

Butadiene Extraction Unit 内の Polymer 生成 抑制 効果

任 宏

培材大學校 理工大學 無機材料工學科

Effects of Inhibition on Formation and Growth of Polymer in Butadiene Extraction Unit

Going Yim

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Col. of Sci. & Eng., Pai Chai University

There are many methods of obtaining butadiene described in the literature. In the america it is produced largely from petroleum gases, i.e., by catalytic dehydrogenation of butene or butene-butane mixtures.

Butadiene can be recovered from the C_4 residue of an olefin plant by distilling off a fraction containing most of the butadiene, catalytically hydrogenating the higher acetylenes to olefins and separating the product from other olefins and isobutane by extraction. Also it can be obtained directly by cracking naphtha and light oil.

Among the individual dienes of commercial importance, 1, 3-butadiene is of first importance. It is used primarily for the production of polymers.

In the present paper, it was investigated for a effect of the formation and the growth inhibition of popped corn polymer in butadiene extraction unit.

As a result of study, inhibitors, $NaNO_2$ and TBC were good effective for inhibition of the formation and growth in popcorn polymer.

The rational formula of popcorn polymer obtained was $(C_4H_6)_x$.

Keywords : Butadiene, Extraction, Popped Corn Polymer, Free Radical Mechanism, GC

I. 序 論

Diolefin 炭化水素의 가장 간단한 공액 diene인 butadiene monomer는 重合性を 이용하여 styrene-butadiene rubber, polybutadiene rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, butyl rubber, chloroprene rubber 및 silicone rubber 등 고무계통의 合成樹脂의 主原料로서 精油工場에서 naphtha를 cracking하여 생산하고 있다.¹⁻⁹⁾

石油係 butadiene의 製造技術은 C₄ 炭化水素의 脫水素와 naphtha 分解의 C₄ 溜分으로부터의 分離등으로 大別되나, Shell 社의 特許¹⁰⁾에 의하면 石油分解氣體中の C₄ 溜分 또는 C₄ 炭化水素의 脫水素에 의한 粗製 butadiene은 그대로 重合에 使用할수 있다고 한다. 이와같은 石油化學方式에 의한 butadiene의 製造法은 低濃度原料에서 純도가 높은 butadiene을 回收하기 위해서는 우수한 分離 및 精製法이 要求되나¹¹⁾, 보통 使用하는 溶媒에 따라 Esso 社의 CAA 法의 液-液抽出과, Shell 社의 ACN 法, Philips 社의 furfural 法등의 抽出蒸溜, 또 日本의 ゼオン社의 GPB 法, BASF 社의 NMP 法, 그리고 UCC 社의 DMA 法등 새로운 工程이 개발되어 보급되고 있다. 그런데 butadiene의 최대용도는 高分子材料로 널리 쓰이는 合成고무이다.

한편 butadiene monomer 製造工程에서 일부 popcorn 形態의 polymer가 形成되는데 이 polymer는 溶解性이 극히 나쁘고 곧 굳어지며 그 量이 증대되면 製造工程의 配管을 막거나 熱交換器表面에 부착되므로써 操業中斷 또는 品質低下등 制반 문제점을 초래한다.¹²⁾

그런데 이에 관한 분야의 研究報告가 거의 없어 그것의 生成原因糾明이라든지 生成防止등의 問題點을 해결하는 것이 시급히 要求되므로 이러한 點을 체계적으로 규명하기 위하여 popcorn 形態의 polymer에 대한 成分을 조사하고 制반反應條件下에서 觸媒를 사용하여 이와 동일한 polymer를 合成한 후 合成된 polymer의 生成을 抑制내지 防止할수 있는 抑制劑를 선택 사용하여 그 效과를 검토하였다.

II. 理論的 考察

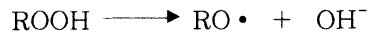
Butadiene은 b.p가 -4.41℃인 無色の 특유

한 芳香族냄새를 지닌 可燃性物質로서 常溫·常壓에서는 氣體狀이며 알콜, 에테르등 대부분 炭化水素系의 有機溶劑에는 可溶이나 물에는 거의 不溶이고 加壓下에서는 곧 液化하며, ammonia, n-butane, 2-butene, acetaldehyde, methylamine 및 chloroform등과는 共沸物을 形成한다.

butadiene重合의 開始는 주로 free radical에 의해 이루어지며 炭化水素化合物에 있어서 free radical mechanism은 低溫에서의 酸化에 의해서 이루어진다.



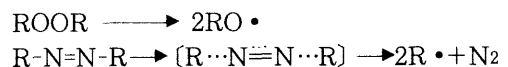
이때 生成된 過酸化물은 100℃以上の 溫度에서는 곧 分解되어 다음과 같이된다.



