

회분식 반응기에서 Polystyrene 합성에 관한 이론적 고찰

우 명 우
순천대학 고분자공학과
(1988년 11월 1일 접수)

A Theoretical Study of Polystyrene Synthesis in a Batch Reactor

Myung-Wu Woo

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Suncheon National University, Suncheon, 540-070, Korea
(Received November, 1, 1988)

요 약 : 개시제로 benzoyl peroxide(BPO)를 이용한 polystyrene(PS)의 합성에 미치는 여러 가지 요인들에 대하여 연구하였다. 개시제의 농도, 용매의 농도 및 용도의 영향과 반응기의 열전달 효과가 반응에 미치는 효과를 전산 모사를 통하여 분석하였다. 또한 초기 반응 온도가 생성물의 분자량 분포에 미치는 영향을 알아보았다.

Abstract: The influencing factors to the polystyrene synthesis by benzoyl peroxide were studied. The effect of initiator concentration, solvent concentration, reaction temperature, and heat transfer to the reactor was studied by numerical simulation. Also the initial reaction temperature effect on the molecular-weight distributions was studied.

서 론

절연성이 뛰어나고, 투명하며, 성형이 쉬운 PS는 범용성 고분자로서 그 용도가 다양하여 널리 쓰이고 있다. 이에 따라 매우 오래전부터 PS의 합성에 대한 연구가 이루어져왔다. Duerksen등¹⁻³은 styrene의 열중합에 대한 실험 연구로부터 반응기구에 대한 고찰을 하였다. Brooks등은⁴ 중합반응 기구에서 밀도와 점도의 온도에 따른 영향을 고려한 중합 반응 기구가 실험 결과와 잘 일치함을 보였다. Sacks등은⁵⁻¹⁰ gel effect를 고려한 반응 기구에서 중합 반응의 최적화에 대한 연구를 행하여 개시제의 농도와 반응 온도가 일

정한 경우가 가장 적절하다고 발표하였다. 또한 중합반응에 있어서 분자량 분포는 체류 시간 분포나, 혼합에 의한 영향보다 온도의 영향이 훨씬 큰 것으로 보고되어 있다. Takamatsu등은¹¹ 회분식 반응기에서 PS의 분자량 분포 최적화에 대한 연구를 행하였다. Kim과 Choi는¹² bifunctional 개시제를 이용하여 styrene 합성에 관한 연구를 행한 결과로부터 고분자량 분포의 중합체를 얻을 수 있다고 발표하였다. 이 때에 반응기의 안정성 문제도 발생한다고 보고하였다.

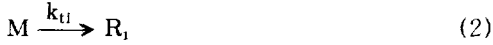
본 연구에서는 기존의 연구 결과들이 부분적인 연구에 그쳤음에 착안하여 이상적인 회분 반응기에서 styrene 중합에 영향을 미치는 여러가지

요인들에 대하여 연구를 수행하였다.

반응계의 고찰

PS합성 반응은 free-radical 중합 반응으로 간주하여 다음과 같은 반응 기구를 고려하였다.¹³

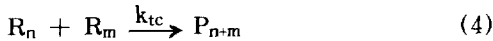
개시 반응



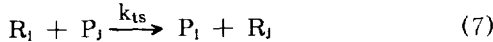
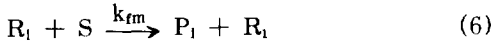
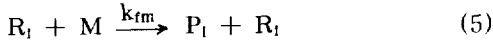
성장반응



정지 반응



연쇄 이동 반응



여기서 I는 개시제, M은 단량체, R은 라디칼, P는 dead polymer, S는 용매의 농도, 그리고 k는 각 단계의 속도상수를 가리킨다. 위의 반응 경로에 따라 사용된 속도상수들은 기존의 연구 결과들을¹³⁻¹⁵ 고려하여 Table 1의 값을 이용하였다.

위의 반응 기구에서 각성분의 수지식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$dI / dt = -2fk_d I \quad (8)$$

$$dM / dt = -k_{ti}M^3 - k_pRM - k_{fm}RM \quad (9)$$

$$dR / dt = 2fk_dI + k_{ti}M^3 - 2k_{tc}R^2 \quad (10)$$

$$dP / dt = \frac{1}{2}k_{tc}R^2 + k_{fs}RS + k_{fm}RM \quad (11)$$

$$dS / dt = -k_{fs}RS \quad (12)$$

여기에서 f는 개시제의 효율을 가리킨다.

