

반회분형 Slurry공정으로부터 Ziegler-Natta 촉매에 의한 Ethylene-Propylene 공중합체의 합성 : 2. 단량체 공급비의 영향

김 재 현 · 이 학 성* · 김 병 규**
대한유화 PE부 · *울산대학교 화공과 · **부산대학교 고분자공학과
(1990년 7월 30일 접수)

Ethylene-Propylene Copolymerizations with Ziegler-Natta Catalysts in a Semibatch Slurry Process : 2. Effects of Monomer Feed Ratio

Jae Hyun Kim, Hak Sung Lee*, and Byung Kyu Kim**
P. E. Department, Korea Petrochemical Ind. Co., Ltd., Ulsan 680-110, Korea
**Dept. of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*
***Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*
(Received July 30, 1990)

요 약 : 3종의 Ziegler-Natta계 촉매를 사용하여 반회분형 slurry반응기에서 에틸렌-프로필렌 공중합을 행하였으며, 단량체 공급비에 따른 촉매활성의 변화와 생성공중합체의 조성의 변화를 검토하였다. 아울러 Fineman-Ross식으로 부터 단량체 반응성비를 구하였으며, 생성공중합체의 고유점도 및 녹는점의 변화를 측정하였다.

Abstract : Ethylene-propylene copolymerizations with 3 types of Ziegler-Natta catalyst were carried out in a semibatch slurry reactor. The effects of monomer feed ratio on catalyst activity and copolymer composition were examined. From Fineman-Ross equation, monomer reactivity ratios were determined. Intrinsic viscosities and melting temperature of the copolymers were also measured.

서 론

에틸렌-프로필렌 공중합체는 밀도가 작고, 가공이 용이하며 극성화합물에 대한 내약품성이 좋을 뿐만 아니라 가격이 저렴하여 플라스틱이나 탄성체로서의 응용범위가 넓다. 에틸렌-오레핀 공중합은 주로 전

이금속염화물과 유기금속화합물의 복합체로 구성되는 Ziegler-Natta(Z-N) 촉매로 행해지며,¹ 촉매의 종류나 반응공정 및 공정변수등에 의해 생성공중합체의 입체규칙성, 분자량, 분자량분포 등이 다양하게 달라지며 이로 인한 밀도, 점탄성적 성질, 및 유동특성등이 다양하게 달라질 수 있다.²

본 실험에서는 전보³와 같이 $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3 \text{AlCl}_3$ 에 조촉매로서 diethylaluminumchloride(DEAC)(촉매 A) 및 triethylaluminum(TEA)(촉매 B)를 사용한 일명 제1세대 Z-N촉매와, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 에 TiCl_4 를 담지시켜 제조한 일명 제2세대 고효율촉매(촉매 C)를 사용, 에틸렌-프로필렌 공중합을 반회분형 slurry 반응기에서 제조하는 경우, 촉매의 종류 및 기상단량체공급비가 촉매의 활성, 생성공중합체의 고유점도 및 열적성질에 미치는 영향을 검토하였으며, 아울러 Fineman-Ross식을 이용, 단량체반응성비(r_1 , 및 r_2)를 구하였다.

실 험

본 실험에 사용한 시약, 촉매 및 실험절차는 전보³에서 기술한 바와 같다. 단량체인 에틸렌과 프로필렌은 순도 99.5% 이상의 것을 사용하였으며, 원하는 비율로 혼합기에 투입, magnetic driver로 교반을 계속하면서 중합기 압력이 일정하게 유지되도록 압력조절 밸브를 통하여 지속적으로 중합기에 공급하였다. 중합기는 직경 10 cm, 높이 20 cm인 원통형 stainless steel autoclave를 사용하였으며, 수조에서 가열하였다. 내용물은 magnetic driver로 교반하였으며, 이때 slurry중합에서의 교반효율을 감안하여 축 상하부에 각각 2 blade impeller를 부착시켰다. 반응은 n-hexane과 촉매를 반응기에 투입한 후, 반응기압이 $4 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 로 유지되도록 단량체 혼합물을 혼합조로부터 지속적으로 공급하면서 70°C 에서 행하였다. 생성공중합체의 조성분석은 적외선 분광법^{4,5}으로 행했으며, 촉매활성은 건조된 공중합체의 무게를 측정하여 구했다. 공중합체의 열분석은 시차열분석기(Du Pont 1090, DSC)로 행했다.⁶ 시료 $5.00 \pm 0.01 \text{ mg}$ 를 알루미늄팬에 넣어 뚜껑을 덮은 후 봉합(crimping)하여 사용하였으며, 공중합체 시료 중에는 결정성이 낮아 흡열 peak가 작아지는 경향이 관찰되어 시료에 동일한 열이력을 주기 위해 질소기류와 상온하에서 10°C/min 의 승온속도로 200°C 까지 가열하였으며, 200°C 에서 5분간 머문후 10°C/min 속

도로 -10°C 까지 냉각하고, 다시 5분간 머문후 10°C/min 의 승온속도로 200°C 까지 가열하여 녹는점(T_m)을 측정하였다.

