

다성분 분산계 중합반응기에 의한 고충격성 고분자재료의 분산입도분포 모델링 및 예측

이성재[†] · 이승중*

수원대학교 공과대학 고분자공학과

*서울대학교 공과대학 응용화학부

(2000년 2월 16일 접수, 2000년 4월 7일 채택)

Modeling and Prediction of the Particle Size Distribution of a High-Impact Polymer in the Multicomponent Dispersed Polymerization Reactor

Seong Jae Lee[†] and Seung Jong Lee*

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

*School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 16 February 2000; accepted 7 April 2000)

요 약

다성분 분산계 중합반응기로 제조하는 고충격성 고분자재료의 분산입자의 입도분포를 예측하기 위한 유체동력학적 모델링을 수행하였다. 분산계가 겪고 있는 유동영역을 판별한 후, 그 영역에서 적용할 수 있는 분산입자의 분열빈도에 대한 모델을 개발하였다. 반응기 내의 분산입자의 입도분포를 예측하기 위해 본 연구에서 개발한 모델을 기초로 하여 일반화된 입자수 수지식에 적용시켰다. 입도분포에서 나타나는 이분산 분포는 침식에 의한 분열 과정을 도입하여 해석할 수 있었다. 입도분포 모델링의 타당성을 다성분 분산계 중합반응기로 생산한 제품인 내충격성 폴리스티렌으로 검증한 결과, 분석한 제품의 분산입도분포를 비교적 잘 묘사할 수 있었다.

Abstract - Hydrodynamic modeling was carried out to predict the particle size distribution of high-impact polymers produced by the multicomponent dispersed polymerization reactor. Mixing flow subranges of the dispersion system were categorized and then a model suitable for the breakage frequency describing this subrange was developed. The generalized population balance equation was applied to predict the particle size distribution of dispersion system, based on the model developed in this study. It was possible to explain the bimodality in the particle size distribution by introducing the erosive breakage process. The agreement between the result of numerical simulation and the experimental data of high-impact polystyrene was quite satisfactory.

Key words: Particle Size Distribution, Population Balance Equation, Breakage Frequency, High-Impact Polystyrene

1. 서 론

두 종류 이상의 고분자재료로 구성된 비상용계 고분자재료는 각 성분의 장점을 함께 취하여 강인성(rigidity), 내충격성(impact resistance) 등의 물성이 향상된 재료를 설계할 수 있다는 이점이 있다. 기존의 범용수지에 충격에 강한 소재를 도입하여 고충격성 고분자재료를 제조하는 방식도 이러한 비상용계 고분자재료의 장점을 부각시킨 것이다. 이 경우 최종제품의 물성에 가장 중요한 영향을 미치는 인자는 분산입자의 크기 및 분포이다[1]. 최적의 물성을 보여주는 비상용계 고분자재료는 분산입자의 평균 입자경이 어느 범위 내에 한정되어 있으며 범위 밖의 크기에서는 물성이 저하하는 특징을 보여주고 있다. 또한 평균 입자경이 동일한 재료에서도 분산입자가 단분산 분포(unimodal size distribution)보다는 이분산 분포(bimodal size distribution)를 갖는 경우가 보다 내충격성이 좋은 것으로 보고되어 있다[2]. 따라서 중합교반시 분산입자의

크기와 분포를 파악하면 최종제품의 물성을 예측할 수 있으므로, 궁극적으로 최적의 물성을 갖도록 하는 입도분포를 지니도록 조업조건을 결정하는데 이용할 수 있다.

고충격성 고분자재료의 다양한 제조방법 중에서 다성분 분산계 중합반응기에 의한 제조방법은 기계적 블렌딩에 비해 비교적 균일하게 분산입자를 분포시켜 보다 향상된 고충격성을 발현하게 해 준다[3]. 지금까지 이러한 분산입자의 크기 및 분포를 제어하는 일반적인 방법은 시행착오적인 경험에 의해 중합반응기의 온도, 압력, 임펠러의 회전속도, 유량 등의 조업조건을 바꾸어 보거나, 다른 품종의 원료를 선택해 원료조성, 전환율 등을 조절해 주는 것이었다. 이와 같은 생산방식은 많은 비용, 시간, 인력을 요구하는 것이어서 실제의 산업용 중합반응기에서 최적조건을 찾는 것은 대단히 어려운 작업이다. 축적된 경험을 바탕으로 복잡한 중합반응기를 운전하는 방식은 소품종 대량생산의 체제하에서는 적용할 수 있지만 오늘날과 같은 다품종 소량 주문자 생산의 체제하에서는 품종전환시 필연적으로 생기는 불량 손실을 줄이는데 한계가 있어 결국 제품의 단가상승 요인이 되어 경쟁력에 뒤떨어지게 된

[†]E-mail: sjlee@mail.suwon.ac.kr

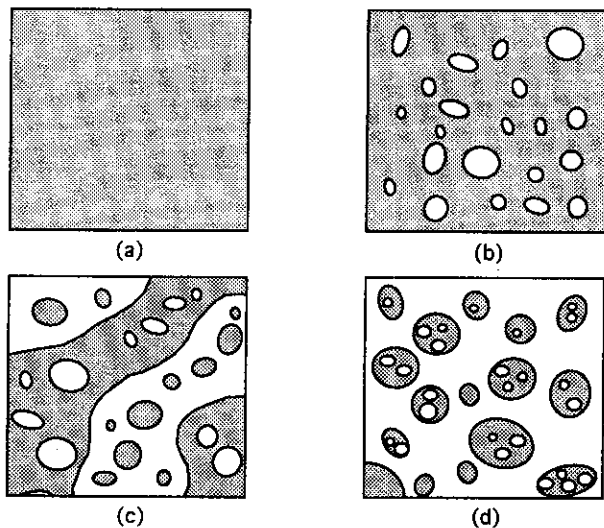


Fig. 1. Process of phase inversion in the preparation of high impact polystyrene(white: polystyrene phase, gray: polybutadiene phase).
(a) initial solution of polybutadiene in styrene, (b) phase separation, (c) phase inversion stage(metastable), (d) after phase inversion

다. 따라서 이러한 시대적 변화에 맞추어 나아가기 위해서는 체계적이고 합리적인 예측방법을 강구하여야 할 것이다.

