

## 고활성담체촉매에 의한 프로필렌의 무용매중합에 미치는 몇가지 인자들의 영향

류천일, 원백

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 과학기술로 경제발전의 길을 열고 과학기술로 경제를 이끌어 나가야 한다는 관점과 입장을 가지고 우리 경제의 자립성과 주체성을 강화하며 인민생활을 향상시키기 위한 과학기술적방안과 실행대책을 명확히 세우고 집행해나가야 합니다.》

고활성담체촉매에 의한 프로필렌의 립체규칙성중합에는 현탁중합, 무용매중합, 기상중합, 용액중합 등 여러가지 방법들이 리용되고있다.[3] 그가운데서도 단량체인 프로필렌매질 속에서 진행되는 무용매중합은 공업적으로 많이 리용하고있는 중합방법이다.

프로필렌의 무용매중합에서 중합조건에 따라 촉매의 활성과 선택성 그리고 중합물의 특성이 많이 달라진다.

우리는 고활성담체촉매를 리용하여 프로필렌을 무용매중합하고 그것에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토하였다.

### 실험 방법

실험에서 리용한 고활성담체촉매는 세가지 성분으로 이루어져있다. 즉 염화마그네시움에 담지된 티탄촉매성분, 공촉매(활성제)인 트리에틸알루미늄(TEA,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ), 제3성분(외부전자주개제)인 디페닐디메톡시실란(DPDMS,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ )으로 이루어져있다.

염화마그네시움에 담지된 티탄촉매성분은 선행연구[1, 2]의 방법으로 제조하였다. 공촉매로 트리에틸알루미늄(순)과 디페닐디메톡시실란(순)을, 원료로 프로필렌(화학순), 분자량조절제로서 수소(99.8%)를 리용하였다.

중합실험은 교반기, 티탄촉매성분과 공촉매 그리고 제3성분첨가를 위한 투입구, 온도계, 자케트, 중합물배출발브, 프로필렌계량조, 수소계량조가 설치된 15L 불수강가압반응기에서 진행하였다.

먼저 반응기를 건조시키고 마른 질소기체로 치환한 다음 상온에서 8L의 액체프로필렌을 리용하여 일정한 량의 트리에틸알루미늄을 반응기에 압송하고 교반하면서 디페닐디메톡시실란을 1L의 액체프로필렌으로 반응기에 압송한 다음 분자량조절제로서 수소를 7.5L 첨가하였다.

다음 일정한 량의 티탄촉매성분을 1L의 액체프로필렌으로 반응기에 투입하고 반응기의 온도를 5min이내에 중합반응온도까지 올리고 일정한 시간동안 중합하였다.

중합반응이 끝난 후 나머지프로필렌을 배기시키고 반응기의 온도를 냉각시킨 다음 질소기체로 반응계에 남아있는 프로필렌을 치환하였다.

반응기밀부분에 설치된 배출발브를 열어 나오는 중합물의 량에 따라 촉매의 활성을 평가하고 중합물의 이소타르도도와 녹음지수를 결정하였다.

중합물의 이소타르도도는  $n$ -헵탄추출법으로 결정하였으며 녹음지수는 녹음지수측정장치(《XNR-450A》)에서 측정하였다.

## 실험결과 및 해석

Al/Ti물질량비의 영향 공촉매인 트리ethyl알루미늄은 두가지 작용을 한다. 우선 티탄화합물을 알킬화하여 활성중심을 형성하게 하는것이며 또한 프로필렌에 있는 불순물(수분, 산소, CO, CO<sub>2</sub>, 류화화합물 등)을 제거하는것이다.

Al/Ti물질량비변화에 따르는 촉매활성변화는 표 1과 같다.

