

개량 Ziegler-Natta 촉매를 사용한 프로필렌의 Slurry 중합 : I. 온도의 영향

정 영 태 · 김 영 태* · 정 한 모** · 이 동 호***
대한유화공업주식회사 연구개발실 · *울산대학교 화학공학과
울산대학교 화학과 · *경북대학교 고분자공학과
(1987년 12월 21일 접수)

Slurry Polymerization of Propylene with Modified Ziegler-Natta Catalysts ; I. Effect of Temperature

Young-Tae Jeong, Young-Tae Kim*, Han-Mo Jeong**, and Dong-Ho Lee***

Dept. of R & D, Korea Petrochemical Ind. Co., Ltd, Ulsan 680-110, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*

***Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*

****Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*

(Received December 21, 1987)

요 약 : 두 종류의 개량 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 중합온도가 프로필렌의 중합에 미치는 영향을 조사하였다. 온도가 증가함에 따라 평균 중합속도가 증가하는 경향을 보였으며 이로 부터 각 촉매의 중합활성화 에너지가 각각 12.4, 10.4kcal/mol 임을 알 수 있었다. 용융흐름지수는 중합온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 특히 80℃ 이상에서 급격히 증가하였다. Isotactic index는 60℃에서 최대값을 가졌다.

Abstract : Effects of polymerization temperature on the slurry polymerization of propylene for two types of modified Ziegler-Natta catalysts were investigated. The average polymerization rate increased with increasing temperature, and the overall activation energy of polymerization was 12.4 and 10.4kcal/mol, respectively for the two types of catalysts. The melt flow index increased with temperature, particularly at temperatures higher than 80℃. The isotactic index had a maximum value at 60℃.

서 론

Ziegler-Natta 촉매는 I-III 족의 유기금속화합물과 IV-VII 족의 전이금속 염화물의 복합체로 구성되며, 촉매의 구조, 촉매의 조성, 중합반응 조건, 단위체의 종류 등에 따라 매우 상이한 중합특성을 나타낸다.¹ 프로필렌을 입체규칙성 중합

체로 중합시킬 수 있는 Ziegler-Natta 촉매에 대해 지난 30년간 수많은 연구가 있었으며,^{2,3} 현재는 고효율이며 입체규칙성이 좋은 Ziegler-Natta 촉매가 개발되어⁴ 매우 다양한 물성을 가진 폴리프로필렌(PP)을 더욱 경제적으로 생산하고 있다. 본 연구에서는 전자주개(electron donator)로 처리하여 상품화되어 있는 두 종류의 개량 Ziegler-

Natta 촉매를 사용하여 프로필렌을 slurry 중합할 때 중합온도에 따른 평균 중합속도($\bar{R}_p$), isotactic index(II), 분자량의 척도인 용융흐름지수(MFI)의 변화를 조사하였고, 온도에 따른 $\bar{R}_p$ 의 변화로부터 각 촉매의 중합활성화 에너지 값을 구하였다.

실 험

프로필렌은 순도 99.0% 이상인 것을 사용하였으며, *n*-헥산은 공업용 *n*-헥산을 5Å 분자체(molecular sieve)로 건조한 다음 질소를 통과시켜 산소를 제거한 후 사용하였다. 비활성 분위기를 위해 사용한 질소도 순도 99.9%인 것을 사용하였으며, 메탄올은 공업용을 그대로 사용하였다.

촉매는 일명 제2세대 Ziegler-Natta 촉매라고 불리우는, Lewis 염기로 $TiCl_3$ 를 처리한 Toho Titanium Co. 의 TAC-144 Grade(Type I)과 Catalyst Resources Inc.의 LYNX-900 Grade(Type II)를 사용하였고, 조촉매는 Ethyl Corp. 제품인 diethylaluminum chloride(DEAC)를 *n*-헥산에 15 wt%로 희석시켜 사용하였다.

