

## 염소화 Isotactic Polypropylene 에 관한 연구(I) ; IPP 의 염소화

박 인 환 · 정 진 철 · 맹 기 석\*

한국화학연구소, \*충남대학교 화학공학과  
(1985년 10월 17일 접수)

### Studies on Chlorinated Isotactic Polypropylene (I); Chlorination of IPP

In Hwan Park, Jin Churl Jung, and Ki Suck Maeng\*

*Korea Research Institute of Chemical Technology*  
*\*Dept. of Chemical Engineering, Chung Nam University*  
(Received October 17, 1985)

**Abstract:** Isotactic polypropylene (MI = 7.7 g 10 min. and  $\bar{M}_w = 150,000$  g/mol) was chlorinated in the presence of ditertiary butyl peroxide (DTBP) in chlorobenzene. In this chlorination the degree of chlorination was always kept below 40% w/w. With increase of chlorine flow rate the reaction rate was increased, but the amount of unreacted chlorine escaping from the reactor was also increased, and the more DTBP added, the greater reaction rate resulted. Even at the same addition rate of chlorine the reaction rate was increased with initial IPP concentration. In the temperature range 110-130°C, the reaction slowed down as the temperature was raised.

#### 1. 서 론

고중합도의 polypropylene (PP) 을 얻는 공법은 1953년 Italy 의 Montecatini 사에 의하여 처음으로 공업화 되었으며 Natta 의 연구에 의하여 이 중합체의 구조가 규칙적인(stereoregular) 분자배열을 가지고 있는 isotactic polypropylene (IPP) 임이 밝혀졌다. 그후 IPP 는 결정성, 투명성, 가공성 및 기계적 성질이 우수하여 사출 성형품, 압출 성형품, 필름, 섬유등에 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 IPP 의 사슬 구

조를 보면 결가지나 극성기가 없고 높은 결정성을 가지고 있어서 IPP 는 실온에서는 어떠한 용제에도 녹지 않으며 필름으로 사용할 경우 인쇄, 도장, 접착이 곤란한 결점을 가지고 있다. 이러한 결점을 개선하기 위한 연구가<sup>1~12</sup> 이루어졌으며 그 결과로 염소화 IPP 는 IPP 에 대한 접착력이 매우 우수하다는 것이 밝혀졌고 공업적으로 생산되어 접착제, 인쇄잉크, binder, coating agent, 선저도료의 binder resin 등으로 쓰이게 되었다.

IPP 의 염소화에 대한 최초의 연구는 Monte-

catini 사<sup>13</sup>에 의하여 이루어졌으며 사염화탄소 용제에 stereoblock PP 를 60°C 로 가열하여 녹이고 2,2'-azobis isobutyronitrile (AIBN)을 활성화제로 사용하였다. 그후 사염화탄소를 용제로 하는 IPP 의 염소화 방법에 관한 연구들<sup>5,6</sup>이 발표되었는데 모두 고압반응이었다. 즉 IPP는 결정성이 높은 관제로 95°C 이하의 온도에서는 어느 용제에도 녹지 않으므로 비점이 80°C 인 사염화탄소를 사용시는 95°C 이상이 되려면 가압이 필요하기 때문이었다. 상압반응을 위하여 青木<sup>14</sup> 등은 tetrachlorethane 을 용제로 100°C 에서 AIBN 을 넣고 IPP 를 염소화하는 한편 IPP 분말을 소금가루와 섞어서 고상 염소화도 실시하였다. Strokan 등<sup>11</sup>은 용액상 상압 염소화 반응 방법과 IPP 를 chlorobenzene (CB) 에 분산시켜 75~80°C 에서 염소화 반응시키는 현탁상 상압염소화 반응방법을 발표하였다. 그러나 이들의 연구는 대부분 polyethylene 염소화 방법의 범위를 벗어나지 못하였고 체계적인 연구 결과가 알려지지 않고 있다. 현재 염소화 IPP 가 공업적으로 어떤 염소화 방법에 의하여 생산되고 있는지는 정확히 알기 어려우나 용액상 염소화 방법은 가장 중요한 IPP 의 염소화 방법이다.

따라서 본 연구에서는 IPP 의 용액상 염소화를 위하여 비점이 132°C 로서 IPP 및 염소화 IPP 를 잘 녹이며 염소화는 반응하지 않는 chlorobenzene 을 용제로 사용하여<sup>15</sup> 110°C 의 고온에서 IPP 를 용제에 녹이고 상압에서 염소 개스를 연속적으로 도입시키는 상압 용액상 염소화 반응을 연구하고 반응에 영향주는 인자들에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재 료

#### 2-1-1. IPP

대한유화(주) 제품으로 MP 160°C, 분자량 150,000 (g/mol), 결정화도 80%, 비중 0.926,

입도 30~100mesh 의 것을 사용하였다.

#### 2-1-2. Chlorine

일반 상수도 처리에 쓰이는 순도 99.9%의 백광약품제를 사용하였다. 특히 염소는 수분을 포함하는 경우 부식성이 대단히 강해지므로 완전한 수분제거를 위해 건조제인 CaCl<sub>2</sub> 와 황산을 통과시켜 사용하였다.

#### 2-1-3. Di- tertiary butylperoxide(DTBP)

일본 Kayaku社製의 순도 98.2%의 것으로 Tobolsky<sup>16</sup> 방법에 의해 증류수로 씻고 12×0.25in ϕ alumina column 을 통과시켜 건조된 것을 사용하였다.

