

0. 고분자 공정제어

서울대학교 응용화학부
이 현 구

고분자 공정제어

1. 서 론

중합반응공정을 대상으로 하는 별도의 반응공학이 왜 필요한가? 흔히 우리 주변에서 발견되는 사물의 많은 부분이 합성수지, 합성섬유 및 고무와 같은 고분자 소재로 만들어져 있다. 확실히 이러한 고분자 소재를 생산하는 중합반응공정은 화학산업에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있으며, 고분자 소재의 생산량은 90년대 초의 미국만을 살펴보더라도 대략 3,000만 톤에 이르며 꾸준히 증가하는 추세에 있다. 이러한 고분자 소재의 범용성과 생산 규모만을 고려하더라도 이 분야에 많은 연구가 필요함을 짐작할 수 있다. 그러나 중합반응공정에 대한 연구의 필요성은 이러한 규모에만 국한되는 것은 아니다. 이 분야에 종사하는 엔지니어들은 일반적인 화학반응공정에서는 발견할 수 없는 특이한 문제들을 해결해야만 한다. 중합반응공정은 크게 2가지 면에서 일반적인 화학공정과 다른 특징을 지니고 있다.

첫 번째 특징은 스티렌 생산공정과 폴리스티렌 생산공정을 비교함으로써 인지할 수 있다. 스티렌과 같은 일반적인 화합물을 생산하는 공정에서 엔지니어는 생산량 증대, 위험 폐기물질의 최소화 등 여러 가지 일반적인 문제들을 해결하여야 한다. 그러나 제품 자체와 관련하여 엔지니어는 최종 제품의 수율과 순도에만 주로 관심을 가지게 되는데, 이는 스티렌과 같은 단순한 화합물은 변하지 않는 일정한 물성을 가지기 때문이다. 그러나 폴리스티렌의 경우 공정 운전 조건에 따라 다른 물성의 제품이 얻어지는 데 이러한 점이 스티렌과 같은 일반적인 화합물과 폴리스티렌과 같은 고분자 소재의 다른 점이다. 따라서 폴리스티렌과 같은 고분자 제품을 생산하는 중합공정에서 엔지니어는 반응 생성물의 수율과 순도를 맞추어야 할 뿐 아니라 최종적으로 얻어지는 고분자 제품의 가공성 및 기계적 물성을 제어할 수 있어야 한다.

일반적인 화합물과는 달리 고분자들은 동일한 분자량을 갖지 않으며, 서로 다른 분자량을 가진 두 개의 고분자는 서로 다른 물성을 나타낸다. 폴리스티렌은 저 분자량일 때에 높은 점도를 지닌 액체 상태, 분자량이 2만 정도일 때는 부서지기 쉬운 고체 상태이며 분자량이 25만 정도인 경우에는 단단한 가소성 수지가 된다. 일반적으로 회분식 반응기에서 중합반응

이 진행될 때에는 시간에 따라 생성되는 고분자의 분자량이 변하는데, 이런 경우 운전전략에 따라 평균 분자량과 분자량 분포가 상이한 고분자 제품이 만들어진다. 분자량 분포는 흔히 그림 1과 같은 유형으로 얻어진다. 그림 1에서 두 개의 폴리에틸렌 수지는 비슷한 수평균 분자량을 가지나 중량평균 분자량이 서로 다른 관계로 다른 가공성 및 기계적 물성을 나타낸다.

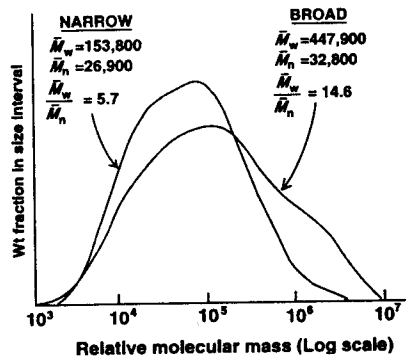


그림 1. GPC로 결정된 두 개의 폴리 에틸렌 수지의 분자량 분포.

중합공정의 두 번째 특징은 반응기 내에 존재하는 생성물로서의 고분자 물질이 중합반응의 물리·화학적 과정에 영향을 주기 때문에 생성되는 고분자의 물성이 비선형적으로 변한다는 점이다. 중합반응이 진행되면 고분자의 농도가 증가하여 반응물의 점도가 급격히 증가하게 되며, 따라서 반응물의 혼합이 불충분하게 될 경우 미반응 단량체나 부산물의 제거가 힘들고 평균 분자량과 분자량 분포가 급격히 변하게 된다. 또한 반응물의 점도가 증가함에 따라 반응열 제거도 더욱 어려워진다. 중합반응은 전형적인 발열반응으로 60~90 kJ/mol 정도의 반응열을 가지며 제열이 되지 않는다면 그림 2에서와 같이 반응기 온도가 크게 상승하여 단량체가 빠른 속도로 분해하면서 반응기가 폭발할 가능성도 있다. 이러한 현상은 비단 이론적으로만 예측되는 일이 아니라 실제 공정의 운전시에도 일어나는 예가 적지 않다. 이와 같은 중합반응공정의 특성들로 인하여 일반 반응기보다 중합반응기의 설계와 운전이 매우 어려운 일이라는 점은 충분히 인식되고 있다.

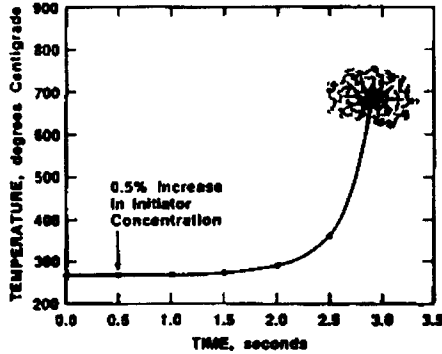


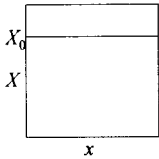
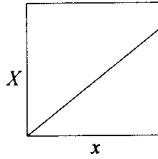
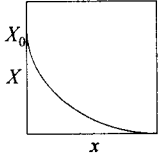
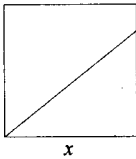
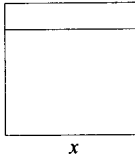

그림 2. LDPE 오토클레이브 반응기에서의 runaway 현상.

