

Reactive Extrusion 중합공정

김 중 현 · 이 춘 근

1. 서 론

반응 압출(reactive extrusion)이란 고분자 및 중합될 수 있는 단량체가 압출 성형되는 과정에서 화학반응이 의도적으로 일어나도록 하는 연속 가공형태라고 할 수 있다. 반응물들은 압출가공에 적당한 물리적 형태를 가져야만 하는데 말하자면 용융된 고분자상으로, 액체화된 단량체상으로, 용매에 의해 용해 또는 분산되거나, 가소화된 고분자상으로 반응이 일어난다. 문헌상에서는 “반응 배합(reactive compounding)”, “반응 가공(reactive processing)”이라는 용어로 쓰여지고 있는 것을 볼 수 있었지만 근래에 “반응 압출(reactive extrusion)”이라는 용어가 제안되어 사용되고 있다. 이러한 용어를 제안하게 된 동기는 반응물들이 압출기내에서의 짧은 잔류시간동안에 연속적으로 압출가공되면서 화학반응이 일어나는 반응 압출이 회분식 혼합기 또는 반죽(kneader) 반응기내에서 비교적 긴 시간동안 반응이 일어나는 반응배합과 반응 사출성형의 반응가공과는 구별되어야 한다는 이유에서였다.

몇년전 Exxon Chemical사에서 반응 압출에 관한 산업적 관심도 조사를 1966-1983년 사이에 나온 특허와 논문 조사를 통해 실시하였다. 이에 따르면 150개의 기업체에서 600종 이상의 서로 다른 특허를 보유하고 있었으며 이와는 대조적으로 57편의 기술 논문이 대부분 압출기업체로부터 나왔고 3편의 논문만이 표 1의 기업체들로부터 나왔다.

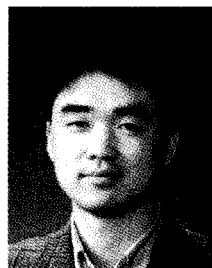
이 결과는 이와 관련된 모든 사람들이 반응 압출에 큰 관심을 보이고 있으며 여전히 연구해야 할 과제들이 많다는 것을 보여주고 있는 것이다. 그렇다면 이렇게 관심을 갖는 이유는 무엇인가? 독특하게도 압출기는 고점도의 중합체(고분자)를 다룰 수 있다는 것이다. 다시 말

해서 압출기는 고분자를 녹일 수 있고, 공급할 수 있고, 혼합할 수 있고, 배합할 수 있고, 증발시킬 수 있다. 고분자에 대한, 또는 고분자를 중합시키기 위한 화학반응은 역사적으로 고점도에 따른 문제를 피하기 위해 희석계(diluted systems)에서 진행되어 왔다. 최근 수년간 압출기술이 향상되어짐에 따라 압출기술의 응용이 반응으로까지 확장될 수 있다는 인식이 있었다. 과거 20년 동안 에너지와 환경 보존이 가장 중요한 목표가 된 이래로 이러한 생각은 현재 증가하고 있는 산업적 요구와 연계되



김중현

1978 연세대학교 화학공학과(공학사)
1980~ 연세대학교 화학공학과
1982 (공학석사)
1983~ 미국 Lehigh University 화학
1986 공학과(Ph.D)
1987 Emulsion Polymers Institute, 선임연구원
1989 Morton International, 선임연구원
1991 Morton International, 책임연구원
1993 연세대학교 화학공학과, 조교수
~ 현재 연세대학교 화학공학과, 부교수



이춘근

1996 순천대학교 고분자공학과(공학사)
1996~ 연세대학교 화학공학과
현재 석사과정

Reactive Extrusion Polymerization Process

연세대학교 화학공학과(Jung-Hyun Kim and Choon-Keun Lee, Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Seodaemun-Ku, Seoul 120-749, Korea)

표 1. 기업체들의 특허 보유 현황(1966~83)

| | | | |
|-------------------|----|-----------------------|----|
| Allied Chem. | 7 | ICI | 9 |
| Asahi Chem. | 41 | Ikegai | 7 |
| Asahi Dow | 9 | Kabel Metal Gatehoffn | 35 |
| BASF | 24 | Mitsubishi Chem. | 10 |
| Bayer | 39 | Mitsubishi Rayon | 11 |
| Chemplex | 7 | Mitsubishi Petrochem. | 22 |
| Dainichi Cable | 6 | Monsanto | 7 |
| Dow | 7 | Phillips | 8 |
| DuPont | 16 | Roemmler | 6 |
| Eastman Kodak | 9 | Sekisui Chem. | 7 |
| Exxon | 14 | Shell | 5 |
| Fujikura Cable | 16 | Showa Elec. Wire | 24 |
| Furukawa Electric | 9 | Sumitomo Chem. | 7 |
| Hitachi Cable | 18 | Toray | 8 |
| Hitachi Chem. | 9 | Union Carbide | 10 |

어 왔다. 만일 압출기내에서 일어나는 반응을 용매나 희석제 내에서 일어나는 반응과 비교를 해 본다면 다음과 같은 장점들이 있다.