### 2-2. 분석 및 장치

#### 2-2-1. 염소의 용해도 측정

염소화 용제의 용해도 측정은 Taylor 등<sup>17~19</sup>의 방법에 의해 아래의 Fig. 1 과 같은 장치를 써서 일정온도에서 일정량의 용매에 염소를 일정한 속도로 취입시키면서 3 시간동안 교반하고 평형에 도달한 다음 그 온도에서 약 5g 정도의 시료를 채취하고 여기에 10% KI 용액 10 ml 를 넣고 유리되는 I<sub>2</sub> 를 0.1N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로

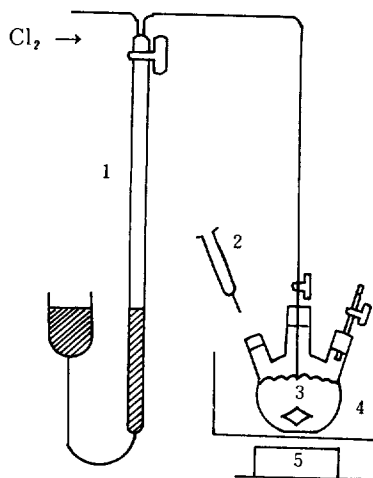


Fig. 1. Apparatus for measurement of chlorine solubility in various org. solvents.

- 1. gas buret
- 2. sampling syringe
- 3. absorbing flask
- 4. temp. controller
- 5. magnetic stirrer

적정하고 종말점 부근에서 용액이 담황색이 되었을 때 전분용액을 몇방울 가하여 발현된 자색이 없어질 때를 종점으로 하여 다음 식에 따라 염소 용해도를 계산하였다.

$$\text{염소 용해도(Wt \%)} = \frac{\text{ml} \times \text{N} \times \text{f} \times 0.0355}{\text{Wt}} \times 100$$

- Wt : 시료 채취량
- ml : 표준 적정액의 소비량
- N : 표준 적정액의 normality
- f : 표준 적정액의 factor

2-2-2. 염소의 유속측정

0.66mm φ×32mmL의 구멍을 가진 orifice에 봉입 액체로는 염소에 대한 용해도가 적은 물을 넣고 염소가스를 통과시키면서 orifice의 압력차와 동일 조건으로 orifice에 염소가스를 통과시킨 후 염소가스를 수상치환하여 분당 체적을 읽어 다음 Fig. 2와 같이 orifice 압력차와 유량의 상호관계를 얻어 사용하였다.

2-2-3. 염소화도 측정

염소화 IPP의 염소화도는 Schöniger<sup>20</sup> 방법을 이용하였는데 약 0.5g미만의 시료의 무게를

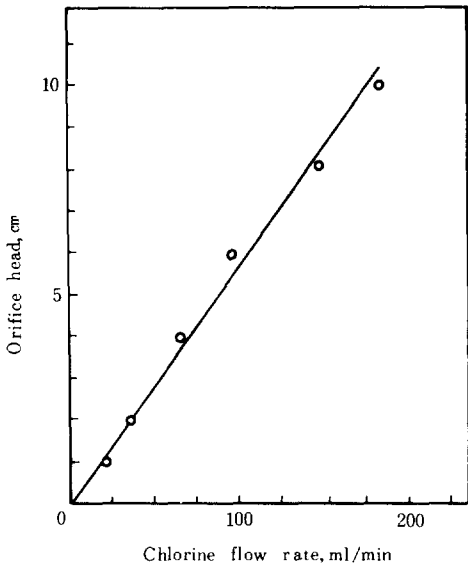


Fig. 2. Calibration curve for measurement of chlorine flow rate by orifice method.

측정, 정량용 여과지로 싸고 백금망을 가대로 하여 산소 분위기의 플라스크 내에서 태워 염소 후 나온 HCl을 0.1N KOH 용액에 흡수시키고 과량의 KOH를 1% HNO<sub>3</sub>로 pH 7.0로 중화하였다. 용액내의 Cl<sup>-</sup>를 0.1N AgNO<sub>3</sub>로 적정하였는데 지시약은 1% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 수용액을 썼으며 다음식에 따라 염소화도를 계산하였다.

$$\text{염소화도(Wt \%)} = \frac{\text{ml} \times \text{N} \times \text{f} \times 0.0355}{\text{Wt}} \times 100$$

- Wt : 시료 채취량(g)
- ml : Ag<sup>+</sup> 표준액의 소비량
- N : Ag<sup>+</sup> 표준액의 normality
- f : Ag<sup>+</sup> 표준액의 factor

2-2-4. 염소화 반응

실험에 사용된 장치는 Fig. 3과 같이 반응기, 유량계, 흡수기, 응축기, 온도 조절기로 되어 있으며 반응기는 1ℓ의 resin kettle을 이용했으며 유량계, 흡수기, 응축기는 모두 초자로 만들었고 유량계는 염소가스 유속을 조절하기 위해 bubble counter를, 유량 측정에는 orifice를 채택했고 온도조절기는 200°C<sub>max</sub>. RKc제품을 사용하였다. 이들 반응은 IPP를 CB에 용해시키고 110~130°C로 온도를 맞춰 활성화제를 넣고 250~350r.p.m.으로 교반하면서 염소를 48~79ml/min의 속도로 도입하는 회분식이었다.

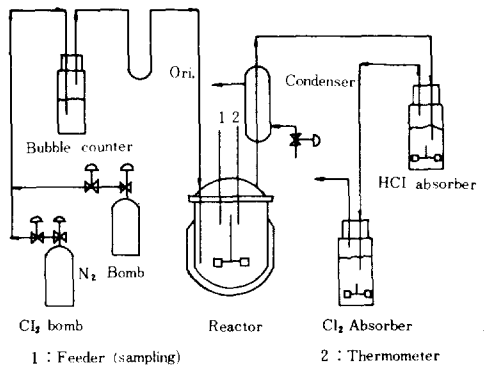


Fig. 3. Apparatus for chlorination of IPP.

