

반회분형 Slurry 공정으로부터 Ziegler-Natta 촉매에 의한 Ethylene-Propylene 공중합체의 합성 :

1. 중합시간 및 온도의 영향

김 재 현 · 이 학 성* · 김 병 규*

대한유화 P.E부 · *울산대학교 화공과 · **부산대학교 고분자공학과

(1990년 7월 30일 접수)

Ethylene-Propylene Copolymerizations with Ziegler-Natta Catalysts in a Semibatch Slurry Process

1. Effects of Polymerization Time and Temperature

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 행하고, 각 촉매계에 대하여 중합시간에 따른 촉매활성 및 생성공중합체의 조성의 변화를 검토하였으며, 아울러 반응온도가 촉매활성 및 생성공중합체의 조성에 미치는 영향을 조사하였다.

Abstract : Ethylene-propylene copolymerizations with 3 types of Ziegler-Natta catalysts were carried out in a semibatch slurry reactor. The variations of catalyst activity and copolymer composition with polymerization time were investigated. The effects of polymerization temperature on catalyst activity and copolymer composition were also examined.

서 론

에틸렌-프로필렌 공중합체는 플라스틱 및 고무상으로의 제조가 가능하며, 특히 고무상제품은 폴리프로필렌등과의 블렌딩에 의한 열가소성탄성체로서의 응용이 가능하여 최근 그 수요가 증가추세에 있다. 공업적으로 에틸렌-프로필렌 공중합체는 주로 Zieg-

ler-Natta(Z-N)촉매를 사용, 여러가지 공정으로 제조되고 있으며, 특히 고무상 제품은 기상공정으로 많이 생산되고 있고, 최근에는 불활성화나 탈회분화 혹은 pelletizing 과정이 필요없는 공정이 등장하고 있다.^{1,2} 에틸렌-프로필렌 공중합체 촉매개발의 기본 방향은 높은 촉매수율을 갖추면서 공중합성능이 우수하고, 분자량분포와 입자크기의 조절이 용이한 쪽

으로 설정되고 있다.

본 연구에서는 촉매활성이 서로 다른 3종의 Ziegler-Natta촉매를 사용, 저압반회분식 slurry반응기에서 에틸렌과 프로필렌을 공중합시키는 경우 나타나는 기본특성 즉, 반응시간에 따른 촉매활성 및 반응속도의 변화 및, 반응온도가 촉매활성 및 공중합체 조성에 미치는 영향을 검토하였다. 촉매로서는 제1세대 저활성촉매인 $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ 와, 제2세대 고효율성촉매인 $Mg(OC_2H_5)_2$ /internal electron doner/ $TiCl_4$ 를 사용하였으며, 조촉매로서는 DEAC(di-ethylaluminum chloride)와 TEA(tri-ethylaluminum)를 사용하였다.

실 험

시약 및 촉매

단량체로 사용한 에틸렌 및 프로필렌은 중합용으로 생산된 99.5% 이상인 것을 사용하였으며, 비활성 gas로 사용한 질소는 순도 99.999%인 것을 사용하였다. 반응용매인 *n*-hexane은 5Å 분자체가 충전된 핵산건조기를 통과시킨후, 질소 bubbling으로 산소를 제거(5ppm 이하)한 후 사용하였다.

촉매로서는 $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ (Tosho Akzo)와, $Mg(OC_2H_5)_2$ (Dynamit Nobel)에 $TiCl_4$ (Toho Titanium)를 담지시킨 일명 제2세대 Z-N 촉매를 사용하였다. 담지는, 질소분위기 하에서 3구 flask에 $TiCl_4$ (100 ml) 및 *n*-hexane을 먼저 주입한 후, $Mg(OEt)_2$ (50g) 및 dichloroethane(DCE 50ml), di-iso-butylphthalate(DIBP 30ml)를 첨가하여 100°C에서 2시간 반응시킨 후, *n*-hexane으로 수회 세척, 건조하였다. 조촉매로서는 diethylaluminumchloride

(DEAC)와 triethylaluminum(TEA)을 *n*-hexane에 15 wt%로 희석하여 사용하였으며, 담지형 촉매의 내부전자주개(internal electron doner, ID)로서는 di-iso-butylphthalate(DIBP ; Tokyo Kasei)를, 외부전자주개로서는 phenyl-tri-ethoxysilane(PTES ; Tokyo Kasei)을 사용하였다. 본 실험에서 제조한 촉매 및 이들의 일반적인 상업중합조건(10kg/cm² G, 70°C, 2hr)하에서 프로필렌의 상대적인 polymer yield와 isotacticity를 Table 1에 요약하였다.

