특 집

반응 압출 성형

계 형 산

1. 서 론

전통적으로 중합과 혼련 및 압출은 서로 다른 일련의 공정으로 행하여져 왔다. 많은 중합과 batch 반응들은 여러가지 장비 및 공정을 요구하고 있으며 점점 더 효율적인 방법 즉, 연속 공정으로의 변화를 모색하여 왔다.

많은 학자들과 기업들이 이런 연구를 계속하여 왔고 최근에 와서 plastic의 혼련에 가장 많이 쓰이는 압출기가 연속적 반응 및 중합에 가장 적합하고 효율적이라는 것을 인식하게 되었다. 즉, 고분자의 혼련 및 공정에 가장 많이 쓰이는 이축 압출기가 관심의 촛점이 되었고 고분자의 중합 그리고 graft 중합에 널리 쓰이게 되었다. 또한 이축 압출기는 중합 후 공정(post polymerization), 즉 응고(coagulation) 혹은 devolatilization에도 쓰인다. 또한 profile extrusion 같은 고분자의 최종 성형까지 연속적으로 사용된다.

2. 반응 압출공정의 개념

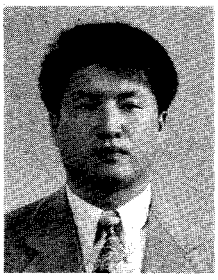
반응 압출성형이란 고분자 및 중합이 가능한 단량체(monomer)의 압출성형 과정 중에 화학적 반응이라는 상변화 과정을 거치는 일련의 연속적 공정을 이야기한다. 이론적으로는 고분자 합성의 모든 화학적 반응을 압출기 내에서 수행할 수 있으나 실제로 이 공정을 수행하기 위해서는 우선, 반응물(고분자 및 단량체)이 압출공정에 물리 화학적으로 알맞은 형태를 가져야 한다. 즉, 반응의 형태, 반응물과 제품이 압출기에서 공정을 할 수 있어야 하고, 반응속도가 압출기의 체류시간에 맞아야 한다.

그림 1에서 보는 것같이 반응 압출공정을 이용하면 고객이 원하는 최종 제품까지 단 한번의 공정을 통해서 이룰 수 있으므로 경제적인 측면에서 유리하다. 반응 압출공정은 흔히 'Reactive Compounding', 'Reactive Processing' 혹은 'Reactive Extrusion'이라 많이 불리우고 있다.

그러나 회분식 혹은 반죽 (kneader) 반응기처럼 긴 체류시간을 요구하는 'Reactive Compounding'의 개념과, RIM(Reaction Injection Molding)형태의 'Reactive Processing' 과는 완전히 다른 형태를 가진 즉, 짧은 체류시간과 연속적 압출공정 중에 이루어지는 화학반응 개념에서의 'Reactive Extrusion'은 서로 다른 공정이다.

3. 반응 압출공정의 역사적 고찰

압출기를 화학반응기로 사용한다는 것은 사실 새로운 생각은 아니다. 역사적으로 살펴보면 1920년대에 고무 합성을 하는데 압출기가 사용된 문헌을 찾을 수가 있다. 그후 약 20여년간 고분자 생산 및 화학적 개질 등에 반응 압출공정이 많이 사용되어 왔으나, 반응 압출공정 개발의 특수성 및 기술 독점 등의 이유로 특허 및 논문 등



계형산
1981~ 1985 성균관대학교 공과대학 화학공학과(학사)
1985~ 1987 성균관대학교 대학원 화학공학과(석사)
1989~ 1995 The University of Akron Polymer Engineering(박사)
1995~ 현재 삼양그룹 중앙연구소 화성연구실 선임 연구원

Reactive Extrusion
삼양그룹 중앙연구소 화성연구실(Kye, Hyoungsan, R & D Center, Sam Yang Group, 63-2 Hwaam-Dong, Yusung-Gu, Taejeon, Korea)

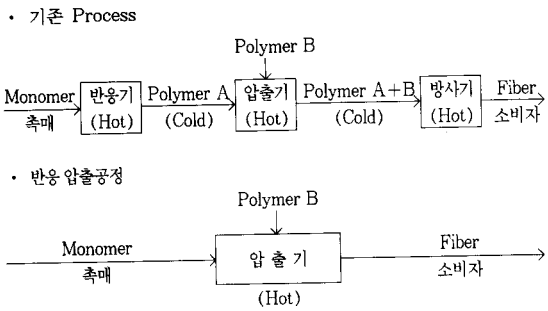


그림 1. 기존 공정과 반응 압출공정의 차이.

