

PET 제조를 위한 고상중합 반응의 복합 모델

이은호, 여영구
한양대학교 공과대학 화학공학과

Hybrid Model of the Solid-State Polycondensation Process for the Production of PET

Eun Ho Lee, Young-Koo Yeo
Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University

서론

고상중합(Solid-State Polycondensation, SSP)은 병, 냉동음식용판, 그리고 타이어 코드 용 PET(Poly(Ethylene Terephthalate))(고분자량>24,000)를 생산하는데 널리 이용되고 있으며 고상중합에 의한 PET는 세계 PET 생산의 1/3 이상을 차지하고 있다. 일반적으로 온도 증가에 따른 분해반응 속도는 사슬 증축 반응 속도보다 더 빠른 속도로 증가하기 때문에 PET의 중합은 고체 상태의 낮은 온도에서 수행된다. 일반적으로 고상중합 반응은 용융 천이의 40°C 범위 내에서 분자량이 10-20,000인 prepolymer로부터 수행된다.

PET의 고상중합은 다음과 같은 네 단계, 즉 1) 기능성 말단기들(OH와 COOH)의 확산, 2) 말단기들의 충돌과 반응, 3) 고분자 입자의 내부에서 표면으로의 반응 부산물의 확산, 4) 입자 표면에서 가스 상으로의 반응 부산물의 확산으로 구성되어 있다. 반응 동력학의 고전 이론에 따르면 단계 1) 및 2)는 간단히 반응 단계라고 하며, 그들의 영향은 반응 속도 상수의 결정에 고려된다. 단계 3) 및 4)는 간단히 확산 단계라고 한다. 만약 입자 크기가 충분히 작고 가스 흐름 속도가 충분히 크다면 단계 3) 및 4)는 무시할 수 있을 것이고 전체 고상중합은 반응 단계에 의해 지배된다. 그러나 입자 크기를 무시할 수 없는 경우에는 고상중합은 주로 확산 단계에 의해 지배될 것이다. 따라서 고상중합의 모델링은 입자의 크기가 고상중합에 미치는 영향을 무시할 수 있느냐 없느냐에 따라 그 형태가 달라진다. 여기에서는 반응 지배인 경우에 대해서 Bun Duh의 모델(1)을 그리고 확산 지배인 경우에 대해서 Mallon의 모델(2)을 기반으로 하여 고상중합 공정에 대한 모델링을 수행하였으며 그 결과를 발표되어 있는 실험 데이터와 비교함으로써 모델의 타당성을 검증하였다. 본 연구에서는 반응 지배 특성과 확산 지배 특성을 모두 감안하기 위하여 fuzzy 이론을 도입하여 복합 모델을 구성하였으며 모사 결과를 발표되어 있는 실험 데이터와 비교함으로써 구성된 복합 모델의 타당성을 검증하였다.

이론

가. 반응 단계 모델

고상중합 반응 단계 모델의 구현은 다음과 같은 두 가지 가정에 근거하고 있다.

1. 두 종류의 말단기들, 즉 활동성 말단기와 비활동성 말단기가 존재하는데 활동성 말단기만 반응에 참여하며 비활동성 말단기의 농도는 고상중합 과정 중에 일정하다.

2. 고상중합 반응은 활동성 말단기의 농도에 관하여 2차반응이다.

아울러 고상중합은 단지 transesterification 반응에 기인하며, 반응 부산물이 생성되는 즉시 제거되도록 하기 위해서 prepolymer 입자 크기는 충분히 작도록 그리고 정제 가스 속도는 충분히 높게 유지되는 것으로 간주하였다.

반응 지배되는 PET의 고상중합에 대한 속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$-\frac{dC}{dt} = 2k(C - C_i)^2 \quad (1)$$

여기서 C_i 는 비활동성 말단기 농도이다. 식 (1)을 적분하고 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{C_0 - C}{t} = 2k(C_0 - C_i)C - 2k(C_0 - C_i)C_i \quad (2)$$

여기서 C_0 는 초기 또는 prepolymer 말단기 농도이다. 따라서, 만약 모델이 실험 데이터와 적합하다면 $(C_0 - C)/t$ vs. C 곡선은 직선이며, k 와 C_i 는 다음과 같은 관계를 이용하여 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Slope} &= 2k(C_0 - C_i) \\ C_i &= \frac{\text{Intercept}}{\text{Slope}} \end{aligned} \quad (3)$$

일단 k 와 C_i 가 정해지면 고상중합 동안에 어느 시간에서의 C 와 IV 값들은 다음 두 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$C = \frac{C_0 + 2k(C_0 - C_i)C_i t}{1 + 2k(C_0 - C_i)t} \quad (4)$$

$$IV = 14.4465 \left[\frac{1 + 2k(C_0 - C_i)t}{C_0 + 2k(C_0 - C_i)C_i t} \right]^{0.68} \quad (5)$$

반응 단계 모델에 의한 모사 결과는 Fig. 1에 보인 바와 같으며 모사 결과가 실험 결과 (1)와 잘 맞음을 알 수 있다.

