

프로필렌중합의 최근동향

Recent Developments Commercial in Propylene Polymerization

Kyu-Yong Choi\* and W. Harmon Ray\*

1. 서 론

$\alpha$ -올레핀을 입체규칙성 중합체로 중합시킬 수 있는 Ziegler-Natta 촉매는 Ziegler와 Natta 교수에 의하여 각각 1953년 및 1954년에 발견되었다. 이 경이로운 Z-N 촉매는 I-III족의 유기금속화합물과 IV-VIII 족 천이금속의 염화물의 복합체로 구성되어 있으며 촉매의 구조, 촉매의 조성, 중합반응 조건, 단량체의 종류등에 따라서 매우 상이한 중합특성을 나타낸다.

Z-N 촉매를 사용하는 종래의 폴리올레핀 공정의 특징은 촉매의 활성이 낮고 비결정질의 부산물의 수율이 높으며 촉매잔사 제거에 필요한 용제의 회수 및 정제공정이 전체 공정에서 차지하는 비중이 높은 점이다. 지난 70년대초의 전세계적인 석유파동과 다양해지는 중합체 물성에 대한 수요등은 재래의 중합 공정을 보다 경제적이고 효율적인 공정으로 개선시키기 위한 중요한 동기로 작용하였으며 구미 작국 및 일본의 여러 폴리올레핀 제조회사에서는 총력을 기울여 새로운 고성능촉매 및 공정을 개발하기 시작하였다.

그 결과 최근 수년간에 걸쳐 소위 제 2 세대 또는 제 3 세대 Z-N 촉매라 불리는 새로운 고효율 촉매가 몇몇 회사에 의하여 개발되어 공정 및 제품특성에 있어서 혁신적인 변화 및 향상을 가져오게 되었다.

이들 새로운 촉매시스템의 공통적인 특성으로 높은 촉매활성, 높은 입체규칙성제어 능력등이

며 종래의 저활성 촉매를 사용하는 공정과는 달리 생성 고분자로 부터 촉매잔사를 제거할 필요가 없고 비결정질 부산물(폴리프로필렌의 경우)의 함량 또한 매우 낮아서 추출공정까지도 불필요하게 되었다는 점이다. 따라서 전체중합공정의 간략화가 성취되어 공정의 경제성이 매우 높아지게 되었다. 가령 단위 천이금속(Ti) g당 촉매의 활성이 100kg 이상, I.I.(Isotactic Index) 95% 이상을 보이는 촉매시스템들은 이미 널리 보편화되고 있는 실정이다.

새로운 PP중합촉매 및 새로운 공정들의 경제성등은 Goodall<sup>1</sup> 및 Brockmeier<sup>2</sup>에 의하여 각각 논의된바 있으며 최근의 특허출원전들을 보면 문자 그대로 수백종의 특허원들이 모두 “새롭고, 효율적인” 중합촉매의 개발을 주장하고 있다. 그러나 이들 실현실에서 개발된 촉매들이 모두 공업적으로 사용가능한 것은 물론 아니다. 이들 촉매가 실제적 가치를 갖기 위해서는 촉매잔사(Ti)의 함량이 10ppm 이하이어야 될 뿐만 아니라 염소, 또는 기타 촉매효율을 높이기 위하여 첨가한 유기화합물들의 함량이 매우 낮아야 한다.

촉매의 고효율성화는 PP 중합공정의 향상 및 다양화를 촉진하였으며 특히 종래에 가장 널리 채택되어 왔던 용매슬러리 공정이외에도 용매를 전혀 사용하지 않는 기상공정(또는 액체 잠 공정), 중합반응이 고체촉매-기상상에서 일어나는 기상중합공정등이 개발되어 실용화되고 있다 특히 액상용매를 전혀 사용하지 않는 기상중합공정은 비상한 관심을 모았고 가장 경제적인 공

\* 崔圭鏞(Department of Chemical Engineering, University of Wisconsin, Madison, WI 53706, U.S.A.)

정으므로 평가되고 있다.

중합촉매의 활성 및 선택성등 그 성능이 크게 진보된 것에 비하여 중합반응점(active sites)의 특성, 중합체 사슬의 성장반응기구, 연쇄이동, 반응속도론(kinetics) 등의 측면에는 아직도 충분히 이해되지 못하고 있는 현상이 허다한 것이 Z-N 촉매시스템의 또 다른 특성이라 하겠다.

또한 최근의 국제학술회의(MMI Symposium on the Transition Metal-Catalyzed Polymerizations, Midland, 1981)에서 발표된 논문들은 중합체의 물성(분자량, 분자량분포(MWD), 입경분포등)을 원하는 대로 조절할 수 있는 촉매를 개발하기 위하여 각 社에서 치열하게 경쟁하고 있음을 보여주고 있다.

고체촉매에 의하여 제조되는 폴리올레핀의 여러특성중의 하나는 이들 중합체가 매우 넓은 분자량분포를 갖는다는 점이다. 평균분자량 및 분자량분포가 중합체의 가공성(processability)에 매우 중요한 역할을 하므로 이들 변수들을 제어할 수 있는 촉매 및 중합반응기의 설계가 연구의 목표가 되고 있는 것이다. 그러나 아직 어떠한 인자에 의하여 넓은 분자량 분포가 얻어지는가에 대한 해석이 완전히 이루어지지 않고 있으며 여러가지의 이론이 제안되고 있다.

본 논고에서는 최근 폴리프로필렌 중합공정 및 촉매의 진보현황과 연구의 대상이 되고있는 반응속도론, 분자량분포조절등의 문제들을 논의하고자 한다.

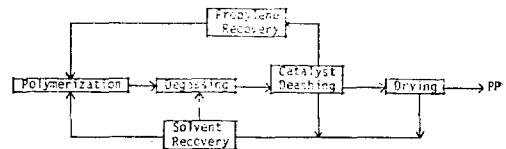
## 2. PP 제조공정의 진보

현재 공업화되어 있는 3種의 PP 중합공정은 용매슬러리 공정, 피상 공정 및 기상공정(gas phase process)등이다. Table 1에 제조공정의 발전과정을 간략하게 나타내었으며 이들 공정들의 특성을 Table 2에 비교하였다.

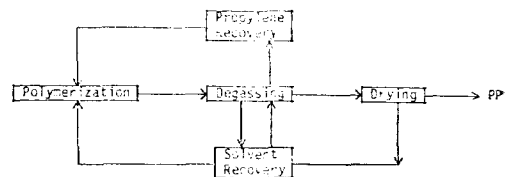
또한 각 공정에 사용되는 반응기의 운전조건, 촉매의 성능 및 생산원가등을 Table 3에 예시하였다. 본란에서는 이들 공정에 관하여 간략히 기술하기로 한다.

Table 1. Schematic Flow Diagram of Various Polypropylene Processes.

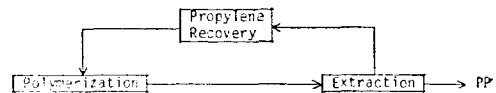
### (I) First Generation (Slurry Process)



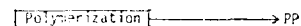
### (II) Second Generation (a) Slurry Process



### (b) Bulk Process



### (III) Third Generation



#### 2-1. 용매 Slurry 공정

이 공정은 현재 가장 널리사용되고 있는 공정으로 활성촉매를 탄화수소용매 (n-헥산, 시클로헥산 등)에 현탁시켜 중합 반응을 진행시키는 방식이다. 이 반응온도는 50~90°C, 반응압력은 프로필렌을 역상으로 유지할 수 있는 정도(100~300 psi)로 유지되며 슬러리의 고체함량은 10~40%정도이다. 반응기에서 유출된 고분자입자들은 액체용매 및 프로필렌으로 부터 분리되며 고분자내의 촉매잔사는 알코올 또는 알코올-염화수소의 혼합물로 추출된다. 이 공정은 반응열의 제어가 용이하고 반응기의 운전이 용이한 장점이 있으며 고품질 촉매를 이용하는 최근의 슬러리 공정에서는 중래의 촉매잔사 제거공정 및

**Table 2.** Progress in Polypropylene Processes

Process	Polymerization	Solvent	Catalyst Deashing	Product Extraction	Examples
First Generation	Slurry	Yes	Yes	Yes	Sumitomo, Mitsubishi, Hercules
	Bulk	No	Yes	Yes	Dart, Showa Denko
Second Generation	Slurry	Yes	No	No	Montedison/Mitsui
	Bulk	No	No	Yes	Sumitomo
Third Generation	Gas Phase	No	No	No	BASF, Amoco

**Table 3.** Polypropylene Process Comparison

Process Type	REACTOR			OPERATING CONDITIONS				CATALYST			φ / lbPP	ENERGY COST FACTOR*
	Type	Heat Removal	Temp. °F	Press. PSIG	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> mole fraction	Slurry conc. wt. %	Residence Time. hr	Yield lb/lb	I.I (%)	Use of Support		
Conventional slurry	CSTR	50% Relux, 50% Jacket	170	155	0.20	35	3.0	1,000 (EST.)	—	NO	28.9	1.0
Simplified slurry	CSTR	100% Jacket	150	200	0.39	—	3.3	70,000	93-96	YES	27.7	0.67
Simplified bulk	CSTR	60% Reflux, 40% Jacket	130	315	0.85	60	2.0	90,000	89-95	YES	27.7	0.55
Gas phase	Stirred bed	100% Evaporation	176	425	0.90 <sup>powder</sup>	—	4.2	4,500	75-95 (EST)	NO	27.7	0.41

\*ENERGY COST FACTOR is set to 1 for conventional slurry process for comparison.

