

반회분식 PMMA 용액 중합 반응기의 모델링 및 해석

노형준, 박명준, 이현구
 서울대학교 화학공학과

Modeling and analysis of a semi-batch reactor for PMMA polymerization

Hyung-Jun Rho, Myung-June Park and Hyun-Ku Rhee
 Dept. of Chem. Eng., Seoul National University

서론

반회분식 중합 반응기를 사용하면 원하는 고분자의 물성을 얻기 위하여 반응기 온도와 반응물의 농도를 함께 제어할 수 있기 때문에 다양한 품질의 고분자를 생산할 수 있으나 회분식 중합 반응기나 연속류 교반조 반응기에 비하여 모델 연구가 미흡한 실정이므로 모델의 해석을 통한 최적화 작업이 수행되지 않고 있다. 본 연구에서는 개시제 효율 및 반응속도상수들의 사슬길이 의존성을 고려하였고, 기존의 모델연구에서 제외되었던 분자량 조절제의 영향을 고려하여 분자량 조절제의 농도 변화에 따른 중합 반응계의 거동을 조사하였다[1,2].

고분자의 물성은 분자량 분포와 밀접하게 연관되기 때문에 분자량 분포를 예측할 수 있는 모델의 개발이 요구된다. 사슬길이에 의존하는 반응속도상수들과 CPMWD(conservational polymerization and molecular weight distribution) 모델을 사용하면 누적 분자량 분포 곡선을 얻을 수 있다[3]. 한편 수식모델을 이용하여 민감도 해석을 수행함으로써 단량체 전환율, 고분자의 평균 분자량, 다분산도에 대한 반응기 온도, 개시제의 농도 및 분자량 조절제 농도의 영향을 규명할 수 있다[4].

모델식 전개

개시제로서 BPO(benzoylperoxide), 단량체로서 MMA(methylmethacrylate), 용매로서 EA(ethylacetate) 및 분자량 조절제로서 DDM(dodecylmercaptane)를 사용하는 반회분식 용액 중합 반응계를 대상으로 한다. 이 연구에서 고려한 반응기구를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Free radical polymerization reaction mechanism.

$I \xrightarrow{k_d} 2\phi\cdot$	Initiator decomposition	$R_i\cdot + S \xrightarrow{k_{trS}} P_i + S$	Chain transfer to solvent
$\phi\cdot + M \xrightarrow{k_i} R_1\cdot$	Initiation by primary radical	$R_i\cdot + T \xrightarrow{k_{trT}} P_i + T$	Chain transfer to transfer agent
$R_i\cdot + M \xrightarrow{k_p} R_{i+1}\cdot$	Propagation	$R_i\cdot + R_j\cdot \xrightarrow{k_{td}} P_i + P_j$	Termination by disproportionation
$R_i\cdot + M \xrightarrow{k_{trM}} P_i + R_1\cdot$	Chain transfer to monomer	$R_i\cdot + P_j\cdot \xrightarrow{k_{tc}} P_{i+j}$	Termination by combination

여기서 $I, \phi\cdot, T, M, S, R_i, P_i$ 는 각각 개시제, 라디칼, 분자량 조절제, 단량체, 용매, 활성 고분자 및 비활성 고분자를 나타낸다. 한편 반응기의 총괄 물질수지로부터 반응 혼합물의 부피변화를 고려할 수 있다. 이 때 단량체 전환율 X 와 수평균 분자량 M_n , 중량평균 분자량 M_w 및 다분산도 PD 는 아래의 식으로 주어진다.

$$X(t) = \frac{G_1 V + G_2 V}{M V + G_1 V + G_2 V},$$

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

여기서 M 은 단량체의 농도, G_k 및 F_k ($k=0, 1, 2$)는 각각 활성고분자 및 비활성 고분자 농도의 k 차 모멘트를 나타내며, $M w_M$ 과 $M w_S$ 는 각각 단량체와 용매의 분자량을 나타낸다. 자유부피 이론으로부터 제안된 관계식을 사용하여 gel effect를 고려하였는데 개시제 효율 및 연쇄이동반응의 속도상수를 포함한 반응속도상수들의 사슬길이 의존성을 함께 고려하였다. Fig. 1과 Fig. 2는 각각 단량체 주입량의 변화와 분자량 조절제의 주입량의 변화에 따른 계의 동특성을 나타낸 도표들이다.

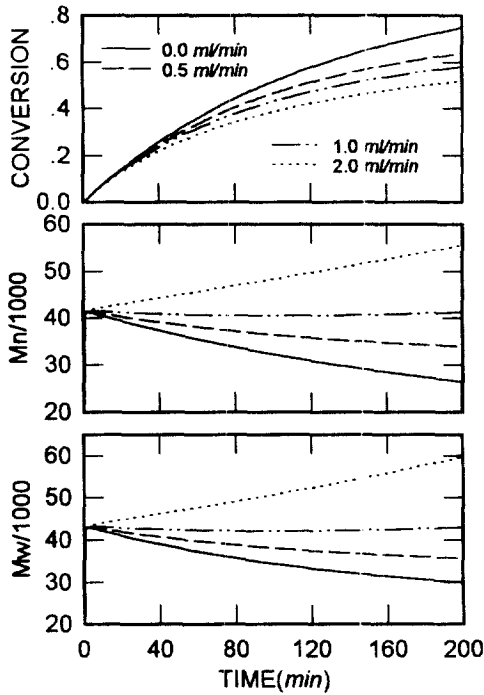


Fig. 1. Time evolution of monomer conversion, number- and weight-average molecular weights obtained with various monomer feed rate (initial monomer : 200 ml, initial solvent : 800 ml, initial initiator : 8 g).