장치 및 실험절차

중합반응은 교반기 부착, 용량 1.6ℓ, 직경 10cm인 원통형 stainless steel autoclave(Taiatsu Glass)를 수조를 이용하여 중합온도를 조절하였으며 가열 또는 냉각하면서 행하였고, 교반속도는 충분한 물질 이동이 일어날 수 있도록 1000 rpm으로 하였다.³ *n*-hexane과 촉매를 중합조에 주입한 후, 혼합조로부터 에틸렌, 프로필렌 혼합기체를 지속적으로 주입하였으며, 반응 종료시까지 반응기내의 압력을 일정하게 유지하였다. 한편, 혼합조의 압력은 중합기보다 1 kg/cm² G 이상이 되도록 유지하였으며, 혼합조의 압력은 일정조성의 단위체 공급으로 조절하였다. 일정 시간 중합후 중합기내의 기체를 환기시키고, 메틸알킬을 내용물에 가하여 촉매를 불활성화시켜 반응을 중지시키고 동시에 *n*-hexane과 함께 현탁되어있는 중합체를 추출하였다. 추출된 내용물은 여과를 거쳐 진공하 70°C에서 24시간 건조하였다.

분석

건조된 중합체의 무게를 측정하여 아래식으로 부터 촉매활성을 구하였다.

Table 1. Polymer Yield and Isotacticity of the Catalyst Systems

Catalyst systems	Catalysts	Symbols	Polymer Yield(g-pp/g-Ti)*	Isotacticity(%)
$TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3 + DEAC$	A	●	2900~3000	85~90
$TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3 + TEA$	B	■	4100~4300	60~70
$Mg(OEt)_2/ID/TiCl_4 + TEA + ED$	C	☆	220,000~270,000	92~95

(* : Polymerization Time 2hr, 10kg/cm² G, 70°C), (Monomer : Propylene)

$$\text{촉매활성} \left[\frac{\text{g-polymer}}{\text{g-Ti hr}} \right] = \left[\frac{\text{wt. of total polymer(g)}}{\text{wt. of Ti(g)} \times \text{reaction time(hr)}} \right]$$

촉매의 티타늄 함량은 volumetric 방법, 즉 적정에 의하여 티타늄의 총함량을 측정하였다. 정확한 무게를 측정한 촉매(약 0.1g)를 20ml의 농황산을 넣어 녹인 후, ammonium sulfate를 10g 가한 후 무색으로 될때까지 가열하여 완전히 용해시키고, 80ml의 증류수를 가하여 희석하고 염산 20ml를 가했다. 0.5g의 알루미늄 호일을 넣고, 다시 끓여 티타늄을 환원시킨 후 공기와의 접촉을 피하며, 상온으로 냉각시키고 지시약인 ammonium thiocyanate를 2ml 정도 첨가하여, 신속히 표준 ammonium sulfate 용액으로 적정하여 티타늄의 총함량을 측정하였다.

공중합체의 조성은 적외선분광법을 이용하여 구했다. 시편은 용융 casting⁴으로 제작하였고, 조성이 알려진 표준시료를 사용하여 검광곡선을 작성, 시료의 1156 및 722 cm⁻¹ peak의 상대적인 흡광도비로부터 공중합체의 조성을 구하였다.⁵

결과 및 고찰

중합시간의 영향

촉매의 활성은 곧 수율을 의미하므로 생산성과 밀접한 관계가 있다. 따라서 촉매활성에 관한 자료는 촉매의 개발 및 산업적 응용의 기초자료가 된다. 본 연구에서는 사용한 3종의 Z-N계 촉매에 대한 polymer yield의 시간적 변화를 Fig. 1에 도시하였다. 전반적으로 중합시간의 경과와 더불어 yield는 증가하는 경향을 보이며, 고활성촉매(C)가 저활성촉매(A 및 B)에 비하여 yield도 높고, yield의 시간적 증가 역시 뚜렷함을 볼 수 있다. 일반적으로 Z-N계 촉매를 사용하여, 에틸렌 및 프로필렌을 단일중합시키는 경우, yield는 중합시간과 더불어 증가하는 경향을 보이며,⁶ 이러한 현상이 에틸렌-프로필렌 공중합계에서도 같이 나타나고 있음을 그림에서 볼 수 있다. 또한 프로필렌중합(Table 1)의 경우와 마찬가지로

