

## 회분식 MMA 용액 중합 반응에 대한 매개변수 추정

장순철(정), 이현구(정)  
서울대학교 화학공학과

## Parameter Estimation for a Batch Solution Polymerization of MMA

Soon-Cheol Chang and Hyun-Ku Rhee  
Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University

## 서론

PMMA는 열가소성 수지로서 투명성, 내후성, 내약품성, 전기적·기계적 특성, 무독성, 착색성 및 표면 광택성 등 여러가지 특징을 지니고 있으며, 그 중에서도 특히 투명성과 내후성이 다른 수지들에 비하여 극히 뛰어나다. PMMA 수지의 비중은 유리의 1/2에 불과하지만 내충격 강도는 유리의 10 배에 달하며, 내후성이 뛰어나서 옥외에 방치해도 경도의 변화나 변색, 등이 거의 없기 때문에 자동차의 후미등 cover와 같이 우수한 내후성을 요하는 용도에 사용되며 고도의 투명성을 요하는 광학용 렌즈용으로도 사용된다.

국내의 PMMA 수지는 품질이나 가격면에서는 외국 경쟁사에 뒤떨어지지 않으나 기술적인 면에서 많은 know-how가 축적되어 있지 않으며, 고도의 물성을 요하는 제품은 생산하기 어려운 실정에 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 회분식 MMA 용액 중합 반응에 대한 매개변수의 추정을 통하여 실제의 MMA 중합 반응에 대한 적절한 매개변수들을 결정함으로써 효율적인 PMMA 수지 생산 기술에 이바지하고자 한다.

## 이론

상업적인 PMMA 수지의 거의 대부분은 자유 라디칼 중합 반응에 의하여 생산되고 있다. 자유 라디칼 중합 반응은 크게 개시 반응, 성장 반응, 정지 반응과 연쇄 이동 반응으로 구성되어 있으며, 본 연구에서는 이 반응들을 모두 고려하였다. 특히 정지 반응의 경우에는 조합 정지 반응과 불균등화 정지 반응을 고려하였으며, 연쇄 이동 반응의 경우에는 단량체와 용매로의 연쇄 이동 반응을 고려하였다. 이상의 반응들이 진행되는 회분식 중합 반응기 내에서의 각 물질에 대한 수지식은 아래와 같다.

$$\frac{1}{V_t} \frac{d(IV_t)}{dt} = -k_d I$$

$$\frac{1}{V_t} \frac{d(MV_t)}{dt} = -2fk_d I - (k_p + k_{trm}) MG_0$$

$$\frac{1}{V_t} \frac{d(SV_t)}{dt} = -k_{trs} SG_0$$

$$\frac{1}{V_t} \frac{d(G_0 V_t)}{dt} = 2fk_d I - k_t G_0^2$$

$$\frac{1}{V_t} \frac{d(G_1 V_t)}{dt} = 2fk_d I + k_p MG_0 - k_t G_0 G_1 + (k_{trm} M + k_{trs} S)(G_0 - G_1)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_t} \frac{d(G_2 V_t)}{dt} &= 2fk_d I + k_p M(G_0 + 2G_1) - k_t G_0 G_2 \\ &\quad + (k_{trm} M + k_{trs} S)(G_0 - G_2) \\ \frac{1}{V_t} \frac{d(F_0 V_t)}{dt} &= \frac{1}{2} (k_t + k_d) G_0^2 + (k_{trm} M + k_{trs} S) G_0 \\ \frac{1}{V_t} \frac{d(F_1 V_t)}{dt} &= k_t G_0 G_1 + (k_{trm} + k_{trs} S) G_1 \\ \frac{1}{V_t} \frac{d(F_2 V_t)}{dt} &= k_t G_0 G_2 + k_{tc} G_1^2 + (k_{trm} + k_{trs} S) G_2 \end{aligned}$$

여기서  $I, M$  및  $S$ 는 각각 개시제, 단량체 및 용매를 나타내며,  $G_0, G_1$  및  $G_2$  그리고  $F_0, F_1$  및  $F_2$ 는 각각 활성 고분자와 비활성 고분자의 0차, 1차 및 2차 모멘트를 의미한다.  $V_t$ 는 반응물의 총부피를 나타내며, 반응 속도 상수  $k$ 의 하첨자  $d, p, t, trm$  및  $trs$ 는 각각 개시 반응, 성장 반응, 정지 반응, 단량체로의 연쇄 이동 반응 및 용매로의 연쇄 이동 반응을 의미한다.

