

프로필렌의 중합

윤진산* 이계환* 박종원*

서론

고무상일 것이라고 짐작되어 오던 폴리프로필렌이 1954년 Natta 교수에 의하여 높은 결정성 고분자로 처음 합성된 후 불과 3년 만에 이탈리아의 Montecatini 사에 의하여 공업적 생산이 시작되었다.

폴리프로필렌은 고가의 엔지니어링 플라스틱에 비길 수 있는 기계적인 특성을 가지고 있으며, 낮은 밀도, 우수한 전기 절연성과 연신이 가능하여 섬유 혹은 필름상으로 제조될 수 있기 때문에 그 수요가 날로 증가하여 1990년도에는 그 생산량이 9백만 톤에 이를 것으로 전망되고 있다.

폴리프로필렌의 물성은 구성 반복기의 입체규칙성에 의하여 크게 좌우되며 공업적으로 중요성을 가지는 것은 isotactic 폴리프로필렌이다. 이것은 Ziegler-Natta (Z-N) 촉매에 의하여 중합되는데 부생성물로 atactic 폴리프로필렌이 생성된다. Z-N 촉매는 주기율표 4-8 족의 전이금속 화합물과 1-3 족의 유기금속 화합물로써 이루어지는 것으로 촉매가 반응액에 용해되지 않는 고체상일 경우 불균일상 Z-N 촉매계가 되며 균일한 반응액을 이룰 때는 균일상 Z-N 촉매로 분류된다. 불균일상 Z-N 촉매는 활성이 비교적 낮은 재래식 Z-N 촉매와 $MgCl_2$ 와 같은 support 속으로 전이금속 화합물을 담지시켜 높은 활성을 부여한 고

활성 Z-N 촉매로 대별된다. 재래식 Z-N 촉매는 주로 티타늄의 염화물과 금속알킬로 구성되며 촉매입자의 크기는 대개 80μ 근방이다. 티타늄 염화물은 염소이온층 사이에 티타늄이온이 박혀있는 상태이며 염소이온에 의한 티타늄이온의 차단 여부에 따라 촉매활성 및 입체규칙성이 좌우된다. Z-N 촉매가 고활성을 가지고 있을 경우 중합체 내의 촉매잔사를 제거하는 공정이 불필요하게 되고(촉매 잔사가 10ppm 이상이면 색상에 문제가 야기되고 염소 성분도 30ppm 이하가 되어야만 부식에 문제가 없다). 높은 입체규칙성 제어능력을 가져 부생성물인 atactic 폴리프로필렌의 함량이 5% 이내로 유지되면 이 무정형 중합체의 추출공정도 생략될 수 있다. 이상적인 프로필렌 중합용 촉매는 이에 더하여 생성중합체의 입자크기를 1-5mm 정도로 되게하여 중합체의 입자화 공정도 필요하지 않게 하는 것이다. 고활성 촉매를 얻는 기본적인 방법은 전이금속 성분을 최대한으로 표출시키는 데에 있다. 이를 위하여 촉매를 화학결합을 통하여 담지시키거나 담지와 함께 분쇄함으로써 촉매를 담지 속으로 흡착시키는 방법을 사용한다. 생성중합체의 입체규칙성은 담지이온과 티타늄이온의 이온반경이 유사할수록 증가하며 촉매활성은 담지금속에 결합되어 있는 촉매기에 의존하지만 더욱 중요한 인자는 담지의 결정구조이다. 담지형 고활성 촉매는 대개 무정형 함량이

Polymerization of Propylene

* 인하대학교 고분자공학과(Jin-San Yoon, Kye-Hwan Lee, and Jong-Won Park, Dept. of Polymer Science and Technology, College of Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea)

높은 중합체를 생성하기 때문에 전자공여체인 유기첨가물을 가하는데, 전자공여체의 농도가 증가함에 따라 촉매활성이 감소하는 현상이 나타난다. 균일상 Z-N 촉매는 비교적 낮은 활성을 나타내며 무정형 함량이 높은 중합체를 생성하나, 이 중합체의 분자량 분포는 불균일상 Z-N 촉매에 비하여 현저히 좁다. 최근 균일상 촉매인 Kaminsky 촉매가 높은 활성을 가지고 있고 좁은 분자량 분포의 중합체를 생성하는 것으로 알려져 많은 관심이 모아지고 있다.²

프로필렌 중합공정은 피상중합, 용매스러리중합, 용액중합 및 기상중합으로 나눌 수 있다. 피상중합공정은 Rexall Drug and Chemical 사와 Phillips Petroleum사에서 개발한 것으로 전자는 교반형 반응기를 사용하며, 후자의 경우는 내경 50 cm 정도의 긴 관으로 이루어진 반응기를 사용하는 것이 특징이다. 재래식 피상공정은 촉매잔사 및 무정형 중합체의 추출공정이 필요할 뿐만아니라 회수 단량체의 purification 단계도 요구되었으나, 최근 Sumitomo 사와 Montedison-Mitsui 사에 의하여 더욱 진보된 피상공정이 개발되어 앞의 복잡한 부수공정을 생략할 수 있게 하여 공정이 단순화됨으로써 그 경제성이 크게 향상되었다. 용매스러리 공정은 분산상이 유기용매이므로 액상의 프로필렌일 때 보다 반응압력이 낮은 장점이 있다. 이 공정은 Montecatini (옛 Montedison)사와 Shell Chemical사에서 개발한 것으로 단량체인 프로필렌은 유기용매에 용해되어 있으며 생성 폴리프로필렌은 침전되어 스러리 상을 이룬다. 이 공정은 무정형 중합체가 유기용매에 용해되므로 무정형 성분의 추출공정이 없는 것이 재래식 피상공정과 다른 점이며, 다른 공정에 비하여 반응온도 등 반응기 운전이 수월한 장점이 있다. 최근에 개발된 단순스러리 공정에도 촉매잔사 및 무정형 중합체의 추출공정이 없으며, Montedison사의 담지형 촉매를 사용한다. 용액중합은 Estman Kodak사에서 개발한 것인데, 프로필렌 뿐만아니라 생성 폴리프로필렌도 용액상태로 존재하는 공

