

금속알킬로의 연쇄이동 반응이 δ -TiCl₃ · 1 / 3AlCl₃ / DEAC 촉매의 프로필렌 중합거동에 미치는 영향

윤진산 · 박영훈 · 김재연*

인하대학교 고분자공학과 · *한국화약그룹 종합연구소
(1989년 8월 30일 접수)

Effects of Chain Transfer to Aluminum Alkyl Reaction on the Behavior of Propylene Polymerization over δ -TiCl₃ · 1/3AlCl₃/DEAC Catalysts

Jin-San Yoon, Young-Hoon Park, and Jae-Youn Kim*

Dept. of Polymer Sci. & Tech., Inha Univ., Inchon 402-751, Korea

*Research Center Korea Explosive Group., Daejeon 301-343, Korea

(Received August, 30, 1989)

요약: δ -TiCl₃ · 1 / 3AlCl₃ / DEAC 촉매계에 의한 프로필렌 중합속도의 감소현상을 유발하는 주요 원인을 분석하였다. 전이금속 성분의 환원반응과 확산 저항의 증가 이외에 단량체 내의 불순물 혼입에 대하여 조사하였으나 타당한 원인이 아닌 것으로 판명되었다. 촉매 활성 퇴화의 주 원인은 DEAC으로의 연쇄이동 반응에 의하여 생성된 부생성물이 촉매 활성점에 DEAC와 함께 경쟁적으로 흡착되기 때문인 것으로 판단 되었으며, 이 때 부생성물은 프로필렌에 대한 중합 활성이 없는 물질이었다. 이 촉매계에서 aging에 의한 활성 퇴화는 관찰되지 않았으나, 중합이 시작되고 나면 단량체 농도를 0으로 하였을 경우에도 촉매의 활성이 계속적으로 감소하는 것으로 부터 이 촉매계에 의한 프로필렌 중합의 개시반응에는 프로필렌의 존재가 필요함을 알게 되었다.

Abstract: Main causes were analyzed for the rate decrease of propylene polymerization over δ -TiCl₃ · 1 / 3AlCl₃ -DEAC catalysts. Besides the reduction reaction of transition metal and the increase in diffusional resistance, intrusion of poisonous impurities with the feed monomer was investigated, which was proved to be unreasonable. It was concluded that the activity decay of the catalyst is principally ascribed to the competitive adsorption on the active site of DEAC and by-product of chain transfer to DEAC reaction, which was unreactive at all toward propylene polymerization. Aging the catalyst didn't affected its activity, while the activity decreased even in the absence of monomer when the polymerization began, from which the presence of propylene was inferred to be needed for initiation of the reaction with this catalyst system.

서 론

최근 진행되고 있는 프로필렌의 중합에 관한 연구는 높은 활성을 가진 촉매를 개발하여 촉매 단위 무게당 중합체의 생성량을 올림으로써 중합체 내의 촉매 잔사 함량이 10ppm 이하로 되게 하여 중합체의 색상이나 부식에 문제가 없도록 하며, 촉매에 높은 입체 규칙성 제어 능력을 부여함으로써 폴리프로필렌의 입체규칙성을 향상 시킴과 함께 비결정질 고분자 물질을 추출하는 공정을 생략함으로써 공정의 단순화를 이룩하여 제품의 경제성을 높이는 점에 모아지고 있다.

그러나 촉매의 활성을 화학적으로 올리면 반응물질의 확산 문제가 유발되므로 생산량이 꼭 비례적으로 증가하지 않을 뿐만 아니라 고활성 촉매일수록 열전달 문제가 심각하여지기 때문에 polymer particle의 morphology control이 더욱 어려워진다. 이에 더하여 새로 개발된 촉매는 기존 공정의 큰 개조없이 바로 응용될 수 있어야 하는 제약을 받는다. 따라서 촉매의 개발에 관한 연구에 병행하여 원하는 물성의 고분자 물질을 얻기 위한 중합공정의 운전조건 및 방법에 관한 연구도 필히 요구된다고 볼 수 있다.

