

## 프로필렌중합용 디에톡시마그네시움담체촉매의 활성에 미치는 몇가지 중합조건의 영향

조혁철, 맹대원, 김명희

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 주체적인 립장에 튼튼히 서서 과학연구사업을 하여야 합니다. 그리하여 우리 나라의 공업을 주체화하는데서 절실하게 나서는 과학기술적문제들을 풀어야 합니다.》(《김일성전집》 제77권 262페이지)

폴리프로필렌수지는 현재 세계적으로 2대합성수지로 되고있으며 그것에 대한 연구가 심화되고있다. 폴리프로필렌수지생산에서 중합촉매로는 디에톡시마그네시움담체에 사염화티탄과 전자주개(디부틸프탈라트)를 입힌 촉매를 많이 리용하고있다.[3]

이러한 촉매의 활성은 폴리프로필렌의 중합조건에 따라 크게 차이나게 된다.

이로부터 우리는 프로필렌중합용 디에톡시마그네시움담체촉매의 활성에 미치는 몇가지 중합조건들의 영향에 대하여 고찰하였다.

### 실험 방법

시약으로는 선행연구[1]의 방법으로 제조한 프로필렌중합용 디에톡시마그네시움담체촉매를, 공촉매로는 트리에틸알루미늄(분석순)을, 외부전자주개로는 디페닐디메톡시실란(분석순)을, 액체프로필렌(화학순)과 분자량조절제로는 순도가 99.8%인 수소를 리용하였다.

중합실험은 교반기, 주입구, 온도계, 중합물배출발브, 프로필렌계량조, 수소계량조가 설치된 15L 불수강가압반응기에서 진행하였다.

불수강가압반응기를 마른 질소기체로 충분히 치환한 다음 상온에서 일정한 량의 트리에틸알루미늄을 8L의 액체프로필렌을 리용하여 반응기에 압송하였다. 다음 교반하면서 디페닐디메톡시실란을 1L의 액체프로필렌을 리용하여 반응기에 압송하고 분자량조절제인 수소를 7.5L 첨가하였다. 다음 일정한 량의 담체촉매를 1L의 액체프로필렌을 리용하여 반응기에 주입하고 반응기의 온도를 5min내에 중합반응온도까지 올린 다음 일정한 시간동안 중합시켰다. 중합반응이 끝난 후 나머지액체프로필렌을 배출시키고 반응기를 냉각시키며 질소로 반응계에 남아있는 기체프로필렌을 치환하였다.

반응기밑에 설치된 배출발브를 열어 중합물을 꺼내어 중합물의 질량을 달아 촉매의 활성을 평가하고 중합물의 이소타크토도를 결정하였다.

### 실험결과 및 고찰

촉매농도의 영향 프로필렌중합에서 촉매를 너무 적게 넣으면 촉매의 활성이 나타나지 않으며 너무 많이 넣으면 촉매의 활성이 충분히 나타나지 않는다. 그러므로 합리적인 촉매 농도를 보장하는것이 중요하다. 우리는 촉매의 농도를 변화시키면서 촉매활성변화를

고찰하였다. 촉매농도에 따르는 촉매활성의 변화는 표 1과 같다.

표 1. 촉매농도에 따르는 촉매활성의 변화

촉매농도/%	촉매활성/(kg·g <sup>-1</sup> )
0.001	0
0.002	7.4
0.004	9.7
0.006	13.5
0.008	11.9
0.010	10.3

물질량비(Al/Ti) 180, 물질량비(Si/Ti) 9,  
중합온도 75°C, 중합시간 60min

표 1에서 보는바와 같이 촉매농도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 증가하다가 촉매농도 0.006%에서 13.5kg/g으로서 가장 높으며 그이상에서는 다시 감소한다는것을 알수 있다. 그것은 촉매의 농도가 너무 작으면 촉매가 불순물에 의하여 모두 피독되므로 활성을 나타내지 않으며 촉매농도 0.006%이상에서는 촉매가 과잉으로 들어가므로 자기의 활성을 충분히 나타내지 못하기때문이라고 볼수 있다. 그러므로 합리적인 촉매농도는 0.006%이다.

공촉매의 영향 공촉매인 트리에틸알루미늄은 두가지 작용을 한다.

우선 티탄화합물을 알킬화하여 활성중심을 형성하게 하는것이며 또한 프로필렌에 있는 불순물(수분, 산소, CO, CO<sub>2</sub>, 류황화합물 등)과 반응하여 촉매활성에 영향을 주지 않는 물질로 변화시키는것이다. 공촉매인 트리에틸알루미늄이 촉매의 활성화에 주는 영향을 물질량비(Al/Ti)를 변화시키면서 고찰하였다. 물질량비(Al/Ti)변화에 따르는 촉매의 활성변화는 표 2와 같다.

표 2. 물질량비(Al/Ti)변화에 따르는 촉매의 활성변화

물질량비(Al/Ti)	촉매활성/(kg·g <sup>-1</sup> )
0	0
90	6.7
120	8.5
150	10.2
180	13.5
210	12.4
240	11.8

물질량비(Si/Ti) 9, 촉매농도 0.006%,  
중합온도 75°C, 중합시간 60min

표 2에서 보는바와 같이 주촉매에 대한 공촉매의 물질량비(Al/Ti)가 증가함에 따라 촉매활성은 증가하다가 물질량비(Al/Ti) 180에서 최대값을 나타내며 그이상에서는 다시 감소한다. 물질량비가 작을 때 활성이 낮은것은 공촉매인 트리에틸알루미늄의 농도가 작아 촉매활성중심이 충분히 형성되지 못하고 일부 공촉매가 불순물과 반응하여 활성을 잃기때문이다.

