

## 회분식 PMMA 중합 반응기에서 개시제 농도 궤도 추적에 의한 분자량 제어

정봉균, 나상섭, 이현구  
서울대학교 화학공학과

### Molecular Weight Control by Tracking Initiator Concentration Trajectory In a Batch PMMA Polymerization Reactor

Boong Goon Jeong, Sang Seop La and Hyun-Ku Rhee  
Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University

#### 서론

회분식 중합 반응 공정에서는 반응시간을 줄이면서, 동시에 원하는 물성의 고분자를 얻는 것이 공정의 효율면에서 매우 중요하다. 짧은 반응 시간 안에 높은 단량체 전환율을 얻으려면, 반응 온도와 개시제의 농도를 높게 유지하여야 하지만, 그러면 분자량이 작아지고 다분산도가 증가해서 고품질의 고분자를 생산하기 어렵다. 그러므로 고품질의 고분자를 얻기 위해서는 적당한 개시제 농도 궤도와 중합 온도 궤도를 추적하여 운전하는 것이 바람직하다[1]. 회분식 중합 반응기에서 원하는 물성의 고분자를 얻기 위한 최적 온도 궤도를 구하여 이것을 실험으로 구현한 연구는 비교적 그 사례가 많다[4,5,6]. 그러나 원하는 물성의 고분자를 얻을 수 있는 최적 개시제 농도 궤도를 구하여 이를 실험으로 검증한 연구는 거의 없는 실정이다. 이것은 중합 반응 중에 활성 고분자들에는 영향을 미치지 않고 선택적으로 개시제만 소멸시킬 수 있는 방법이 매우 어렵기 때문이다[2,4].

그러므로 본 연구에서는 실제적인 젤 효과 상관식과 부피 관계식을 포함한 정교한 반응 모델식에, Pontryagin의 minimum principle을 적용한 최적 제어 방법을 사용하여 개시제 제거 동작이 필요 없는 최적의 개시제 농도 궤도를 구하여, 이를 실험으로 검증하였다.

#### PMMA 용액 중합 반응 모델

개시제로 BPO(Benzoyl Peroxide), 단량체로 MMA(methyl methacrylate), 그리고 용매로 EA(Ethyl acetate)를 사용하는 자유라디칼 용액중합 반응계를 대상 모델로 하였으며, 용매 및 단량체로의 연쇄이동반응도 고려하였다. 회분식 용액 중합 반응기에서 개시제, 단량체, 용매, 활성고분자 농도 모멘트, 그리고 비활성 고분자 농도 모멘트에 대한 물질수지식을 나타내면 다음과 같다[7].

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(I)V}{dt} &= -k_d I & \frac{1}{V} \frac{d(SV)}{dt} &= -k_{rs} S G_0 \\ \frac{1}{V} \frac{d(MV)}{dt} &= -2fk_d I - (k_p + k_{trm}) M G_0 & \frac{1}{V} \frac{d(G_0 V)}{dt} &= 2fk_d I - k_t G_0^2 \\ \frac{1}{V} \frac{d(G_1 V)}{dt} &= 2fk_d I + k_p M G_0 - k_t G_0 G_1 + (k_{trm} M + k_{trs} S)(G_0 - G_1) \\ \frac{1}{V} \frac{d(G_2 V)}{dt} &= 2fk_d I + k_p M(G_0 + 2G_1) - k_t G_0 G_2 + (k_{trm} M + k_{trs} S)(G_0 - G_2) \\ \frac{1}{V} \frac{d(F_0 V)}{dt} &= \frac{1}{2} k_t G_0^2 + \frac{1}{2} k_{td} G_0^2 + (k_{trm} M + k_{trs} S) G_0 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(F_1 V)}{dt} = k_r G_0 G_1 + (k_{rm} M + k_{nr} S) G_1$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(F_2 V)}{dt} = k_{rc} (G_0 G_2 + G_1^2) + k_{rd} G_0 G_2 + (k_{rm} M + k_{nr} S) G_2$$