촉매 활성의 퇴화에 관한 연구는 중합물의 물성 조절 및 중합반응기의 원활한 운전을 위하여 필히 연구되어야 할 사항이다. 생성된 중합체 입자는 촉매 입자의 shape를 그대로 replication 하는 것으로 알려져 있으며 그 크기는 촉매의 활성과 반응기내 촉매의 retention time distribution에 의존하므로, particle size와 size distribution 및 morphology는 촉매 활성의 퇴화 현상에 크게 영향 받는다.

프로필렌 중합용 촉매의 활성 퇴화에 관하여 많은 연구 결과가 보고 되었다.^{1~15} 촉매 활성 퇴화의 mechanism은 촉매 / 조촉매 계의 종류에 따라 여러 종류가 있을 수 있으나 최근 널리 인정되고 있는 이론은 중합 활성이 비교적 높은 Ti^{3+} 이 조촉매인 금속 알킬에 의하여 Ti^{2+} 로 과도하게 환원되

기 때문이라는 것이다.⁵

$\delta-TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ (Stauffer) / DEAC(diethylaluminium chloride)촉매계로써 프로필렌을 중합할 때 나타나는 중합속도 저하현상도 이 환원반응에 기인한다고 믿어져 왔다. 그러나 최근 이 촉매계를 반응온도에서 장시간 동안 aging한 후에도 중합반응 속도의 거동이 aging이 없었을 때와 유사하게 나타나는 실험결과로부터 금속알킬로의 연쇄이동 반응에 의한 부생성물이 촉매의 활성점에 금속알킬과 함께 경쟁적으로 흡착된다는 모델이 도입되었으며,¹⁴ 이 때 부생성물은 Caunt¹⁵가 제시한 바와 같이 EADC로 가정하였다.

본 연구에서는 Stauffer / DEAC 촉매계에 의한 프로필렌의 중합속도 저하현상을 여러 관점에서 분석하고 각 모델에 대한 인자의 값들을 얻은 후 그 모사결과를 실험사항과 비교함으로써 촉매 활성 퇴화에 대한 타당한¹ 반응기구를 제시하고자 한다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 조촉매의 함량에 따른 프로필렌 중합속도 추이를 나타낸다. 실험 방법은 전보^{14, 16}에 보고한 바와 동일하다. 중합시간에 따라 중합속도가 점차 감소함을 알 수 있으며 Yoon등¹⁶은 $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$

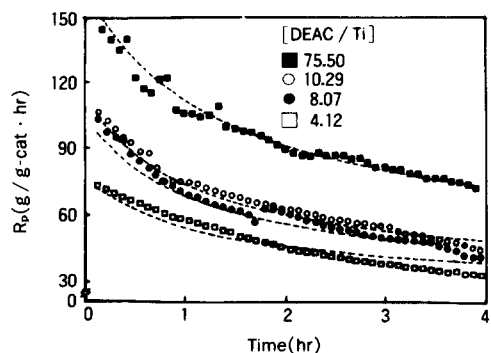


Fig. 1. Variation of polymerization rate with time: $T=70^{\circ}C$ $P_{propylene}=6.7atm$, ---- model predictions, experimental data by Yoon et al.¹⁴

의 환원반응이 그 원인이 아님을 ethylene-propylene 공중합을 이용하여 밝혔다. Chien¹²은 반응기내로의 불순물 혼입이 α -TiCl₃/DEAC 촉매계의 중합속도 저하현상 원인 중의 하나라고 판단하였으며 최근 Tang¹⁷은 프로필렌 중합에서 TiCl₃ · TiCl₄ · n-Bu₂O/DEAC 촉매계와 TiCl₃ · 1/3 AlCl₃/DEAC 촉매계의 활성점 농도 변화와 중합속도 변화의 추이가 상호 유사한 것으로 부터 중합속도의 저하는 촉매 활성점 농도의 감소에 기인한다고 보고하였다.

불순물의 혼입이 반응기의 leakage로부터 유발된다면 반응기 내로의 leak 정도는 반응기 내외의 압력차에 비례할 것이므로 반응기 내의 압력을 일정하게 유지하는 반회분식 중합반응기에서는 중합속도가 직선적으로 감소할 것이다. 이는 실제 관찰되는 실험결과와는 다르며 반응기 내부 압력을 높게 유지한 경우 더 큰 폭의 중합속도 감소가 일어나는 것으로 부터 타당한 원인이 아님을 알 수 있다.