2-2-5. 반응을 분리

염소화 반응이 종료된 반응용액을 그대로 침전제인 methanol 에 넣으면 염소화 IPP 가 엉겨 붙어 용제와 침전제를 많이 함침하게 되어 용제를 제거하기 어렵게 된다. 따라서 본 실험에서는 Jung 등<sup>21</sup>의 침전장치를 사용하였는데 이 장치는 Fig. 4 와 같이 용액조, 침전 column, 침전 수기의 3 부분으로 되어있다. 이것을 자세히 살펴보면 침전제(methanol)를 침전탑 상부로 일정량을 순환시키면서 침전 column 을 내려오게 하고 동시에 용액 공급조에서 염소화 IPP 반응용액을 연속적으로 공급시키면 염소화IPP 는 침전제와 같이 기벽을 타고 내려오면서 고체로 석출하여 여러갈래의 띠로 내려오게 되어 침전탑 출구로 나오게 되는데 이때는 침전수기의 깔대기를 통해 구동하는 roller 로 들어가며 쉬트가 되어 나온다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 염소화 반응

본 연구에서는 Jung 등<sup>15</sup>의 용액상 염소화 방

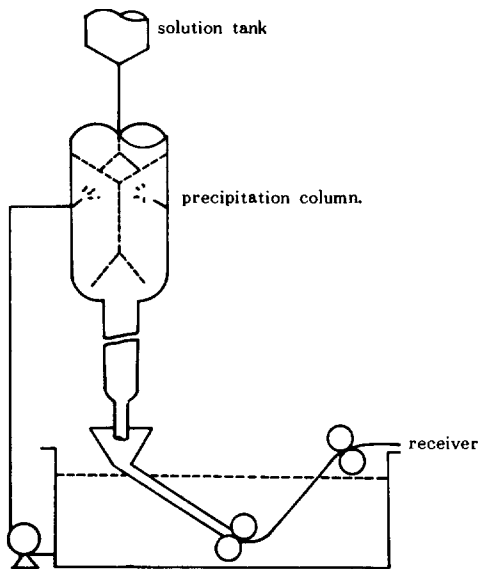


Fig. 4. Apparatus for separation of chlorinated IPP from its solution.

법에 따라 염소와 반응을 일으키지 않는 CB 용제에 IPP 를 용해시키고 자유 라디칼 활성제로 DTBP 를 넣고 염소기체를 통과시키는 방법으로 염소화하였다. 이러한 염소화 반응은 고분자 사슬에 염소원자가 균일하게 분포되도록 하는 것이다. 유기화합물의 염소화 반응의 근본 mechanism 은 라디칼 반응으로 Dewar 등<sup>22,23</sup>에 의해서 밝혀졌는데 IPP 의 염소화반응 mechanism 도 이와 다를것이 없는 라디칼 연쇄반응이다.

우선 활성화제가 열분해되면 라디칼 seed 가 생긴다.

decomposition :

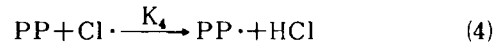
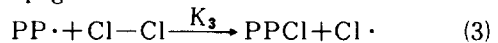


반응 (1)에서 생긴 활성화제 라디칼은 IPP 에서 수소를 빼앗아(abstraction) IPP 라디칼을 생성시킨다. 이것이 염소분자와 접촉하여 IPP 라디칼 전이(轉移)를 일으켜 염소화 IPP 와 염소화 라디칼을 형성시킨다. 이 염소 라디칼은 다시 IPP 에서 수소를 빼앗아 염화수소와 IPP 라디칼을 형성시킨다.

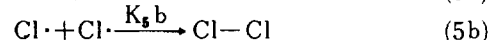
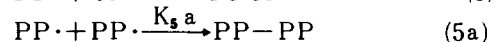
initiation :



propagation :



termination :



여기서 반응 (5a) 와 (5b) 는 고려하지 않아도 될 것이다. 특히 반응초기에는 Cl·이 생기더라도 농도가 매우 낮기 때문에 Cl·과 반응하기 어려워 농도가 큰 PP 와 반응하게(반응(4)) 될 것이며 PP·는 mobility 가 작고 또한 steric hindrance 가 크기 때문에 다른 PP·과 반응하기가 매우 어렵기 때문이다. IPP 의 염소화 반응은 이와같이 여러가지의 소반응(elementary reaction)으로 구성되어 있다. IPP 염소화 반

응의 kinetics를 이해하기 위해서는 이들 소반응의 반응속도를 정확히 알거나 또는 각 소반응 kinetic로부터 전체반응의 속도함수를 유도해내는 일이 필요하다. 일반적으로 라디칼 농도를 순간순간마다 정확히 측정하는 것은 불가능하므로 상기반응 (1)~(5)로부터 전체 IPP 염소화 반응속도함수를 구하는 것이 바람직하다.

반응 (1)~(5)에 대한 반응속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$V_1 = K_1 [R-R] \quad (6)$$

$$V_2 = K_2 [R\cdot] [PP] \quad (7)$$

$$V_3 = K_3 [PP\cdot] [Cl-Cl] \quad (8)$$

$$V_4 = K_4 [PP] [Cl\cdot] \quad (9)$$

$$V_5 = K_5 [PP\cdot] [Cl\cdot] \quad (10)$$

이제 Bondenstein의 stationary principle을 적용해 보면:

$$-\frac{d[R\cdot]}{dt} = +\frac{d[R\cdot]}{dt} = 0 \quad (a)$$

$$-\frac{d[PP\cdot]}{dt} = +\frac{d[PP\cdot]}{dt} = 0 \quad (b)$$

$$-\frac{d[Cl\cdot]}{dt} = +\frac{d[Cl\cdot]}{dt} = 0 \quad (c)$$

라디칼 R·은 반응 (1)에서 생기고 (2)에서 소비되므로: 식 (a)에서  $V_1 = V_2$  즉, 활성화제 라디칼의 생성속도와 소멸속도가 같게 된다.