고충격성 고분자재료와 같이 비상용계로 구성되어 분산상과 연속상으로 존재하는 두 가지 이상의 상이 함께 반응하는 중합공정의 경우 상의 혼합을 용이하게 할 목적 이외에 상역전(phase inversion)을 향상시켜 균일한 분산입자를 얻을 목적으로 비상용성인 액체를 강한 유동조건 하에 분산시켜 섞이게 한다. 대표적인 고충격성 고분자재료인 내충격성 폴리스티렌(high-impact polystyrene: HIPS)의 중합반응시 일어나는 상변화의 개략도는 Fig. 1과 같다. 이러한 분산계에서 교반기 내의 유동의 강도에 의한 입자의 분열(breakage)과 합체(coalescence)의 과정은 예를 들어 연속상과 분산상 사이의 열 및 물질전달에 중요한 요소인 표면적을 변화시켜 전체적인 공정의 수행능력에 상당한 영향을 끼칠 수 있다. 즉 분산계에서 중요한 요소로 작용하는 입자경 및 분포는 분산입자의 분열과 합체의 결과로 인해 결정된다고 볼 수 있을 것이다.

유동상황에 의해 결정되는 분산입자의 크기는 에어로졸(aerosols), 버블(bubbles), 고분자 유탁액과 같이 입자의 크기가 변형가능한 분산계의 중요한 특징이다. 분산입자의 크기를 예측하기 위한 가장 일반적인 방법은 Weber수 이론[4]에 기초하는 방법인데 이는 입자를 분열시키려는 유동에 견딜 수 있는 최대 안정 입자경을 고려하여 상관 관계식을 구성하는 것이다. 이 분야에 대해서는 이미 많은 연구가 진행되어 분산상의 비율[5], 계면장력계의 영향[6], 분산상 점도의 효과[7] 등을 포함하는 식으로 확장되었고, 고분자 유탁액과 같은 오일/오일 분산계의 경우에 적용할 수 있는 입자경 예측식[8]도 제안된 바 있다.

본 연구에서는 다성분 분산계 중합반응기로 제조한 고충격성 고분자재료의 강인성 및 내충격성을 향상시키고 조업전환에 따른 불량 손실을 최소화할 목적으로, 분산입도분포를 예측하기 위한 유체동력학적 모델링을 수행한 다음 이를 바탕으로 입자수 수지식(population balance equation)을 구성하여 HIPS를 대상으로 분산입도분포 모델링의 타당성을 검증해 보고자 한다.

2. 교반 분산계의 유동

강한 교반을 겪고 있는 유동장 속의 입자는 관성력이나 점성력에 의해 영향을 받게 된다. 일반적으로 산업용 교반기에 사용되는 대형 입

펠러에 의해 발생하는 유동장은 층류 유동이 아니며 균일한 유동장도 아니다. 하지만 균일하지 않더라도 주된 유동장의 크기에 비하여 고려 대상이 되는 부분이 충분히 작을 때에는 국부적으로 등방적 유동장이라는 가정을 사용할 수 있다[9]. 국부적 등방성(local isotropy)의 가정 하에서 유동장의 부영역(subrange)을 판별하는 기준식은 'Kolmogorov의 길이'[10]이다.

$$\eta = (v^3/\epsilon)^{1/4} \quad (1)$$

여기서 v 는 연속상의 동점도를, ϵ 은 단위질량당 에너지 분산율을 나타낸다.

난류교반을 겪는 분산 입자경이 $L \gg d \gg \eta$ 인 경우 관성 부영역에 속하게 된다. 여기서 L 은 macro eddy의 크기로 임펠러 블레이드(blade)의 길이에 상당하는 것이며 d 는 입자경을 나타낸다. 관성 부영역에서 속도벡터의 진동성분(fluctuation component)의 채평균은 다음과 같다.

$$u^2 \propto (\epsilon d_{max})^{2/3} \quad (2)$$

입자를 분열시킬 수 있는 최소값인 임계 Weber수는, 안정한 형태로 최대의 크기를 유지하는 것이 가능한 입자의 표면력에 대한 관성력의 비로 정의하며, 이는 다음처럼 표현할 수 있다.

$$We_{crit} = \rho_c d_{max} u^2 / \sigma = C_1 \rho_c \epsilon^{2/3} d_{max}^{5/3} / \sigma \quad (3)$$

여기서 σ 는 계면장력계수를 나타낸다. 이 표현을 최대 안정 입자경으로 나타내면 다음과 같다.

$$d_{max} = C_2 \sigma^{0.6} \rho_c^{-0.6} \epsilon^{-0.4} \quad (4)$$

점성이 있는 입자에 대해서는 계면장력 이외에 입자내에서 점성력을 포함한 저항력과 입자를 분열시키려는 관성력과 균형에 의해 최대 안정 입자경이 표현된다[11].