한편 반응기에서의 에너지 수지를 취하면 다음과 같다.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H)}{\rho C_p V} \frac{dM}{dt} - \frac{UA}{\rho C_p V} (T - T_c) \quad (13)$$

여기에서 T는 반응기의 온도, ΔH는 반응열, ρ는 반응물의 밀도, C_p는 비열, V는 반응기의 부피, U는 열전달 계수, A는 반응기의 표면적, 그리고 T_c는 냉각수의 온도를 나타낸다.

위의 식(8)~(13)의 전산 모사는 Table 2의 값을 이용하여 IMSL의 DGEAR 방법으로 계산하였다.¹⁶

결과 및 고찰

개시제 및 연쇄이동제 농도의 영향

일정 온도에서 개시제의 농도에 따른 단량체의 변환율은 짧은 시간의 범위에서는 일정하게 변하고 있음을 알 수 있었다. 한편, 식(8)~(9)에 의하면 연쇄 이동제 농도 변화가 개시제나 단량체의 전환율에 영향을 미치지 않는다. 그러나 연쇄 이동제의 농도가 중합체의 수평균 분자량에 영향을 미치고 있음을 본 연구에서 확인하였다.

Table 1. Reaction Rate Constants

	Frequency factor	Activation energy (cal / gmole)
k _d	1.073 × 10 ¹⁴	29600
k _{ti}	1.23 × 10 ¹⁰	37000
k _p	1.051 × 10 ⁷	7070
k _{tc}	1.255 × 10 ⁹	1680
k _{fm}	2.31 × 10 ⁶	12700
k _{fs}	0.3115	5500
k _{ts}	0.0	

Table 2. Standard System Parameters

I	0.2	(gmole / l)
M	3.264	(gmole / l)
S	7.44	(gmole / l)
f	0.55	
ρ	1.0	(g / cm ³)
C _p	3.5	(cal / gmole K)
A	1.0	(cm ²)

반응 온도의 영향

반응 온도 상승에 따른 PS 합성 반응을 고찰한 결과 Fig. 1, 2와 같이 나타났다. 즉, 온도 증가에 따라 중합 속도가 증가하며 개시제의 농도가 급격히 줄어들고 있음을 보여주고 있다. 그리고 온도가 높아질수록 분자량이 낮아지고 중합체가 빨리 형성되나, 단량체의 한계 전환율은 낮게 나타나고 있음을 보여주고 있다.

반응기 크기에 따른 영향

식 (13)에서 보면 반응기 크기가 반응에 영향을 미치는 요인이 됨을 알 수 있다. 단열 반응기로 간주하여 반응기 크기에 따른 결과를 고찰하여 Fig. 3, 4, 5를 얻었다. Fig. 3의 결과로 보아 PS 합성에서 반응기의 크기가 작은 경우에 급격한 온도 상승 효과가 나타나서 반응의 안정성(stability)

문제가 유발될 수 있음을 보인다. 반응의 안정성 문제에 대해서는 앞으로도 연구되어야 할 점으로

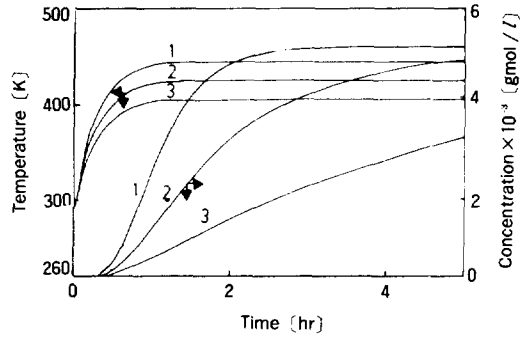


Fig. 3. Reactor volume effect on reaction temperature. (1:50cm³, 2:10cm³, 3:5cm³).

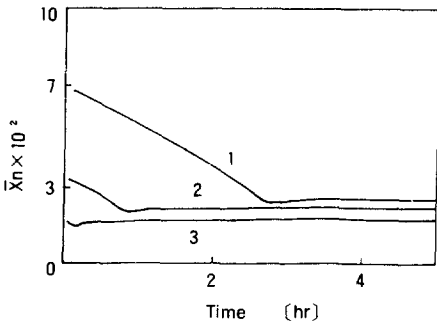


Fig. 1. Effect of temperature on monomer and initiator conversion. (1:353K, 2:373K, 3:393K).

