

개량 Ziegler-Natta 촉매를 사용한 프로필렌의 Slurry 중합 ; II. 수소의 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 the Modified Ziegler-Natta Catalysts ; II. Effects of Hydrogen

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 : 활성화에너지가 12.4kcal/mol, 10.4kcal/mol로 활성이 다른 두 종류의 개량 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 수소가 첨가된 상태에서 프로필렌을 slurry 중합한 결과 평균 중합 속도는 수소분압이 증가함에 따라 증가하다 감소하였다. 분자량은 수소분압이 증가함에 따라 크게 감소하였으며 이러한 분자량의 감소와 더불어 isotactic index 의 감소, 녹는점의 감소, 결정화온도의 증가를 관찰할 수 있었다. 또 분자량 분포는 수소분압이 증가함에 따라 좁아지는 경향을 보였으며 이러한 경향은 중합활성화 에너지가 높은 촉매에서 더 크게 나타났다.

Abstract : Effects of hydrogen on the slurry polymerization of propylene for two types of modified Ziegler-Natta catalyst were investigated. The average polymerization rate increased showing a maximum value and then decreased with increase in the pressure of hydrogen. As hydrogen pressure increased, the average molecular weight decreased significantly, and the isotactic index as well as the melting point decreased, while the crystallization temperature rose. The molecular weight distribution narrowed with increasing hydrogen pressure, and this tendency was more pronounced for the catalyst of higher overall activation energy.

서 론

앞 논문¹에서는 전자주계로 처리하여 상품화되어있는 촉매활성이 다른 두 종류의 개량 Ziegler-

Natta 촉매로 프로필렌을 중합하는 경우에 있어서 온도가 중합에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 Ziegler-Natta형 촉매를 사용한 올레핀의 중합에서 수소를 첨가하여 고분자의 분자량을 조

절하는 것은 이미 잘 알려져 있는 사실이다. 따라서 본 논문에서는 앞 논문¹과 같은 중합조건에서 수소가 첨가된 상태로 프로필렌을 중합하여 수소분압에 따른 평균중합속도($\bar{R}_p$), 분자량, isotactic index(II) 및 열적 성질의 변화를 조사 하였다.

실 험

사용 시약과 촉매의 종류는 앞 논문¹에서 기술하였다. 생성 고분자를 반응 종결 후 일괄 분리하는 반회분식 중합방법에서는 수소(순도 99.9% 이상)를 일정 압력까지 주입한 후 프로필렌을 계속 주입하였고 중합온도는 70℃로 고정하였으며, 기타 반응 조건은 앞 논문과¹ 동일 하였다. 한편 프로필렌 공급과 생성 폴리프로필렌(PP)의 분리가 연속적으로 이루어지는 상업적 공정인 연속식 중합은 70℃, 10.0kg/cm² 조건에서 *n*-헥산 중에서 중합하는 Amoco 사의 slurry 공정을² 이용하였다.

평균 중합속도($\bar{R}_p$)와 II는 앞 논문¹에서 정의하였으며, 고분자 시료의 수평균 분자량($\bar{M}_n$), 중량평균분자량($\bar{M}_w$)은 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정하였다. 즉 산화방지제인 2,6-di-*t*-butyl-4-methyl phenol 이 포함되어 있는 tri-chlorobenzene(TCB) 3.5ml에 PP 0.5mg을 140℃로 가열하여 녹인 후 Waters 150C GPC를 사용하여 분석하였으며, 이때 온도는 140℃, TCB의 유속은 1.0ml/min 이었다.

열적 성질을 조사하기 위해 Du Pont 사의 Differential Scanning Calorimeter(DSC, 1090B)를 사용하여 시료 5.00±0.01mg을 10℃/min 속도로 승온시키면서 녹는점(T_m)을, 200℃에서 10분간 머문 후 10℃/min 속도로 냉각시키면서 결정화온도(T_c)를 측정하였다.