정이다. 따라서 반응온도 및 압력이 높게 유지되어야 하기 때문에 높은 내충격성을 가지는 특수 제품의 생산 등에만 사용된다. 기상중합공정은 BASF사에서 1960년대 중반에 개발하였으며 그 후 Standard of Indiana사와 Union Carbide사에 의하여 경제성이 매우 큰 공정으로 발전되었다. 반응단량체가 기상이며 생성 폴리프로필렌은 고체상태이다. 현재 가장 경제성이 높은 것으로 기대를 모으는 공정으로는 단순스러리, 단순피상 및 기상중합공정을 들 수 있으며, 이중 기상중합공정은 에너지 절감의 효과가 큰 공정이므로 에너지 자원이 부족한 나라에서 특히 유리하다. 단순피상 및 기상중합공정에는 무정형 중합체의 추출공정이 전혀없으므로 단순스러리 공정에 의한 중합체에 비하여 비교적 넓은 분자량 분포의 제품이 얻어져서 MFI 값은 크나 tensile strength가 낮은 중합물이 생성된다.

최근 진행되고 있는 폴리프로필렌 중합에 관한 연구는 주로 촉매의 개발을 통하여 공정의 경제성을 올리는 방향으로 진행되고 있다. 이에 병행하여 원하는 물성의 고분자물질을 얻기 위한 중합공정의 운전조건 및 촉매의 효과적인 사용에 관한 연구도 필요한 것으로 판단된다. 이를 위하여는 촉매에 의한 중합반응 기구의 정확한 이해가 필요하며 중합체 입자 내외의 물질 및 열전달 저항 등을 예측하여 이에 따른 물성저하를 방지하는 것 또한 중요한 연구 과제이기 때문에 본 총설을 통하여 이에 관하여 보고된 내용 일부를 간단히 요약 기술하고자 한다.

폴리프로필렌 중합 반응

입체 규칙성 폴리프로필렌 중합의 반응기구는 bimetallic 또는 monometallic 중합형태로 설명되고 있으나 확실한 결론은 없는 상태이다. 최근 많은 연구들이 monometallic 반응기구 쪽으로 기울어는 경향을 보이고 있다.³

Bimetallic 반응기구는 Natta 등⁴에 의하여 처

음으로 소개되었다.

고분자 생장점은 금속알킬-탄소의 결합이다. 그러나 전이금속-탄소 결합을 생장점으로 하는 bimetallic 반응기구도 생각할 수 있다. Keii 등⁵은 monometallic 반응기구 만으로는 복잡 다양한 금속알킬의 역할을 설명할 수 없을 뿐 아니라 촉매-금속알킬계에서 금속알킬을 세척에 의하여 제거 한 후 다른 종류의 금속 알킬을 첨가한 결과의 중합반응 속도 곡선은 새로이 첨가된 금속알킬 고유의 곡선을 나타낸다는 사실로써 bimetallic 반응기구를 뒷받침하고 있다.

Monometallic 반응기구는 Cossee^{6,7}에 의하여 처음 제안된 것으로서 전이금속만이 고분자 생장에 기여한다는 설이다.

Monometallic 반응기구를 가장 강력하게 뒷받침하고 있는 실험적인 사항은 금속알킬이 없는 경우에도 $Ti(II)$ ⁸ 또는 $TiCl_3$ -amine⁹계에 의하여 프로필렌 중합이 진행된다는 것이다. Nielsen¹⁰은 $TiCl_3$ 결정의 가장 자리에는 공백기와 촉매 염소기의 수 및 위치에 따라서 3 종류의 활성점이 존재할 수 있으며 이들 활성점은 TEA 혹은 DEAC에 따라 활성 및 비활성이 결정된다고 보고하고 있다. 그의 모델은 isotactic 및 atactic 분자생성을 정성적으로 설명하고 있으며 조촉매의 종류에 따른 활성 및 입체규칙성의 차이를 예측해 주고 있다. Nielsen의 모델에 의하면 금속알킬이 없는 상태에서의 활성점의 존재 및 금속알킬의 농도에 따른 활성점 수의 변화 등도 설명할 수 있다.

중합촉매 활성점의 생성은 조촉매 뿐만 아니라 단량체에 의하여도 좌우된다.¹¹ Schnecko 등¹²의 결과를 보면 60°C에서 $TiCl_3$ AA/DEAC 촉매에 의하여 ethylene, propylene 및 butene-1 을 중합한 결과 그들의 초기활성점 수는 각각 6.9×10^{-3} , 5.3×10^{-3} 및 3.5×10^{-3} (mol / mol-Ti)으로 나타났다. Ethylene 과 propylene 의 초기 활성점 수는 단량체의 농도가 6배로 변하여도 거의 같은 값을 나타낸다고 보고 되었지만¹³ 더 최근의 속도론적 연구에 의하면⁵ 헵탄 용매에 의하여 세척된 $TiCl_3$ 조촉매의 프로필렌 중합 활성은 단량체를 투입하

기 전에는 없었으나 투입한 후에는 상당한 수준이었다는 것으로부터 단량체가 어떤 방법으로도 촉매 활성점을 안정화 시키거나 또는 이들의 생성에 직접적으로 관계한다고 결론할 수 있다. 이 점은 중합속도가 촉매, 조촉매, 단량체 투입순서에 따라 크게 의존한다는 사실로부터 더욱 확인될 수 있다.¹⁴ 따라서 촉매 활성점의 수는 중합반응조건, 단량체, 조촉매, 전자공여체의 종류 및 중합시간에 따라 달라진다.

