

## 회분식 PMMA 중합 반응기에 대한 실험 연구

노형준 · 김인선\* · 이현구†

서울대학교 화학공학과  
(1995년 4월 25일 접수, 1995년 8월 25일 채택)

## An Experimental Study for a Batch PMMA Polymerization Reactor System

Hyung-Jun Rho, In Sun Kim\* and Hyun-Ku Rhee†

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Kwanak-ku, Seoul 151-742, Korea

(Received 25 April 1995; accepted 25 August 1995)

### 요 약

회분식 반응기에서 PMMA 중합 반응 실험을 수행하여 제시된 수학적 모델의 유효성을 검증하고 중합 반응계의 특성을 조사하였다. 측정된 단량체 전환율과 평균 분자량이 제시된 수학적 모델의 해석 결과와 잘 일치함을 관찰하였으며 반응 온도 및 개시제의 초기 농도가 반응계의 특성에 크게 영향을 미치는 것을 발견하였다. 반응계의 특성을 체계적으로 규명하기 위하여 반응이 진행되는 동안 반응 온도를 등온, 강온 및 승온 궤도로 설정하고 시간에 따른 단량체 전환율 및 고분자 분자량의 변화를 분석하였다. 반응 온도가 높을수록, 그리고 개시제의 초기 농도가 높을수록 단량체 전환율은 높아지고 고분자의 평균 분자량은 낮아지는 경향을 나타내었다. 그러나 다분산도는 항상 반응이 진행됨에 따라서 증가하는 경향을 보였다. 여러 가지 반응 온도의 궤도에 대한 실험결과와 모델을 수치모사한 결과를 비교, 검토하여 반응 조건에 따른 전환율 및 고분자의 평균 분자량의 변화를 잘 예측할 수 있음을 확인하였다.

**Abstract**—An experimental study has been carried out for a batch PMMA polymerization reactor in order to establish the validity of the mathematical model previously developed by the present authors and also to investigate the characteristics of the polymerization reactor system. The measured values of the monomer conversion and the molecular weights turned out to be in good agreement with the model prediction throughout the course of reaction. To examine the reactor characteristics systematically we considered three kinds of reactor temperature trajectory—constant, linearly increasing with time and linearly decreasing with time. As the reaction temperature increased or the initial concentration of the initiator increased, the monomer conversion became higher and the average molecular weights of the polymer produced became lower. The polydispersity, however, always tended to increase as the reaction proceeded. Based on the comparison between the experimental results under various reaction conditions and the results of model analysis, it was confirmed that the monomer conversion and the average molecular weights of the polymer could be predicted with reliability.

**Key words:** Experiment, PMMA Polymerization, Molecular Weight, Digital Control

### 1. 서 론

회분식 중합 반응기는 산업 현장에서 다품종의 고분자 물질을 생산하기 위하여 널리 사용되고 있다. 회분식 중합 반응기의 특징은 높은 반응열과 복잡한 반응 기구로 인하여 비선형성이 심하고, 반응기 운전이 비정상 상태에서 진행된다는 점이다[1-3]. 특히 전환율이 높아지면 gel 효과가 나타나며 교반이 어려워져서 열전달 효율이 떨어지고 또한 생성물의 물성을 정확하게 측정하기가 어렵기 때문에 반응기 운전이 어려움을 더하여 주고 있다. 고분자 중합 반응에 대하여는 이론적으로나 실험적으로 연구가 활발히 진행되고

있으나, 이를 반응기 거동과 관련하여 실험적으로 연구한 사례는 매우 드물다[4, 5].

본 논문에서는 자유 라디칼 중합 반응에 의하여 PMMA(Poly-methylmethacrylate)가 생성되는 회분식 중합 반응 장치계를 대상으로 하여 본 연구진에서 이미 제시한 수학적 모델[6]의 유효성을 검증하고 반응계의 특성을 조사하였다. PMMA 수지는 다른 수지에 비하여 투명성과 내후성이 특히 뛰어나 고도의 투명성을 요하는 광학용 렌즈나 자동차의 미동커버처럼 우수한 내후성을 요하는 용도에 많이 사용된다[7]. 본 연구에서는 최종 물질의 분자량 분포가 PMMA 수지의 물성에 크게 영향을 미치는 점[8, 9]에 착안하여 연구의 초점을 최종 물질의 평균 분자량에 맞추었다. 고분자의 평균 분자량은 반응 온도와 밀접하게 연관되므로 반응 온도가 평균