고유점도 $[\eta]$ 는 $135 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 대카린(Janssen Chemiaca, Belgium)을 용매로 하고, 변형 Ubbelohde Viscometer를 사용하여 one-point intrinsic viscosity 방법을 이용하여 구했다.^{4,7,8} 반응이 끝난 후 반응기내의 기체를 환기시키고, 매틸알콜로 촉매를 비활성화시킨 후 현탁액으로부터 중합체를 추출, 여과, 건조하였다.

결과 및 고찰

기상단량체 공급비의 영향

Valvassori⁹에 따르면 $\text{TiCl}_3 + \text{TEA}$ 와 같은 불균일계 촉매를 사용하여 에틸렌-프로필렌을 공중합하는 경우, 용액중의 에틸렌 함량이 증가하면 공중합체의 에틸렌 함량도 증가하며, 중합속도도 증가하면서 에틸렌 단일중합인 경우보다도 더 큰 촉매활성을 나타낸다고 보고하였고, 또한 Ham¹⁰은 $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ 계 촉매를 사용하는 경우, 용액중의 에틸렌 농도가 증가하면 중합속도가 급격히 증가한다고 하였으며, 일반적으로 Z-N계 촉매를 사용, 에틸렌-프로필렌을 공중합하는 경우에도 이와 유사하다고 보고하고 있다.^{11,12}

Fig. 1에는 기상단량체 공급비와 촉매활성과의 관계를 나타내었으며, 촉매의 활성은 촉매종류에 무관하게 전반적으로 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 즉, 공급단량체중 에틸렌의 함량이 10~20 mole% 이상의 경우에는 촉매의 활성은 에틸렌 단일중합의 경우보다 높으며, 70~80 mole%까지는 촉매활성이 증가하다가 이 이상에서는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 B 및 C 촉매계에서는 공급단량체중 에틸렌의 함량이 80 mole%까지 증가함에 따라 촉매의 활성이 급격히 증가하나, 촉매 A의 활성은 매우 완만하게 변함을 볼 수 있다.

Fig. 2에는 각 촉매에 대한 원료조성과 공중합체의 조성과의 관계를 나타내었다. 그림에서 나타난 바와

같이 공급단량체중 에틸렌의 함량이 증가할수록 공중합체중 에틸렌의 함량이 증가하며, 투입된 단량체중의 에틸렌 함량보다 공중합체중의 에틸렌의 함량이 높게 나타나고 있음을 알 수 있으며, 이러한 현

상은 사용 Z-N 촉매는 프로필렌보다 에틸렌의 선택성이 높는데 기인한다.² 또한 촉매 A, B, C중 에틸렌에 대한 선택성은 $C < B < A$ 순으로 나타나고 있으나 이들간의 차이는 근소하였다.

반응성비의 측정

본 실험에서 사용한 촉매계에서 단량체의 반응성비를 구하기 위하여 70°C, 4 kg/cm² G 하에서 단량체 혼합물중의 에틸렌의 함량을 측정, Fig. 3, Fig. 4와 Table 1과 같이 Fineman-Ross¹⁶⁻¹⁹ 식을 이용하여 r_1

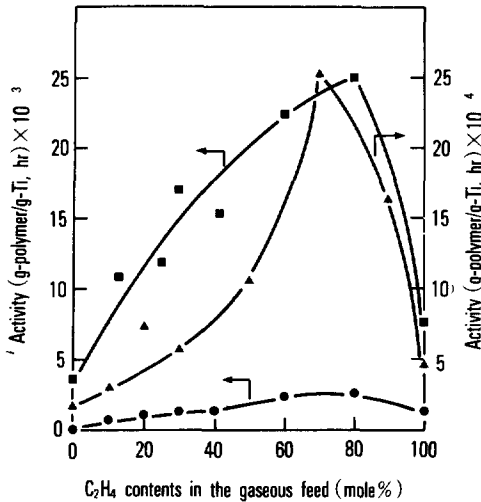


Fig. 1. Effect of C₂H₄ contents in the gaseous feed on catalyst activities at 3kg/cm² G, 70°C and 60 min : (●) TiCl₃ · 1/3AlCl₃ + DEAC, (■) TiCl₃ · 1/3AlCl₃ + TEA, (▲) Mg (OEt)₂/ID/TiCl₄ + TEA + ED.

