Spinning disc reactor

Spinning disc reactor(SDR)를 자유 라디칼 중합반응에 적용하여 공정집적화를 이룬 영국의 Newcastle 대학의 연구를 소개하고자 한다.

자유 라디칼 중합 반응을 radiation으로 시작하는 것은 1845년부터 알려져 왔고 그 때부터 많은 이론 및 실험적 연구가 진행되었다. 그러나 radiation을 이용한 자유 라디칼 중합 반응속도가 매우 빠름에도 불구하고 이 방법이 잘 사용되지 않고 있다. 그 이유는 중합반응에 사용되는 단량체와 개시제가 박막의 형태가 되어야 하기 때문이다. Radiation의 source인 자외선의 흡수율이 단량체와 개시제로 된 용액 필름의 깊이에 따라 변하고 중합도가 이에 따라 결정되어진다. 기존의 고분자 중합 반응기는 면적/부피의 비가 작은 교반기 형태로 되어있어서 자외선을 사용하여 자유 라디칼 중합반응을 개시하기 매우 어렵다. 그러나 자외선을 사용하여 자유 라디칼 중합반응을 할 수 있다면 다음과 같은 장점이 있다.

1. 빠른 반응속도로 인하여 반응 시간이 줄어들어 에너지 절감을 할 수 있다. 반응 시간은 종전에 몇 시간씩 되던 것이 수초로 감소된다.
2. 용매, 유화제, 첨가제 등을 사용하지 않기 때문에 청정공정이다. 또한 선택도를 크게 증가시킬 수 있다.
3. 분자량 분포를 정밀하게 조절할 수 있으므로 제품의 질을 향상시킬 수 있다.
4. 개시제로부터 자유 라디칼을 생성하는 것은 단순히 자외선을 비추거나 차단함으로써 조절할 수 있으므로 고분자 사슬의 길이나 배열을 쉽게 조절할 수 있다.

Radiation을 이용하여 자유 라디칼 중합반응을 수행하기 위해서는 연속적으로 운전되며 교반이 우수하고 열전달이 잘되는 박막 반응기가 필수적이다. 이런 면에서 볼 때 Spinning disk reactor(SDR)은 회전하는 disc 표면에 강한 원심력이 작용하여 얇은 필름을 형성한다. 그림1에 SDR을 나타내었고 그림2에 disc 주변을 자세하게 나타내었다. Disc의 크기는 200 mm이며 재질은 스테인레스 스틸로 되어있고 내부에서 열교환이 이루어진다. 고분자 중합반응이 발열반응이므로 disc에서의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 냉각을 하게 된다. 단량체를 균일하게 disc위에 분포시키기 위하여 그림에서 보이듯이 단량체가 중앙에서 공급된다. 반응기 외부는 스테인레스 스틸 기판, 열교환기, 유리 덮개의 3 부분으로 나눌 수 있다. 기판은 12 mm 두께이고 직경은 300 mm이다. 유리 덮개에 있는 3개의 구멍으로 질소를 배출할 수 있게 되어있고 고분자 제품은 기판 모서리 아래쪽의 구멍으로 모을 수 있게 되어있다.

고분자 중합반응에 사용한 단량체는 butyl acrylate이고 자외선 램프는 360

nm를 사용하였다.

