

중합 용기 내부 표면에서의 중합체의 부착 방지 —PVC의 서스펜션 중합을 중심으로

진 정 일*

1. 머리말

PVC내지 염화비닐의 혼성 중합체는 물리 및 화학적 성질이 좋을뿐 더러 새로운 가공 기술과 용도의 개발로 그 수요가 계속적으로 크게 증가하고 있다.

그러나 PVC나 염화비닐 혼성 중합체의 생산에는 아직도 여러가지 크고 작은 문제들이 답을 기다리고 있으며 그 중의 하나가 중합 과정에서 중합 용기의 내부 기벽, 교반기, 배플과 용기 상부의 돔(dome) 표면에 수지가 부착하는 것을 어떻게 방지 혹은 감소시킬 수 있는가 하는 문제이다. 이와 같은 수지의 침착(scale)은 반응 용기의 열전도성을 낮추어 반응열의 조절을 어렵게 하며 몇 배치(batch) 중합후에는 막을 형성하여 용기를 닦아야 하므로 생산성과 경제성을 악화시키고 있다. 뿐만 아니라 부착물이 이탈하여 수지에 섞여 들어 가면 수지의 열안정성을 저하시키고 피쉬-아이(fish eye)를 늘리는 등 제품의 질을 떨어뜨린다.

따라서 이의 방지는 전 PVC 생산업체의 숙제이며 여러가지 방향에서 이에 대한 연구가 진행되고 있다.

현재 일부 업체에서는 부분적으로 효과적인 방법을 발견하여 사용하고 있기는 하나 근본적인 해결책은 아직도 갖고 있지 못하는 듯 하다.

PVC의 생산에는 서스펜션, 에멀션, 용액 및 벌크(bulk) 중합법이 사용되고 있으며 첫 두 방법이 가장 보편적으로 쓰이고 있다. 중합 방법에 따라 정도의 차이는 있으나 공통적으로 수지의 부착이 문제이다. 이들중 여기서는 배치 공정에 의한 서스펜션 중합 경우를 다루기로 하며

가끔 기타 중합법에 관한 언급도 피할 수 없으리라 믿는다.

각 PVC 생산 업체는 단 경우와 마찬가지로 어느 정도 자기 특유한 공정을 사용하고 있으므로 이를 정확히 알아내기는 어려운 일이다. 더구나 PVC생산에서 관찰되는 반응 용기벽에의 수지 부착에 관하여는 학술적인 결과가 별로 보고된 바가 없는 실정이다. 따라서 본고에서는 주로 1970년대에 이 문제에 관하여 발표된 각국의 특허를 조사해 봄으로써 어떤 방향에서 이 문제를 풀려는 노력이 계속되고 있는지 살펴보고자 한다. 물론 필자의 손이 닿지 못한 특허나 보문이 많으리라 믿으며 완벽한 문헌 조사를 보고하는 것은 아님을 지적하여 둔다.

편의상 먼저 PVC의 서스펜션 중합과정을 개괄하고 중합중에 생기는 중합체의 부착을 다루기로 한다.

2. PVC의 서스펜션 중합

PVC의 제조 과정은 그림 1에 보여준 공정의 조합으로 되어 있으며, 서스펜션 중합에서는 단위체를 기계적 교반에 의하여 균일한 작은 방울로 분산시키고 분산된 방울의 응집을 방지하기 위하여 보호 콜로이드(protective colloid) 혹은 서스펜션제(suspension agent)를 소량 넣어 준

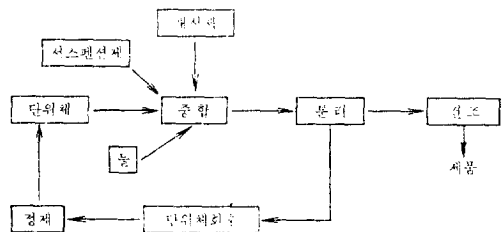


그림 1. PVC의 제조 공정.

*고려대학교 이과대학 화학과(Jin, Jung-II: Chemistry Department, Korea University, Seoul Korea)

다. 개시제로는 유용성 과산화물이나 아조화합물을 많이 사용한다.

중합에 사용하는 화합물의 종류와 양은 물론 중합 용기의 모양, 교반 장치와 배플등을 포함한 중합 용기의 올바른 설계 및 재료의 선택이 매우 중요하다. 현재 PVC는 주로 배치법(batch process)에 의하여 생산하고 있으며, 연속 공정(continuous process)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나 아직 실용 단계에는 도달하고 있지 못하다. PVC 제조에서 중합 속도는 주로 개시제의 종류와 양에 의하여, 또 분자량은 중합 온도와 연쇄 이동제(chain transfer agent)의 사용으로 조절하고 있다.

단위체 (Monomer) 염화비닐 단위체는 99.9% 이상 순수하여야 하며 염산, 알데히드, 아세틸렌, 철등 불순물의 함량은 수 ppm 이하여야 한다. 산소는 과산화물을 생성하므로 공기나 산소와의 접촉을 피하여야 한다. 단위체가 불순하면 중합 속도와 중합도에 영향을 미칠뿐 아니라 때로는 중합체를 착색시키고 열안정성 및 물성을 저하시키는 원인이 된다.