여기서 활성 고분자 및 비활성 고분자 농도의  $k$ 차 모멘트를 나타내는  $G_k$  와  $F_k$ 는 각각 다음과 같이 정의되며,

$$G_k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k R_j(t), \quad F_k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k P_j(t), \quad (k=0,1,2)$$

이들의 값을 알면, 고분자의 수평균 분자량  $M_n$ , 중량평균 분자량  $M_w$  및 다분산도  $PD$ 를 아래와 같이 결정할 수 있다.

$$M_n = M_M \times \frac{(G_1 + F_1)}{(G_0 + F_0)}, \quad M_w = M_M \times \frac{(G_2 + F_2)}{(G_1 + F_1)}, \quad PD = \frac{M_w}{M_n}$$

정밀한 수치모사를 위하여 총괄 물질수지식으로부터 부피 관계식을 유도하여 전환율 증가에 따른 부피 감소를 고려하였으며, Schmidt & Ray[3]가 제안한 자유부피 관계식에 근거한 상관식으로 젤 효과를 고려하였다. 각 반응에 대한 속도 상수는 본 연구실에서 실험 결과로부터 매개변수 추정 기법에 의하여 추정된 결과를 사용하였다[6].

최적 개시제 농도 궤도

앞에서 제시된 물질수지식을 다음과 같은 상태방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u, t), \quad x(t_0) = x_0, \quad x = [M, S, G_0, G_1, G_2, F_0, F_1, F_2, V]$$

여기에서  $x$ 는 상태변수이며,  $u$ 는 개시제 농도로서 제어 입력이 된다.

최종 시간에 특정한 값에 도달하기를 원하는 제어 대상 변수로서 수평균 분자량과 중량평균 분자량, 그리고 전환율을 선택하여 성능지수를 다음과 같이 정의하였다.

$$J(t_f) = \rho_1 \left[ \frac{X(t_f)}{X_d} - 1 \right]^2 + \rho_2 \left[ \frac{M_n(t_f)}{M_{n,d}} - 1 \right]^2 + \rho_3 \left[ \frac{M_w(t_f)}{M_{w,d}} - 1 \right]^2$$

여기서  $X$ 는 전환율을, 아래 첨자  $d$ 는 목표값을 나타낸다. 그리고  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$ 은 각 목표값에 대한 가중치를 나타낸다.

최적제어의 목표는 성능지수  $J(t_f)$ 가 최소가 되도록 하는 제어 입력  $u^*(t)$ 를 찾는 것이며, 이러한 경우의 제어 입력  $u^*(t)$ 를 최적 제어라 한다. 제어 입력  $u(t)$ 가 물질수지식을 만족하면서, 성능지수  $J(t_f)$ 를 최소화하기 위해서는 costate 벡터  $\lambda(t)$ 가 다음의 costate 방정식을 만족해야 한다.

$$-\frac{d\lambda}{dt} = \frac{\partial H}{\partial x}, \quad \lambda^T(t_f) = \frac{\partial J}{\partial x} \Big|_{t_f}$$

$u(t)$ 가 최적제어  $u^*(t)$ 로 되기 위한 필요조건은 제어 입력에 제한이 없을 경우, 제어 벡터  $u(t)$ 에 대한 Hamiltonian  $H$ 의 기울기가 최적 궤도를 따라서 0이 되어야 한다는 것이다.

$$H(x, u, t) = \lambda^T f(x, u, t), \quad 0 = \frac{\partial H}{\partial u} = \frac{\partial f^T}{\partial u} \lambda$$

결국 상태방정식에 대하여 초기 조건이 주어지고 costate방정식에 대하여는 최종 조건이 주어지는 두 지점 경계값 문제(Two point boundary value problem)가 도출된다. 대상계의 심한 비선형성으로 인하여 두 지점 경계값 문제의 해를 해석적으로 구할 수는 없으므로, 본 연구에서는 이산제어 방법을 사용하여 수치해를 구하였다.