- 희석제 회수에 따른 에너지를 줄일 수 있다.
- 용매나 희석제의 방출이 전혀 없다.
- 대부분의 공장시설이 차지하는 공간을 절약할 수 있다.

사용되고 있는 용매/희석제가 고분자 제품 질량의 5-20배에 달한다는 것을 생각해 본다면 위에서의 잠재적 이익 규모는 엄청나게 클 것이다. 또한 그림 1에서 보는 것과 같이 반응 압출공정을 이용하면 최종 제품까지 단 한번의 공정을 통해서 이를 수 있으므로 경제적인 측면에서 매우 유리하다.

반응 압출에 의해 수행되어지는 반응유형은 일반적으로 표 2에 보인 바와 같이 6가지로 분류될 수 있다. 본고에서는 반응 압출에 의해서 수반되어지는 반응들의 종류와 원리, 그리고 단축압축기(single screw extruder) 및 이축압축기(twin screw extruder)에서 일어나는 반응을 간단하게 논하고자 한다.

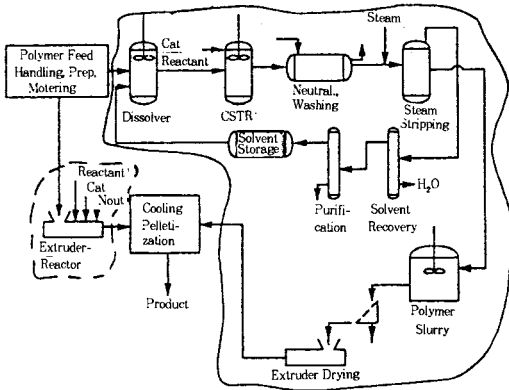


그림 1. Extruder process와 solution process의 비교.

표 2. 반응 압출에 의해 수행되어지는 반응유형

| 유형 | 설명 |
|------------------------|---|
| 벌크중합 | 단량체나 저분자량의 prepolymer로부터, 또는 단량체류의 혼합물이나 단량체와 prepolymer의 혼합물로부터 고분자량의 중합체를 제조하는 방식. |
| 그라프트 반응 | 고분자와 단량체의 반응으로부터 그라프트 중합체나 공중합체를 만드는 방식. |
| 상호사슬 공중합체 제조 | 두 종류 이상의 고분자들을 반응시켜 이온이나 공유결합으로 랜덤, 그라프트, 블록 공중합체를 제조하는 방식. |
| 결합/가교 반응 | 고분자에 다작용성 결합제(coupling agent)나 가지화제(branching agent)를 반응시켜 사슬을 연장시키거나 가지화시킴으로써 분자량을 늘리는 방식과 고분자에 축합제(condensing agent)를 반응시켜 사슬을 연장시킴으로써 분자량을 늘리는 방식 그리고 고분자에 가교제(crosslinking agent)를 반응시켜 가교화 시킴으로써 용융점도를 늘리는 방식. |
| 분해(degradation) 반응의 조절 | 고분자량의 고분자를 제한된 분자량으로 분해하거나 단량체로 분해하는 방식 |
| 고분자의 작용기화/작용기의 개질 | 고분자 주쇄, 말단기, 결사슬에 작용기를 도입하거나 존재하고 있는 작용기를 바꾸는 방식 |

2. 벌크중합

벌크중합에 의해서 단량체나 단량체 혼합물들은 용매에 희석되거나 미량 희석된 고분자량의 중합체로 전환되며, 압출반응기는 공급물로서 순수한 단량체를 다루거나 높은 점도의 중합체를 생산하기 위해 CSTR로부터 낮은 점도의 prepolymer를 받아들일 수 있도록 설계되어진다.

반응과정중에 개개의 고분자상이 형성되며 이것들은 대개 단량체상에 녹는다. 그러나 반드시 단량체상에 녹는 것은 아니다. 벌크중합의 몇몇 경우에서 제2의 고분자가 공급된 단량체에 녹아 압출기내에서 상호침투 가교고분자(IPN)나 2상계(two phase system)를 형성하기도 한다.

모든 경우에서 반응 혼합물의 점도는 반응이 진행됨에 따라서 현저히 증가하고 점도 변화는 압출기의 길이에 대해 50 Pas 이하에서 1000 Pas 이상까지 일어난다. 열전달은 점도가 증가함에 따라 더욱 어려워진다. 벌크중합을 하기 위해 압출반응기는 점도에 있어 상당한 차이를 갖는 출발 물질과 제품을 서로 다른 실린더 부에서 동시에 이송할 수 있도록 그리고 중합시 발생하는 열에 의해 일어나는 반응 혼합물의 온도 변화율을 좁은 한도내에서 제어할 수 있도록 설계된다. 또한 반응되지 않은 단량체와 휘발성 부산물을 제거하기 위해 압출기를 빠져 나오기 전에 감압을 해주는 면도 고려되어진다. 이러한 방법들로 인해서 중합도가 적절히 조절되어지며 일정한 생성물이 얻어진다.

최적의 반응속도를 내며 가장 경제적인 조작을 하기 위해서는 벌크중합이 가능한 가장 높은 온도에서 일어나야 한다.