\*현주소: 동양공업전문대학 공업화학과

Table 1. Free radical polymerization reaction mechanism

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

분자량 및 반응계의 거동에 미치는 영향을 중점적으로 분석하였다. 제시된 수학적 모델의 유효성을 검증하기 위하여 시간에 따른 반응 온도, 단량체 전환율 그리고 고분자의 평균 분자량을 측정하여 모델을 수치모사한 결과와 비교·검토하였다. 또한 여러 가지 다른 반응 조건하에서 실험을 수행하여 반응 온도와 개시제의 농도가 반응계의 특성에 미치는 영향을 규명하였다.

## 2. 회분식 PMMA 중합 반응기 모델

본 연구에서 대상으로 선정한 PMMA 자유 라디칼 용액 중합 반응기는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

자유 라디칼 용액 중합은 개시제가 분해될 때 생성된 자유 라디칼이 불포화된 단량체의  $\pi$  결합을 전가시켜 자신이 결합하는 동시에 활성화시키는 개시반응, 활성화된 단량체가 또 다른 단량체와 결합하여 활성화시키고 이 과정을 반복하여 거대 분자로 성장하는 성장 반응, 이와 같이 성장한 고분자 라디칼들이 서로 충돌하면서 활성을 잃고 성장이 정지되는 정지반응, 그리고 성장하고 있는 분자의 활성점이 다른 단량체나 용매 등으로 이동되어 활성을 잃게 되는 연쇄 이동 반응의 4단계로 이루어진다[10].

자유 라디칼 중합 반응에 대한 수치모사 연구는 여러 문헌에서 보고된 바 있다[6]. 이들은 활성 및 비활성 고분자 농도의 0차, 1차 및 2차 모멘트를 사용하여 생성된 고분자의 물성을 예측하였으며, 각각의 매개 변수가 고분자의 물성에 미치는 영향을 해석하여 중합 공정의 안정 조업 및 물성 제어에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 김인선 등[6]이 제시한 모델을 사용하여 수치모사를 수행하였다. 일반적으로 사용되는 선형의 부피 관계식을 사용하지 않고 단량체, 고분자 및 용매에 대한 부피 변화를 상미분 방정식으로 유도하여 모델에 도입하였다. 중합 반응시 단량체 전환율 및 평균 분자량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X(t) = \frac{M(0)V(0) - M(t)V(t)}{M(0)V(0)} \quad \text{monomer conversion} \quad (1)$$

$$M_n = M_{w_m} \times \frac{G_1 + F_1}{G_0 + F_0} \quad \text{number average molecular weight}$$

$$M_w = M_{w_m} \times \frac{G_2 + F_2}{G_1 + F_1} \quad \text{weight average molecular weight} \quad (2)$$

## 3. 고분자 중합 반응 실험 장치

회분식 고분자 중합 반응 장치계의 개략도를 Fig. 1에 나타내었

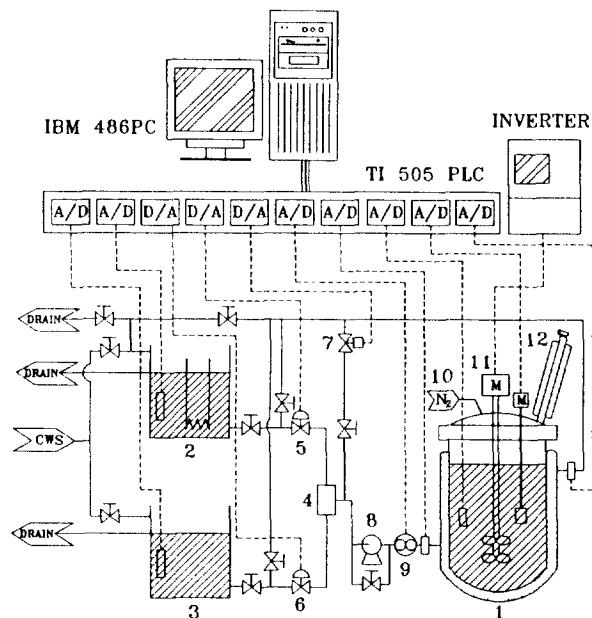


Fig. 1. Schematic diagram of the polymerization reactor system.