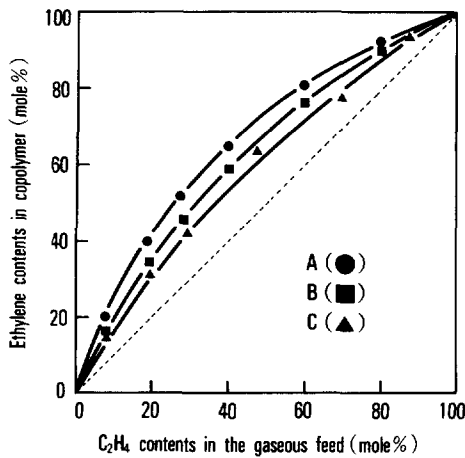


Fig. 2. Copolymer composition vs. gaseous feed composition at 3kg/cm² G, 70°C and 60 min. Same symbols as in Fig. 1.

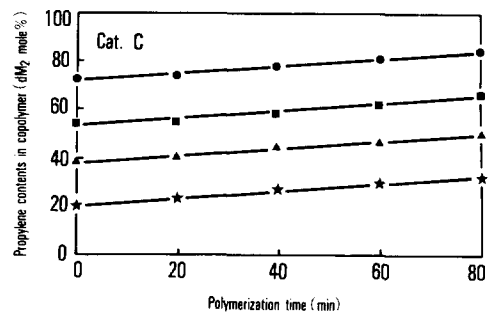
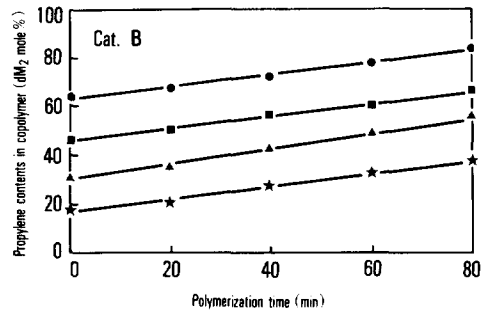
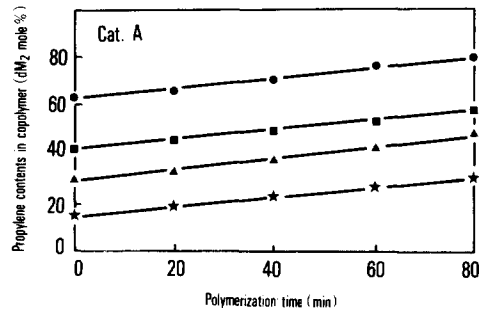


Fig. 3. Variation of copolymer composition with reaction time : (●) 10, (■) 20, (▲) 30, and (★) 50 mole% ethylene.

Table 1. Analytical Data of Ethylene-propylene Copolymerization

Run No.	Monomer Feed Mole Fraction		Liquid Phase Mole Fraction		Initial Composition in Copolymer		F	f	F ² /f	F(f-1)/f
	1**	2**	M ₁	M ₂	dM ₁	dM ₂				
A*-1	0.10	0.90	0.03784	0.96126	37	63	0.0394	0.5873	2.64×10^{-3}	-2.77×10^{-2}
A-2	0.20	0.80	0.08145	0.91855	58	42	0.0887	1.3810	5.70×10^{-3}	2.45×10^{-2}
A-3	0.30	0.70	0.13024	0.86805	70	30	0.1520	2.3333	9.90×10^{-3}	8.69×10^{-2}
A-4	0.50	0.50	0.26182	0.73818	85	15	0.3547	5.6667	2.22×10^{-2}	2.92×10^{-1}
B*-1	0.10	0.90	0.03784	0.96126	36	64	0.0394	0.5625	2.76×10^{-3}	-3.06×10^{-2}
B-2	0.20	0.80	0.08145	0.91855	54	46	0.0887	1.1739	6.70×10^{-3}	1.31×10^{-2}
B-3	0.30	0.70	0.13024	0.86805	67	33	0.1520	2.0303	1.14×10^{-2}	7.71×10^{-2}
B-4	0.50	0.50	0.26182	0.73818	82	18	0.3547	4.5556	2.76×10^{-2}	2.77×10^{-1}
C*-1	0.10	0.90	0.03784	0.96126	26	74	0.0394	0.3514	4.42×10^{-3}	-7.27×10^{-2}
C-2	0.20	0.80	0.08145	0.91855	46	54	0.0887	0.8519	9.23×10^{-3}	-1.54×10^{-2}
C-3	0.30	0.70	0.13024	0.86805	60	40	0.1520	1.6000	1.44×10^{-2}	5.70×10^{-2}
C-4	0.50	0.50	0.26182	0.73818	78.5	21.5	0.3547	3.6512	3.45×10^{-2}	2.58×10^{-1}