2. 중합반응공학의 과제

고분자 산업은 고급 소재에 대한 필요와 맞물려 오늘날 화학산업 분야 중에서도 가장 빠르게 성장하고 있는 중요한 부문이다. 이러한 고분자 산업의 급속한 발전은 이 분야와 관련된 전문적인 지식을 보유한 연구자 및 엔지니어들에 대한 수요를 창출하였다. 이 중에서도 중합반응공학은 고분자 생산공정과 관련된 제반 문제를 다루는 분야로서 고분자 과학과 엔지니어링 기술이 복합적으로 요구되는 핵심 부문이다. 앞 절에서 설명한 바와 같이 중합반응공정은 물리·화학적 과정이 서로 얽혀 있는 복잡한 반응기구와 반응물의 높은 점도 및 큰 반응열 등으로 인하여 다른 화학공정에 비하여 다루기가 매우 까다로운 공정이다. 또한 같은 종류의 고분자라 하더라도 반응조건에 따라 분자량 분포가 다른, 따라서 물성이 여러 가지로 다른 제품을 얻을 수 있기 때문에 중합공정의 운전과 관련하여 특이한 문제들이 많이 대두된다.

중합반응공학에서는 이러한 문제들을 해결하기 위하여 여러 방면으로 접근하고 있는데 이에 관련된 몇가지 사항을 간략히 소개하고자 한다.

표 1 Chainwise 중합과 stepwise 중합반응기구

Characteristic	Chainwise Polymerization		Stepwise Polymerization
	Living	Usual	
Number and Kind of Reactions	Only two reactions: Initiation Propagation	At least three reactions: Initiation Propagation Termination May also have Transfer and Inhibition	Only one necessary reaction, that between two functional groups, usually dissimilar
Reacting species	Active species (anion or cation) with a monomer: active species of any size may react with monomer only in Propagation step	Active species (free radical) with a monomer: active species of any size may react with monomer only in Propagation step	Two dissimilar functional groups: species of any size may react with one another
Convention as to what is considered polymer	Unreacted monomer is considered to be distinct from polymer	Unreacted monomer is considered to be distinct from polymer	All species considered to be polymer
Polymer concentration X with conversion x			
Degree of Polymerization Y with conversion x			

2.1 중합 반응기구

중합 반응기구는 ‘단량체만이 활성화된 분자와 반응하는가’ 또는 ‘모든 사슬길이의 분자들이 서로 반응하는가’에 따라 크게 2가지로 나누어 살펴볼 수 있다. 전자는 chainwise 중합 반응기구, 후자는 stepwise 중합 반응기구라고 부른다. 이러한 구분은 고분자가 형성되는 과정을 기준으로 하였기 때문에 서로 다른 수학적 구조로 중합 반응기구들이 표현된다. 표 1에서 chainwise 중합과 stepwise 중합의 특징을 고분자 사슬의 성장 유형과 관련하여 설명하였다.

회분식 반응기에서 이상적인 자유라디칼 중합반응이 진행될 경우에 예상되는 전환율에 따른 평균 분자량과 다분산도의 변화는 그림 3과 같다. 그러나 실제로 methyl methacrylate를 회분식 반응기에서 과상으로 중합을 진행시킬 경우에는 그림 4와 같은 결과가 얻어지는 데, 이것은 Trommsdorff 효과라고도 불리는 gel 효과에 기인한다. 즉, 반응 생성물인 고분자의 분율이 커지면 활성화고분자의 확산속도가 감소하여 이들의 확산속도가 종결반응을 율속하게 되는데, 이러한 현상을 gel 효과라고 한다. Gel 효과가 나타나기 시작하면 중합반응은 급격하게 가속되며 이 때 생성되는 고분자의 분자량 또한 매우 커지게 된다. 따라서 여러 종류의 단량체의 과상중합에서 반응속도 및 평균 분자량과 분자량 분포를 정확히 예측하기 위하여 gel 효과를 정량화하는 경험식과 고분자 확산이론에 근거한 수식모델들이 많이 연구되었다.

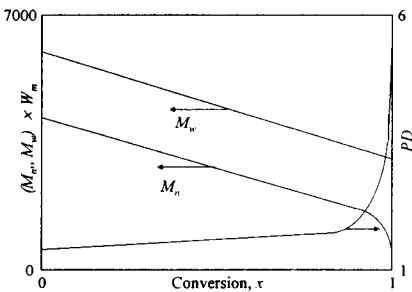


그림 3. 회분식 반응기에서 이상적인 자유라디칼 중합반응기구를 따르는 경우에 전환율의 변화에 따른 평균분자량 및 다분산도의 변화.

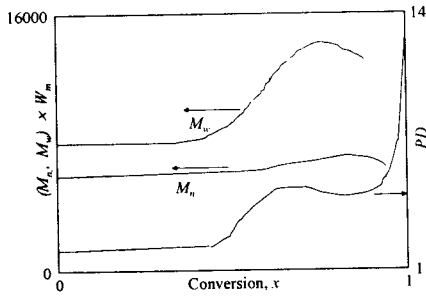


그림 4. 회분식 반응기에서 methyl methacrylate의 괴상중합시에 전환율의 변화에 따른 평균분자량 및 다분산도의 변화.

Ziegler-Natta 촉매를 이용한 올레핀 중합도 전형적인 chainwise 중합 반응기구를 따른다. 그런데 실험적으로는 일반적인 chainwise 중합 반응기구로부터 예측되는 것보다 상당히 큰 다분산도 값을 가진 올레핀 중합체가 생성된다. 이는 Ziegler-Natta 촉매가 중합반응에 대한 활성이 상이한 여러 종류의 활성점들을 지니고 있기 때문이라고 추측된다. 따라서 이러한 다중 활성점을 묘사할 수 있는 올레핀 촉매중합의 반응모델들이 여러 연구자들에 의하여 개발되었다. 그림 5는 3 종류의 활성점을 가진 촉매 상에서 얻어지는 올레핀 공중합체의 조성 및 분자량 분포를 보여준다.

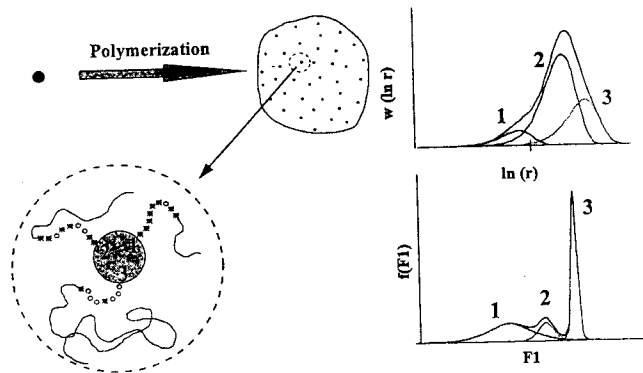


그림 5 다중 활성점을 지닌 Ziegler-Natta 촉매를 사용한 올레핀 중합에서의 공중합체의 조성 및 분자량 분포.