$$2K_2 [R\cdot] [PP] = K_1 [R-R]$$

$$[R\cdot] = \frac{K_1}{2K_2} \cdot \frac{[R-R]}{[PP]} \quad (11)$$

또 PP 라디칼은 반응(2) 및 (4)에서 생기고 반응 (3) 및 (5)에서 소비되므로 식 (b)에서:

$$(V_2 + V_4) - (V_3 + V_5) = 0 \quad \text{즉} \quad V_2 + V_4 = V_3 + V_5 \quad \text{가 되어 PP 라디칼의 생성속도와 소멸속도가 같게된다.}$$

$$K_3 [PP\cdot] [Cl_2] + K_5 [PP\cdot] [Cl\cdot] = K_2 [R\cdot] [PP] + K_4 [PP] [Cl\cdot] \quad (K_3 [Cl_2] + K_5 [Cl\cdot]) [PP\cdot] = \frac{K_1}{2} [RR] + K_4 [PP] [Cl\cdot] \quad (12)$$

그리고 염소라디칼은 반응(3)에서 생기고 반응 (4) 및 (5)에서 소비되므로 식 (c)에서:

$$(V_4 + V_5) - V_3 = 0 \quad \text{즉} \quad V_4 + V_5 = V_3 \quad \text{가 된다.}$$

$$K_4 [PP] [Cl\cdot] + K_5 [PP\cdot] [Cl\cdot] = K_3 [PP\cdot] [Cl_2] \quad (13)$$

식 (13)에서

$$[Cl\cdot] = \frac{K_3 [PP\cdot] [Cl_2]}{K_4 [PP] + K_5 [PP\cdot]} = \frac{K_3 [Cl_2]}{K_4 \cdot \frac{[PP]}{[PP\cdot]} + K_5} \quad (14)$$

(14)식을 (12)식에 대입하면:

$$[PP\cdot] + \frac{K_5}{K_4} \frac{[PP]}{[PP\cdot]} [PP\cdot]^2 = \frac{K_1}{2K_3 [Cl_2]} [RR] + [PP\cdot] [PP\cdot] = \sqrt{\frac{K_1 K_4 [PP] [RR]}{2K_3 K_5 [Cl_2]}} \quad (15)$$

여기서 [PP]의 소멸속도를 구하기 위하여 [PP·] 항을 제거하여 다음과 같이 (16)식을 얻었다.

$$-\frac{d[PP]}{dt} = V_2 + V_4 = \frac{1}{2} K_1 [PP] [RR] + K_4 [PP] \cdot \frac{K_3 [PP\cdot] [Cl_2]}{K_4 [PP] + K_5 [PP\cdot]} = \frac{1}{2} K_1 [PP] [RR] + K_4 [PP] \cdot \frac{K_3 [Cl_2]}{\frac{K_4 [PP]}{[PP\cdot]} + K_5}$$

여기서 [PP·]는 매우 작으므로  $\frac{K_4 [PP]}{[PP\cdot]} \gg K_5$  가 될 것이다. 따라서:

$$-\frac{d[PP]}{dt} \cong \frac{1}{2} K_1 [PP] [RR] + K_4 [PP] \frac{K_3 [Cl_2] [PP\cdot]}{K_4 [PP]} = \frac{1}{2} K_1 [PP] [RR] + K_3 [Cl_2] \cdot \sqrt{\frac{K_1 K_4 [PP] [RR]}{2K_3 K_5 [Cl_2]}}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} K_1 [PP] [RR] + K_3 \left( \frac{K_1 K_4}{2 K_3 K_5} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad [PP]^{\frac{1}{2}} [RR]^{\frac{1}{2}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}} \\
 &= \frac{1}{2} K_1 [PP] [RR] + \left( \frac{K_1 K_3 K_4}{2 K_5} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &\quad [PP]^{\frac{1}{2}} [RR]^{\frac{1}{2}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}} \quad (16)
 \end{aligned}$$

상기의 염소화 반응속도식 (16)은  $ax + b\sqrt{x}$  형식으로 되어 있는데 이 식에서  $a \gg b$ 인 경우 반응속도는 초기농도에 비례하고  $a=b$ 인 경우 반응속도는 초기농도+초기농도의 제곱에 비례하며  $a \ll b$ 인 경우 반응속도는 초기농도의 제곱근에 비례하게 된다.

(16)식에서 보는바와 같이 과산화물을 활성화제로 이용한 염소화 반응은 매우 복잡한 여러가지 반응들로 구성되므로 염소화 반응의 kinetics를 정확히 기술하기는 어렵다. 여기에서 염소가스가 계속 도입되어야 하는 gas-liquid 반응은 더욱 힘들게 된다. 물론 반응이 여러개 합쳐져 일어날 때는 활성화에너지가 가장 높은 항의 반응속도가 전체 반응속도를 지배하게 된다. 즉 반응속도가 느리며 반응속도 상수가 적음을 의미한다. 따라서 IPP의 염소화 반응에서 어느 것이 반응속도를 지배하는 것인지는 알 수 없지만 (6)~(10)식에서 (10)식은 라디칼 combination 반응이므로 반응속도상수  $K_5$ 가 제일 클 것으로 믿어진다. 따라서 (15)식에서  $K_5 \gg K_1, K_3, K_4$ 이면 둘째항을 무시할 수 있으므로 반응속도는 초기농도에 비례하게 되고 따라서 1차반응에 가깝게 될 것이다.

IPP를 염소화시키는 반응은 IPP 분말을 CB에 녹여 증온시켜 용액을 만들고 실험에 요하는 반응온도를 맞추고 개시제를 투입하며, 염소를 통과시키면서 반응용액을 250~350rpm의 일정 교반속도로 교반시키면서 상압에서 회분식 염소화 반응을 한다. 반응도중 시료를 sampling하여 Fig. 4와 같은 분리 장치에서 침전시키고 이를 0.2% NaOH로 수세하여 완전 건조시켜 염소화도를 측정한다. 또 원하는 염소 함량까

지 반응이 진행되면 염소의 도입을 끊고 질소를 넣어 미반응 염소와 염화수소등을 추출한 다음 실온으로 냉각시키면 염소화 반응이 완료된다. 반응된 polymer 용액은 마찬가지로 Fig. 4의 분리장치에 침전시켜 수세한 다음 건조한다. 이상의 반응공정 개략에서 알 수 있듯이 염소화 반응속도에 영향을 주는 인자는 다음과 같은 것이라고 생각된다.