표 1. Al/Ti물질량비변화에 따르는 촉매활성변화

Al/Ti물질량비	PP수지에 대한 촉매활성/(kg·g <sup>-1</sup> )
30	12.4
60	17.3
90	23.9
120	25.0
180	24.1
240	22.3

Si/Ti물질량비 4, 촉매농도 0.06%, 중합온도 75°C, 중합시간 3h

표 1로부터 Al/Ti물질량비가 커짐에 따라 촉매활성이 높아지다가 물질량비(Al/Ti)=120에서 최대값을 나타내며 그 이상에서는 다시 낮아진다는것을 알수 있다. 물질량비가 작을 때 활성이 낮은것은 트리ethyl알루미늄의 농도가 작아 촉매활성중심이 충분히 형성되지 못하였고 일부 공촉매가 불순물과 반응하여 자기활성을 잃었기때문이라고 볼수 있다. 그리고 물질량비가 클 때에도 활성이 낮은것은 공촉매가 형성된 촉매활성중심 Ti<sup>3+</sup>을 Ti<sup>2+</sup>으로까지 환원시켜 촉매활성중심을 불활성화시키기때문이라고 볼수 있다.

따라서 합리적인 Al/Ti물질량비는 120이다.

외부전자주개제의 영향 일반적으로 고활성담체촉매를 리용하여 이소타르폴리프로필렌을 합성할 때 전자주개제들은 촉매활성과 이소타르도도에 큰 영향을 준다.[1] 제3성분으로서 디페닐디메톡시실란(DPDMS)을 리용하였으며 그것이 촉매의 성능과 중합물의 이소타르도도에 주는 영향을 검토하였다. Si/Ti물질량비변화에 따르는 촉매성능의 변화는 표 2와 같다.

표 2. Si/Ti물질량비변화에 따르는 촉매성능의 변화

Si/Ti물질량비	PP수지에 대한 촉매활성/(kg·g <sup>-1</sup> )	이소타르도 /%
0	17.4	89.0
2	18.5	96.2
4	25.0	96.5
6	24.1	96.3
8	23.9	95.5
10	21.6	92.4

Al/Ti물질량비 120, 촉매농도 0.06%, 중합온도 75°C, 중합시간 3h

표 2에서 보는바와 같이 외부전자주개체를 넣지 않으면 활성과 중합물의 이소타크토도가 대단히 낮으며 그것의 첨가량이 증가함에 따라 촉매활성과 중합물의 이소타크토도가 점차 증가하여 물질량비 4에서 최대로 되고 그 이상에서는 감소한다는것을 알수 있다. 특히 제 3성분이 중합물의 이소타크토도를 효과적으로 높이는 역할을 한다는것을 알수 있다. 선행연구[4]에 의하면 외부전자주개체가 아탁트활성중심은 불활성화시키고 이소타크트활성중심을 활성화시키며 아탁트활성중심을 이소타크트활성중심으로 전환시킨다고 하였는데 실험자료도 역시 선행연구자료와 일치하였다. 그러므로 합리적인 Si/Ti-물질량비는 4이다.

촉매농도의 영향 PP수지에 대한 촉매활성에 주는 촉매농도의 영향은 표 3과 같다. 표 3으로부터 촉매농도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 높아지다가 촉매농도 0.06%에서 최대값을 나타내며 그 이상에서는 다시 활성이 낮아진다는것을 알수 있다.

표 3. 촉매농도가 촉매활성에 주는 영향

촉매농도/%	PP수지에 대한 촉매활성/(kg·g <sup>-1</sup> )
0.02	7.4
0.04	13.3
0.06	25.0
0.08	19.2
0.10	18.5

Al/Ti-물질량비 120, Si/Ti-물질량비 4, 중합온도 75°C, 중합시간 3h

따라서 합리적인 촉매농도는 0.06%이다.