전형적인 chainwise 중합 반응기구를 따르는 단량체를 에멀션 상태로 중합을 진행시키면 다른 방법으로는 얻을 수 없는 매우 큰 분자량을 가진 고분자를 얻을 수 있다. 그림 6에 도시한 바와 같이 에멀션 중합에서는 수용액상, 미셀(micelle)로부터 만들어진 고분자 입자 및 단량체 액적의 3가지 상이 존재한다. 수용성 개시제가 사용되기 때문에 중합반응이 진행되는 고분자 입자 내의 활성고분자의 개수가 매우 적어 다른 중합방법과 비교할 때 중합속도가 빠르고 큰 분자량의 고분자가 생성된다. 따라서 에멀션 중합반응기구에 관한 연구에서는 고분자 입자 내에 존재하는 활성고분자의 개수를 예측하기 위한 모델을 필요로 한다.

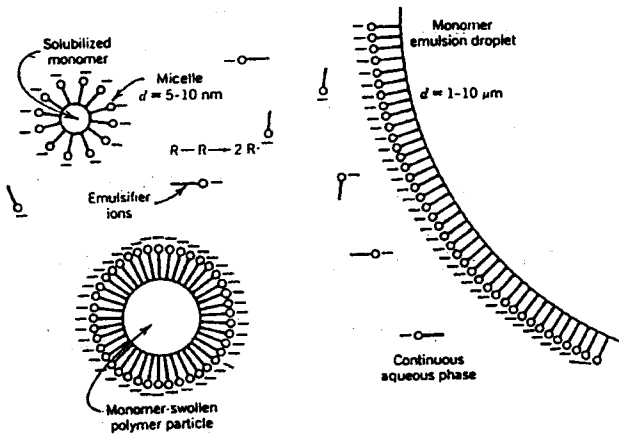


그림 6. 에멀션 중합에 존재하는 수용액상, 고분자 입자 및 단량체 액적.

2.2 분자량 분포의 측정과 예측

고분자의 평균분자량은 여러 가지 방법으로 측정될 수 있는데 대표적인 방법을 표 2에 나타내었다. 또한 이들 측정방법으로부터 얻어진 평균분자량들 사이의 대소 관계는 그림 7과 같다.

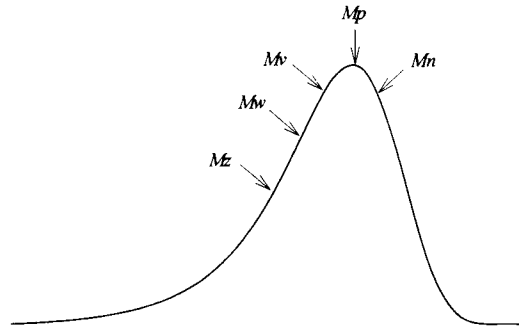


그림 7. 여러 유형의 평균분자량들의 대소관계.

표 2 여러 유형의 분자량과 측정방법

Molecular Weight Name	Symbol	Measurement
number average molecular weight	Mn	Osmometry, End group analysis
weight average molecular weight	Mw	Light scattering
z average molecular weight	Mz	Ultracentrifugation
viscosity average molecular weight	Mv	Viscometry

분자량 분포의 측정에는 1960년대 초 Dow chemical 사의 Moore에 의해 개발된 GPC (gel permeation chromatography)가 일반적으로 사용되고 있다. GPC는 시료가 충전물을 통과할 때 크기가 큰 분자는 빨리 통과되고 크기가 작은 분자는 더 긴 경로를 갖게 되어 늦게 용출되는 원리를 이용한 것이다. 전형적인 크로마토그램은 그림 8과 같다.

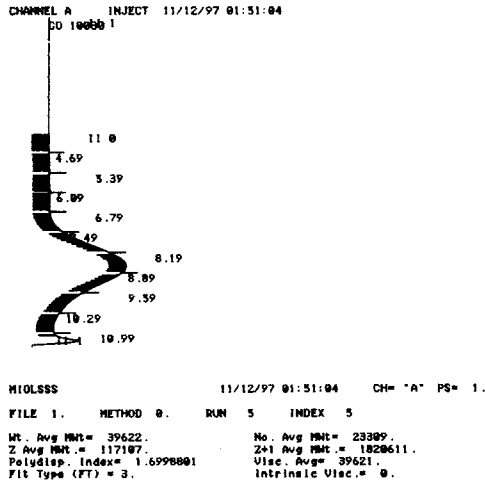


그림 8. GPC 분석의 예.

표 3 평균 분자량과 분자량 분포 변화에 따른 고분자의 물성변화

Property	Increasing MW	Narrowing MWD
Tensile Strength	↑	↑
Elongation	↑	↓
Hardness	↑	↓
Adhesion	↓	↓
Chemical Resistance	↑	↑
Yield Strength	↑	↓
Toughness	↑	↑
Brittleness	↑	↓
Abrasion Resistance	↑	↑
Melt Viscosity	↑	↑

표 3에서 알 수 있듯이 고분자의 물성은 평균 분자량과 분자량 분포에 크게 의존하는데 각각의 고분자 물질에 대하여 물성과 분자량 사이의 상관 관계를 실험적으로 결정하여 이용하고 있다. 따라서 단순히 반응속도만을 나타내는 반응기구 모델은 한계가 있으며 반드시 평균분자량과 분자량 분포를 함께 계산할 수 있도록 모델이 설정되어야 한다. 중합체의 평균분자량들은 고분자 농도의 모멘트를 이용하여 계산할 수 있다. 활성 및 비활성 고분자 농도의 0차, 1차 및 2차 모멘트는 각각 다음과 같이 정의된다.

$$\text{활성 고분자: } G_0 = \sum_{j=1}^{\infty} R_j, \quad G_1 = \sum_{j=1}^{\infty} jR_j, \quad G_2 = \sum_{j=1}^{\infty} j^2 R_j.$$

$$\text{비활성 고분자: } F_0 = \sum_{j=1}^{\infty} P_j, \quad F_1 = \sum_{j=1}^{\infty} jP_j, \quad F_2 = \sum_{j=1}^{\infty} j^2 P_j,$$

여기서 R_j 와 P_j 는 각각 사슬길이가 j 인 활성 및 비활성 고분자의 농도를 나타낸다. 수평균 및 중량평균 분자량(M_n 및 M_w)은 각각 1차 모멘트에 대한 0차 모멘트의 비와 2차 모멘트에 대한 1차 모멘트의 비로 정의되며, 분자량 분포를 나타내는 중요한 척도인 다분산도(PD)는 중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비로 정의된다. 즉

$$M_n = \frac{G_1 + F_1}{G_0 + F_0}, \quad M_w = \frac{G_2 + F_2}{G_1 + F_1}, \quad PD = \frac{M_w}{M_n}.$$

사슬길이가 j 인 활성 및 비활성 고분자의 반응속도식에서 유도된 모멘트 속도식을 사용하여 개개 사슬길이의 고분자에 대한 무한히 많은 수의 반응속도식을 각각 활성 및 비활성 고분자의 모멘트에 대한 6개의 식으로 간략화 할 수 있게 된다. 이 식들을 개시제, 단량체 및 용매에 대한 물질수지식과 함께 풀어서 평균분자량과 다분산도를 구할 수 있다. 물론 개개 사슬길이의 고분자에 대한 물질수지식을 연속적으로 적분하면 분자량 분포를 얻을 수 있으나 이 방법은 대단히 많은 계산시간을 필요로하기 때문에 실용적이지 못하다.

