기 위하여 가교결합제의 농도를 달리하였으며 이에 따라 그래프팅 효율도 다르게 나타났다. 또한 Chern의 모델을 poly(methyl methacrylate)/poly(n-butylacrylate)계에 대해서 적용하여 그래프팅의 경향을 실험자료와 비교하였으며 이 두 결과로부터 그래프팅 반응의 속도 상수를 구하였다.

2. 이 론

2-1. 그래프팅 효율(Grafting Efficiency)

Poly(n-butyl acrylate)/methyl methacrylate계에서의 그래프팅 반응은 아래와 같이 나타낼 수 있다.



여기에서 PBA는 반응 가능상태로 남아있는 PBA 단위의 농도이고, PBA·는 곧바로 MMA와 중합하여 그래프팅된 PMMA를 형성하게 될 라디칼이다.

Lee[5] 등은 자유라디칼은 다양한 화학적 구조와 서로 다른 사슬길이를 가지고 있으므로 다양한 반응성을 가져야 한다고 주장했다. 그가 styrene으로 행한 연구에 따르면 St 라디칼의 반응성은 PS 라디칼의 반응성의 열 배 정도로 추정되었다. 따라서 K_{ib} , K_{ib}' 의 비는 약 1:10 정도로 가정했다. 이 반응성비는 정확한 과정을 거쳐 계산된 것이라 볼 수는 없으나 대략적인 크기비를 나타내는데는 무리가 없다고 본다. 본 연구에서도 MMA 라디칼의 비와 PMMA라디칼의 비를 1:10정도로 가정했으며 이 비가 계산에 포함된 항이 다른 항에 비해서 order of magnitude가 3-4정도 차이가 나므로 계산결과에 큰 오차를 가져오지는 않는다.

그래프팅 효율은 중합된 전체 PMMA의 양에 대해서 poly(butyl acrylate) core에 화학적으로 결합된 PMMA의 비로 정의할 수 있으며, 본 연구에서는 Sunberg[2]의 3가지 가정을 이용했다. 첫째, 그래프팅된 PMMA 사슬과 자유 PMMA 사슬의 길이는 같다. 둘째, 그래프팅된 PMMA 사슬과 자유 PMMA 사슬의 cross termination 반응은 무시할 정도로 작다. 셋째, 단량체의 core상과 shell상의 분배계수는 같다.

이에 따라 시간에 대한 평균 그래프팅 효율은 다음의 식으로 구할 수 있다.

Rate of formation of PMMA chains

$$\begin{aligned} &= 1/2(\text{No. of radical formed from the initiator}) \\ &+ (\text{No. of radicals formed by chain transfer to MMA}) \\ &+ (\text{No. of radicals formed by PBA} + \text{PMMA} \cdot \rightarrow \text{PBA} \cdot + \text{PMMAH}) \\ &= f K_i [I]_0 + K_{tr}(n/v_p N_{AV}) [M]_p v_p N \\ &+ K_{ib} [PBA]_c (n_c/v_p \phi_c N_{AV}) (1 - Q_m) v_p \phi_c N \quad (1) \end{aligned}$$

Rate of formation of grafted PMMA chains

$$= K_{ib} [PBA]_c (n_c/v_p \phi_c N_{AV}) (1 - Q_m) v_p \phi_c N$$

$$+ K_{dt}[PBA]_c (n/v_p N_{AV}) Q_{fm} v_p \phi_c N \quad (2)$$

$$Q_{fm} = \frac{K_{fm}[M]_p}{K_p[M]_p + K_{fm}[M]_p}$$

여기서 f 는 개시제 효율 인자, K_t 는 개시제 분해 속도상수, K_{fm} 은 단량체로의 사슬전이가 일어날 때의 속도상수, $[I]_w$ 는 수상에서의 개시제의 농도를 나타내며, $[M]_p$ 는 입자 안에서의 단량체의 농도를 나타낸다. v_p 는 입자 한 개의 부피를, ϕ_c 는 core상의 부피분율, N 은 라텍스 안의 입자수 농도이고, $(n/v_p N_{AV}) Q_{fm}$ 은 입자안에서의 단량체 단위의 자유라디칼의 농도이다. Q_{fm} 은 전체 라디칼 중 단량체 단위 라디칼의 분율을 나타낸다.