- 1) chlorine flow rate
- 2) activator
- 3) chlorine solubility
- 4) initial IPP concentration
- 5) reaction temperature
- 6) molecular weight of IPP
- 7) agitation rate of reactor
- 8) pressure of reactor

따라서 용액상 염소화 반응에서 6)~8) 인자의 영향은 원료 및 반응방식에 따라 고정되므로 본 연구에서는 IPP분자량은 150,000(g/mol), 교반속도는 250~350rpm, 반응압력은 대기압으로 고정하고 나머지 1)~5) 인자들이 IPP의 염소화 속도에 어떤 영향을 미치는지를 검토하였다.

### 3-1-1. 염소 유속의 영향

염소유속이 염소화 반응속도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 11의 반응기에 650ml의 CB를 넣고 IPP (MI=7.7) 농도를 2.38mol/l, activator 농도를  $5.48 \times 10^{-3}$  mol/l, 반응온도를 110°C로 유지하여 염소유속을 79ml/min, 58ml/min, 48ml/min로 변화시키면서 반응시킨 결과는 Fig. 5에 나와있다.

Fig. 5에서 보는바와 같이 염소도입량이 많아지면 IPP에 대한 염소의 상대적인 chemical potential이 높아지기 때문에 그만큼 반응 속도가 빨라졌다.

본 연구에서 채택한 반응방식은 상압반응이므로 과량의 염소가 도입되면 미반응 염소는 반응기 밖으로 나오게 된다. 그러므로 염소의 flow rate가 커지면 미반응 염소도 많이 발생

될 것이기 때문에 염소유속과 미반응 염소 발생량과의 관계를 조사하였다.

염소화 반응에 있어서 염소의 도입속도와 반

응시간에 따른 염소화도의 변화와 미반응 염소 발생량을 살핀 실험결과는 Table 1 및 Fig. 6과 같았다.

반응시간별 미반응 염소의 상대적 비율은 염소의 도입속도에 관계없이 초기(반응 1 시간 전후)에는 10% 내외의 비율을 보이다가 말기에는 점차로 줄어드는 경향을 보였다. 미반응 염소

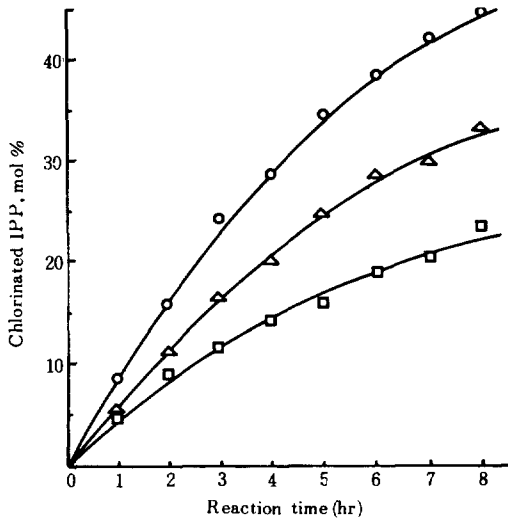


Fig. 5. Effect of chlorine flow rate upon reaction rate in chlorination of IPP.

\* reaction condition :

reaction temp. : 110 °C

initial IPP conc. : 2.38 mol/ l

IPP MI : 7.7 (g/10min)

activator conc. :  $5.48 \times 10^{-3}$  mol/ l

○ : chlorine flow rate : 79ml/min

△ : chlorine flow rate : 58ml/min

□ : chlorine flow rate : 48ml/min

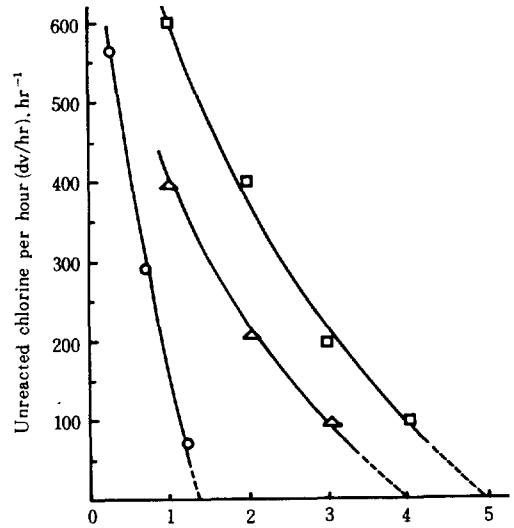


Fig. 6. Amounts of unreacted chlorine per hour in dependence on reaction time.

○ : chlorine flow rate : 48ml/hr

△ : chlorine flow rate : 58ml/hr

□ : chlorine flow rate : 79ml/hr

Table 1. Experimentally Measured Amounts of Unreacted Chlorine in Chlorination of IPP

Chlorine flow rate (ml/min, 20°C)	Reaction time (hr)	Total chlorine introduced (ml)	Chlorine content measured, Wt % (ml)	Amounts of unreacted chlorine, ml (V %)	Unreacted chlorine per hr (ml/hr)
48	0.3	864	-	170 (19.7)	566
	0.7	2,016	-	290 (14.4)	300
	1.2	3,456	-	325 (9.4)	70
58	1.0	3,480	4.9 (1,659)	400 (11.5)	400
	2.0	6,960	8.7 (2,946)	610 (8.8)	210
	3.0	10,440	12.4 (4,199)	700 (6.7)	100
79	1.0	4,740	6.7 (2,268)	600 (12.7)	600
	2.0	9,480	11.8 (3,996)	1,000 (10.5)	400
	3.0	14,820	16.5 (5,587)	1,200 (8.4)	200
	4.0	18,960	19.5 (6,603)	1,300 (6.8)	100

가 반응초기에 많이 나타나는데 그 이유는 IPP와 염소가 상용성(相溶性)이 적어 용해에 도움을 주지 못하기 때문인 것으로 믿어진다.