Chainwise 중합 반응기구를 대상으로 분자량 분포 자체를 계산하기 위한 방법들도 많이 제시되었다. 대표적인 것으로는 사슬길이를 연속변수로 근사하여 편미분 방정식으로 표현하는 방법과 사슬길이가 j 인 고분자의 생성속도식이 단량체와 활성고분자의 농도에만 의존하는 성질을 이용하여 대표적인 몇 개의 사슬길이의 고분자 농도만을 계산하는 방법이 있다. 후자는 계산량이 모멘트 법과 큰 차이가 없어 분자량 분포를 계산하는 매우 효과적인 방법으로 대두되고 있다. 그림 9는 후자의 방법으로 계산된 분자량 분포를 보여준다. 왼쪽 그림은 중합반응시간에 따라 분자량분포가 전개되는 양상을 나타내며 오른쪽 그림은 반응온도가 다를 때 같은 중합반응시간에서 얻은 고분자 물질의 분자량분포가 어떻게 달라지는가를 보여주고 있다.

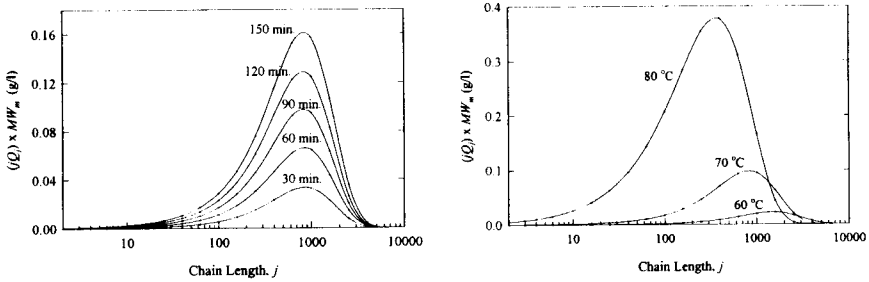


그림 9. 회분식 반응기에서 사슬길이 j 에 따른 고분자 중량분포의 시간에 따른 변화와 반응시간 90분일 때의 반응온도에 따른 변화.

2.3 중합반응기의 설계와 모델링

중합 반응기는 원료의 정제와 생성물의 후처리를 포함한 전체 중합공정에서 핵심적인 위치를 차지하고 있다. 생산되는 고분자의 구조가 주로 반응기 내부에서 일어나는 물리·화학적 과정과 운전조건에 의하여 결정되기 때문에, 중합반응기의 동적 거동에 대한 정확한 이해는 원하는 품질을 갖춘 고분자 제품을 효과적으로 생산하는데 필수적인 요소가 된다.

같은 고분자 제품을 생산하는 공정에서 사용되는 중합반응기 유형과 운전전략들은 매우 다양하다. 중합반응기의 유형과 운전 가능한 범위에 따라 고분자의 물성, 가격 및 생산 가능한 제품의 종류가 크게 달라진다. 중합공정의 진보는 최소의 비용으로 유용한 물성을 지닌 여러 종류의 제품을 생산하는 능력과 밀접한 관계가 있다.

표 4 폴리스티렌 생산공정의 개요

Method	Polymerization system	Advantages	Disadvantages
bulk(batch)	pure styrene monomer	simplicity; high clarity	poor heat control
solution(batch)	styrene diluted with solvent	much better temperature control	solvent reduces molecular weight and rate
continuous bulk-solution	styrene monomer with or without solvent fed continuously to reactor	more uniform product; high clarity; excellent color; low volatile levels	mechanical problem in moving highly viscous finished polymer
suspension	water used as carrier with stabilizing agents to keep material in suspension, and one or more catalysts to speed polymerization	excellent heat of polymerization removal; simple kettles; very high conversions to the polymer	possible contamination from water and stabilizing agent; batch operation
emulsion	water used as carrier with emulsifying agent to give extremely small particles	rapid reaction and excellent heat of polymerization removal; some copolymerizations not possible by other techniques proceed readily in emulsion	contamination from water and emulsifying agents; color and clarity of polymer deficient; broad molecular weight distribution; batch operation

대표적인 범용수지인 폴리스티렌은 자유라디칼, 음이온, 양이온 및 Ziegler 촉매 반응기구를 사용하여 합성될 수 있으나 상업적으로는 대부분 자유라디칼 중합으로 만들어진다. 음이온 중합은 실험실 수준으로 단일한 분자량을 가진 중합체를 얻고자 할 때 이용되며, 주로 실험기구의 보정이나 이론적인 연구에서 사용된다. 대부분의 상업적 주형 및 압출성형용 수지는 중량평균 분자량이 10만~40만 정도이고 다분산도 값이 2~4 정도인데, 이러한 분자량 범위의 폴리스티렌은 자유라디칼 중합을 이용하여 경제적으로 생산될 수 있다. 일반적인 폴리스티렌 공정의 개요는 표 4와 같다. 용액 중합공정의 3가지 중요한 요소로는 제열방식, 반응물의 축방향(end-to-end) 혼합과 반경방향(side-to-side) 혼합 유형이다. 제열에는 낮은

온도의 반응물 주입, 잠열에 의한 냉각 방법 및 추가적인 열전달 설비가 사용된다. 산업공정에서는 한가지 혹은 여러 가지 유형의 반응기를 함께 사용하여 반응물의 혼합 문제를 다룬다. 상업적으로 사용되고 있는 여러 유형의 폴리스티렌 용액 중합반응기를 반응물 혼합방식과 관련하여 그림 10에 도시하였다.

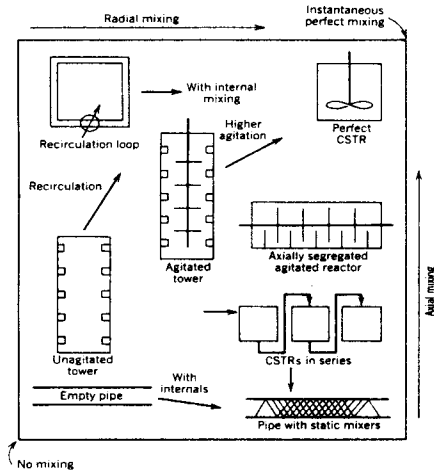


그림 10. 축방향 및 반경방향의 혼합정도에 따른 폴리스티렌 용액 중합반응기의 유형.