단량체와 함께 불순물이 유입되어 촉매 활성을 직접적으로 정지시키는 것을 촉매 활성 퇴화의 한 원인으로 생각할 수도 있다. 이 때 단량체의 유입 속도는 반응기내의 압력을 일정하게 유지하는 경우 중합 속도와 동일하며, 유입 단량체 중 촉매 활성을 정지시키는 불순물의 몰 분율을 y, 촉매 활성점과 유입된 불순물과의 반응계수를 n이라고 할 때

촉매 활성점의 농도에 대한 물질 수지식은

$$C^* = C_0^* - n \int_0^t y R_p dt - n K_y \left(\frac{\text{mole}^*}{\text{mole-Ti}} \right) \quad (1)$$

와 같다. 식(1)의 오른쪽 세번째 항은 반응기를 단량체로써 채울때 유입되는 불순물의 양을 나타낸다.

중합반응 속도를

$$R_p = k_p \frac{K_A[A]}{1+K_A[A]} C^* M \quad (2)$$

로 둘때, 중합속도 변화는

$$\frac{dR_p}{dt} = - \{ n y k_p M \frac{K_A[A]}{1+K_A[A]} \} R_p \quad (3)$$

가 되어 중합속도 자체에 대하여 1차인 형태로 그 속도가 감소하며 식(3)의 괄호안의 항이 1차 퇴화속도 상수이다. 여기서 k_p 및 K_A는 성장반응 속도 상수 및 DEAC의 흡착 평형상수이며 [A] 및 M은 각각 DEAC와 단량체의 농도를 나타낸다.

Fig. 1의 data를 이용하여 식(3)의 각 인자들의 값을 최적화 방법에 의하여 구한 결과,

$$n y = 6.9 \times 10^{-6} \quad (4)$$

으로 계산되었다. 따라서 단량체 중에 ppm 수준의 불순물이 있는 경우에도 큰 중합속도 감소가 초래됨을 알 수 있다.

Fig. 2 및 Fig. 3은 각각 1차 퇴화속도 상수의 DEAC 농도 및 중합온도에 대한 의존성을 나타내며 실선은 식(3)으로 부터 예측한 1차 퇴화속도 상수의 값이다.

Fig. 4는 기상 중합반응기에서 프로필렌 중합을 시작하여 일정시간 후에 반응기로 부터 프로필렌을 배기시키고, 다시 프로필렌 기체를 유입하여 중합을 계속하는 과정을 반복하였을 때의 중합속도 추이를 나타내며 실선은 식(4)로써 예측한 결과이다. 실험결과와 모사결과는 단량체 배기-재유입 반복 싸이클의 초기에는 비교적 잘 일치하나,

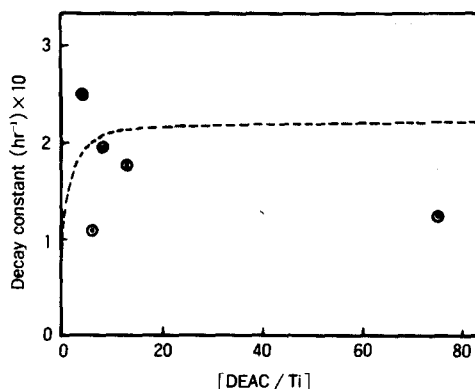


Fig. 2. First order decay constants as a function of DEAC concentration; T=70°C, P=6.7atm.

이 사이클의 횟수가 증가함에 따라 큰 차이가 있음을 알 수 있다.