시간에 대해서 평균한 그래프팅 효율은 다음과 같다.

$$GE = \frac{\int_0^t [\text{Eq. (2)}] dt}{\int_0^t [\text{Eq. (1)}] dt} \quad (3)$$

2-2. Calculation of n

입자 내의 라디칼의 갯수인 n 은 입자가 단일상으로 구성되어 있을 때, 또는 입자를 구성하고 있는 두 상의 유리전이 온도도와 분자량 분포가 비슷할 때에 한해서 Stockmayer-O'toole의 해를 사용할 수 있다. 그러나 poly(*n*-butyl acrylate)와 poly(methyl methacrylate)는 유리전이온도가 상이하고 가교결합에 의해 분자량 분포도 크게 다르게 되므로 Stockmayer-O'toole의 해를 사용할 수가 없다. 따라서 본 연구에서는 실험에 의해서 시간에 따른 전화율의 변화를 구한 후, 이를 회귀분석법으로 아래식에 fitting시켜서 n 값을 구해내는 방법을 이용하였다.

$$t = ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + f \quad (4)$$

여기서 x 는 전화율, t 는 반응시간, a, b, c, d, e, f 는 최적으로 fitting된 상수들이다.

이렇게 구해진 전화율 대 시간의 식은 각각의 전화율범위에서 각 점에서의 n 을 구하기 위해서 아래식에 대입한다.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{5ax^4 + 4bx^3 + 3cx^2 + 2dx + e} \quad (5)$$

$$n = \left[\frac{N_{AV}}{NK_p(1-x)} \right] \frac{dx}{dt} \quad (6)$$

2-3. Calculation of n_s

식 (5)를 이용해서 n 을 구한 후, 두 고분자 상안에서의 평균 라디칼의 갯수가 계산될 수 있다.

$$n = n_s + n_c \quad (7)$$

$$n_s = nP_i \frac{\int_0^{(rs-rc)/r} D(z) dz}{\int_0^{rs/r} D(z) dz} + n(1-P_i)\phi_s \quad (8)$$

여기서 n_s, n_c 는 각각 shell상과 core상의 평균 라디칼 갯수, r_s 와 r_c 는 shell과 core의 반경, r 은 기준 입자의 반경을 나타낸다. P_i 는 전체 라디칼 중 개시제 라디칼의 분율을 나타내며 아래의 식과 같이 계산된다.

$$P_i = \frac{\rho_A N}{\rho N + K_{fm}[M]_p n N} \quad (9)$$

ρ 는 라디칼의 흡착 속도 상수(entry rate coefficient)이고 ρ_A 는 라디칼 탈착이 없을 때의 라디칼 흡착 속도 상수이며 이들의 관계식은 다음과 같다[9].

$$\rho = \rho_A + \alpha kn \quad (10)$$

α 는 무차원 fate parameter이며 $-1 \leq \alpha \leq 1$ 의 값을 가진다. 수상에서의 heterotermination반응이 우세하면 α 는 -1 의 값을 가지고, 입자로의 재도입(re-entry)현상이 우세할 경우 α 는 1 의 값을 가진다. k 는 라디칼 탈착 속도 상수이다.

ρ_A 의 값은 개시제로부터 생성된 라디칼들이 모두 입자안으로 들어간다는 가정하에 아래와 같이 계산했다.

$$\rho_A = \frac{K_i[I]_w N_{AV}}{V} \quad (11)$$

$D(z)$ 는 입자안에서의 라디칼의 분포함수이고 본 연구에서는 Chern[3]이 Monte Carlo simulation으로 구한 함수를 이용하였다. 함수의 형태는 다음식과 같다.

$$\ln D(z) = -1.2802 - 5.1965 z \quad (12)$$

z 는 정규화된 거리를 나타내며 $z=1$ 일 때 입자중심, $z=0$ 일 때 입자표면을 나타낸다. 이 분포에 따르면 입자의 표면에 라디칼이 위치할 확률은 매우 높으며 입자안으로 들어갈수록 라디칼 존재 확률이 지수적으로 감소한다.