나. 확산 단계 모델

고상중합 확산 단계 모델의 구현은 다음과 같은 다섯 가지 가정에 근거하고 있다.

1. 고분자 말단기, 단량체, 응축물, 그리고 촉매는 비결정질에만 존재한다.
2. 비결정질 영역에서의 반응 화학은 용융상태에서 일어나는 것과 같다.
3. 결정질 영역에서는 어떠한 반응도 일어나지 않는다.
4. 확산도는 고상중합이 일반적으로 유리전이온도가 아닌 용융점 가까이에서 수행되기 때문에 평범한 활성화 에너지 모델에 쉽게 맞출 수 있으며 반응 부산물의 확산도는 비결정질 영역에 비례한다.
5. 결정화 속도는 결정화 가능한 비결정질 영역에 비례하는 것으로 가정한다.

Mallon에 의한 확산 단계 모델(2)에 사용된 동력학의 기본 구조는 모멘트로써 중합을 특성화한 Jacobsen의 이론(3)을 토대로 하고 있으며 다음과 같다.

$$\frac{\partial \lambda_0}{\partial t} = (1 - \chi_c) \left(-k_6 \frac{C_A C_B}{(1 - \chi_c)^2} + \frac{k_6}{K_6} \frac{WL}{(1 - \chi_c)} + k_7 L - k_8 \frac{C_A' C_A}{(1 - \chi_c)^2} \right) + D_{e.g} \nabla^2 \frac{C_{e.g}}{(1 - \chi_c)} - \frac{\lambda_0}{M} \frac{\partial M}{\partial t} \quad (6)$$

$$\frac{\partial \lambda_1}{\partial t} = (1 - \chi_c) \left(-k_2 \frac{(C_A - 2C_{e.g})}{(1 - \chi_c)} - k_7 L \right) + D_{e.g} \nabla^2 \frac{C_{e.g}}{(1 - \chi_c)} - \frac{\lambda_1}{M} \frac{\partial M}{\partial t} \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = (1 - \chi_c) \left(-k_2 \frac{(C_A - 2C_{e.g})}{(1 - \chi_c)} - k_6 \frac{C_A C_B}{(1 - \chi_c)^2} + \frac{k_6}{K_6} \frac{WL}{(1 - \chi_c)} - k_8 \frac{C_A' C_A}{(1 - \chi_c)^2} \right) + 2D_{e.g} \nabla^2 \frac{C_{e.g}}{(1 - \chi_c)} - \frac{C_A}{M} \frac{\partial M}{\partial t} \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_A'}{\partial t} = (1 - \chi_c) \left(k_7 L - k_8 \frac{C_A' C_A}{(1 - \chi_c)^2} \right) - \frac{C_A'}{M} \frac{\partial M}{\partial t} \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = (1-\chi_c) \left(k_2 \frac{(C_A - 2C_{e.g})}{(1-\chi_c)} - k_6 \frac{C_A C_B}{(1-\chi_c)^2} + \frac{k_6}{K_6} \frac{W}{(1-\chi_c)} L + k_7 L \right) - \frac{C_B}{M} \frac{\partial M}{\partial t} \quad (10)$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = (1-\chi_c) \left(k_6 \frac{C_A C_B}{(1-\chi_c)^2} - \frac{k_6}{K_6} \frac{W}{(1-\chi_c)} L \right) + D_w \nabla^2 \frac{W}{(1-\chi_c)} - \frac{W}{M} \frac{\partial M}{\partial t} \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_{e.g}}{\partial t} = (1-\chi_c) \left(k_1 \frac{(C_A - 2C_{e.g})^2}{(1-\chi_c)^2} - \frac{k_1}{K_1} L \frac{2C_{e.g}}{(1-\chi_c)} - k_6 \frac{2C_{e.g} C_B}{(1-\chi_c)^2} + \frac{k_6}{K_6} \frac{W (C_A - 2C_{e.g})}{(1-\chi_c)^2} \right) + D_{e.g} \nabla^2 \frac{C_{e.g}}{(1-\chi_c)} - \frac{C_{e.g}}{M} \frac{\partial M}{\partial t} \quad (12)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = 0.062 D_{e.g} \nabla^2 \frac{C_{e.g}}{(1-\chi_c)} + 0.018 D_w \nabla^2 \frac{C_w}{(1-\chi_c)} + 0.044 \left(k_2 (C_A - 2C_{e.g}) + k_8 \left(\frac{C_A C_A}{(1-\chi_c)} \right) \right) \quad (13)$$