중합 활성점의 수 내지 농도는 중합시간에 따른 수평균 분자량¹⁵ 또는 생성물의 수득량(yield) 변화¹⁶를 측정함으로써 결정될 수 있다. 그의 방사성의 요오드, 삼중수소알콜, 삼중수소물 등을 사용하여 촉매 활성을 급정지 시킨 후 세밀한 세척을 거쳐 중합물에 함유된 방사선 물질의 농도를 측정하는 방법이 있다. 이 방법에 의하면 사용된 활성 급정지물질이 활성중합체-금속 결합과 반응 할 뿐만아니라 조촉매로의 연쇄이동반응 결과 생긴 비활성의 중합체 결합과도 반응할 수 있기 때문에 측정된 중합체-금속 결합 수는 시간에 따라 점차 증가하는 것이 일반적이다. 이를 보정하기 위하여 중합체-금속 결합 수를 0 시간으로 외삽하여 활성점의 농도를 구하는 것이 보통이다. 그러나 모든 활성점들이 빠른 시간내에 활성 급정지물질과 반응하는지가 확실하지 않을 뿐만 아니라 활성점외의 중합체 속으로 활성 급정지물질이 삼중수소 이동반응 (tritium exchange reaction)에 의하여 함유되어 들어갈 수도 있다.¹⁷

CO 또는 CO_2 가 활성의 중합체-금속 결합과는 반응하지만, 연쇄이동반응에 의하여 생성된 비활성 중합체-금속 결합속으로는 삽입되지 못한다는 것을 이용하여 활성점의 농도를 측정하는 방법도 있다.¹⁸ 그러나 이 방법에서 반응한 CO의 양은 반응시간에 따라 점차 증가하는 것으로 측정되며 이는 CO의 흡착 속도가 활성점의 반응 활성도에 따른 다른 점에도 기인하지만 단량체와의 공중합에 의하여도 CO가 소모되기 때문이다. 따라서 CO를 투입하기 전에 반응기내의 단량체를 모두 제거하는 경우 CO 소모량 증가 속도는 점차 증가

하다가 어느 점근값을 가지게 된다. 그러나 장시간 반응할 경우 반응기내의 잔존 단량체에 의한 CO소모로 오차가 커지기 때문에 보통 4-15분 정도의 짧은 시간내의 흡착량으로써 활성점의 농도를 측정 하므로 실제 보다 활성점 농도가 낮게 측정될 수도 있다. 이 방법에 의하면 결정성중합체와 무정형 중합체를 분류시키고 난 후의 방사능을 측정할 수 있기 때문에 결정성 활성점과 무정형성 활성점의 농도 및 성장반응속도상수를 각각 측정할 수 있는 장점이 있다. 반응억제제의 첨가량과 반응속도 저하점도를 동시에 측정함으로써 활성점의 농도를 측정하는 방법이 더욱 정확한 방법으로 소개되고 있다.¹⁹ 반응 억제제로는 기상이 allene과 일산화탄소가 이용되고 있으며 여러 농도의 반응억제제로서 유발된 반응속도 저하 정도와 반응억제제의 농도를 도표화하여 100% 반응속도 저하점으로 외삽하였을때의 반응억제제 농도를 활성점 농도로 표시한다. 대부분의 경우가 이 도표가 직선을 나타내지 않는데 이로부터 활성점들의 반응활성은 균일한 것이 아니고 어떤 분포를 가짐을 간접적으로 알 수 있다. 즉 반응활성이 높은 활성점은 먼저 반응 억제제와 반응하고 이 활성점들이 반응하고 난 후 낮은 반응활성의 활성점들이 반응하기 때문이다. 그러나 이 경우에도 공중합등에 의한 반응억제제의 소모가 있고 따라서 4분 정도의 시간을 반응시간으로 잡기 때문에 실험오차가 유발될 수 있다는 점을 감안하여야 한다.

폴리프로필렌의 분자량 및 분자량 분포

폴리오레핀의 분자량 및 분자량 분포가 이들의 물성에 미치는 영향은 대단히 크다. 평균 분자량이 동일하더라도 넓은 분자량 분포의 폴리오레핀은 높은 전단속도에서 낮은 점도를 나타내므로 유동성이 좋은 반면, 좁은 분자량 분포의 중합체는 치수안정성, 내충격성 및 견도 등이 우수해진다. 그러나 결정성이 큰 폴리오레핀은 이들의 물

성이 결정화도에 의하여도 크게 좌우된다.

불균일상 Z-N촉매에 의하여 생성된 폴리오레핀이 넓은 분자량 분포를 갖는 원인은 대개 다음과 같다.

(1) 화학적으로 혹은 구조적으로 서로 다른 여러 종류의 활성점이 촉매내에 존재하여 서로 다른 속도 상수값을 가져 각 활성점에서 생긴 중합체의 길이가 서로 다르기 때문이라는 촉매 활성점 불균일설

(2) 단량체가 활성점으로 가는데 대한 확산 저항으로 인하여 생성 고체 입자내에 불균일한 단량체 농도 분포가 생기게 되고 따라서 중합체 길이가 서로 달라지기 때문이라는 확산저항설

(3) 성장 반응속도와 연쇄이동 반응속도의 비가 중합체 길이에 따라 다르거나 혹은 중합체 입자내의 연쇄이동제 농도의 구배가 존재하기 때문이라는 연쇄이동 불균일설 등이 있다. 그 외 중합반응이 진행됨에 따라 기존 활성점이 퇴화되거나 새로운 활성점이 생성되어 중합체 쇄장이 중합시간에 따라 변하기 때문이라는 주장도 있다.

