

# 화학소재 생산용 반응 모듈개발 및 고분자 중합 성능 평가 Development of Reaction Module and Characteristics of Polymerization

\*곽계영<sup>1</sup>, 김유석<sup>1</sup>, 송광호<sup>2</sup>, #최재훈<sup>1</sup>

\*G. Y. Kwak<sup>1</sup>, Y. S. Kim<sup>1</sup>, K. H. Song<sup>2</sup>, #J. Choe(jchoe@lgchem.com)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LG 화학 기술연구원, <sup>2</sup> 고려대학교 화공생명공학과

Key words : mixer, microreaction, polymerization

## 1. 서론

소재개발 및 화학합성 분야에서 미세 구조의 혼합기를 이용한 반응시스템에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.<sup>(1)</sup> 반응기의 미세구조에서 일어나는 높은 열전도율과 혼합 성능은 반응효율을 증가시킬 뿐만 아니라 반응시간을 단축시키는 장점이 있다. 화학 합성 공정에서 반응시간을 줄여 공정 효율성을 향상시키는 것은 중요한 이슈이다. 따라서 미세 구조의 혼합기 또는 반응기 구조의 특성인 반응물 간의 확산거리를 매우 짧게 유지시켜 줌으로써 혼합시간을 단축시켜 화합물의 반응 시간을 크게 단축시킨다는 점과 열 전달 측면에서도 높은 열 전달 효율의 장점을 이용하는 것은 중요하다. 특히 고분자를 생산하는 상용 중합 방법은 분자량에 따라 수시간 이상이 소요되며 균일한 입자 분포를 가지는 공정 구현이 어렵다.<sup>(2)</sup>

본 연구에서는 두 개 또는 그 이상의 다른 유체가 혼합될 수 있도록 유로를 설계하거나 유로 내에 혼합을 유도하는 구조물을 설치하는 방식의 수동형 혼합기를 이용하여 균일한 입자 분포를 가지면서 반응시간을 단축시키는 효과를 내는 반응 모듈을 제작하였으며 이를 이용하여 고분자 중합에 이용하여 그 성능을 확인하였다.

## 2. 실험방법 및 장치

본 연구에서는 상용화 되어 있는 캐터필러형 반응기 구조보다 혼합 성능이 개선된 구조로 제작되었다. Fig. 1(a)는 제작된 캐터필러형 반응기의 구조도이며 실험에 사용된 캐터필러형 반응 모듈은 Fig. 1(b)와 같다. 제작된 micro mixer 모듈의 성능을 평가하기 위하여 기액 혼합장치를 이용하여 생성되는 Bubble의 BSD(bubble size distribution)을 측정하였다.<sup>(3)</sup> sodium dodecyl sulphate 를 첨가한 일정량의 글리세롤 수용액은 고압 주사기 펌프(Harward PHD4400)를 이용하여 20ml/min 를 주입하였고 질소기체는 MFC 를 사용하여 10~40ml/min 로 주입하였다.

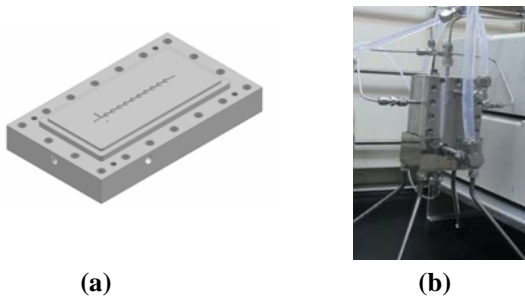


Fig. 1 drawing of channel structure (a) and image of Micromixer module (b)

Fig. 2 은 Split and recombine 구조를 가진 micro mixer 연속 반응 시스템이다. 고분자 중합 실험을 위하여 수용성 단량체인 25~40wt%의 비스페놀 A 와 수산화나트륨 및 용매인 물로 이루어진 수용액과 수불용성 단량체인 5~15wt%의 이소프탈로일 클로라이드와 5~15wt%의 테레프탈로일 클로라이드 및 용매인 메틸렌 클로라이드로 이루어진 유기 용매

를 사용하였으며 고압정량 펌프(Hitachi L-7110)를 이용하여 정량 주입하였다. 반응온도를 20°C 또는 30°C 로 일정하게 유지하기 위해 jacket type 의 열교환기를 가지고 있는 micro mixer 에 항온조를 사용하여 발열반응을 제어하였다.



Fig. 2 Experimental Set-up

## 3. 결과 및 고찰

제작된 반응기의 성능을 알아보기 위하여 캐터필러형 반응기의 BSD 을 측정하였고 결과는 Fig. 3 과 같다. 액상의 유량이 20ml/min 으로 일정할 때 기체의 양이 10ml/min, 30ml/min, 40ml/min 으로 증가함에 따라 bubble 직경 평균은 각각 0.62mm, 0.80mm, 0.96mm 로 나타났다. 이를 통해 기액(gas/liquid) 혼합에 우수한 성능을 확인하였고 상분리가 일어나는 액액(liquid/liquid) 반응의 혼합에 사용하였다.