2.1 축합중합(Condensation Polymerization)

축합중합은 단량체들의 반복적인 축합공정을 통해서 일어나며 이때 고분자량의 중합체와 저분자량의 부산물인 물이나, 끓는점이 낮은 알콜 등을 방출한다. 전환율을 높이기 위해 반응평형을 적절히 조절해야 하며 이러한 방법으로 저분자량의 부산물을 효과적으로 제거하는 방법이 있다. 축합중합을 시키기 위해 압출반응기에는 휘발성 부산물을 제거할 수 있도록 한 부분 이상의 실린더부에 진공 통로를 만들어야 한다.

두종류의 단량체를 중합할 때 고분자량의 중합체를 생산하기 위해서는 정확한 화학 양론적 조절이 중요하다. 왜냐하면 축합중합체들이 단계성장 메카니즘에 의해서 얻어지기 때문이다. 압출반응기를 이용한 bisphenol A dianhydride의 축합중합에 의한 polyetherimide의 제조를 예를 들어 보면 다음과 같다.

그림 2에서 보듯이 압출반응기는 서로 맞물린 스크류를 가진 이축압출기이며 실린더의 길이는 물질 잔류시간이 4.5분 정도 되도록 설계되어 있다. Bisphenol A dianhydride와 m-phenylene diamine의 혼합물이 hopper에 공급되어지면 zone 2에서 용융되면서 중합이 되기 시작한다. 압출기 각 부분별 온도는 zone 1이 45 °C zone 2가 250 °C 그리고 나머지 zone이 320 °C이다. Zone 2의 출구 20을 통해 대기압하에 부산물인 물이 일단 제거되어지며 zone 4의 진공상태의 출구 32에서 더욱 철저히 제거되어진다.

그림 3은 zone 3에서의 스크류조합을 보여주고 있는데 이는 zone 2와 4사이의 혼합 물질들이 역류하는 것을 막도록 제작되었다.

압출을 통한 polyetherimide를 생산하는 방식은 두차례의 개선과정을 거쳐왔다. 첫번째로 개선된 방식은 효과적으로 물을 제거함과 동시에 단축압출기를 사용해서 m-phenylene diamine과 과량의 bisphenol A dianhydride를 중합시켜 prepolymer를 만들고 이 prepolymer를 화학양론 수지식을 맞추기 위해 충분한 양의 diamine과 함께 재압출을 하는 방식이었다. 두번째로 개선된 방식은 용융된 **그림 3**에서 보여주고 있듯 dianhydride와 diamine을 따로 이중의 공급관을 통해 압출기로 공급해 압출하는 방식이며 생산물의 비균질성을 막기 위해 용융된 두 반응물을 압출기내에서 적절히 혼합될 때까지 유지시키는 방법이다.

2.2 부가중합(Addition Polymerization)

부가중합에서는 저분자량의 부산물이 생성되지는 않지만 벌크중합에 의한 부가중합체의 합성은 종종 압출기내에 진공 출구가 있어 미반응 단량체를 제거한다.

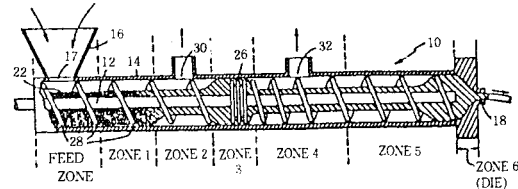
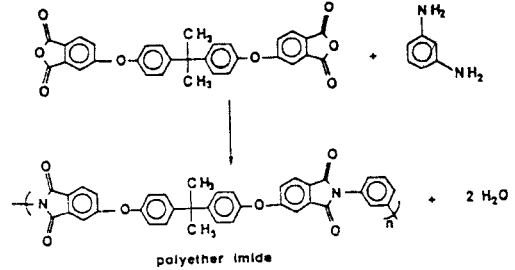


그림 2. Polyetherimide를 합성하기 위한 반응식 및 압출반응기 (Banucci and Mellinger, 1978).

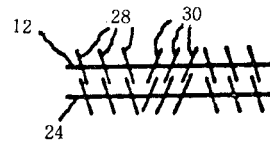


그림 3. Zone 3에서의 스크류조합 도식표.

자유라디칼 반응과 같은 몇몇 부가중합시에는 높은 중합열이 발생하기 때문에 단량체 반응물에 휘발성의 불활성 물질을 첨가하는 것이 유리하다. 이러한 방법은 중합 반응 혼합물이 불활성 물질의 증발에 의해 냉각되어지는 한편 이 불활성 물질은 압출기 실린더부에 존재하는 진공 출구를 통해 배출된다.

Polyurethane과 polyurethane-urea를 압출반응기로 합성하려는 많은 연구들이 있었다. 이 반응은 단계성장중합에 의해 일어나기 때문에 반응물질 사이의 화학양론적 조절이 고분자량의 중합체를 생산하기 위해서 매우 중요하다. 반응물질들은 액상이나 용융체상으로 압출기에 공급된다. Ullrich 등에 의해 제안된 공정을 들어 설명하겠다. 이 공정은 **그림 4**와 같이 53 mm 이축압출기가 사용된다.