2-4. Evaluation of Parameters

식 (1)과 식 (2)에 나타난 K_p, K_{fm} 등의 상수값은 문헌을 통하여 구하거나 이를 참조해서 그 값을 구했다[6-8]. 이들의 값들은 Table 2에 나타내었다.

입자 내 단량체의 초기 농도 $[M]_{p0}$ 의 경우는 recipe에서 계산한 $[M]_{p0}$ 의 값이 여러 문헌에 실린 MMA의 입자 내 평형농도와 유사한 값을 가지므로 반응혼합물

Table 2. Constants used in calculation

Constants	Value	Reference
$f \times k_i$	1.09×10^{-3} [l/min]	8
k_p	34800 [dm ³ /mol min]	7
k_{tm}	0.80 [dm ³ /mol min]	8
k	1.32	7
α	0.87	7
$[M]_{p0}$	7.54 [mol/dm ³]	
$[I]_{w0}$	183 [mol/dm ³]	
N	5.57×10^{12} [l/dm ³]	
R	75 [nm]	

안에 단량체 액적(monomer droplet)이 존재하지 않는다고 보고 $[M]_{p0}$ 값을 계산했다. 이후의 $[M]_p$ 값은 전화율의 함수로써 계산되었다.

N 값은 입도분석기를 통해 구한 반경을 이용해서 아래식으로 계산했다.

$$N = \frac{6w_m}{\pi D^3 (w_w \rho_p / \rho_w + w_m)} \quad (13)$$

w_w 와 w_m 은 각각 물과 단량체의 사용량이며, ρ_w 와 ρ_p 는 물과 생고분자의 밀도이다.

3. 실험

3-1. 시약

주단량체인 n-butyl acrylate(BuA), methyl methacrylate(MMA)는 Junsei(Japan)사 제품을 일반적인 방법에 의하여 중합억제제를 제거한 다음 사용하였으며, 가교 결합제로 1,4-butanediol dimethacrylate(Aldrich, USA), 유화제로 sodium lauryl sulfate(SLS: HLB 40, Alcolac, USA), 개시제로 potassium persulfate(Aldrich, USA)를 특급 시약을 그대로 사용하였으며, DDI water는 Aqua Sense(USA)사의 초순수 제조장치로 정제하여 증류하여 사용하였다.

3-2. 중합체의 합성

Seed latex 및 core/shell latex의 중합을 환류 응축기, 질소 투입구, 교반기, 시료채취구 등이 있는 1000 mL 이중 자켓 반응기에서 실시하였다. 이 때 반응기는 온도조절 장치를 통해 나온 물을 순환시켜 일정한 반응 온도로 유지시키고, rpm계 및 회전속도 조절장치를 통하여 교반속도를 240 rpm으로 유지시켰다. Seed latex 제조의 기본적인 반응성분은 아래 Table 3에 나타내었다. 먼저 반응기에 단량체, 가교결합제와 물, 유화제 등을 채우고 반응온도에 도달할 때까지 질소 기류하에서 교

Table 3. Basic recipe for preparation of poly(BuA) seed latexes

Components	Amount(wt%)			
	100/0	99/1	96/4	92/8
n-Butyl acrylate(Junsei, Japan)	28.077	27.796	26.594	25.831
1,4-Butanediol dimethacrylate(Aldrich, USA)	0	0.281	1.123	2.246
DDI water(Aqua Sense, USA)	71.429	71.429	71.429	72.429
Sodium lauryl sulfate (HLB 40, Alcolac, USA)	0.401	0.401	0.401	0.401
Potassium persulfate (Aldrich, USA)	0.093	0.093	0.093	0.093

Table 4. Basic recipe for preparation of core/shell latexes

Components	Amount(wt%)
Seed latex	42.265
Methyl methacrylate(MMA)	18.090
DDI water	38.039
Sodium lauryl sulfate(SLS)	1.268
Potassium persulfate(KPS)	0.338

반시킨다. 반응온도에 도달하게 되면 개시제를 투입하여 중합을 시작한다.