Fig. 6에서 보면 반응초기에는 미반응 염소가 많이 발생하고 또 유속이 빠르면 미반응 염소 발생량도 많아지지만 반응이 진행될수록 줄어들다가 반응이 더 진행되면 더이상 발생되지 않는 것을 알 수가 있다. 미반응 염소가 더이상 발생되지 않는 시점은 IPP의 염소화 반응속도 및 염소 도입속도와 관계된다. 예를들어 염소 도입속도가 48ml/min인 경우는 반응개시 후 약 1.3시간이 지나면 거의 미반응 염소가 나오지 않았는데 비하여 유속이 58ml/min 및 79ml/min의 경우에는 각각 약 4시간 및 5시간이 지나서야 미반응 염소의 발생이 중지되는데 이 사실은 염소화 반응을 진행시킬 때의 육안 관찰로도 확인할 수가 있었다. 또 Table 1에서 보면 염소 도입속도가 커지면 미반응 염소 발생량의 절대량은 많아지지만 염소 도입량에 대한 상대적인 미반응 염소 발생량은 반응초기(반응 1시간 전후)에 대략 10% 내외로서 이 측정결과는 계산결과와 비슷하였다.

IPP의 염소화 반응에서 시간이 경과함에 따라 미반응 염소의 발생량이 줄어드는 것은 IPP가 어느 정도 염소화되면 염소와의 친화력이 커지므로 CB에 녹아 있는 IPP 용액에 염소가 더 많이 녹을 수 있기 때문이라고 판단된다. 그러나 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 IPP의 염소화 반응속도가 시간이 경과함에 따라 점차로 감소하는 것은 IPP의 미반응 수소농도가 줄어드는 것이 더 큰 영향을 미치기 때문일 것이다. 따라서 IPP를 염소화하여 염소화 IPP를 제조할 때 반응속도를 크게하고 그러면서도 미반응 염소 발생량이 적도록 하려면 도입되는 즉시로 반응되게 하므로써 반응용액내에 과량의 염소가 적체하는 것을 막아야 된다. 염소화 IPP를 제조할 때 미반응 염소가 생기면, 이를 회수하여 재사용하여야 되는데 염소는 고압가스이므로 회수가 용이하지 않고 비용이 많이 들기 때

문이다.

### 3-1-2. Activator의 영향

본 실험에서는 100°C 이상에서 10시간 이상의 반감기를 지닌 DTBP를 activator로 사용하였으며 DTBP 농도가 염소화 반응속도에 미치는 영향을 측정하였는데 실험 결과는 Fig. 7에 나와 있다.

여기서 반응 mechanism에서 구한 반응속도식으로 염소화 반응 초기에 있어서 활성화제 농도의 영향에 대한 반응속도차수를 알아보기 위해 PP·와 Cl·의 combination 반응속도 정수가 절대적으로 크다고 가정하고 초기상태의 DTBP [R-R] 농도와 Fig. 7에서 각 plot의 초기상태의 기울기 즉 초기 반응속도를 plot한 결과

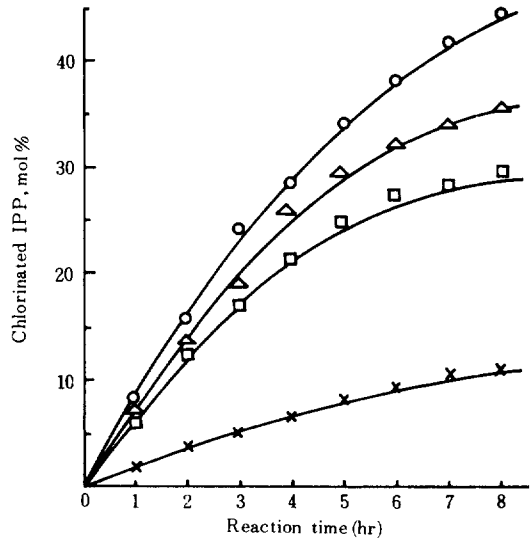


Fig. 7. Effect of initial activator conc. upon reaction rate in chlorination of IPP.

\*reaction condition :

reaction temp. : 110°C

chlorine flow rate (20°C) : 79ml/min

initial IPP conc. : 2.38 mol/l

IPP MI : 7.7 (g/10 min)

○ : activator conc. :  $5.48 \times 10^{-3}$  mol/l

△ : activator conc. :  $3.42 \times 10^{-3}$  mol/l

□ : activator conc. :  $2.05 \times 10^{-3}$  mol/l

× : activator conc. : 0 mol/l



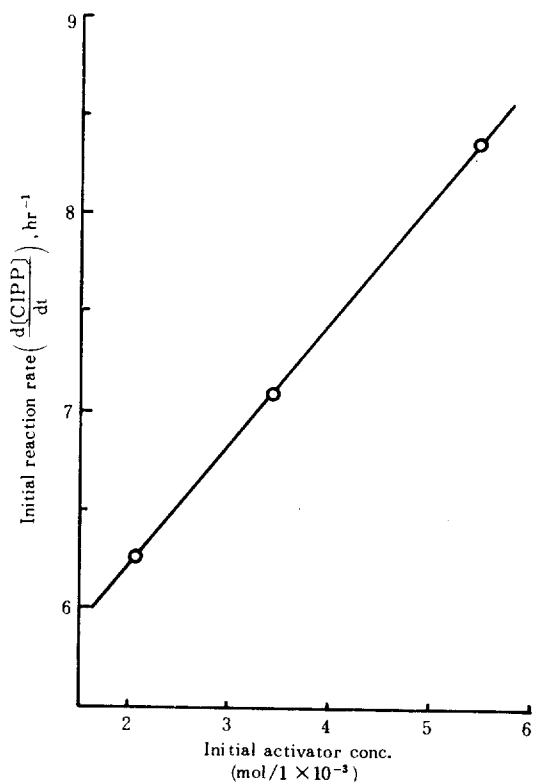


Fig. 8. Initial reaction rate as a function of initial activator conc.