Where : *Catalyst systems : A : $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3 + \text{DEAC}$, B : $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3 + \text{TEA}$,

C : $\text{Mg}(\text{OEt})_2/\text{ID}/\text{TiCl}_4 + \text{TEA} + \text{ED}$, **Monomer : 1. ethylene, 2. propylene

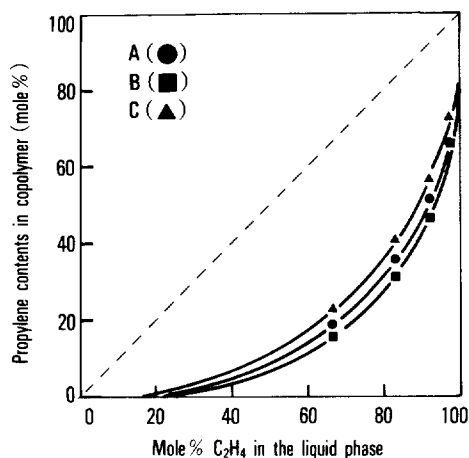


Fig. 4. Copolymer composition vs. liquid composition. Same symbols with Fig. 1.

(K_{11}/K_{22}) , $r_2(K_{22}/K_{11})$ 및 $r_1 \cdot r_2$ 값을 구하였으며 Table 2에 요약하였다.

다양한 Z-N계 촉매에 대한 에틸렌-프로필렌 공중합의 반응성비는 널리 보고되고 있으며,² 일반적으로 전이금속 촉매를 사용하는 경우 에틸렌이 프로필렌보다 쉽게 고분자구조내에 도입되는 것으로 보고되고 있다. 특히, 고체 Z-N계 촉매의 경우 에틸렌의 반응성비는 20 전후이며, 프로필렌은 0.1 근방으로

Table 2. Monomer Reactivity Ratios

Catalyst Systems	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
type A	16.31 ± 0.92	0.07 ± 0.01	1.14
B	12.44 ± 0.73	0.07 ± 0.01	0.87
C	10.91 ± 0.48	0.12 ± 0.01	1.30

Experimental conditions : 4 kg/cm² G, 70°C.

보고되고 있다. 본 실험에서 사용한 3종의 Z-N 촉매계에 대한 단량체비는 약 $10.9 < r_1 < 16.3$, 및 $0.07 < r_2 < 0.12$ 로서 3종의 촉매중 촉매 A가 에틸렌에 대한 선택성이 가장 우수함을 알 수 있다. 촉매 A 및 C는 상대적으로 블록공중합($r_1 \cdot r_2 > 1$)을, 촉매 B는 교대공중합($r_1 \cdot r_2 < 1$)을 일으킬 가능성이 큼을 제시하고 있다.

공중합체의 점도

에틸렌-프로필렌 공중합체에서 생성중합체의 점도에 영향을 미치는 인자로서 반응시간,¹³ 온도,¹⁴ 촉매농도,¹⁵ 단량체의 농도 및 조성¹⁰ 등이 있다. 본 연구에서는 A, B, C 3종의 촉매를 사용, 단량체 공급비에 따른 중합체의 고유점도를 측정하였다(Fig. 5). 그림에 나타난 바와 같이 촉매종류에 따라 약간의 차이는 있으나 전반적으로 에틸렌의 함량이 증가

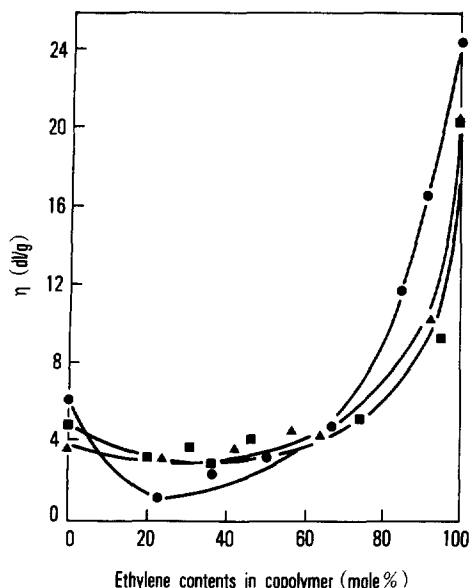


Fig. 5. Intrinsic viscosity vs. copolymer composition at 3kg/cm² G, 70°C and 60 min. Same symbols as in Fig. 1.