단위체 방울의 형성 및 서스펜션제 서스펜션 중합에서 단위체 입자의 형성은 그림 2와 같이 나타낼 수 있다¹. 보호콜로이드로 둘러싸여 있는 단위체 방울중에서 생기는 PVC는 아직 반응하지 않고 남아 있는 단위체에 의하여 팽윤될 뿐 녹지는 않으므로 중합후에 얻는 PVC 입자는 다공성인 백색 가루형이 된다. 물론 보호 콜로이드로 안정화된 단위체 입자도 중합중 어느 정도

는 응집되며 이 현상도 PVC 입자의 다공성에 적게나마 기여한다.

PVC 입자의 다공성, 모양 및 입자 크기의 분포는 교반 속도, 서스펜션제의 종류와 양등에 의하여 좌우되며, 이들은 분자량과 함께 PVC의 품질 및 품종을 결정한다. 서스펜션제는 흔히 제일 서스펜션제와 제이 서스펜션제로 나누며, 제일 서스펜션제로는 폴리비닐알코올, 셀룰로오스의 유도체, 말레산 무수물의 혼성 중합체(copolymer), 젤라틴, 폴리아크릴산의 염 등 보호 콜로이드로 행동할 수 있는 것을 사용하며, 제이 서스펜션제로는 초산비닐-알릴알코올의 혼성 중합체나 글리세릴에스테르등이 있다. 제이 서스펜션제는 중합체 입자의 다공성에 큰 영향을 준다. 제이 서스펜션제가 어떻게 PVC의 다공성에 영향을 주는지 그 메카니즘은 정확히 알려져 있지는 않으나 물과 단위체간의 계면 장력을 변화시키기 때문인 것으로 보인다². 이들의 친수성-친유성 평형수(hydrophilic-lyophilic balance number, HLB)가 중합체 입자의 다공성과 밀접한 관계가 있음은 보고된 바 있다^{3,4,5}.

개시제 PVC 서스펜션 중합에 사용하는 개시제는 모두 유용성(oil soluble) 과산화물 혹은 아조 화합물이다. 위험성이 작고 물성에도 별로 영향을 미치지 않는 과산화라우릴(lauryl peroxide, LPO)이 옛부터 많이 쓰이고 있으며, 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN)도 자주 쓰인다. 반감기가 짧은 과산화디카르본산디이소프로필(diisopropyl peroxydicarbonate, IPP)도 1964년 이래 반응 속도를 빠르게 하거나 낮은 온도에서 중합시킬 때 사용하고 있으나, LPO나 AIBN보다 훨씬 위험하여 저장과 사용에 주의하여야 한다.

이 외에도 과산화피발산 *t*-부틸(*t*-butyl peroxyvalate, BPP) 및 아조비스디메틸발레로니트릴(azobisdimethyl valeronitrile, ABVN) 등이 사용되며 때로는 두가지 개시제를 병용하기도 한다. IPP와 LPO의 병용이 그 한 예이다. 개시제는 단위체 무게의 0.015~0.2% 정도 사용한다. 참고 삼아 대표적인 개시제의 반감기를 표 I에 실었다.

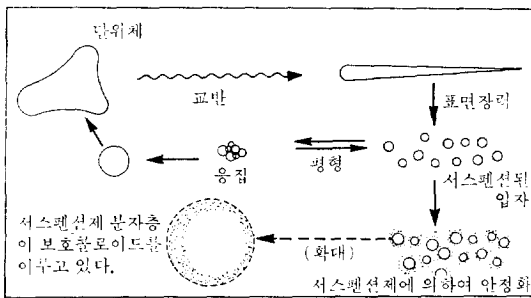


그림 2. 서스펜션 중합에서 서스펜션화의 메카니즘.

표 I. PVC 중합 개시제

개시제	온도(°C)	반감기(hr.)	$T_{1/2}^* = 10hr$ (°C)
LPO	60	13	62
	70	3.4	
	85	0.5	
IPP	30	88.5	45
	45	10.6	
	60	1.5	
BPP	50	20	55
	70	1.6	
	85	0.3	
AIBN	60	18.6	64
	70	5.0	
	80	1.3	
ABVN	50	13.75	52
	60	3.05	
	80	0.23	

*반감기가 10시간 되는 온도 (°C).

개시제의 선택에는 반응 온도와 속도 이외에도 취급상의 위험성, 개시제 분해물 및 잔유물이 제품의 물성과 독성에 미치는 영향등을 고려하여야 한다.

단위체/물의 비 단위체/물의 비는 생산성, 반응열의 제어 및 중합 온도의 조절등이 균형을 이루는 점을 택하여야 한다. 보통 1:2 ~ 1:4의 비율로 사용하며 단위체의 양이 적을 수록 다공성 수지가 얻어진다⁶. 1:2정도가 많이 사용되고 있다.