프로필렌 중합반응 기구 중 DEAC으로의 연쇄 이동 반응은

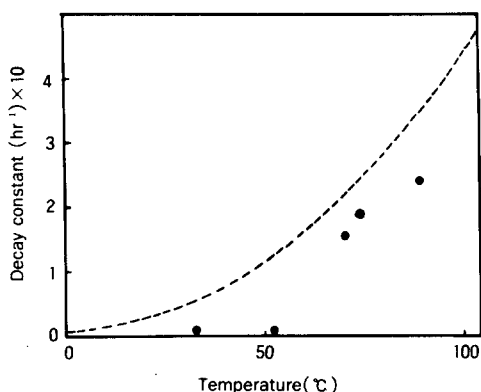
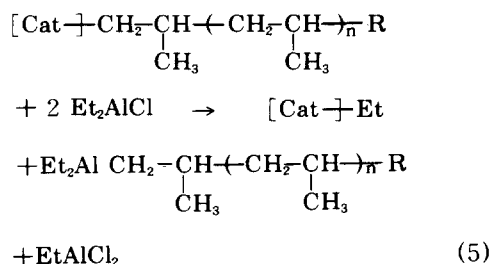


Fig. 3. First order decay constants as a function of polymerization temperature: $P=6.7\text{atm}$, $[\text{DEAC} / \text{Ti}]=10.29$.

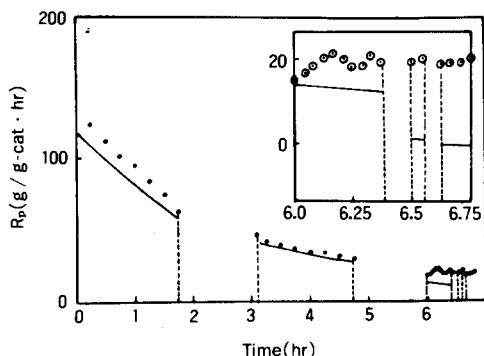


Fig. 4. Propylene polymerization rate with repeated monomer evacuation and reintroduction: $T=70^\circ\text{C}$, $P=6.7\text{atm}$, $[\text{DEAC} / \text{Ti}]=10.29$, — model prediction.

과 같이 나타낼 수 있다.¹⁵ Caunt¹⁵는 이 때 생성된 부생성물인 EADC(ethylaluminum dichloride)가 촉매 활성점의 활성을 퇴화시킨다고 판단하였으며 Yoon등¹⁴은 EADC를 부생성물로써 가정하였을 때 DEAC와 EADC가 경쟁적으로 촉매 활성점에 흡착된다는 모델로써 중합반응 도중 단량체의 농도를 0으로 한 기간동안 일어나는 중합속도 감소와 반응 도중 조촉매의 양을 증가하였을 때 중합속도가 크게 증가하는 현상등과 같은 많은 실험적인 사실을 정확히 예측하였다.

Stauffer 촉매를 EADC 조촉매 하에서 중합하였을 때 중합속도는 Fig. 5와 같이 DEAC를 조촉매로 하였을 때 보다 낮았으며, 생성된 폴리프로필렌은 매우 tacky 할 뿐만 아니라 분자량도 300 수준에 머물렀다.

Fig. 6은 생성된 폴리프로필렌의 수평균 분자량에 대한 실험결과와 EADC를 부생성물로 가정하였을 때 이 모델로써 DEAC으로의 연쇄이동만 고려하여 예측한 수평균 분자량을 나타내고 있다. 생성된 폴리프로필렌의 isotactic index는 중합반응 시간에 따라 거의 일정하였다.

이로부터 DEAC으로의 연쇄이동 반응의 부생성물이 EADC가 아닌 프로필렌 중합에 대한 활성이 없는 물질로 결론하면, 중합속도에 관한 모델식은

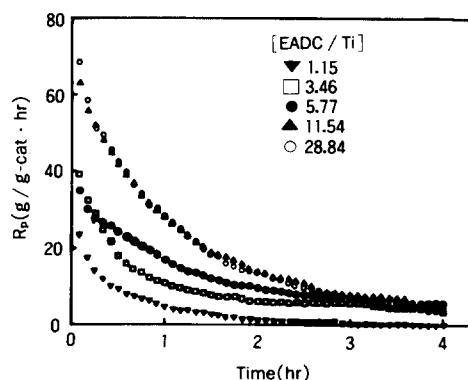


Fig. 5. Rate of propylene polymerization as a function of polymerization time: $P_{\text{propylene}}=6.7\text{atm}$, $T=70^\circ\text{C}$

$$R_p = k_p \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A] + K_I[I]} C^* M \quad (6)$$