결과 및 고찰

중합속도의 변화

수소가 평균 중합속도($\bar{R}_p$)에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수소분압을 변화시키면서 반회분식으로 프로필렌을 중합하였을 때 $\bar{R}_p$ 의 변화를 Fig. 1에 도시하였는데, Type I, Type II 촉매 모두 수소분압이 증가함에 따라 중합속도가 증가하였다가 감소하는 경향을 보이고 있으며 앞 논문¹에서와 같이 Type II 촉매의 활성이 Type I 촉매보다 더 큼을 볼 수 있었다. 그러나 전체 압력을 고정시킨 실험 조건에서 수소분압이 증가하면 프로필렌 분압이 감소하므로 순수한 수소분압의 변화에 의한 영향만을 관찰할 수 없으므로 순수한 수소분압만의 효과를 확인하기 위하여 다음과 같은 방법으로 실험 하였다. 즉 해당 분압만큼 수소를 가한 후 다시 질소를 가해 3.0kg/cm²으로 압력을 조절한 후, 프로필렌을 가하여 전체

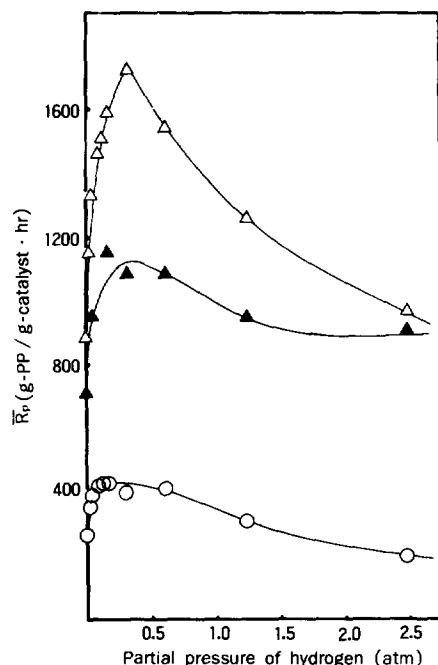


Fig. 1. The effect of the partial pressure of hydrogen on the average polymerization rate : (○)Type I, propylene pressure changed, (△)Type II, propylene pressure changed, (▲)Type II, propylene pressure fixed.

압력을 $10.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 으로 조절하여, 수소분압은 변하지만 프로필렌의 분압은 $7.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 으로 일정하게 하였을 때의 Type II 촉매에 의한 결과도 Fig. 1에 함께 도시하였다. 이 경우에도 $\bar{R}_p$ 가 수소분압에 따라 증가하였다가 감소하는 동일한 경향을 보이고 있으나 프로필렌의 분압이 변하는 경우와는 달리 수소분압이 약 $1.5\text{atm} \sim 2.0\text{atm}$ 범위에서 $\bar{R}_p$ 가 거의 변하지 않는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과로 부터 프로필렌 분압이 일정하지 않은 경우에 약 1.5atm 이상의 수소분압에서의 $\bar{R}_p$ 의 감소현상은 프로필렌의 분압 감소가 주요 원인을 알 수 있었다. 한편 Fig. 2에는 $\bar{R}_p$ 를 용액 중 프로필렌의 농도 $[M]_b$ 로 나눈 값, $\bar{R}_p/[M]_b$ 를 수소분압에 대해 도시하였는데, 수소의 분압이 1.5atm 이상인 경우 $\bar{R}_p/[M]_b$ 값이 거의 일정함을 볼 수 있으며, Type II 촉매를 사용한 경우 앞서 기술한 두가지 실험방법에서의 결과가 거의 일치함을 볼 수 있었다. 이 결과에서

도 프로필렌 분압이 일정하지 않은 경우 약 1.5atm 이상의 수소분압에서의 $\bar{R}_p$ 의 감소현상이 프로필렌의 분압 감소가 주요 원인을 알 수 있었다. Fig. 2에서 $[M]_b$ 값은 계산 값을 사용하였으며,¹³ 이를 Table 1에 나타내었다.