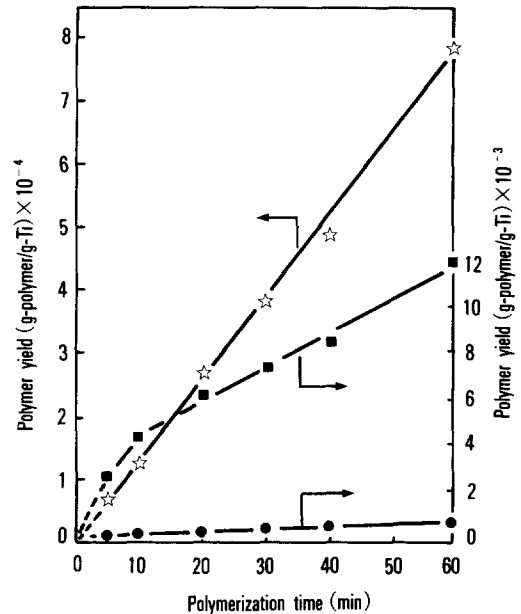


Fig. 1. Effect of polymerization time on catalyst activities at 3kg/cm² G, 70°C and 20 mole% C₂H₄ in the gaseous feed : (Cat. A ; ●) TiCl₃ · AlCl₃ · AlCl₃ + DECA, (Cat. B ; ■) TiCl₃ · AlCl₃ + TEA, (Cat. C ; ☆) Mg(OEt)₂/ID/TiCl₄ + TEA + ED.

지로 조촉매 TEA를 사용한 촉매 B가 조촉매 DEAC를 사용한 촉매 A보다 높은 활성을 나타내고 있다.

촉매활성의 시간적 변화는 중합속도의 시간적 변화에서도 뚜렷이 볼 수 있다. 에틸렌 및 프로필렌을 단일중합하는 경우 중합시간에 따른 중합속도의 변화는 전형적으로 두가지 형태로 나타난다.^{7~11} 즉, 중합속도가 반응초기에는 급격히 증가하다가 이어 감쇄현상(decay)을 보이는 경우와, 초기에는 어느 수준까지 서서히 증가한 후 일정한 수준을 유지하는 이른바 정상상태형태 및, 일정한 속도로 지속적으로 증가하는 가속화(acceleration) 현상도 드물게 보고 되고 있다.

본 연구에서 사용한 촉매 A 및 C는 전반적으로 가속화현상을, 촉매 B는 감쇄현상을 보임을 알 수 있다(Fig. 2). 따라서 조촉매 TEA는 반응초기에는 높은 활성을 유지하도록 주촉매를 보조하지만, 중합

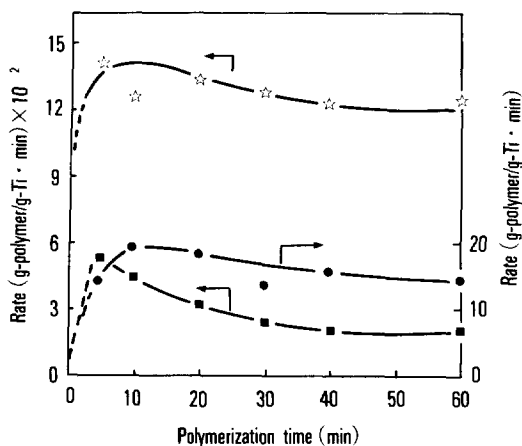


Fig. 2. Effect of polymerization time on polymerization rate at 3kg/cm² G, 70°C and 20 mole% C₂H₄ in the gaseous feed. Same symbols with Fig. 1.

반응이 진행될수록 활성점의 감소를 저지하지 못하는 것으로 판단된다. Kim¹²에 의하면 800 rpm 이상의 교반속도에서는 단량체의 외부 물질전달저항은 무시할 수 있으며, 반응물의 Ti농도가 0.025 mmol/l 이하에서 중합속도는 촉매의 양에 비례한다고 보고하였다.

Fig. 3에는 중합시간에 따른 중합체의 조성변화를 나타내었다. Cozewith와 Verstrate,⁹ 및 Ham¹⁰에 의하면 바나듐계 촉매를 사용하는 경우에는 일반적으로 중합시간에 따른 공중합체의 조성의 변화는 일정한 것으로 보고되고 있으며, Pang 등¹¹은 δ -TiCl₃ + DEAC solvay 촉매계에서 중합 시간에 따른 공중합체의 조성의 변화는 일정하다고 보고하였다. 한편 Natta¹⁷ 등은 에틸렌-프로필렌 공중합에서 에틸렌의 상대적인 반응성은 바나듐계 촉매에 비하여 티타늄계 촉매가 더 크다고 보고하였다.

