

내충격성 폴리스티렌의 고무상 입자경 예측

이 성 재 · 정 경 호
수원대학교 공과대학 고분자공학과

Average Particle Size Prediction of Rubber Dispersed Phase in High Impact Polystyrene

Seong Jae Lee, Kyung-Ho Chung

Dept. of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

ABSTRACT

A correlative analysis has been carried out to predict the average particle size of rubber dispersed phase in high impact polystyrene manufactured by bulk polymerization. To do the correlation, a mechanistic model suggested previously by the author was used for describing the size of stabilizing particles agitated under the turbulent viscous shear subranges in a prepolymerization reactor, where the rubber particles were assumed to be formed at the time of phase inversion in the reactor. Viscosities required for the model were postulated to describe the overall behavior of butadiene rubber and polystyrene mixture along the wide range of conversion. The good agreement between the model and the experimental data from a plant was quite satisfactory for the prediction of the average rubber particle size of high impact polystyrene.

I. 서 론

두 종류 이상의 고분자 재료로 된 복합체는 상용계와 비상용계로 분류할 수 있다. 비상용계의 경우 각 성분의 장점을 함께 취하여 강성(rigidity), 내충격성 등의 물성이 향상된 재료를 설계할 수 있다는 잇점이 있다. 비상용계의 강성은 매트릭스, 분산상의 조성비에 의해 거의 결정되는 것으로 알려져 있으나 내충격성은 조성비 외에도 매트릭스의 에너지 흡수 메커니즘,¹⁾ 분산상의 입자경 및 분포,²⁻³⁾ 분산상의 역학적 특성⁴⁾ 등에 의한 다양한 인자의 영향을 받고 있다.

이러한 인자들 중에서 제조시 교반기의 유동상황에 밀접하게 연관되어 있는 것은 분산상의 입자경 및 분포인데, 이를 예측하는 것은 대단히 중요하다. 특히 분산계로 구성되는 중합반응기의 경우 분산입자의 크기와 분포는 최종적으로 제품의 생산성 및 품질에 큰 영향을 미치는데, 그 예로 원료비용, 고분자의 구조형태, 기계적 물성, 단열성, 색깔, 광택 등을 들 수 있을 것이다.⁵⁾ 따라서 제품의 내충격성에 영향을 미치는 분산상의 입자경과 유동상황을 결정하는 조업조건과의 상관관계를 살펴보는 것은 의미있는 일이라 할 것이다.

내충격성 폴리스티렌(high impact polystyrene, HIPS)은 고무성분을 함유시킨 스티렌계 고분자재료로, 그 이름이 의미하듯 일반적인 폴리스티렌에 비해 내충격성이 아주 향상된 특징을 가지고 있다. 고무는 거의 대부분 폴리부타디엔(polybutadiene)을 사용하는데 일반용으로는 고무함량을 대략 7% 정도 쓰고 있으나 특수용으로 10% 이상 사용하기도 한다⁶⁾. 내충격성 폴리스티렌을 산업적 규모로 제조하는 경우 폴리스티렌과 폴리부타디엔을 기계적으로 블렌딩시키거나 폴리부타디엔이 용해된 스티렌을 회분식 또는 연속적으로 중합시키는 방법을 사용한다. 중합된 내충격성 폴리스티렌은 스티렌 단일 중합체(homopolymer)와 폴리부타디엔과 폴리스티렌이 그래프트된 공중합체(polybutadiene-graft-polystyrene)로 이루어진다.