비결정성 폴리프로필렌의 추출과정도 생략되어 경제성이 크게 향상되었다.

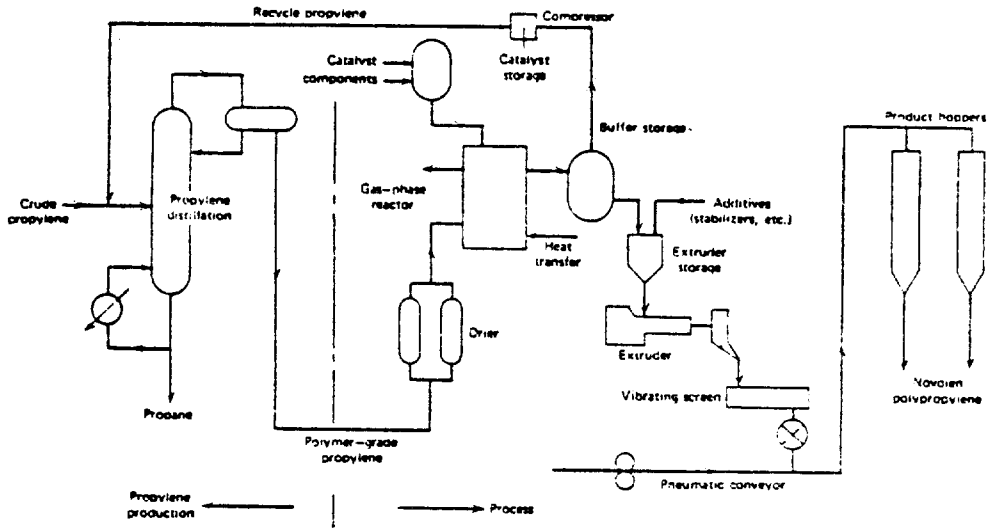
### 2-2. 괴상 공정

괴상 중합공정은 용매 슬러리공정과 유사하나 별도의 용매를 사용하지 않고 액상의 프로필렌 자체가 반응매체로 이용되는 점이 다르다. 이 공정은 1960년대 중반에 Rexall Drug Co.<sup>3</sup>와 Phillips Petroleum Co.<sup>4-6</sup> 등에 의하여 처음 개발된바 있으나 그 당시에는 촉매효율이 매우 낮아서 경제성이 불리하였다.

괴상공정의 장점은 단량체의 농도가 매우 높으며(85~95 mole%) 용매를 사용하지 않으므로 전체공정이 간략화될 수 있다는 것이다.

최근 고효율촉매의 개발로 이 괴상공정에 관한 관심이 다시 높아졌으며 소위 제 2세대 괴상

폴리프로필렌 공정이 등장하게 되었다. 특히 일본의 Sumitomo社<sup>7</sup>, 이탈리아의 Montedison과 일본의 Mitsui Petrochemical 社의 공동개발<sup>8,9</sup> 등이 주목할만하며 이 밖에도 구미각국의 많은 회사에서 이 공정을 연구 개발하기 위해 노력하고 있는 실정이다. 괴상공정에서의 높은 단량체 농도는 반응수율을 높이고 비교적 저온, 저압에서의 중합을 가능케하는 이점이 있다. Sumitomo 社의 공정에서는 반응온도가 55~75°C 정도이며 반응압력은 프로필렌의 증기압(20~35 atm) 근방이 채택되고 있다. 비결정질의 폴리프로필렌은 반응후 단일 추출탑에서 제거되며 생성 고분자는 높은 밀도, 균일한 입경분포, 향상된 경도(硬度) 및 내열성을 갖는것으로 발표되었다<sup>7</sup>. Montedison/Mitsui 공정에서는 염화마그네슘에 담지된



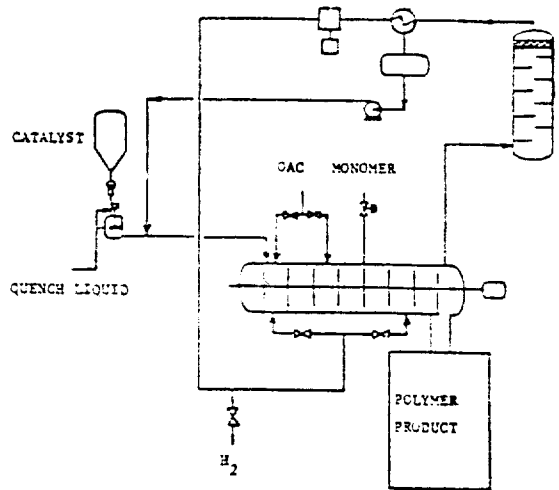
(a) BASF Gas Phase Polypropylene Process

Z-N 촉매가 사용되고 있으며 촉매잔사제거 및 내결정질의 폴리프로필렌 제거과정이 모두 생략되는 매우 경제적인 공정으로 알려져 있다. 입체규칙성은 94~95% 이상이며 종래의 스테리공정에 의해 제조되는 프로필렌보다 우수한 물성을 갖는 것으로 주장되고 있다.

### 2-3. 기상중합공정

기상공정은 피상 공정과 같이 용매를 사용하지 않는 점이 유사하나 중합반응이 기상인 프로필렌과 고체 촉매의 직접적인 접촉에 의하여 이루어진다는 점이 상이하다. 고활성의 촉매가 개발되기 이전에도 기상 반응에 의하여 폴리프로필렌을 제조하려는 연구가 시도된 바 있었으나 낮은 수율, 낮은 입체규칙성 제어능력등의 촉매결점이 개선되지 못하여 70년대 이전까지 공업화가 실현되지 못하였다. 기상공정을 최초로 공업화에 성공시킨것은 BASF社이며 현재 영국의 ICI, 미국의 Northern Petrochemical社 및 기타 수개의 폴리프로필렌제조회사에 의하여 채택되고 있다. 최근 Amoco社 (Standard Oil of Indiana)에서도 BASF社와 다른 촉매 및 반응기를 사용하는 기상공정을 개발. 실용한바 있다.

기상중합에 사용되는 반응기는 연속교반식 반응기 (Continuous Stirred Bed Reactor) 또는



(b) Standard Oil (Indiana) Gas Phase Polypropylene Process

Fig. 1. Schematic flow diagrams of gas phase polypropylene processes.

수평원통형 반응기등이다. Figure 1은 BASF 및 Amoco社의 기상중합공정에 사용되는 반응기를 도시한것이다. BASF社의 반응기는 30~35 기압 90~95°C에서 조작되며 액상 프로필렌의 증발잠열에 의하여 반응열이 제거되는 것이 특징이다. 즉, 미반응의 기상 프로필렌을 반응기보다

높은 위치에 놓여있는 냉각기에서 액화시켜 이를 반응기의 온도에 따라서 반응기로 재주입, 순환시킴으로써 반응열을 제거한다. 생성 중합체 입자들은 사이클론에 의하여 반응기로부터 제거되며 사용되는 촉매의 활성은 20kg pp/g-cat 이상인 것으로 알려졌다. 초기의 BASF 기상중합에 의하여 생성된 폴리프로필렌은 헵탄에 용해되는 폴리프로필렌의 분율이 높았으나 헥사메틸 인산트리아미드를 촉매제조사 첨가함으로써 이를 해결하였다.

Amoco社의 기상중합 반응기는 폐들이 달려있는 수평원통형 반응기로서 반응기가 여러개의 반응실(compartment)로 구성되어 있는 것이 특징이다<sup>13-17</sup>(Fig. 1 참조). 폐들의 저속 회전에 의하여 각 반응실내의 고체입자들이 혼합되며 이들이 각 반응실을 통과하는동안 중합반응이 진행되어 최종 반응실을 지난 폴리프로필렌입자들은 포집, 용해된후 조립(造粒) 과정을 거치게 된다. 반응열의 제거를 위하여 액상의 프로필렌 또는 담금액(이소부탄 또는 이소펜탄)을 주입하며 이들의 증발잠열에 의하여 반응온도를 제어한다. 각 반응실에 주입하는 수소의 양에 따라서 분자량 분포를 다소 제어할수 있다고 주장되고 있으나 상세한 기법은 잘 알려져 있지 않다.

기상중합공정은 용매를 사용하지 않고 비결정질 폴리프로필렌 촉매잔사의 제거가 불필요하며 가장 단순하고 경제적인 공정임에 틀림없으나 이반면 반응기의 설계 및 운전이 다른 공정에 비하여 어렵것으로 알려져있다. 특히 활성촉매의 주입, 반응기내에서의 균일한 촉매분포, 반응온도의 제어, 생성된 중합체입자의 제거등에 있어서 기술적으로 해결되어야 할 문제점들이있으며 액상 용매를 사용하지 않음으로 인하여 반응기내에서 불균일한 온도분포가 형성되어 국부과열점이 생성되고 중합체의 용해가 일어나

거나 물성을 변화시키는 일등이 종종 일어나서 조업상의 어려움을 초래하기도 한다.