중합 과정 우선 탈이온수(deionized water)와 서스펜션제 용액을 중합 용기에 넣고 반응 용기 재킷에 스티를 통과시켜 중합 온도, 예컨대 55°C까지 가열한다. 개시제를 도입 용기에 넣고 필요한 양의 단위체를 중합 용기에 가하며 이때 개시제가 녹아 들어가게 한다.

중합이 시작되면 재킷에 냉각수를 순환시켜 반응 온도를 유지한다. 30°C의 냉각수를 사용하면 중합 수득율이 약 70%될 때까지는 온도를 조절할 수 있으나, 70%이상에서는 보통 자동 가속(autoaccelaration) 현상때문에 반응열이 급격

히 증가하므로 마지막 한시간 정도는 15°C의 찬물을 사용한다.

반응 용기내의 압력이 감소하는 것을 보아 중합이 끝나는 것을 알며, 압력이 약 40psi 정도 떨어지면(그림 3) 미반응의 단위체를 회수하고 합성된 중합체 슬러리(slurry)는 탈수, 건조 과정을 거치게 된다. 더 자세한 공업적 공정에 관하여는 인용 문헌 7~10을 참고하기 바란다.

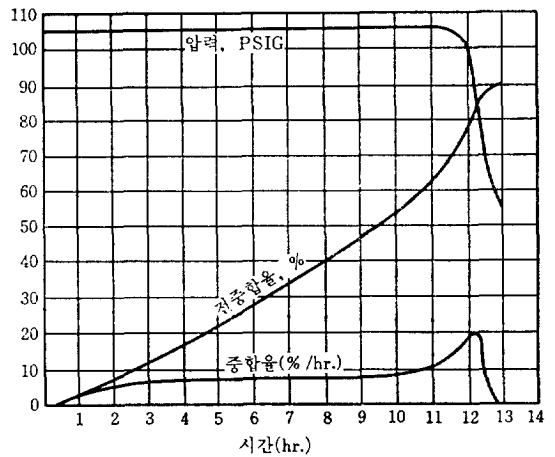


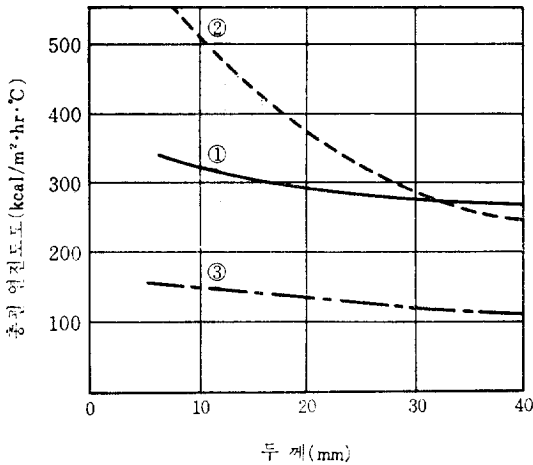
그림 3. 시간에 따른 중합율과 압력의 변화*.

* W.M. Smith, Manufacture of Plastics, Vol.1, Reinhold Publishing Corp., N. Y. 1964, pp. 303~304.

부착물의 형성 중합 용기가 무엇으로 만들어졌는지 그 재료에 따라 차이가 심하며 스테인레스강의 경우는 두어 배치의 중합후에는 벌써 용기의 내부 기벽에 매우 작은 PVC 입자들이 불연속적으로 붙어 있음을 볼 수 있으며 3~4배치 후에는 부착물의 형성이 크게 늘어난다. 대략 4~6배치 후에는 부착물의 형성이 연속적으로 되어 얇은 종이(sheet) 모양을 이루며 일부는 용기 벽에 붙어 있고 일부는 기벽에서 떨어진 상태로 존재한다. 부착된 중합체의 일부는 3차원 그물 모양의 독특한 구조를 갖는다. 이외에도 중합이 진행됨에 따라 액체의 부피가 줄어든 부분의 기벽에 커다란 도나쓰 모양의 부착물 덩어리가 생기는 것도 자주 관찰된다. 또 반

응 용기의 상부 돔(dome)에 덩어리 꼴의 PVC가 불균일하게 부착된다.

스테인레스강 용기는 열전도율이 좋아 많이 쓰이고 있으나 중합체의 부착이 심하며, 열전도율이 떨어지나 유리내장 반응 용기 (glass-lined reactor)를 사용하여 부착물의 형성을 줄이기도 한다. PVC가 1mm 두께 정도의 필름 꼴로만 부착하여도 스테인레스강 용기의 열전도율은 급격히 감소하여 두께 1.5mm의 유리로 내장된 용기보다도 열전도율이 나빠져 (그림 4)¹¹, 반응열의 조절이 힘들어 지고 수지의 질을 떨어뜨린다. 때로는 부착물(덩어리, 종이모양등)이 거름과정을 힘들게 하기도 한다.



- ① 유리내장 (1.5mm 두께)된 용기
- ② 스테인레스강 용기 (PVC 부착이 없을 때)
- ③ 스테인레스강 용기 (PVC가 평균 1mm 두께로 부착되어 있을 때)

그림 4. 중합 용기의 열전도도.