확산저항설은 Pasquon등²⁰에 의하여 $TiCl_3$ -TEA계의 중합속도가 중합반응 시간에 따라 감소하는 사실을 설명하기 위하여 처음으로 소개되었다. 그 후 Buls등²¹은 중합체가 점점 촉매 고체핵을 둘러싸기 때문에 중합시간이 지남에 따라 단량체에 대한 확산저항이 증가할 것이라는 예상으로 고체핵 모델을 만들어 모사하였으나 그 결과 $Q(=M_w/M_n)$ 값이 2.0 을 넘지 않는다는 사실을 밝혔고 Crabtree²²는 다중 입자핵 모델과 유사한 모델을 사용하여 모사한 결과 Q 값이 최고치를 형성한 후 중합반응 시간에 따라 점차 감소한다고 발표하였다. Schmela²³과 Singh등²⁴은 Thiele modulus $[=(k_p C^*/D_{eff})^{1/2} R_0 : R_0 \text{ 촉매초기반경}]$ 가 클 경우 넓은 분자량 분포의 중합체를 형성한다고 보고하였으며 이 모델들은 최근 Ray등²⁵에 의하여 체계적으로 정리되었다. 그러나 넓은 분자량 분포가 단량체의 확산저항으로부터 온다는 사실을 반증하는 실험결과가 많이 있다. 불균일상 촉매로써

단량체의 확산저항이 무시되는 조건(예를들면 반응을 생성 중합체를 용해시킬 수 있는 반응액에서 진행시키거나 낮은 압력 및 온도와 짧은 중합 시간에서 중합을 진행시키는 것 등) 하에서 중합한 결과 역시 넓은 분자량의 폴리오레핀이 생성되었으며 반대로 용해되는 촉매로 중합된 폴리오레핀은 생성 폴리머가 반응액으로부터 침전되어도 좁은 분자량 분포를 나타낸다.

Montedison / Mitsui의 담지형 고활성 촉매의 경우 에틸렌프로필렌 공중합의 반응성비가 담지되지 않은 종래의 Z-N 촉매와 유사한 점으로부터 담지된 촉매와 담지되지 않은 촉매에서의 중합 기구는 유사할 것으로 짐작될 뿐만 아니라²⁶ 고활성 촉매쪽의 단량체 확산저항이 큼에도 불구하고 Montedison / Mitsui 촉매로써 생성된 폴리프로필렌은 더 좁은 분자량 분포를 나타낸다. 또한 폴리오레핀의 분자량 분포는 단량체 확산저항이 유사한 조건하에서 촉매의 화학적 조성을 바꿈으로써 조절가능하기도 하다는 결과등이다.

Coover등²⁷은 금속알킬등의 연쇄이동제가 확산저항을 받아 반응시간이 경과함에 따라서 연쇄이동속도가 느려지는 것이 넓은 분자량 분포를 야기시킨다고 하여 연쇄이동 불균일설을 뒷받침하고 있다. 그러나 최근 연쇄이동제에 농도에 따른 분자량 분포 변화를 보고한 논문이 많이 있으며, 확산 저항이 거의 무시되는 수소를 연쇄이동제로 사용하였을 경우에도 중합체의 분자량은 감소할 뿐 분자량 분포는 거의 일정한 것은 연쇄이동 불균일설과 상반되는 결과이다.

촉매 활성점 불균일설은 Natta¹⁵에 의하여 처음 소개되었다. Keii²⁸는 촉매 활성점의 활성도가 $f(k_p) = a k_p^{-b}$ ($k_{p1} < k_p < k_{p2}$)의 형태로 분포된다고 가정하였을 경우 실험 결과와 일치한다고 밝혔다. Ray등²⁹은 두 종류의 활성도를 가진 활성점들의 조성에 따른 생성 중합체의 분자량 분포를 모사한 결과를 보고하고 있다.

폴리오레핀 분자량 분포의 제어는 중합물성 제어에 중요한 역할을 한다. 이는 중합 촉매를 변형하거나, 중합조건을 변경함으로써 이루어질 수

있다. 물론 서로 다른 분자량의 폴리오레핀을 물리적으로 혼합할 경우 넓은 분자량 분포의 중합체를 얻을 수 있다. 그러나 분자량 분포의 제어를 단일 중합반응기내에서 행할 수 있다면 공정의 단순화와 더불어 많은 경제적인 잇점이 있다.

촉매계의 중합체 분자량 분포 의존성은 대략 다음과 같다.

(1) 촉매의 물리적인 상태

균일상 촉매는 불균일상 촉매에 비하여 좁은 분자량 분포의 중합체를 생성한다. 그러나 균일상 촉매의 대부분은 낮은 활성과 좋지 않은 입자 morphology 및 낮은 입체 규칙성으로 프로필렌 중합에는 유리한 점이 별로 없다. 그러나 바나듐을 기초로 한 균일상 촉매는 에틸렌-프로필렌 공중합에 사용되고 있다.