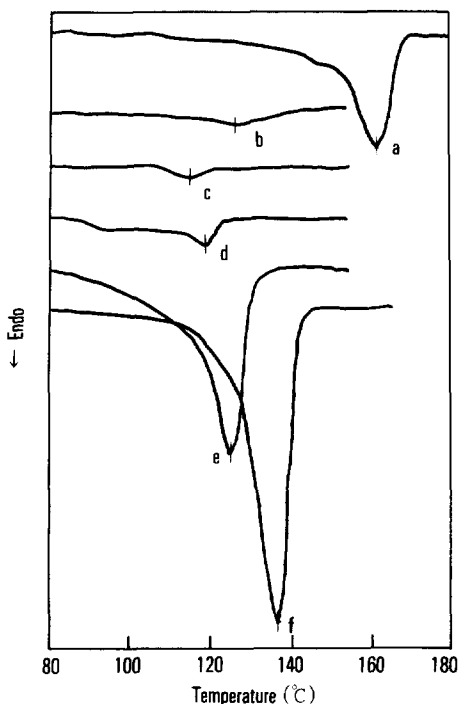


Fig. 6. DSC thermograms of copolymer from catalyst, C: a) 0, b) 24, c) 43, d) 57, e) 93, f) 100 mole% ethylene.

함에 따라 점도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히, 저활성 촉매 A를 제외한 나머지 촉매계에서는, 에틸렌 함량이 20~70 mole% 범위에서 고유점도의 변화는 1.0~5.0 dl/g으로서 비교적 완만하게 증가함을 알 수 있다.

열적성질

고활성 C 촉매를 사용, 공급단량체의 조성을 변화시키면서 얻어진 공중합체의 DSC thermogram을 Fig. 6에 나타내었다. 에틸렌 함량이 증가하면 powder 입자가 소멸하고 용매에 용해된 상태로 변화되다가, 에틸렌 단일중합체에 가까워지면서 다시 powder 형태를 취함을 주사전자현미경으로 관찰 할 수 있었으며, 이러한 morphology적 변화가 DSC thermogram에 비교적 잘 나타나고 있다. 공중합체의 조성이 1:1 부근(b, c, d)에서는 결정형성이 어려우며, 공중합체의 녹는점이 단일중합체보다 낮음을 볼 수 있다. 저활성 촉매 A 및 B도 에틸렌 함량에 따라 촉매 C와 비슷한 양상을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J. Boor, Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic, New York, 1979.
2. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 6, Wiley, 1986.
3. submitted in *Polymer(Korea)*.
4. J. F. Rabek, "Experimental Method in Polymer Chemistry", Wiley, New York, 1987.
5. ASTM D-3900, Method-A.
6. ASTM E-698-79.
7. ASTM D-1601.
8. J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **17**, 2555 (1979).
9. A. Valvassori, *Macromol. Chem.*, **61**, 46 (1963).
10. G. E. Han, "Copolymerization", Interscience, New York, 1964.
11. R. P. Quirk, "Transition Metal Catalyzed Copolymerization", Cambridge Univ. Press, New York,

- 1988.
12. N. Kashiwa, A. Mizum, and S. Minami, *Polymer Bulletin*, **12**, 105 (1984).
13. G. Bier, A. Gumboldt, and G. Lehmann, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 98 (1960).
14. E. Junghanns, A. Gumboldt, and G. Bier, *Macromol. Chem.*, **58**, 18 (1962).
15. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **51**, 411 (1961).
16. K. Soga, M. Ohtake, R. Ohnishi, and Y. Doi, *Polym. Comm.*, **25**, 171 (1984).
17. R. D. Bushick, *J. Polym. Sci.*, **3**, 2047 (1965).
18. V. Busico, L. Mero, G. Palumbo, and A. Zambell, *Makromol. Chem.*, **184**, 2193.