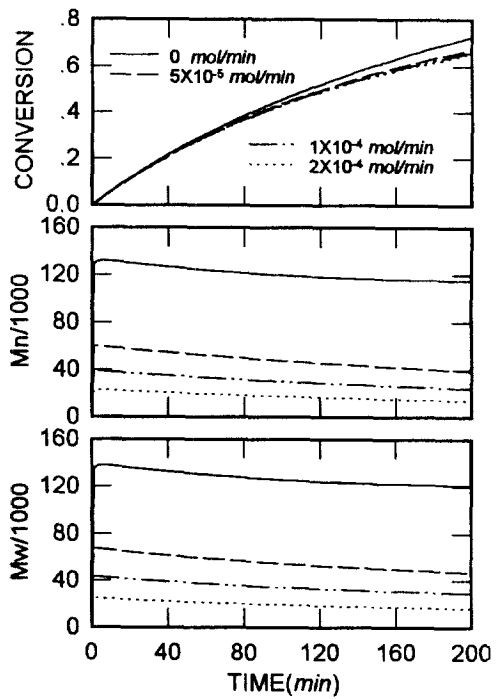


Fig. 2. Time evolution of monomer conversion, number- and weight-average molecular weights obtained with various transfer agent feed rate (initial monomer : 800 ml, initial solvent : 800 ml, initial initiator : 8 g).

분자량 분포

고분자의 물성은 분자량 분포에 의존한다. 완전한 모양의 누적 분자량 분포곡선을 얻고자한다면 모멘트를 도입하지 않는 수치 해석적 방법이 요구된다. 이 연구에서는 Atherton 등[3]이 제안한 CPMWD 모델을 사용하여 분자량 분포를 계산하였는데 최대 사슬길이는 충분히 큰 값인 10,000으로 가정하였다. Fig. 2.에서 분자량 조절제를 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$ 로 공급하여 얻는 고분자의 누적 분자량 분포 곡선을 Fig. 3에 나타내었다.

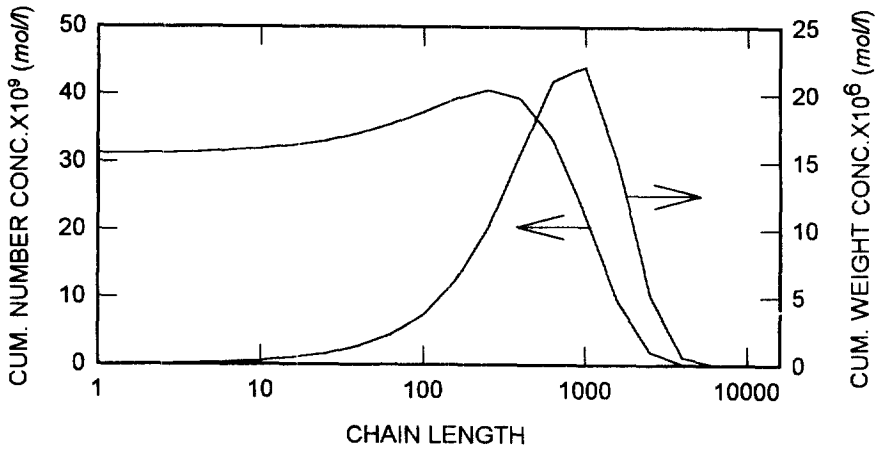


Fig. 3. Predicted cumulative molecular weight distribution for PMMA polymerization.

민감도 해석

민감도 해석은 파라미터(반응속도 상수 등)의 불확실성에 대하여 계가 변화하는 정도나 제어변수(반응기 온도, 개시제 농도 등)의 변화가 계에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수행된다. 이러한 해석은 파라미터를 추정하거나 제어변수를 최적화하는데 중요한 정보를 제공한다[4]. 대상이 되는 비선형 미분 방정식은 아래와 같이 표현된다.

$$\frac{dy_i}{dt} = f_i(y_1, y_2, \dots, y_n, \tau)$$

여기서 y_i = 상태변수(개시제의 농도, 단량체 농도 등)
 τ = 파라미터 벡터(k_p, k_{TM} 등)

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
y_i	IV	MV	SV	TV	G_0V	G_1V	G_2V	F_0V	F_1V	F_2V	$\rho_P V_P$

1차 민감도 벡터를 $\phi_i \equiv \frac{\partial y_i}{\partial \tau}$ 와 같이 정의한다. 시간에 따른 민감도 벡터의 변화를 구하기 위하여 각 성분을 아래의 미분 방정식으로 유도한다.