(2) 촉매의 화학적인 상태

촉매의 성분을 변화시킬 경우 중합물의 분자량 분포는 크게 변한다. $MgCl_2 \cdot n \cdot H_2O \cdot EtOH \cdot EB \cdot TiCl_4 / TEA$ 계에 의한 에틸렌중합에서 $MgCl_2$ 의 H_2O 함량이 0.25에서 1.5 mole / mole $MgCl_2$ 로 상승할 때 중합체의 수득률이 55% 수준으로 저하하면서 $Q(=Mw/Mn)$ 값은 4.4에서 8.2로 상승하였다. $MgCl_2 / MnCl_2$ 로써 처리된 촉매의 경우도 $MgCl_2$ 속의 $MnCl_2$ 함량이 0에서 25%로 증가함에 따라 중합체 수득률은 60% 수준으로 감소하였고 Q 값은 4.1에서 12.3으로 증가하였다.³⁰ 따라서 두가지 이상의 전이금속을 결합한 촉매를 사용할 경우 넓은 분자량 분포의 중합체가 생성될 수 있다. 전이금속과 결합하고 있는 촉매기도 전이금속과 금속알킬의 반응성을 변화시키거나 활성점의 안정성 또는 오레핀의 규칙배열성 혹은 활성점에의 삽입능력등에 변화를 초래하면서 생성중합체의 분자량 분포에 영향을 미친다.³¹

일반적으로 electron acceptor 촉매기는 전이금속의 산성도를 올려주면서 넓은 분자량 분포의 중합체를 형성한다.³²

조촉매인 금속알킬은 전이금속을 환원시키거나 alkyl화 하면서 생장 중합체와 연쇄이동 반응을 하거나 산소나 습기등 불순물과 반응하여 이들을

제거함으로써, 혹은 전이금속-알루미늄 결합사이로 반응하여 들어가면서 중합체의 분자량 분포에 영향을 미친다. Doi 등³³ 은 TiCl_3 에 의한 isotactic 폴리프로필렌의 중합도 분포는 $\text{AlEt}_2\text{Br} > \text{AlEt}_2\text{Cl} > \text{AlEt}_3$ 순으로 감소한다고 밝혔다. TiCl_4 - MgCl_2 comilled 촉매의 경우 조촉매인 $\text{Al}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ 에서 n 값이 2에서 8로 증가함에 따라 Q 값은 6에서 12로 증가하였다.³² 그러나 조촉매의 농도는 폴리프로필렌의 경우 담지되지 않은 촉매나 혹은 MgCl_2 로 담지된 촉매의 경우 분자량 분포에 큰 영향을 주지 않는 것으로 보고되고 있다.

중합체의 분자량 분포는 중합조건에 따라서도 달라진다. 중합온도를 중합시간에 따라 변화시키거나 단단계반응기를 사용할 경우 중합체의 중합도 분포는 증가한다. 연쇄이동 반응은 성장 반응에 비하여 그 활성화 에너지가 크기 때문에 중합온도가 상승하면 분자량이 감소하는 것이 보통이고, 모든 분자 연쇄가 거의 같은 속도로 연쇄이동될 확률이 커지며, 단량체의 확산 저항 영향이 있다면 확산 영향이 감소할 것이므로, 중합온도에 따라 분자량 분포가 감소할 것으로 짐작된다. 프로필렌의 경우 고활성 촉매로써 중합한 결과 중합온도가 60°C에서 80°C로 상승함에 따라 Q 값은 7.5에서 6.0으로 감소하였다고 보고되어 있으나³² 한편으로 $\text{TiCl}_2/\text{DEAC}$ 계에서는 70°C에서 80°C의 변화에 따라 Q 값은 4.6에서 5.4로 증가하였다는 보고도 있다.³⁴

단량체의 농도도 분자량 및 분자량 분포에 영향을 미칠 수 있다. 수평균 분자량을 다음식과 같이 표시하면

$$M_n = \frac{k_p M (\text{mol. wt of monomer})}{k_{th} H_2^{0.5} + k_{tm}A + k_{ta} + k_{ta}A^{0.5} + k_{ts}}$$

수소, 금속알킬에의 연쇄이동 및 자발적 연쇄이동 반응은 단량체 농도에 무관하므로 단량체의 농도에 따라 분자량은 증가할 것이다.

Mann³⁴ 은 실제로 $\text{TiCl}_3/\text{DEAC}$ 계에서 프로필렌 농도가 1에서 7 mol/l로 증가함에 따라 수

평균 분자량은 3.0×10^5 에서 9.0×10^5 으로 증가한 결과를 나타내고 있다. 이들은 또 Q 값이 프로필렌 농도가 증가함에 따라 감소한다고 발표 하였으며 헵탄슬러리 중합반응기를 사용하였다.

중합체 matrix에 대한 수소의 확산저항은 매우 적으므로 연쇄이동 불균일이 분자량 분포의 원인이라면 수소의 농도에 따라 분자량 분포가 감소하여야 할 것으로 짐작된다. 그러나 Taylor 등³⁵ 은 폴리에틸렌에서 Q 값이 수소 농도에 무관하다고 보고하고 있고 Mann³⁴ 은 폴리프로필렌에서 Q 값이 초기에 크게 증가하다가 일정하게 된다는 결론을 보고하고 있다.

중합시간에 대하여 확산저항 모델은 일정한 Q 값을 모사하고 있다. Mann³⁴ 은 4시간의 중합시간동안 거의 같은 Q 값을 얻었으나 유사한 촉매계로써 실험한 결과 초기 Q 값은 상승 하였으나 점차 감소하여 4.0에 이른다고 보고한 논문도 있다.³²

전자공여체의 존재도 분자량 및 분자량 분포에 영향을 준다. Kashiwa³⁶ 는 ethyl benzoate (EB)를 전자공여체로 추가할 경우 폴리프로필렌의 isotactic 함량이 증가함과 동시에 고분자량의 isotactic 분자량 분율이 높아져 분자량 및 분자량 분포가 증가한다고 보고 하였으나 같은 전자공여체로 isotactic 분율이 크게 증가하지 않는다는 반대의 결과도 있다.³²

따라서 확실한 결론을 위해서는 더 많은 정밀한 실험 결과가 필요할 것으로 보이나 분자량은 단량체의 농도에 따라 증가하며, 수소 및 기타 연쇄이동제의 농도에 따라 감소하고 분자량 분포는 중합온도에 따라 또한 수소의 농도에 따라 최소한 일정하며 중합시간에 따라서는 점차 감소하다가 점근값에 도달한다고 임시 결론할 수 있다.