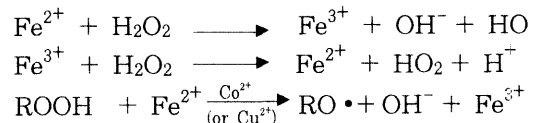
이러한 酸化狀態는 炭素와 水素의 結合狀態差異에 따라 그 용이성이 달라지며 不飽和物이나 alkyl 芳香族化合物인 경우에는 용이한 것으로 알려져 있다.

free radical이 生成되는 몇가지 예를 들면,¹³⁻¹⁵⁾

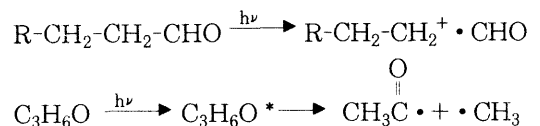
1) 過酸化물이나 Azo 化合物의 熱分解反應



2) 金屬이온 存在下에서의 酸化還元反應



3) 光化學反應에서 勵起狀態에 의한 生成反應

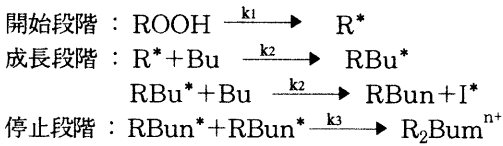


다른 한편 重合反應의 mechanism에 있어서 popcorn polymer는 정상적인 polybutadi-

ene과 마찬가지로 free radical polymerization으로 알려져 있으나 그 중에서도 특수한 反應形態를 가지고 있는 것으로 생각되며 butadiene에 용해되지 않는 固體形 polymer가 생성되므로 不均一反應이라고도 하고, free radical 重合은 酸素 혹은 過酸化物에 의해서 反應이 촉진되며 一酸化窒素나 酸化防止劑등에 의해서는 反應進行速度가 감소 또는 중지된다.

일반적으로 二重結合에 이웃해있는 $-CH_2-$ 基는 酸化받기쉬우며 이것은 酸素가 떨어져 나갈 때 free radical을 形成하기 용이하다.

反應過程을 段階的으로 살펴보면 다음과 같다.¹⁶⁻¹⁸⁾



만일 어느 時間 t에서 popcorn의 무게를 W라 하고 最初의 무게를 W_0 라하면

$$\frac{dW}{dt} = Rk_2W \dots \dots \dots (1)$$

또 $W = W_0 e^{k_2 t} \dots \dots \dots (2)$
로 나타낼수 있다.

한편 n을 時間 t에 있어서 popcorn seed 內의 free radical 數라 하고 C_0 를 最初狀態의 free radical 數라고 하면

$$\frac{dn}{dt} = -k_3 n \dots \dots \dots (3)$$

또 $n = C_0 e^{-k_3 t} \dots \dots \dots (4)$
로 나타낼수 있다.

위 式들로 부터

$$\frac{W}{W_0} = e^{k_2 t} \text{ 또는 } \left(\frac{W}{W_0}\right)^{1/k_2} = e^t \dots \dots \dots (5)$$

$$\text{또 } \frac{n}{C_0} = e^{-k_3 t} \text{ 또는 } \left(\frac{n}{C_0}\right)^{-1/k_3} = e^t \dots \dots \dots (6)$$

또 式 (5)와 (6)에서

$$\left(\frac{W}{W_0}\right)^{1/k_2} = \left(\frac{n}{C_0}\right)^{-1/k_3} \dots \dots \dots (7)$$

을 얻을수 있다.

開始 및 成長段階에서 free radical 數 n은 popcorn seed의 크기에 一次的으로 比例한다

고 보면 式 (1)은

$$\frac{dW}{dt} = k_2 n \dots \dots \dots (8)$$

로 나타낼수 있고 式 (7)로 부터

$$n = C_0 \left(\frac{W}{W_0}\right)^{-k_3/k_2} \dots \dots \dots (9)$$

를 유도하여 n 代身 式 (8)에 n을 代入하면 式 (9)는

$$\frac{dW}{dt} = k_2 C_0 \left(\frac{W}{W_0}\right)^{-k_3/k_2} \dots \dots \dots (10)$$

가 된다.

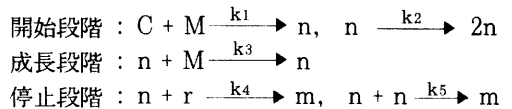
popcorn polymer의 最初 무게가 t=0에서 W_0 , t→t에서 W_t 라 하고 式 (10)을 이 區間에서 적분하면

$$\int_{W_0}^{W_t} W^{\frac{k_3}{k_2}} dW = k_2 W_0^{\frac{k_3}{k_2}} C_0 \int_0^t dt$$

$$\frac{k_3}{k_2 + k_3} \left(W_t^{\frac{k_2+k_3}{k_2}} - W_0^{\frac{k_2+k_3}{k_2}} \right) = k_2 W_0^{\frac{k_3}{k_2}} C_0 t \dots (11)$$

式 (11)에서 W_t 는 최초의 popcorn seed의 무게 및 최초의 過酸化物그룹의 濃度에 比例함을 알수 있다.

그러나 위 式만으로는 seed가 對數的으로 증가하리라고 完全하게 설명되기는 어려우며 다음과 같은 反應 mechanism을 생각할수 있다.

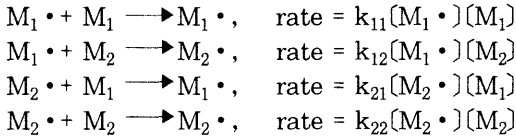


또 適當한 假定을 설정한 다음 최종식으로 나타내면

$$P-P_0 = k_3 k_1 C_0 / (k + k_1) [1/k_1 (e^{k_1 t} - 1) + 1/k_1 (e^{-k_1 t} - 1)]$$

그러나 popcorn polymer의 成長이 對數的으로 증가해간다는 것을 제외하고는 이들 모든 式들이 polymer의 生成이나 成長過程을 나타내주는 것은 아니므로 過酸化物이 分解되어 free radical을 생성하는 速度가 連鎖終結反應을 일으키는 速度에 비해 대단히 빠르다는 것을 생각할수 있으며, copolymerization에서의 反應에