내충격성 폴리스티렌의 내충격성에 가장 큰 영향을 주는 요소로는 고무의 함량과 함유된 고무상 입자의 크기와 분포인데 최적의 물성을 보여주는 제품은 분산 고무상이 단일 분포를 보일 경우, 입자경이 1-4 μ m일 때 내충격성이 가장 좋으며 입자경이 1 μ m보다 작은 경우는 급격히 저하하며 4 μ m이상에서도 서서히 저하하는 것으로 알려져 있다. 한편 큰 입자와 작은 입자가 조합되어 이분산 분포(bimodal size distribution)를 보이는 경우는 해석 하기가 용이하지 않으나 단분산 분포(unimodal size distribution)를 갖는 경우보다 내충격성이 좋은 것으로 보고되어 있다.⁷⁾

본 연구에서는 산업체에서 생산하는 내충격성 폴리스티렌의 고무상 입자경을 조업조건에 연계시켜 조업조건에 따른 입자경 예측모델을 확립하는데 있다. 어려움을 배제하기 위하여 입자분포를 고려한 예측모델의 개발은 차후의 연구로 미루기로 하고 여기서는 평균 입자경에 대한 예측모델에 관심을 두기로 하는데, 저자가 앞서 개발한 점성전단 부영역(viscous shear subrange)에 적용할 수 있는 예측모델식을 내충격성 폴리스티렌의 중합시 사용되는 일련의 반응기 중에서 입자경에 가장 큰 영향을 미치는 전중합반응기를 대상으로 하여 모델식 속의 두 계수를 조업조건과의 상관

관계를 이용하여 구하고 여러가지 변수에 따른 입자경을 정량적으로 예측해 보고자 한다.

II. 입자경 예측 모델식

분산상과 연속상으로 존재하는 액체와 액체를 교반할 경우 혹은 두가지 이상의 상이 함께 반응하는 화학공정의 경우, 비사용성인 액체들을 난류조건하에 분산시켜 섞이게 한다. 이 때 산업용 교반기에 사용되는 대형 임펠러에 의해 발생하는 난류유동장은 일반적으로 균일한 유동장이 아니다. 하지만 난류영역이 등방적(isotropic)이지 않더라도 주된 유동장의 크기에 비하여 고려대상이 되는 부분이 충분히 작을 때에는 국부적으로 등방적 유동장(local isotropy)이라는 가정을 사용할 수 있다.⁸⁻⁹⁾ 국부적 등방성의 가정하에서 난류유동장의 거동은 유동영역에 따라 다른 형태를 보여주는데, 그 유동영역은 관성 부영역(inertial subrange)와 점성전단 부영역(viscous shear subrange)으로 나뉜다. 이러한 부영역을 판별하는 기준식으로 다음과 같은 'Kolmogorov의 길이'라는 판별식이 있다.¹⁰⁻¹¹⁾

$$\eta = (\nu^3/\epsilon)^{1/4} \dots\dots\dots (1)$$

난류교반을 겪는 분산 입자경이 Kolmogorov의 길이보다 훨씬 작을 경우, 즉 $\mu \gg d$, 난류유동은 점성전단 부영역에 속하게 되며, 반대로 $L \gg d \gg \mu$ 인 경우 관성 부영역에 속하게 된다. 여기서 L 은 임펠러 블레이드(blade)의 길이에 해당한다. 일반적으로 난류유동의 강도가 강할수록, 분산상과 연속상의 계면장력계수가 작을수록 난류유동은 점성전단 부영역에 속하게 된다.

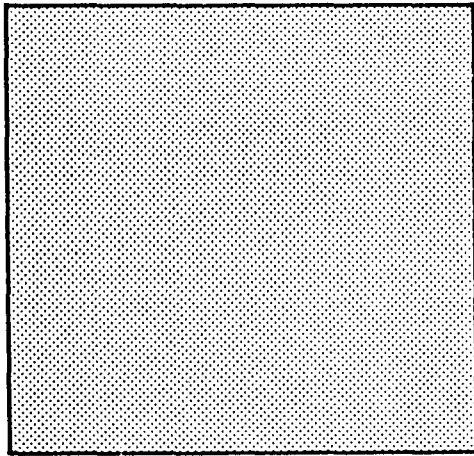
그동안 많이 연구된 물/오일 분산계의 경우를 보면 대부분 관성 부영역에 속하는 것으로 이와 같은 분산계에 대해서는 분산입자의 크기를 예측하는 아주 좋은 모델들이 많이 개발되어 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 한편 오일/오일