중합은 반회분식으로 하였으며 중합기는 Taiatsu glass사의 용량 2 l 인 stainless steel autoclave를 사용하여 수조로 가열하였으며, 교반속도는 충분한 물질전달이 이루어질 수 있도록⁵ 500rpm으로 하였다. 상세한 중합방법은 다음과 같다. 즉 autoclave에 질소를 충전시키고 *n*-헥산 800ml를 가한 후 DEAC와 $TiCl_3$ 의 물비가 8이 되도록 $TiCl_3$ 의 적당량(두 시간 중합 후 autoclave 내의 slurry의 농도가 일정하게 되도록 Type II 촉매의 경우는 300~600mg, Type II 촉매의 경우는 120~205mg)과 DEAC를 주사기로 채취하여 가한 후 내압을 제거하여 대기압으로 만든다. 그 다음 autoclave를 수조에 넣고 가열한 후 프로필렌을 주입하면서 중합을 시작하는데 이 때 autoclave 내의 압력을 $10.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 으로 유지하고, 중합온도는 각 촉매에 대해 40, 50, 60, 70 혹은 80℃로 변화시

켰다. 2시간 중합후 50ml의 메탄올을 가해 촉매를 분해시켜⁶ 중합반응을 중지시킨 후 중합 내용물을 여과하여 70℃ 진공에서 24시간 건조시켰으며 이렇게 얻은 고분자를 조고분자(crude polymer)로, 또 여과모액을 증발시킨 후 70℃ 진공에서 6시간 건조시켜 얻은 고분자의 양을 중합손실(polymerization loss)로 정의 하였다.

평균중합속도는 $R_p(\text{g-pp} / \text{g-catalyst} \cdot \text{hr})$ 는 아래의 식(1)을 사용하여 계산 하였다.

$$\bar{R}_p = \frac{W_a + W_l}{W_c \times t} \quad (1)$$

여기서 W_a 는 조고분자의 량(g), W_l 은 중합손실(g), W_c 는 촉매량(g)이고 t 는 시간(hr)이다.

조고분자를 *n*-헵탄으로 6시간 추출한 후 남은 고분자를 70℃, 진공에서 6시간 건조시켜 얻은 고분자를 정제 고분자(refined polymer)라고 할 때 II(%)값은 다음 식(2)와 같이 정의되며, 보통 이 값을 isotacticity의 척도로 사용한다.

$$II = \frac{W_p}{W_a + W_l} \times 100 \quad (2)$$

여기서 W_p 는 정제고분자의 량(g)이다.

MFI는 산화방지제인 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol을 0.1 wt% 첨가하여 혼합한 후 ASTM-D 1238 (230℃, 10.8 kg)에 의거 측정하였다.

결과 및 고찰

평균 중합속도의 변화 및 중합활성화에너지

중합온도가 중합속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Type I 과 Type II 촉매를 사용하여 여러 온도(40, 50, 60, 70, 80℃)에서 수소를 첨가하지 않고 프로필렌을 중합하여 그 결과를 Fig.1에 도시 하였다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 $\bar{R}_p$ 가 증가하며, Type II 촉매가 Type I 촉

매보다 훨씬 큰 촉매활성을 나타내었다.

한편 중합온도에 따른 $\bar{R}_p$ 의 변화로부터 중합 활성화에너지를 구할 수 있다. 즉, 중합속도 R_p 는 다음 식(3)으로 나타낼 수 있으며,⁸

$$R_p = k_p(T) [M]_s [C^*] \quad (3)$$

여기서 R_p 는 중합속도(g-PP/g-catalyst · hr), $k_p(T)$ 는 중합반응의 속도상수, $[M]_s$ 는 촉매 표면에서의 프로필렌의 농도(mol/g-catalyst), $[C^*]$ 는 중합활성점의 농도(mol/g-catalyst)이다.

또한 $[C^*] = k_c(T)[C^*]_0$, $[M]_s = k_m(T)[M]_b$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 $[C^*]_0$ 는 유용한 최대 활성점의 수, $k_c(T)$ 는 온도 T에서 활성이 있는 활성점의 분율이다. $[M]_b$ 는 용액 중 프로필렌의 농도로 기상-액상 평형상수로 부터 계산될 수 있으며,⁹ 40, 50, 60, 70, 80℃에서 각각 5.90, 4.83, 3.78, 3.00, 2.41mol/l의 값을 가졌다. $k_m(T)$ 는 용액 중 프로필렌 농도와 촉매 표면에서의 프로필렌 농도와의 상관계수이다. 따라서 식(3)은 아래와 같이 표시될 수 있으며,

$$R_p = k_{ov}(T) [C^*]_0 [M]_b$$

여기서 $k_{ov}(T) = k_p(T)k_c(T)k_m(T) = k_{ov} e^{-E_{ov}/RT}$ 로서 $k_{ov}(T)$ 는 중합반응의 전체속도상수, E_{ov} 는 중합 활성화 에너지이다.