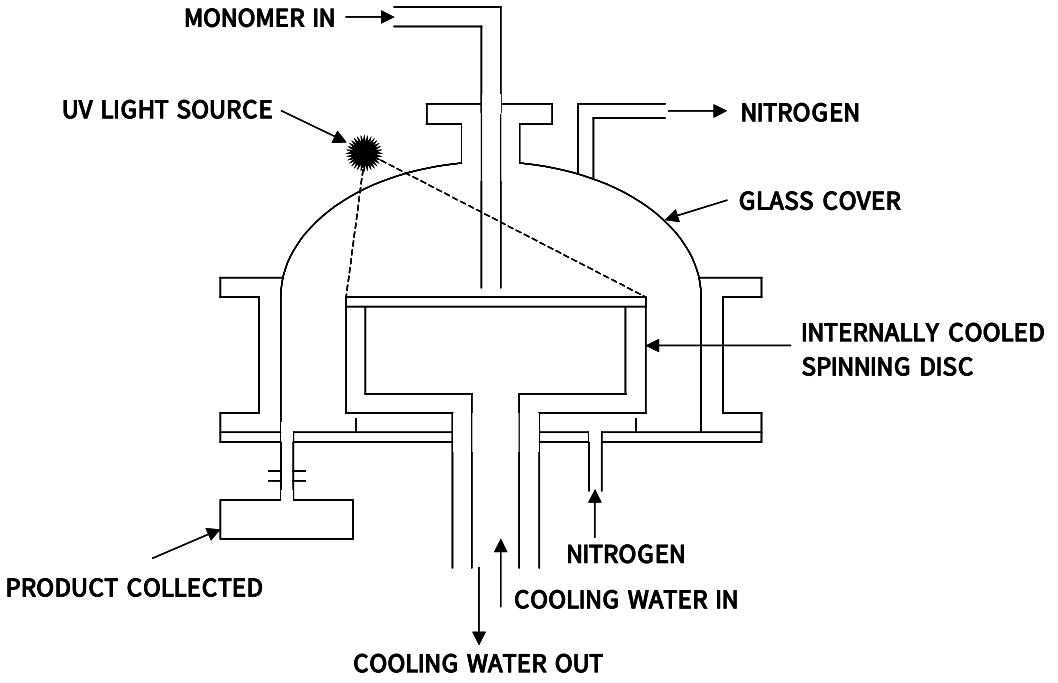

그림1. Spinning disk reactor의 구조

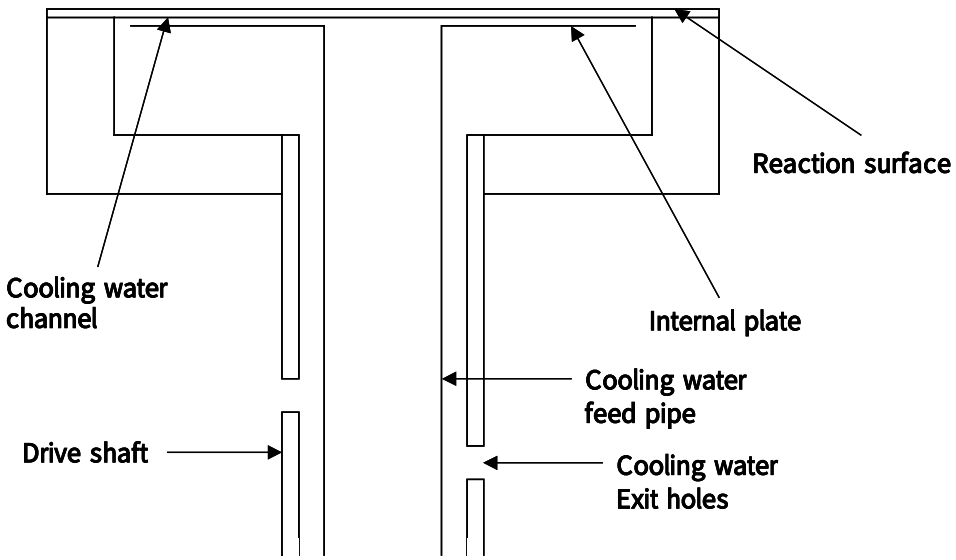

그림2. Spinning disc reactor 의 disc 구조

단량체가 disc를 한 번 통과시의 전환율을 회전속도의 변화에 대하여 그림3에 나타내었다. 최고 전환율은 69%까지 나타났으면 disc를 한 번 통과하는 시간은 회전속도에 따라 다르지만 1~ 2초 정도이다. 실험에서 사용된 자외선 램프의 세기는 6 mW/cm^2 에서 13 mW/cm^2 사이이다. 이 결과는 이 전의 연구에 비하여 100배 정도 낮은 에너지 소모량이다. SDR을 사용할 경우 고분자의 분자량 분포를 좁게 조절할 수 있는데, 운전 파라메타에 따라 1.4에서 2.7 사이의 결과를 나타냈다. 회분식 반응기의 경우 고분자의 분자량 분포가 2 에서 2.6 사이인 것을 보면 매우 의미 있는 결과이다. 단량체의 주입속도가 일정할 때 회전속도는 고분자 중합 반응속도에 큰 영향을 미친다. 회전속도를 증가시키면 필름의 두께가 줄어들고 체류시간이 감소한다. 회전속도를 150 rpm에서 1000 rpm으로 증가시켰을 때 필름의 두께는 49 μm에서 15 μm로 줄어들었고 체류시간은 2.3초에서 0.7초로 감소하였다. 그림3에서 나타나듯이 회전속도를 150 rpm에서 1000 rpm으로 증가시키면 전환율은 69%에서 14%로 감소한다. 회전속도를 1000 rpm 이상으로 증가시키면 전환율에 큰 변화가 나타나지 않는다. 이 것은 회전속도를 증가시켰을 때 노출시간이 필름 두께에 비해 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

그림4와 5에 단량체의 주입속도와 자외선의 세기가 전환율에 미치는 영향을 각각 나타내었다. 표1에는 본 연구의 결과를 요약하였다.

이상에서 살펴보았듯이 Spinning disc reactor는 자유 라디칼 연속 중합반응에 적용할 수 있는 대안이 될 수 있으며 이를 통하여 생산량 증가는 물론이고 안전하고 환경친화적인 공정을 구현할 수 있다.