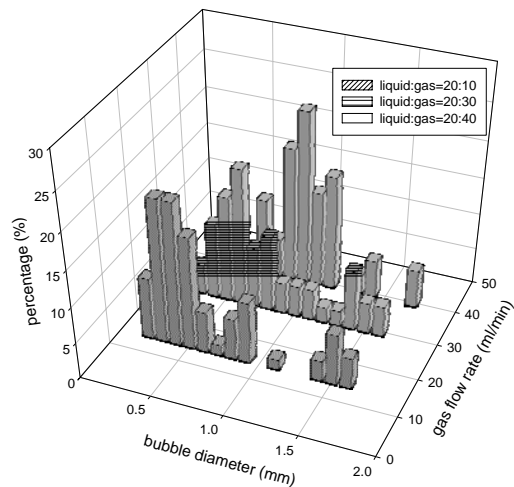


Fig. 3 bubble size distribution (BSD)

높은 혼합 효율을 보이는 split-recombine 형태의 반응기 특징을 보면 다음과 같다. 두 개의 주입구가 있는 혼합기에서는 주입되는 두 반응 용액의 유량이 차이가 클 때 유량이 상대적으로 작은 흐름이 벽면으로 치우쳐 혼합성능의 저하가 일어난다. 이에 반해 제작된 혼합기의 입구 구조는

두 개의 용액을 섞을 경우 첫번째 용액은 주입되기 전에 동일한 유량으로 나누어져 혼합기 좌우로 나누어 흐르게 되고 두번째 용액은 가운데 주입구를 통해 흐르게 되어 두 용액의 비가 변화될 경우에도 항상 양쪽에서 같은 유속으로 흐르게 되므로 혼합 성능이 향상되는 장점이 있다. 또한 주입구에서 반응용액이 주입되어 결합, 분리 그리고 재결합 과정을 거칠 때 분리와 재결합 사이에서 90°C로 유체의 회전이 생기는 구간이 있는 것이 특징이다. 이런 특징으로 인해 10 개의 혼합 단계를 거치면서 2048 개의 미세한 lamella 로 나누어지게 된다. 이는 1mm 폭을 가지는 채널을 만들었을 때 0.48um의 폭을 가지는 채널을 2048 개를 결합해 놓은 mixer 와 같은 효과를 내는 것이다.

Fig. 2 와 같은 micro mixer 연속반응 시스템에서 고분자 중합 반응을 수행하였다. 고분자 중합반응은 발열반응이면서 반응시간이 수시간 정도되는 느린 반응이므로 반응 시간을 줄이기 위해서는 유체의 혼합 성능을 높이는 구조가 필수적이다. 물과 소수성 유기용제가 사용되는 고분자 중합 반응에서는 2 상(two phase)의 혼합 특성에 따라 고분자의 분자량에 변화가 일어난다. 비스페놀 A 10wt%, 수산화나트륨 4 wt% 수용액에 수불용성 단량체를 각각 3.5wt%를 메틸렌 클로라이드에 용해시킨 후 1ml/min 유량으로 반응했을 때 분자량 2000Mw 및 다분산도(polydispersity index) 1.13 을 얻을 수 있었다. 이는 수용성 단량체와 수불용성 단량체를 중합하는데 있어 계면활성제를 사용하지 않은 방법으로 유량의 조절로 중합체의 분자량을 조절할 수 있는 장점과 다분산도(polydispersity index)를 감소시킬수 있는 장점을 가지는 것으로 종래의 중합 방법으로는 구현하기 매우 어려운 기술이다. 또한 고분자의 중합도와 중합체 함량을 높이기 위해 혼합탱크, 펌프, 마이크로 반응기, 혼합탱크의 순환 과정을 가지는 반응 시스템을 구현할 수 있으며 이런 반응 장치를 이용하면 순환횟수를 이용하여 중합도를 증가시킬 수 있는 장점이 있다. Fig. 4 는 순환횟수에 따라 생성되는 고분자의 분자량 분포를 나타내고 있다.

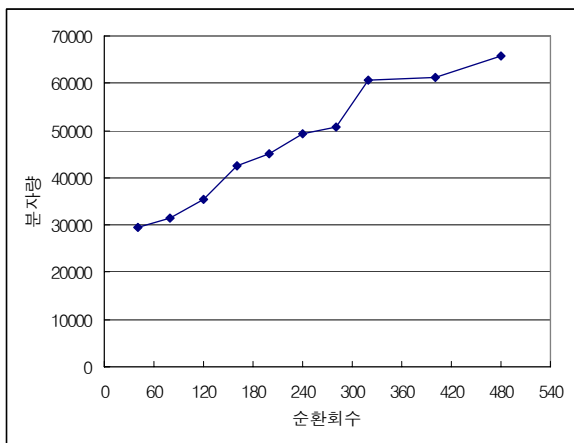


Fig. 4 molecular weight & circulation number

#### 4. 결론

Split-recombine 구조를 가진 반응기를 제작하였다. 제작된 반응기의 혼합 특성을 알아보기 위해서 기액 주입장치를 이용하여 유량에 따른 분포 특성을 파악하였고 용액의 유량이 일정할 때 기체의 유량이 증가할수록 생성되는 버블의 분포가 좁아지는 것을 확인하였다. 또한 제작된 반응기를 이용하여 고분자 중합체를 합성하기 위해 수용성 단량체와 수불용성 단량체를 혼합하여 계면활성제가 없이 micro mixer 를 사용하여 중합도를 조절 할 수 있었으며 반응시간을 조절함으로써 중합체의 분자량을

용이하게 조절할 수 있음을 확인하였다.

#### 후기

본 연구는 산업자원부가 지원하고 있는 차세대 신기술 개발 사업 중 한국기계연구원이 주관하고 있는 “고기능 마이크로 광열유체 부품기술 개발사업”의 세부과제로서 수행 중이며 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

1. Sagar V. Gokhale, Rajiv K. Tayal, Valadi K. Jayaraman and Bhaskar D. Kulkarni, “Microchannel Reactor: Application and Use in Process Development”, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol 3, Review R2, 2005.
2. George Odian, “Principle of Polymerization”, 3 1993.
3. Patrick Lob, Helmut Pennemann and Volker Hessel, “g/l-Dispersion in interdigital micromixers with different mixing chamber geometries”, Chemical Engineering Journal, 101, 75-85, 2004.