PVC 제조 공업의 초창기에는 사람이 직접 반응 용기속에 들어가 부착물을 긁어낸 적도 있으며 지금은 흔히 1.2-디클로로에탄등과 같은 용매를 사용하여 제거한다. 세척하기 전에 가능한 한 여러 배치의 중합을 행하기 위하여 각 배치 후에 위로부터 고압의 물분사를 행하여 부착물의 일부를 제거하기도 한다. 현재 위의 두 방법

을 함께 사용하고 있는 공장이 많다.

3. 중합체 부착 방지법

중합체 입자가 점착성을 가질 때는 중합율이 대략 10~30% 일때이며, 이 때 중합체의 부착이 가장 많이 생긴다. 수지의 부착은 중합 용기의 재질, 용기 내부벽의 상태, 중합에 사용하는 물질, 교반 효과, 열이동 및 유체 현상등과 관련 지워야 하는 복잡한 문제로 간단히 다룰수 없으며 이들에 관한 학술적 연구가 미비한 것은 이미 지적한 바 있다. 그러나 이 문제에 관하여 발표된 특허의 내용을 분석해보면 대략 다음과 같은 4가지 방법 혹은 이 방법들의 병용으로 수지의 부착을 감소 혹은 방지하고 있다.

- 1) 중합 용기 재료 및 설계의 적절한 선택
 - 2) 중합 방법의 조절
 - 3) 첨가제의 사용
 - 4) 중합 용기의 도장(coating)
- 편의상 이들을 차례로 살펴 보겠다.

3.1. 중합 용기의 재료 및 설계

앞에서 이미 언급한 바와 같이 중합 용기의 재료 및 표면 상태에 따라 중합체의 부착이 크게 영향을 받는다.

스테인레스강으로 되어 있는 용기에는 중합체의 부착이 심하며, 용기 내부 벽의 부식이 심한 상태에서는 더욱 그러하여 오래 사용한 용기는 2~3 배치후에 닦아내야 하는 경우도 있다. 거울처럼 연마한(mirror polished) 표면에는 부착물의 형성이 훨씬 적다. 유리로 내장된 표면은 중합체 부착이 더욱 적다¹². 그러나, 앞에서 지적한 바와 같이 유리 내장은 열전도율을 낮추어 반응열의 조절이 더 힘들고 여러 배치후에는 역시 부착물의 형성이 심하여 세척하여야 한다.

니켈과 구리의 합금으로 용기벽을 내장하면 부착물의 형성을 방지할 수 있다고 하나¹³ 의심 가는 점이 있다. 용기벽을 친수성으로 만들어 단위체나 중합체의 접근을 어렵게 하려는 의도에서 백오우크(white oak)나 유창목(lignum vitae wood)으로 내장하면 효과적이라는 결과가 일본의 구레하(Kureha) 화학에 의하여 발표된 바 있

다¹⁴. 이와 같은 방법은 확실히 효과적인 것이 예상되나 중합시에 생기는 미세한 중합체입자가 물리적으로 내장제 표면에 부착할 수 있는 흡이 없도록 내장제 표면이 되어있어야 하며, 열전도율이 크게 감소할 문제점이 있다.

반응 초기에 생기는 중합체 부착물의 형상을 보면 최후에 얻는 수지 입자보다 크기가 훨씬 작으며 용기벽에 흡이 있는 곳에 물리적으로 끼어 있는 것을 자주 보며 이런 곳이 후에 부착이 계속될 씨앗이 된다.

반응 용기의 적절한 내장이외에도 중합용기에 냉각기(condenser)를 장치하여 중합이 5~10% 진행하여 중합체가 점착성을 갖기 시작하는 단계에서 이를 작동케 하는 방법¹⁵, 중합율이 35% 정도될 때까지 중합용기를 여러개 병렬로 연결하여 중합한 후 35%를 넘으면 직렬로 중합 용기 여러개를 통하여 중합을 완결 시키는 방법¹⁶도 특허로 나와 있으나, 후자와 같은 준연속 중합법(semi-continuous polymerization method)은 실용화되고 있지는 않다.

3.2. 중합 방법의 조절

앞에서 설명한 중합과정은 일반적인 것으로 중합중 부착물 형성을 줄이기 위하여 여러가지로 변형한 방법이 보고 되어 있다.

중합이 진행됨에 따라 중합체의 부피가 줄어들며, 이 줄어든 부분의 용기벽에 수지부착물이 생기는 것을 흔히 관찰한다. 이를 방지 또는 감소하고 액면을 일정하게 유지하기 위하여 중합중 서스펜션제, 알칼리 및 무기산화제의 수용액을 위에서부터 분무하기도 하며¹⁷, 냉각수로 용기벽과 교반기의 온도를 중합 온도보다 25~50°C 이하로 유지하면 부착물의 형성이 감소한다고 한다¹⁸. 이와 관련하여 반응 용기의 하반부로부터 세척수를 올려보내어 교반기 축에 부착을 줄이거나¹⁹ 혹은 반응 용기 상부로부터 고압의 물을 세계 주입하는 방법도 특허로 나와있다^{20,21}.