폴리스티렌 용액 중합공정에서는 반응기의 온도가 적절하게 제어 될 수 있다면 반응물의 혼합 유형이 고분자 제품의 물성을 결정하는 제일 중요한 요소가 된다. 따라서 폴리스티렌 용액 중합반응기의 모델링 연구는 반응물의 혼합 유형을 적절히 묘사하는 데 집중되고 있다. 이와 같이 반응기 내에서의 혼합 현상이 중요한 공정으로는 LDPE 고압 공정을 들 수 있다.

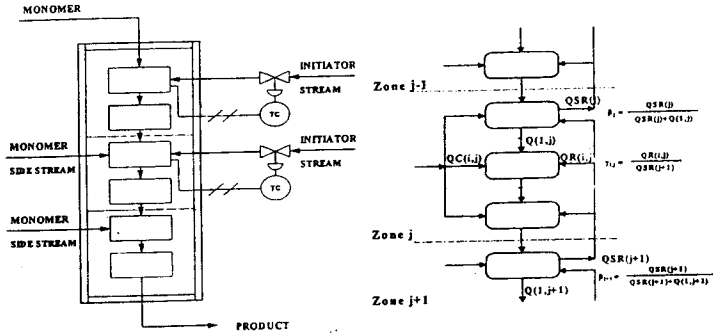


그림 11. 3-zone LDPE 오토클레이브 반응기와 compartment 모델.

비균질 Ziegler-Natta 촉매를 사용하는 올레핀 중합의 경우 반응기 내의 거시적 혼합 현상보다는 촉매가 복제되어 자라나는 고분자 입자 내에서의 열 및 물질 전달 현상이 고분자의 물성에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 따라서 많은 연구자들에 의해서 폴리올레핀의 형성에 영향을 주는 고분자 입자 내의 전달현상을 묘사하는 모델들이 제안되었는데 대표적인 예를 그림 12에 제시하였다. 이것은 전형적인 다상 반응계 모델로서 moving boundary 문제를 제시하고 있다. 최근에 많은 관심의 대상이 되는 metallocene 촉매의 경우에도 유사한 모델링의 개념이 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

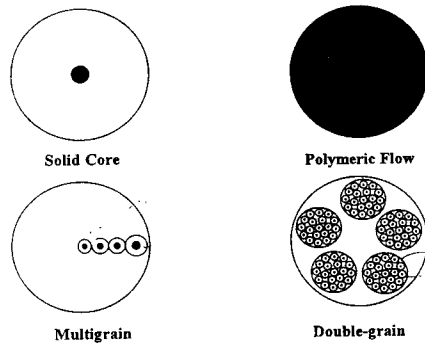


그림 12. 비균질 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 올레핀 중합으로 생성되는 고분자 입자의 도식적 모델.

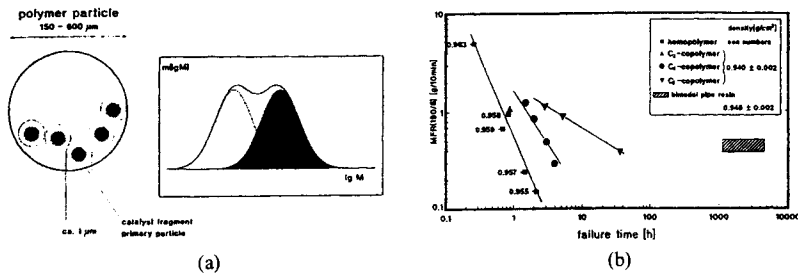


그림 13. Cascade 공정에서 얻어진 폴리올레핀 (a) cascade 기술로 얻어진 고분자 입자와 bimodal 분자량 분포 (b) bimodal 분자량 분포를 지닌 폴리올레핀의 물성.

최근들어 올레핀 중합산업계에서는 bimodal의 분자량 분포를 가지는 제품에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 목적으로 서로 다른 반응 조건을 지닌 두 개의 반응기를 사용하는 cascade 기술이 개발되었다. 이러한 공정기술을 사용하여 그림 13 (a)에 도시한 것과 같이 고분자 입자 수준에서 서로 다른 분자량을 지닌 고분자들의 혼합물을 얻을 수 있으며 그림 13(b)에서 알 수 있듯이 매우 좋은 가공 특성과 기계적 물성을 지닌 폴리올레핀 소재가 얻어진다.

이상의 논의로부터 유추될 수 있는 바와 같이 중합반응기의 모델은 대단히 많은 수의 물리·화학적인 파라메타들을 포함하게 된다. 특히 반응속도상수들은 높은 온도 의존성을 보이며 고분자의 사슬길이에도 관계될 수 있고 또한 gel 효과에 따른 영향 등 복잡한 양상을 가진다. 한편 열전달 계수는 점도의 상승에 따라 그 값이 감소하는 시간 변이성을 지니게 된다. 이러한 이유로 파라메타들의 수가 많을 뿐만 아니라 실험적인 측정이 어렵고 또한 범용적인 상관관계식도 제시될 수 없기 때문에 파라메타 추정기법을 적용하여 개별 중합반응계에 적용될 수 있는 파라메타 값들을 결정하고 상관관계식들을 도출하여야 하는 어려운 문제가 따르게 된다.

2.4 중합반응기의 최적화 및 제어

고분자 중합공정에서 원하는 물성을 가진 고분자를 생산하는 최적의 운전전략을 개발하는 것은 매우 중요한 과제이다. 일반적으로 인장강도, 충격강도 및 용융지수와 같은 고분자의 물성들은 수평균 분자량 및 분자량 분포와 연관된다. 따라서 원하는 물성을 가진 고분자의 생산은 고분자의 물

성을 대표할 수 있는 수평균 분자량과 분자량 분포를 원하는 값으로 제어하는 문제로 바꾸어 생각할 수 있다.

회분식 중합공정은 고분자의 다품종 소량 생산에 적합하도록 운전의 유연성을 확보하는 것이 필수적이다. 일반적으로 회분식 중합반응기 운전에 있어서 고분자의 분자량, 그리고 생산성과 후처리를 고려한 목표 전환을 등을 성취하기 위하여 반응물의 농도나 반응기의 온도 궤도를 사전에 결정하고 이를 정확히 구현하는 공정기술을 사용한다. 현재까지는 실험실 수준에서의 실험연구를 통하여 이러한 공정정보를 수집 및 개발하여 왔다. 그러나 이러한 실험실 수준의 제품 개발 연구와 더불어 중합공정에 대한 모델연구를 병행함으로써 좀더 효과적으로 반응기 운전 조건을 설정하고 운전의 유연성을 확보할 수 있다.