난류교반을 겪는 분산 입자경이 Kolmogorov의 길이보다 훨씬 작을 경우, 즉 $\eta \gg d$, 난류유동은 점성 전단 부영역에 속하게 되는데, 일반적으로 난류유동의 강도가 강할수록, 분산상과 연속상의 계면장력계수가 작을수록 난류유동은 점성 전단 부영역에 속하게 된다. 이 영역에서 속도벡터의 진동성분의 채평균은 다음과 같이 식 (2)와는 다르게 표현된다.

$$u^2 \propto d_{max}^2 (\epsilon / \nu_c) \quad (5)$$

속도 기울기(velocity gradient)는 $(\epsilon / \nu_c)^{0.5}$ 의 차수[9, 12]를 가지므로 입자를 분열시키려는 힘은 $\mu_c (\epsilon / \nu_c)^{0.5}$ 에 비례하고 이것이 단위면적당 표면력 σ / d_{max} 과 균형을 이룰 때 최대 안정 입자경의 올바른 형태는 다음과 같다.

$$d_{max} = C_4 \sigma \mu_c^{-1} \nu_c^{0.5} \epsilon^{-0.5} \quad (6)$$

그렇지만 이 표현식에는 점성 전단 부영역에서 중요한 역할을 하는 연속상에 대한 분산상의 점도비로 표현되는 항을 가지고 있지 않다. 점도비의 중요성은 이미 Karam과 Bellinger[13], Taylor[14]의 실험에 의해 확인되었고 Shinnar[9]는 다음과 같은 함수의 형태로 가정하였다.

$$d_{max} = C_5 \sigma \mu_c^{-1} \nu_c^{0.5} \epsilon^{-0.5} f(\mu_d / \mu_c) \quad (7)$$

이 형태를 관성 부영역에서 고려했던 것과 같은 방법으로 입자내의 저항 점성응력을 도입하여 정리하면 점도비를 포함하는 식으로 표현할 수 있다[8].

물론, 교반 분산계에서 유동의 부영역에 따른 각 표현식 속의 인자들은 온도, 원료의 조성, 전환율, 임펠러의 회전속도 혹은 토오크(torque) 등 공정시의 조업조건과 밀접하게 연계되어 있다.

3. 입자수 수지식의 설정

분산입자의 분포는 중합이 일어나면서 생기는 상역전 이후의 교반의 정도와 분산상 자체의 점도, 계면장력 등의 크기에 따른 분열과 합체의 과정을 겪은 결과이다. 이러한 분열과 합체의 과정은 입자수 수지식을 이용하여 계산할 수 있다. 입자수지식은 일정한 체적을 갖는 입자의 입자수 변화율을 나타내는데 기본적으로 입자의 분열에 의해 생성되고 소멸되는 항과, 입자의 합체에 의해 생성되고 소멸되는 항, 교반기 입구와 출구로 들어오고 나가는 양을 나타내는 항에 의해 다음의 식으로 표현된다[15-17].

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}[N(t)A(x, t)] = & \int_x^{x_{max}} \beta(y, x)v(y)g(y)N(t)A(y, t)dy \\ & -g(x)N(t)A(x, t) \\ & + \int_0^{x/2} \lambda(x-y, y)h(x-y, y)N(t)A(x-y, t)N(t)A(y, t)dy \\ & -N(t)A(x, t) \int_0^{x_{max}-x} \lambda(x, y)h(x, y)N(t)A(y, t)dy \\ & + n_0(t)A_0(x, y) - N(t)A(x, t)f(x) \end{aligned} \quad (8)$$

이때, $N(t)$ 는 시간 t 에서 교반기 안에 존재하는 분산입자의 전체 수이고, $A(x, t)$ 는 체적 x 인 입자의 분율, $\beta(y, x)$ 는 체적 y 인 입자가 분열되어 x 인 입자로 될 때의 분포이며, $v(y)$ 는 y 인 입자가 v 개의 입자로 분열되는 것을 말한다. 또한 $g(y)$ 는 분열빈도이고, $\lambda(x, y)$ 는 체적이 각각 x, y 인 두 입자의 합체효율, $h(x, y)$ 는 그 경우의 충돌빈도를 나타낸다. 분열빈도와 합체빈도(즉, 충돌빈도와 합체효율의 곱)는 유동장의 특성에 의해 결정되는 항으로 여러 가지 모델을 이용하여 표현할 수 있다. 마지막 항에서의 $f(x)$ 는 체적 x 인 입자의 탈출빈도를 나타낸다. 분산입자의 분포를 계산하기 위해 위와 같이 구성한 입자수 수지식은 교반기의 구조 및 조업조건에 의해 결정되므로 각 항에 대해 세부적으로 다루어야 한다.

3-1. 생성 입도분포 및 유출빈도

교반기 속에서 반응이 진행됨에 따라 현상학적으로 복잡한 상분리 및 상역전 현상에 의해 생성되는 분산입자를 단순화시켜 투입되는 원료에서 분산입자가 공급된다는 가정을 하면 생성되는 입자의 입도분포를 비교적 간단히 기술할 수 있다. 일반적으로 공급되는 원료에서의 입자 크기의 확률 밀도분포는 표준정규분포(standard normal distribution) 또는 대수정규분포(logarithmic normal distribution)로 표현하는데 분산 입도분포의 경우 대수정규분포가 보다 더 적합하다고 알려져 있다[18]. 대수정규분포의 형태로 입자가 공급된다면 최종적인 확률 밀도분포의 형태는 다음과 같다.

$$n_0 A_0(x) = \frac{\phi}{x_0} F \frac{1}{x \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\ln x - \ln m)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (9)$$

$$m = \bar{x}_0 \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2}\right), \quad \sigma^2 = \ln\left(1 + \frac{\sigma_0^2}{\bar{x}_0}\right)$$

여기서 F 는 투입 원료의 유량, ϕ 는 분산상의 체적분율, \bar{x}_0 는 투입 원료의 평균 입자 체적, σ_0 는 표준편차를 의미한다.

교반기 밖으로 유출되는 입자는 모든 입자들이 유출되는 기회가 동등한 것으로 보면 유출빈도 $f(x)$ 는 입자 크기에 무관하게 일정하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta = \theta_f = \frac{1}{f} \quad (10)$$

여기서 θ 는 평균 체류시간이며 θ_f 는 교반기 밖으로 유출되는데 걸리는 시간을 의미한다.