으로 나타낼 수 있으며, DEAC([A])와 부생성물([I])의 농도가

$$\frac{d[A]}{dt} = -2k_t C^* [A]^{1/2} \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A] + K_I[I]} \quad (7)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_t C^* [A]^{1/2} \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A] + K_I[I]} \quad (8)$$

과 같이 표현된다고 보완할 경우, 이 모델로써 예측한 중합속도 변화는 Fig. 1의 점선과 같다. 이때 사용한 변수값은

$$\begin{aligned} k_p C^* &= 0.880 (1 / \text{mole-Ti} \cdot \text{s}) \\ K_A &= 0.198 (\text{mole} / \text{mole-Ti})^{-1} \\ k_t C^* &= 2.4 \times 10^{-4} (\text{mole} / \text{mole-Ti})^{1/2} \text{s}^{-1} \\ K_I &= 5.94 (\text{mole} / \text{mole-Ti})^{-1} \end{aligned} \quad (9)$$

이었다. 여기서 $k_t C^*$ 값은 중합반응 속도 데이터로부터 최적화에 의하여 구한 것이기 때문에 중합반응 속도가 연쇄이동 반응이 의하여 생성된 부생성물의 경쟁적인 흡착 현상 이외에, 불순물 혼입 등 다른 요인이 병행하여 일어난다면 실제의 $k_t C^*$ 값은 더 작을 것이다.

용매 슬러리형의 반응기를 사용할 경우 생성 중합체 중에서 용매에 용해되는 무정형 폴리프로필렌이 반응기 내에 축적되어 반응액의 점도를 높힘

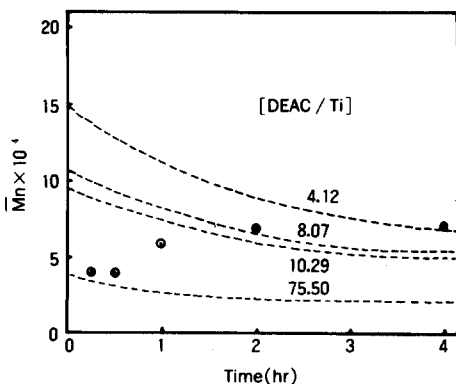


Fig. 6. Number average molecular weight of polypropylene as function of polymerization time: T=70°C, P=6.7atm: -----simulated curves.

에 따라 기체-액체 경계면의 물질전달 저항이 증가되어 중합반응 속도가 시간에 따라 감소할 수도 있으며,¹⁸ 수소를 분자량 조절제로 사용하여 semi-batch 형 반응기로써 중합할 경우에는 고체인 생성 폴리프로필렌이 축적됨으로 인하여 용매의 수위가 상승하므로 반응기 내의 기체상의 부피가 중합시간에 따라 점차 감소하게 된다. 그러므로 용매내의 수소 농도가 증가하며, 프로필렌의 농도가 감소하므로 프로필렌의 중합속도 거동에 영향을 미치게 된다. 프로필렌의 중합속도는 수소의 농도가 증가함에 따라 증가하다가 감소하는 추세를 나타낸다.¹⁹

Fig.7은 프로필렌 중합 도중 프로필렌을 제외한 제거한 후 일정시간이 경과한 다음 프로필렌을 유입하여 중합속도를 측정한 실험결과와 식(9)의 변수값을 이용하여 모사한 결과를 나타낸다. 중합반응이 시작되고 난 후에는 비록 단량체의 농도가 0으로 유지되는 기간 동안에도 계속적인 촉매 활성의 퇴화 현상이 관찰됨을 알 수 있으며 식(6)의 모델은 이 실험을 비교적 잘 예측해 주고 있다고 할 수 있다. Stauffer 촉매를 25wt% DEAC의 헵탄 용액속에서 70°C 및 90°C로 22시간 aging한 후 프로필렌을 중합하였을 때 중합속도의 거동에 큰 변화가 관찰되지 않았을 뿐만 아니라¹⁴ 같은 촉매로써 에틸렌-프로필렌 공중합을 행하였을 때 공중합체의 조성이 aging 시간에 무관하게 일정한 것