또한 core/shell latex의 중합 실험은 seed, 유화제(안정성을 유지하면서도 이차입자가 생기지 않도록 별도의 실험을 통하여 농도를 최적화시켜서 사용), MMA 등을 투입하고 반응온도에 도달할 때 개시제를 투입하였으며, 반응중간에 일정량의 시료를 채취하여 시간-전화율 자료 및 전화율에 따른 GE를 구하였고, 중합은 질소 기류하에서 반응이 종결될 때까지 진행하였다. 기본적인 반응성분을 Table 4에 나타내었다.

3-3. 평균입자크기 및 입자크기 분포 분석

Seed latexes와 core/shell latexes의 평균 입자크기 및 입자크기 분포는 capillary hydrodynamic fractionation법(CHDF, MATEC사)으로 측정하였다. 이로부터 D_n , D_w 를 구하여 그 비가 1.05이하이면 단분포(monodisperse distribution)로 하였다.

3-4. 그래프팅효율의 분석

그래프팅효율은 TLC/FID법, 핵자기공명법, 용매추출법(equilibrium solvent extraction) 등의 방법에 의하여 구할 수 있으나, 본 실험에서는 편의상 아세톤을 이용하여 용매추출한 후 구하였다. 이 방법은 용매와 접촉

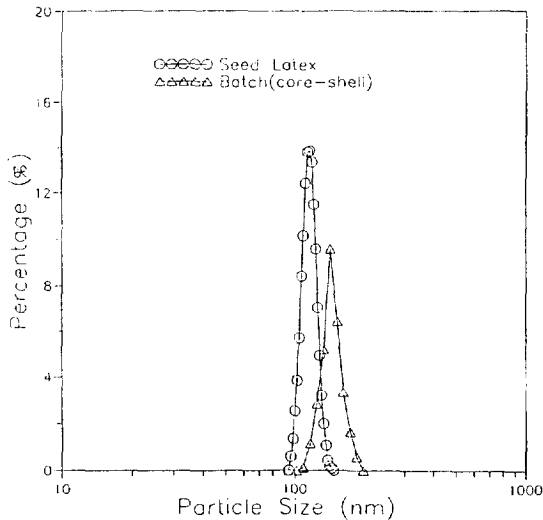


Fig. 1. Particle size distribution of seed latex and core/shell latexes.

하는 고분자의 표면적이 가장 넓으므로 이상적이고, 아세톤(PMMA에 좋은 용매)으로 core/shell latex로부터 그래프팅되지 않은 PMMA를 분리하는 것으로, 라텍스 샘플을 건조하여 2 wt% 아세톤 용액을 제조한 후, 48시간 동안 용매추출한 후에 원심분리하여 상등액을 건조시킨 후 증량하여 아세톤에 녹은 부분을 구하고, 미리 최종 전화율을 결정하여 BA/MMA의 실제 공중합체의 조성 결정한다. 그 다음 그래프팅된 공중합체 양의 결정은 원심분리 후에 추출된 총 무게, 파우더의 초기 아세톤 농도, seed 라텍스의 가용부분, 유화제의 가용부분 등을 계산한 후 이의 물질수지에서 구하였다. 그래프팅 효율의 계산에 사용된 식은 Appendix로 첨가하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 1은 seed latex와 최종적인 core/shell latex의 입자크기 분포를 나타낸 것이다. Seed latex와 core/shell latex 모두 균일한 입도분포를 가지고 있었으며, 두 개의 peak이외의 다른 peak는 발견되지 않았다. 따라서 2단계 중합시 2차 입자의 생성이 없었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 seed 입자 제조시 각각 BuA와 1,4-butanediol dimethacrylate의 비율 99 대 1로 하여 제조할 경우의 시간 대 전화율의 곡선이다. 점선은 회귀분석법으로 식 (4)에 fitting된 결과를 나타낸다. Fig. 3은 fitting된 식을 식 (6)에 대입해서 역으로 계산한 전화율 대 n 의 분