본 연구의 결과에 따르면 촉매 A, B의 경우에는 중합시간에 따라 공중합체중 에틸렌의 함량이 뚜렷이 감소하고 있으며, 고활성 촉매 C의 경우에는 감소경향이 다소 느림을 볼 수 있다. 또한 실험시간 범위내에서 A, B, C 어느 경우든 공중합체의 에틸렌 함량은 주입된 에틸렌 20 mole%보다 높게 나타나고 있음을 볼 수 있다.

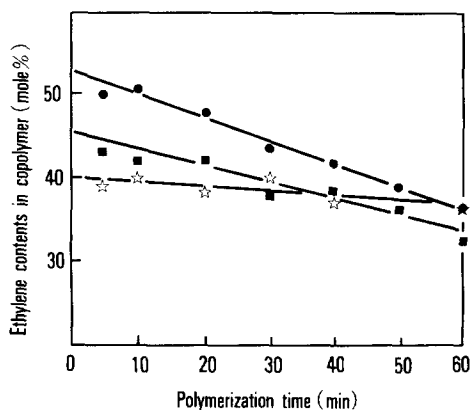


Fig. 3. Effect of polymerization time on ethylene contents in copolymer at 3kg/cm² G, 70°C and 20 mole% C₂H₄ in the gaseous feed. Same symbols with Fig. 1.

공중합 수율과 공중합체 조성의 변화에서 나타난 바와 같이 반응초기에는 상대적으로 반응성이 큰 에틸렌이 중합을 주도하며 최대의 촉매수율과 에틸렌의 함량을 나타내고, 시간의 경과와 더불어 반응기내 액상에서의 프로필렌 단량체의 농도가 증가하면 촉매의 활성이 저하되다가 일정한 시간 이후에는 반응기내에 존재하는 에틸렌과 프로필렌의 농도에 따라서 어떤 상대적인 반응속도로 계속해서 에틸렌 연쇄에 반응되는 것으로 판단된다.¹⁴ 즉 시간이 경과할수록 프로필렌이 반응기내에서 축적되어 공급비율보다 높은 농도가 유지되기 때문으로 생각된다.

중합온도의 영향

Fig. 4에는 촉매활성을 중합온도의 함수로 나타내었다. 촉매 A는 중합온도 증가와 더불어 촉매활성이 선형적으로 증가함을 보이며, 이는 동일계 촉매를 사용하여 프로필렌을 중합하는 경우 90°C에서 촉매활성이 최고임을 보인 Chien¹⁵의 연구 결과와 잘 일치하고 있다. 촉매 B의 경우 중합온도와 더불어 촉매활성이 감소함을 보이고 있으며, Keii⁶의 γ -TiCl₃ + TEA계 촉매를 사용하여 프로필렌을 단일 중합시키는 경우 55°C 이상에서는 온도의 증가와 더불어 촉매활성점의 수가 비가역적으로 감소, 결보기 활성화에너지가 음의 값을 취한다는 연구결과와 정성적으로 일치하고 있다. 고활성 촉매 C의 경우는 촉매

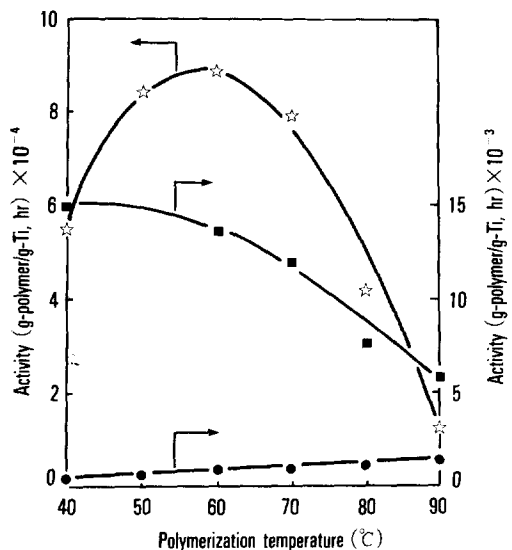


Fig. 4. Effect of polymerization temperature on catalyst activities at 3kg/cm² G, 60 min and 20 mole% C₂H₄ in the gaseous feed. Same symbols with Fig. 1.