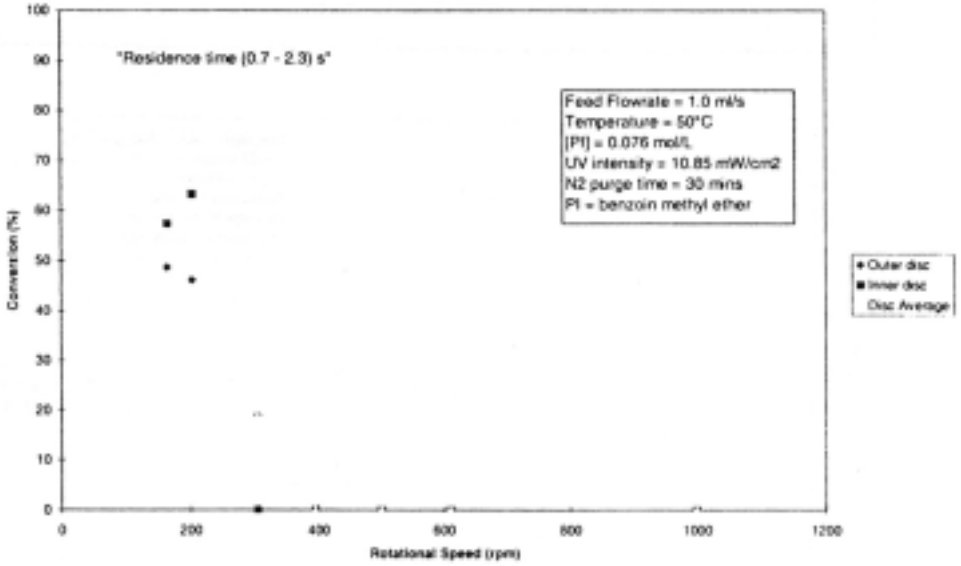

그림3. 회전속도가 전환율에 미치는 영향

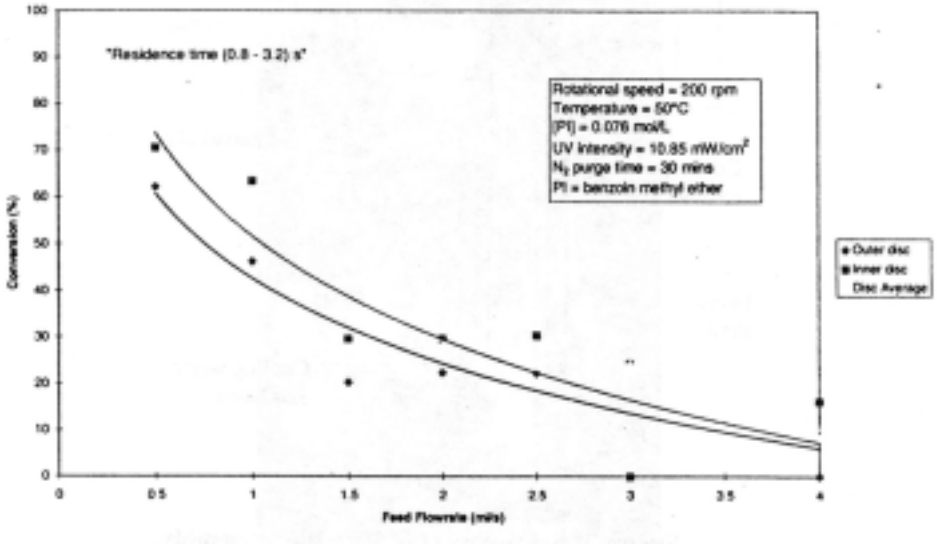

그림4. 단량체의 주입속도가 전환율에 미치는 영향

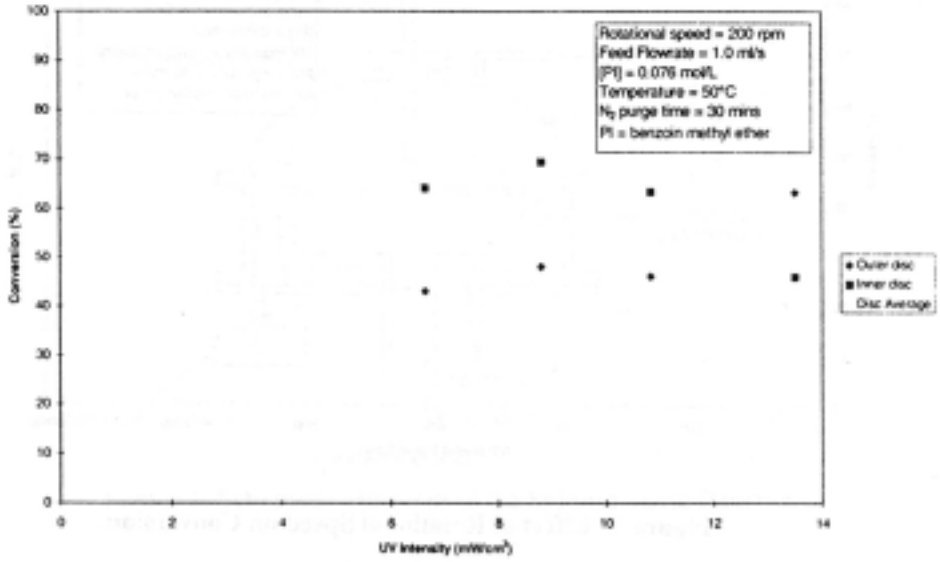

그림5. 자외선의 세기가 전화율에 미치는 영향

표1. 연구결과 요약

Variable	Range and Units	Observed Effect
Rotational Speed	150-1000 rpm	Increasing trend in conversion, decreasing trend in molecular weight, no effect on polydispersity index.
Feed flow	1-4 ml/s	Decreasing trend in conversion, definte trends in molecular weight and ploydispersity index.
Photo-initiator conc.	0-6 wt%	Definite trends in conversion and molecular weight, no trend in polydispersity index.
Temperature	17-60°C	No distinct trends in conversion, molecular weight or polydispersity index.
Photo-initiator type	N/A	Definite effect on conversion and molecular weight.
UV Intensity	6-13 mW/cm^2	No obvious trends in conversion, molecular weight or polydispersity index.