대해서 어떤 monomer가連鎖上의 free radical 末端에附加하는速度가 그 radical을 지니고 있는 末端基의 性質에만 의존한다고假定한다면, 즉 $M_1 \cdot$ 과 $M_2 \cdot$ 를 M_1 및 M_2 가 末端이 된 radical이라 할때 가능한 여러가지附加反應에 대해서 다음과 같은 式들이 성립된다.¹⁹⁾



重合反應이 시작하는 즉시로 定常狀態에 도달하면 $M_1 \cdot$ 과 $M_2 \cdot$ 의 全濃度는 일정할것이고 $M_1 \cdot$ 이 $M_2 \cdot$ 로 轉換하는速度는 $M_2 \cdot$ 가 $M_1 \cdot$ 으로 轉換하는速度와 같을 것이다.

$$k_{12}[M_1 \cdot][M_2] = k_{21}[M_2 \cdot][M_1]$$

두 種의 monomer (M_1 , M_2)가 消失하는速度는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} -d[M_1]/dt &= k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \\ -d[M_2]/dt &= k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2] \end{aligned}$$

k_{11}/k_{12} , k_{22}/k_{21} 를 각각 r_1 , r_2 로 表示하면

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} &= \frac{k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]}{k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2]} \\ &= \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{k_{11}[M_1 \cdot] + k_{21}[M_2 \cdot]}{k_{12}[M_1 \cdot] + k_{22}[M_2 \cdot]} \right) \end{aligned}$$

$\frac{1}{k_{21}} \frac{[M_1]}{[M_2 \cdot]}$ 를 分母 分子에 곱하면

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{\frac{k_{11}}{k_{21}} \frac{[M_1 \cdot][M_2]}{[M_2 \cdot]} + [M_2]}{\frac{k_{12}}{k_{21}} \frac{[M_1 \cdot][M_2]}{[M_2 \cdot]} + \frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2]} \right)$$

$$[M_1] = \frac{k_{12}}{k_{21}} \cdot \frac{[M_1 \cdot][M_2]}{[M_2 \cdot]} \text{ 이므로}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right)$$

r_1 과 r_2 는 free radical이 同種 monomer에附加하는速度定數와 他種 monomer에附加하는速度定數와의單量體反應性比로써 이것은 同種單量體와 他種單量體의 選擇의 尺度가 된다.

만일 $r_1 > 1$ 이면連鎖의 成長末端에 있는 free radical $M_1 \cdot$ 이 우선적으로 M_1 에附加하고, $r_1 < 1$ 이면 radical $M_1 \cdot$ 은 M_2 에 選擇적으로附加한다. $r_1 r_2 = 1$ 일때가 理想的인 경우라고 볼 수 있는데 두 monomer 單位가 monomer의 反應性과 濃度로 定해지는 상대적인 量에 따라連鎖上에 無秩序하게 配列한다. 組成이 1 : 1인 交互型 共重合體 (alternative copolymer)는 $r_1 = r_2 = 0$ 일때 생성되며 이 copolymer는 monomer의 濃度에 無關係하게 생성한다. r_1 과 r_2 가 모두 1보다 커서 monomer가 동시에 單重合 (homopolymerization)을 하는 경우, 즉 $r_1 r_2 > 1$ 일때는 알려져 있지 않다. 또 $r_2 > 1$ 일 경우는 monomer 2보다 자신의 monomer와 먼저 반응한다. 이러한 終結이 늦은 것은 popcorn polymer가 butadiene에 溶解되지 않으므로 free radical의 이동이 극히 어려워져 radical이 서로 만나서 終結反應이 되기 어렵다고 알려져 있다.^{20,21)}

그러므로 어떤 과정을 밝든지 核이 일단 形成되면 free radical의 移動이 매우 어려운 상태이므로 polymer는 급속히 成長하는 것으로 생각된다.

따라서 이들 官能基가 重合에 미치는 影響 및 이들 官能基의 機能을 喪失시킬수 있는 抑制劑에 관한 效果를 조사하였다.

Ⅲ. 實驗方法

1. 原料 및 試藥

Butadiene C_4 溜分, 變質된 鐵, 光澤나는 鐵 및 popcorn seed등은 精油工場(Y社)製品을 사용하였으며 P-Tertiary Butyl Catechol (TBC), Nitrosophenyl Hydroxylamine (NPH), $NaNO_2$, Na_2CO_3 , H_2O_2 , HCl, Acetone, Hydrazine 및 Acid inhibitor (酸抑制劑)등은 Reagent Grade (Junsei Chemicals Co.)를 사용하였다.

2. 裝置

Gas Chromatograph (Varian Aerograph Co. No. 2700, 400)裝置를 이용하여 carrier gas의 流速 20ml/min로 He과 N_2 를, column은 30wt%의 BMEA (Bis-2-

Methoxy Ethyl Adipate)와 DEHS (Di-2-Ethyl Hexyl Sebacate), 그리고 20wt% DMS(Dimethyl Sulfoxide)로 입힌 column을 사용하였다.

壓力容器 (Fisher-Porter Co.)는 內壓型 硝子容器로서 外徑 35mm, 길이 190mm, 두께 30mm인 borosilicate glass로 化學的으로 안정하며 약 200psi의 壓力과 機械的, 熱的衝擊에 견딜수 있고, 또한 이 容器로써 butadiene을 加壓시켜 대략 50℃~55℃정도에서 重合이 가능하며 溫度變化 및 金屬을 비롯한 여러가지 添加劑의 영향을 조사하는데 이용하였다. 또 裝置 外部에는 wire screen과 투명한 plastic shield를 사용하여 폭발을 방지하였다.