Butane-1,4-diol 9 parts, 저분자량의 polyester 91 parts, 4,4'-diisocyanatodiphenyl-methane 35 parts의 혼합물이 용융된 상태로 스크류 속도가 70-300 rpm, 90-120 °C의 압출기 공급부에 공급되어지며 온도가 각각 180-260 °C, 100-180 °C인 중간부와 말단부 시트다이를 거쳐 우레탄시트를 생산한다.

이와 같은 공정이 완벽하게 이루어질 수 있도록 역할을 해주는 것이 두개에서 세개의 혼련부(kneader zone)

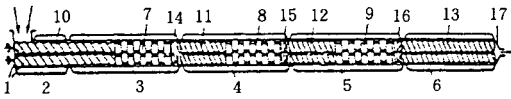
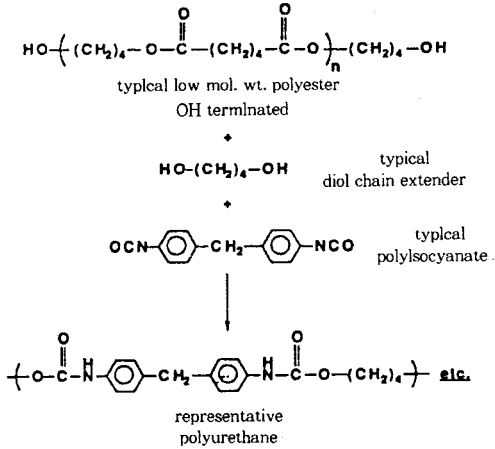


그림 4. Polyurethane을 합성하기 위한 반응식 및 압출반응기 (Ullrich et al., 1976).

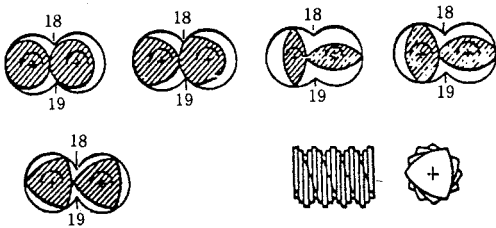


그림 5. Polyurethane 합성시 강력한 혼합을 위한 스크류분절의 단면 (Ullrich et al.).

이다. 혼련부의 길이는 각각 240 mm 정도이며 이들의 역할은 반응 혼합물들을 충분히 혼합하고 전단해서 압출된 시트상에 비균질부분이 형성되는 것을 막는다(그림 4의 7, 8, 9). 그림 5는 적절하게 맞물린 스크류분절의 모양을 보여주고 있다.

3. 그라프트 반응

압출반응기 내에서 그라프트 반응이 일어나도록 하는 방식으로 용융된 고분자에 단량체를 반응시켜 고분자 주쇄에 그라프트를 형성하도록 하는 방식이 있다. 일반적으로 자유라디칼 개시제가 사용된다.

그라프트 반응을 수행시키는 압출반응기에는 강력한 혼합부들과 고분자 기질의 최대 표면적이 그라프트 시약에 노출되도록 제작된 스크류부가 포함되어 있다. 경우에 따라서 그라프트되어질 단량체가 용융되어 흐르고 있는

고분자 기질에 주입된다. 과산화물과 같은 개시제는 단량체가 주입되기 전·후 실린더에서 공급되기도 하며 고분자 기질에 미리 섞여 공급되기도 한다.

미반응 단량체와 휘발성 물질들은 다이를 통해 배출되던 전 실린더의 진공 통로를 통해 제거되어진다. 도입된 단량체의 유형에 따라서 단량체 자체의 homopolymerization이 그라프트 반응과 경쟁할 수도 있다. 따라서 homopolymer의 형성을 감소시키기 위해 단량체와 고분자의 효율적인 혼합이 필수적이다. 그러나 몇몇 경우에는 실제로 그라프트 뿐만 아니라 homopolymer의 형성을 중요시하기도 한다. 단량체가 homopolymerization을 쉽게 하면서 고분자 기질에 그라프트된다면 그라프트된 사슬이 충분히 길어져 있기 때문에 생성된 결과물은 물리적 성질에 있어서 고분자 기질과는 전혀 다른 그라프트 공중합체가 생성될 수 있다. 그러나 그라프트된 사슬의 길이는 단량체 및 고분자 각각의 반응성, 몰비, 개시제의 농도, 가공 온도 등의 인자에 의존하기 때문에 꽤 짧아질 수 있고, 하나의 단위체만 그라프트될 수도 있다. 이러한 경우에는 상대적으로 기질 고분자의 물리적 성질은 변하지 않고 화학적 성질만 달라진다.

압출반응기를 이용해 비상용성 반응물들을 효과적으로 그라프트시키는 많은 기본적인 원리들이 미국의 Exxon사가 일련의 특허들을 공개함과 동시에 알려졌다. 그 중의 한 예가 2인치 Egan 단축압출기로 아크릴산을 폴리프로필렌에 그라프트시키는 방식이다(그림 6).