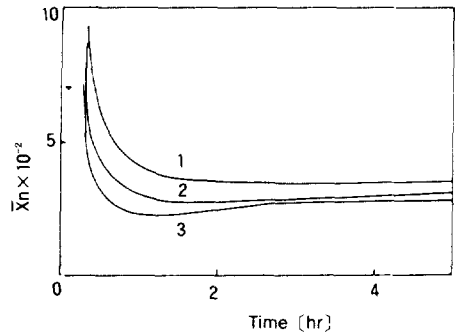


Fig. 4. Reactor volume effect on initiator and monomer conversion. (1:50cm³, 2:10cm³, 3:5cm³).

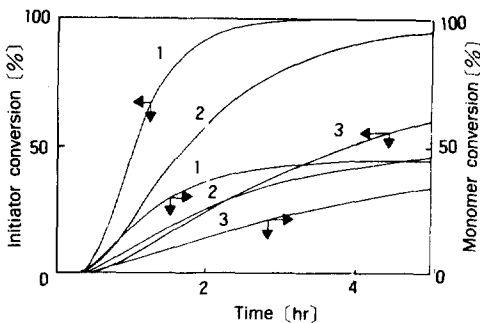


Fig. 2. Effect of temperature on number-average molecular weights.

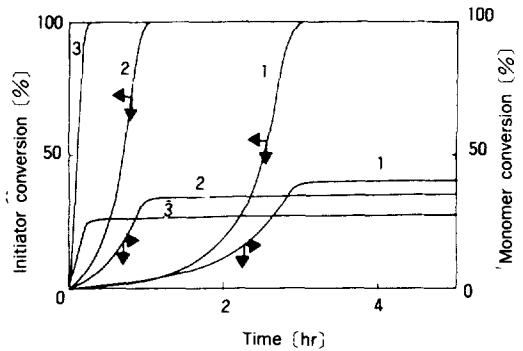


Fig. 5. Reactor volume effect on number-average molecular weights. (1:50cm³, 2:10cm³, 3:5cm³).

사료된다. 또한 Fig. 4,5를 보면 반응기 크기가 반응에 미치는 열효과로 인하여 개시제의 농도가 급격하게 감소하여 생성물의 수평균 분자량 및 단량체 전환율에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

열전달 계수의 영향

PS 합성 반응이 발열 반응이므로 반응기에서의 열전달 효과가 중요하다. 열전달 계수에 따른 영향을 고찰하여 Fig. 6,7,8의 결과를 얻었다. Fig. 6에서 열전달 계수가 작은 경우에는 반응기 내부 온도가, 개시제가 소멸될 때까지, 증가하고 있음을 보여주고 있다. 열전달 계수는 반응기의 재질에 따라 결정된다. 이 결과로부터 PS합성 반응에

있어서는 적절한 반응기 재질을 선택해야 함을 알 수 있다. 또한 열전달 계수의 영향은 온도를 제외하고는 반응기 크기에 따른 영향과 유사한 결과를 보여주고 있다.

냉각수 온도의 영향

냉각수의 온도에 따른 영향을 고찰하여 Fig. 9,10,11의 결과를 얻었다. 그림에서 보는 바와 같이 냉각수의 온도는 반응의 최종 온도를 결정짓는 중요한 변수임을 알 수 있다. 한편 반응시간 경과에 따른 수 평균 분자량은 앞에서의 결과들과 다른 양상을 보이고 있는데 이는 냉각수의 온도가 반응 생성물의 분자량에 영향을 미치고 있음을 보여준다.

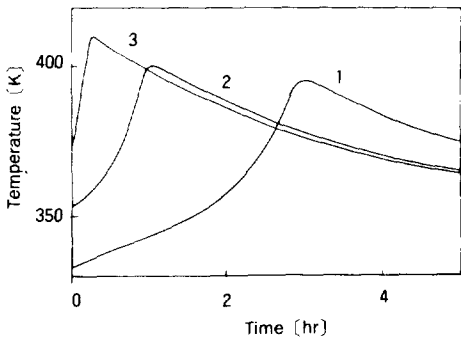


Fig. 6. Heat transfer coefficient effect on reaction temperature. ($1:10^{-1}$, $2:10^{-3}$, $3:10^{-5}$ cal/sec cm²).