그리고 butadiene 抽出實驗中 漏出과 引火 爆發에 대비하기 위하여 強制對流循環式 恒溫乾燥器 (40×50×40cm)를 이용하여 건조시켰고, 30℃~100℃온도범위에서 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 를 정확히 조절할수 있고 內容物의 混合이 용이한 향온진탕조로 물속에서 계속적으로 진탕하여 최소한으로 파손위험을 막고 外部光線을 차단하기 위하여 뚜껑을 덮고 실행하였다.

3. 試料의 合成方法

(1) Butadiene의 分離

Naphtha 分解施設에서 流出되는 分解氣體中 ethylene, propylene등 C_3 以下の 輕質가스를 제거한 다음, C_4 以上の 溜分에서 다시 C_5 以上の 溜分을 제거하고 選擇性溶劑인 CH_3CN 에 추출시켜 공존한 acetylene 種類와 溶劑인 沸点差에 의해 分離하였다.

(2) Butadiene monomer의 轉移

50℃以下の 溫度에서 cylinder (S.S 製)에 저장된 butadiene monomer는 蒸氣壓이 약 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 이고 固體狀態나 혹은 沸点이 높은 不純物의 混入을 막기위하여 monomer는 저장용기를 바로 설치하고 蒸氣相으로 이동시켜 응축하여 사용하였다. 또 증류수로 여러차례 세척한 壓力容器를 약 130℃에서 완전건조한 다음, 데시케이터내에서 냉각시키고 일차진공을 건후 液體窒素가 들어있는 Dewar 裝置內의 trap과 함께 Fig. 1과 같이 장치하였다.

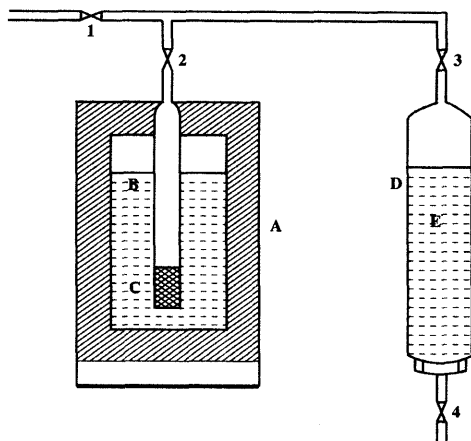


Fig. 1. Apparatus for butadiene monomer transfer.
1, 2, 3, and 4 : Valves,
A : Dewar vessel, B : Liquid nitrogen,
C : Pressure bottle,
D : Monomer stainless steel cylinder,
E : Butadiene monomer

먼저 valve 1을 잠그고 valve 2와 3을 연다음, 0.1 torr부근까지 진공상태로 하여 壓力容器內部와 轉移線中의 공기등을 排氣시켰다. 또 valve 3을 잠그고 valve 1을 열어 butadiene monomer를 壓力容器벽에서 凝縮 또는 凝固된 상태로 수집하였고 약 절반이 充填될때까지 계속 이동시켰으며 butadiene monomer가 수집된 壓力容器는 水槽에서 60℃로 약 3 時間정도가 열시켜 누출염려가 없음을 확인한 다음에 사용하였다. 이때 添加劑를 가할 필요가 있을 경우에는 monomer를 이동시키기 전에 첨가하였다.

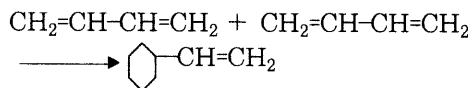
(3) Pickling 方法

butadiene monomer는 popcorn polymer를 形成하는데 필요한 因子중의 하나가 變質된 鐵이므로 이에 대한 영향을 조사하기 위하여 강철표면에 붙어있는 酸化鐵을 완전히 제거할 필요가 있으므로 鐵의 녹(rust)을 제거하는 pickling 方法으로서 5% HCl에 0.05% 酸抑制劑를 넣은 용액에서 처리한 후 acetone으로 건조시킨 다음, 3% Na_2CO_3 , 1% NaNO_2 水溶液에 약 30分間 處理한 후 보관하였다가 사용하기전에 증류수로 여러번 세척하여 사용하였다.

(4) Butadiene dimer의 合成

壓力容器를 사용하여 Fig. 1에서와 같은 이동

과정을 거쳐 恒溫乾燥器內에서 40°, 60°, 80° 및 100°C의 溫度로 各各 고정시킨 후 24 時間마다 실험하였다. dimer의 含量은 SE-30 column을 이용한 GC로 측정하였으며 이 dimer의 形成反應은 다음과 같다.



(5) Popcorn polymer의 合成

butadiene을 壓力容器에 주입하고 항온진탕조에서 55°C의 일정한 온도로 반응을 진행하였고 butadiene monomer이외의 過酸化水素, 變質된 鐵, 光澤나는 鐵, popcorn seed 및 증류수등을 反應促進劑로 사용하였다. 이들 添加

劑는 單獨, 또는 複合해서 사용하였으며 24 時間마다 관찰하였고 일단 popcorn polymer가 生成되어 成長하기 시작하면 수시로 점검하여 확인하였다.