Ziegler-Natta 촉매를 사용한 올레핀 중합에서 수소분압이 중합속도에 미치는 영향은 촉매, 단량체 등 중합조건에 따라 비교적 다양하게 보고되고 있는데 수소에 의해 중합속도가 증가하는 경우도 있으며,^{3,4} 반면에 감소하는 경우도^{5,6} 보고되어 있다. 또한 Okura 등은⁷ 프로필렌 중합시 $\text{TiCl}_3/\text{triethylaluminum}$ 을 사용한 경우는 수소분압이 증가함에 따라 중합속도가 증가하였다가 감소하는 최고점이 나타남을 보고 하였다. 최근 Keii는⁸ 동역학모델로 부터 다음 식(1)을 유도하여 수소가 중합속도에 미치는 영향을 설명하였다.

$$R_p^0 = R_p \frac{1 + a[H_2]}{(1 + \theta^0(p^*) a [H_2])^2} \quad (1)$$

여기서 $a = \frac{K_H}{K_A[A]}$ 이고, $\theta^0(p^*) = \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A]}$ 이며, R_p^0 는 수소 존재 시 중합속도, R_p 는 수소가 없을 때의 중합속도, $[A]$, $[H_2]$ 는 용액 중 DEAC와

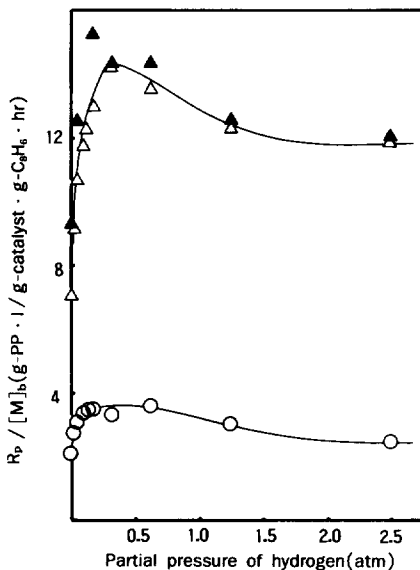


Fig. 2. The effect of the partial pressure of hydrogen on the $\bar{R}_p/[M]_b$ values: (○) Type I, propylene pressure changed, (△) Type II, propylene pressure changed, (▲) Type II, propylene pressure fixed.

Table 1. Calculated Values of Propylene Concentration in Liquid Phase.

Pressure of propylene in gas phase (kg/cm^2)	Concentration of propylene in liquid phase (mole/l)
10.00	3.00
9.98	2.99
9.96	2.98
9.92	2.96
9.88	2.94
9.84	2.93
9.68	2.85
9.36	2.71
8.72	2.44
7.44	1.95
7.00	1.80

수소의 농도이고, K_A , K_H 는 각각의 흡착평형상수이다. 식(1)에서 $K_A[A] \geq 1$ 인 경우, 즉 $\theta^*(p^*) \geq \frac{1}{2}$ 인 경우는 $\frac{R_p^0}{R_p} \leq 1$ 이 되고, $K_A[A] < 1$ 인 경우, 즉 $\theta^*(p^*) < \frac{1}{2}$ 인 경우는 $\frac{R_p^0}{R_p} > 1$ 이 되며, R_p^0 는 수소분압에 따라 최대점까지 증가하였다 감소할 것임을 알 수 있다. 본 연구 결과는 이 중 후자와 일치하는 결과로 이는 DEAC의 농도가 비교적 작고, 비교적 높은 온도인 70℃에서 실험을 행하여 K_A 값이 비교적 작아 $K_A[A] < 1$ 이 만족됨을 정성적으로 보여준다.