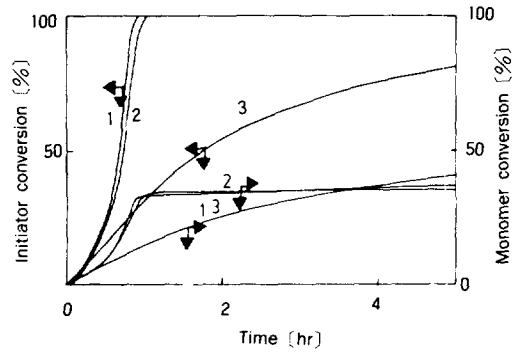


Fig. 8. Heat transfer coefficient effect on number-average molecular weights. ($1:10^{-1}$, $2:10^{-3}$, $3:10^{-5}$ cal/sec cm²).

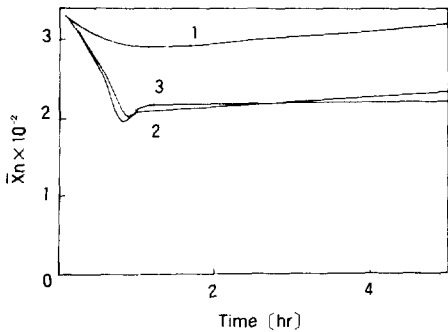


Fig. 7. Heat transfer coefficient effect on initiator and monomer conversion. ($1:10^{-5}$, $2:10^{-3}$, $3:10^{-1}$ cal/sec cm²).

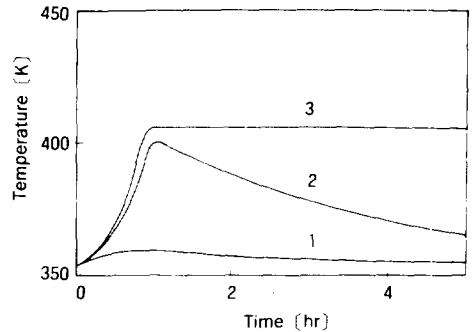


Fig. 9. Coolant temperature effect on reaction temperature. ($1:333K$, $2:353K$, $3:373K$).

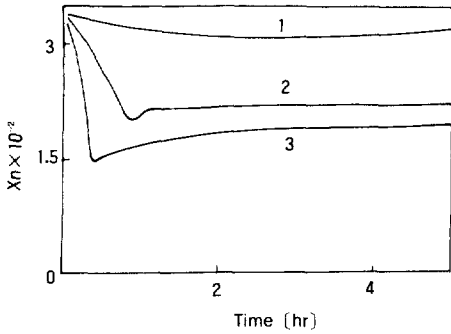


Fig. 10. Coolant temperature effect on initiator and monomer conversion. (1:333K, 2:353K, 3:373K).

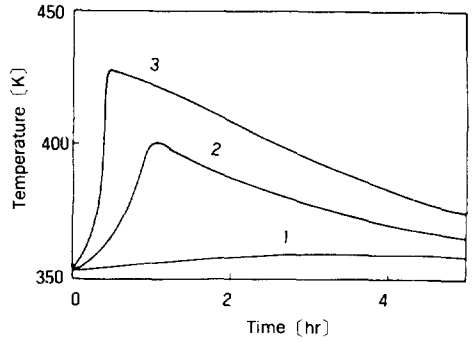


Fig. 12. Temperature lag effect on reaction temperature and polymer concentration. (1:393K, 2:413K, 3:433K).

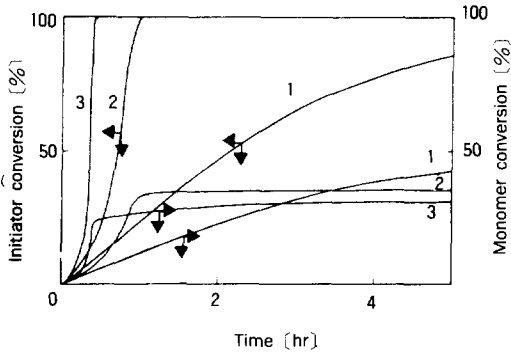


Fig. 11. Coolant temperature effect on number-average molecular weights. (1:333K, 2:353K, 3:373K).