활성이 60°C 부근에서 최대치를 보인 후 급격한 감소현상을 보이고 있다. 이는 이 촉매계가 70°C 이상의 고온에서는 매우 불안정하여 촉매의 활성점이 감소하거나 중합속도가 단량체의 확산저항에 영향을 받기 때문으로 생각된다. 또한, Woo¹⁴는 MgCl₂/THF/AA/TiCl₄/AlEt₃에 의한 에틸렌 중합에서 70°C까지는 온도가 증가함에 따라 중합속도가 증가하여, 80°C 이상에서는 중합속도가 감소한다고 보고하였으며, 이는 촉매가 분해되거나 결정구조의 변화에 따른 활성점의 감소에 기인하는 것으로 보았다.

Fig. 5에는 중합온도에 따른 공중합체의 조성의 변화를 나타내었다. 저활성 촉매 A는 80°C까지는 공중합체 중의 에틸렌 함량이 감소하는 경향을 보이고, 촉매 B는 60°C 이후에서는 급격히 증가하였으며, 고활성 C촉매계에서는 60°C까지는 에틸렌 함량이 감소하였다가 60°C 이상에서는 다시 약간 증가하는 경향을 보였으며, 전반적으로 공중합체중 에틸렌 함량은 주입된 에틸렌의 함량(20 mole%) 보다 항상 높게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이와같이 중합온도에 따라 공중합체의 조성이 변하는 이유는 *n*-hexane 용매에 대한 에틸렌과 프로필렌 용해도의 온도존성

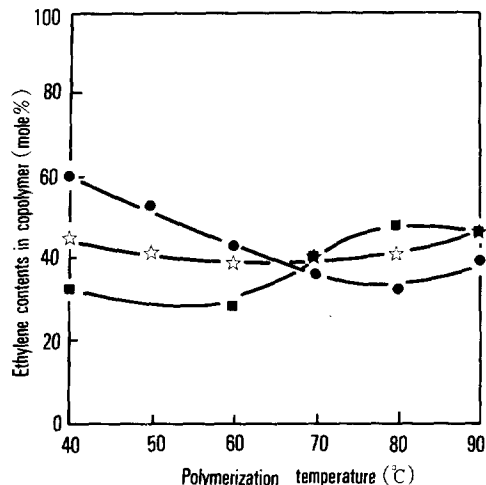


Fig. 5. Effect of polymerization temperature on ethylene contents in copolymer at 3kg/cm² G, 60 min and 20 mole% C₂H₄ in the gaseous feed. Same symbols with Fig. 1.

에 기인하는 것으로 보고 있다.^{11,16,17} 또한, 반응온도와 더불어 촉매활성이 증가하는 경우(촉매 A) 공중합체의 에틸렌 함량이 감소하는 경향을, 촉매활성이 감소하는 경우(촉매 B)엔 에틸렌의 함량이 증가하는 경향을 보이고 있고, 반응온도와 함께 활성변화가 크면(촉매 C의 경우) 에틸렌 함량변화가 작고, 활성변화가 작으면(촉매 A의 경우) 에틸렌 함량변화가 큰 경향을 보이고 있으나, 그 원인은 확실치 않다.

참 고 문 헌

1. K. Y. Choi and W. H. Ray, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C25**, 1 (1985).
2. "Polyolefins Through the 80s-A Time of Change", SRI International, C13, 303.
3. Y. T. Jeong, Y. T. Kim, H. M. Jeong, and D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **12**(3), 229 (1989).
4. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Wiley, New York, 225 (1987).
5. ASTM D-3900, Method-A.
6. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valssori, G. Sartori, and

- D. Fiumani, *J. Polym. Sci.*, **51**, 411 (1961).
7. R. V. Chaudhari and P. A. Ramachandran, *AIChE J.* **26**, 177 (1987).
8. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha, Tokyo, 15 (1972).
9. C. Cozewith and Varstrate, *Macromol.*, 482 (1971).
10. G. E. Ham, "Copolymerization", Interscience, New York, 128 (1964).
11. R. P. Quirk, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", Cambridge Univ. Press, New York, 740 (1988).
12. I. Kim, PhD Thesis, KAIST, Seoul, 55 (1990).
13. G. Natta, A. Valvassori and G. Sartori, "Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers", 687 (1969).
14. S. I. Woo, "Development of Olefin Catalyst", KAIST, 59 (1987).
15. J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci.*, **Part A-1**, 425 (1968).
16. N. Kashiwa, A. Nizum, and S. Minami, *Polymer Bulletin*, **12**, 105 (1984).
17. Y. V. Kissin and D. L. Beach, *J. Polym. Sci.*, **21**, 1065 (1984).