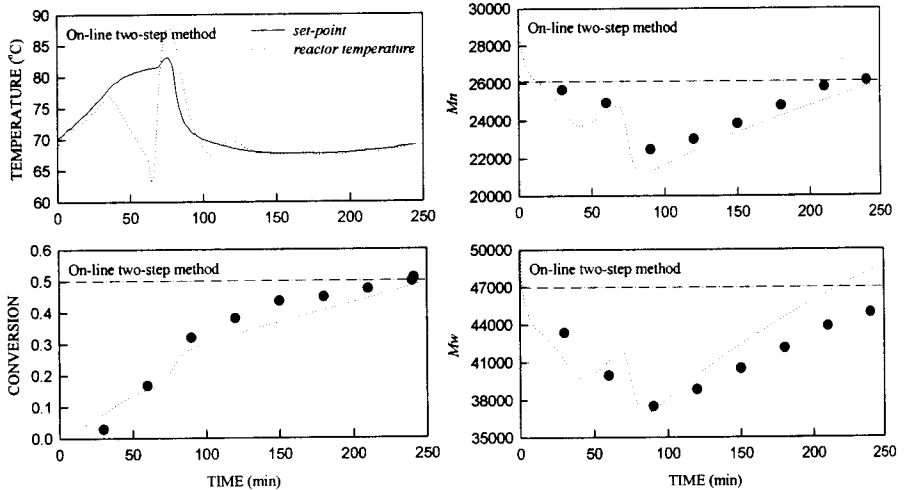


그림 14. 온라인 2-단계 방법을 이용한 분자량 제어 실험.

임의의 초기상태에서 최종의 원하는 상태로 중합공정을 운전하는 최적 제어 전략은 주로 두 가지 방향으로 연구가 진행되어 왔다. 첫 번째로 2-단계 방법은 회분식 반응기의 경우 목표로 하는 최종 전환율에서 원하는 수평균 분자량 및 다분산도를 만족시키는 순간 중합도의 궤도를 먼저 결정하고 그로부터 반응기 온도궤도와 같은 운전 전략을 계산하게 된다. 순간 중합도의 궤도는 간단한 2차식이나 일반화된 형태함수를 도입하여 계산할 수 있다. 간단한 2차식 형태의 순간 중합도 궤도의 경우 물리적으로 의미 있는 순간 중합도 값의 범위 내에서 실제 얻을 수 있는 수평균 분자량 및 다분산도 값의 범위를 쉽게 추정할 수 있으며 공정 운전 중에 도입되는 외

란을 제거하기 위하여 온라인으로 궤도를 재계산하는 전략을 쉽게 구현할 수 있다. 그림 14는 이러한 전략의 한 예를 보여준다.

또한 일반화된 형태함수를 도입하고 경우 공정의 제약조건을 고려한 운전 전략의 계산 및 회분 반응시간 최소화를 위한 반복계산 알고리즘이 제시된 바 있으며 그 예를 그림 15에 나타내었다.

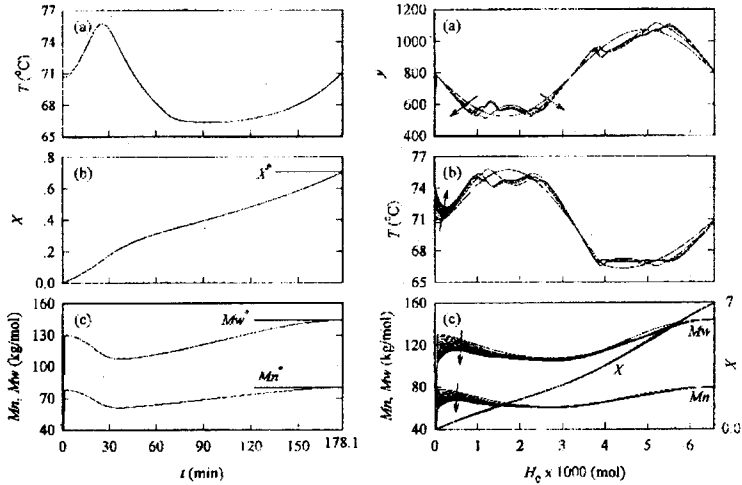


그림 15. 일반화된 형태함수를 사용하는 2-단계 방법을 이용하여 제한 조건이 없는 경우(왼쪽)와 제한조건이 있는 경우(오른쪽)에 반응기 온도 궤도를 구현한 예.

두 번째로 중합반응기에 최적제어 이론을 적용하는 방법이 있다. 이 방법은 수평균 분자량과 다분산도를 매개로 한 최종 물성과 목표 물성과의 차이의 최소화, 반응시간의 최소화 및 생산량의 최대화와 같은 어떤 목적 함수들을 정의하고 최적제어 이론을 이용하여, 목적함수를 최소 또는 최대화하는 반응기 운전전략을 계산하는 방법이다. 그림 16은 개시제 농도를 제어하는 최적제어 전략을 보여준다.

연속식 중합반응계의 동적 최적화 문제에서는 주로 중합공정의 시동을 효과적으로 수행하고, 고분자의 grade를 변경하는데 필요한 시간을 단축시키는 최적제어 전략들이 연구되어 왔다. 이러한 최적화 기법은 제어전략들이 외란과 모델의 불확실성으로부터 비롯되는 문제에 대처하도록 설계되지 않는다면 실제 환경에서 예측대로 작동하리라는 보장이 없는 단점이 있다.

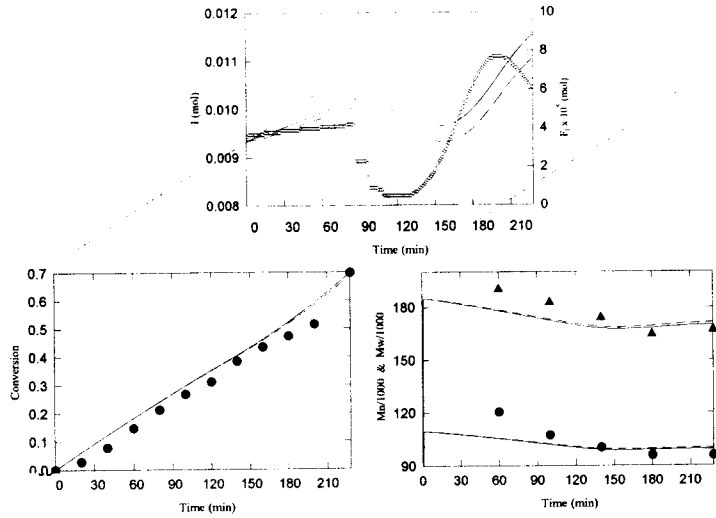


그림 16. 회분식 반응기에서 최적 개시제 농도궤도에 의한 분자량.