- |                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. Polymerization batch reactor | 7. Recycled water control valve |
| 2. Hot water supply tank        | 8. Circulation pump             |
| 3. Cold water supply tank       | 9. Flowmeter                    |
| 4. Mixing chamber               | 10. N <sub>2</sub> inlet        |
| 5. Hot water control valve      | 11. Stirrer motor               |
| 6. Cold water control valve     | 12. Condenser                   |

Table 2. Specifications of the polymerization reactor system

Type	Batch, jacketed
Volume	2 liter(inner dia. 134 mm, depth 220 mm working volume 1074 ml)
Material	3 mm, SUS 316
Mixer	4 blades, 45° pitched-turbine type
Temperature detector	Pt 100 $\Omega$ RTD(reactor, inlet and outlet of jacket)

으며 반응기의 규격은 Table 2와 같다. 반응기에는 냉각기, 교반기, 온도계 및 압력계(N<sub>2</sub> 밸브 포함)를 설치하였다. 교반 속도를 일정하게 유지하기 위하여 인버터를 사용하였으며 충분한 토크를 가진 모터를 사용하여 높은 점도 영역에서도 회전수를 450 RPM으로 유지하도록 하였다.

아날로그 형태의 온도 및 유량 신호를 PLC를 통하여 온라인으로 컴퓨터에 입력하였다. RTD(Resistance Temperature Detector)를 사용하여 0°C-100°C의 온도를 4-20 mA의 전류 신호로 변환하여 온도를 측정하였으며 유량계 회전자에서 발생하는 펄스 신호를 이용하여 유량을 측정하였다.

본 실험에서 사용한 Texas Instruments사의 TI505 PLC는 12 bit의 분해능을 가지고 각 8 channel의 아날로그 입력과 출력, 그리고 각 8 channel의 디지털 입력과 출력 기능을 갖추고 있다. FIX DMACS<sup>®</sup>라는 상용화된 제어 소프트웨어를 이용하여 온라인 시스템을 구축하였다. 이 소프트웨어는 PLC에서 전송 받은 온라인 정보를 수집, 분석 및 제어하기 위하여 개발된 것으로서 온라인으로 반응 상태를 감시할 수 있을 뿐만 아니라 운전, 자료의 보관, 정보

Table 3. Standard conditions of GPC analysis

Flowrate	1.0 ml/min
Temperature	35°C
Concentration	0.02 g/10 ml at 20°C
Sensitivity	32
Standard	PS
Sample	PMMA
Solvent	THF
Detector	RI

등을 손쉽게 수행할 수 있다.

반응기의 온도 조건을 맞추기 위한 가열 및 냉각 시스템은 고온 수조, 저온 수조, 공기식 제어 밸브, 유량계, 순환 펌프, 온도계 등으로 이루어져 있다. 온도를 제어하기 위하여 사용한 유량 제어 밸브는 구경이 3/8", 스템이 1/4회전 플러그 형태, 구동 장치는 KINETROL사의 공압 구동 장치(ATC Type)로 구성된다. 자체 제작한 재순환 제어 밸브는 전기 신호로 직접 구동되며 밸브의 열린 정도는 encoder를 통하여 PLC로 피드백된다. 온도를 측정하는 곳은 모두 다섯 군데로서, 제어를 위하여 반응기 내부, 자켓 입구 및 자켓 출구의 온도를 측정하고 안정한 utility를 공급하기 위하여 고온 수조 및 저온 수조의 온도를 측정하였다. 고온 수조에는 4 kW의 가열기를 설치하여 항상 100°C의 온도를 유지할 수 있도록 하였으며, 저온 수조에는 상온의 수도물을 채워서 공급하였다.

본 연구에서는 찬 물과 더운 물의 유량을 조절함으로써 반응 온도를 원하는 형태로 제어하였다. 유량제어에는 split-range 제어와 cascade PID 제어 알고리즘을 적용하였다.