분산계로 이루어진 고분자 유탁액의 경우는 물/오일 분산계에 비해 계면장력계수가 훨씬 작아 종종 점성전단 부영역에 속하게 된다. 이러한 점성전단 부영역에 대한 연구는 매우 적으며 더우기 예측모델은 아직 발표된 것이 없어, 저자는 앞선 연구¹⁵⁾에서 난류유동장에 대한 유체역학적 이론을 기초로 하여 다음과 같은

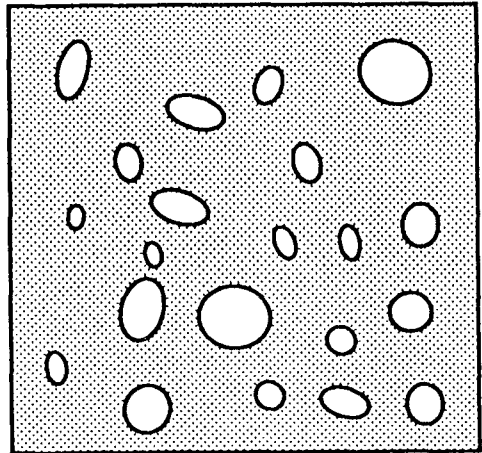
입자경 예측모델식을 제시한 바 있다.

$$d = \frac{A(1+3\phi)\sigma(\mu_c \rho_c \epsilon)^{-0.5}}{1-B\left(\frac{\mu_d}{\mu_c}\right)\left(\frac{\rho_c}{\rho_d}\right)^{0.5}} \dots\dots\dots (2)$$

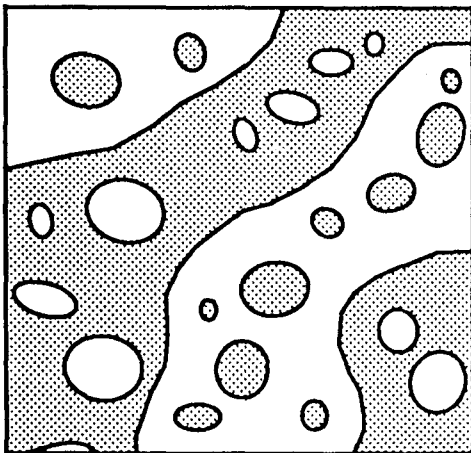
여기서 ϕ 는 분산상의 부피분율, σ 는 분산상과 연속



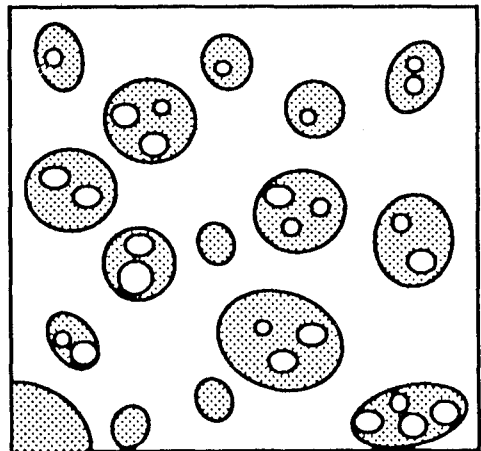
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. Process of phase inversion in the preparation of high impact polystyrene(white : polystyrene phase, gray : polybutadiene phase), (a) initial solution of polybutadiene in styrene, (b) phase separation(poly-styrene in styrene is dispersed), (c) phase inversion stage(metastable), (d) after phase inversion (polybutadiene in styrene is dispersed)

상의 계면장력계수, μ 는 점도, ρ 는 밀도, ϵ 는 단위질량에 대한 평균동력을 나타내고, 하첨자 c, d 는 각각 연속상, 분산상을 의미하며 A, B 는 교반기의 구조와 임펠러의 형태에 의존하는 상관계수로 이것은 실험데이터로 구해야 한다. 이 식 속의 각 인자들은 온도, 원료의 조성, 전환율, 임펠러의 회전속도 혹은 토오크 (torque) 등 공정시의 조업조건과 밀접하게 연계되어 있다.