### 3. 고효성 폴리프로필렌 중합촉매

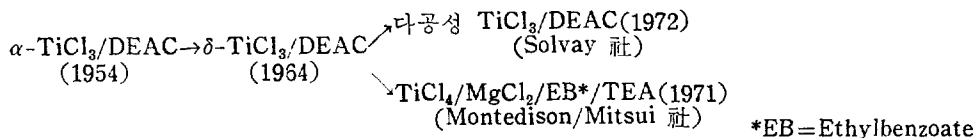
중매의 폴리프로필렌 제조촉매는  $\delta\text{-TiCl}_3 \frac{1}{3} \text{AlCl}_3$ 이며 조촉매는 디에틸 염화알루미늄 또는 트리에틸 알루미늄이 사용되고 현재 스토퍼社가 가장 큰 Z-N촉매 제조사로 알려져있다. 중합반응활성 또는 결정도(tacticity)는 삼염화티탄의 결정구조, 촉매의 조성([Al]/[Ti]比), 반응온도 등의 영향을 받는다. 1954년 Natta교수에 의하여 폴리프로필렌이 최초로 제조된 이후의 촉매발전 상황을 간략하게 예시하면 다음과 같다.

최근 수년간 Chemical Abstract에 수록된 폴리프로필렌촉매에 관한 특허출원(미국, 일본및 유럽국)은 수백가지가 넘으나 이들 촉매들이 모두 공업적 가치를 갖는것은 물론 아니다. 편의상 고효성촉매를 정의하면 “촉매잔사농도가 Titanium 10ppm 이하, 염소분 30ppm 이하인 폴리프로필렌을 제조할 수 있는 촉매”라 할 수 있으며 기타 유기물의 잔사량도 매우 낮아야만 한다. 본 논의에서는 이들 고효성 촉매중 가장 대표적인 Solvay 촉매 및 담지형촉매에 관하여 검토하기로 한다.

#### 3-1. Solvay촉매<sup>18</sup>

중매에 저활성 Z-N 촉매의 수율을 向上시키기 위한 방법으로 시도되었던 것은 ( $\gamma\text{-TiCl}_3$ 의 분쇄에 의하여 촉매의 반응표면적을  $1\sim 3\text{m}^2/\text{g}$ 로부터  $20\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 으로 증대시킨것이 제 1차적인 성공예라 할 수 있으나 중합촉매의 활성이 생성 고분자로 부터 촉매잔사를 제거할 필요가 없을 정도로 높지는 못하였다.

1971년 Solvay社가 벨기에에서 특허출원한 촉매는 표면적이  $100\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 으로서 종래의 촉매에 比하여 월등히 높은 活性을 보유하고 있으



며 현재 이 Solvay 촉매는 가장 널리 사용되고 있는 폴리프로필렌 중합촉매중의 하나이다. 이 촉매의 제조법을 간략히 기술하면 다음과 같다.

저온(1°C)에서 디에틸염화알루미늄에 의해 사염화티탄을 환원한후 서서히 60°C까지 가열하여 얻어진 β-삼염화티탄을 디이소아밀 에테르(EDIA)의 n-헥산 13% 혼합물에 현탁시키고 ([EDIA]/[Ti]=0.95) 35°C에서 약 1시간 정도 교반하면 1차 촉매성분(treated solid)이 얻어지며 이를 과량의 사염화티탄용액(40% in n-헥산)과 65°C에서 반응시키면 압갈색의 최종 촉매성분(Solid Catalyst Complex)이 얻어진다. 이 Solvay 촉매의 PP 중합활성은 약 2,000 g/gcat-hr이며 tacticity는 입체규칙성 90~93% 이상이다. Solvay 촉매를 현재 가장 효율적인 촉매중의 하나로 만들고 있는 인자들을 요약하면 다음과 같다<sup>19</sup>.

- (가) 미소화된 TiCl<sub>3</sub>의 결정격자들은 단일 및 이중 빈자리의 함량을 증가시킨다.
  - (나) 침출된 TiCl<sub>4</sub> ·  $\frac{1}{3}$  AlCl<sub>3</sub>에서 AlCl<sub>3</sub>성분을 디이소아밀에테르로 추출제거함으로써 이중 빈자리의 함량을 크게 증가시킨다.
  - (다) TiCl<sub>4</sub>이 단일 및 이중 빈자리 sites에 epitactic 흡착 됨으로써 적합한 활성점 구조를 형성하며 이들 활성점들은 조촉매와 반응하여 중합점으로 전환된다.
  - (라) 이중 빈자리와 두개의 촉매염소를 함유하고 있는 활성점이 중합중심점이 된다.
- Solvay 촉매는 취급에 특히 유의해야하며 저온(0°C 이하)에서 저장되어야 한다.

### 3-2. 담지형 Z-N 촉매

결정형 Z-N 촉매를 특정한 담체에 담지시켜 촉매 표면적을 늘림으로써 반응활성을 높이려한 것은 가장 일찌기부터 시도된 方法中의 하나이다. 초기의 담지형촉매들의 특징은 표면-OH기를 함유하는 담체를 사용하여 티타늄원자를 고체표면에 고정시키려 한 것이다. 그러나 이러한

1차 담지촉매는 별로 성공적이 못되었으며 좀더 좋은 담체를 찾기 위한 노력이 많은 폴리프로필렌 제조사의 연구진들에 의하여 기울어져왔다.

Montedison/Mitsui社의 공동개발에 의하여 얻어진 새로운 촉매는 염화마그네슘을 담체로 사용하는 것으로서 놀라운 고효율성 및 입체규칙성 제어능력등으로 인하여 비상한 관심을 모았으며 제 3의 폴리프로필렌 촉매로 불리고 있을 정도로 가장 효율적인 촉매로 간주되고 있다<sup>20</sup>.

마그네슘 화합물을 이용하여 제조되는 담지형 Z-N 촉매의 제법은 다음의 세가지로 크게 분류할 수 있다.

(가) 전자공여체(Lewis base)의 존재하에서 TiCl<sub>4</sub>과 염화마그네슘입자를 분쇄하여 얻는 方法

(나) 염화마그네슘과 TiCl<sub>4</sub>을 벤조산에틸과 함께 반응시켜 MgCl<sub>2</sub>·xTiCl<sub>4</sub>·yEtBz형의 조성을 갖는 촉매를 얻는 方法

(다) Ether(Bu<sub>2</sub>O)나 벤조산에틸과 같은 전자공여체와 함께 TiCl<sub>4</sub> 및 알킬할로 마그네슘(eg, MgBuCl)을 반응시켜 얻는 方法

물론 上記의 3가지 방법을 변형시킨 제법이 다양하게 보고 되고 있다. Table 4에 이들 제법에 의하여 얻어지는 고효율촉매의 조성과 성능을 각 개발회사별로 간략하게 열거하였다. 주목할만한 것은 Mitsubishi Petrochemical社에 의해 개발된 염화마그네슘/사염화티탄/벤조산에틸 복합촉매로서 이들은 ICl<sub>3</sub> 또는 1,2-디염화에탄으로 처리되어 얻어지며 높은 중합활성(>300kg/g-Ti) 및 입체규칙성(796%)을 보이고 있다. Phillips社는 (가)형의 촉매를 Montedison/Mitsui社는 (나)형의 촉매를 Sumitomo社는 (다)형의 촉매를 각각 개발하였음이 주목할 만하다. 이들 촉매의 중합성능은 촉매제조기술에 결정적으로 좌우되며 공업화 가능한 촉매의 제법은 各社의 극비사항으로 엄격히 제한되고 있는 실정이다.

Table 4. High Efficiency Catalysts for Propylene Polymerization in Slurry Process