#### 4. 실험방법

단량체로 LG MMA(주)의 MMA를 사용하였는데 억제제로 포함된 5 ppm의 토판을 제거하기 위하여 NaOH 0.1 M 용액과 MMA를 부피 비율로 1:1로 섞은 뒤 분액 깔때기를 사용하여 추출하였다. 추출 정제된 MMA를 증류수로 세척하였고 소량의 남아 있는 물을 제거하기 위하여 무수염화칼슘을 사용하였다. 단량체 내에 남아있는 산소를 제거하기 위하여 반응 직전에 기체 질소를 투입하여 1시간 동안 단량체를 bubbling하였다. 개시제로는 Fluka의 순도 97% BPO(benzoyl peroxide)를 사용하였다. 개시제에 포함되어 있는 물과 불순물을 제거하기 위하여 상온, 상압 하에서 개시제를 클로로포름에 녹인 다음 메탄올과 혼합하여 낮은 온도에서 재결정시켰다. 재결정화된 개시제를 그늘진 서늘한 곳에서 건조시켰다. 용매는 동양화학의 순도 99% EA(ethylacetate)를 사용하였다.

전환율을 측정하기 위하여 질량을 알고 있는 각각의 시험관에 메탄올을 넣고 마개를 막은 후 0°C로 유지시켰다. 개시제를 넣은 후부터 매 15분마다 주사기를 사용하여 반응기에서 소량의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 메탄올이 들어있는 시험관에 즉시 주입한 후 그 질량을 측정하였다. 시료를 메탄올에 주입하면 흰 침전이 생기면서 반응이 정지되는데 이 침전물이 완전히 응집될 수 있도록 하루 동안 보관하였다. 침전물이 완전히 응집된 후에 액체를 제거하고 침전물을 건조하여 질량을 측정하였다.

본 연구에서는 여러 가지 단량체 전환율 측정법들 중에서 가장 간편하고 비교적 정확한 질량 측정법을 사용하였다. 이러한 질량 측정법은 아래의 식으로 표현될 수 있다.

$$X = W_p / W_{m0}$$

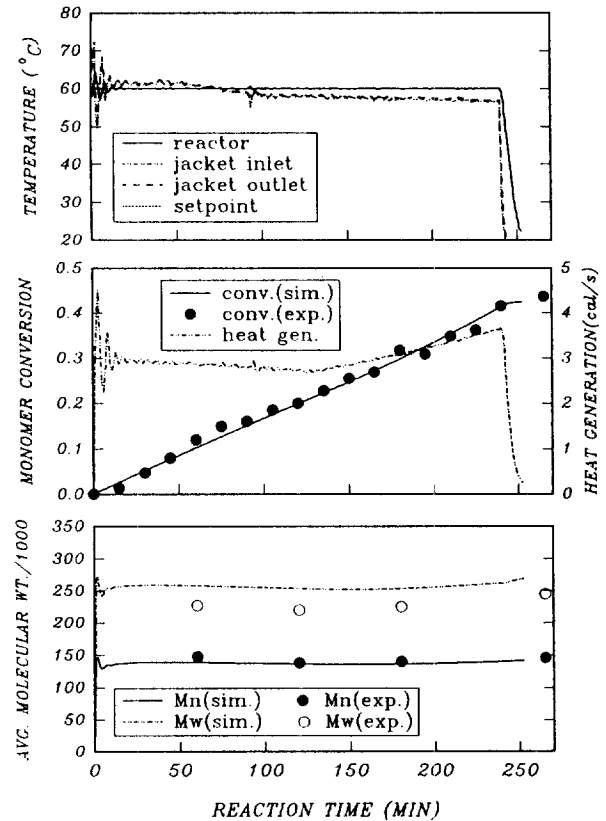


Fig. 2. Experimental results compared to the model predictions under the constant temperature condition at 60°C (Monomer : 800 ml, Solvent : 800 ml, Initiator : 8.0 g).

$$W_p = \frac{W_{p, sample}}{W_{total, sample}} W_{total} \quad (3)$$

채취된 시료의 분자량을 측정하기 위하여 gel permeation chromatography(GPC)로 분석하였다. GPC는 분자의 크기를 이용하여 상대 분자량을 측정할 수 있는 크로마토그래피의 일종으로 본 연구에서 사용한 GPC의 분석 조건을 Table 3에 나타내었다.