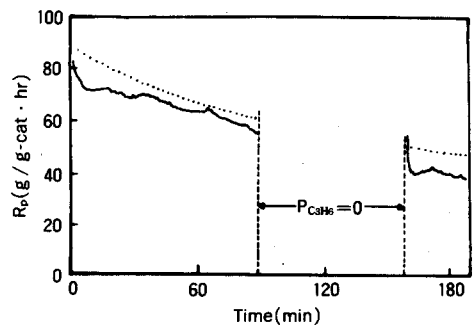


Fig. 7. Interrupted polymerization experiment. :T=70°C P_{Propylene}=7.5atm, [DEAC / Ti]=5.0, ----- model prediction, — experimental data by Choi et al.

으로 부터¹⁶ aging에 의한 촉매의 변성은 일어나지 않음이 확인된다. 그러므로 프로필렌이 존재하지 않으면 촉매의 프로필렌 중합에 대한 initiation이 일어나지 않음을 본 모델로 부터 유추할 수 있다. Kohara 등⁸도 프로필렌 중합용 촉매의 initiation을 위하여는 프로필렌의 존재가 필요함을 보고한 바 있다.

Stauffer-DEAC 촉매 계로써 프로필렌을 중합하는 도중 DEAC를 추가로 과량 투입하였을 때 중합반응속도는 크게 상승한다.¹⁴ 이에 반하여 Stauffer 촉매를 TEA 조촉매 하에서 에틸렌-프로필렌 공중합을 행하였을 때는 aging 뿐만 아니라 중합 시간에 따라 공중합체내의 프로필렌 함량이 크게 감소하였으며¹⁶ DEAC를 추가로 투입하였을 때 프로필렌 중합속도의 증가도 관찰되지 않았으므로¹⁴ 촉매 활성의 퇴화는 촉매-조촉매 종류에 따라 서로 다른 원인으로 부터 초래됨을 알 수 있다.

Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 중합반응 시간에 따라 수평균 분자량이 점차 증가하는 것은 연쇄이동 반응에 의하여 DEAC의 농도가 감소하므로 DEAC 으로의 연쇄이동 반응속도가 느려지기 때문인 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 논문은 한국과학재단 연구비의 지원으로 이루어진 연구결과와 일부로 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. W. R. Schmeal and J. R. Street, *AIChE J.*, **17**, 1188(1971).
2. D. Singh and R. P. Merrill, *Macromolecules*, **4**(5), 599 (1971).
3. S. Floyd, K. Y. Choi, T. W. Taylor, and W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2935 (1986).
4. S. Floyd, K. Y. Choi, T. W. Taylor, and W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2231 (1986).
5. Y. Doi, M. Murata, and K. Yano, *I & EC. Prod. Res. Dev.*, **21**, 580 (1982).
6. U. Giannini, *Makromol. Chem. Suppl.*, **5**, 216 (1981).
7. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Chapter 2, Kodansha, 1972.
8. T. Kohara, M. Shinoyama, Y. Doi, and T. Keii, *Makromol. Chem.*, **180**, 2139 (1979).
9. P. Pino, B. Rotzinger, and E. Achenbach, *Makromol. Chem. Suppl.*, **13**, 105 (1985).
10. J. C. W. Chien and C. I. Kuo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 761 (1985).
11. R. Spitz, J. L. Lacombe, and A. Guyot, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2625(1984).
12. J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 425 (1963).
13. K. Y. Choi and W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1065 (1985).
14. J. S. Yoon and W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26** (3), 415(1987).
15. A. D. Caunt, *J. Polym. Sci., Part C*, **4**, 49 (1963).
16. J. S. Yoon, Y. T. Jeung, J. W. Park, J. Y. Kim, and D. H. Lee, *Polym. Bull.*, **22**, 233(1989).
17. S. Tang in "Catalytic Polymerization of Olefins", T. Keii and K. Soga Ed., Kodansha, Elsevier 165(1985).
18. J. S. Yoon, K. H. Lee, and J. Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **13** (6), 508 (1989).
19. G. E. Mann, MS Thesis, University of Wisconsin, Madison(1985).