중합온도의 영향 60~85°C의 온도범위에서 중합온도변화에 따르는 PP수지에 대한 촉매활성, 중합물의 이소타크토도와 녹음지수의 변화를 검토하였다.(그림 1과 표 4)

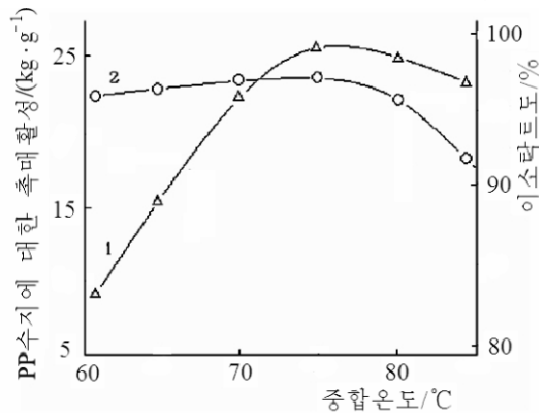


그림 1. 중합온도에 따르는 촉매활성(1)과 중합물의 이소타크토도(2)의 변화  
Al/Ti-물질량비 120, Si/Ti-물질량비 4, 촉매농도 0.06%, 중합시간 3h

표 4. 중합온도변화에 따르는 중합물의 녹음지수의 변화

중합온도/°C	녹음지수/(g·min <sup>-1</sup> )
60	0.25
70	0.45
75	0.60
80	0.90
85	1.50

Al/Ti-물질량비 120, Si/Ti-물질량비 4, 촉매농도 0.06%, 중합시간 3h

그림 1로부터 중합온도가 촉매의 중합활성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

60°C에 비하여 75°C에서의 중합활성은 거의 3배로 높아졌다.

한편 중합물의 이소타크토도는 비교적 일정하다가 75°C에서부터 감소하기 시작하여 85°C에서 제일 낮아졌다. 표 4로부터 녹음지수는 중합온도변화에 따라 거의나 선형적으로 증가한다는 것을 알 수 있다. 가장 합리적인 중합온도는 75°C이다.

중합시간의 영향 중합시간변화에 따르는 촉매의 활성변화를 1~4h의 범위에서 검토하였다.(그림 2)

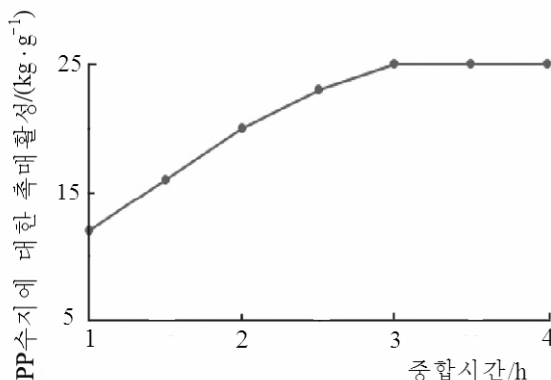


그림 2. 중합시간변화에 따르는 촉매활성의 변화  
Al/Ti-물질량비 120, Si/Ti-물질량비 4, 촉매농도 0.06%, 중합온도 75°C

그림 2로부터 촉매활성은 중합시간의 변화에 따라 높아지다가 3h만에 최대가 되며 그 이상에서는 거의나 변하지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러므로 합리적인 중합시간은 3h이다.

## 맺 는 말

고활성담체촉매에 의한 프로필렌의 무용매중합에 주는 몇가지 인자들의 영향을 검토하고 합리적인 중합조건을 찾았다.

Al/Ti-물질량비 120, Si/Ti-물질량비 4, 촉매농도 0.06%, 중합온도 75°C, 중합시간 3h이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 원백 등; 화학공업, 1, 12, 주체96(2007).
- [2] Kioka Mamoru et al.; WO13794, 1997.
- [3] 陈海旭 等; 石油化工, 43, 7, 780, 2014.
- [4] 角五正弘 等; 高分子, 38, 12, 1054, 1989.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

## **Effects of Several Factors on the Solventless Polymerization of Propylene by High-Active-Carrier Catalyst**

*Ryu Chon Il, Won Paek*

We examined the effects of several factors on the solventless polymerization of propylene by high-active-carrier catalyst and determined the appropriate polymerization condition.

The molar ratio of Al and Ti is 120, the molar ratio of Si and Ti is 4, the concentration of catalyst is 0.06%, the polymerization temperature is 75°C and the polymerization time is 3h.

Key words: solventless polymerization, catalyst