한편 popcorn polymer의 成長防止를 위하여 NaNO_2 水溶液, TBC, Hydrazine 및 NPH등의 抑制劑도 위와같이 單獨, 또는 複合狀態로 사용하였고 溫度는 55°C를 유지하였으며 그외는 앞의 形成過程과 동일하게 실행하였다.

IV. 實驗結果 및 考察

1. 原料의 化學分析

本 研究에 사용한 原料 C₄ 溜分の chromatogram 結果를 Fig.2와 3에 各各 표시하였고 이것의 化學組成을 Table.1에 나타내었다.

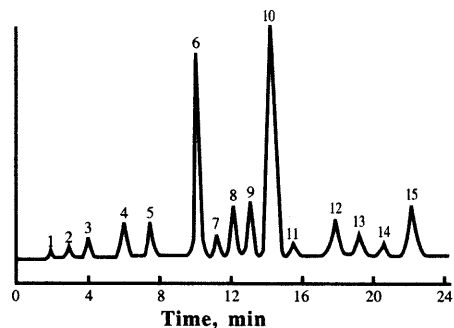


Fig.2. Chromatogram of sample C₄ fraction obtained by BMEA and DEHS column.

1. methane, 2. ethane, 3. propane, 4. iso-butane,
5. n-butane, 6. butene-1, 7. methyl acetylene,
8. trans-butene-2, 9. cis-butene-2, 10. 1,3-butadiene,
11. iso-pentene, 12. 1,2-butadiene, 13. ethyl acetylene,
14. n-pentane, 15. vinyl acetylene

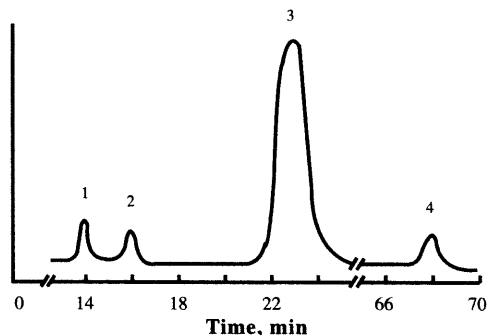


Fig.3. Chromatogram of sample C₄ fraction obtained by DMS column.

1. butene-1
2. trans-butene-2
3. 1,3-butadiene
4. vinyl acetylene

Table.1. Composition of C₄ fraction and butadiene product

Component	Sample	B. P. °C	C ₄ Fraction wt%	Butadiene product
Propane		-42.1	0.11	< 10ppm
Butane		0.5	2.35	< 10ppm
Butene-1		-6.47	40.58	0.14%
Methyl Acetylene		-23.2	0.13	< 10ppm
Ethyl Acetylene		8.7	0.16	< 10ppm
Vinyl Acetylene		5.1	0.58	100ppm
Trans-Butene-2		0.4	5.68	< 10ppm
Cis-Butene-2		3.73	3.87	< 10ppm
1,3-Butadiene		-4.41	46.15	99.78%
1,2-Butadiene		48	0.23	< 10ppm
C ₅		—	0.16	< 100ppm

Fig. 2와 3에 나타난 chromatogram에서 알 수 있듯이 分析完結時間과 peak의 現像이 column에 따라 差異가 생기며 또한 peak가 重疊되는 物質은 없으나 BMEA와 DEHS column이 DMS column보다 定性的 分析이 양호한 편이다.

한편 分析結果로는 butadiene이 대략 46%를 含有하고 있으며 acetylene系도 대체로 0.9%정도 포함하고 있음을 알 수 있다. 이들 acetylene종류는 重疊에 참여했던 것으로 추정되고 重疊된 것은 대기중에서 자연발화되며 매우 위험한 물질로 생각된다. 또한 試料는 약 99.8%로서 순수하였다.

2. Butadiene dimer의 分析

Fig. 4는 溫度에 따른 butadiene dimer의 形成比率을 나타낸 것이다.

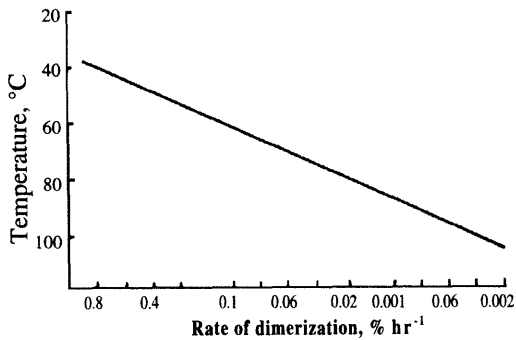


Fig. 4. Plot of formation rate of butadiene dimer.

溫度가 상승함에 따라 dimer의 形成이 加速되므로 貯藏溫度를 조절하여 가능한 한 낮은 온도를 유지해야 한다.

그러므로 butadiene dimer는 polymer를 誘發할수 있는 段階로 어느 정도 可溶性 低分子 量物質이나 裝置設備의 閉鎖, 品質低下등의 原因을 초래하는 경우가 있어 butadiene의 熱重疊防止는 매우 중요한 것으로 생각된다.

3. Popcorn polymer의 生成效果

각종 反應促進劑를 單獨 또는 複合的으로 添加하였을 때 popcorn polymer의 反應進行結果를 다음과 같이 검토하였다.

(1) Butadiene monomer 單獨일 경우

反應이 약 三個月이 지나도록 유리용기벽에 약간의 不純物이 附着되어 있는것 같았으나 그 이상의 變化는 나타나지 않았으며 polymer seed도 발견되지 않은것으로보아 polymer가 生成되지 않았음을 알수 있었다.