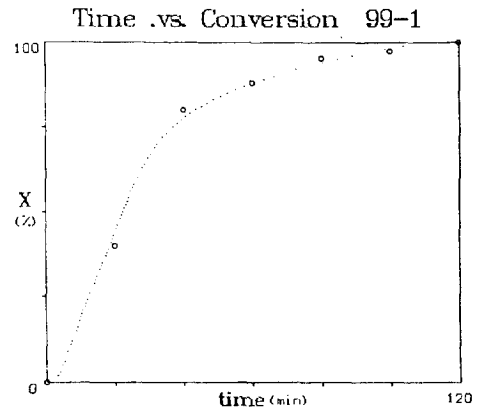


Fig. 2. Conversion-time curve of 99-1 seed and methyl methacrylate emulsion polymerization.

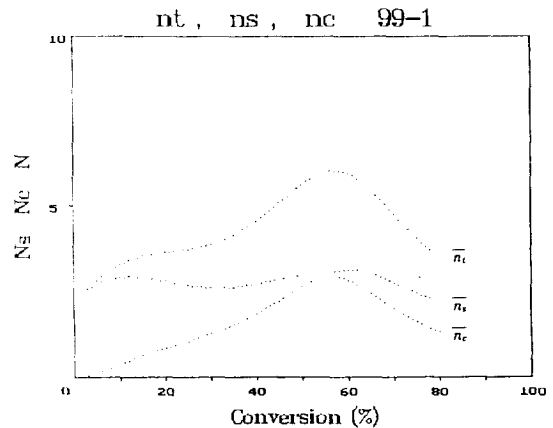


Fig. 3. Number of radicals in core(N_c), shell(N_s), core/shell latex(N) in 99-1 seed/methyl methacrylate emulsion polymerization.

포이다. Shell의 두께가 커짐에 따라서 shell안의 라디칼의 농도가 증가하고 core안의 라디칼 농도가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 평균라디칼 갯수는 MMA에 대해서 여러 문헌에 알려진 값보다 큰 값을 나타낸다. 이는 본 연구에 사용된 중합이 seed polymerization이기 때문에 반응초기부터 gel effect의 영향을 받기 때문인 것으로 생각된다. 전화율 60% 부근에서 보이는 최대값도 역시 gel effect의 영향인 것으로 보인다.

Table 2에 보였듯이 식 (1)과 식 (2)에 나타난 N , $[M]_p$, K_p , K_m 등의 상수값은 문헌을 통하여 구하거나 이를 참조해서 그 값을 구했다. 그러므로 식 (2)에서 미지수로 남아있는 것은 그래프팅 속도 상수 K_{th} 와 K_{th}' 이다. 그러나 K_{th} 와 K_{th}' 의 비는 반응성의 비로부터

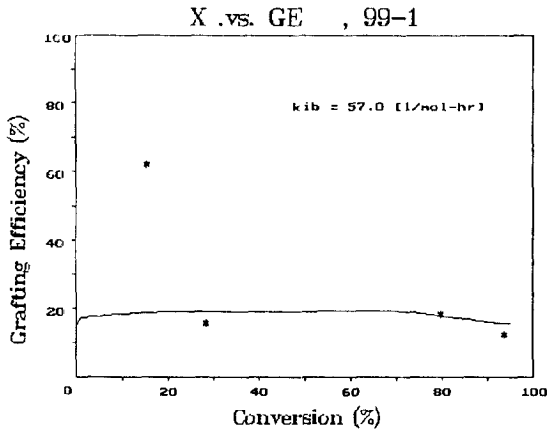


Fig. 4. Grafting efficiency vs conversion curve for 99-1 core/shell latex.