중합체 수율 Y와 평균 중합속도 $\bar{R}_p$ 는 아래와 같이 표시될 수 있다.

$$\int_0^t Y(t) dt = \int_0^t R_p dt = \int_0^t k_{ov}(T) [C^*]_0 [M]_b dt$$

$$\bar{R}_p = Y(t) / t$$

∴ 때 용액중의 프로필렌의 농도와 온도가 일정한 경우에 $\bar{R}_p$ 는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{R}_p = \frac{Y(t)}{t} = \frac{[M]_b e^{-E_{ov}/RT}}{t} \int_0^t k_{ov} [C^*]_0 dt$$

즉

$$\ln\left(\frac{\bar{R}_p}{[M]_b}\right) = -\frac{E_{ov}}{RT} + \ln\left(\frac{1}{t} \int_0^t k_{ov} [C^*]_0 dt\right) \quad \text{ro}$$

따라서 식(4)에서 $\ln\left(\frac{\bar{R}_p}{[M]_b}\right)$ 를 $\frac{1}{T}$ 에 대해 도식하여 기울기로부터 중합활성화 에너지 E_{ov} 를 구할 수 있으며 이를 Fig. 2에 도식하였다. Fig. 2에

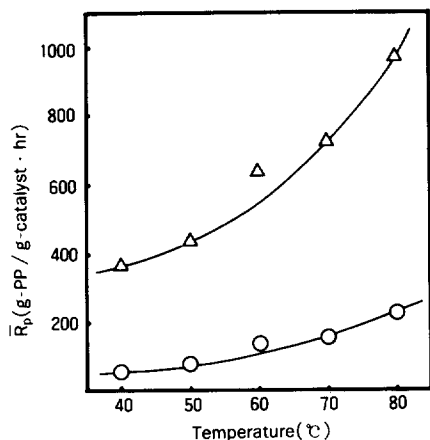


Fig. 1. The effect of temperature on the average polymerization rate : (○)Type I, (△)Type II.

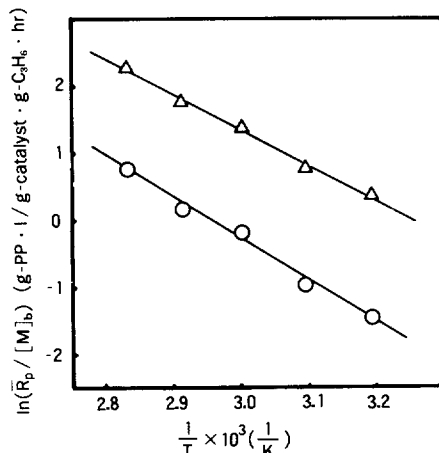


Fig. 2. Arrhenius plot of the average polymerization rate : (○)Type I, (△)Type II.

서 Type I 촉매의 경우 $E_{ov}=12.4$ kcal/mol, Type II 촉매의 경우는 $E_{ov}=10.4$ kcal/mol 임을 알았으며 상대적으로 촉매 활성이 큰 Type II 촉매의 중합활성화 에너지가 Type I 촉매보다 2 kcal/mol 정도 작은 것으로 나타났다. 이러한 값은 Chien이⁷ α -TiCl₃/DEAC계에서 관찰한 13.0 kcal/mol, Yuan 등이⁸ δ -TiCl₃·0.3 AlCl₃/DEAC계에서 관찰한 11.2 kcal/mol, G. Natta가¹⁰ α -TiCl₃/triethylaluminum 계에서 관찰한 10.3 kcal/mol 등과 비슷한 값이었다.

MFI와 II의 변화

중합온도를 변화시키면 분자량의 척도인 MFI를 조사하여 그 결과를 Fig. 3에 도시하였는데 중합온도가 증가함에 따라 MFI가 증가하며 특히 80℃부터 급격히 증가하는 경향을 보이고 있었다. 이렇게 온도가 증가함에 따라 MFI가 증가하는 것은 온도가 증가함에 따라 사슬성장 반응보다 사슬이동 반응의 속도가 더 크게 증가하여 분자량이 감소하기 때문으로 생각되었다.¹¹

중합온도가 II에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 4에 나타내었는데, Type I 촉매를 사용한 경우는 온도가 상승함에 따라 II가 증가하여 60℃에서 최고가 되며 다시 감소하는 경향을 보였으며, 이러한 경향은 Yuan 등의⁸ 실험결과에서도 보고

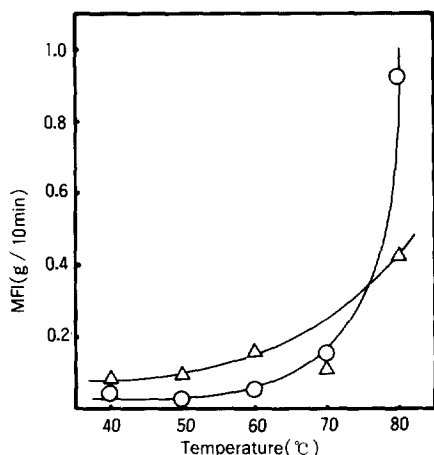


Fig. 3. The effect of temperature on the melt flow index : (○)Type I, (△)Type II.