(2) Butadiene, 光澤 鐵 및 水分의 複合일 경우

旋盤作業에서 나온 炭素鋼을 깨끗이 pickling한 후 건조시킨 光澤있는 鐵은 처음에는 녹을 찾아볼수 없었으나 反應이 약 一個月이 경과되자 popcorn polymer seed가 生成되었고 그 成長速度는 對數的으로 증가하였다.

최초의 seed 形成은 鐵表面에서 시작되었는데 이 부분은 다른 부분에서 보다 표면이 약간 거칠은 편이었다. 鐵表面中 光澤이 나는 부분에는 seed가 生成되지 않았다.

(3) Butadiene, 變質 鐵, 水分 및 過酸化物的 複合일 경우

popcorn polymer의 生成과 成長過程을 반대수그래프로 Fig. 5에 나타내었다.

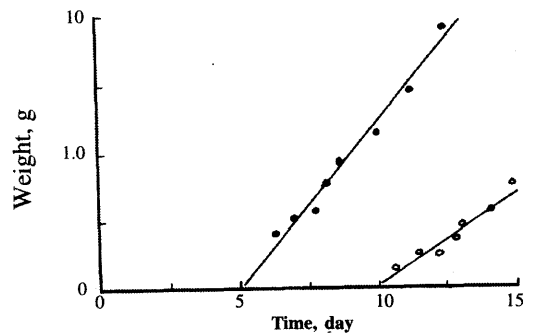


Fig. 5. Comparison of liquid(●) vs gas phase(○) in formation and growth of popcorn polymer.

약 1주일 전후에서 popcorn polymer가 生成되었고 그 후로 급격히 成長하였으며 양배추꽃모양과 비슷하였고 유연성있는 스펀지와 같은 成長모양을 보였다. 成長이 정지된 상태에서 관찰해 보았을때는 液相에서의 成長이 氣相에서 보다 빠른 것을 확인하였다.

(4) Butadiene 및 popcorn polymer seed의 複合일 경우

seed의 질량을 0.008g, 0.02g 씩을 各各 butadiene에 넣고 관찰한 結果, Fig.6에 나타난 바와같이 역시 對數的으로 成長되었으며 實驗에 사용한 seed의 크기에 비례하여 成長速度가 빠르다는 것을 확인하였다.

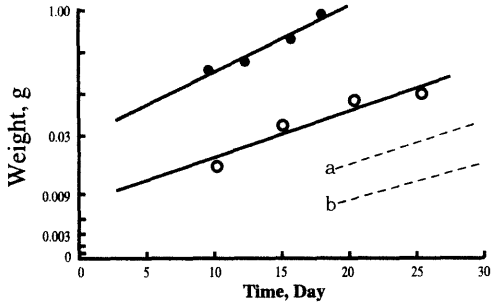


Fig.6. Effect of seed and inhibitor for formation and growth of popcorn polymer.
Weight of seed : 0.008g(o), 0.02g(●)
Inhibitor : TBC(a), NaNO₂(b).

또 seed와 함께 過酸化물을 넣은 후 관찰한 結果, 過酸化물은 seed의 成長에 별로 영향을 미치지 않는 것 같았다.

4. Butadiene, 變質 鐵, 水分 및 亞窒酸 나트륨 溶液과의 複合效果

popcorn polymer가 가장 빨리 生成되고 成長하는 조건에 NaNO₂ 溶液을 添加한 다음 popcorn polymer가 成長抑制效果를 조사 하였다.

이때 butadiene monomer가 1%가 되도록 하고 NaNO₂ 溶液은 5% 水溶液을 사용하여 약 三個月間 관찰하였으나 polymer는 形成되지 않은 것으로 보아 NaNO₂가 popcorn polymer의 生成을 抑制하는 效果가 매우 크다는 사실을 알 수 있었다.

(1) Butadiene, 光澤 鐵 및 亞窒酸나트륨 溶液의 複合일 경우

Pickling 處理한 光澤있는 鐵을 5% NaNO₂ 溶液으로 不動시킨 다음, 진탕항온조에서 실험

한 結果, 6個月이 경과될때까지는 鐵表面에 金屬光澤을 그대로 유지하였고 butadiene도 變化가 없었다.

(2) Butadiene, 變質 鐵, 水分 및 有機 抑制劑의 複合일 경우

앞의 處理方法과 동일한 反應條件에서 실시하였으며 NaNO₂ 溶液을 가하지 않고 TBC, NPH 및 Hydrazine등의 抑制劑를 添加시킨 結果, 抑制效果는 NaNO₂의 경우와 유사하였으며 TBC를 제외한 나머지 抑制劑들은 butadiene 內에 약간의 浮遊物을 生成시킨 점으로 보아 butadiene이 汚染되었음을 알 수 있었다.