분자량의 변화

프로필렌 중합 시 수소분압이 고분자의 분자량에 미치는 영향은 일반적으로 Natta의 다음 식(2)로 기술될 수 있다.⁹

$$\frac{1}{\bar{M}_n^H} = \frac{1}{\bar{M}_n^0} + \alpha(P_{H_2})^{0.5} \quad (2)$$

여기서 $\bar{M}_n^H$ 는 수소 존재시의 수평균분자량, $\bar{M}_n^0$ 는 수소가 없을 때의 수평균분자량, P_{H_2} 는 수소의 분압, α 는 상수이다. Natta는 원자상태의 수소가 연쇄이동제로 작용하는 것으로 생각하고 중합체 성장속도에 대한 연쇄이동 반응속도의 비로부터 이 식을 유도했으며, 여러 종류의 Ziegler-

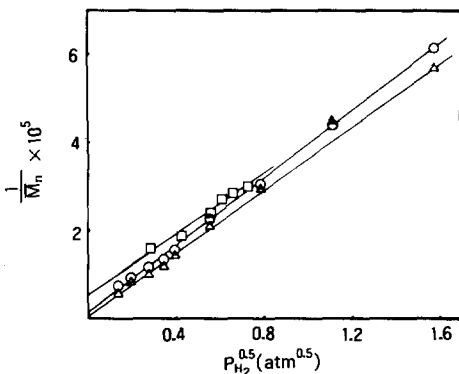


Fig. 3. The relation of the molecular weight with the partial pressure of hydrogen : (○)Type I, semibatch, (△)Type II, semibatch, (□)Type II, continuous.

Natta 촉매를 이용한 올레핀 중합에서 이 식이 잘 맞음을 실험적으로 확인하였으나 대개의 경우에는 압력이 낮은 상태의 slurry 중합이었다. 따라서 본 실험에서와 같은 비교적 압력이 높은 조건에서의 중합과 상업적인 연속 공정에 의한 slurry 중합에서도 이 식이 유효한가를 확인한 결과 Fig. 3과 같은 좋은 직선성을 얻을 수 있었다. Fig. 3에서 구한 직선에서 아래의 관계식들을 구할 수 있었다. 즉 Type I 촉매를 사용한 반회분식 중합인 경우는 :

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = 1.04 \times 10^{-6} + 3.82 \times 10^{-5} (P_{H_2})^{0.5}$$

Type II 촉매를 사용한 반회분식 중합인 경우는 :

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = 4.30 \times 10^{-7} + 3.71 \times 10^{-5} (P_{H_2})^{0.5}$$

Type II 촉매를 사용한 연속 중합인 경우는 :

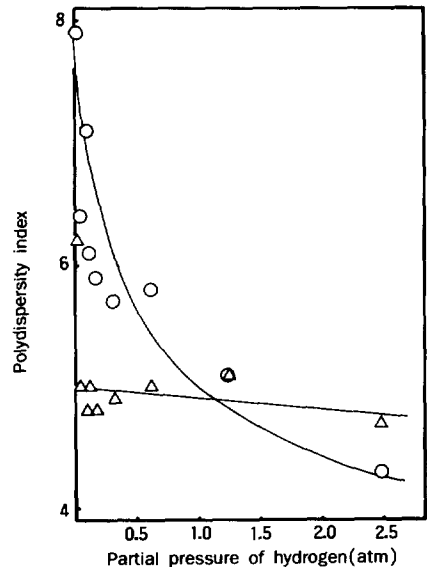


Fig. 4. The effect of the partial pressure of hydrogen on the polydispersity index : (○)Type I, (△)Type II.

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = 5.35 \times 10^{-6} + 3.40 \times 10^{-5} (\text{PH}_2)^{0.5}$$

의 관계식을 얻었다. 위의 식으로 부터 $\bar{M}_n^0$ 값을 구하면 반회분식인 경우는 Type I 촉매와 Type II 촉매에 대해서 각각 960,000, 2,330,000이며, Type II 촉매를 사용한 연속식의 경우는 190,000으로 반회분식 보다 작은 값을 가졌다.