표 1. 반응 압출공정의 이용사례

Ostromyslensky	1927	Styrene과 NR의 중합
Amos et al(Dow Chemical)	1954	Buna N 고무합성 Acrylonitrile, Isoprene을 Styrene과 Mixing
Illing (Univ. of Erlangen)	1969	Nylon 6 중합
McGrath et al(Union Carbide)	1974	Nylon 6와 PSF 공중합
Sugio et al(Mitsubishi Gas)	1978	POM 합성
Quiring et al(Bayer A.G.)	1981	PU 합성
Wielgolinski et al(W & P)	1983	Polyimide, PET, PBT 합성
VanBuskirk et al (Allied Signal)	1988	Nylon 6 중합 Nylon 6와 PEI, PSF 공중합
Schmidt et al(GE)	1984	PEI 중합
Michaeli et al	1993	Styrene 중합 Styrene, Isoprene 공중합
Kye, White(Univ. of Akron)	1993	Nylon 6 중합 Nylon 6와 PEI, PC, PSF 공중합

으로 발표되는 사례가 작았다. **표 1**은 최근 20~30년 동안에 연구 및 발표된 반응 압출공정의 이용 사례이다.

그러나 경제성, 기존 공정과의 호환성 및 시장에서의 인식 등의 문제때문에 실제로 고분자의 합성에 반응 압출공정을 사용하는 것은 현재 Bayer AG의 PU, Hoechst Celanese, Polyplastics, Ube Kosan사의 POM 그리고 GE사의 PEI 정도로 알려지고 있다.

이론적으로 모든 반응은 반응 압출공정을 통해서 가능하지만 반응의 형태, 체류시간 및 반응 kinetics, 토출량과 상업적 생산성 등의 요인으로 인해 현재는 매우 제한적으로 적용이 가능하다(**표 2**).

반응 압출에 의한 고분자 합성의 경우는 위에서 논의된 것처럼 제한적으로 사용이 되지만, 최근에 고분자의 개질에는 반응 압출공정이 매우 활발히 사용되는 추세이다.

4. 반응 압출공정에 사용되는 반응기의 형태 및 장단점

반응 압출공정에는 현재 plastic의 혼합에 쓰이는 모든 압출기가 사용될 수 있다. 즉, single screw extruder,

표 2. 반응 압출공정이 가능한 반응의 형태

Free Radical Polymerization
PMMA
SAN
ABS
Vinyl polymers
Copolymer of Styrene and Maleic Anhydride
Ionic Polymerization
PA 6
PA 12
POM
PS
SI, SIS
SB, SBS
Copolymer of PA 6 and PA 12
Polyaddition
Thermoplastic PU
Copolymer of TPU and ABS
Thermoplastic Epoxy Molding Compound
Polycondensttion
PET
PBT
Copolyester
PI
PEI
PA 6,6

single screw kneader, tangential counter-rotating 이축압출기, intermeshing counter-rotating 및 intermeshing co-rotating 이축 압출기 등이다.

그러나 반응 압출공정에서는 반응물의 점도가 10~100,000 Pa.sec 범위로 변하기 때문에 보다 강력한 twin screw extruder (이축 압출기)가 single screw extruder (단축 압출기)보다 많이 사용된다. 또한 이축압출기는 starved feed 형태로써 fluid feed 형태인 단축 압출기보다 torque가 적게 걸리고, 많은 토출량과 온도 제어가 쉬운 장점이 있다.

또한 높은 점도의 용융수지와 혼합물의 연속적 이송이 가능하고, 혼합기의 기능을 가지고 있고, devolatilization 및 on-line compounding과 processing을 함으로써 경제적인 이점을 가지고 있다. 또한 self-wiping의 특성 때문에 체류시간 분포가 single screw extruder보다 폭이 좁은 형태이며 단축 압출기의 단점인 반응물의 stagnation이 없기 때문에 연속적으로 물성의 변화가 없이 사용할 수 있다. 또한 이축 압출기는 modular screw라는 특성을 가지고 있으므로 반응의 형태, 반응 특성 및 반응 kinetics에 따라서 screw의 형태 및 배열을 조정할 수가 있고, 그에 따라 반응열의 제어, 체류시간의 제어 및 휘발물질의 제거 등을 동시에 할 수 있다. 결과적으로 고분자 합성에 중요한 전환율(conversion)을 제어 함으로써 ultra high molecular weight grade의 고분자를 합성할 수가 있다.

또한 modular barrel의 특성을 이용해서 압출기의 L/D 비율을 조정하고 단량체 및 첨가제를 여러번의 과정에서 직접 투입할 수 있고 side feeder 및 액체 feeder를 사용할 수 있는 장점이 있다. 또한 open barrel 및 devolatilization port를 사용해서 미반응 단량체 및 휘발성분의 물질 그리고 by-product를 제거함으로써 최종제품의 품질을 높일 수 있는 이점이 있다.

그림 2는 일반적인 반응 압출공정의 모식도이다. 그림에서 보는 것처럼 보통 압출기를 이용할 수 있고, 중합 및 후 공정 등의 용도로 쉽게 적용시킬 수 있다. Take-up roll을 이용하여 섬유로 방사할 수 있고, extrusion blow molding, sheet, profile extrusion을 이용하여 원료에서 최종 성형품까지 만들 수 있다.