#### 5. 결과 및 고찰

##### 5-1. 등온 실험

Fig. 2-4는 각각 60°C, 70°C 및 80°C로 등온 제어하면서 실험한 결과를 나타낸 것이다. 각 그림에서 자켓 온도와 반응기 온도의 변화 추이를 살펴보면, 반응 초기에는 반응 속도가 느려서 발열량이 적으므로 자켓에서 반응기로 열전달이 이루어지지만 반응 중반 이후에는 반응 속도가 빨라지고 발열량도 커지므로 자켓은 주로 반응기를 냉각시키는 제열기 역할을 하게 된다. 또한 반응 중반 이후 반응이 진행됨에 따라 자켓과 반응기 사이의 온도차가 커지는데 이러한 현상은 내용물의 점도가 커져서 반응기와 자켓 사이의 열전달 효율이 저하되고, 반응에 의한 열발생 속도가 급격히 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

각 그림에 나타난 열발생 속도의 변화 곡선을 보면, 모두 반응 중반에 열발생 속도가 서서히 감소하다 갑자기 증가하기 시작하는데 이는 gel 효과가 나타나기 때문인 것으로 추정된다.

실험결과와 모델 해석 결과를 비교하기 위하여 시간에 따라서

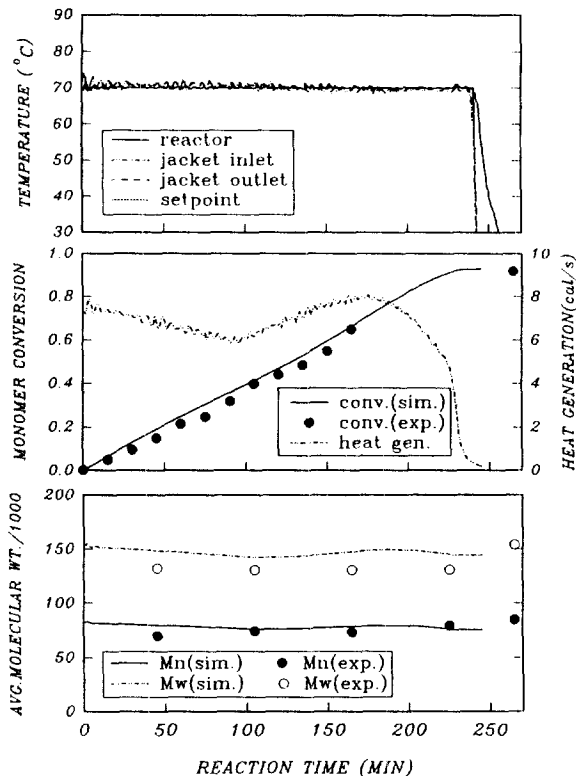


Fig. 3. Experimental results compared to the model predictions under the constant temperature condition at 70°C (Monomer : 800 ml, Solvent : 800 ml, Initiator : 8.0 g).

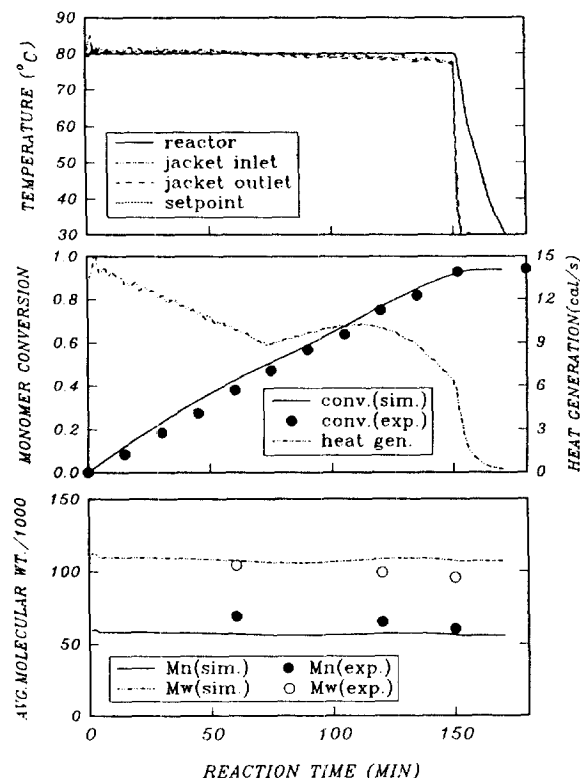


Fig. 4. Experimental results compared to the model predictions under the constant temperature condition at 80°C (Monomer : 800 ml, Solvent : 800 ml, Initiator : 8.0 g).