분자량 분포는 기타 촉매의 조성 또는 형식(균일상 혹은 불균일상)을 변경함으로써 제어할 수 있음은 물론이다.

중합체 입자 내의 물질 및 열전달

오래된 중합에서 물질 및 열전달 저항이 클 경우 촉매 고유의 반응속도를 알 수 없게 되고, 촉매 화학자들의 고효성 촉매 개발은 어느 정도 한정될 수 밖에 없다. 뿐만 아니라 실제 공업적인 공정에서 중합체 입자들이 열전달 불량으로 인하여 큰 덩어리를 형성하게 되는 경우가 많다. 이것은 고체-기체 상 간의 현격한 온도차가 존재할 수 있다는 것을 암시해 준다. Fig.1은 폴리프로필렌 입자의 전자현미경 사진이다.³ 이로부터 폴리프로필렌 입자는 작은 소입자들로 구성되어 있음을 알 수 있으며 반응시간에 따라 이들 입자의 크기는 점점 증가한다. 각 소입자 내부에는 촉매의 종류에 따라 0.003-0.1 μ 정도 크기의 촉매 입자가 한 개씩 들어 있는 것이 관찰되므로 약 80 μ 의 초기 촉매의 크기(고활성 Z-N 촉매일 경우 20 μ 수준)를 고려하면 중합도중 촉매 입자가 작은 소입자로 해산되고 각 촉매 소입자는 한 개의 폴리프로필렌 소립자를 생성시킴을 알 수 있다.

폴리프로필렌 입자 내외의 물질 및 열전달저항을 다중입자 모델로써 분석한 좋은 논문이 최근 발표되었다.³⁷

중합체 입자내의 물질 및 열전달은 중합체 소입자내, 중합체 대입자내 그리고 중합체 대입자를

둘러싸고 있는 경계막 사이의 물질 및 열전달로 구분할 수 있다. 우선 중합체 소입자 내에서의 물질 전달을 보면 중합체 소입자 주위에 있는 반응 기체가 소입자 표면에 흡착되는 과정과 흡착 후 촉매 표면으로 확산에 의하여 중합체를 통과하는 과정으로 나눌 수 있다. 흡착과정은 평형상태로 가정하여도 무방하므로 확산저항만을 고려하기로 한다. 확산계수는 중합체의 결정화도에 따라 크게 좌우되며 $D_{amorphous}/\tau_{im}\beta$ 식으로 표현된다.

$D_{amorphous}$ 는 중합체가 100% 무정형일 때의 확산계수이며 τ_{im} 은 결정의 존재로 말미암아 확산 물질이 우회하는 데에 따른 확산경로의 증가를 고려하기 위한 impedance factor 이고 β 는 무정형 부분의 분자운동이 결정의 존재로 인하여 억제되는데에 대한 보정인자이다. 이 모든 인자들의 값을 실험적으로 결정하기는 어려운 일이므로, 중합체 소입자 내로의 확산계수를 폴리프로필렌 막을 프로필렌 기체가 통과할 때 나타나는 확산계수로 근사시켜 $10^{-6}\sim 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$ 의 범위의 값을 확산계수로 취한다. 촉매 소입자의 크기와 촉매 활성의 정도에 따라 확산저항의 심각도가 결정되었으나 현재 보고된 촉매의 크기와 활성을 고려하면 중합체 소입자내의 확산저항은 거의 없다고 계산된다. 또한 열전달 저항도 촉매 표면과 중합체 소입자 표면의 온도차가 수분의 일도 정도일 것으로 추산되므로 열전달 저항도 무시할 수 있는 것으로 보인다. 중합체 대입자 내의 물질 및 열전달은 기상중합일 때와 용매스러리공정일 때가 서로 다르다. 중합체 대입자의 기공 속을 통과하는 데에 대한 유효확산계수는 $D_{bulk} \cdot \epsilon/\tau$ 의 식으로 표현되며 D_{bulk} 는 프로필렌 기체의 bulk 확산계수, ϵ 은 기체의 유효확산 면적을 고려하기 위한 중합체 대입자의 void fraction, 그리고 τ 는 확산경로 증가를 감안하기 위한 tortuosity factor 이다. 기상중합일 경우 이 유효확산계수는 $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{s}$ 정도이며, 용매스러리 공정에서는 확산 물질이 액상이므로 $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ 정도일 것으로 추산된다. 용매스러리공정에서 재래식 Z-N

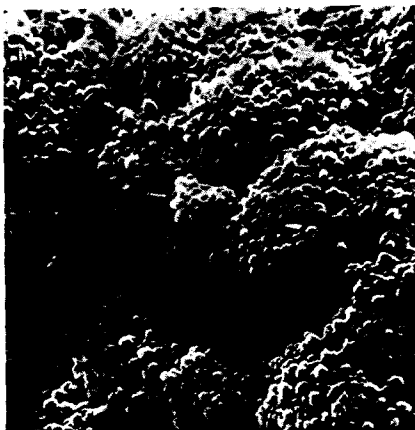


Fig. 4. Polypropylene polymer particle morphology.