3-2. 분열 메커니즘

교반기에서 입자가 분열될 때의 분열 함수 $\beta(y, x)$ 와 분열당 생성 입자의 수에 대한 형태는 알려져 있지 않은데, Valentas 등[15]이 고려한 형태인 정규밀도함수의 형태로 표현하였다. 그러면, 체적 y 인 모입자(parent drop)는 분열 후 다음과 같이 평균 입자 체적이 \bar{x} 인 딸입자(daughter drop)에 대해 정규분포의 형태로 존재한다고 생각할 수 있다.

$$\beta(y, x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (11)$$

$$\bar{x} = \frac{y}{v(y)} = \int_0^{x_{max}} y \beta(y, x) dy$$

교반기 내의 유동에 의한 입자의 변형 및 분열은 입자 크기, 밀도, 계면장력, 두 상의 점도, 분산상의 체적 분율, 난류 에너지 소산을 등과 관련이 있다. Coualoglou와 Tavlarides[17]는 입자가 관성 부영역 속에 있는 경우를 대상으로 분열빈도에 대한 현상학적 모델을 제시하였다. 입자에 전달되는 운동에너지가 입자의 표면 에너지보다 클 경우 분열이 일어나는 것으로 보고 다음과 같이 해석하였다.

$$g(x) = \omega_b(x) e^{-\lambda_b(x)} = \frac{1}{t_b} \frac{\Delta N(x)}{N(x)} \quad (12)$$

$$\omega_b(x) \propto \frac{u(d)}{d} = \left(\frac{\epsilon}{d}\right)^{1/3} / d \quad (13)$$

$$\frac{\Delta N(x)}{N(x)} = \exp\left(-\frac{E_c}{E}\right) \quad (14)$$

여기서 E_c 는 입자의 표면에너지로 $c_s \sigma d^2$ 에 해당하며 E 는 관성 부영역 하에서의 입자를 분열시키려는 평균 난류 에너지를 나타낸다. 최종적으로 표현된 분열빈도 함수는 다음과 같다.

$$g(x) = K_1 x^{-2/9} \epsilon^{1/3} \exp\left(-K_2 \frac{\sigma}{\rho_d \epsilon^{2/3} x^{5/9}}\right) \quad (15)$$

마찬가지 방법으로 점성 전단 부영역 하에서 체적 x 인 입자의 분열 빈도 함수는 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\bar{E} = c_2 \mu_c \dot{\gamma} d^3 = c_2 \mu_c \left(\frac{\epsilon}{v_c}\right)^{1/2} d^3 \quad (16)$$

$$\omega_b(x) \propto \frac{u(d)}{d} = \left(\frac{\epsilon}{v_c}\right)^{1/2} \quad (17)$$

$$g(x) = K_1 \left(\frac{\epsilon \rho_c}{\mu_c}\right)^{1/2} \exp\left(-K_2 \frac{\sigma}{x^{1/3} (\mu_c \epsilon \rho_c)^{1/2}}\right) \quad (18)$$

3-3. 합체 메커니즘

유동장 하에 놓인 입자들이 합체가 일어나기 위해서는 우선 입자들이 충돌해야 하고 다음에 접촉한 경계막이 점차 얇아져 사라지는 과정 동안 접촉해 있어야 한다. 합체의 과정 도중에 난류의 eddy가 접촉해 있는 입자를 다시 분리시켜 합체를 막을 수도 있다. 난류 교반기에서 충돌과 합체를 실험적으로 가시화시킨 연구자료는 문헌에서 찾아 볼 수 있다[19].

체적 x 인 입자와 y 인 입자가 합쳐져서 하나의 입자로 될 때의 빈도인 합체빈도는 충돌빈도와 합체효율의 곱으로 표현할 수 있다.

$$h(x, y) \lambda(x, y) = \omega_c(x, y) e^{-\lambda_c(x, y)} \quad (19)$$

입자의 충돌빈도에 대한 표현은 국부적 등방성 유동장 하에서의 충돌 메커니즘이 기체의 분자 운동론에서의 충돌빈도와 동등한 것으로 가정하여 유도할 수 있다[20]. 합체에 걸리는 시간은 충돌 후 두 입자

사이의 경계막이 제거되는데 걸리는 시간으로 볼 수 있다. 정지해 있는 비압축성 점성 유체 속에 잠겨 있는 한 쌍의 입자 사이의 경계막 제거에 대한 모델은 잘 정리된 문헌에서 참조할 수 있다[21]. 합체효율의 지수부인 $\lambda_c(x, y)$ 는 평균 접촉시간에 대한 평균 합체시간의 비로 Coulaloglou와 Tavlarides가 모델링한 표현식을 이용하면 관성 부영역에서 충돌빈도에 대한 최종 형태는 다음과 같다[17].

$$h(x, y)\lambda_c(x, y) = K_3(x^{2/3} + y^{2/3})(x^{2/9} + y^{2/9})^{1/2} \epsilon^{1/3} \times \exp\left[-K_4 \frac{\mu_c \rho_c \epsilon}{\sigma^2} \left(\frac{x^{1/3} y^{1/3}}{x^{1/3} + y^{1/3}}\right)^4\right] \quad (20)$$

점성 전단 부영역에서도 같은 방법을 적용하면 충돌빈도 $\omega_c(x, y)$ 와 합체효율의 지수부 $\lambda_c(x, y)$ 를 유도할 수 있다. 그러면 최종적으로 표현되는 합체빈도는 다음과 같다.

$$h(x, y)\lambda_c(x, y) = K_3(x^{2/3} + y^{2/3})^{3/2} \left(\frac{\rho_c \epsilon}{\mu_c}\right)^{1/2} \times \exp\left[-K_4 \frac{\mu_c^{3/2} \rho_c^{1/2} \epsilon^{5/6}}{\sigma^2} \frac{1}{(x^{1/3} + y^{1/3})^{2/3}} \left(\frac{x^{1/3} y^{1/3}}{x^{1/3} + y^{1/3}}\right)^4\right] \quad (21)$$