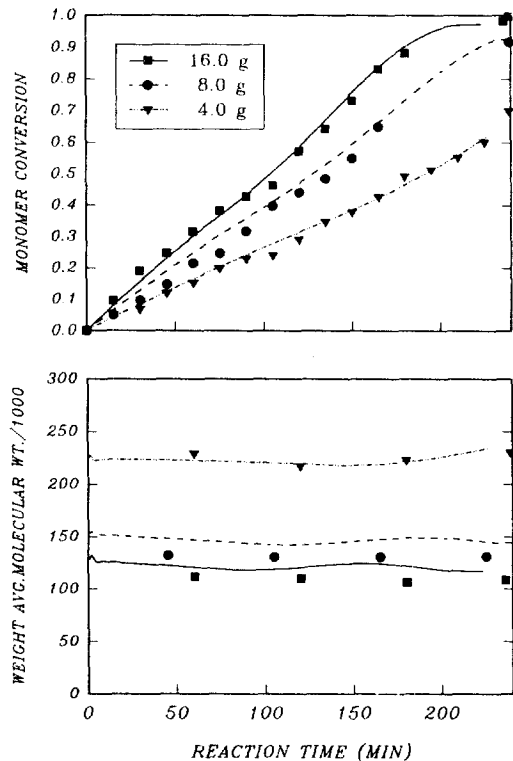


Fig. 5. Effect of the initiator concentration at the reactor temperature of 70°C (Monomer : 800 ml, Solvent : 800 ml, Initiator : 8.0 g).

시료를 채취하여 단량체 전환율과 수평균 분자량 그리고 질량 평균 분자량을 측정하였다. 각 그림에 나타난 바와 같이 단량체 전환율은 실험치가 모델 해석결과와 잘 일치하고 있으나 수평균 분자량과 질량 평균 분자량의 경우에는 다소 상위를 보이고 있다. 이는 모델에 필요한 파라미터의 값들이 단량체 전환율 곡선을 근거로 하여 구한데 일차적인 원인이 있고, 또한 분자량을 측정하는데 사용한 GPC 컬럼의 분해능에도 원인이 있는 것으로 추정된다.

온도에 따른 영향을 살펴보면 반응 온도가 높을수록 단위 시간 동안의 단량체 전환율은 높게 나타나고, 평균 분자량은 낮아지게 된다.

## 5-2. 개시제 농도의 영향

Fig. 5는 개시제의 영향을 조사하기 위하여 등온(70°C)의 조건 하에서 개시제의 초기 투입량을 변화시켜가며 실험한 결과를 나타낸다. 개시제의 초기 투입량이 증가함에 따라 단량체 전환율은 커지고 평균 분자량은 작아지는 현상이 관찰된다. 이는 개시제의 양이 많아지면 개시반응이 빨리 진행되고 반면에 활성 고분자가 성장할 기회가 적어져서 나타나는 현상이다. 시간에 따른 단량체 전환율과 평균 분자량의 변화 경향은 개시제 농도의 영향을 크게 받지 않는 것으로 관찰된다.

## 5-3. 강온 및 승온 궤도 실험

Fig. 6은 반응기의 온도를 80°C에서 60°C로 200분 동안에 걸쳐서 일정한 속도로 낮추어 가면서 반응을 진행시킨 경우의 실험결과이다. 반응에 의한 열발생 속도 곡선을 보면 등온 반응과는 달리 반응 중반에 열발생 속도가 증가하는 현상이 나타나지 않는다. 따라서 이 현상을 잘 이용하여 반응 온도 궤도를 설정하여 주면 열전달 부담을 줄일 수 있어서 제어가 수월하여질 것으로 기대된다. 실험