축매일 때는 확산저항이 그다지 크지 않은 것으로 계산되나, 고효성 축매일 경우 축매 입자가 20 μ 이상만 되어도 상당히 큰 물질전달 저항이 존재하는 것으로 추정된다. 그러나 입자의 중심과 표면의 온도차는 그리 크지않다. 기상중합일 때는 물질전달 과정이 경우에 따라 다르다. 프로필렌만 존재하는 homopolymerization일 경우 입자 내부로 전달된 프로필렌이 폴리프로필렌의 고체로 되므로 대입자 내외부에는 압력차가 발생한다. 따라서 물질전달은 대류에 의하여 주로 이루어진다. 이때의 압력 강하는 외부 압력에 비하여 매우 적으므로 물질전달 저항을 무시할 수 있어 대입자 내부의 농도는 표면의 농도와 같다고 둘 수 있다. 물질전달 저항이 없을 때는 대입자내의 단량체 농도가 높으므로 반응속도가 빨라서 발열에 의한 온도 상승이 물질전달 저항이 있을때 보다 더 크게 나타날 수 있으나, 현재 개발된 수준의 축매계에서는 중합체 대입자 내외부의 온도차는 별로 크지 않은 것으로 계산된다. 프로필렌기체 이외에 수소와 같은 연쇄이동제가 있을 때나 copolymerization 일 경우에는 기상중합일 때에도 대입자 내외의 물질전달은 확산에 의하여 일어난다. 그러나 기상일 경우에는 액상에 비하여 확산계수가 훨씬 크므로 확산저항이 무시될 수 있다고 보아진다. 대입자를 둘러싸고 있는 경계막에서의 물질 및 열 전달 저항을 고려하기 위하여는 중합체 입자와 외부 유체 사이의 상대속도가 필요한데 보통 자유낙하시의 terminal velocity 값을 취한다. 물론 이 값은 중합반응기 내의 고체함량(따라서 중합시간)에 따라 바뀔 수도 있다. 용매스러리공정일 경우 경계막 사이의 농도 및 온도차는 크지 않을 뿐만 아니라 중합이 진행됨에 따라 대입자의 크기가 증가하여 외부 표면적이 넓어지므로 빠른 시간내에 이들의 값은 크게 감소한다. 기상중합일 때는 대입자내의 물질전달과 마찬가지로 homopolymerization 일 경우 대류에 의한 전달 방식이 주가 되며 연쇄이동제 기체나 copolymerization일 때는 확산에 의하여 물질전달이 이루어진다. 물질

전달 저항은 크지 않을 것으로 계산된다. 그러나 경계막 내외부의 온도차는 경우에 따라 매우 클 수 있다. 고효성 축매는 보통 20 μ 정도의 크기를 가지고 있으나 제조과정의 불균일로 인하여 100 μ 정도의 크기를 가진 것이 있으면 경계막 내외부의 온도차가 100 $^{\circ}$ C 이상이 되어 중합온도를 고려할 때 중합체의 온도는 폴리프로필렌의 용점을 넘어서게 되므로 중합체 입자의 덩어리짐을 가속시켜 중합체 입자의 불균일성이 심화될 수 있다. 다행히 중합시간에 따라 중합체 입자의 외부 면적이 증가하므로 이 온도차는 점차 감소한다. 그러므로 중합초기의 온도조절이 중요하다고 할 수 있다. 중합체 입자의 덩어리짐을 피하기 위하여 미리 오레핀이 약간 중합된 촉매를 투입하거나, 촉매를 왁스와 같은 inert 물질로써 코팅하여 확산 장벽을 부여하는 방법, 또는 촉매 활성을 일시적으로 억제하거나 혹은 중합반응기 내에서 서서히 활성을 갖게하는 방법등이 채택되고 있다.

축매활성의 퇴화

축매활성의 퇴화에 관한 연구는 중합물의 물성 조절 및 중합반응기의 원활한 운전을 위하여 필요로 요구되는 사항이다. 중합속도의 시간에 따른 감소는 초기 축매입자가 생성되는 중합체에 의하여 둘러 쌓임으로써 단량체의 확산경로가 증가하기 때문으로 믿어져 왔다.^{23,24} 그러나 앞의 절에서 취급한 바와 같이 확산저항은 재래식 축매일 경우 그리 크지 않은 것으로 계산된다. 또한 중합반응 도중 단량체의 농도를 0으로 한 후 다시 단량체를 공급한 경우에 단량체의 농도가 0인 기간에는 생장반응이 일어 나지 않아 확산경로의 증가가 없었는데도 불구하고 이 기간에서도 축매의 활성이 계속 감소한다는 실험적인 결과도 보고되었다.^{38,39} Doi 등³⁸ 은 $MgCl_2$ 에 담지된 Z-N 촉매로써 프로필렌을 기상중합할 경우 중합속도 저하는 중합속도 자체에 대하여 2차라고 보고하였으며 평균 생장속도는 전 중합시간 동안 일정

하였으나 활성점의 농도는 시간에 따라 감소한다고 밝혔다. 그들은 촉매활성의 퇴화가 티타늄이 3가에서 활성이 낮은 2가로 과도하게 환원되는 자발적인 퇴화에 기인한다고 주장하였다. Giannini⁴⁰는 고활성의 활성점은 저활성의 활성점보다 빠른 속도로 활성을 잃으며 따라서 중합이 진행됨에 따라 평균 성장속도 상수는 감소한다고 보고하고 있다. Keii^{14,5}은 퇴화속도가 중합속도 및 정상 상태 중합속도의 차에 대하여 1차이며 퇴화속도 상수는 TEA의 농도에 무관하나 중합온도 및 단량체의 농도에 따라서는 증가한다고 발표하였다. 퇴화속도 상수가 조촉매의 농도에 의존한다는 사실은 Pino⁴¹에 의하여 보고되었다. 그들은 $MgCl_2 / TiCl_4 / Al(i-Bu)_3$ 촉매하의 헵탄스터리 공정에서 프로필렌 중합의 퇴화속도는 조촉매의 농도에 대하여 1/2차로 의존한다고 밝혔다. 최근 Chien⁴²은 $MgCl_2 / TiCl_4 / TEA / p-Cresol / EB$ 촉매계에는 두가지 종류의 활성점이 있을 것으로 생각하였으며 고활성점의 1/2-1/4이 저활성점으로 되고 나머지는 중합과정중 불활성점으로 된다고 보고하였다. 촉매활성의 퇴화현상에 대한 흥미로운 관찰사항의 하나로는 TEA가 조촉매로 사용된 경우 Z-N 촉매의 활성은 중합 시작 전 aging에 크게 저하된다는 사실이다.⁴¹ Ray³⁹은 $TiCl_3^{1/3} / DEAC$ 촉매계에도 활성의 퇴화현상이 나타난다고 밝혔다. 이와 유사한 촉매계의 활성퇴화는 반응기 내의 공기 유입, 확산저항 또는 촉매의 변성등에 기인한다고 믿어져 왔다. 그러나 이 촉매계에서는 TEA를 조촉매로 한 경우와는 달리 aging에 의한 활성저하 현상이 관찰 되지 않는 실험 결과로 부터 금속알킬로의 연쇄이동반응의 부생성물이 조촉매와 경쟁적으로 촉매활성점에 흡착된다는 모델로써 모사한 결과 많은 실험 결과가 설명될 수 있다는 보고도 있다.⁴³ 따라서 촉매활성의 퇴화현상은 촉매-조촉매 계의 종류에 따라 그 원인이 다를 수 있으며 여러 원인이 복합적으로 일어날 수도 있다고 보아진다.