3-4. 입자수 수치식의 변환

입자의 체적을 기준으로 하여 표현된 입자수 수치식은 물질의 보존량을 이해하기 쉽고 또한 수치모사에 직접 적용하기에 편리한 형태이다. 하지만 입자경이 넓게 분포되어 있는 경우 다양한 직경에 따라 체적밀도(volume density) 혹은 %빈도(% frequency) 등의 결과를 나타내기에는 문제점이 있다. 예를 들어, 0.1 μm 에서 1 μm 사이에 분포하는 입자경을 수치적으로 이산화하는데 1,000개의 격자가 요구된다면 0.1 μm 에서 10 μm 사이에 분포하는 입자경에 대해 동등한 정도의 정밀도를 갖는 해를 얻기 위해서는 1,000,000개의 격자가 요구된다. 즉 입도분포 범위가 10배 커질수록 1,000배의 격자가 요구되므로 입자경 분포가 넓은 경우는 엄청난 계산량을 요하게 된다. 이를 입자의 직경을 기준으로 입자수 수치식을 변환시키면 입도범위 10배 증가시 격자의 수도 10배만 증가시키면 되므로 수치모사의 측면에서 볼 때 보다 바람직한 형태이다.

입자의 체적으로 표현되는 확률밀도함수와 입자의 직경으로 표현되는 확률밀도함수 사이에는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$A(x, t)dx = A(D_x, t)dD_x \quad (22)$$

구형의 입자로 가정하고 입자의 직경 D 에 대해 입자수 수치식 (8)을 변환시키면 최종적으로 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}[N(t)A(D_x, t)] &= \left(\frac{\pi}{2}\right) D_x^2 \int_{D_x}^{D_{\max}} \beta(y, x) v(y) g(y) N(t) A(D_y, t) dD_y \\ &\quad - g(x) N(t) A(D_x, t) \\ &\quad + D_x^2 \int_0^{D_x/2} \lambda(x-y, y) h(x-y, y) N(t) \frac{A(\Psi, t)}{\Psi^2} N(t) A(D_y, t) dD_y \\ &\quad - N(t) A(D_x, t) \int_0^{D_{\max}-D_x} \lambda(x, y) h(x, y) N(t) A(D_y, t) dD_y \\ &\quad + \left(\frac{\pi}{2}\right) D_x^2 n_0(t) A_0(D_x, t) - N(t) A(D_x, t) f(x) \end{aligned} \quad (23)$$

여기서 $\Psi \equiv (D_x^3 - D_y^3)^{1/3}$ 을 의미하며, 입자경 d 는 적분식 속의 미분변산자 d 와 구별하기 위해서 외도적으로 D 로 표현했다. 본 연구의 수치모사에 사용된 입자수 수치식은 입자의 직경에 의해 변환된 식 (23)이다.

4. 입도분포 모델링 및 검증

구성한 입자수 수치식을 다성분 분산계 중합반응기로 제조한 고충격성 고분자재료의 입도분포와 비교하여 모델링의 타당성을 검증해 보았다. 가장 대표적인 고충격성 고분자재료인 HIPS의 표준 중합공정은 교반하의 전중합반응기(prepolymerization reactor)에서 상역전이 일어나는 정도까지 중합이 되고 주된 중합반응은 주반응기에서 이루어진다. HIPS의 분산상인 고무 입자는 상역전이 이루어질 때 형태구조가 결정되며 그 이후에는 점도가 높아지게 되어 교반에 의한 영향은 그다지 중요하지 않으므로 입자의 크기도 크게 변화되지 않는다. 모델링을 검증할 실험 데이터로 Mitsubishi 화학(주)의 HIPS 제품 High Test[®]를 해석의 대상으로 삼았다. 이 제품을 생산하는 일련의 반응기 중에서 전중합반응기는 대략적으로 직경 2.35 m, 반응기내 용액질량 13 ton, 임펠러 회전속도 30-40 rpm 정도로 조업되고 있다.

입도분석기(particle size analyzer)로 측정된 HIPS는 단분산 분포와는 다른 넓은 범위의 직경에 대해 이분산 분포의 특성을 나타내고 있는데, 이는 입도분포가 반응기의 형태 및 임펠러의 구조와 같은 장치에 밀접하게 영향을 받기 때문이다. 이분산 분포의 특성을 예측하기 위해서는 일반적인 모델로 설정하는 이입자 분열(binary drop breakage) 혹은 다입자 분열(multi-drop breakage)에 의한 분열 메커니즘이 아닌 다른 모델을 설정하여야 가능하다[22]. 하나의 모입자가 외력에 의해 분열이 일어나는 양식을 Fig. 2에 도식적으로 분류하여 나타내었다. 이 중에서 이분산 분포를 설명하기 위한 모델은 하나의 모입자가 두 개의 딸입자와 그 사이에 여러 개의 작은 위성입자(satellite drops)로 분열되는 것으로 가정한 덤벨형(dumbbell type) 분열모델과 하나의 모입자의 끝에서 점성 전단력에 의해 침식된 결과인 하나의 딸입자와 여러 개의 작은 위성입자로 분열되는 것으로 가정한 침식형(erosive type) 분열모델이다. 이 중에서 침식형 모델은 전단력에 의해 입자에 변형이 일어나고 계면장력에 기울기가 발생하여 입자의 선단에서 계면장력이 작고 그 이외의 곳에서 계면장력이 큰 경우 적용할 수 있는 모델이다. 본 HIPS 전중합반응기에서의 유동장은 점성 전단 부영역에 속하며 고무입자와 폴리스티렌 매트릭스 계면에서 그래프트 공중합체의 농도 변화에 의해 계면장력 기울기가 발생할 수 있으므로 침식형 분열모델을 본 반응기의 분산입자 분열모델로 추론하였다.

이분산 분포에 대한 수치모사 연구는 Chatzi와 Kiparissides[23]에 의해 수행되었는데, 증류수에 스티렌을 분산시킨 회분형 분산계를 대상으로 합체 과정을 무시하고 실험결과와 비교한 것이다. 본 연구에서도 원론적으로 이 방법을 채택하여 연속형 분산계의 시간에 따라 변화하는 이

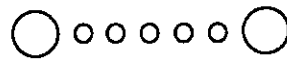
1. Binary breakage



2. Thorough (Multi-drop) breakage



3. Dumbbell type breakage



4. Erosive breakage



Fig. 2. Types of drop breakage(modes 1, 2 and 3: fracture; mode 4: tip-streaming).