온도를 70°C로 고정시키고,  $X_d$ ,  $M_{nd}$ ,  $M_{wd}$  를 다양하게 변화시켜 가며, 그에 따른 개시제 농도 궤도를 구하였는데, 목표값에 수렴하는 여러 궤도중 최소 반응시간을 갖는 궤도를 선택하였다. 실험으로 구현하기 위하여 개시 반응에 의해 자체적으로 감소하는 범위내에서 개시제 농도가 감소하도록 하는 제한 조건을 설정하여, 개시제 제거 동작이 필요 없는 개시제 농도 궤도를 구하였다.

### 최적 개시제 농도 궤도의 검증

개시제 주입 장치와 다단 PID 제어를 갖춘 중합 반응계를 구성하여 최적 개시제 농도 궤도를 추적하는 실험을 수행하였다. 개시제 농도가 증가하는 부분의 제어 동작은 개시제를 추가로 공급하는 방법으로 구현하였다. 최적 개시제 농도 궤도는 이산 제어 방법에 의해 구해진 것으로서 매 1분 동안은 개시제 농도가 일정하므로, 추적 실험에서는 매 1분 동안의 실제 개시제 농도의 평균값이 최적 개시제 농도 궤도의 값과 같아지도록 하는 방식을 택하였다. 그리고 이것에 근거하여 개시제 농도 궤도와 그 때의 상태변수로부터 궤도를 추적하기 위하여 1분 단위로 주입해 주어야 할 개시제 양  $I_m$ 을 구하였다. 그리고 이것을 PC 상에 탑재된 제어 소프트웨어인 FIX-DMACS™에서 개시제 주입 펌프가 단속적으로 1분 동안에 작동해야할 시간(sec)으로 전환하여, on-line으로 개시제 주입펌프를 작동시켰다.

이상에서 구해진 개시제 농도 제어 방법으로 수치모사를 수행하여 그 타당성을 확인한 다음 이를 실험으로 검증하였다. Fig 1.의 상단은 개시제 농도 궤도와 매분 시작 순간에 주입해주어야 할 개시제 양  $I_m$ , 그리고 제시된 제어 방법으로 수치모사를 수행하였을 때의 개시제 농도 궤도를 나타낸다. 최적 궤도와 수치모사 궤도가 거의 일치함을 알 수 있으며, 개시제 농도 궤도가 감소하는 부분에서는 제한 조건에 의해 개시제의 제거 동작이 필요 없음을 알 수 있다. 그리고 Fig.1의 하단은 반응기의 온도와 실제로 개시제 주입펌프가 1분 동안에 작동한 시간(sec)을 나타낸다. 반응기 온도가 목표 온도인 70°C로 잘 유지되며, 개시제 주입펌프가 작동하는 시간이  $I_m$ 에 비례함을 알 수 있다.

Fig. 2의 상단은 시간에 따른 단량체 전환율의 변화를 보여준다. 본 연구에서 제시한 개시제 주입 전략을 적용하여 수치모사를 수행한 결과와 개시제 농도의 최적 궤도가 완전하게 충족될 때의 결과가 아주 유사한 것을 알 수 있다. 그러나 중합 실험으로 구한 전환율은 위의 결과보다 전반적으로 낮았다. 이 현상은 전환율이 높아짐에 따라 반응물의 점도 상승으로 인하여 교반이 불충분하게 되고, 이때문에 개시제 농도의 궤도를 추적하기 위하여 주입되는 개시제가 순간적으로 반응혼합물과 균일하게 혼합되지 못하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 2의 하단은 시간에 따른 평균분자량의 변화를 보여주는데 전환율의 경우와 마찬가지로 개시제 농도의 최적 궤도가 완전하게 충족될 때의 평균분자량과 본 연구의 개시제 주입 전략을 적용하여 수치모사를 수행했을 때의 평균분자량이 거의 일치함을 알 수 있다. 그러나 실험으로 구한 평균분자량은 위의 결과에 비하여 전반적으로 크게 나타났고, 다분산도도 약간 크게 나타났다. 이것은 전환율의 경우와 마찬가지로 불완전한 교반에서 비롯된 것으로 보인다.