압출반응기는 204-288 °C의 공급부, 121-232 °C의 반응부, 177-232 °C의 계량부로 구성되어 있다. 반응부의 스크류는 용융된 고분자의 표면적을 높이기 위해 세가지 다른 형태의 스크류 조합을 하고 있다. 특히 스크류 형태는 고분자가 공급부에서 용융되어지고 압축되어진 다음 보다 큰 용적을 가지고 있는 반응부 11에서 감압되도록 제작되어져 있다. 바로 이 큰 용적을 가지고 있는 반응부의 출구 12를 통해 아크릴산과 과산화물 개시제의 액상 혼합물이 압력 하에서 주입된다. 가운데 그림의 반응부 26은 일련의 끝이 막혀 있는 홈을 가진 넓은 단면적의 스크류부를 가지고 있으며 이 부분에서 고분자가 출구 24를 통해 주입된 단량체 및 개시제와 반응하도록 얇은 필름을 형성하게 하여 넓은 표면적을 갖도록 한다.

그림 6에서 반응부 27은 단면적이 매우 큰 스크류부 26을 포함하고 있다. 이 부분에서 고분자는 출구 24를 통해 주입된 단량체 및 개시제와 반응할 수 있게 얇은 필름으로 존재한다. 그림에서 볼 수 있듯이 그라프트된 중합체는 커다란 단면을 갖고 있는 스크류부 14, 29에서 압축되어지며 마지막 계량부에서 감압되어진다. 이 계량부에는 잔류단량체를 제거하기 위해 진공 출구가 존재한다.

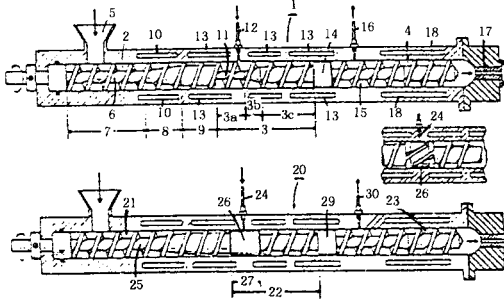
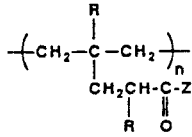
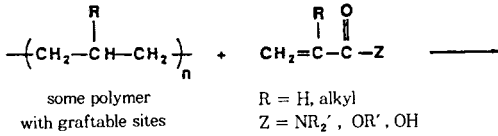


그림 6. 아크릴산을 폴리올레핀에 그래프팅시키기 위한 반응식 및 압출기의 스크류조합(Steinkamp and Grail, 1975).

4. 상호사슬 공중합체의 제조

두종류 이상의 고분자를 반응시켜서 공중합체를 형성하도록 하는 것을 상호사슬 공중합체의 제조라 할 수 있다. 압출 반응기로 상호사슬 공중합체를 제조하는 5가지 화학공정을 표 3에 요약하였다.

4.1 사슬절단/재결합에 의한 랜덤/블럭 공중합체의 형성

이러한 공중합 방식은 높은 전단하에서 압출되는 동안 부가중합체의 사슬절단으로 라디칼이 형성되고 이 라디칼들이 재결합하여 랜덤이나 블럭공중합체를 형성하는 형태이다. 이 공정으로 형성되어지는 공중합체로는 PE/PIB, nitrile rubber/PVC, PP/polyamide, PP/lignin 등이 있다.

압출중에 보통 polyester는 에스테르 교환반응을 하게 되는데 이것은 분자량 분포를 넓히기 때문에 특정 고분자 블렌드의 특성을 저하시킨다. 따라서 대부분의 실험 연구들은 에스테르 교환반응을 막기 위한 방법을 찾는 데에 중점을 두고 있다.

4.2 고분자 말단기/말단기 반응에 의한 블럭 공중합체 형성

이러한 방식의 블럭 공중합체는 압출기 내에서 다른 고분자 기능성 말단기사이의 반응을 통해 형성된다. 두 말단기가 일반적인 압출기 내에서의 잔류시간 동안에 반응할 가능성이 낮기 때문에 극도로 반응성이 큰 말단기를

표 3. 압출반응기내에서 상호사슬 공중합체 제조를 위한 화학공정

| Type | Process | Type of Copolymer Obtained |
|------|--|---|
| 1 | chain cleavage/recombination | block and random AAAAABBBBB+ AABBBBBAAA+ AABBAAABBB etc. |
| 2 | end group of 1st polymer+ end group of 2nd polymer | block AAAAABBBBB |
| 3 | end group of 1st polymer+ pendant functionality of 2nd polymer | graft A A-BBBBB A A-BBBBB A |
| 4 | covalent crosslinking: pendant functionality of 1st polymer+ pendant functionality of 2nd polymer or main chain of 1st polymer+ main chain of 2nd polymer | graft (crosslinked network) graft (crosslinked network) |
| 5 | ionic bond formation | usually graft (usually crosslinked) |
| | | A B A.....B A B A.....B A B |

가지면서 말단기의 농도가 큰 저분자량의 고분자가 도입된다. Anhydride end-capped PPE는 나일론과 압출되어 PPE-nylon 블렌드를 위한 상용화제로써 작용하는 PPE-nylon 공중합체를 형성한다.