일본의 Shin-Etsu 회사는 부착물 형성의 방지를 위하여 여러 각도에서 연구하고 있으며 중합법의 조절도 그 한 예이다. 중합율이 15% 정도 되면 교반을 중지하고 20~40%가 된 후에 다시

교반을 계속하여 반응을 끝낸다²². 교반을 중지하면 점착성이 큰 단계에서 서스펜션 입자가 기벽, 배플 및 교반기등에 충돌하는 회수를 줄일 수 있겠으나 반응 온도의 조절이 힘들 것이 예상된다. 또 단위체와 분산제를 넣고 저어 단위체 방울의 서스펜션이 안정화된 후 개시제를 가하여 중합을 시작하는 방법도 효과적이다²³. 서스펜션이 안정화되지 않고 반응 혼합물 윗층에 단위체가 층을 이루고 있을 때나 서스펜션 입자가 아직 클 때 개시제의 분해가 시작되어 반응 용기를 더럽게하는 경우를 방지하기 위한 수단으로 보인다.

독일의 BASF는 중합 초기에 용기벽의 온도를 반응 혼합물보다 15°C 정도 높게 유지하면서 전 반응 주기의 최소 $\frac{1}{3}$ 에 해당하는 기간동안 가열하며, 반응 혼합물의 pH는 8보다 낮게 특히 3~7을 유지하면 중합체의 부착이 적어진다고 한다²⁴. 그러나 스테인레스강 용기의 경우 반응 혼합물의 pH가 너무 낮아지면 흔히 역효과를 관찰한다. 이 밖에도 적당한 개시제의 선택²⁵, 각 성분의 주입 방법 및 운전 방법의 개선등으로 부착을 감소할 수 있다고 한다²⁶. 후자의 경우는 Shin-Etsu 회사가 개발한 대형 중합기의 사용법에 언급되어 있으며 모든 운전을 전산기가 조절하도록 되어 있다고 하나 부착 방지에 실제로 어떠한 방법을 사용하고 있는지는 서술하고 있지 않다.

3.3. 첨가제의 사용

반응 혼합물에 반응에 직접으로 관여하지 않는 적당한 첨가제를 넣어줌으로서 중합체의 부착을 감소시킬 수 있다. 수용성산화제로 과산화수소²⁷, 과망간산이나 증크롬산 및 그 염, 황산제 2세류²⁸들의 사용이 추천되었으나, 수용성 환원제도 효과적이라는 상반된 주장²⁹이 있어 이들의 효과를 의심스럽게 하고 있다.

중합체의 pH 조절을 위한 첨가제로 완충제 및 알칼리의 사용은 분명히 어느정도 도움을 주고 있는 듯하다. 보락스(borax)³⁰, 인산나트륨³¹, 피로인산나트륨³², 수산화암모늄³³과 알칼리 금속의 산화물 및 수산화물³⁴ 등이 그 예이다. 대

부분 전 반응을 통하여 반응계의 pH를 7보다 크게 유지할 것을 요구하며, 중합 초기(중합율 ~20%)에서의 pH 조절이 중요한 듯 하다. pH 조절은 부착물 형성의 방지뿐 아니라 스테인레스강으로 된 용기의 경우는 부식과도 관련지어 고려되어야 한다.

계면활성제를 다가 금속염과 함께 서스펜션제와 동시에 사용하여 서스펜션 중합을 행하면 수지의 가소제 흡수성이 좋아지고 중합체의 부착이 감소한다³⁵는 등 계면활성제의 병용이 시도된 바 있으나 계면활성제의 종류와 양에 따라 그 영향이 크게 차이가 난다. 필자의 경험에 의하면 일반적으로 계면활성제의 사용은 부착 방지에 도움을 주지 못하는 외에 오히려 수지입자의 크기, 열안정성등의 문제를 제공한다.

앞에서 말한 수용성 산화제나 환원제이외에 무기 화합물로 요오드나 브롬화물³⁶, 다가 금속염과 아질산나트륨 혹은 아질산암모늄을 사용하면 매우 효과적이라 한다. 주장된 다가 금속염의 대표적 예로는 염화칼슘³⁷과 황산알루미늄³⁸ 몰르브덴염³⁹ 등이 있다. 이와 같은 방법을 시도할 때에는 금속이온이나 염이 중합속도나 PVC의 열안정성등에 미치는 영향을 고려하여야 하며, pH의 조절과 함께 쉬운 방법으로 많은 연구가 계속되고 있다.

유기 화합물로는 벤조트리아졸과 EDTA의 나트륨염⁴⁰, 비교적 낮은 온도에서 분해하여 산화제 노릇을 하는 유기 과산화물(과산화디카르본산 이소프로필, IPP)⁴¹, 아진 계통의 염료²³, 디메틸디티오카르바미산의 염⁴², 디메틸디티오카르바미산인 크산트산의 염과 수용성 다가 금속의 염⁴³, 스테아르산칼슘을 세틸알코올로 처리한 혼합물⁴⁴, 스테아르산알루미늄⁴⁵ 등이 수지부착 방지에 좋다고 한다. 스테아르산알루미늄은 PVC의 벌크중합에 사용하면 4배치후에 부착물의 양이 약 $\frac{1}{10}$ 로 줄어들었다고 하며 서스펜션에서도 같은 효과를 줄지는 의문시된다.