분산 분포를 예측하도록 확장하였다. 이분산 분포는 체적 y 인 하나의 모입자가 체적비 $R_{vol}=x_{da}/x_{sa}$ 의 관계를 갖는 체적 x_{da} 인 N_{da} 개의 딸입자와 체적 x_{sa} 인 N_{sa} 개의 위성입자로 분열되는 것으로 가정하여 분열 분포 함수를 다음의 형태로 표현하여 나타낼 수 있다.

$$v(y)\beta(y, x)=N_{da}\beta(y, x, t_{da})+N_{sa}\beta(y, x, t_{sa}) \quad (24)$$

여기서 t_{da} 는 하나의 모입자가 전부 딸입자로 분열되었을 경우의 개수이며 t_{sa} 는 전부 위성입자로 분열되었을 경우의 개수이다. 이 식에서 N_{sa} 나 N_{da} 를 0으로 두면 원래의 분열 함수인 식 (11)로 표현된다.

HIPS 전중합반응기에서 분산 고무입자는 중합이 진행됨에 따라 상분리 및 상액전에 의해 생성되지만 이 현상은 정확히 기술하기 힘들 뿐 아니라 정량화하기도 어려우므로 현재의 입자수 수치식에서는 반응 및 핵생성에 의한 입자 생성항을 포함시키지 않았다. 입자의 생성 대신에 어떤 정의된 입도분포를 갖는 고무 입자들이 원료에서부터 투입된다고 가정하였다. 반응기 입구로 투입되는 고무 입자는 체적평균 입자경 $d_v=3.88 \mu\text{m}$ (수평균 입자경 $d_n=3.0 \mu\text{m}$), 표준편차 $\sigma=0.675$ 인 대수정규분포의 형태로 가정하였다. 모든 계산에 사용된 격자수는 200개로 고정하였으며, 계산시간과 모르는 변수의 수를 줄이기 위해 구성된 입자수 수치식 (23)에서 합체에 의한 항을 무시하였다.

정상상태에서 제조된 세 가지 제품(HT76, HT715, HT516)을 입도분석한 결과 입도분포의 형태가 모두 이분산 분포의 특징을 나타내었다. 모델링하여 구성한 입자수 수치식으로 측정결과와 같은 이분산도(bimodality) 유형의 입도분포를 수치모사하기 위하여 입자의 분열 형태를 침식형 분열모델로 설정하였다. 다음에 주어진 Table 1은 수치모사에 사용된 입자의 분열을 모델링한 분열 조건으로 하나의 모입자가 하나의 딸입자와 여러 개의 위성입자로 분열된다고 해석한 경우이다. 분열빈도 함수 속의 계수인 K_1 및 K_2 의 값은 수치모사의 결과가 실험결과와 가장 유사한 형태를 갖도록 하는 값으로 정하였다. 입자경에 따른 %빈도 분포를 나타낸 정상상태 수치모사 결과를 Fig. 3-5에 실험으로 입도분석한 결과와 비교하여 나타내었다. 전중합반응기에서의 조업조건은 다음과 같다.

$$F=1.307 \text{ l/m}^3 \quad \theta=11,520 \text{ s} \quad \phi=0.2$$

Table 1. Breakage conditions used in numerical simulations

Sample	N_{da}	N_{sa}	R_{vol}	K_1 & K_2
HT76	1	80	800	1×10^{-5} , 0.05
HT715	1	10	40	1×10^{-5} , 0.05
HT516	1	12	5000	1×10^{-5} , 0.05

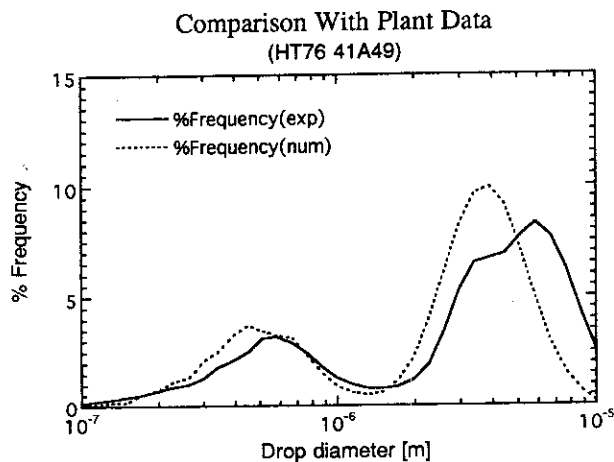


Fig. 3. Comparison of rubber particle distribution of high impact polystyrene at steady state(HT76).

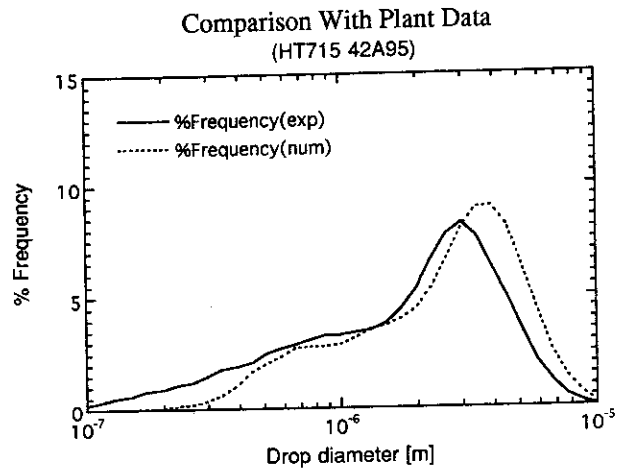


Fig. 4. Comparison of rubber particle distribution of high impact polystyrene at steady state(HT715).