III. 상역전에서의 물성 추정

내충격성 폴리스티렌의 중합반응시 일어나는 상변화를 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 반응개시전 부타디엔 고무가 스티렌에 녹아있는 균질한 용액에서 스티렌 중합반응이 진행되면서 폴리스티렌상이 분산상으로 분리되는 상분리(phase separation)가 일어난다. 대략 분산상의 부피분율이 0.5정도의 시점에서 연속상과 분산상이 바뀌는 상역전(phase inversion)이 일어나 부타디엔 고무상이 분산상으로, 폴리스티렌상이 연속상으로 뒤바뀌게 된다. 이때 고무 분산상 속에 또다시 작은 폴리스티렌상이 함유(occlusion)되어 있는 이중적인 형태를 지니게 된다. 상역전 이후의 반응에서는 분산입자의 형태학적 변화는 없으며 교반시키는 강도에 따른 입자의 분열(breakage) 및 합체(co-

alescence)에 의한 입자의 크기만 변화하는 것으로 알려져 있다.

다음은 (주)Mitsubishi 화학에서 생산하는 내충격성 폴리스티렌의 제품의 고무상 입자경(d)과 상역전이 일어나는 전중합반응기에서의 조업조건을 나타낸 것이다(Table 1). 여기서 최종제품의 고무상 입자경은 상역전이 일어나는 전중합반응기에서 결정된다고 보았으며 그 이후의 공정에서는 단지 비율적으로만 크기가 작아져 최종 제품의 입자경으로 되는 것으로 가정하였다. Table 1속의 %R, %EB는 각각 부타디엔 고무, 에틸벤젠(ethyl benzene)의 중량%, 그리고 차례로 반응기에서의 폴리스티렌의 전환율, 임펠러의 총소요동력, 용액의 총질량, 반응온도를 나타낸다.

조업조건으로부터 예측모델식 속의 변수를 구해야 하는데 가장 중요한 변수는 상역전이 일어날 때의 계면장력계수, 연속상 및 분산상의 점도, 분산상의 부피분율이다. 단위질량에 대한 평균동력은 총질량에 대한 총소요동력으로 구해지며 두 상은 같은 밀도를 갖는 것으로 가정하였다.

폴리스티렌상과 폴리부타디엔상의 점도와 상역전이 일어날 때의 고무상의 부피분율을 추정하기 위하여 혼합점도 예측식¹⁶⁻¹⁹⁾을 이용하였다. 이때 요구되는 폴리부타디엔에 대한 데이터는 Asaprene 755A로 고정시켜 계산했는데 이는 cis 33%, trans 49%, vinyl 18

Table 1. Operation conditions for the prepolymerization reactor

Operation number	%R	%EB	%conv. overall	Power {kW}	Weight {ton}	Temp. {°C}	d^* { μ m}
DI_76.Aug	8.95	13.8	17.9	51.	13.02	110.1	3.5
DI_76.Oct1	8.95	13.8	24.4	47.	13.05	111.5	2.15
DI_76.Oct2	8.97	13.85	21.4	56.	13.	111.8	2.85
DI_443.Jul	11.35	10.12	22.7	110.5	13.02	117.	2.66
DI_443.Oct	11.35	10.3	20.9	109.	13.02	116.6	2.77
DI_443.Nov	11.35	10.2	21.0	122.	13.02	116.8	2.65
DI_88.Jun	7.85	13.94	20.2	41.	13.02	112.2	3.35
DI_88.Jul	7.85	13.98	20.4	38.5	12.89	111.7	3.6
DI_88.Aug	7.85	14.04	20.4	40.2	13.02	111.5	3.2

* Average rubber particle size measured at the final HIPS product.