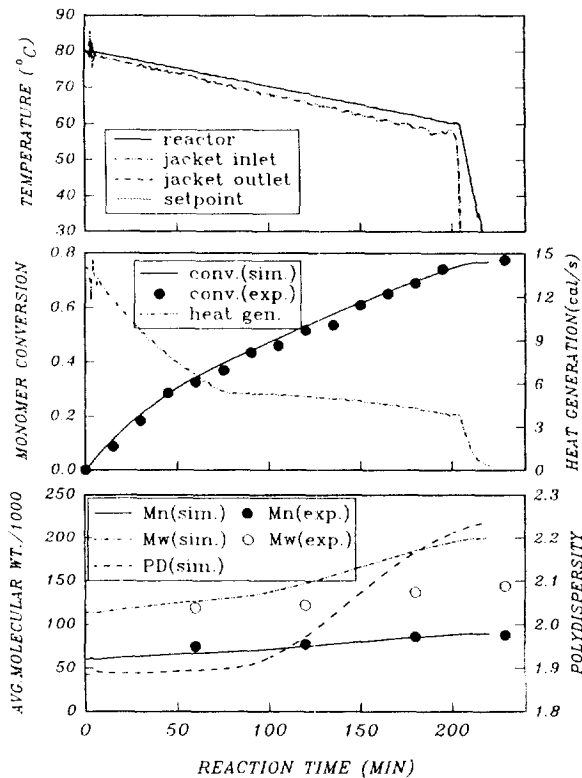


Fig. 6. Experimental results compared to the model predictions under the linearly decreasing temperature control from 80°C to 60°C (Monomer : 800 ml, Solvent : 800 ml, Initiator : 8.0 g).

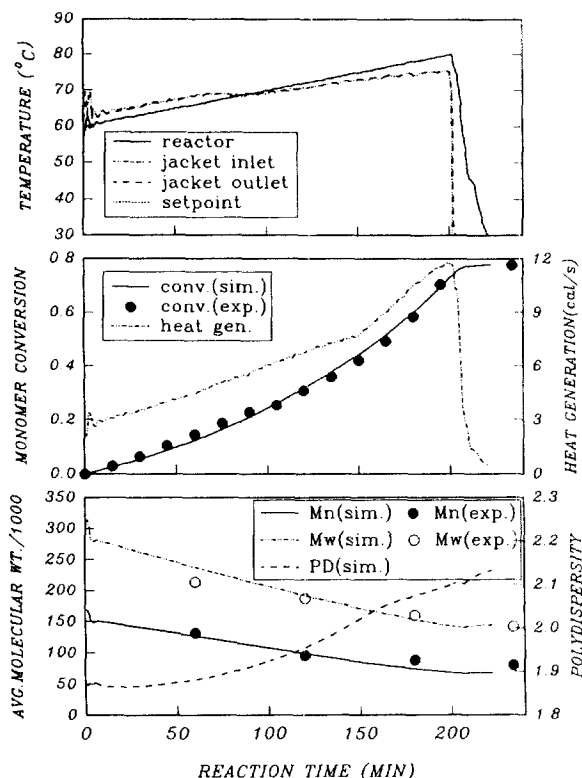


Fig. 7. Experimental results compared to the model predictions under the linearly increasing temperature control from 60°C to 80°C (Monomer : 800 ml, Solvent : 800 ml, Initiator : 8.0 g).

으로 측정된 단량체 전환율과 수평균 분자량의 시간에 따른 변화 추이는 모델을 해석한 결과와 잘 부합하지만, 중량 평균 분자량은 반응 후반으로 갈수록 잘 일치하지 않는데 이는 분석상의 오차에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 반응기의 온도를 60°C에서 80°C로 200분 동안에 걸쳐서 일정한 속도로 높여 가면서 반응을 진행시킨 경우의 결과이다. 시간이 지남에 따라 평균 분자량이 감소되는 현상을 보이는데 이는 반응 온도가 반응 후반부로 갈수록 높아지기 때문이다. 단량체 전환율과 평균 분자량의 시간에 따른 변화 추이는 모델을 해석한 결과와 잘 일치한다. 150분이 경과한 후 열발생 속도 곡선이 위로 꺾이고 단량체 전환율 곡선의 기울기가 약간 커지는 것이 관찰되는데, 이는 gel 효과가 이 지점에서부터 나타나기 때문에 일어나는 현상이다.