No.	Company	Catalyst	Yield (Kg/g-Ti)	I.I. (%)	Ref.
1	Asahi Chemical	$[(MgBuCl + Et_2AlH + TiCl_4) + 3TiCl_3 \cdot AlCl_3 + EtOBz]_{milled} / AlEt_3 + EtOBz /$	51.2	96.5	A. 1(78)
2		$[(MgBuCl + Et_2AlH) + 3TiCl_3 \cdot AlCl_3 + EtOBz]_{milled} + EtOBz + AlEt_3$	65.9	96.6	A. 2(78)
3		$[(MgCl_2 + Nsec - BuLi + HSiCl_3) + EtOBz + TiCl_4 / AlEt_3]$	78.0	96.2	A. 3(79)
4		$[(Bu_2Mg + AlEt_3) + sec - BuOH + HSiCl_3] / TiCl_4 / AlEt_3 + EtOBz /$	87.0		A. 4(79)
5		$[(BuMgCl + DEAC) + TiCl_4]_{milled} + AlEt_3 + Et - thiophene - 2 - carboxylate$	123.6	93.6	A. 6(79)
6	Denki Kagaku Kogyo	$[(MgCl_2 + AlCl_3 + CCl_4) + EtOBz + TiCl_4 / NaAlEt_4]$	107.0	92.3	D. 1(80)
7		$[(MgCl_2 + PCl_5)_{milled} + CCl_4 + benzoic acid / TiCl_4] / NaAlEt_4$	106.3	92.3	D. 2(80)
8		$[(MgCl_2 + AlCl_3 \text{ in } CCl_4) + PhMe + EtOBz / TiCl_4] + NaAlEt_4$	105.0	92.5	D. 3(80)
9		$[(MgCl_2 + EtOBz)_{milled} + TiCl_4] / NaAlEt_4$	113.0	92.8	D. 4(80)
10	Mitsubishi Petrochem	$[(MgCl_2 + EtOBz)_{milled} + TiCl_4 + (ICl_3 \text{ in } ClCH_2CH_2Cl)] / AlEt_3$	330.0	97.0	MP. 1(78)
11		$[(BuMgCl \text{ in } Bu_2O + THF + H_2O) + benzoate ester + heptane + SOCl_2 + TiCl_4] / AlEt_3$	40.0	85.6	MP. 2(78)
12		$[(TiCl_3 \text{ in } ClC_2H_4Cl + (ICl_3 \text{ in } ClC_2H_4Cl)) + (MgCl_2 + EtOBz)_{milled} + ClC_2H_4Cl] / AlEt_3$	274.0		MP. 3(79)
13		$[(BuMgCl + Ph_3SiOH) + SnCl_4 + EtOBz / TiCl_4] / AlEt_3$	41.8		MP. 4(79)
14		$[(MgCl_2 + TiCl_4 + EtOBz)_{milled} + ClC_2H_4Cl + ICl_3 / AlEt_3]$	238.0	95.5	MP. 5(79)
15		$[(MgCl_2 + Phborate)_{milled} + EtOBz + TiCl_4]_{milled} + 1, 2 - dichloro ethane + ICl_3 / AlEt_3$	335.0	97.0	MP. 6(80)
16	Mitsui Petro.	$[MgCl_2 + EtOBz + EtOH + SiCl_4] / AlEt_3$	203.0	96.5	MI. 1(76)
17		$[(PhO)_2Mg + EtOBz]_{milled} + TiCl_4 / Me 4 - methyl benzoate$	170.0	96.2	MI. 2(78)
18		$[(MgCl_2 \cdot 6EtOH + EtOBz)_{in\ SiCl_4} + TiCl_4 / Al(i - Bu)_3]$	372.0	90.0	MI. 3(78)
19		$[(MgCl_2 + EtOBz + EtOH)_{milled} + TiCl_4] / AlEt_3 + Me 4 - toluate$	210.0	96.1	MI. 4(78)
20		$[(MgCl_2 + EtOH + YF + kerosine) + EtOBz + TiCl_4] / AlEt_3 + MeC_6H_4CO_2Me$	4,800	96.7	MI. 5(80)
21	Mitsui Petro.	$[(MgCl_2 + EtOH + kerosine + Emasol 320) + AlEt_3 + EtOBz + TiCl_4] / AlEt_3 + MeC_6H_4CO_2Me$	8,577	96.4	MI. 6(80)
22		$[MgCl_2 + decane + 2 - ethylhexylalcohol + TiCl_4 + EtOBz] / EtOBz + TiCl_4 / Al(i - Bu)_3 + Et_3Al_2Cl_8 + Me P - toluate$	438.0	98.4	MI. 7(81)
23	Mitsui Toatsu	$[MgCl_2 + TiCl_4 + AlCl_3 - Ph_2O \text{ complex}]_{milled} / Et_3Al_2Cl_8 / Bu_2O / TiCl_4 / DEAC$	189.0	97.1	MT. 1(77)
24		$[(MgCl_2 + PhC(OMe)_3)_{milled} + TiCl_4 / Al(i - Bu)_3 + DEAC + PhC(OMe)_3]$	81.0	92.7	MT. 2(79)
25		$[(MgCl_2 + EtOH)_{milled} + TiCl_4] / Al(i - Bu)_3 + DEAC + EtOBz /$	106.0	—	MT. 3(79)
26	Montedison	$[(Mg(OEt)_2 + EtAlCl_2 + hexane) + TiCl_4] / AlEt_3$	10.95		MO. 1(76)

Table 4. (continued)

27	$[(Mg + (EtO)_4Si + (I_2 \text{ in MeI}) + BuCl) + BzCl + TiCl_4] / AlEt_3 + Me \text{ P-toluate}$	292.0	90.0	MO.2(78)
28	$[(Al(i-Bu)_3 + Me \text{ P-toluate} + n\text{-heptane}) + MgCl_2 - Ti \text{ compound} + EtOBz]$	197.0	89.0	MO.3(79)
29	$[(MgCl_2 \cdot EtOH + AlEt_3) + EtOBz + TiCl_4] / AlEt_3 + Me \text{ P-toluate}$	220.0	—	MO.4(80)
30	Nissan Chemical $[BuMgCl + THF + Me\text{-hydrogensiloxane}] / EtOBz \text{ in PhMe} + TiCl_4 / AlEt_3$	85.2	95.4	NC.1(79)
31	$[BuMgCl \text{ in THF} + Me_2Si \text{ group-blocked poly-(Mell+Siloxane)}] / TiCl_4 + Ph_3PO_3 / AlEt_3$	67.5	71.2	NC.2(79)
32	$[BuMgCl \text{ in THF} + methyl \text{ hydrosiloxane}] + [EtOBz + TiCl_4 \text{ in PhMe}] / AlEt_3 + EtOBz /$	168.0		NC.3(80)
33	Phillips Petroleum $[MgCl_2 + durene + TiCl_4 - EtOBz \text{ complex}]_{milled} / AlEt_3 + Et\text{-anisate} + DEAC /$	61.3	92.1	P.1(77)
34	$[MgCl_2 + TiCl_4]_{milled} + AlEt_3 + Et\text{-anisate} + DEAC$	210.0	93.7	P.2(78)
35	$[MgCl_2 + TiCl_4 + EtOBz]_{milled} + xylene / AlEt_3 + ethyl \text{ anisate} /$	112.0	97.3	P.3(78)
36	$MgCl_2 - TiCl_4 + Et_2AlCl + Et\text{-anisate} + AlEt_3$	210.0	—	P.4(80)
37	Shell Int. Res. $[MgCl_2 + EtOBz]_{milled} + TiCl_4 + CCl_4 / AlEt_3 + p\text{-methoxyethylbenzoate}$	2,000	—	SI.1(80)
83	Showa Denko $[(MgCl_2 + BzCl)_{milled} + (TiCl_4 + BuBO_2 \text{ in PhMe})] + AlEt_3$	171.0	96.1	SD.1(78)
39	Toa Nenryo $[TiCl_4 + DEAC] + Bu_2O / diisoamylether - TiCl_4 \text{ 1.53 Kg/g -cat complex} / DEAC$		97.0	TN.1(75)
40	$[(MgCl_2 + EtOBz + TiCl_4)_{milled} + hexachloroethane] + AlEt_3$	203.0	90.5	TN.2(79)
41	Toa Nenryo $[MgCl_2 + TiCl_4 + EtOBz + C_2Cl_6]_{milled} / Al(i-Bu)_3$	235.0	94.9	TN.3(79)
42	$[MgCl_2 + TiCl_4 - EtOBz + C_2Cl_6]_{milled} + Al(i-Bu)_3 + EtOBz$	203.0	90.4	TN.4(79)

#### 4. 프로필렌 중합반응의 반응속도론

Z-N 촉매에 의한 폴리프로필렌중합의 특징 중의 하나는 30년의 촉매역사에도 불구하고 반응메카니즘 및 반응속도론이 아직도 완전히 이해되지 못하고 있다는 점이다. 그 원인으로는 촉매구조의 복잡성, 중합체 입자의 성장으로 인한 촉매표면 변화관찰의 곤란함, 촉매취급의 어려움등을 들 수 있으며 반응자체인외에도 물리적 전달현상(물질 및 반응열)이 전체 중합반응에 복합적으로 작용하므로 반응특성만을 분리하여 해석하기가 어려워진다. 이와같이 종래의 Z-N 촉매조차 충분히 이해되지 못하고 있음에도 불구하고 현재 많은 PP제조사의 연구진 및 대학의 연구진들에 의하여 새로 개발된 고효성 촉매의 반응기구 및 반응속도론을 규명하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 종래의 Z-N 촉매에

의한 중합반응의 속도론은 Keii<sup>21</sup> 및 Boor<sup>22</sup>에 의하여 비교적 상세히 정리된 바 있다. 본란에서는 담지형 촉매에 의한 PP 중합반응의 반응속도론에 관하여 검토하고자 한다.

앞서 언급한 바와 같이 담지형 고효성촉매의 대표라 할 수 있는  $TiCl_4/MgCl_2/EB/TEA$  촉매의 성능은 그 제조 과정에 의해 거의 전적으로 결정된다. 이들 고효성 촉매의 연구에 있어서 다음의 세가지 의문점이 연구의 대상이 된다.

즉

(가) 촉매의 활성과 입체규칙성 제어능력을 높이는 데 결정적으로 작용하는 인자는 무엇인가?

(나) 촉매의 물리적, 화학적 구조는 어떠하며 촉매성능을 최적화하기 위한 조건은 무엇인가?

(다) 중합반응 속도론의 특성



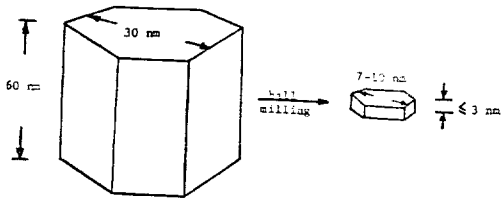
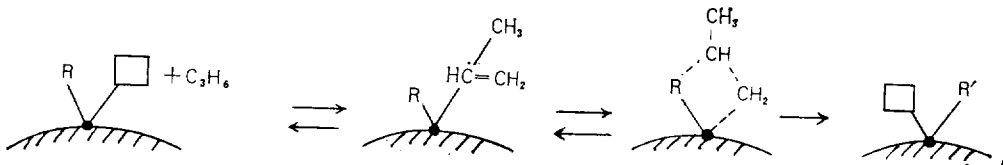


Fig. 2. Reduction in crystal dimension of anhydrous  $MgCl_2$  by ball milling (1).

먼저, 중합활성 및 입체규칙성제어능력의 향상은 염화마그네슘 고정된 titanium이 전자공여체인 벤조산에틸에 의하여 안정화됨으로써 얻어지는 것으로 추측되고 있다. 무수  $MgCl_2$ (anhydrous)를 벤조산에틸 존재하에서  $TiCl_4$ 과 함께 분쇄(milling)하면 원래의 육방형 염화마그네슘 결정이 Fig.2에 예시한 바와 같이 미분쇄(微粉碎)된다.

