

PVC 현탁중합에서 Kinetic Model

우 동균 · 이 동현 · 김 대용 · 최 영민 · 민 태익
한화그룹중합연구소

Kinetic Model of PVC Suspension Polymerization

D. K. Woo, D. H. Lee, D. Y. Kim, Y. M. Choi, and T. I. Min
HanWha Group R&E Center

서론

PVC는 현탁중합, 괴상중합, 유화중합 및 용액중합에 의하여 생산되며, 그 중 약 80% 가 현탁중합에 의하여 생산된다. PVC 현탁중합에서 단량체인 VCM(Vinyl Chloride Monomer)이 연속상인 물에 주어진 교반력에 의해 액적을 형성하고 액적 내에 분산된 개시제에 의하여 PVC 중합이 진행된다. 중합된 Polymer는 Monomer에 Insoluble 하므로 중합진행과정에서 석출하여 Heterogeneous Phase를 형성한다. Monomer Phase는 근본적으로 순수한 Monomer로 생각되지만 Polymer Phase는 Monomer가 Swell 된 상태이다. Xie 등[1]에 따르면 PVC 중합이 진행됨에 따라 Monomer 상의 체적은 감소하는 반면 Polymer 상의 체적은 증가한다. 그러나 각 상의 조성은 일정하다고 보고하였다.

Talamini[2]는 최초로 PVC 중합에서 Two-Phase Theory를 Kinetic Model에 적용하였다. 그 이후에 Abdel-Alim 과 Hamielec[3], Kuchanov 와 Bort[4], Kensall 과 Maitland[5] 그리고 Xie 등[1]이 Talamini Model을 약간씩 수정하여 발전시켰다. 가장 최근에 발표된 Hamielec-Xie Model은 Two-Phase Theory를 Basis로 Monomer와 Polymer 상간의 Radical Migration이 있고 Monomer와 개시제는 Polymer Phase로 빠르게 확산하기 때문에 항상 Equilibrium Partition을 갖는다고 가정하였다. 그러나 Hamielec-Xie Model은 개시제가 Peroxide인 경우 개시제 Efficiency를 1로 가정하였으나 Gravimetric Method를 이용하여 반응시간에 따른 Conversion을 측정 한 결과 개시제 Efficiency가 Cage Effect에 의하여 Efficiency를 100% 발휘하지 못하였다.

그러므로 본 연구에서는 Monomer와 Polymer의 개시제 Efficiency를 Model Parameter로 사용하여 중합시간에 따른 전화를 Data를 Optimization 하였다. 또한 Peroxide 개시제를 Pair로 사용하였을 때에 대한 실험 Data도 제시하였다.

Model Development

VCM 중합의 Kinetic 메카니즘은 Xie[6]에 의해 상세히 설명되었으며, Hamielec-Xie[1]의 Model을 Basis로 Monomer와 Polymer Phase의 개시제 Efficiency를 Model Parameter로 사용하였다. 일반적으로 단위시간당 전화를 나타내는 중합율은 식(1)과 같이 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_p}{N_0 M_m} ([R.]_1 M_1 + [R.]_2 M_2) \quad (1)$$

여기서 N_0 는 VCM의 초기 mole 수이며 M_m 는 VCM의 분자량이다. 식(1)의 전화율은 중합반응압력이 일정한 경우와 압력강하가 일어나는 경우로 분리된다.

1) 압력이 일정한 경우

Hamielec-Xie의 Model 에 의하면 Two-Phase 에서 Radical Balance 는 다음과 같이 표현된다.

$$[R.]_1 = \frac{\sqrt{J_1^2 + 4K_n J_2} - J_1}{2K_n} \quad (2)$$

$$[R.]_2 = \left[\frac{R_2(1-K_{de}) + K^* R_n V_1/V_2 + J_n V_1/V_2 (\sqrt{J_1^2 + 4K_n J_2} - J_1)/2K_n}{K_2} \right]^{1/2} \quad (3)$$

여기서 $J_1 = K^* K_{fm} [M]_1$

$$J_2 = R_n(1-K^*) + K_{de} R_2 V_2/V_1$$

Two-Phase 중합계에서 Initiation 반응은 Monomer와 Polymer Phase 양쪽에서 일어난다. Two-Phase 에서 Monomer 농도가 $X < X_f$ (critical conversion) 에서는 일정하므로 Monomer와 Polymer 상에서 단위체적당 Initiation 율은 다음과 같이 상수로 표현될 수 있다.