$$L = \frac{1 - \sum_{\substack{i=\text{condensates,} \\ \text{monomers}}} w_{i,\text{amorphous}}}{1 - \sum_{\substack{i=\text{condensates,} \\ \text{monomers}}} w_{i,\text{overall}}} (\lambda_1 - \lambda_0) \quad (14)$$

확산 단계 모델에 의한 모사 결과는 Fig. 2에 보인 바와 같으며 모사 결과가 Jabarin *et al.*의 실험 결과(4)와 잘 맞음을 알 수 있다.

다. fuzzy 기법을 이용한 복합 모델

반응 지배되는 고상중합을 위해서는 prepolymer의 입자 크기를 0.25cm아래로 줄여야 한다(1). 즉 prepolymer의 입자 크기가 0.25cm보다 작은 경우의 고상중합 모델은 반응 단계 모델이 적합하다고 할 수 있다. 확산 단계 모델의 모사 결과를 검증하는데 사용된 실험 데이터의 prepolymer는 입자 크기가 0.122cm인 Goodyear prepolymer이다. 즉 prepolymer의 입자 크기가 대략 0.12cm보다 큰 경우, 고상중합 모델은 확산 단계 모델이 적합하다고 할 수 있다. 그러나 prepolymer의 입자 크기가 0.025cm보다 크고 0.12cm보다 작은 경우는 입자 크기가 작다고 혹은 크다고 할 수 없다. 이런 경우에 fuzzy 집합의 개념을 이용하면 어떤 입자의 크기가 작은지 아닌지에 대한 정도를 표현할 수가 있다.

소속함수를 이용하여 입자 크기가 작은 정도를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$A = \text{'작은 반경의 입자'} = \{(x, m_A(x)) | x \in [0, 0.15]\}$$

$$m_A = \left\{ \begin{array}{l} 1, x \leq x_0 \\ 1 - 2 \times \left(\frac{x - x_0}{x_0 - x_1} \right)^2, x_0 < x \leq \frac{x_0 + x_1}{2} \\ 2 \times \left(\frac{x_1 - x}{x_0 - x_1} \right)^2, \frac{x_0 + x_1}{2} < x \leq x_1 \\ 0, x > x_1 \end{array} \right. \quad (15)$$

Fig. 3은 입자의 크기가 '작다'에 대한 소속함수를 이용한 fuzzy적인 표현을 보인 것이다.

입자 크기가 0.025cm보다 크고 0.12cm보다 작은 경우에 대한 IV를 구하기 위해서는 우선 위의 소속함수를 사용하여 0.025cm보다 크고 0.12cm보다 작은 입자가 fuzzy 소속함수에서 차지하는 소속도를 구하고 이를 반응 단계 모델에서 구해진 IV와 곱한다. 그런 다음 전체 소속도 1에서 앞의 소속도를 뺀 나머지를 확산 단계 모델에서 구해진 IV와 곱한다. 마지막으로 이렇게 구해진 각각의 IV를 더함으로써 입자 크기가 0.025cm보다 크고 0.12cm보다 작은 경우에 대한 IV를 구할 수 있다. Fuzzy 기법을 이용한 복합 모델의 모

사 결과는 Fig. 4에 보인 바와 같으며 모사 결과가 Chang의 실험 결과(5)와 잘 맞음을 알 수 있다.

결과 및 토의

고상중합 단계는 prepolymer의 입자 크기에 따라 반응 단계와 확산 단계의 지배 정도가 결정된다. 이는 곧 prepolymer의 입자 크기에 따라서 고상중합 공정의 모델도 달라져야 함을 의미한다. 여기에서는 입자 크기에 따른 고상중합 공정의 특성을 나타내기 위한 모델로서 fuzzy 기법을 이용한 복합 모델을 제안하였다. 제안된 복합 모델에서는 반응지배 특성과 확산지배 특성이 모두 감안되며 모사 결과 모델로부터 계산된 결과들이 실험 자료와 잘 맞음을 알 수 있었다.