잘 알려진 바와 같이 염화마그네슘의 결정구조는  $\gamma-TiCl_3$ 의 결정구조와 흡사하다. 분쇄과정중  $TiCl_4$ 는 염화마그네슘 결정격자의 측면에 편입된후 벤조산에틸에 의해 안정화되어 높은 중합 활성을 갖게 되는것으로 추측되며 담체에 고정된 Ti의 함량은 대략 0.5~2.0wt.%, 벤조산에틸은 5~20% 정도이다.  $TiCl_4$ 이 단순히 염화마그네슘의 표면에 흡착되는 것이 아니라 염화마그네슘과 복합화합물을 형성한다는 이론이 여러 연구자들에 의하여 제안되었으며 실험으로도 입증된 바 있다. 즉 X-선 분석에 의하면  $TiCl_4$ 와의 분해시  $\alpha$ 형 염화마그네슘이  $\delta$ 형 염화마그네슘으로 급격히 변환되거나 염화마그네슘 자체만을 분쇄할때는  $\alpha \rightarrow \delta$  변환이 매우 늦게 일어나는 것으로 관찰되며 또한 뜨거운 용매나 진공증류에 의해서도  $TiCl_4$ - $MgCl_2$ -EB 촉매로부터  $TiCl_4$ 가 추출되지 않는다<sup>23,24</sup>.

벤조산에틸이 촉매성능에 미치는 영향은 많은



연구자들에 의하여 조사되었다. Kashiwa<sup>25</sup>는 IR 분석을 통하여 ethylbenzoate가 분쇄중 촉매표면에 고정됨을 밝혔으며 Albrzzanti 등<sup>26</sup>은 X-선 분석결과 다음과 같은  $TiCl_4/MgCl_2/EB$  촉매의 구조를 제안하였다.

많은 연구자들이 벤조산에틸이 촉매표면의 비결정질의 활성점을 선택적으로 비활성화시킴으로써 촉매의 입체규칙성 제어능력을 증대시킨다고 제안하였으며 Pino와 Mulhaupt<sup>27</sup>는  $[EB]/[Al]$ 비가 polymer의 입체규칙성에 매우 중요한 영향을 미침을 보인바 있다. 또한 Soga 등<sup>28</sup>은 담체금속의 이온 반경이 티타늄 이온의 반경과 비슷한 크기일 때 높은 입체규칙성제어능력이 얻어진다는 흥미로운 연구결과를 발표하였다. (e. g.  $Mg(2+)$ ; 0.65Å,  $Ti(+4)$ ; 0.68Å).

Z-N 촉매(담지형 촉매 포함)에 의한 중합반응의 속도식은 다음과 같이 주어지며

$$R_p = k_p(T)[C^*][M]$$

여기서  $[C^*]$ 은 촉매활성점의 농도,  $[M]$ 은 단량체의 농도이고  $k_p(T)$ 는 반응속도 상수이다. 중합반응은 배위된 단량체 분자가 반응활성점과 중합체사슬의 결합사슬로 삽입됨으로써 진행된다. 즉, Table 5에 여러가지 폴리프로필렌 중합촉매의 반응속도 상수들을 열거하였다. 종래

의 결정형 Z-N 촉매의 경우, 활성점의 농도 ( $[C^*]$ )는  $1.0 \sim 2.3 \times 10^{-3}$  mole-sites/mol-Ti 정도이며 담체 촉매의 경우  $[C^*]$ 은 이의 10배정도. 반응속도상수( $k_p$ )는 4~10배 정도로서 높은 활성을 보이고있다. 또한 담체촉매의 활성화에너지는  $4.0 \sim 5.3$  Kcal/mol로서 종래의 촉매에 비하여 약 1/2에 불과함이 주목된다. Doi 등<sup>30</sup>과 Jacobson<sup>35</sup>은  $55 \sim 80^\circ\text{C}$  근방에서 Arrhenius 도표의 직선의 기울기가 변화함을 관찰하였는데 이는  $\delta\text{-TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3/\text{DEAC}$  촉매를 사용하여 프로필렌을 기상으로 중합하였을 때 관찰된 현상과 일치하는 것이다<sup>37</sup>. Z-N 촉매를 사용하는 경우 또 하나의 특성은 반응속도가 반응개시후 급격히 감소하는 점이다(decaytype). 촉매에 따라 비활성화속도가 다르나 대개 5~60분 이내에 매우 낮은 수준으로 촉매의 활성이 감소한다. 이들 현상의 원인은 아직도 정확히 규명되지 못하고 있으나 반응점의 상실, 반응활성점의 활성화, 급격한 중합체 입자성장에 의한 입자내 확산저항의 증대등이 그 요인으로 제안되고 있다.

또한 분자량 조절제로 사용되는 수소가 반응속도에 미치는 영향에 대해서도 상반된 실험결과들이 보고되고 있다.

많은 연구자들이 수소첨가에 의한 반응속도 저하현상을 관찰하였지만<sup>39-41</sup>. 최근 Guastalla와 Giannini<sup>42</sup>, Pino와 Rotzinger<sup>43</sup> 등은  $\text{TiCl}_4/$

$\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$  촉매의 경우 수소첨가에 의하여 Propylene의 중합속도는 오히려 증가하고 에틸렌의 중합속도는 감소한다고 발표하였다. 이러한 상반된 실험결과와 해석을 위해서는 보다 정밀한 실험연구가 요청된다.

### 5. 분자량분포의 조절

Ziegler-Natta 촉매에 의해 제조되는 폴리프로필렌의 특성중의 하나는 분자량분포(molecular weight distribution)가 매우 넓다는 점이다. MWD은 중량평균분자량과 수평균분자량의 비(比)로서 정의되며 흔히 분산도라 불린다. 즉,

$$D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$$

폴리프로필렌의 경우  $D$  값은 5~10이 보통이며 10이상인 경우도 많이 관찰된다. 균일계 촉매를 사용하여 얻어지는 폴리프로필렌  $D$  값은 2.0에 가까우므로 넓은 MWD은 촉매의 불균일성(heterogeneity)에 기인하는 것이다 볼 수 있다. 그러나 불행히 어찌서 MWD이 넓게 되는가에 대한 명확한 해석이 아직까지 이루어지지 못하고 있다. 즉, 여러가지 학설이 제안되긴 하였지만 이를 뒷받침하는 실험적 증거가 따르지 못하고 있는 것이다. 대표적인 세가지의 학설은 다음과 같다<sup>38</sup>.

- (1) 촉매표면의 활성점들의 중합활성이 불균일하여 자기 상이한 鎖長을 갖는 중합체가 형성되므로 MWD이 넓어지게 된다(표면 불

Table 5. Kinetic Parameters of Various Propylene Polymerization Catalyst Systems

Catalyst System	$k_p$ (l/mol.sec)	$[C^*]$ (mol-sites/mol.Ti)	% Ti	$E_p$ (kcal/mol)	Ref.
$\delta\text{-TiCl}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{AlCl}_3\text{-TEA}$	95	$2.3 \times 10^{-3}$		12.0	29
$\delta\text{-TiCl}_3\text{-DEAC}^{**}$	$32 \pm 3$	$(0.8 \pm 0.1) \times 10^{-2}$			30
$\delta\text{-TiCl}_3\text{-TEA}$	$31 \pm 10$	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$			30
$\text{TiCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-DEAC}$			$0.48 \frac{\text{mmol}}{\text{g-cat}}$	4.76	31
$\text{B}_4\text{Ti/Mg(OH)Cl}$	540	$1.13 \times 10^{-3}$			32
$\text{B}_3\text{TiCl/Mg(OH)Cl-DEAC}$	32	$0.9 \times 10^{-3}$			32
$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{EB-TEA}$	>970	$< 2.3 \times 10^{-2}$			33
$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{EB-TEA}^*$	320~360	$(0.6 \sim 3.8) \times 10^{-2}$	0.48~1.02	5.3	30
$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{EB-TEA/EB}$	2,700	$2.8 \times 10^{-2}$	2		34
Montedison Catalyst				4.0	23

\*\*Gas Phase Polymerization

균일 설)

(2) 연쇄 이동 반응속도가 중합체鎖의 길이에 따라 다르므로 넓은 MWD이 얻어진다.  
(불균일 연쇄 이동 설)

(3) 중합반응에 의하여 촉매-고분자 입자가 성장하므로 단량체 분자가 입자내를 확산해서 이동할 때 확산저항이 일어나서 불균일한 농도분포가 형성되고 중합체의鎖長이 상이 하게된다(확산저항설).

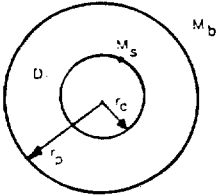
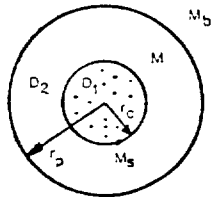
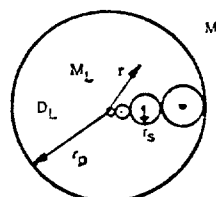
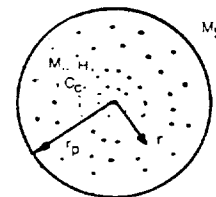
이들 세가지 학설중 특히 표면불균일설과 확산저항설이 가장 일어날 확률이 높으나 전술한 바와같이 실험에 의한 증거가 아직 이루어지지 못하고 있다. 본논의에서는 확산설에 관하여 간

략히 기술하기로 한다.