또 수소분압에 따른 중합체의 분자량 분포의 변화를 조사하기 위하여 GPC로 반회분식으로 중합한 각 시료의 다분산성($\bar{M}_w / \bar{M}_n$)을 측정하여 Fig. 4에 나타내었는데, Type II 촉매의 경우는 수소분압에 대해 큰 영향을 받지 않고 대부분 5 부근의 값을 가졌으나, Type I 촉매를 사용한 경우는 수소분압이 증가함에 따라 8로부터 4정도 까지 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 이는 가해진 수소에 의해 촉매 활성점의 활성이 균일화 되며, 이러한 효과가 Type I 촉매에서 더 크게 나타남을 보여준다.

Isotactic Index(II)의 변화

수소분압을 변화시키면서 반회분식으로 프로필

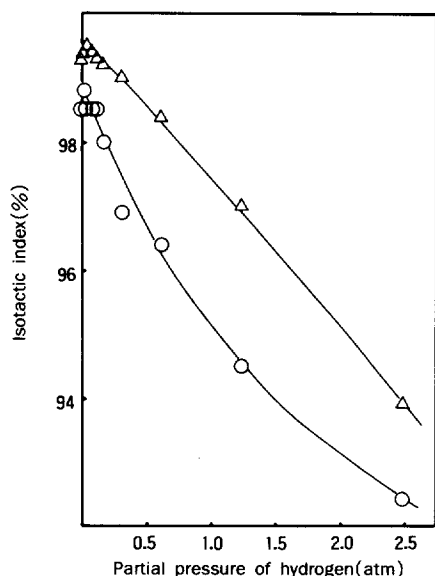


Fig. 5. The effect of the partial pressure of hydrogen on the isotactic index : (○)Type I, (△) Type II.

렌을 중합한 경우 얻어진 중합체의 II 값의 변화를 Fig. 5에 도시하였는데, Type I 촉매, Type II 촉매 모두에서 수소분압이 증가함에 따라 II 값이 감소하였으며, Type I 촉매를 사용한 경우에 Type II 촉매를 사용한 경우보다 더 낮은 II 값을 나타내었다. II 값에 의한 isotacticity의 측정은 n -헵탄에 의한 용해도로 부터 isotacticity를 측정하는 방법으로 분자량에 따라 그 값이 달라져 핵자기 공명 분석에서 동일한 isotacticity를 갖는 시료도 분자량이 작을수록 II 값이 작게 나타나므로,¹⁰ Fig. 5의 결과는 분자량의 감소에 의한 영향도 일부 함께 나타난 것으로 생각된다. 따라서 $\bar{M}_w$ 에 따른 II 값을 조사하여 Fig. 6에 도시하였는데 낮은 $\bar{M}_w$ 에서 II 값이 낮음을 알 수 있으며, Type II 촉매로 중합한 경우 Type I 촉매로 중합한 경우보다 II가 크게 나타났다. 이러한 사실로 미루어 Type II 촉매가 Type I 촉매보다 높은 입체규칙성을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다.

열적 성질의 변화

수소분압을 변화시키면서 각 촉매로 중합한 경우 $\bar{M}_w$ 에 따른 중합체의 T_m 을 측정하여 Fig. 7에 나타내었는데 예측할 수 있는 바와 같이 Type I, Type II 촉매 모두에 대해 $\bar{M}_w$ 가 증가함에 따라 T_m 이 증가하다가 $\bar{M}_w$ 가 300,000 이상에서는 거의 일정한 값을 유지하는 경향을 나타내고 있었다. 또 $\bar{M}_w$ 에 따른 중합체의 T_c 의 변화를 나타낸 Fig. 8을 보면 알 수 있듯이 T_c 는 $\bar{M}_w$ 가 감

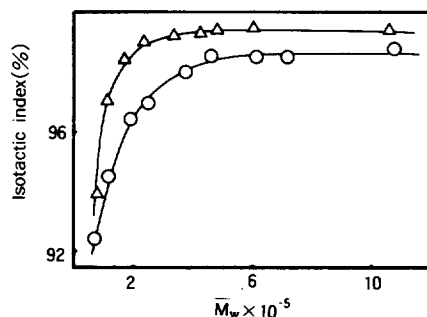


Fig. 6. The dependence of the isotactic index on the weight average molecular weight : (○)Type I, (△)Type II.