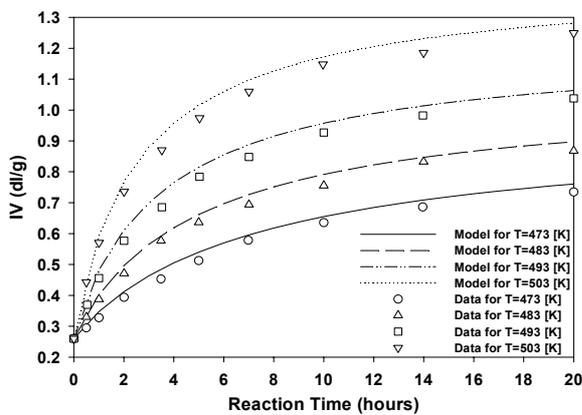


Fig.1 반응 단계 모델에 의한 모사 결과

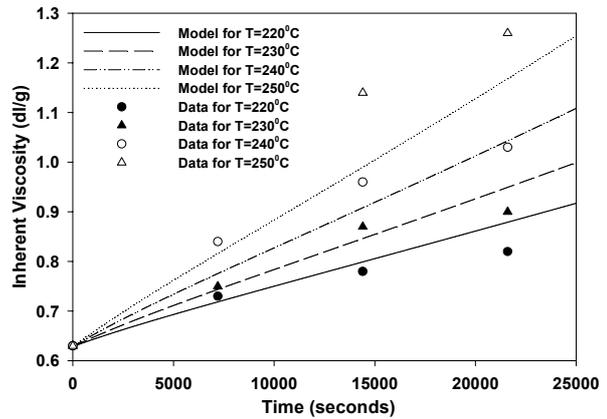


Fig.2 확산 단계 모델에 의한 모사 결과

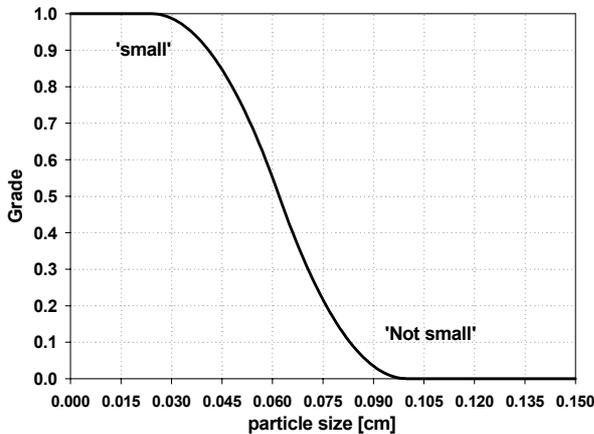


Fig.3 '작다'에 대한 fuzzy 소속 함수

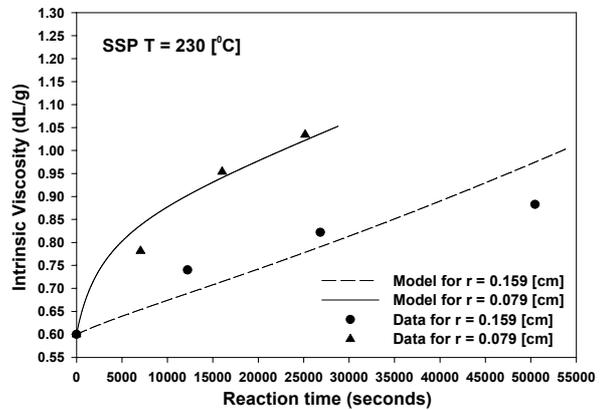


Fig.4 fuzzy를 이용한 복합 모델에 의한 모사 결과

참고문헌

1. Duh, B. J. Appl. Polym. Sci. 81, 1748 (2001).
2. F. K. Mallon and W. H. Ray, J. Appl. Polym. Sci., 69, 1233 (1998).
3. L. L. Jacobsen, PhD Thesis, University of Wisconsin-Madison (1991).
4. S. A. Jabarín and E. A. Lofgren, J. Appl. Polym. Sci., 32, 5315 (1986).
5. T. M. Chang, Polym. Eng. Sci., 10, 364 (1970).