* : experimental data

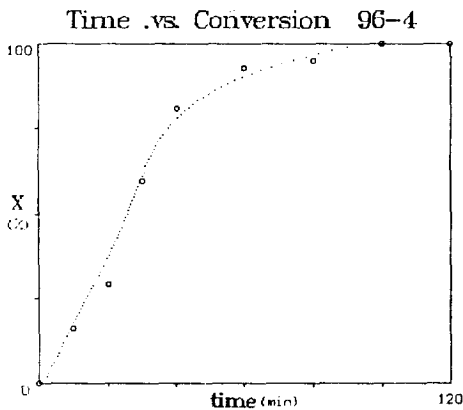


Fig. 5. Conversion-time curve of 96-4 seed and methyl methacrylate emulsion polymerization

유추할 수 있으므로 미지수는 K_{ib} 한 가지로 줄게 된다. 따라서 실험자료에 의한 그래프팅 효율에 계산된 효율 그래프의 경향을 fitting시킴으로써 K_{ib} 의 값을 구해낼 수 있게 된다. Fig. 4의 실선은 식 (3)으로 계산된 그래프팅 효율로서 점으로 표시되어 있는 실험치와 비슷한 경향을 나타냄을 볼 수 있다. Fitting된 K_{ib} 의 값은 57.0 (L/mol-hr) 정도임을 알 수 있었다.

Fig. 5부터 7까지는 BuA와 1,4-butanediol dimethacrylate의 비율 96 대 4로 하여 제조한 seed를 사용했을 때의 그래프들로서 99/1의 그래프와 조금씩 다른 형태를 띄고 있다. Fig. 3과 6을 비교해 보면, 96/4의 경우의 n_c 값이 99/1의 것보다 gel effect에 의한 최대값이 더 크게 나타남을 볼 수 있다. 이는 가교결합의 정도가

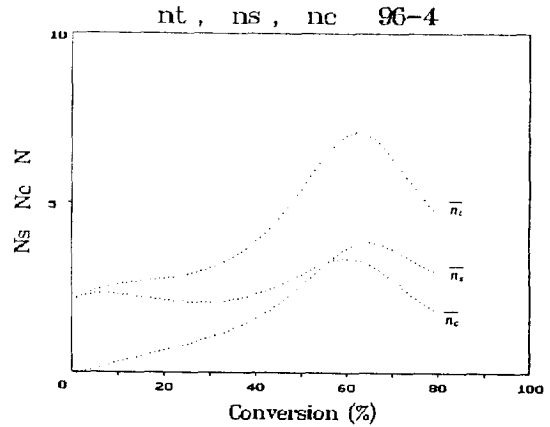


Fig. 6. Number of radicals in core(N_c), shell(N_s), core/shell latex(N) in 96-4 seed/methyl methacrylate polymerization.

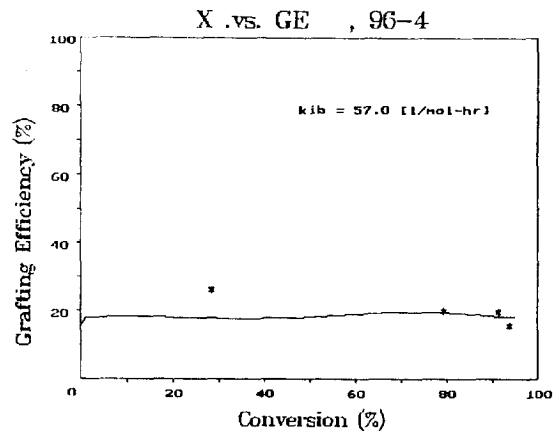


Fig. 7. Grafting efficiency vs conversion curve for 96-4 core/shell latex.

* : experimental data

클수록 gel effect의 영향을 더 많이 받기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 4와 7을 비교해서 99/1 실험과 96/4 실험의 그래프팅 효율을 비교할 때에는 두 그래프가 거의 비슷한 경향을 나타내지만 96/4 실험의 그래프팅 효율이 약간 높게 나타남을 볼 수 있다.