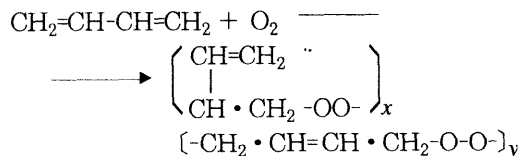
(3) Butadiene, seed 및 抑制劑를 複合 添加하였을 경우

앞의 3-(4)節과 同一한 條件下에서 popcorn polymer의 生成과 成長을 抑制하는 效果를 測定한 結果, 抑制劑를 사용하였을 때의 效果는 Fig.6에 나타난 바와 같다.

polymer의 seed를 먼저 抑制劑로 處理한 다음, 다시 抑制劑溶液을 添加하는 것이 效果가 가장 좋았다.

polymer seed의 질량 0.008g을 5% NaNO₂ 溶液 50ml에 넣고 60℃에서 약 30分間 處理한 다음, 꺼내어 butadiene과 NaNO₂ 溶液을 넣어 55℃로 진탕항온조에서 核成長을 관찰한 結果, 약 5個月이 경과해도 polymer seed는 成長하지 않았다. polymer seed를 위의 溶液으로 處理하였을 때 溶液의 色은 白色에서 약간 黑褐色으로 變하였다.

以上の 考察에서 酸素, 過酸化물, 鐵分, 水分 및 암모니아등이 존재하면 이들이 butadiene 重合反應의 開始劑役割을 하며 polymer의 成長을 加速 促進시킴을 알 수 있다. 또한 butadiene은 大氣中 酸素나 過酸化물과 접촉할 경우, free radical을 발생시켜 重合反應을 유도해 나간다고 생각된다.



本實驗에서 밝혀진 사실을 토대로 한다면 순수한 butadiene만의 중합보다는 酸素나 녹, 水分, 또 polymer seed가 존재하면 polymer의 成長이 加速 促進된다는 것이 확인되었으므로 butadiene 抽出工程內的 모든 容器와 反應塔은 酸素가 접촉되지 않도록 완전 밀폐되어야 하며 腐蝕이 생기지 않도록 防止策이 강구되어야 하고 또 工程의 稼動이 중지되었을 기간에는 容器나 段(tray)에 낀 polymer를 완전히 除去하도록 해야한다. 동시에 모든 配管, 容器 및 tray에 NaNO_2 를 사용하여 존재하는 녹이나 polymer의 殘餘物을 不動狀態로 만들어야 한다.

(4) Popcorn polymer의 分析

Infrared Spectrophotometer (Beckman IR-20)를 이용하여 合成한 butadiene polymer를 film으로 만들어 赤外線吸收特性을 조사한 結果 Fig.7에 보인바와같이 polybutadiene의 popcorn polymer와 吸收band가 거의 같은 spectrum을 나타냈다.^{22, 24)}

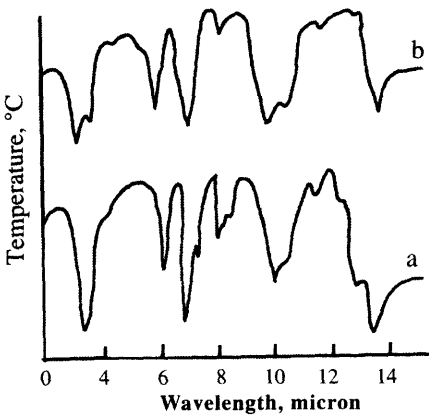


Fig. 7. Infrared spectra of standard(a) and sample of popcorn polymer of polybutadiene synthesized(b).

Table. 2. Results of analysis of popcorn polymer

Product	Contents, wt%
Carbon	86.54
Hydrogen	10.76
Ash	0.79
Residues	1.86

또 butadiene 工程內的 polymer는 Table 2에 나타난 分析結果로 부터 popcorn polymer임을 확인할수 있었다.

위의 polymer는 外見上 황색의 光澤있는 popcorn 形態였으며 벤젠, 사이클로헥산, 디메틸포름아미드, 테트라하이드로프란 및 메틸에틸케톤등의 有機溶媒에 溶解되지 않았다.

表에 나타난 元素의 成分을 分析한 結果는 炭素 86.54wt%, 水素 10.76wt%로써 示性式은 $(\text{C}_4\text{H}_6)_x$ 를 갖는 polymer였다.

한편 溶解가 안되므로 重合度(degree of polymerization)를 측정할수는 없었으나 cross-linkage를 多量 함유하는 化合物이라고 추정되며 炭素와 水素를 제외한 나머지 成分은 少量의 재(灰)와 酸素라고 생각된다.

以上の 考察로부터 butadiene 抽出工程에 있어서 free radical mechanism에 기초를 두고 過酸化물이나 變質된 鐵을 첨가하여 polymer를 形成한 경우의 例는 많이 찾아 볼수 있다.

free radical의 여러가지 反應은 항상 附加反應과 경쟁하게 되는데 이러한 결反應은 monomer, polymer, 또는 外部添加劑, 不純物등을 포함하게 된다. 이와같은 결反應은 重合過程에서 많은 영향을 미쳐 이들 polymer의 特性研究나 monomer의 安定을 위해 사용되고 있다.

따라서 本 研究結果에 의하면 外部添加劑는 過酸化물의 非活性, 變質된 鐵의 不動, 重合의 抑制등에 상당한 效果를 보이고 있으며 사용된 抑制劑는 free radical의 形成을 억제하였고 사슬의 成長을 終結시키는 效果를 가져왔다. butadiene 抽出工程에서 popcorn 形態의 polymer 形成防止에 대한 本 研究에서는 過酸化물, 變質된 鐵 및 酸素등은 重合反應을 加速 促進시키는 結果를 얻었으며 TBC, NPH, NaNO_2 및 Hydrazine등의 抑制劑中 Hydrazine이나 NPH는 butadiene monomer 製品을 汚染시키기 때문에 적당하지 않았고 또 循環過程이 반복되는 工程內에서는 反應塔이나 容器의 不動을 檢할수 있는 NaNO_2 溶液이 效果가 좋았으며 저장탱크나 수송과정에서는 有機物인 TBC가 보다 效果的임을 알수 있었다.