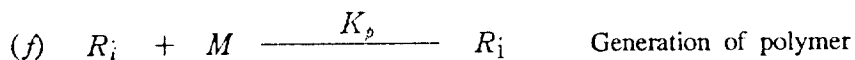
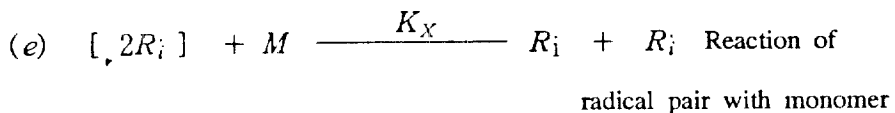
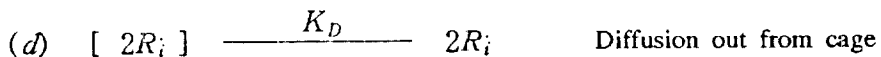
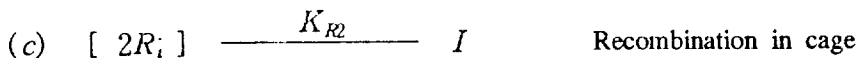
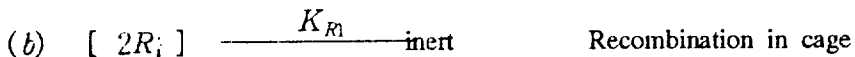
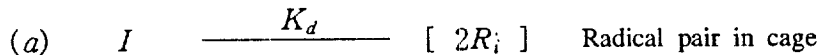
$$K_I = \frac{R_2}{R_n} = \frac{2f_2 K_{d2} [I_2]}{2f_1 K_{d1} [I_1]} \quad (4)$$

여기서 K_I 는 개시제의 Partition Coefficient 를 나타낸다. Xie[6]에 의하면 $f_1=f_2=1$ 이고 $K_{d1} = K_{d2}$ 이라고 가정하였으나 본 연구의 결과 f_1 과 f_2 값은 1 이 아님을 알 수 있었다. 또한 개시제의 Partition Coefficient 인 K_I 값을 Xie[6] 는 Parameter Optimization 결과 0.77 로 제시하였다. 그러므로 전체 개시제의 Mole Balance에 근거하여 개시제 농도는 다음과 같다.

$$[I]_1 = I_0 \exp(-K_d t) / (V_1 + K_I V_2) \quad (5)$$

$$[I]_2 = K_I \frac{f_1}{f_2} [I_0] \quad (6)$$

개시제의 분해상수와 효율이 온도뿐만 아니라 개시제와 Solvent의 종류에 의존한다. Initiation Mechanism은 다음과 같이 표현될 수 있다.



radical chain length unity

Monomer 상에서 Initiator efficiency, f_1 의 정의와 Quasi-steady state 가정에 의하면

$$f_1 = \frac{K_D + K_X [M]_1}{K_{R1} + K_D + K_X [M]_1} \quad (7)$$

Peroxide 개시제에서 반응 (b) 는 Decarboxylation 과 β -Scission 반응이다. 식(7)에서 보는 바와 같이 K_{R1} 은 항상 양수이므로 f_1 값은 1과 같거나 1 보다 작은 값을 갖는다. Radical 과 Monomer 농도 및 개시제의 분배계수를 사용하여 식(1)의 중합율은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} = & \frac{1}{N_o M_m} (K_{p1} [J_1^2 + 4K_n J_2]^{1/2} - J_1) M_1 / 2K_n \\ & + \frac{K_{p2}}{K_d^{1/2}} \langle R_D (1 - K_{de}) + K^* R_n V_1 / V_2 \\ & + \frac{J_1 V_1}{2K_n V_2} [(J_1^2 + 4K_n J_2)^{1/2} - J] \rangle M_2 \rangle \quad (X \leq X_i) \quad (8) \end{aligned}$$

II) 압력강하후

중합전환율이 Critical Conversion (X_i) 보다 더 많이 진행되면 Monomer 상은 더 이상 존재하지 않으며 중합은 Polymer 상에만 존재하게 된다. 그러므로 중합율은 식(9) 과 같은 일반적인 형태로 표현된다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_{p2}}{N_o M_m} (R_D / K_d)^{1/2} M_2 \quad (X > X_i) \quad (9)$$

상업적인 PVC 의 유리전이온도는 일반적으로 사용되는 중합온도보다 높은 약 80 - 85 °C 이다. PVC-VCM 혼합물의 유리전이온도는 순수한 PVC 의 유리전이온도보다 더 낮다. 그러므로 상업적인 중합온도범위에서 PVC-VCM 혼합물은 100 % 전환율이전에 유리전이상태에 도달할 것이다. Polymer 상이 유리전이 상태에 도달할 때의 전환율을 Limiting Conversion, X_L 이라 할 수 있다. Xie[6] 는 X_L 을 다음과 같이 표현하였다.

$$X_L = \frac{M_o - M_2 - M_w - M_g}{M_o} \quad (10)$$

실험

Kinetic Model 을 검증하기 위하여 5l 반응기를 이용하여 중합시간에 따른 전환율을 측정하였다. 중합전환율은 Gravimetric Method 를 이용하여 측정하였다. 본 연구에 사용된 5l 반응기의 중합치방은 표1에 나타내었다. 헨탁중합의 Procedure 는 다음과 같다. 표1에 나타난 중합치방에 의하여 각 부원료를 계량한다. 계량된 부원료를 5l 반응기에 투입한 후 순수를 사입한다. 교반속도를 600 rpm 으로 고정하여 10 torr 까지 진공시킨 후 5 분간 탈산소시킨다. 중합기내의 탈산소가 완료된 후 VCM 계량용기에서 표1에 나타난 중합치방에 따라 VCM 을 계량하여 진소입(12 kg/cm²G) 으로 이송시킨다. 모든 원부원료가 투입된 후 반응을 종료시켜 얻어진 Polymer 를 건조하여 무게를 측정한다.