Fig. 8은 seed입자의 crosslinking 정도에 따른 최종 core/shell 라텍스 입자의 그래프팅 효율을 나타낸 그래프이다. Seed입자에 가교결합이 전혀 없을 때, 그래프팅 효율이 가장 크게 나타났으며 가교결합제가 1% 들어갔을 때부터 그래프팅 효율이 현저하게 떨어졌다. 가교결합제의 사용량을 증가시킨다 해도 그래프팅 정도에는 큰 영향을 미치지 않았으며 오히려 사용한 가

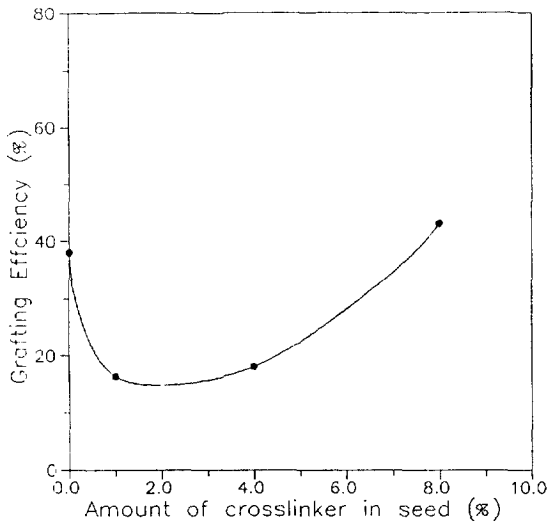


Fig. 8. Grafting efficiency according to the extent of core crosslinking.

교결합제의 양이 증가함에 따라 그래프팅 효율이 점진적으로 증가하는 경향을 보였다. Core상에 어느정도 이상의 가교결합이 존재하면 가교결합 정도에 크게 영향받지 않는 것으로 보이며 점진적인 증가 경향은 본 연구에서 사용한 가교결합제인 1,4-butandiol dimethacrylate가 core상에 그래프팅 반응점을 제공하고 있기 때문인 것으로 생각해 볼 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 1단계 core단량체로서 BuA, 2단계 shell단량체로서 MMA를 사용하는 2단계 유화 중합법을 사용하여 core/shell 구조의 라텍스 입자를 제조하였으며, 용매추출법으로 그래프팅 효율을 구하고 속도론적인 모델링을 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 속도론적 모델링에 의해 계산된 그래프팅 효율은 실험에 의한 값과 비슷한 경향을 보였으나 반응초기 상태에 대해서는 상당한 오차를 보였다.

(2) 모델링에 의해 계산된 그래프팅 효율과 실험에 의한 값을 비교한 결과 그래프팅 반응 속도 상수의 대략적인 값을 알 수 있었다. 좀더 정확한 값은 더 구체적인 메카니즘의 규명과 이의 모델링이 필요할 것으로 생각된다.

(3) Core상 제조시 투입되는 가교결합제에 의해서도 그래프팅 효율이 영향 받음을 확인했으며, 극성이 있는 가교결합제의 사용 또는 그래프팅 반응점을 제공해 줄

수 있는 가교결합제의 사용으로 그래프팅 효율이 증가함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 연세대학교 학술지원비에 의해서 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

Appendix A

Determination of grafting levels using the solvent extraction procedure

1. Seed latex의 가용분율(SS)측정

BA latex 샘플을 건조하여 2 wt% 아세톤 용액을 제조한 후 48시간 용매 추출하여 원심분리하여 아세톤에 녹은 상등액 5 g을 알미늄 접시에 따라서 건조시킨 후 중량한다. 건조한 중량이 D라고 하면

$$SS = \frac{D \text{ g seed latex extracted/5 g sample}}{0.02 \text{ g polymer/1 g sample}}$$