4.3 그래프트 공중합체

많이 상용화된 나일론 제품들은 나일론 기재에 폴리올레핀상을 분산시켜 만든 2상(two-phase)블렌드이다. 나일론에 anhydride기나 acid기가 존재하는 폴리올레핀을 압출하면 나일론-폴리 올레핀 공중합체가 생성된다. 이것은 뛰어난 물성을 갖고 있는 나일론의 amine 정지기와 폴리올레핀의 anhydride기나 acid기의 농도에 달려 있다. 그 이유는 압출기에서 혼합중에 있는 공중합체를 적절한 수준으로 맞추고 압출기 내의 잔류시간 제한을 맞출 수 있기 때문이다. 나일론 공중합체는 반응 압출을 통해서 epoxy기나 benzyl halide기와 같은 작용기를 갖고 있는 고분자들과도 반응해서 형성되기도 한다.

4.4 가교된 그래프트 공중합체

i. 각 고분자 작용기 사이에서의 반응을 통한 가교: ethylene/vinyl acetate/GMA 공중합체는 200 °C에서 이축압출기로 styrene maleic anhydride와 반응해 그래프팅된 styrene공중합체를 생성하며 이 공중합체와 PPE/PS 블렌드는 공중합체가 없는 블렌드에 비해 향상된 기계적 성질을 갖는다.

ii. 제3시약의 첨가를 통한 두 고분자의 가교: 두 작용기에 의해 정지된 고분자블렌드에 다작용성 시약을 첨가해서 공중합체를 만드는 것은 대개 어렵다. 이러한 반응의 성공 여부는 가교를 하기 위해 두 고분자에 붙어 있는 결사슬기의 농도에 달려 있다.

4.5 이온결합의 형성

그라프트 공중합체는 고분자 사이에 공유결합 대신 이온결합이 형성되어 만들어진다. 적은 농도의 이온 그룹을 가지고 있는 각각의 두 고분자는 아연이나 알루미늄과 같은 2가 금속 양이온 존재 하에서 압출된다. 이때 두 고분자는 2가 양이온으로 인해 이온결합을 형성한다. 또한 나트륨이나 칼륨과 같은 1가 양이온도 이온-쌍극자 상호인력이 있는 경우에 사용될 수 있다. 대부분의 경우에서 슬폰화되거나 카복실화되어진 고분자가 사용된다. PPE의 변형된 충격 블렌드는 ionomeric PPE나 PS가 상용화제로 쓰여지거나 zinc-stearate와 triphenyl phosphate가 가소제로써 첨가되어진다면 ionomeric 폴리올레핀이나 폴리실록산으로 제조될 수 있다.

5. 결합/가교 반응

결합반응(coupling reaction)이란 단일 고분자에 축합제(condensing agent) 및 다작용성 결합제(coupling agent) 그리고 가교제(crosslinking agent)를 반응시켜 사슬을 연장하고, 가지화를 통해 분자량을 늘리고 가교를 통해 용융점도를 높이는 반응이다. 그러므로 이러한 단일 고분자에는 축합제, 결합제, 가교제가 반응할 수 있는 말단기나 결사슬이 있어야 한다. 가교반응과 결합반응에 적합한 압출반응기에는 강력한 혼합부가 있어야 하며 어떤 경우에 있어서 전압출기의 형태가 벌크중합에서 사용된 형태와 같을 수도 있다.

5.1 축합제를 사용한 결합반응

축합제는 말단기로서 두개의 다른 작용기를 가지고 있는 사슬 연장 고분자 즉, 나일론이나 PET에 사용한다. 전형적인 축합제는 단일 또는 다작용성이며 두 가지 유형의 말단기중 하나와만 반응하고 물과 같은 저분자량의 휘발성 부산물을 공정중에 내놓는다.

축합제로 tertiary phosphite를 사용한 압출을 통하여 PET나 polycyclohexylene tere/ isophthalate의 사슬을 연장시키려는 연구가 있었다(Aharoni et al., 1986; Aharoni and Masilamani, 1986). 예를들면, triphenyl phosphite (TPP)가 코팅된 PET 펠렛을 1인치 단축압출기로 압출을 하면 TPP 양과 온도, 잔류시간, 말단기 농도가 함수로 작용하는 고유점도가 증가한 고분자가 제조된다.

5.2 다작용성 결합제를 사용한 결합반응

결합제는 언제나 다작용성이며 말단기로서 하나 또는 두개의 다른 유형의 작용기를 가지고 있으며 사슬을 연장할 수 있고 가지를 붙일 수 있는 고분자에 사용된다. 결합제는 두개 이상의 고분자 사슬과 반응해서 최종적으로 사슬이 연장되고 가지화된 고분자를 합성한다. 다작용성 결합제에 적당한 기능기로는 cyclic anhydride, epoxy, oxazoline, carbodiimide, isocyanate 등이 있다. 고분자 기질과 결합제 사이에는 화학양론적 조절이 매우 중요하다. 왜냐하면 이상적인 조건하에서 과량의 결합제는 대다수의 기능기를 capping시켜서 사슬이 연장되고 가지화되어지는 것을 억제하기 때문이다.

나일론 6 또는 나일론 66 같은 폴리아미드는 폴리에폭시드와 반응해 사슬이 연장된다. 275 °C의 온도 조건에서 30 mm 압출기로 1 kg의 나일론 66과 7 g의 epoxydicyclopentylglycidylether를 압출하면 초기의 용융지수 60과는 대조적인 용융지수 0.3의 물질을 얻을 수 있다.