반응개시후 Z-N 촉매입자가 무수한 미소입자로 분해되어 중합체입자가 성장한다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 중합체 입자의 成長기구를 해석하기 위하여 몇가지의 입자모델이 제안되었는데 그 대표적인 4가지를 Fig.3에 나타내었다<sup>27</sup>. 이들은 SCM(고체핵 모델), PCM(중합체 핵모델), MGM(다중입자 모델) 및 PFM(Polymeric Flow Model)이며 Table 6에 모델의 방정식을 나타내었다.

SCM은 가장 간단하지만 가장 비현실적인 모델이다. 이 모델에 의하면 중합반응은 미분해된 촉매의 표면에서만 일어나며 Polymer shell이

Table 6. Catalyst-Polymer Morphological Models

Model	Governing Material Balance Equations
 <p>SCM</p>	$\frac{\partial M}{\partial r} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right], \quad r_c \leq r \leq r_b$ $r = r_c; \quad A_c D \frac{\partial M}{\partial r} = V_c R_p$ $r = r_b; \quad M = M_b, t = 0; \quad M = M_b$
 <p>PCM</p>	<p>Inner core: <math display="block">\frac{\partial M}{\partial t} = D_1 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right] - k_p C_c M</math></p> $r = 0; \quad \frac{\partial M}{\partial r} = 0, \quad r = r_c; \quad M = M_s, t = 0; \quad M = M_b$ <p>Outer shell: <math display="block">\frac{\partial M}{\partial t} = D_2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right]</math></p> $r = r_c; \quad M = M_s, \quad r = r_b; \quad M = M_b, t = 0; \quad M = M_b$
 <p>MGM</p>	<p>Large particle: <math display="block">\frac{\partial M_L}{\partial t} = \frac{D_L}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial M_L}{\partial r} \right] - R_p</math></p> $r = 0; \quad \frac{\partial M}{\partial r} = 0; \quad r = r_b; \quad M = M_b, t = 0; \quad M_L = M_b$ <p>Small particle: Solid core model</p>
 <p>PFM</p>	$\frac{\partial M}{\partial t} = D_M \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right] - k_p C_c M$ $\frac{\partial H}{\partial t} = D_H \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial H}{\partial r} \right] - k_{tr,H} C_c H^{1/2}$ $\frac{\partial C_c}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [C_c v' r^2]$ $r = 0; \quad \frac{\partial M}{\partial r} = \frac{\partial H}{\partial r} = \frac{C \partial}{\partial r} C = 0$ $r = r_b; \quad M = M_b, H = H_b; \quad t = 0; \quad M = M_b, H = H_b, C_c = C_{cb}$

형성됨에 따라 확산저항이 증가한다. 이 모델의 Simulation 결과에 의하면 실험에 의해 관찰되는 넓은 분자량분포가 얻어지지 않는다( $D \approx 2.0$ ). PCM은 SCM보다 진일보한 것으로서 입자내부의 촉매 핵 내에서 반응이 일어나 Polymer입자가 성장한다고 가정하고 있다. 이 모델의 계산을 위해서는 두개의 변수, 즉 두층에서의 확산계수( $D_1, D_2$ )가 필요하며 이들 확산계수의 값에 따라 넓은 분자량분포가 계산될 수 있다. MGM은 주사 전자 현미경에 의한 폴리프로필렌의 구조에 바탕을 둔 것으로서 가장 현실적인 모델이다. 이 모델에 의하면 최초로 균일한 입경의 일차 입자들이 하나의 거대입자를 구성하고 있으며 각 입자 Shell의 단량체 농도에 따라서 일차입자들이 상이한 성장속도로 성장하게 된다 일차입자는 SCM 또는 PCM으로 표현되며 MGM의 전형적인 simulation 결과를 Fig. 4에 예시하였다<sup>38</sup>. MG의 simulation에 영향을 미치는 인자는 각 입자 내에서의 확산계수, 공급율, 최초의 일차입자의 입경분포, 일차입자의 수, 반응속도상수, 단량체의 농도, 반응온도등이 있으며 분자량은 moment generating 함수를 이용하여 활성중합체와 비활성 중합체의 모멘트 방정식을 동시에 풀어서 얻어진다.

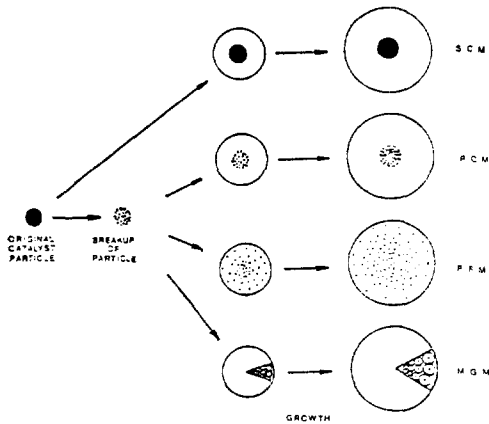


Fig. 3. Schematic illustration of particle disintegration and the postulated morphological models: SCM(Solid core model), PCM (Polymeric core model), PFM(Polymeric flow model), MGM(Multi grain model)<sup>37</sup>.

PFM은 각각의 일차입자들이 중합체 입자의 성장속도에 비례하여 바깥쪽으로 이동한다고 modelling하는 것이며 물질보존식은 타원편미방정식으로 표현된다. modelling 방정식은 “method of characteristics” 또는 “orthogonal collocation” 방법등에 의해 풀수있으며 전형적인 simulation 결과를 Fig.5에 예시하였다<sup>38</sup>. 비교적 높은 분산도 값이 얻어지나 이 모델의 결점은 MGM에서 처럼 실제의 폴리프로필렌입자의 구조에 기초하지 않고 촉매 고분자 혼합물을 균일하게 표현함으로써 실제 현상을 단순화한 점이다.

이들 여러가지 형태학적 모델을 해석함에 있어서의 문제점은 각종 변수의 값을 결정하기가

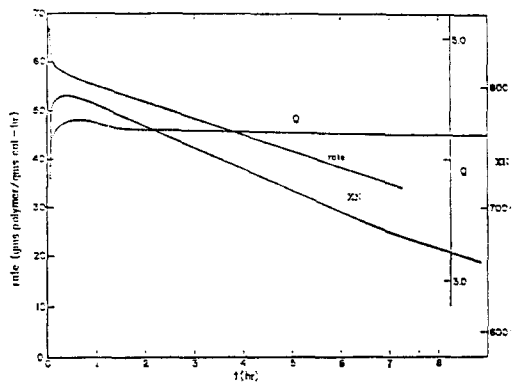


Fig. 4. Multigrain model simulation results demonstrating the transient rate, polydispersity (D), and number average molecular weight predictions<sup>38</sup>.

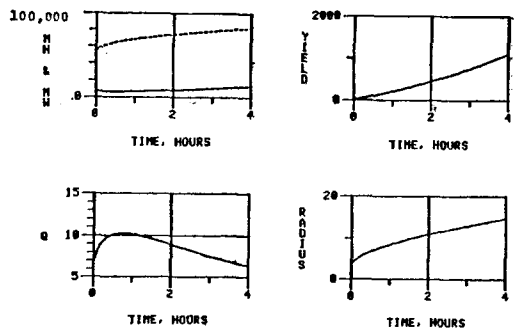


Fig. 5. Polymeric flow model simulation results, only hydrogen transfer;  $R_c=0.003\text{cm}$ ,  $k_p=95\text{l/mol}\cdot\text{sec}$ ,  $M_b=5\text{mol/l}$ ,  $D_M=5 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ ,  $H_b=0.001\text{mol/l}$ <sup>38</sup>.

어렵다는 점이다. 즉, 예를들어 MGM의 경우, 확산계수나 반응속도상수, 입차입자의 수에 따라서 예측되는 분자량이나 분자량분포의 값이 달라지며 주어진 실험결과와 계산치의 비교가 매우 곤란하다. 그러나 모델의 simulation 결과는 실제 실험에 의해 관찰되는 많은 현상을 정성적으로 입증하고 있으며 Z-N 촉매에 의한 올레핀 중합현상을 이해 함에 있어 큰 도움이 된다.

MWD이 넓어지는 원인에 대한 이해가 아직 충분치 못하기 때문에 현재 MWD을 제어하는 기술의 개발은 성공단계에 도달하지 못하고 있으며 많은 연구진들이 MWD의 제어를 위하여 꾸준히 연구를 하고 있다. MWD 외에 중요한 것은 입경분포의 제어이다. 대부분의 폴리프로필렌 공정에서 생성된 중합체를 용해시킨후 pellet로 재 입상화 하는 것이 통례이나 촉매 또는 반응조건을 조작함으로써 조립과정이 필요하지 않을 정도의 큰 입자를 얻을 수 있다면 pelleting 공정까지 생략하게 되어 전체 공정이 더욱 단순화되고 원가의 절감이 가능해진다. 입경 또는 입경분포의 제어를 위해 제안된 방법은 적절한 크기의 촉매담체를 이용하는 방법, 촉매의 반응기 체류시간 분포를 제어하는 방법등이 있으나 아직도 미해결된 분야 중의 하나이다.

## 6. 結 論

본 논고에서는 현재 급격히 변화하고 있는 폴리프로필렌 제조 기술의 현황을 공정 및 촉매의 개량예를 통하여 검토하였다. 지난 수개년간에 이룩된 기술의 진보는 제조원가를 절감시키고 원하는 물성을 갖는 폴리프로필렌을 제조할 수 있는 가능성을 높임으로서 중매의 제조 공법을 한 단계 높여 놓았다. 그러나 아직도 촉매의 구조, 설계 및 중합반응 기구등은 상세히 알려져 있지 않으며 고활성촉매를 사용하는 경우 반응기의 설계상 어려움이 증대되는 것으로 알려지고 있다.