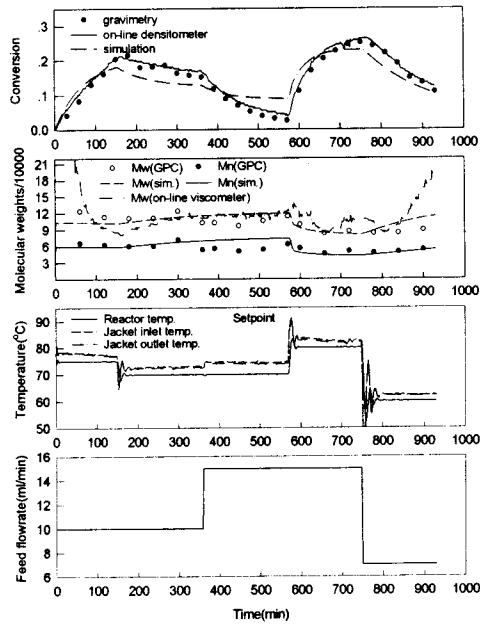


그림 17. 용액 중합반응기에서 반응기 온도와 반응물의 공급유량이 계단 변화를 보이는 경우의 전환율 및 질량평균 분자량의 온라인 추정.

고분자 중합반응기는 일반적인 반응기에 비하여 고분자의 물성을 온라인으로 측정하는 데에 많은 제약이 있으며, 이로 인하여 반응기의 상태를

예측하거나 제어하는데 상당한 어려움이 따르게 된다. 그러나 최근 들어 고분자 용액 중합반응기의 경우 밀도 및 점도 등을 온라인으로 측정할 수 있는 장비가 개발되고 있으며 이러한 장비를 이용하여 고분자의 전환율 및 분자량과 같은 고분자의 물성을 온라인으로 추정할 수 있게 되었다. 반응 열 측정기법, 전기전도도 측정법 등도 이용되고 있으나 아직도 중합반응기의 내부 상태를 온라인 측정하는 일은 대단히 어려운 과제로 남아 있다. 이러한 온라인 추정 기법은 중합반응기의 모델링, 최적화 및 제어 기술을 실제 공정에 적용하는데 필수적인 기술이다.

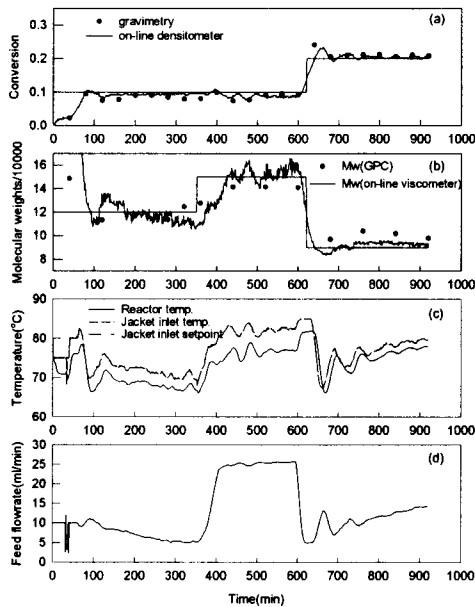


그림 18. 용액 중합반응기에서 전환율과 중량평균분자량의 목표값이 계단 변화를 보일 때 확장 칼만필터 기반 비선형 모델 예측제어기의 성능.

일반적으로 연속식 고분자 중합반응기는 비선형성이 매우 심하여 반응기 시동 과정 및 다른 grade의 제품을 얻기 위하여 조업조건을 변화시키는 경우에 원활한 제어가 힘들다. 이런 경우에 원하지 않는 물성의 고분자가 다량 만들질 수 있다. 이러한 문제는 온라인 측정값들과 확장 칼만필터를 사용하여 반응기의 상태를 온라인으로 추정하고 반응기 동력학의 비선형성을 고려할 수 있는 비선형 모델예측제어와 같은 제어기를 사용함으로써 해결될 수 있다. 그림 18은 확장 칼만필터 기반 비선형 모델예측제어기를 사용하여 연속식 용액 중합반응기에서 전환율 및 중량 평균 분자량을 동시에 원활하게 제어할 수 있음을 보여준다.

중합반응기의 모델링과 제어는 지금까지는 대부분 열 및 물질수지에 대한 수학적 모델식을 구성한 후, 이 모델을 이용하여 수행되어 왔다. 그러나 수학적 모델식의 경우에 모델식들이 매우 복잡하고 추정해야 할 매개변수들이 많아서 실제 적용에는 많은 어려움이 있으며, 또한 이러한 수학적 모델들에 기반하여 제어 알고리즘을 개발하는 것도 매우 어려운 것이 사실이다. 최근에는 복잡한 수학적 모델보다는 쉽게 얻을 수 있는 공정의 입출력 자료로부터 공정의 동적거동을 모사할 수 있는 입출력 모델에 관한 연구가 활발한데 이러한 입출력 모델들은 구현하기가 용이하고 제어 알고리즘의 개발이 상대적으로 쉽다는 장점을 갖고 있다. 그림 19는 ARMA (Auto-Regressive Moving Average) 모델을 사용하여 연속식 중합반응기에서 전환율과 중량평균 분자량을 식별한 결과를 보여준다.

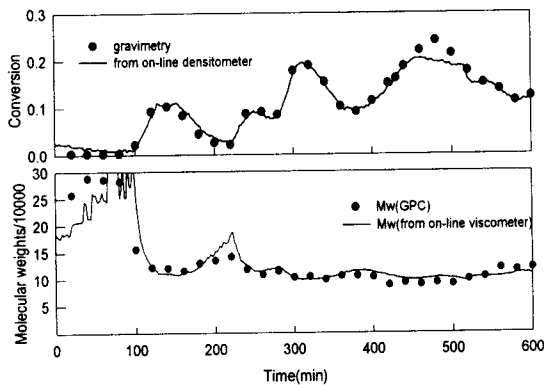


그림 19. 연속식 중합반응기에서 전환율과 중량평균 분자량의 ARMA 모델식별 결과.

그림 20은 ARMA (Auto-Regressive Moving Average) 모델을 기반으로 한 비선형 모델예측제어기를 사용하여 연속식 스티렌 중합 반응기에서 전환율과 중량평균 분자량을 제어한 실험결과를 보여주는데 이 실험에서는 전환율과 중량평균 분자량의 온라인 측정기법이 이용되었다.