5.3 가교제를 사용한 결합반응

가교제는 고분자 주쇄에 존재하는 몇몇 작용기와 반응하며 최종 고분자 제품에는 참여할 수도 또는 참여하지 않을 수도 있다. 이러한 가교제를 사용한 결합반응의 대표적인 예로는 dynamic vulcanization이 있다. Dynamic vulcanization이란 용융가공중에 탄성체를 가교시키는 것을 말한다. 이 용어는 대개 열가소성 탄성체의 성질을 갖는 블렌드를 제조하기 위해 열가소성 수지에 탄성체를 용융된 상태에서 혼합해 가교화시킬 때 사용한다. 적절한 비율로 혼합되었을 때 이 블렌드는 가교된 탄성체의 고무 분산상과 열가소성 수지의 연속상을 갖는다. 가교를 하고 있는 고무상은 고무 입자 형태를 안정화시켜 열가소성 수지 기재가 결정화되고 냉각되어 유리상으로 되기 전에 고무 입자의 재응집을 막는다.

6. 분해반응의 조절

압출 반응기 내부에서 고분자의 분해를 조절하는 것은 분자량을 낮추어 몇 가지 특별한 제품 성능 기준을 맞추거나 생체 고분자의 경우에 분해를 시켜 가치있는 저분자량 종(species)을 얻기 위한 방법이다.

6.1 Polypropylene (PP)

PP는 잔류시간이 약 1분 정도이고 230 °C, 10 rpm으로 작동되는 32 mm의 이축 압출기내에서 과산화물 존재하에 분해된다. 라디칼을 형성하는 di-t-butyl peroxide, lauryl peroxide, benzoyl peroxide 등은 hexane용액 형태로 용융된 고분자에 첨가된다. 압출기내에 형성된 melt seals은 휘발성 물질들이 공급부나 출구로 유입되는 것을 막는다. 따라서 반응 혼합물들은 다이로 빠져나

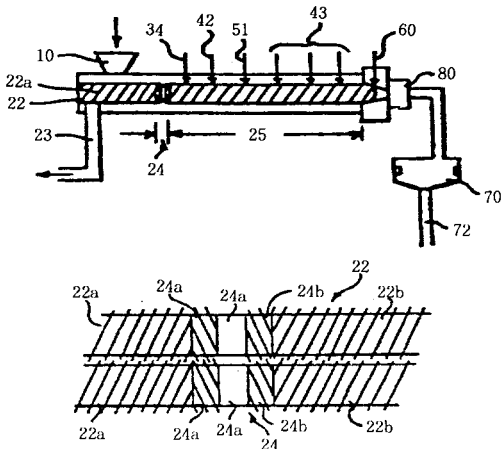


그림 7. 톱밥을 글루코오스로 분해하기 위한 압출기/스크류 조합 모식도(Rugg and Stanton,1982).

가기 전에 휘발되지는 않는다. PP는 과산화물이 없는 상태에서 점도가 4.9까지 감소하지만, 위에서 나열한 과산화물이 0.005-0.02% 존재시 점도가 2.1-4.2까지 감소한다.

6.2 Biological Polymers

톱밥이나 종이 펄프는 압출기내에서 글루코오스 단량체로 분해된다. 그림 7에 톱밥을 글루코오스로 분해하기 위한 압출기/스크류 조합 모식도를 나타내었다. 톱밥(150 lbs/hr)과 물(30 lbs/hr)이 300 rpm으로 작동되는 53 mm 이축압출기의 호퍼 10으로 공급된다. 과량의 물이 공급부의 배출구 23으로 빠져나가며, 이 공급부에서 물질들이 93 °C로 예열된다. 공급부의 dynamic melt seal 24는 휘발하는 물질들이 공급부를 통해 빠져나가는 것을 막는다. 물질들은 232 °C에서 34를 통해 120 lbs/hr로 유입된 1wt%의 황산과 42를 통해 유입된 증기로 처리된 다음 다른 물질들과 혼합된 상태로 약 50 lbs/hr의 글루코오스를 생산한다.

7. 고분자로의 작용기 도입과 작용기의 개질

고분자에 다양한 종류의 작용기를 도입하고 존재하고 있는 작용기를 개질하는데에 반응 압출이 이용되어 왔다.

7.1 할로겐화

압출반응기로 고분자에 작용기를 도입하는 가장 정교한 예가 Exxon사의 연구진들에 의해 개발된 폴리올레핀의 염소화 및 브롬화이다(Newman and Kowalski, 1984, 1985). 개념상으로 이 공정에는 많은 어려움이 존재하는데, 가령 용융된 고분자를 염소가스와 적절히 섞고, 부산물로 생성되어지는 염화 수소를 제거하고, 반응물질과 부산물에 의해서 생성되어지는 부식을 제거

하고, 폴리올레핀의 분해와 같은 부반응을 막는 것들이다.