5. 반응 압출공정의 응용

반응 압출공정은 controlled degradation, in-situ polymerization, graft reaction 그리고 functionalization 반응 등의 여러 분야에 응용할 수 있다.

각각의 분야에 대하여 간단히 예를 들어 설명하면 다음과 같다.

5.1 Controlled Degradation

고분자의 controlled degradation은 산소 혹은 유기과산화물 같은 free radical generator, 전단율, 그리고 온도의 상승같은 인자로 고분자를 제어하는 것이다.

이 반응을 하면 좁은 폭의 분자량 분포(narrow molecular weight distribution)와 grafting을 하기 위한 활성화된 site의 농도가 높은 성질의 고분자를 얻을 수 있다. 이런 반응 형태는 전형적으로 polyolefin계 그리고 olefin계 copolymer에서 이루어지고, 단축 압출기와 이축 압출기 모두에서 행할 수가 있다.

5.2 In-situ Polymerization

In-situ polymerization은 압출기 내에서 단량체로부터 높은 분자량의 고분자로의 반응이 일어나는 것으로 polyaddition과 polycondensation 모두가 가능한 경우이다. 체류시간이 가장 중요한 요인이고 반응시간이 약 5분 이내인 경우, 매우 높은 분자량의 polymer를 얻을수 있고, 경제적 관점에서 경쟁력이 있다. 상업적으로는 PU 중합 및 elastomer의 생산, PEI condensation 반응에서는 휘발성분을 뽑아내는 능력을 필요로 한다. 그래서 주로 이축 압출기에서 행하여 진다.

5.3 Graft Reaction

Graft reaction은 two-phase dispersion product와 modified polymer product로 나뉘어진다. 쉽게 말해서 two-phase dispersion product라 함은 열가소성 수지에 고무성분이 graft되어 분산된 형태를 말하고 이런 고분자는 열가소성 수지와 고무를 단순히 blend했을 때보다 기계적 성질이 우수하다.

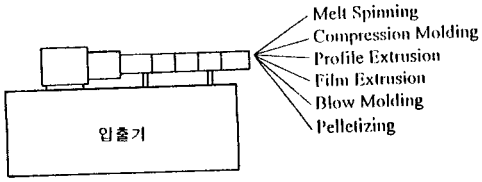


그림 2. 반응 압출 공정 모식도.

고무상의 고분자가 분해되어 반응 site를 만들고 matrix resin과 반응을 하면서 분산되는 것이 전형적인 반응 형태이다.

Modified polymer product는 polymer degradation, 그리고 단량체의 graft 혹은 고분자 back-bone에 첨가물을 graft시키는 것을 말한다.

Methacrylic acid 혹은 다른 단량체로 개질이 되어 기계적 성질을 증가시키고 쇠, 유리, ink, 그리고 여러 종류의 filler와의 접착력을 증가시키는 것이 modified polymer product의 예이다.

5.4 Functionalization

말단기의 관능화는 일반적으로 화학적 혹은 열안정성을 증가시켜 준다. 다른 관능화 반응은 기계적 성질 혹은 광학적 성질이 증가되고, 또한 물질의 형태가 바뀐다. 상업적인 functionalization의 예를 들면 ethylene-acrylic acid ionomer를 amine을 이용한 개질로써, counter-rotationg non-intermeshing 이축 압출기에서 행하며 sheet 형태로 압출이 되고 기계적 및 광학적 성질을 증가시켜 준다. 반응 과정은 먼저 base polymer의 plastification이 시작되고, amine의 주입과 mixing으로 반응이 종결되고 압출기 마지막 부분에서 휘발성분을 devolatilize시키고 sheet로 압출성형한다.

이렇게 만들어진 sheet는 security glazing laminate로 사용된다.

6. 결 론

반응 압출성형은 위에서 살펴본 바와같이 단량체와 공단량체(co-monomer)를 이용한 연속적 합성 및 공정에 효율적인 방법이고 또한 상호 호환성이 없다고 버려진 고분자들을 새로운 형태의 고분자로 만들어 낼 수 있는 새로운 기술이다.

또한 free-radical, 음이온, 양이온, grafting, condensation 중합처럼 전형적으로 batch reactor에서 행하여지던 반응들을 이축 압출기에서 행할 수 있는 기술이다. 반응 압출성형의 장점들은 일련의 공정을 더욱 잘 제어할 수 있고, 잠재적으로 시작 비용과 공정 비용을 낮추며 물

질의 성질을 증가시키는 것, 또한 특정 물질의 시장 상황에 적절하고 빠르게 대처할 수 있고, 시장의 소멸시에도 별다른 손해없이 빠져 나올 수 있다는 것 등이다. 또한 반응 압출성형을 이용하면 대량의 major resin producer들이 special material 또는 소량의 tailor made 물질을 새로운 시설의 투자가 없이 만들어 낼 수 있다. 고분자의 합성과 더불어 최종제품의 성형까지 한번의 공정으로 할 수 있는 반응 압출성형 공정은 한마디로 고분자 산업의 "미래"라고 할 수 있다.