또한 生成된 polymer는 현재 精油工場의 butadiene 抽出工程에서 생긴 polymer와 同一한 popcorn polymer임이 앞서의 1R 分析結果로도 확인되었고 이것은 架橋로 되어 있어 어

면 溶媒에도 溶解되지 않았으며 일단 생긴 polymer는 核이 되어 계속 成長함을 알수 있었다. 또 이 分析結果로 鐵이온, 酸素 및 알데히드 등의 官能基가 있음이 확인되었고 이들 官能基가 重合에 미치는 영향 및 이들 官能基의 機能을 喪失시킬수 있는 抑制劑임을 확인하였다.

V. 結 論

Butadiene popcorn polymer의 合成 및 生成과 成長抑制效果에 관하여 얻은 結論은 다음과 같다.

1. butadiene 抽出工程內에 生成되는 polymer는 popcorn type으로 매우 단단하고 有機溶媒에 不溶性이다.
2. polymer는 鐵분과 過酸化물등이 開始劑가 되어 free radical mechanism에 의해서 生成된 후 繼續 成長하게 된다.
3. polymer의 生成과 成長의 防止에는 NaNO_2 , TBC 등의 抑制劑에 의한 效果가 좋았다.
4. popcorn polymer는 $(\text{C}_4\text{H}_6)_x$ 의 示性式을 가지는 重合體임이 확인되었고 鐵이온, 酸素 및 알데히드가 검출되었다.

따라서 이와같은 popcorn polymer의 生成과 成長을 抑制하기위하여 다음과 같은 結論을 推定하였다.

1. 配管, 容器 및 段(tray) 등에 酸素의 混入을 막기 위하여 완전 밀폐시켜야 하며 窒素氣體의 流入이 매우 效果的인 것으로 생각된다.
2. 새로운 裝置나 鐵製塔은 NaNO_2 로 不動시켜 變質된 鐵의 活性을 除去해야한다.
3. 적당한 抑制劑를 選擇하여 有效하게 使用해야 한다.
4. 重合體가 生成되었을 경우에는 완전히 除去해야 하며 殘存하는 重合體 核은 적당한 抑制劑로 不動시켜 완전히 活性을 除去해야 한다.

使用記號

- Bu ; Butadiene monomer
 C_0 ; Concentration of hydroperoxide group initially on seed
 C ; Peroxide group on the surface of seed

- I^* ; Initiator of free radical
 k ; Value of k_2 - k_4
 k_1, k_2, k_3, k_4 & k_5 ; Rate constant
 M ; Butadiene monomer molecule
 m ; Inactive chain
 n ; Growing chain
 P_0 ; Initial weight of the seed
 P ; Weight of popcorn at time t
 r ; All type of molecules
 R^* ; Free radical
 ROOH ; Hydroperoxide on popcorn polymer

참고 문헌

1. Bahary, W.S., Sapper, D.T., and Lane, J. H., *Rubber Chem. Technol.*, 40, 1529 (1967).
2. Binder, J.L., *Rubber Chem. Technol.*, 35, 57(1962).
3. Blumel, H., *Rubber Chem. Technol.*, 37, 408(1964).
4. Chen, H.Y., *J. Polymer Sci.*, B 4, 891 (1966).
5. Morton, M., Introduction to Rubber Technology, Reinhold Publishing Co., New York, 1959.
6. Bovey, F.A., Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, New York, 1956.
7. Schildknecht, C.E., Vinyl and Related Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1952.
8. Schildknecht, C.E., Ed., Polymer Processes, Interscience Publishers, New York, 1956.
9. Whitby, G.S., Davis, C.C., and Dunbrook, R.F., Eds., Synthetic Rubber, John Wiley & Sons, New York, 1954.
10. Shell, U.S. Pat. 3,066,128 (1962.11.27).
11. Goldstein, R.F., The Petroleum Chemicals Industry, 2nd Ed., E. & F.N. Spon, London, 1958.
12. Breitenbach, J.W., Proliferous Polymer, P. 587-597 in Mark, H.F., Gaylord, N.G., and Bikales, N.M., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.11, Interscience Div., John Wiley & Sons,

- New York, 1969.
13. Baxendale, J.H., Evans, M.G., and Park, G.S., *Trans. Faraday Soc.*, 42, 155 (1946).
 14. Baxendale, J.H., Bywater, S., and Evans, M.G., *J. Polymer Sci.*, 1, 237(1946).
 15. Arnett, L.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2027(1952).
 16. Burnett, C.M., *Mechanism of Polymer Reaction*, Interscience Publishers, New York, 1954.
 17. Mayo, F.R., *J. Chem. Ed.*, 36, 157(1959).
 18. Ferington, T.E., *J. Chem. Ed.*, 36, 174(1959).
 19. Alfrey, T., Jr., Bohrer, J.J., and Mark, H., *Copolymerization*, Interscience Publishers, New York, 1952.
 20. Flory, P.T., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
 21. Flory, P.T., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
 22. Hart, E.T., and Meyer, A.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1980(1949).
 23. Hampton, R.R., *Anal. Chem.*, 21, 923 (1949).
 24. Silas, R.S., Yates, J., and Thornton, V., *Anal. Chem.*, 31, 529(1959).