결 언

폴리프로필렌 중합용 촉매에 대한 연구는 고활성과 높은 입체규칙성 제어능력을 가지는 촉매 개발의 방향으로 집중되고 있다. 요구되는 물성의 중합체를 얻기 위하여는, 촉매의 개발에 병행하여, 촉매의 특성에 관한 연구와 중합반응기의 적절한 운전 조건 및 방법에 관한 연구도 아울러 이루어져 촉매를 효율적이고 적절히 사용할 수 있게 하는 것도 역시 필요하다고 판단된다.

사 사 : 본 총설은 한국과학재단의 지원에 의한 연구수행 중의 문헌조사에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드린다.

참 고 문 헌

1. S. P. Sawin and G. J. Baus, *Chem. Eng.*, March 27 (1985).
2. W. Kaminsky in "Catalytic Polymerization of Olefins", T. Keii and K. Soga ed. elsevier 293 (1986).
3. J. Boor jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Academic press (1979).
4. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, and G. Gatti, *J. Polym. Sci.*, **51**, 389 (1961).
5. T. Kohara, M. Shioyama, Y. Doi, and T. Keii, *Makromol. Chem.*, **180**, 2139 (1979).
6. P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 80 (1964).
7. E. J. Arlman and P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 99 (1964).
8. V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, N. B. Chum-aevskii, and Yu. I. Yermakov, *Kinet. Katal.*, **18**, 848 (1977).
9. M. N. Berger, G. Boocock, and R. N. Haward, *Adv. Catal.*, **19**, 11 (1969).
10. P. P. Nielsen, *MMI Press Symp. Series*, **4**, Part A 47 (1983).

11. D. R. Burfield, *MMI Press Symp. Series*, 4, Part A, 171 (1983).
12. K. A. Jung and H. Schnecko, *Makromol Chem.*, 154, 227 (1972).
13. N. B. Chumaevskii, V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, G. I. Kuznetsova, and Yu. I. Yermakov, *Makromol. Chem.*, 177, 747 (1976).
14. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha (1972).
15. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, 34, 21 (1959).
16. K. Gardner, I. W. Parsons, and R. N. Howard, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 16, 1683 (1978).
17. D. R. Burfield and C. M. Savariar, *Macromol.*, 12, 243 (1979).
18. G. Natta and I. Pasquon, *Advances in Catalysis*, 11, 1 (1959).
19. A. D. Caunt, P. J. T. Tait, and S. Davies, *MMI Press Symp. Series*, 4, Part A, 149 (1983).
20. I. Pasquon, M. Dento and F. Narduzzi, *Chim. Ind. (Milano)*, 41, 387 (1959).
21. V. W. Buls and T. L. Higgins, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 8 (1970).
22. J. R. Crabtree, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 959 (1973).
23. W. R. Schmeal and I. R. Street, *AIChEJ*, 17, 1188 (1971).
24. D. Singh and R. P. Merrill, *Macromol.*, 4, 599 (1971).
25. E. J. Nagel, W. A. Kirillov, and W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19 (1980).
26. S. Sivaram, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 16, 121 (1977).
27. H. W. Coover jr, *J. Polym. Sci., Part C4*, 1151 (1964).
28. T. Keii, *Makromol. Chem.*, 185, 1 (1984).
29. S. Floyd and W. H. Ray, in preparation
30. S. Sivaram, personal communication
31. H. Wesslau, *Makromol. Chem.*, 26, 102 (1958).
32. U. Zucchini and G. Cecchin, "Control of Molecular Weight Distribution in Polyolefins Synthesized with Z-N Catalyst Systems", *Advances in Polymer Science*, 51 Springer-Verlag, 1983.
33. Y. Doi and T. Keii, *Makromol. Chem.*, 179, 2117 (1978).
34. G. E. Mann, MS Theses University of Wisconsin Madison (1985).
35. W. C. Taylor and L. H. Tung, *Polymer Letters*, 1, 157 (1963).
36. N. Kashiwa, MMI International Symp., Midland (1981).
37. S. Floyd, Ph. D Thesis University of Wisconsin Madison (1985).
38. Y. Doi, M. Murata, and K. Yano, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 580 (1982).
39. K. Y. Choi and W. H. Ray, *J. Appl. Poly. Sci.*, 30, 1065 (1985).
40. U. Giannini, *Macromol. Chem. Suppl.*, 5, 216 (1981).
41. P. Pino, B. Rotzinger, and E. Achenbach, *Macromol. Chem. Suppl.* (1985).
42. J. C. W. Chien and C. I. Kuo, *J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed.*, 23, 761 (1985).
43. J. S. Yoon and W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 26, 415 (1987).