7.2 술폰화

Sulfur trioxide/trimethylamine 복합체를 사용하여 폴리올레핀을 술폰화할 수 있다. Ethylene/butene-1 공중합체는 잔류시간이 2.5 - 5분이고 273 °C에서 1.9 cm Brabender 단축압출기를 사용해 sulfur trioxide 복합체와 반응해서 필름을 제조할 수 있으며 이 술폰화된 제품은 염색조에서 염색된다(Boocock,1989;White, 1988). 또한 폴리프로필렌도 이와 같은 방법으로 술폰화할 수 있다.

7.3 Anhydride를 알코올 및 아민으로 전환

PE-g-MA는 압출기 내에서 α,ω -aminoalcohol과 반응해 이미드 알코올을 생산한다. 이 결과는 친전자성의 anhydride기가 친핵성의 알코올기로 전환됐다는 것을 보여주는 것이다(Gallucci,1986,1987). 1.5-1.7% 하중 하에서 *p*-aminophenol이나 2-aminoethanol은 180-260 °C, 50 rpm으로 작동하고 있는 0.75인치 단축압출기로 PE-g-MA와 함께 압출될 수 있다.

8. 결 론

지금까지 반응 압출에 의해서 수반되어지는 반응들의 종류와 원리, 반응예를 간단하게 요약해 보았다. 반응 압출에 있어서 중요한 장점들이라고 한다면 단량체로부터 고분자를, 그리고 화학적으로 개질된 고분자나 상용화된 고분자 블렌드를 빠르게 생산할 수 있다는 것이다. 이러한 반응들이 성공적으로 일어나도록 하기 위해서는 압출 반응기 내에서의 잔류시간 동안에 반응이 효과적으로 일어날 수 있도록 화학반응을 설계하는 것이라고 할 수 있다. 현재 반응 압출과 관련된 특허문헌에는 많은 반응 예들이 있지만 압출조건하에서 이러한 반응 유형들에 대한 kinetics에 관해서는 단지 적은 정보만이 전해지고 있는 실정이다. 반응 압출에 대한 새로운 화학을 설계하거나 잘 알려진 화학반응을 새로운 고분자 시스템이나 새로운 가공조건에 성공적으로 적용하기 위해서는 몇 가지 필요한 조건들이 있다.

첫째, 화학반응이 원하는 압출조건하에서 일어날 수 있도록 충분히 낮은 활성화 에너지를 갖고 있어야 한다. 용융점이 낮은 고분자들의 반응에서 압출온도는 고분자나 첨가제가 분해를 시작하는 정도까지 올릴 수가 있고 촉매를 사용함으로써 바라는 만큼의 화학반응 속도를 조절할 수 있다. 그러나 화학반응을 개시시키고자 하는 온도보다 더 높은 온도에서 녹는 고분자의 경우에 있어서는 가소제나 윤활제가 고분자 가공 온도를 낮추는데 사용된다. 모든 경우에 있어서 압출기내에서 반응작용기와 다른 작용

기가 만날 수 있도록 충분히 혼합해 주어야 하기 때문에 고분자가 상용성이나 비상용성이나에 따라 단축 압출기를 사용하느냐 이축 압출기를 사용하느냐를 결정한다. 둘째로, 어떠한 반응 압출 공정상에 있어서도 부산물과 유독성 가스를 확실히 제거해야만 한다.

현재 우리나라에서 이러한 연구들이 관련 기업 연구소와 공장에서 부분적으로 진행되고 있으며 compounding을 통해 실제로 활발한 생산을 하고 있다. 세계 화학 시장에 많은 화학제품을 내놓고 있고 화학분야에 있어서 놀라운 성과를 거두어 온 우리 나라의 입장에서 반응 압출분야는 앞으로의 경제성과 환경문제를 고려해 볼때 반드시 많은 관심을 가져야 하며 포괄적이고 활발한 연구활동이 이루어져야 한다고 생각한다.

참 고 문 헌

1. Mario Xanthos, "Reactive Extrusion", Hanser 1-199,

- 1992.
2. Steinkamp, R. A. and T. J. Grail, US 3, 862, 265, Exxon Research and Engineering (1975).
3. Rugg, B. A., and W. Brenner, US 4, 316, 747, New York Univ. (1982).
4. Newman, N. F. and R. C. Kowalski, US 4, 486, 575, Exxon (1984).
5. Newman, N. F. and R. C. Kowalski, US 4,501,859, Exxon (1985).
6. boocock, J. R., US 4, 801, 656, Du Pont Canada (1989).
7. White, G., US 4, 737, 547, Du Pont Canada (1988).
8. Gallucci, R.R., US 4, 632, 962, General Electric (1986).
9. Gallucci, R.R., US 4, 654, 401, General Electric (1987).
10. Banicci, E. C. and G. A. Mellinger, US 4,073,773, General Electric (1987).
11. Ullrich, M., E. Meisert, and A. Eitel, US 3,963,679, Bayer (1976).
12. Aharoni, S. M. and D. Masilamani, US 4,568,720, Allied (1986).
13. Aharoni, S. M., C. E. Forbes, W. B. Hammond, D. M. Hindenlang, F. Mares, K. O'Brien, and R. D. Sedgwick, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.*, 24, 1281 (1986).