두 경우 모두 고분자의 다분산도(polydispersity)는 반응이 진행됨에 따라 증가하는 경향을 보인다.

## 6. 결 론

회분식 반응기에서 PMMA 중합 반응 실험을 실시하여 제시된 수학적 모델의 유효성을 검증하였다. 측정된 단량체 전환율과 평균 분자량이 제시된 수학적 모델의 해석 결과와 잘 일치함을 관찰하였으며, 반응 온도 및 개시제의 양이 반응계의 특성에 크게 영향을 미치는 것을 확인하였다. 반응 온도가 높을수록, 그리고 개시제의 초기 투입량이 많을수록 단량체 전환율은 높아지고 고분자의 평균 분자량은 작아지는 현상이 나타난다. 그러나 고분자의 다분산도는 언제나 반응이 진행됨에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 반응 온도를 강한 계도로 설정하였을 경우 gel 효과가 나타나지 않았으며, 이러한 관찰은 적절한 반응 온도 계도를 설정할 때에 유용한 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 공정산업의 지능자동화 연구센터의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다. 또한 MMA 단량체를 제공하여 준 LG MMA(주)에도 감사를 드립니다.

## 사용기호

- $F_0, F_1, F_2$  : zero, first and second order moment of dead polymer concentration [mol/l]
- $G_0, G_1, G_2$  : zero, first and second order moment of living polymer concentration [mol/l]
- $I$  : initiator [-]
- $k_d$  : initiator decomposition reaction rate constant [ $s^{-1}$ ]
- $k_i$  : initiation reaction rate constant [ $l/mol \cdot s$ ]
- $k_p$  : propagation reaction rate constant [ $l/mol \cdot s$ ]
- $k_t$  : termination reaction rate constant [ $l/mol \cdot s$ ]
- $k_{tc}$  : termination reaction rate constant by combination [ $l/mol \cdot s$ ]
- $k_{td}$  : termination reaction rate constant by disproportionation [ $l/mol \cdot s$ ]
- $k_{trm}$  : reaction rate constant of chain transfer to monomer [ $l/mol \cdot s$ ]
- $k_{trs}$  : reaction rate constant of chain transfer to solvent [ $l/mol \cdot s$ ]

$M$  : monomer [-]  
 $M(t)$  : monomer concentration at time  $t$  [mol/l]  
 $M_n, M_w$  : number average and weight average molecular weights [g/mol]  
 $Mw_m, Mw_s$  : molecular weights of monomer and solvent [g/mol]  
 $R_i \cdot$  : living polymer of chain length  $i$  [-]  
 $P_i$  : dead polymer of chain length  $i$  [-]  
 $S$  : solvent [-]  
 $V$  : volume of reaction mixture at time  $t$  [l]  
 $W_m$  : weight of monomer [g]  
 $W_{m0}$  : initial weight of monomer [g]  
 $W_{total}$  : total weight of mixture [g]  
 $W_p, W_{p, sample}$  : weights of polymer in the reactor and in the test tube [g]  
 $W_{total, sample}$  : total weight of sample [g]  
 $X(t)$  : monomer conversion at time  $t$  [-]  
 $\phi \cdot$  : free radical [-]

2. Villiermaux, J. and Georgakis, C.: *Int. Chem. Eng.*, **31**, 434 (1991).
3. Schmidt, A. D. and Ray, W. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1401 (1981).
4. Tirrell, M., Galvan, R. and Laurence, R. L.: "Chemical Reaction and Reactor Engineering", Carberry, J. J. and Varma, A. ed., Marcel Dekker, New York(1987).
5. Ponnuswamy, S. R., Shah, S. L. and Kipparissides, C. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2229(1987).
6. 김인선, 유기윤, 이현구: 한국자동제어학술회의 논문집, 138 (1993).
7. 이한영: *LUCKY Polymer Technology*, Dec., **15**, 10(1990).
8. Secchi, A. R., Lima, E. L. and Pinto, J. C.: *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1209(1990).
9. Shyong, J. and Lai, J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **3**, 861(1992).
10. 박홍준: *LUCKY Polymer Technology*, Dec., **15**, 13(1990).

### 참고문헌

1. Mashio, G. and Moutier, C.: *J. Polym. Sci.*, **37**, 825(1989).