3.4. 중합 용기의 도장

중합 용기의 내부벽, 배플표면, 교반기축 및 임펠러(impeller)의 표면을 도장하면 중합중 중

합체의 부착을 줄일 수 있다고 주장된 화합물은 그 종류가 매우 다양하며 Shin-Etsu 회사의 한 특하는 몇 십 가지의 화합물을 열거하고 있을 정도이다⁴⁶.

카르복시기를 갖고 있는 염화비닐의 중합체⁴⁷, 자유 라디칼 중합 억제제(inhibitor) (α -메틸스티렌, 아세토페논, 페놀류)⁴⁸, 타르나 피치⁴⁹, 페로시안산칼륨, 페리시안산칼륨, 로탄산칼륨 및 Reinecke염⁵⁰, 황⁵¹, 니켈⁵², 티탄산트리에탄올아민(triethanolamine titanate)이나 티타닐아세틸아세톤으로 다리 결합된 폴리비닐알코올, 녹말 혹은 인산녹말⁵³, 인산에스테르나 알칼리염⁵⁴ 디인돌릴⁵⁵ 등이 언급되고 있다. 끝의 디인돌릴은 벌크 중합에 효과적이고, 니켈도장은 에멀션 중합에도 좋다고 한다.

친수성 기를 갖고 있는 중합체로 내부 용기벽을 도장하면 중합체의 부착이 훨씬 감소함은 종종 관찰되며 Shin-Etsu 회사가 주장한 화합물중 몇가지 염료도 놀랄만큼 좋은 결과를 준다. 물론 수지의 색깔, 물성등에는 악영향을 준다. 위에서 말한 화합물 이외에도 숄폭시화물이나 숄폰⁵⁶, 염료와 옥시산의 병용^{57,58}, 티오시안산염⁵⁹, 전자주게(니그로신 염기)와 전자받게(니그로신)의 혼용⁶⁰, 폴리아미드와 클로로필⁶¹로 도장하여 부착을 방지할수 있다고 한다. 특히 최후의 경우는 스테인레스강 반응 용기를 사용하여 매 중합 배치마다 나일론과 클로로필의 용액을 분무하여 도장하면 50배치 후에도 전혀 수지의 부착이 없었다고 한다.

벌크 중합에서 피로갈롤⁶²과 인산⁶³이 효과적이라 하며 전자의 경우는 자유 라디칼 중합 억제제의 일환으로 생각하면 서스펜션 중합에도 어느 정도 효과적일 것이 예상된다.

앞에서 말한 여러가지 방법에서도 지적한 바 있드시 도장에 사용한 화합물의 선택에도 중합 속도, 중합 용기 운전상의 문제점, 수지의 성질에 미치는 영향등을 고려하여야 함은 물론이다.

4. 소규모 연구 방법

실험실이나 중간시험공장(pilot plant)에서 수지 부착 방지를 연구하고자 할 때에 사용할 수

있는 화학적 실험법에 관하여 짧게 언급하겠다.

PVC의 중합을 행할 소규모의 고압 반응 용기(흔히 스테인레스강이나 유리로 내장된 스테인레스강으로 되어 있음) 자체의 설계 변경을 자주 하기는 어려우므로 중합 방법의 변경, 내장, 도장 및 첨가제의 영향을 조사하는데 국한되는 경우가 대부분이다.

중합 과정의 조절에서는 중합에 필요한 각 성분의 도입 순서, 시간, 방법, 성분의 변경, 반응 온도의 조절, 교반 방법의 변화를 생각할 수 있다. 각 조건에서 중합 단계에 따른 부착물의 형상, 부착 정도, 부착이 자라나는 모양등을 관찰하므로써 유익한 정보를 얻을 수 있다. 수지의 부착이 시작되거나 많이 생기는 용기벽 부분에 어떤 결함이나 특이성이 있는지 알아보는 것도 매우 중요하다.

내장물의 선택에서는 용기의 내부 기벽 전체를 내장물로 처리하지 말고 몇 곳에 넓은 줄무늬(stripe)형으로 내장제를 용기벽에 붙혀 내장제 표면과 용기 기벽에 생기는 수지의 부착을 비교한다. 이 방법은 불용성이거나 이동성이 없는 도장제를 실험할 때에도 적용된다.

액체이거나 혹은 반응 조건에서 반응물에 쉽게 씻겨 나올 수 있는 화합물을 실험할 때에는 용기벽의 일부에만 칠하여서는 그 효과를 알기 어려우므로 전체를 칠하여 결과를 관찰하여야 한다. 도장제로 사용했을 때에 긍정적인 결과를 주는 물질은 첨가제로 사용했을 때에도 같은 결과를 얻을 수 있는지 검토하여야 함은 물론이다.