결과 및 고찰

Fig. 1 은 50°C 와 57°C 에서 개시제인 BND(t-Butyl PeroxyNeoDecarbonate) 를 단독으로 사용하였을때 실험 Data 와 Model 예측값을 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 중합온도가 50°C 에서는 개시제효율(f_1, f_2) 이 1 에 잘 맞지만, 중합온도가 57°C 에서는 f_1 과 f_2 이 1 보다 적은 값에서 실험 Data 와 잘 일치함

을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 중합온도가 상승함에 따라 Cage effect 에 의하여 개시제의 효율이 1 보다 적은 값을 갖음을 알 수 있다.

Fig. 2 는 57.5°C 에서 개시제로 OPP(Di-2- Ethylhexyl Peroxydicarbonate) 와 BND 를 혼용하였을때 시간에 따른 순간전화율과 총전화율을 나타내었다. Critical Conversion (X_c) 에서 순간전화율이 최대이며 이때의 값은 20%/hr 이다. 그림에서 보는 바와 같이 개시제효율인 f_1 과 f_2 값이 각각 0.95, 0.6 에서 실험 Data 와 Model 예측값이 잘 일치함을 알 수 있다.

참고문헌

1. Xie, T. Y., A. E. Hamielec, P. E. Wood, and D. R. Woods: J. Vinyl Techn., 13(1), 2(1991).
2. Talamini, G: J. Polym. Sci., A-2, 4, 535(1966).
3. Abdel-Alim, A. H. and A. E. Hamielec: J. Appl. Polym. Sci., 16, 783(1972).
4. Kuchanov, S. J. and D. N. Bort: Polym. Sci., USSR, 15, 2712(1973).
5. Kensall, D. K. and G. L. Maitland: Polymer Reaction Enging., Ed. Reichert, K. H. and W. Geisler, Hanser Publisher, Munich-Vienna, New York, 131(1983).
6. Xie, T. Y.: Ph. D. Dissertation, McMaster University(1990).
7. Westnizje, H.: AKZO Nobel Experimental data, Personal Communication(1995).

Table 1. 5ℓ 중합기에서의 실험조건

실험 조건	1	2	3
중합온도(°C)	50	50	57.5
V C M (g)	1116	1116	1340
순수 (g)	2232	2232	1876
OPP (ppm)	1250	-	149
BND (ppm)	-	1250	140
PVA (ppm)	1600	1600	1800

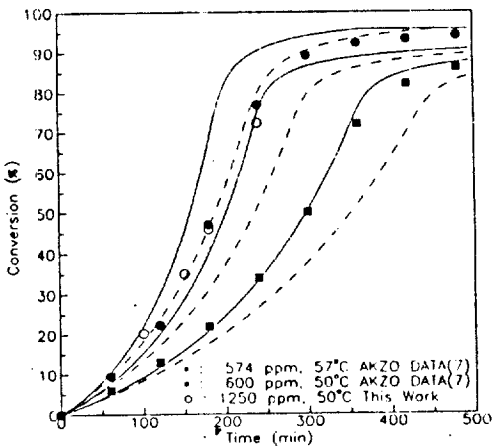


Fig. 1. Comparison of suspension polymerization of VCM at different temperature initiated by BND. Solid line ($f_1=1, f_2=1$). Dashed line($f_1=0.95, f_2=0.6$)

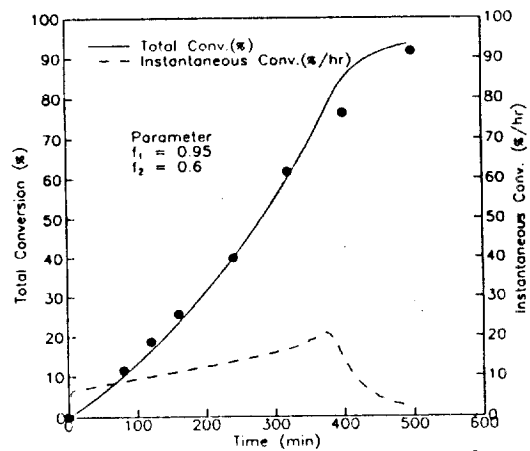


Fig. 2. Suspension polymerization of VCM at 57.5 °C with OPP/BND as initiators. (OPP : 149 ppm/BND : 140 ppm)