Fig. 8 과 같은 직선관계를 얻었다. 이러한 결과로 미루어 반응조기에서는 1 차 반응에 근사함을 알 수 있었다. 여기서 직선을 extrapolation 하면 0 으로 되지 않는데 이는 activator 없어도 반응이 일어나기 때문이다 또 Fig 7 에서 보는 바와같이 IPP 투입량에 대하여 0.8% ( $5.48 \times 10^{-3}$  mol / l) DTBP 의 경우는 0.5% ( $3.42 \times 10^{-3}$  mol / l), 0.3% ( $2.05 \times 10^{-3}$  mol / l) 인 경우보다 염소화 반응속도가 빨랐다. 이것은 activator 농도가 처음부터 크면 그 만큼 라디칼 seed 생성량이 많고 따라서 염소 라디칼 농도가 커지므로 반응속도가 빨라지기 때문이다. 그리고 Fig. 7 의 세 곡선을 보면 곡선의 기울기가 DTBP가  $5.48 \times 10^{-3}$  mol/l,  $3.42 \times 10^{-3}$  mol/l,  $2.05 \times 10^{-3}$  mol/l 의 순으로 더 빨리 점근선(asymmtotic)이 되는데 그 이유는 라

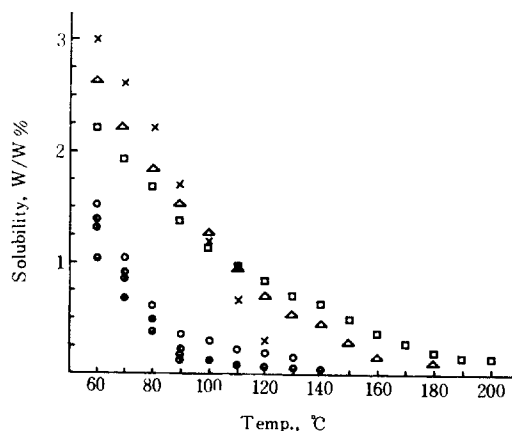


Fig. 9. Effect of temp. upon solubility.

- × : mono-chlorobenzene
- △ : ortho-dichlorobenzene
- : 1,2,4-trichlorobenzene
- : tetrachloroethylene
- : 1,1,2-trichloroethane
- ⊙ : 1,2-dichloroethane
- ⊗ : 1,2,2,2-tetrachloroethane

디칼 생성속도는 일정하지만 DTBP 의 절대량이 적어지므로 그만큼 반응속도가 완만해지는 것을 의미한다. 또 Fig.7을 보면 반응시간에 대한 염소화도 곡선이 8 시간의 반응시간까지도 완전히 점근선에 이르지 않고 아직도 증가추세를 보이고 있는데, 그 이유는 DTBP의 반감기가 10 시간 정도로서 충분히 크기 때문이라고 생각된다.

Roberts 등<sup>23</sup>은 paraffin의 염소화에 있어 100°C 이상으로 반응온도를 유지하면 열적 개시 반응이 될 수 있으며 2,700~4,200 Å range의 UV irradiation으로도 염소화 반응이 일어난다고 보고한 바 있는데 본 연구에서도 Fig. 7에서 보는바와 같이 activator가 전혀 없어도 110°C 반응의 경우 반응속도가 라디칼 activator 개시 반응에 비해 몹시 낮으나, 반응이 일어남을 알 수 있었다. 또 Bernstein 등<sup>24</sup>에 의하면 glass reactor의 벽에서도 liquid phase system의 높은 density 때문에 반응개시가 될 수 있다고 했는데 wall reaction은 라디칼의 높은 reactivity

에 비하여 극히 적기 때문에 염소화 반응에 있어서는 wall reaction은 무시할 수 있다고 생각되었다.

3-1-3. 염소 용해도의 영향

염소 용해도의 영향을 실험한 결과는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9에서 보면 염소의 용해도가 온도에 대하여 90°C를 중심으로 2개의 적선군을 이루고 있음을 볼 수 있는데, 이는 90°C 이하에서는 염소가 CB의 benzene 핵과 인력이 작용하여 용해도가 큰 것으로 보이며 90°C 이상의 온도범위에서는 직선적으로 감소되는 것으로 보아 별다른 인력작용이 없는 것으로 생각된다. 그리고 Vocks<sup>25</sup>에 의하면 IPP에 대한 solubility parameter는 9.4였는데 Table 2에서 보는바와 같이 염소화 반응에 사용될 수 있는 실험용매 중 CB가 9.5로 가장 비슷하여 IPP에 대한 용해성이 좋을 가능성을 보여주었다.

상압에서 염소화 반응을 하기 위해서는 IPP의 높은 결정성 때문에 용해온도가 100°C 이상이어야 하는데 종래 사용되던 용매 즉, tetrachloroethylene, tetrachloroethane 등은 염소와 반응을 일으켜 부산물이 생기고 용제회수가 어려워졌었다.

그러나 방향족 염소화 용매는 라디칼 반응에 의해 염소의 치환반응이 일어나기 어렵다는 성질과 IPP가 녹는 최소의 온도를 선택하면 반응용매에 대한 염소의 용해도를 크게 할 수 있다는 것을 감안하여 본 연구에서는 CB를 IPP의

용제로 채택하였다.