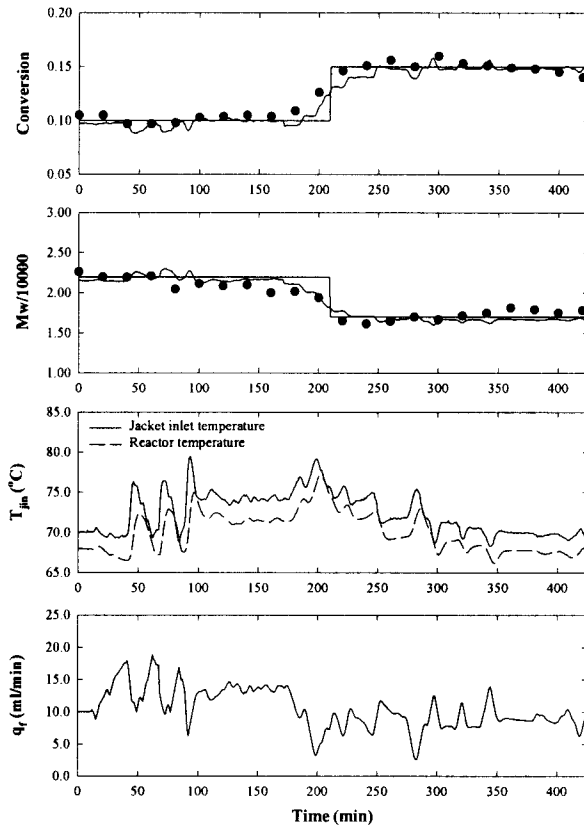


그림 20. ARMA 모델기반 비선형 모델예측제어기를 이용한 전환율과 중량평균 분자량의 제어 실험결과.

3. 앞으로의 연구방향 및 전망

고분자의 분자 구조를 분석하는 방법들이 발전함에 따라서 고분자의 구조와 물성의 관계에 대한 이해가 증진되어 왔다. 이러한 이해를 바탕으로 원하는 물성 및 가공성을 지닌 고분자의 분자 구조를 예측할 수 있게 될 것이며, 더욱이 새로운 중합촉매의 개발과 반응기의 설계 및 운전기술의 발전은 원하는 물성을 지닌 고분자의 제조를 더욱 용이하게 할 것이다. 이와 같이 중합반응공학은 고분자 화학, 고분자 물리, 열역학, 화학반응공학, 전달현상, 수치해석, 공정최적화 및 진보된 제어 기법을 포함하는 과학과 공학의 많은 주제들을 묶어주는 복합학문 영역으로 급속히 발전하고 있다.

중합 반응공학자들은 고분자들이 다분산적이며 각각의 거대분자들이 독

특한 분자구조를 가진다는 사실을 인식하고, 고전적 화학반응공학과 관련된 기술적 예비 지식과 더불어 고분자 과학의 지식을 이용하여 고분자 중합반응기의 모델링 문제를 효과적으로 다룰 수 있어야 한다. 앞으로는 원하는 물성의 고분자를 생산하면서도 높은 생산성을 지닌 중합공정에 대한 요구가 더욱 절실해 질 것으로 판단된다. 이러한 발전을 이루기 위해서는 고분자의 물성을 정확히 추정할 수 있는 온라인 물성 추정 기법, 공정의 모델을 개발하는 기법, 공정 모델에 기반한 공정 최적화 기법 및 모델예측 제어와 같은 진보된 제어 기법의 적용이 요구될 것이다.

지금까지 중합반응공정의 특징과 중합반응기의 설계, 모델링, 최적화 및 제어에 관련된 사항들 간략하게 살펴보았다. 그러나 지면의 제한으로 기술적 상세 항목까지 깊이 있게 다루지는 못하였다. 따라서 보다 상세한 내용은 전문적인 논문과 서적을 참조하기 바라며, 여기에서 논의된 사항들이 관련분야에 대한 전망을 제시하고 중합반응공학에 관한 연구개발 활동에 자극제가 되기를 기대한다.

참고문헌

유기훈, 이현구, "고분자 중합반응기의 모델링 및 제어," 화학공업과 기술, 15(2), 87-98 (1997).

D. S. Achilias and C. Kiparrissides, "Toward the development of a general framework for modeling molecular weight and computational changes in free-radical copolymerization reactions," J. M. S. Rev. Macromol. Chem. Phys., C32, 183 (1992).

Sung-Mo Ahn, Soon-Cheol Chang, and Hyun-Ku Rhee, "Application of Optimal Temperature Trajectory to Batch PMMA Polymerization Reactor," J. Appl. Polymer Sci., 69(1), 59-68 (1998).

T. J. Crowley and K. Y. Choi, "Experimental Studies on Optimal Molecular Weight Distribution Control in a Batch-free Radical Polymerization Process," Chem. Eng. Sci., 53(15), 2769-2790 (1998).

T. J. Crowley and K. Y. Choi, "Calculation of Molecular-Weight Distribution from Molecular-Weight Moment in Free Radical Polymerization," Ind. Eng. Chem. Res., 36(5), 1419-1423 (1997).

N. A. Dotson, P. Galvan, R. L. Laurence and M. Tirrell,

Polymerization Process Modeling. New York: VCH Publishers, Inc., 1996.

DECHEMA Monographs Vol. 131. 5th International Workshop on Polymer Reaction Engineering. Papers of the 5th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Berlin, 9-11 October, 1995.

G. E. Elicabe and G. R. Meria, "Estimation and Control in Polymerization Reactors. A Review," *Polym. Eng. Sci.*, 28(3), 121 (1988).

M. Embirucu, E. L. Lima and J. C. Pinto, "Survey of Advances Control of Polymerization Reactors," *Polym. Eng. Sci.*, 36, 433 (1996).

J. Y. Ham and Hyun-Ku Rhee, "Modeling and Control of an LDPE Autoclave Reactor," *J. Proc. Control*, 6(4), 241-246 (1996).

W.-H. Hwang, K.-Y. Yoo and Hyun-Ku Rhee, "Modeling of Bulk Copolymerization Reactor using Chain Length Dependent Rate Constants," *J. Appl. Polymer Sci.*, 64(5), 1017-1029 (1997).

W.-H. Hwang, J.-I. Chey and Hyun-Ku Rhee, "Modeling and Control of Continuous Stirred Tank Reactor for Thermal Copolymerization," *J. Appl. Polymer Sci.*, 67(5), 921-931 (1998).

H. F. Mark, N. M. Bikales and C. G. Overberger, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley Sons, 1989.

Hyung-Jun Rho, Yun-Jun Huh and Hyun-Ku Rhee, "Application of Adaptive Model-Predictive Control to a Batch Polymerization Reactor," *Chem. Eng. Sci.*, 53(21), 3729-3739 (1998).

L. D. Schmidt, *The Engineering of Chemical Reactions*. New York: Oxford University Press, 1998.

K.-Y. Yoo and Hyun-Ku Rhee, "Molecular Weight Distribution Attainable in a Batch Free Radical Polymerization," *AIChE J.*, 45(6), 1298-1308 (1999).

S.-M. Ahn, M.-J. Park and Hyun-Ku Rhee, "Extended Kalman Filter Based Model Predictive Control for a Continuous MMA Polymerization Reactor," *Ind. Eng. Chem. Research*, 38(10), 3942-3949 (1999).

K.-Y. Yoo, B.-G. Jeong and Hyun-Ku Rhee, "Molecular Weight

Distribution Cocontrol in a Batch Polymerization Reactor Using the On-line Two-step Method," Ind. Eng. Chem. Research, 38(12), 4805-4814 (1999).