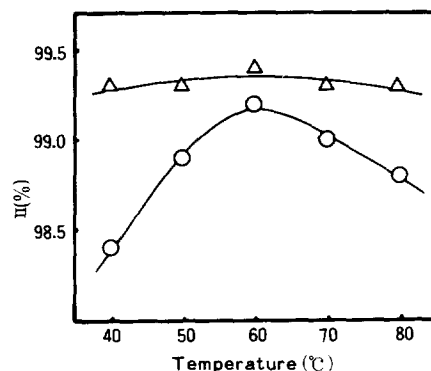


Fig. 4. The effect of temperature on the isotactic index : (○)Type I, (△)Type II.

된 바 있다. 25~50℃ 범위에서 온도에 따른 II의 증가는 TiCl₃/diethylaluminium hydride(AlEt₂H)로 실험한 Tamura등의¹² 보고에서도 볼 수 있었으며, 고온에서의 II의 감소는 중합온도가 높아짐에 따라 프로필렌이 배위삽입되는 속도에 비해 무질서한 단위체 삽입속도가 상대적으로 더 빨라져 아탁틱 고분자의 생성이 우세하기 때문으로 설명되었다.⁸ 한편 II값에 의한 isotacticity의 측정은 *n*-헵탄에 대한 용해도로 부터 구하는 방법으로 분자량에 따라 그 값이 달라져 핵자기 공명분석에서 동일한 isotacticity를 갖는 시료도 분자량이 작을수록 II값이 작게 나타나므로,¹³ 고온에서 Type I 촉매를 사용한 경우 II값이 감소하는 것은 분자량의 큰 감소도 한 원인으로 생각되었다.

또 Fig. 4에서 Type II 촉매를 사용할 시에는 II가 중합온도에 큰 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있는데 이러한 사실로부터 Type II 촉매가 열적으로 보다 안정하다고 생각할 수 있었다.

결론

온도에 따른 $\bar{R}_p$ 의 증가 정도로 부터 Lewis 염기로 처리한 상업용 Ziegler-Natta 촉매의 중합활성화 에너지가 각각 12.4, 10.4 kcal/mol임을 알 수 있었다. 두 종류 촉매 모두 온도가 높아짐

에 따라 MFI가 증가 하였으며 특히 80℃ 이상에서 급격히 증가하였다. 한편, II는 온도가 높아짐에 따라 증가하다가 감소하였으며 60℃에서 최대값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J. Boor, Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Academic Press, New York, 1979.
2. P. Galli, L. Luciani, and G. Cecchim, *Angew. Makromol. Chem.*, **94**, (1981).
3. P. J. T. Tait, "Developments in Polymerization (R. N. Haward, editor)", **2**, 81, Applied Science Publishers, London, 1979.
4. K. Soga, "History of Polyolefins (R. B. Seymour and T. Cheng, editor)", D. Reidel Publishing Company, Boston, 1986, p243.
5. S. Floyd, R. A. Hutchinson, and W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5473(1986).
6. Y. Takegami, T. Suzuki, and T. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1062(1969).
7. J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci.*, **A**, **1**, 425(1963).
8. H. G. Yuan, T. W. Taylor, K. Y. Choi, and W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1691 (1982).
9. "Technical Data Book-Petroleum Refining, 4th ed.", Americal Petroleum Institute, Washington D. C., 8-55, 1983.
10. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **34**, 21(1959).
11. G. E. Mann, M. S. Thesis, University of Wisconsin-Madison, 1985.
12. M. Tamura, T. Kohara, and T. Keii, *Nippon Kagaku Zasshi*, **9**, 1133(1979).
13. D. R. Burfield and P. S. T. Loi, "Catalytic Polymerization of Olefins (T. Keii and K. Soga, editor)", Kodansha, Tokyo, 1986, p387