고분자 중합 반응은 반응이 진행됨에 따라 반응물의 부피가 감소한다. 따라서 이러한 부피 감소를 고려하여야 정확한 반응 속도를 계산할 수 있다. 본 연구에서는 반응물에 대한 질량 보존의 법칙을 적용하여 고분자의 부피 변화를 고려함으로써 반응물의 부피를 계산하였다.

$$\begin{aligned} \frac{dV_P}{dt} &= -\frac{1}{\rho_P} \left[ W_M \frac{d(MV_t)}{dt} + W_S \frac{d(SV_t)}{dt} + V_P \frac{\partial \rho_P}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right] \\ MV &= \frac{\rho_M V_M}{W_M}, \quad SV = \frac{\rho_S V_S}{W_S} \end{aligned}$$

Styrene과는 달리 MMA는 단량체의 전환율이 20~40%에 이르게 되면 중합 반응 속도가 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이것은 gel 효과 때문인데 본 연구에서는 Ross와 Laurence가 제안한 자유 부피(free volume) 관계식을 사용함으로써 단량체 전환율의 증가에 따른 반응 속도의 변화를 고려하였다. 즉,

$$\begin{aligned} k_p &= g_p k_{p0}, \quad k_t = g_t k_{t0} \\ g_p &= \begin{cases} 1.0 & V_f > V_{fc} \\ 7.1 \times 10^{-5} \exp(171.53 V_f) & V_f \leq V_{fc} \end{cases} \\ g_t &= \begin{cases} 0.10575 \exp(17.15 V_f - 0.01715 T) & V_f > V_{fc} \\ 2.3 \times 10^{-6} \exp(75.0 V_f) & V_f \leq V_{fc} \end{cases} \end{aligned}$$

여기서  $T$ 의 단위는 [°C]이고  $k_{p0}$ 와  $k_{t0}$ 는 각각 단량체의 전환율이 0일 때의 성장 반응 및 정지 반응 속도를 나타내며,  $V_{fc}(=0.5)$ 와  $V_{fc}(=0.1856 - 2.956 \times 10^{-4} T)$ 는 각각 성장 반응과 정지 반응에 대한 임계 자유 부피를 의미한다. 또한,  $V_f$ 는 전체 반응물의 자유 부피로서 [ $\text{\AA}^3/\text{molecule}$ ]의 단위를 가지며 아래의 식과 같이 각 성분의 자유 부피에 대한 부피 평균으로 주어진다.

$$\begin{aligned} V_f &= \phi_M V_{f,M} + \phi_S V_{f,S} + \phi_P V_{f,P} \\ V_{f,M} &= 0.025 + 1.0 \times 10^{-3} (T + 106.0) \\ V_{f,S} &= 0.025 + 1.0 \times 10^{-3} (T + 92.0) \\ V_{f,P} &= 0.025 + 4.8 \times 10^{-4} (T - 114.0) \end{aligned}$$

**실험**

본 연구에서 사용한 회분식 MMA 용액 중합 반응계의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

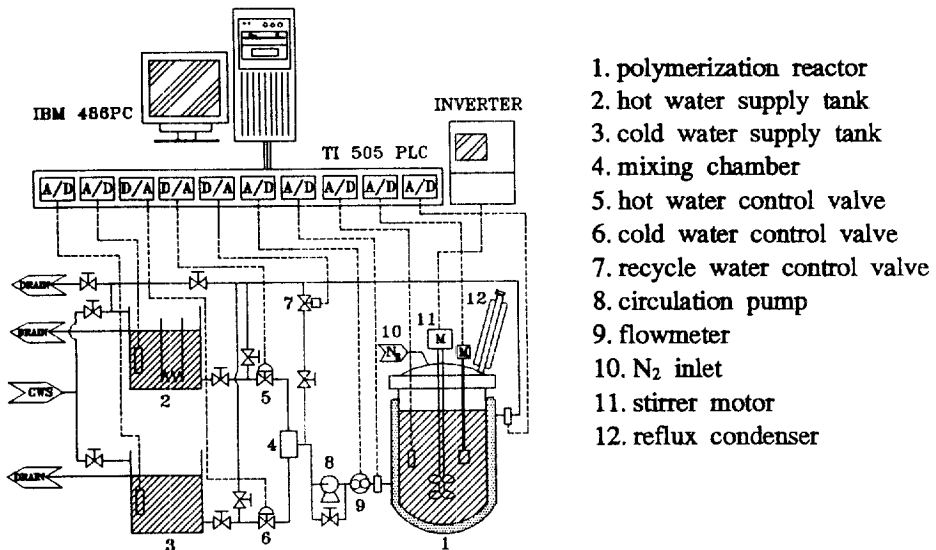


Fig. 1. Schematic diagram of the polymerization system..