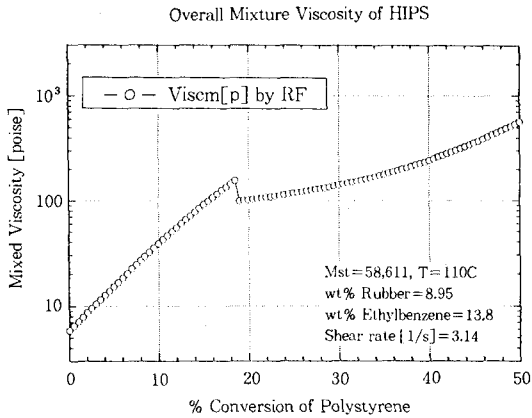
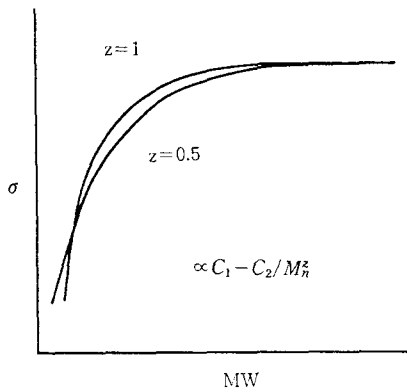
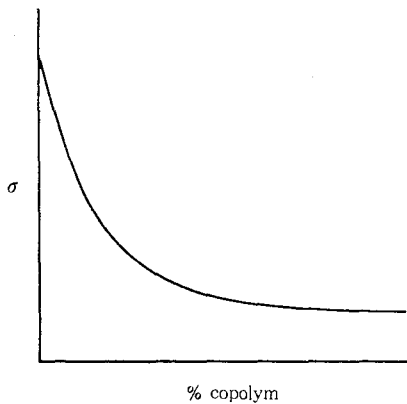


Fig. 2. Overall mixture viscosity vs. % conversion of polystyrene in the HIPS prepolymerization reactor (by regression fittings)

1. Molecular Weight



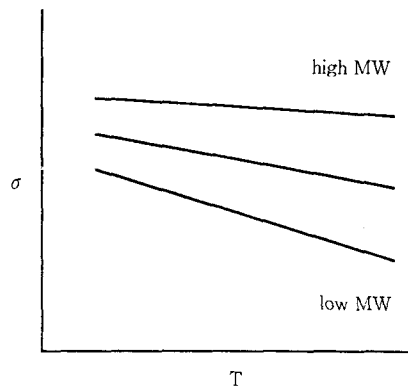
3. Copolymer



%로 구성되어 있으며 25°C, 5% 스티렌 용액에서의 용액점도는 95 cp를 나타낸다. 예측된 폴리스티렌의 전환율에 따른 혼합점도를 Fig. 2에 나타내었는데, 점도곡선이 불연속을 나타내는 곳이 상역전이 일어나는 지점이다.

폴리스티렌상과 폴리부타디엔상 사이의 계면장력계수는 발표된 문헌²⁰⁻²³⁾을 통하여 분자량, 온도, 공중합체의 질량분율, 용액속에서 생성된 폴리머분율에 대한 의존성을 조사하여 추정하였는데 Fig. 3에 각각에 대한 의존성을 개략적으로 나타내었다. 분자량에 따른 계면장력계수는 분자량이 작은 경우 지수가 0.5, 무한대에 가까울수록 1에 접근하는 경향을 보여준다. 일반적으로 폴리스티렌상과 폴리부타디엔상 사이의 계

2. Temperature



4. Solvent

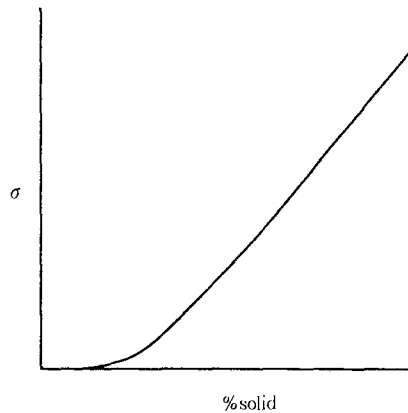


Fig. 3. Dependencies of interfacial tension coefficient on some variables (polystyrene/polybutadiene system)

면장력계수는 분자량이 클수록, 온도가 낮을수록, 전환율이 높을수록 큰 값을 갖게 되지만 두 상 사이에 생성되는 그래프의 양이 많을수록 지수적으로 감소하는 경향을 나타낸다.