### 결론

회분식 PMMA 용액 중합 반응에 대한 정교한 모델식에 이산 제어 방법을 사용한 최적 제어 방법을 적용하고, 개시제 제거 동작이 필요 없도록 하는 제한 조

건을 부과한 결과, 2% 미만의 오차 이내로 목표값에 도달할 수 있는 최적 개시제 농도 궤도를 구할 수 있었다. 이 궤도를 추적하는 on-line 제어 실험을 수행한 결과 중합 반응계의 비선형적인 특성에도 불구하고 만족할만한 개시제 농도 제어 성능을 가짐을 알 수 있었다. 전환율이 높아짐에 따라 반응물의 점도 상승으로 인하여 교반이 불충분하게 되고, 이 때문에 개시제 농도의 궤도를 추적하기 위하여 주입되는 개시제가 순간적으로 반응 혼합물과 균일하게 혼합되지 못하여, 실험적으로 측정된 전환율과 분자량이 수치모사에 의한 결과와 다소 상이함을 보였다. 이점을 보완하여, 본 연구에서 개발한 개시제 농도 궤도를 실제 공정에 적용한다면 보다 효율적인 공정 운영이 가능할 것으로 사료된다.

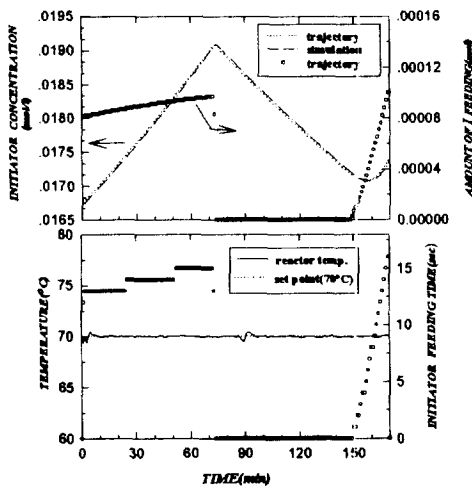


Fig. 1 Time evolution of initiator concentration, reactor temperature, initiator feeding time obtained by tracking experiment for optimal initiator concentration trajectory ( $t_p=170 \text{ min}$ ,  $X_p=0.7$ ,  $M_w=80,000$ ,  $M_n=136,000$ )

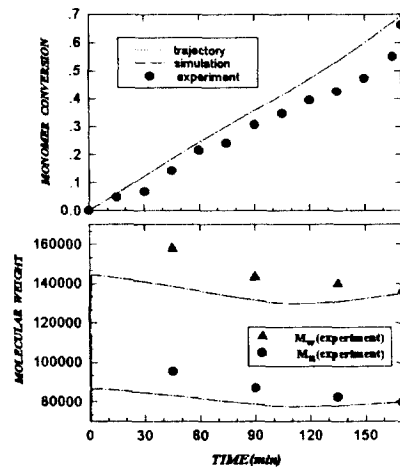


Fig. 2 Time evolution of monomer conversion and molecular weights obtained by numerical simulation and tracking experiment for optimal initiator concentration trajectory ( $t_p=170 \text{ min}$ ,  $X_p=0.7$ ,  $M_w=80,000$ ,  $M_n=136,000$ )

### 감사

본 연구는 공정산업의 지능자동화 연구센터(ARC)를 통한 한국과학재단의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

### 참고 문헌

1. D. N. Butala and W. R. Liang, *J. Appl. Poly. Sci.*, **44**, 1759(1992).
2. K. Y. Hsu and S. A. Chen, *Chem Eng. Sci.*, **43**, 1311(1988).
3. A. D. Schmidt and W. H. Ray., *Chem Eng. Sci.*, **36**, 1401(1981).
4. I. M. Thomas and C. Kiparissides, *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, 284(1984).
5. 안성모, 김인선, 이현구, '94 한국자동제어학술회의 논문집, 1, 692(1994).
6. 장순철, 공학 박사 학위 논문, 서울대학교, 1995.
7. 정봉근, 김인선, 이현구, '95 한국자동제어학술회의 논문집, 2, 674(1995).