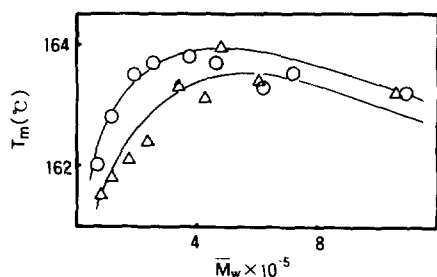


Fig. 7. The dependence of the melting point on the weight average molecular weight : (○)Type I, (△)Type II.

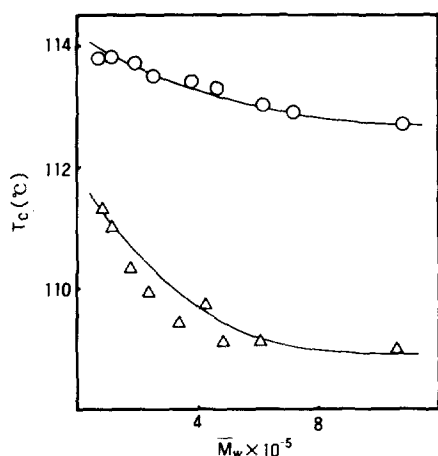


Fig. 8. The dependence of the crystallization temperature on the weight average molecular weight : (○) Type I, (△) Type II.

소함에 따라 점차 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 분자량이 작을수록 결정화 속도가 증가하여 결정화에 필요한 과냉각 정도가 감소하기 때문으로 생각할 수 있었다.¹¹ 또한 Type I 촉매로 중합한 PP의 T_c 가 Type II로 중합한 경우보다 높게 나타나는데 이는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 Type I 촉매로 중합한 경우에 isotacticity가 낮아 atactic 한 부분의 가소효과에 의해 결정화 속도가 증가하는 것으로 생각되었다.¹²

결론

Lewis 염기로 처리한 두 종류의 상업용 Ziegler-

Natta 촉매를 사용한 프로필렌의 중합에 수소가 미치는 영향을 조사한 결과 수소 분압이 증가함에 따라 $\bar{R}_p$ 는 증가하다 감소하여 최대값을 가졌으며, 분자량, II 및 T_m 은 감소하였고 T_c 는 증가하는 경향을 보였다. 한편, 분자량 분포는 수소 분압이 증가함에 따라 좁아지는 경향을 보였다.

참고 문헌

1. Y. T. Jeong, Y. T. Kim, H. M. Jeong, and D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **12**, 229(1988).
2. M. Oku, *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **7**, 31(1975).
3. H. G. Yuan, T. W. Taylor, K. Y. Choi, and W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1691(1982).
4. W. W. Buls and T. L. Higgins, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **11**, 925(1973).
5. K. Soga and T. Shiono, *Polym. Bull.*, **8**, 261(1982).
6. L. L. Böhm, *Makromol. Chem.*, **182**, 3291(1981).
7. I. Okura, K. Soga, A. Kojima, and T. Keii, *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 2717(1970).
8. T. Keii and K. Soga, "Catalytic Polymerization of Olefins (T. Keii and K. Soga, editor), Kodansha, Tokyo, 1986, p20.
9. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, and F. Bernardini, *Chim. Ind.(Milan)*, **41**, 419(1958).
10. D. R. Burfield and P. S. T. Loi, "Catalytic Polymerization of Olefins(T. Keii and K. Soga, editor)", Kodansha, Tokyo, 1986, p387.
11. K. Kamide and K. Fujii, *Kobunshi Kagaku*, **25**, 155(1968).
12. E. Martuscelli, M. Pracella, and L. Crispino, *Polymer*, **24**, 693(1983).
13. "Technical Data Book-Petroleum Refining, 4th ed.", American Petroleum Institute, Washington D. C., 8-55, 1983.