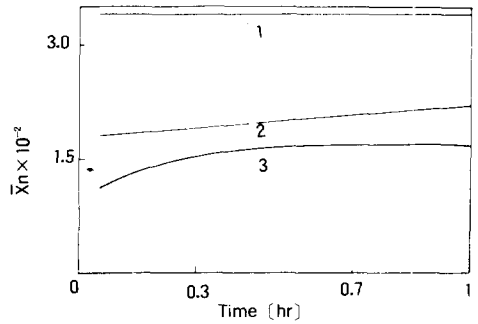


Fig. 13. Temperature lag effect of initiator and monomer conversion. (1:433K, 2:413K, 3:393K).

초기 반응 온도의 영향

단량체를 개시제와 함께 넣고 반응을 개시하게 되면 반응 온도에 이르기까지 걸리는 시간 동안에 반응이 일어나서 생성물의 불성에 크게 영향을 미칠수도 있다. 초가에 반응기 내부의 온도가 상온(25℃)으로부터 여러가지 반응 온도에 이르기까지의 영향들을 고찰하여 Fig. 12,13,14의 결과를 얻었다. Fig. 12의 결과에서 보면 반응 온도에 도달하기 전까지는 반응이 거의 일어나지 않다가 개시제가 분해될 수 있는 온도에 이르러야 반응이 일어남을 알수있다. 즉, 반응 온도 도달 시간까지의 시간 지연 효과가 있음을 보여주고 있다. 그리고 Fig. 13,14의 결과를 보면 초기반응

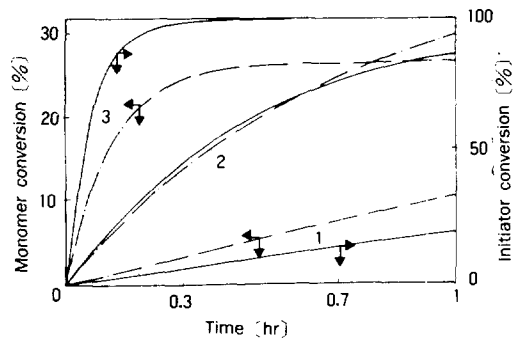


Fig. 14. Temperature lag effect on number-average molecular weights. (1:393K, 2:413K, 3:433K).

온도도달 시간까지 반응이 생성된 중합체의 수평균 분자량에 크게 영향을 미치는 것을 알수있다.

결 론

이상의 벤조일페록사이드에 의한 폴리스티렌 합성에 관한 연구로부터 다음과 같은 결과를 얻었다. 먼저 일정 시간 내에서는 개시제의 농도에 따른 단량체의 전환율은 비례 관계가 유지됨을 알 수 있었다. 그리고, 연쇄 이동제는 개시제나, 단량체의 전환율에 미치는 영향이 적은 것으로 사료된다. 또한 반응 온도, 반응기 크기, 열전달 계수에 의하여 반응은 크게 영향을 받으며 안정성 문제가 유발될 경우도 있음을 알 수 있었다. 한편 초기에 반응 온도에 이르기까지 가해주는 열량의 변화에 따라서는 반응 온도에 도달하는 시간이 달라짐으로 인하여 반응물의 분자량에 크게 영향을 미친다.

참 고 문 헌

1. J. H. Duerksen, A. E. Hamiele, and J. W. Hodgins, *AIChE.*, **13**, 1081(1967).
2. A. E. Hamielec, J. W. Hodgins, and K. Tebbens, *AIChE.*, **13**, 1087(1967).
3. A. W. Hui and A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749(1972).
4. B. W. Brooks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1983).

5. M. E. Sacks, S. Lee, and J. A. Biesenberger, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 2281(1972).
6. M. E. Sacks, S-I. Lee, and J. A. Biesenberger, *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 241(1973).
7. G. ver Strate and W. Phillippoff, *Polymer Letters*, **12**, 267(1974).
8. D. C. Time and L. F. Kubicek, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 2145(1974).
9. S-A, Chen and W-F. Jeng, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 735(1978).
10. V. A. Kirilov and W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1499(1978).
11. T. Takamatsu, S. Shioya, and Y. Okada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 93(1988).
12. K. J. Kim and K. Y. Choi, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1311(1988).
13. L. A. Cutter and T. D. Drexler, "Computer Applications in Applied Polymer Science", ed. by T. Provder, p13, ACS Symp. Ser., 197, Washington, D. C., 1982.
14. H. Husian and A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1207(1978).
15. M. Buback, et. al., *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **26**, 293(1988).
16. MATH / PC-LIBRARY, USER'S MANUAL, IMSL, Inc. 1985.