첨가제의 경우는 반응중 어느 단계에, 어떤 방법으로, 어느 양을 첨가하는 것이 가장 효과적인지 조사하여야 한다. 같은 첨가제라도 첨가 시기나 양에 따라 크게 차이나는 결과를 주는 것이 보통이다. 일련의 연구가 끝나면 긍정적인 결과를 준 방법을 병용하는 것을 검토한다. 긍정적인 방법의 병용이 오히려 부정적인 결과를 주는 경우가 매우 혼함을 지적해 둔다. 그만큼 수지 부착 방지는 복잡한 문제이다.

실험실에서 발견한 가장 효과적인 방법이나 조건을 대형 중합 용기에서 재차 실험할 때에는,

대형용기의 모양, 내부 표면의 상태, 교반 장치, 반응열의 조절등 여러가지 면에서 소형 중합 용기와 다르기 때문에 같은 결과를 얻지 못할 경우가 많다. 따라서, 처음에 사용할 소형 중합용기를 가능한한 대형 용기에 준하게 제작하여 실험하는 것이 무엇보다도 중요하다. 내장제나 불용성 도장제의 실험에서는 이와 같은 영향이 훨씬 적다.

5. 맺 음 말

서스펜션 PVC의 생산성과 제품의 품질을 향상시키려는 여러가지 방법중에서 중합중에 용기 내부 기벽에 생기는 수지 부착의 감소 및 방지법에 관하여 1970년대에 발표된 특허를 중심으로 검토하였다. 이 문제의 해결은 중합 용기가 점차 대형화되고 생산이 자동화됨에 따라 더욱 중요하게 되고있으며 현재도 이에 관하여는 세계 각국의 PVC 제조 회사나 기타 기관에서 연구가 진행되고 있다.

어떤 방법에 의하여 이 문제를 부분적으로 혹은 완전히 해결하려고 하던, 그 방법에 의하여 얻어진 제품의 질을 항상 고려하여야 하며, 생산성이나 경제성에 역효과를 가져와서는 안되므로 이 문제는 더욱 까다로운 면이 있다.

현재로는 효과적인 반응열의 제거, 용기 내부의 내장, 각 배치후에 쉐 물분사에 의한 용기벽의 세척, 반응 혼합물의 pH의 조절, 교반의 조절, 선별된 중합 성분등으로 이 문제를 부분적으로 해결하고 있는 듯하다. 그러나 앞에서 지적한 바와 같이 아직 조직적이고 학술적인 연구가 별로 눈에 띄이지 않고 있어 이 분야에 관심을 갖고 있는 사람들의 아쉬움을 금치 못하게 하고 있다. PVC중합 자체의 복잡성을 생각한다면 그 이유가 어느정도 이해가 갈 것이다. 서스펜션 중합에서 보다는 이 문제가 훨씬 더 심각한 에멀션 중합에서 이를 해결하기는 더욱 어려울 것이 예상된다.

인 용 문 헌

1. F. H. Winslow and W. Matreyek, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1108(1951).

2. G. Benetta and G. Cinque, *Chim. Ind. (Milan)*, **47**, 500(1965).
3. W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311(1949); **5**, 249(1954).
4. J. T. Davis, "Surface Activity (J.H. Schullman, ed.)," Butterworth, London, 1957, pp. 426-437.
5. S. Ross, E. S. Chen, P. Becher, and H. J. Ranauto, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1681(1958).
6. L. F. Albright, *Chem. Eng.*, **74**(11), 145 (1967).
7. C. F. Ruebensaal, *Chem. Eng.*, **57**(12), 102(1950).
8. "From Vinyl Chloride to PVC by Suspension Polymerization", *Chem. Eng.*, **62**(7), 128, 130, 132(1955).
9. G. Weyermuller and R. A. Wilson, *Chem. Process*, **23**, 56(1960).
10. "The Production of Plastics at Barry", *Ind. Chemist*, Aug. 1954, p. 374.
11. 佐伯康治, 化学装置, 1969年9月号, p. 49.
12. G. Weyermuller and R. A. Wilson, *Chem. Press*, **23**, 56(Sept. 1960).
13. T. Nishio et al. (to Kanegafuchi chemical Industry Co., Ltd.), *Japan. Kokai* 73-49876 (July 13, 1973).
14. H. Noziri, M. Sugahara, and H. Tanno (to Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), *Ger. Offen.* 2460260(Oct. 2, 1975).
15. Shin-Etsu Chemical Ind. Co., Ltd., (Japan), *Great Brit. Pat.* 1304666 (Jan 23, 1973).
16. Kureha Chemical, *Japan.* 68-9751 (April 22, 1968).
17. Shin-Etsu Chemical Ind. Co., Ltd., *Japan.* 73-41904 (Dec. 10, 1973).
18. K. Ruff (to Dynamit Nobel A-G.), *Ger. Offen.* 2451695 (May 6, 1976).
19. Chemische Werke Huls A-G. *Netherland.* 71-05293 (April 20, 1971).
20. D. Baldini et al. (to Anic S. P. A.), *Ger. Offen.* 2635487 (June 30, 1977).
21. A. Nakamura et al (to Ryonichi K.K.), *Japanh. Kokai* 77-41689 (Mar. 31, 1977).
22. Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd., *U. S Pat.*, 3544539 (Dec. 1, 1970).
23. Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd., *Great Brit.* 1304654 (Jan. 24, 1973).
24. Badische Anlin & Soda Fabrik A.-G., *Ger. Offen.* 2212962 (Sept. 20, 1973).
25. Shin-Etsu Chem. Ind. Co. Ltd., *U. S. Pat.* 3753966 (Aug. 21, 1973).
26. M. Nakagawa, CEER, p. 12-16. (March 1970).
27. K. Flatau, L. Hinz, and B. Terwiesch (to Chemische Werke A.-G.), *Ger. Offen.* 2437044 (Feb. 16, 1976).
28. Shin-Etsu Chem. Ind. Co. Ltd., *Japan.* 71-20821 (June 11, 1971).
29. Wacker-Chemie GMBH, *Fr. Pat.* 2185-638 (May. 24, 1973).
30. J. I. Jin (to Stauffer Chemical Co.), *Ger. Offen.* 2518814 (Nov. 13, 1975).
31. Japan Carbide Ind. Co., Inc., *Japan.* 72-34690 (Nov. 22, 1972).
32. Japan Carbide Ind. Co., Inc., *Japan.* 72-34584 (Nov. 21, 1972).
33. Japan. Carbide Ind. Co., Inc., *Japan.* 73-04589 (Jan. 20, 1973).
34. Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd., *Japan.* 70-37988 (Dec. 1, 1970).
35. Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd., *Japan.* 73-05886 (Jan. 25, 1973).
36. D. Tytgat, L. Clerbois, and S. Noel (to Solvay et Cie.), *Ger. Offen.* 2636324 (March 3, 1977).
37. H. Tachibana (to Kanegafuchi. Chem. Ind. Co., Ltd.), *Japan. Kokai* 75-126786 (Oct. 6, 1975).
38. H. Tachibana et al. (to Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), *Japan. Kokai*, 76-04288 (Jan. 14, 1976).
39. A. Taniyama et al. (to Ryonichi K.K.),