IV. 결과 및 고찰

본 연구에서 해석하고자 하는 전중합반응기는 직경 2.35m, 높이 5m 정도이며, 2pitch를 갖는 helical ribbon을 두 쌍 가지고 있는 형태의 임펠러가 대략 30-40rpm으로 용액을 교반시키는 구조를 하고 있다. 이러한 전중합반응기 내에서 먼저 난류교반되는 유동장이 관성부영역에 해당하는지 혹은 점성전단 부

영역에 속하는지 유동영역을 판별해 보았다. 반응기 내에서 가장 강한 난류유동을 겪는 교반 임펠러 선단에서의 Kolmogorov의 길이를 대략적으로 계산해 보면 700 μ m 정도이다. 한편 제품의 고무상 입자의 크기는 평균 2-4 μ m인데, 상역전 직후의 고무상 입자가 최종제품의 고무상 입자에 상당한다는 가정을 하면, 상역전 직후의 고무상 입자의 크기는 Kolmogorov의 길이보다 훨씬 작으므로 난류유동의 형태는 점성전단 유동에 속하는 것으로 추론할 수 있다. 그러면 점성전단 유동에서 적용할 수 있는 입자경 예측 모델식 (2)를 이용할 수 있는데 식에 요구되는 파라미터는 조업조건에 데이터로부터 앞 절에서 기술한 방법으로 점도 및 계면장력계수를 추정하여 표로 정리하

Table 2. Parameters required for the prediction of rubber particle size

Operation number	$\epsilon \{m^2/s^3\}$	$\mu_c \{Pa \cdot s\}$	μ_d/μ_c	$\rho \{kg/m^3\}$	$\sigma \{mN/m^3\}$	ϕ
DI-76.Aug	3.9171	0.4386	34.578	844.91	0.366	0.5322
DI-76.Oct1	3.6015	1.1293	34.990	854.03	0.452	0.4738
DI-76.Oct2	4.3077	0.7221	35.326	848.87	0.413	0.5015
DI-443.Jul	8.4869	1.2653	70.759	847.25	0.456	0.5294
DI-443.Oct	8.3717	0.9892	70.424	844.69	0.433	0.5259
DI-443.Nov	9.3702	0.9992	70.591	844.72	0.435	0.5263
DI-88.Jun	3.1490	0.4746	23.501	846.84	0.384	0.4906
DI-88.Jul	2.9868	0.4938	23.422	847.62	0.386	0.4881
DI-88.Aug	3.0876	0.4946	23.302	847.78	0.386	0.4878

였다(Table 2).

이상과 같이 추정된 파라미터 값을 입자경 예측 모델식에 대입하여 직선식으로 curve fitting하여 보면 모델식 속의 A, B를 얻을 수 있는데 그 값은 각각 0.45581, 0.0073139였다. 이제 모델식 속의 두 계수가 결정되었으므로 Table 2의 파라미터를 모델식에 대입하여 고무상 입자경을 예측할 수 있다. 다음 표는 제품의 입자경과 모델식으로 예측한 입자경을 비교한 것인데 제품의 입자경에는 측정 오차범위를 함께 나타내었다(Table 3).

Table 3에서 비교한 바와 같이 조업조건 데이터에

Table 3. Comparison between experimental and predicted particle sizes

Operation number	$d_{exp} \{\mu m\}$	$d_{pred} \{\mu m\}$
DI-76.Aug	3.50 \pm 0.30	3.561
DI-76.Oct1	2.15 \pm 0.35	2.314
DI-76.Oct2	2.85 \pm 0.30	2.665
DI-443.Jul	2.66 \pm 0.11	2.535
DI-443.Oct	2.77 \pm 0.12	2.871
DI-443.Nov	2.65 \pm 0.15	2.709
DI-88.Jun	3.35 \pm 0.25	3.362
DI-88.Jul	3.60 \pm 0.20	3.380
DI-88.Aug	3.20 \pm 0.40	3.317

서 추정하여 얻은 파라미터로 입자경 예측 모델식에 대입하여 구한 고무상 입자경은 제품의 입자경을 비교적 잘 예측하고 있음을 알 수 있다. 이는 또한 전중합 반응기 내의 유동장이 점성전단 부영역에 속하며 식 (2)로 표현된 모델식은 이러한 영역하의 입자경 예측에 적용할 수 있는 모델식이라는 것을 암시적으로 말해 주는 것이다.