2. 최종 전화율의 결정(LC)

$$LC = \frac{\text{wt dried latex(g)} - X_s * \text{wt wet latex(g)}}{\text{wt wet latex(g)} * X_m}$$

$$X_s = \text{wt seed solids in recipe(g)/total recipe wt(g)}$$

$$X_m = \text{wt monomer in recipe(g)/total recipe wt(g)}$$

3. BA/MMA의 실제 공중합체의 조성 결정

$$\text{wt stage II copolymer(A)} = (\text{wt. of MMA monomer in recipe}) \times LC$$

$$\text{wt seed latex in recipe} = B$$

$$\text{wt surfactant in recipe} = C$$

$$\text{stage II의 공중합체 분율} = A/(A+B+C) = E$$

$$\text{stage II의 seed분율} = B/(A+B+C) = F$$

$$\text{stag II의 surfactant 분율} = C/(A+B+C) = G$$

4. Grafting된 공중합체의 양 결정(계산기준 1cc)

$$\text{원심분리 후 추출된 총 무게: } W1$$

$$\text{아세톤에서의 파우더의 초기 농도} = 0.02 \text{ g/1 g}(0.02 \text{ g/cc})$$

$$\text{seed latex의 soluble fraction} = (0.02 \text{ g/1 g})(F)(SS) = W2$$

$$\text{Surfactant의 soluble fraction} = (0.02 \text{ g/1 g})(G) = W3$$

$$\text{Total corrected soluble fraction of polymer} = W1 - (W2 + W3) = W4$$

Total amount of soluble stage II polymer = $(0.02 \text{ g} / \text{g})(1 \text{ g basis})(E) = W5$

% soluble stage II polymer = $W4/W5 = W6$

Total graft polymer = $1 - \text{fraction of soluble polymer} = (1 - W6) \times 100\%$

사용기호

- $D(z)$: free radical density function
 f : initiator efficiency
 $[I]_w$: initiator concentration in water $[\text{mol}/l\text{-H}_2\text{O}]$
 k : rate coefficient for first order loss of free radicals from particle by exit $[1/s]$
 K_i : rate constant for decomposition of initiator $[1/\text{sec}]$
 K_{tm} : chain transfer rate constant for monomer $[l/\text{mol-sec}]$
 K_{ib} : grafting rate constant for polymeric free radical $[l/\text{mol-hr}]$
 K_{ib}' : grafting rate constant for monomer unit free radical $[l/\text{mol-hr}]$
 K_p : propagation rate constant $[l/\text{mol-hr}]$
 $[M]_p$: monomer concentration in particle $[\text{mol}/l]$
 n : average number of free radical per particle
 n_c : free radical population in core-phase
 n_s : free radical population in shell-phase
 N : total number of particle per l -water
 N_{AV} : Avogadro's number
 Q_{fm} : fraction of free radicals which are monomer-unit radicals
 P_i : probability that a given free radical terminated by an initiator end group
 R : radius of reference particle $[\text{\AA}]$
 r_c : radius of core-phase $[\text{\AA}]$
 r_s : radius of overall particle $[\text{\AA}]$

v_p : volume of a monomer swelled particle $[l]$

x : fractional conversion

z : normalized distance from surface

그리스 문자

- α : "fate parameter" of exited free radicals
 ϕ_c : volume fraction of core-phase
 ρ : first order rate coefficient for entry of any free radical entity into latex particle $[1/s]$
 ρ_d : first order rate coefficient for entry in the absence of desorption $[1/s]$

참고문헌

1. Min, T. I., Klein, A., El-aasser, M. S. and Vanderhoff, J. W.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2845(1983).
2. Sunberg, D. C., Arndt, J. and Tang, M. Y.: *J. Dispersion Sci. Tech.*, **5**(3 & 4), 433(1984).
3. Chern, C. S. and Poehlein, G. W.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 617(1987).
4. Chern, C. S. and Poehlein, G. W.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 3072(1990).
5. Lee, H. C.: "Emulsion Polymerization in a Seed-Fed Continuous Stirred-Tank Reactor", Ph. D Dissertation, School of Chemical Engineering, Georgia Institute of Technology(March 1985).
6. Gardon, J. L.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **6**, 623(1968).
7. Ballard, M. J., Napper, D. H. and Gilbert, R. G.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3225(1984).
8. Bandrup, J. and Immergut, J. H.: "Polymer Handbook", 3rd Ed., Wiley, New York(1989).
9. Gilbert, R. G. and Napper, D. H.: *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, **C23**(1), 127(1983).