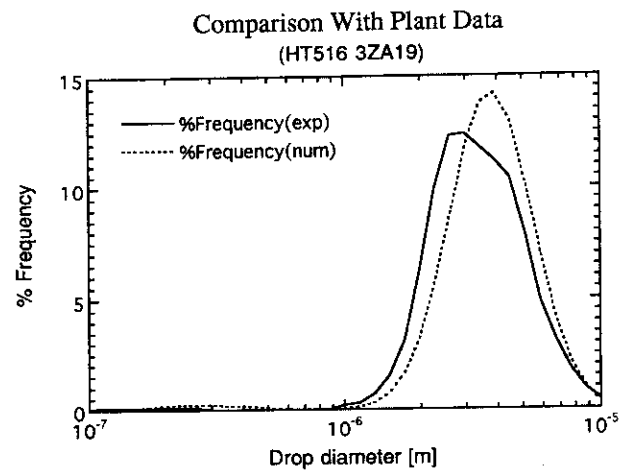


Fig. 5. Comparison of rubber particle distribution of high impact polystyrene at steady state(HT516).

수치모사에 사용된 물성은 유사한 경우에 대해 주어진 자료[8]를 바탕으로 세 경우에 대해 동등한 값으로 부여하였다.

$$\bar{\epsilon}=2.9868 \text{ m}^2/\text{s}^3 \quad \mu_c=0.4938 \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad \rho=850 \text{ kg/m}^3 \quad \sigma=0.386 \text{ mN/m}$$

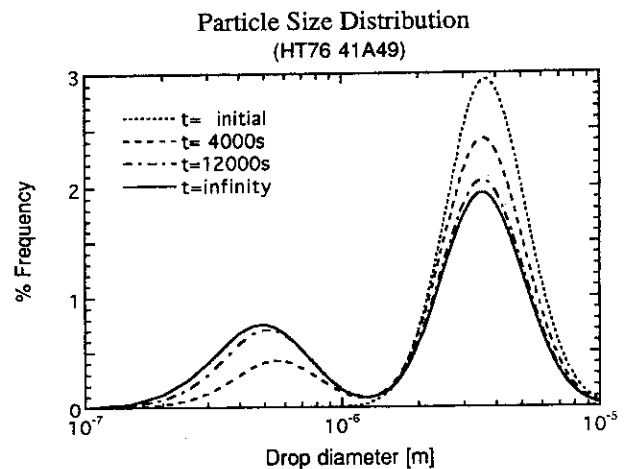


Fig. 6. Transient behavior of rubber particle size distribution of high impact polystyrene(HT76).

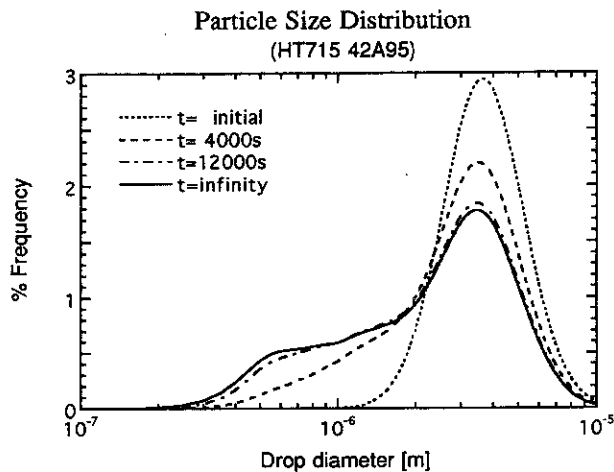


Fig. 7. Transient behavior of rubber particle size distribution of high impact polystyrene(HT715).

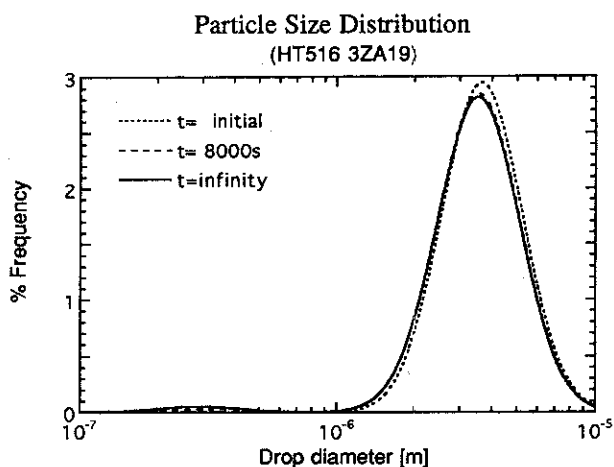


Fig. 8. Transient behavior of rubber particle size distribution of high impact polystyrene(HT516).

수치모사 결과 세 경우 모두 실험에서 얻은 입도분포와 유사한 결과를 보여주고 있는데 이는 입자수 수치식 속의 이분산 분포 예측을 위한 침식형 분열 메커니즘에 대한 모델링이 타당하다는 것을 입증해 주는 것이다. 제품을 입도분석한 결과와 수치모사한 결과 사이의 입자 크기의 간격을 입도분석한 실험결과에 일치시키기 위하여 spline 내삽 기법을 적용하였다. 따라서, 정상상태에서 실험치와 비교하여 나타난 수치모사 결과는 입자 크기가 큰 몇 개의 데이터에서 실제의 수치모사 결과와 약간 다르게 보인다.

입자경에 따른 %빈도 분포를 나타낸 과도상태 수치모사 결과는 Fig. 6-8에 나타내었다. 시간에 따른 입도분포의 변화 추이를 보면 대략적으로 평균체류시간이 경과하면 입자의 크기는 정상상태의 값에 거의 도달하는 것으로 추정된다. 정상상태에서 구한 수치모사 결과를 바탕으로 50% 누적 평균 입자경 d_{50} , 체적 평균 입자경 d_v 및 비표면적 S 를 입도분석한 측정 결과와 비교하여 정리하면 Table 2와 같다.