그리고 물질량비(Al/Ti)가 180이상에서도 활성이 낮은것은 공촉매가 형성된 촉매활성

중심  $Ti^{3+}$ 을  $Ti^{2+}$ 으로까지 환원시켜 촉매활성중심을 불활성화시키기때문이다. 그러므로 합리적인 물질량비(Al/Ti)는 180이다.

외부전자주개의 영향 프로필렌의 중합반응에서 전자주개들은 촉매활성 특히 이소타르도에 큰 영향을 미친다.[2] 우리는 외부전자주개로서 디페닐디메톡시실란(DPDMS)을 리용하였으며 그것이 중합물의 이소타르도와 촉매의 활성화에 주는 영향을 물질량비(Si/Ti)를 변화시키면서 고찰하였다.

물질량비(Si/Ti)변화에 따르는 중합물의 이소타르도와 촉매의 활성화는 표 3과 같다.

표 3. 물질량비(Si/Ti)변화에 따르는 중합물의 이소타르도와 촉매활성

물질량비(Si/Ti)	이소타르도/%	촉매활성/(kg·g <sup>-1</sup> )
0	87.4	6.9
3	91.9	9.2
6	93.5	11.7
9	95.3	13.5
12	94.8	12.6
15	94.2	11.9

물질량비(Al/Ti) 180, 촉매농도 0.006%, 중합온도 75°C, 중합시간 60min

표 3으로부터 외부전자주개를 넣지 않으면 촉매활성과 중합물의 이소타르도가 대단히 낮으며 그것의 첨가량이 증가함에 따라 촉매활성과 중합물의 이소타르도가 점차 증가하여 물질량비 9에서 최대로 되고 그이상에서는 감소한다는것을 알수 있다. 특히 외부전자주개가 중합물의 이소타르도를 효과적으로 높이는 역할을 한다는것을 알수 있다.

그러므로 합리적인 물질량비(Si/Ti)는 9이다.

중합온도의 영향 중합온도의 영향을 검토하기 위하여 60~85°C범위에서 중합온도에 따르는 촉매활성변화를 고찰하였다. 중합온도에 따르는 촉매활성변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 중합온도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 커지다가 75°C에서 가장 크며 그이상의 온도에서는 약간씩 작아진다. 그러므로 가장 합리적인 중합온도는 75°C이다.

중합시간의 영향 중합시간의 영향을 검토하기 위하여 시간을 20~100min사이에서 20min간격으로 변화시키면서 촉매의 활성변화를 고찰하였다. 중합시간에 따르는 촉매의 활성변화는 그림 2와 같다.

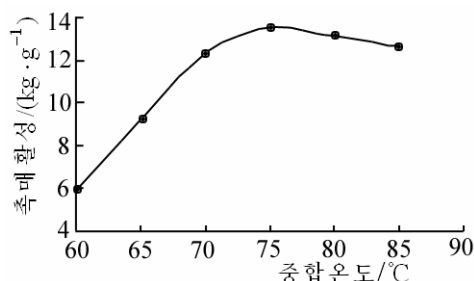


그림 1. 중합온도에 따르는 촉매의 활성변화

물질량비(Al/Ti) 180, 물질량비(Si/Ti) 9, 촉매농도 0.006%, 중합시간 60min

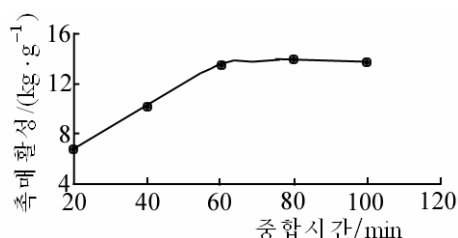


그림 2. 중합시간에 따르는 촉매의 활성변화

물질량비(Al/Ti) 180, 물질량비(Si/Ti) 9, 촉매농도 0.006%, 중합온도 75°C

그림 2에서 보는바와 같이 촉매의 활성화는 중합시간이 증가함에 따라 증가하다가 60min 만에 최대가 되며 그이상에서는 거의나 변하지 않는다는것을 알수 있다. 그러므로 합리적인 중합시간은 60min이다.

## 맺 는 말

우리는 프로필렌 중합용 디에톡시마그네시움담체 촉매의 활성화와 중합물의 물성에 미치는 몇가지 중합조건의 영향에 대하여 고찰하고 합리적인 중합조건을 찾았다. 합리적인 중합조건은 촉매농도 0.006%, 물질량비(Al/Ti) 180, 물질량비(Si/Ti) 9, 중합온도 75°C, 중합시간 60min이며 이때 촉매의 활성화는 13.5kg/g이고 중합물의 이소타크트도는 95.3%이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 원백 등; 화학공업, 1, 10, 주체103(2014).
- [2] 角五正弘 等; 高分子, 38, 12, 1054, 1989.
- [3] 李磊; 塑料工业, 42, 8, 25, 2014.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

## Effect of the Several Polymerization Conditions on the Activity of Magnesium Diethoxide Carrier Catalyst for Polymerization of Propylene

*Jo Hyok Chol, Maeng Thae Won and Kim Myong Hui*

We examined the effect of the several polymerization conditions on the activity of magnesium diethoxide carrier catalyst for polymerization of propylene and the physical properties of polymer and found out the reasonable polymerization reaction conditions. The reasonable conditions are the concentration of catalyst 0.006%, the molar ratio of Al and Ti 180, the molar ratio of Si and Ti 9, the polymerization temperature 75°C and the polymerization time 60min. The activity of catalyst is 13.5kg/g and the isotactic index of polymer is 95.3%.

Keywords: magnesium diethoxide carrier catalyst, polymerization, isotactic index