- Ger. Offen.* 2555793 (June 23, 1977).
40. D.R. Weimer and A.M. Durr (to Continental Oil Co.), *Ger. Offen.*, 2538148 (May 6, 1976).
 41. Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd., *Japan.* 73-14437 (May 7, 1973).
 42. Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd., *Belg.* 837070 (June 24, 1967).
 43. H. Tachibana et al. (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), *Japan. Kokai* 76-13599 (Nov. 25, 1976).
 44. K. Ogawa (Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd.), *Japan. Kokai* 77-00883 (Jan. 6, 1977).
 45. J. Drobig et al., *Ger. (East)*, 118289 (Feb. 20, 1976).
 46. Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd., *U.S. Pat.* 3669946 (June 13, 1972).
 47. Japanese Geon Co, Ltd,
Japan. Pat. 74-02992 (Jan. 23, 1974).
 48. Sumitomo Chemical Ind. Co., Ltd., *Japan.* 73-44375 73-44375 (June 23, 1973).
 49. *Kureha Chemical Ind. Co., Ltd., Japan.* 72-42981 (Dec. 18, 1972).
 50. Mitsui Toatsu Chemicals Co., Ltd., *Japan.* 72-34 976 (Nov. 22, 1972).
 51. S. Aruga, K. Nakano, and S. Ishibashi (to Chisso Corp.), *Japan.* 75-27874 (Sept. 10, 1975).
 52. K. Flatau and B. Terwiesch (to Chemische Werke Huels A.-G.), *Ger. Offen.* 2405978 (Aug. 21, 1975).
 53. J. Petersen (to Kernord AB), *Ger. Offen.* 2522473 (Nov. 27, 1975).
 54. K. Ogawa et al. (to Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd.), *Ger. Offen.* 2548056 (May 6, 1976).
 55. M. Nishigaki et al. (to Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), *U.S. Pat.* 3959235 (May 25, 1976).
 56. H. Kawasumi et al. (to Toa Gosei Chemical Ind. Co., Ltd.), *Japan. Kokai* 76-151788 (Dec. 27, 1976).
 57. K. Ogawa et al. (to Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd.), *Japan. Kokai* 76-142090 (Dec. 7, 1976).
 58. K. Ogawa et al. (to Shin-Etsu Chem. Ind. Co. Ltd.), *Japan. Kokai* 76-142089 (Dec. 7, 1976).
 59. H. Kawasumi et al. (to Toa Gosei Chem. Ind. Co., Ltd.), *Japan, Kokai* 77-05882 (Jan. 17, 1977).
 60. S. Koyanagi et al. (to Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd.), *Ger. Offen.* 2632468 (Feb. 10, 1977).
 61. H. Kawasumi. et al. (to Toa Gosei Chem. Ind. Co., Ltd.), *Japan. Kokai* 76-107385 (Sept. 22, 1976).
 62. K. Ogawa et al (to Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd.), *Ger. Offen.* 2611385 (Oct. 7, 1976).
 63. K. Ogawa et al. (to Shin-Etsu Chem. Ind. Co., Ltd.), *Japan. Kokai* 76-109985 (Sept. 29, 1976).