현재로서 촉매의 活性은 충분할 만큼 높일수 있으나 분자량분포, 입경분포를 조절할 수 있는 촉매를 개발하기 위하여 많은 폴리프로필렌 제

조사들이 노력을 기울이고 있으며 멀지 않은 장래에 이러한 목표가 달성될 수 있을 것으로 기대되고 있다. 특히 기상중합반응공정과 피상중합공정을 위한 반응기의 설계 및 제어에 관한 연구가 상세한 수학적 모델링을 통하여 활발히 진행되고 있으며 배위 촉매를 이용하여 비닐계 단량체들을 저압에서 중합하려는 연구도 활발히 진행되고 있음을 부기하여 둔다.

## 인 용 문 헌

1. B. L. Goodall, Paper presented at the MMI Int. Symp. on Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Midland, Ang. 1981.
2. N. F. Brockmeier, Paper presented at the MMI Int. Symp. on Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Midland, Aug. 1981.
3. Prit. 1,040,669 (1966), Rexall Drug and Chem. Co.
4. US 3,248,179 (1966), Phillips Petroleum Co.
5. US 3,262,922 (1966), Phillips Petroleum Co.
6. US 3,454,545 (1969), Phillips Petroleum Co.
7. K. Matsuyama, A. Shiga, M. Kakugo and H. Hashimoto, *Hydrocarbon Proc.*, Nov., 131 (1980).
8. N. Kashiwa, Paper presented at the 5th Int. Symp. on Cationic and Other Ionic Polymerizations, Kyoto, 1980.
9. C. Cipriani and C.A. Trischman Jr., Paper presented at the 181st ACS Meet., Atlanta, 1981.
10. *Oil and Gas J.*, Nov.23, 64 (1970).
11. US 4,330,645 (1982), BASF
12. US 4,012,573 (1977), BASF
13. US 4,130,699 (1978), Amoco
14. US 4,326,048 (1982), Amoco
15. US 4,129,701 (1978), Amoco
16. US 3,957,448 (1976), Amoco

17. US 3,965,038 (1976), Amoco
  18. US 4,210,738 (1980), Solvay
  19. R. P. Nielson, Paper presented at the MMI Int. Symp. on Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Midland, Aug., 1981.
  20. G. D. Drusco and L. Luciani, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Poly. Symp.*, **36**, 95 (1981).
  21. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization," Kodansha, Tokyo, 1972.
  22. J. Boor Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations," Academic Press, New York, 1979.
  23. P. Galli, L. Luciani and C. Cecchin, *Angew. Makro. Chem.* **94**, 63 (1981).
  24. J.C. Wu, C.I. Kuo and J. C. W. Chien, IUPAC Macro Symp., 241, 1982.
  25. N. Kashiwa, Paper presented at the MMI Int. Symp. on Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Midland, Aug. 1981.
  26. E. Albrzzanti, J. C. Part, U. Ciannini and S. Parodi, IUPAC Makromol. Symp., 1980.
  27. P. Pino and R. Mulhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 857 (1980).
  28. K. Soga, S. Katano, Y. Akimoto and T. Kagiya, *Poly. J.*, **5**(2), 128 (1973).
  29. N. E. Chumaevskii, V.A. Zakharov, G. D. Bukatov, G. I. Kuznetzova and Yu. I. Yermakov, *Makromol. Chem.*, **177**, 747 (1976).
  30. Y. Doi, M. Murata, K. Yano and T. Keii *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **21**, 580 (1982).
  31. K. Soga, K. Izumi, M. Terano and S. Ikeda, *Makromol. Chem.*, **181**, 657 (1980).
  32. J. C. W. Chien and J. T. T. Hsieh, *J. Poly. Sci., Poly. Chem. ed.*, **14**, 1915 (1976).
  33. E. Suzuki, M. Tamura, Y. Doi and T. Keii, *Makromol. Chem.*, **180**, 2235 (1979)
  34. N. Kashiwa and J. Yoshitake, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **3**, 211 (1982).
  35. F. I. Jacobson, IUPAC Macro. Symp. 1981.
  36. T. W. Taylor, K. Y. Choi, H. Yuan and W. H. Ray, Proc. MMI Symp., 191, Gordon and Breach, 1981.
  37. K. Y. Choi, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, 1983.
  38. E. J. Nagel, V. A. Kirrilov and W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **19**, 372 (1980).
  39. A. Schindler, *J. Poly. Sci., C4*, **81** (1963)
  40. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi and F. Bernadin, *Chem., Ind. (Milan)*, **41**, 519 (1959).
  41. Y. Doi, Y. Hattori and T. Keii, *Int. Chem. Eng.*, **14**(2), 369 (1974).
  42. G. Guastalla and U. Giannini, *Markomol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 519 (1983).
  43. P. Pino and B. Rotzinger, Unpublished work (1983).
- Patent Literature for Table 4.
- A.1 JK 78,118,291 (1978) : K. Takaya, H. Sakurai, H. Morita, T. Ikegami, M. Miya ; 90 : 104662 s (1979)\*
  - A.2 JK 78,118,290 (1978) : K. Takaya, H. Sakurai, H. Morita, T. Ikegami, M. Miya ; 90 : 104663+ (1979)
  - A.3 JK 79,119,387 (1979) : M. Miya, H. Sakurai, H. Morita, K. Takaya : 92 : 42618 n (1980)
  - A.4 JK 79,120,289 (1979) : T. Takaya, H. Sakurai, H. Morita, M. Miya, H. Yoneda ; 92 : 42619 p (1980)
  - A.5 JK 79,138,887 (1979) : K. Tananani, H. Sakurai, H. Morita, M. Miya, H. Yoneda ; 92 : 111526 v (1980)
  - A.6 JK 80 34,202 (1980) : K. Takanani, H. Sakurai, H. Morita, M. Miya, H. Yoneda ; 93 : 27098 v (1980)
  - D.1 JK 80,116,705 (1980) ; 94 : 31313 z (1981)

- D.2 JK 80,120,607 (1980) ; 94 : 31320 z (1981)
- D.3 JK 80,120,606 (1980) ; 94 : 31321 a (1981)
- D.4 JK 80,120,605 (1980) ; 94 : 31324 d (1981)
- DI.1 Brit. Pat. Appl. 2,021,127 (1979) : J. L.H. Allan, B.K. Patnaik ; 93 : 47492× (1980)
- DK.1 Belg. 883,657 (1980) : B.K. Patnaik, J. L.H. Allan, A. Agapiou ; 94 : 122296 n (1981)
- H.1 GO 2,830,039 (1980) : K. Rust, L. Brinkmann, P. Lutz ; 92 : 164518 a (1980)
- MC.1 JK 80 23,157 (1980) : G. Kakogawa, M. Hasuo, S. Suga, K. Mukuraguchi ; 93 : 8785 a (1980)
- MI.1 Belg.839,131 (1976) ; 86 : 172169 d (1977)
- MI.2 JK 78 02,580 (1978) : S. Minami, N. Kashiwa ; 88 : 191799 s (1978)
- MI.3 GO 2,735,672 (1978) : U. Giannini, E. Albizzati, S. Parodi ; 89 : 25087 j (1978)
- MI.4 JK 78,109,587 (1978) : A. Toyoda, S. Minami, N. Kashiwa ; 90 : 24001 (1979)
- MI.5 JK 80,135,103 (1980) ; 94 : 84852 f (1981)
- MI.6 JK 80,135,102 (1980) ; 94 : 84853 g (1981)
- MI.7 GO 3,022,738 (1981) : M. Kioka, H. Kitani, N. Kashiwa ; 94 : 122303 n(1981)
- MM.1 GO 2,638,429 (1977) : L. Luciani, P.C. Barbe ; 86 : 140706 k (1977)
- MM.2 GO 2,643,143 (1977) : L. Luciani, N. Kashiwa ; 87 : 68893 v (1977)
- MM.3 GO 3,022,738 (1981) : M. Kioka, H. Kitani, N. Kashiwa ; 94 : 122303 n(1981)
- MO.1 GO 2,620,886 (1976) : U. Scata, L. Luciani, P.C. Barbe ; 86 : 44229 m(1977)
- MO.2 Belg. 857,401 (1978) : U. Scata, L. Luciani, P.C. Barbe ; 90 : 88079 z (1979)
- MO.3 GO 2,904,598 (1979) : E. Albizzati ; 91 : 175964 y (1979)
- MO.4 GO 2,933,997 (1980) : M. Ferraris, F. Rosati, S. Parodi, E. Giannetti, G. Motroni, E. Albizzati ; 92 : 199055 z (1980)
- MP.1 GO 2,744,559 (1978) : M. Yokoyama, S. Masukawa, T. Takahashi, H. Sakurai, M. Konno, S. Ohkoshi, S. Ohtaka ; 88 : 191803 p (1978)
- MP.2 JK 78,125,490 (1978) : G. Kagogawa, M. Hasuo, Y. Suga, H. Kitada, Y. Uehara ; 90 : 104658 v (1979)
- MP.3 JK 79 39,483 (1979) : M. Fujii, S. Goto, H. Sakurai, M. Yokoyama ; 91 : 40131 d (1979)
- MP.4 JK 79 70,389 (1979) : G. Kakogawa, M. Hasuo, Y. Suga, K. Mukuraguchi ; 91 : 193905 j (1979)
- MP.5 JK 79,131,589 (1979) : M. Yokoyama, A. Yamada, S. Okoshi ; 92 : 42632 n (1980)
- MP.6 GO 2,951,673 (1980) : S. Nishimura, K. Kato ; 93 : 240269 h (1980)
- MP.7 GO 2,818,642 (1978) : S. Kitagawa, I. Okada, T. Saito, M. Yokoyama, S. Masukawa, Y. Watanabe, M. Imanari ; 90 : 72652 v (1979)
- MP.8 JK 79 03,894 (1979) : M. Yokoyama, S. Kitagawa, S. Masukawa, T. Takahashi, I. Okada, S. Ohtaka ; 90 : 169322 a (1979)
- MP.9 JK 79 90,382 (1979) : Y. Watanabe, M. Imanari, S. Kitagawa, M. Yokoyama ; 91 : 158359 n (1979)
- MP.10 GO 2,912,895 (1979) : M. Fujii, S. Goto, H. Sakurai ; 92 : 7204 c (1980)
- MP.11 JK 79,118,484 (1979) : . Yoshida, K. Kedaka, T. Kajiwara, M. Yokoyama,