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_i}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial y_i}{\partial \tau} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial y_i}{\partial t} \right) = \frac{df_i}{d\tau} \\ &= \frac{\partial f_i}{\partial \tau} \Big|_{\bar{y}} + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial y_j} \Big|_{\bar{y}} \cdot \phi_j \end{aligned}$$

이 식으로부터 M_n, M_w 및 PD에 대한 민감도는 다음의 식들을 사용하여 계산된다.

$$\begin{aligned} M_n \text{에 대한 민감도} &= \frac{\phi_6 + \phi_9}{\phi_5 + \phi_8} \cdot Mw_M, & M_w \text{에 대한 민감도} &= \frac{\phi_7 + \phi_{10}}{\phi_6 + \phi_9} \cdot Mw_M \\ X \text{에 대한 민감도} &= \frac{\phi_6 + \phi_9}{\phi_2 + \phi_6 + \phi_9}, & PD \text{에 대한 민감도} &= \frac{(\phi_5 + \phi_8)(\phi_7 + \phi_{10})}{(\phi_6 + \phi_9)^2} \end{aligned}$$

예를 들어 단량체 농도에 대한 개시제 농도의 영향은 아래의 식과 같이 유도되며 Fig. 4는 이렇게 계산된 무차원 민감도 벡터를 시간의 함수로 나타낸 것이다.

$$\frac{d\phi_2}{dt} = -2fk_d y_1' + \left\{ V^2 \frac{dF_M}{dt} - (k_p + k_{trM})[(y_2' y_5 + y_2 y_5')]V - y_2 y_5 y_{12}' \right\} / y_1' V^2$$

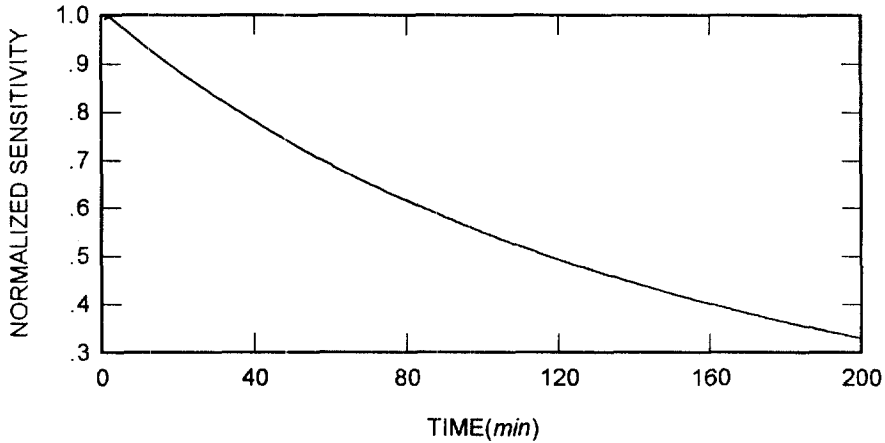


Fig. 4. Sensitivity of monomer concentration to initiator concentration as a function of time(initial monomer : 200 ml, initial solvent : 800 ml, initial initiator : 8 g, monomer feed rate : 0.5 ml/min).

결과 및 토론

반회분식 중합 반응계에 대한 모델링을 수행하여 사슬길이에 의존하는 개시제 효율과 속도상수들을 도입하고 분자량 조절제의 영향을 고려하여 신뢰도가 높은 수치해를 구하였다. Fig. 1 및 Fig. 2로부터 단량체와 분자량 조절제를 적절히 주입하면 원하는 평균 분자량을 얻을 수 있음을 확인하였다. CPMWD 모델을 도입하여 분자량 분포 곡선을 얻을 수 있었는데 이를 이용하면 반응물의 주입속도에 따른 분자량 분포의 변화 추이를 예측할 수 있게 되어 원하는 모양의 분자량 분포를 얻고자 할 때 요구되는 반응조건을 결정할 수 있을 것으로 기대된다.

민감도 해석을 수행하여 반응기 온도, 개시제 농도, 분자량 조절제 농도 및 반응속도 상수들이 수평균 분자량, 중량평균 분자량 및 다분산도에 미치는 영향을 조사한 결과, 반응기 내의 개시제 농도에 대한 단량체 농도의 민감도가 시간에 따라 감소함을 예측하였다. 즉, 개시제의 농도가 낮아짐에 따라 단량체의 농도도 낮아지는데 그 정도는 반응이 진행됨에 따라 감소하는 것을 확인하였다.

감사

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

참고문헌

1. W. Y. Chiu, G. M. Carratt, and D. S. Soong: *Macromolecules*, **16**, 348(1983).
2. Dietrich Panke: *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 759(1995).
3. R. W. Atherton, R. B. Schainker, and E. R. Ducot, *AIChE J.*, **21**, 441(1975).
4. M. Chaimberg and Y. Cohen: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1152(1990).