V. 결 론

내충격성 폴리스티렌은 깨어지기 쉬운 단점이 있는 일반용 폴리스티렌의 내충격성을 향상시킬 목적으로 고무를 첨가하여 개선시킨 고분자재료이다. 이때 내충격성은 고무상 입자의 크기 및 분포에 의존하며 이는 중합반응기 내의 교반 상황과 밀접한 관련이 있다. 본 연구에서는 점성전단 부영역 하에서 고무상 입자의 크기가 결정되는 내충격성 폴리스티렌을 대상으로 입자경을 예측하여 제품에서의 고무상 입자경과 비교해 보았다. 예측 모델식을 이용하여 원료물질의 조성, 동력, 전환율, 온도 등과 같은 조업조건에 따라 고무상 입자경이 커지고 작아지는 경향을 잘 설명할 수 있었는데, 모델식에 필요한 파라미터인 점도 및 계면장력 계수는 관련된 문헌을 참고로 하여 추정식을 만들어 구하였다. 본 연구에서 대상으로 한 전중합반응기에서 가장 좋은 입자경 예측을 해 주는 모델식 속의 두 계수 A , B 는 해석 결과 각각 0.45581, 0.0073139였다.

앞으로는 보다 많은 실험데이터로 예측모델을 검증할 필요가 있으며, 예측모델식에서 추정하여 사용한 점도 및 계면장력계수 또한 검증할 필요가 있겠다. 단분산 분포보다 나은 내충격성을 보여주는 이분산 분포를 예측하기 위해서는 평균 입자경 예측 뿐만 아니라 입자경 분포를 예측할 수 있는 방법도 강구해야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. S. Woo, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 753 (1990)
2. S. Woo, *Polymer*, **26**, 1855 (1985)
3. D. G. Cook, A. Rudin and A. Plumtree, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 75 (1993)
4. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans and J. Schuijjer, *Polymer*, **30**, 71 (1989)
5. J. Alvarez, J. Alvarez and M. Hernandez *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 99 (1994)
6. P. Svec, L. Rosik, Z. Horak and F. Vecerka, *Styrene-Based Plastics and Their Modification*, Ellis Horwood, 1991.
7. Y. Okamoto, H. Miyagi, M. Kakugo and K. Takahashi, *Macromolecules*, **24**, 5639 (1991)
8. R. Shinnar and J. M. Church, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 253 (1960)
9. R. Shinnar, *J. Fluid Mech.*, **10**, 25 (1961)
10. A. N. Kolmogorov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **30**, 301 (1941)
11. A. N. Kolmogorov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **32**, 16 (1941)
12. K. Arai, M. Konno, Y. Matunaga and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 325 (1977)
13. R. V. Calabrese, C. Y. Wang and N. P. Bryner, *AIChE J.*, **32**, 677 (1986)
14. M. Konno and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 533 (1987)
15. S. J. Lee, Technical Report, Job No. 950674, Mitsubishi Chemical Corp. (1995)
16. G. F. Freeguard and M. Karmarkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1649 (1971)
17. G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.* **A138**, 41 (1932)
18. Monsanto Report, Job Nos. 3337, 3841 DI-HIPS (1976)
19. D. G. Thomas, *J. Coll., Sci.*, **20**, 267 (1965)

20. S. H. Anastasiadis, I. Gancarz, J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **22**, 2980 (1989)
21. P. Gaillard, M. Ossenbach-Sauter, G. Riess, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **1**, 771 (1980)
22. S. H. Anastasiadis, I. Gancarz, J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **22**, 1449 (1989)
23. K. M. Hong and J. Noolandi, *Macromolecules*, **14**, 727 (1981)