Table 1은 반응물의 종류와 반응기의 규격을, 그리고 Table 2는 매개변수 추정을 위하여 설정한 기준 조건을 나타낸 것이다.

Table 1. Specification of the batch PMMA polymerization system

Item	Specification
Monomer	Methyl methacrylate(MMA)
Solvent	Ethyl acetate(EA)
Initiator	Benzoyl peroxide(BPO)
Reactor Material	SUS-316
Reactor Volume	3000 ml
Reactor Inner Diameter	133 mm
Jacket Volume	1074 ml

Table 2. Reference conditions of the batch PMMA polymerization system

Item	Scale
Initiator Efficiency	0.5
Monomer Feed Volume	800 ml
Solvent Feed Volume	800 ml
Initiator Feed Mass	8 g (5.0 g/l)
Jacket Water Flowrate	11.0±0.2 l/min
Hot Water Temperature	95±5 °C
Cold Water Temperature	ambient temperature
Stirring Speed	450 rpm

**결과 및 토론**

Table 3은 매개변수 추정을 통하여 얻어진 각 반응의 활성화 에너지를 나타낸 것이다.

Table 3. Reaction rate constants obtained through parameter estimation

Rate Constant [l/mol·s]	Correlation Equation
$k_d$	$2.6860 \times 10^{17} \exp(-35,190/RT)$
$k_{p0}$	$8.7300 \times 10^{11} \exp(-9,600/RT)$
$k_{i0}$	$9.8000 \times 10^{10} \exp(-750/RT)$
$k_{trm}$	$8.9300 \times 10^{-4} \exp(-750/RT) k_p$
$k_{trs}$	$8.2930 \times 10^{-5} \exp(-5/RT) k_p$
$k_{td}$	$34.8233 \exp(-2,890/RT) k_t$

\* : unit in [1/s]

Fig. 2는 반응기 온도를 200분에 걸쳐 60→80 °C 그리고 80→60 °C로 선형적으로 변화시킨 경우에 실험을 통하여 얻어진 단량체 전환율 및 생성 고분자의 분자량과 추정한 매개변수값들을 사용하여 구한 수치 모사 결과를 비교하여 도시한 것이다.

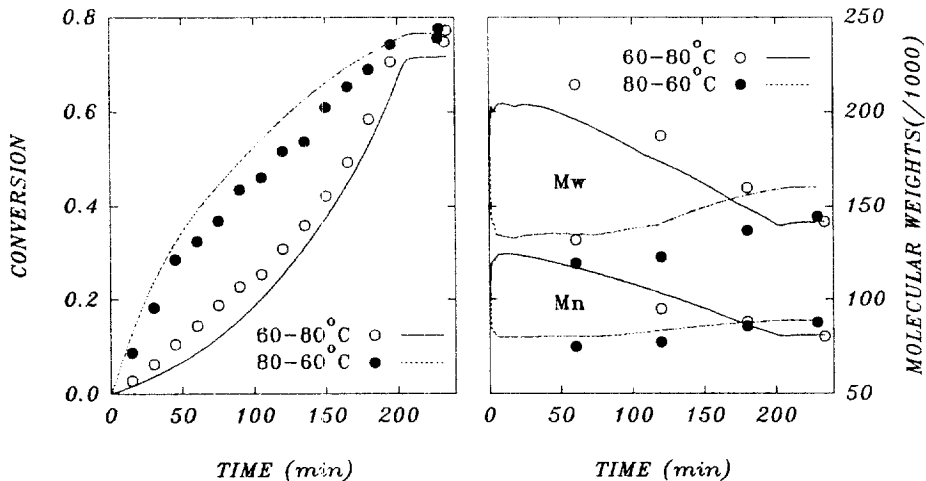


Fig. 2. Comparison of experimental data with simulation results using the parameters obtained through estimation.

**참고 문헌**

1. Louie, B. M., Carratt, G. M. and Soong, D. S.: *J. of Applied Polymer Science*, **30**, 3985(1985).
2. Stickler, M.: *Makromol. Chem.*, **184**, 2563(1983).
3. Stickler, M., Panke, D., Hamielec, A. E.: *J. of Polymer Science*, **22**, 2243(1984).
4. Ponnuswamy, S. R. and Shah, S. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2229(1984).
5. Ponnuswamy, S. R., Shah, S. L. and Kiparissides, C.: *J. of Applied Polymer Science*, **32**, 3239(1986).
6. Ponnuswamy, S. R., Penlidis, A. and Kiparissides, C.: *Chem. Eng. J.*, **39**, 175(1988).