- S. Kitagawa ; 92 : 59450 z (1980)
- MP.12 GO 2,922,298 (1979) : M. Fujii, S. Goto ; 92 : 129662 w (1980)
- MP.13 GO 3,011,326 (1980) : S. Yoshida, S. Masukawa, H. Nimura, M. Kono ; 93 : 240282 g (1980)
- MP.14 JK 80,155,003 (1980) ; 94 : 122 294 k (1981)
- MT.1 JK 77 73,991 (1977) : H. Sasaki, T. Iwao, A. Ito, M. Oosawa ; 87 : 152740 a (1977)
- MT.2 Belg. 873,388 (1979) ; 91 : 57847 q (1979)
- MT.3 JK 79,103,494 (1979) : T. Tanaka, A. Ito, T. Asanuma, T. Shiomura ; 92 : 23170 u (1980)
- NC.1 JK 79 56,686 (1979) : K. Tsubaki, N. Koto, K. Mueda ; 91 : 108478 e (1979)
- NC.2 JK 79,107,988 (1979) : K. Tsubaki, N. Koto, K. Maeda ; 92 : 23191 b (1979)
- NC.3 JK 80 36,235 (1980) : K. Tsubaki, N. Komasa, K. Maeda ; 93 : 27101 r (1980)
- P.1 GO 2,633,195 (1977) : C. W. Moberly, M. B. Welch, L. M. Fodor ; 86 : 107244 k (1977)
- P.2 GO 2,713,716 (1978) : C. W. Moberly, M. B. Welch, L. M. Fodor ; 88 : 90282 n (1978)
- P.3 US 4,107,412 (1978) : M.B. Welch ; 90 : 55526 q (1979)
- P.4 US 4,234,710 (1980) : C. W. Moberly, M. B. Welch, L. M. Fodor ; 94 : 31349 r (1981)
- P.5 Eur. Pat. Appl. 2,521 (1979) : M. B. Welch ; 91 : 175972 z (1979)
- P.6 US 4,234,710 (1980) : C. W. Moberly, M. B. Welch, L.M. Fodor ; 94 : 31349 r (1981)
- SD.1 JK 78 05,287 (1978) : K. Hirota, H. Tamano, S. Inazawa ; 89 : 130176 k (1978)
- SD.2 JK 78 00,277 (1978) : K. Morita, H. Tamano, S. Inazawa ; 89 : 130178 n (1978)
- SD.3 JK 78 02,583 (1978) : K. Hirota, H. Tamano, S. Inazawa ; 89 : 44422 f (1978)
- SD.4 JK 79 03,087 (1979) : K. Hirota, H. Tamano, S. Inazawa ; 90 : 169320 y (1979)
- SD.5 JK 79 02,988 (1979) : K. Hirota, H. Tamano, S. Inazawa ; 90 : 169328 g (1979)
- SD.6 JK 79 30,279 (1979) : K. Hirota, H. Tamano, S. Inazawa ; 91 : 5709 b (1979)
- SD.7 JK 7978,786 (1979) : K. Hirota, H. Tamano, S. Inazawa ; 91 : 158348 h (1979)
- SI.1 Eur. Pat. Appl. 19,312 (1980) : B. L. Goodwill, V.N.A. Adrianus, W. Sjar-dijn ; 94 : 104132 b (1981)
- ST.1 GO 2,730,935 (1978) : M. Asada, A. Shiga, K. Matsuyama, M. Kakugo ; 88 : 106021 q (1978)
- ST.2 GO 2,711,300 (1977) : A. Shiga, Y. Fukui, K. Matsumura, T. Sasaki, M. Ohkama ; 88 : 137195 d (1978)
- ST.3 JK 78 29,385 (1978) : M. Furuta ; 89 : 44429 p (1978)
- ST.4 JK 78,111,383 (1978) : A. Shiga, Y. Fukui, K. Matsumura, T. Sasaki, M. Okawa ; 90 : 39447 j (1979)
- ST.5 GO 2,827,999 (1979) : A. Shiga, Y. Fukui, K. Matsumura, T. Sasaki, M. Okawa ; 90 : 104670+ (1979)
- ST.6 JK 79 11,986 (1979) : A. Shiga, Y. Fukui, K. Matsumura, T. Sasaki, M. Okawa ; 90 : 187628 j (1979)
- ST.7 JK 79 71,183 (1979) : A. Shiga, Y. Fukui, K. Matsumura, T. Sasaki, M. Okawa ; 91 : 158350 c (1979)
- ST.8 JK 79,118,486 (1979) : A. Shiga, K. Matsuyama, M. Kakugo, T. Suzuki, T. Miyatake ; 92 : 59449 f (1980)



ST.9 JK 79, 112, 984 (1979) : A. Shiga, Y. Fukui, K. Hanji, T. Sasaki, M. Okawa, H. Matsuura ; 92 : 111519 v (1980)

ST.10 Belg. 874, 356 (1979) ; 91 : 141445 q(1979)

ST.11 JK 79 71, 184 (1979) : A. Shiga, Y. Fukui, K. Matsuyama, T. Sasaki, M. Okawa ; 91 : 158352 e (1979)

ST.12 JK 79 90, 383 (1979) : A. Shiga, Y. Fukui, T. Sasaki, M. Okawa, H. Matsuura, Y. Yamada ; 91 : 158360 f (1979)

ST.13 JK 79, 112, 982 (1979) : K. Baba, T. Wakatsuki, T. Higasa ; 92 : 59444 a (1980)

ST.14 JK 79, 133, 584 (1979) : A. Shiga, Y. Fukui, K. Hanji, T. Sasaki, M. Okawa, H. Matsuura ; 92 : 94898 y (1980)

ST.15 JK 79, 148, 091 (1979) : Y. Yamada, S. Kawai ; 92 : 129647v (1980)

TN.1 GO 2, 630, 620 (1975) : H. Ueno, N. Inaba, T. Makishima, S. Wada ; 86 : 107248q (1977)

TN.2 Eur. Pat. Appl. 4, 789 (1979) : U. Hiroshi, I. Masaiumi, I. Naomi, Y. Makoto, W. Shozo ; 92 : 42625 n (1980)

TN.3 Eur. Pat. Appl. 4, 791 (1979) : H. Ieno, N. Inaba, M. Yoda, S. Wada, M. Imai ; 92 : 42626 p (1980)

TN.4 JK 79, 135, 689 (1979) : H. Ueno, M. Imai, N. Inaba, M. Yorita, S. Wada ; 92 : 42631 m (1980)

TN.5 JK 79, 135, 691 (1979) : H. Ueno, M. Imai, N. Inaba, M. Yorita, S. Wada ; 92 : 59459 j (1980)

TN.6 GO 2, 752, 536 (1978) : H. Ueno, N. Inaba M. Yoda, S. Wada ; 89 : 60263 k

(1978)

TN.7 GO 2, 752, 535 (1978) : H. Ueno, N. Inaba, M. Yoda, S. Wada ; 89 : 90463+ (1978)

TN.8 Neth. Appl. 78 07, 900 (1979) ; 91 : 21451 s (1979)

TN.9 JK 79, 135, 690 (1979) : H. Ueno, M. Imai, N. Inaba, M. Yorita, S. Wada ; 92 : 59460 c (1980)

TN.10 Eur. Pat. Appl. 7, 800 (1980) : M. Imai, H. Ueno, N. Inaba, S. Miyoda, S. Wada ; 93 : 27108 y (1980)

\*Chemical Abstract No.

Abbreviations

A Asahi Chemical Industry Co.  
 D Denki Kagaku Kogyo Co.  
 DI Dart Industries  
 DK Dart and Kraft Inc.  
 GO German Offen.  
 H Farbwerke Hoechst  
 JK Japan Kokai Tokkyo Koho  
 MC Mitsubishi Chemical Industries Co.  
 MI Mitsui Petrochemical Industries  
 MM Montedison/Mitsui Petrochemical  
 MO Montedison S.p.A  
 MP Mitsubishi Petrochemical Co.  
 MT Mitsui Toatsu Chemicals Inc.  
 NC Nissan Chemical Industries  
 P Phillips Petroleum Co.  
 SD Showa Denko K.K.  
 SI Shell Internationale Research Maatschappij B.  
 ST Sumitomo Chemical Co.  
 TN Toa Nenryo Kogyo K.K.