5. 결 론

교반되고 있는 액체/액체 분산계에서 분산입자의 입도분포를 예측하기 위하여 일반화된 입자수 수치식 모델을 개발하였다. 입자끼리의 분열 및 합체 메커니즘을 관성 부영역 뿐만 아니라 점성 전단 부영역에

Table 2. Comparisons of average particle sizes at steady state

Sample	Experimental			Numerical		
	$d_{50}[\mu\text{m}]$	$d_v[\mu\text{m}]$	$S[\text{cm}^2/\text{cm}^3]$	$d_{50}[\mu\text{m}]$	$d_v[\mu\text{m}]$	$S[\text{cm}^2/\text{cm}^3]$
HT76	3.54	3.72	53,620	2.81	2.75	56,942
HT715	1.93	2.11	67,749	2.57	2.74	39,022
HT516	3.07	3.37	24,169	3.48	3.69	22,810

서도 적용할 수 있도록 확장하였다. 구성된 입자수 수치식을 입자의 직경에 대한 식으로 변환함으로써 실제의 상황에 보다 적합한 입도분포를 예측하는 것이 가능해졌다. 본 연구에서 개발한 모델을 대표적인 고무계성 고분자재료인 HIPS의 고무상 입도분포를 수치모사하기 위해 적용해 보았다. 전단 유동에서 입자의 선단이 작은 입자로 분열되어 나가는 침식형 분열모델을 사용하여 HIPS 전중합반응기에서 고무입자의 이분산 분포를 설명할 수 있었다. 침식형 모델의 개념은 하나의 모입자로부터 하나 혹은 몇 개의 딸입자와 아주 작은 다수의 위성입자로 구성된다는 점이다. 모델링하여 구성된 입자수 수치식으로 수치모사한 결과 실제 제품의 이분산 분포를 잘 설명할 수 있었다. 앞으로는 모델식에 포함된 합체 메커니즘까지 고려하여 실제 제품의 이분산 분포를 설명하여야 하겠고 화학반응이나 핵생성에 의한 입자의 생성을 고려하는 모델을 도입하는 것, 수치모사에서 필요로 하는 기본적인 물성을 측정하는 방법 등이 제시되어야 하겠다.

감 사

본 연구는 1998년도 한국학술진흥재단의 과학기술기초 중점연구(신소재 연구) 지원사업에 의하여 이루어졌습니다. 귀 재단의 연구지원에 감사드립니다.

사용기호

$A(x, t)$: probability density of drop
d	: average diameter of drop or particle [m]
\bar{E}	: mean turbulence energy [J]
F	: feed flow rate [m^3/sec]
$f(x)$: escape frequency [1/sec]
$g(x)$: breakage frequency [1/sec]
$h(x, y)$: collision frequency [1/sec]
L	: macroscale of turbulence [m]
$N(t)$: total number drops in vessel
$n_0(t)$: number rate of drops in feed [1/sec]
R_{vol}	: volume ratio of a daughter drop to a satellite drop
S	: specific area [cm^2/cm^3]
u	: component of velocity fluctuation vector [m/sec]
x, y	: drop volume [m^3]
\bar{x}_0	: average drop volume in feed [m^3]

그리스 문자

$\beta(y, x)$: normal distribution of daughter drops
$\dot{\gamma}$: shear rate [1/sec]
ε	: local energy dissipation rate per unit mass [m^2/sec^3]
$\bar{\varepsilon}$: average energy dissipation rate per unit mass [m^2/sec^3]
ϕ	: volume fraction of dispersed phase
η	: Kolmogorov's length scale [m]
$\lambda(x, y)$: coalescence efficiency

- μ_c : viscosity of continuous phase [Pa sec]
 μ_d : viscosity of dispersed phase [Pa sec]
 $v(y)$: number of drops after breakage of a parent drop
 ν_c : kinematic viscosity of continuous phase [m^2/sec]
 θ : mean residence time [sec]
 ρ_c : density of continuous phase [kg/m^3]
 σ : interfacial tension coefficient or standard deviation [N/m]

참고문헌

1. Cook, D. G., Rudin, A. and Plumtree, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 75(1993).
2. Okamoto, Y., Miyagi, H., Kakugo, M. and Takahashi, K.: *Macromolecules*, **24**, 5639(1991).
3. Bucknall, C. B.: "Toughened Plastics," Applied Science Publishers, London(1977).
4. Shinnar, R. and Church, J. M.: *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 253(1960).
5. Lagisetty, J. S., Das, P. K., Kumar, R. and Gandhi, K. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 65(1986).
6. Lee, J. M. and Soong, Y.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **24**, 118 (1984).
7. Arai, K., Konno, M., Matunaga, Y. and Saito, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 325(1977).
8. Lee, S. J.: *Korean J. Rheol.*, **10**, 1(1998).
9. Shinnar, R.: *J. Fluid Mech.*, **10**, 259(1961).
10. Kolmogorov, A. N.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **30**, 301(1941).
11. Calabrese, R. V., Wang, C. Y. and Bryner, N. P.: *AIChE J.*, **32**, 677(1986).
12. Bourne, J. R.: *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 1077(1994).
13. Karam, H. J. and Bellinger, J. C.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 576(1968).
14. Taylor, G. I.: *Proc. Roy. Soc.*, **A146**, 501(1934).
15. Valentas, K. J., Bilous, O. and Amundson, N. R.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 271(1966).
16. Valentas, K. J. and Amundson, N. R.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 533 (1966).
17. Coulaloglou, C. A. and Tavlarides, L. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1289 (1977).
18. Evans, H. D. and Mugele, R. A.: *Ing. Eng. Chem.*, **43**, 1317(1951).
19. Park, J. Y. and Blair, L. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1057(1975).
20. Kennard, E. H.: "Kinetic Theory of Gases," McGraw-Hill, New York (1938).
21. Chesters, A. K.: *Trans. I. Chem. E.*, **69**, 259(1991).
22. Bruijn, R. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 277(1993).
23. Chatzi, E. G. and Kiparissides, C.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 445(1992).