또 IPP는 Ziegler-Natta 중합촉매로 합성되어 Al 및 Ti 염이 남게되어 이들이 염소와 접촉되면 AlCl<sub>3</sub>나 TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>와 같은 chloride 형태로 변화되고 이들이 Lewis acid로서 염소화 반응도중에 CB를 염소화 시키는지를 염소화 반응 후 염소화 IPP/CB 용액을 methanol에 적가하여 침전시키고 나머지 여액의 염소화 반응 여부를 별도의 실험에서 gas chromatography로 분석한 결과 예상되는 이온반응 촉매에 의한 용매의 염소 치환반응이나 탈염소 반응은 상기의 110°C 조건에서는 전혀 일어나지 않음을 알 수 있었다.

3-1-4. Initial IPP 농도의 영향

IPP/CB system에서 initial IPP의 함량을

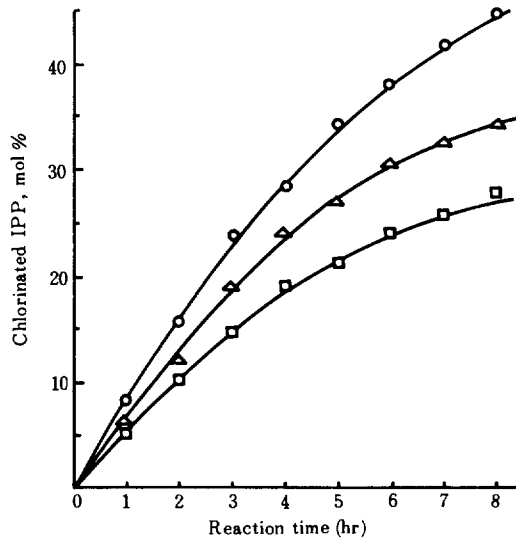


Fig. 10. Effect of initial IPP conc. upon reaction rate in chlorination of IPP.

\*reaction condition ;  
 reaction temp. : 110°C  
 chlorine flow rate (20°C) : 79ml/min  
 IPP MI : 7.7 (g/10min)  
 activator conc. :  $5.48 \times 10^{-3}$  mol/l  
 ○ : initial IPP conc. : 2.38 mol/l  
 △ : initial IPP conc. : 1.67 mol/l  
 □ : initial IPP conc. : 1.19 mol/l

Table 2. Physical Properties of Solvents

Solvent	Boiling point (°C)	Solubility parameter
mono-chlorobenzene	131-132	9.5
ortho-dichlorobenzene	180.5	10.0
1,2,4-trichlorobenzene	213	-
tetrachloroethylene	121	9.7
1,1,2-trichloroethane	113-114	9.6
1,2-dichloroethane	93	-
1,1,2,2-tetrachloroethane	146.5	9.7

1.19, 1.6, 2.38mol/l로 변화시켜 염소화 반응속도에 미치는 영향을 측정된 실험 결과는 Fig. 10에 나와있다.

여기서 반응 mechanism에서 구한 반응속도 식으로 염소화 반응초기에 있어서 initial IPP 농도의 영향에 대한 반응속도차수를 알아보기 위해 PP·와 Cl·의 combination 반응속도정수가 절대적으로 크다고 가정하고 초기상태의 IPP 농도 [PP]와 Fig. 10에서 각 plot의 초기상태의 기울기 즉 초기 반응속도를 plot 한 결과 Fig. 11과 같은 직선관계를 얻었다.

이러한 결과로 미루어 반응초기에서는 1 차 반응에 근사함을 알 수 있었다. Fig. 10에서 염소화 유속이 일정할 때 initial IPP 농도가 높으면 일정한 염소가스 도입량에 대한 총출가능성이 높아 반응속도가 빠르고 농도가 낮으면 염소가스의 chemical potential이 낮아 반응속도가 늦다는 것을 알 수 있으며 이것은 initial IPP 농도가 높으면 점도가 크기 때문에 염소가스가 쉽게 계(界) 외로 빠져나가지 못하고 hold-up 되는 효과가 커지며 또, CB 보다는 염소화 IPP 분자가 염소와의 친화력(親和力)이 좋기 때문

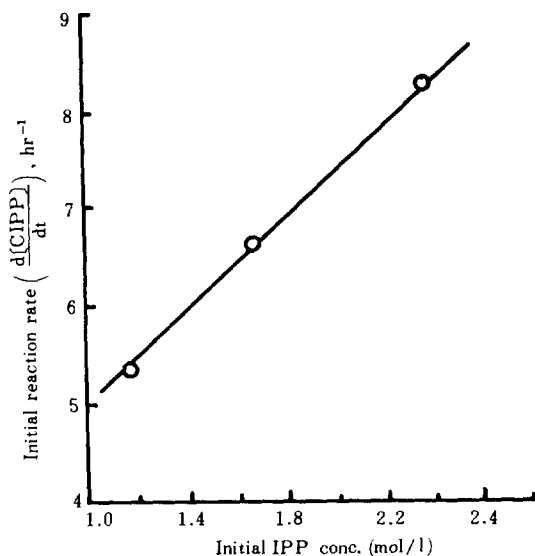


Fig. 11. Initial reaction rate as a function of initial IPP conc.

에 일어나는 현상으로 추측된다. IPP 농도가 높으면 염소화 반응이 진행됨에 따라 염소화 IPP 농도가 커지므로 염소가 더 많이 녹기 때문이다.

Strokan 등<sup>11</sup>은 IPP의 현탁 염소화 연구에서 1~8%까지 농도변화로 염소화도가 변하지 않고 염소화 시간이 길어짐에 따라 반응도가 커진다고 보고한 바 있으나 본 연구에서는 IPP의 initial 농도 변화에 따라 반응속도가 달라짐을 Fig. 10의 시험결과를 통해 알 수 있었는데 IPP의 농도가 클수록 반응속도가 빠르게 되었기 때문에 Strokan의 실험결과와는 판이한 경향을 보였다.

### 3-1-5. 반응온도의 영향

반응온도가 염소화 반응속도에 미치는 영향을 측정된 실험결과는 Fig. 12에 나와있다.

Fig. 12를 보면 반응온도가 낮은 경우에 오히려

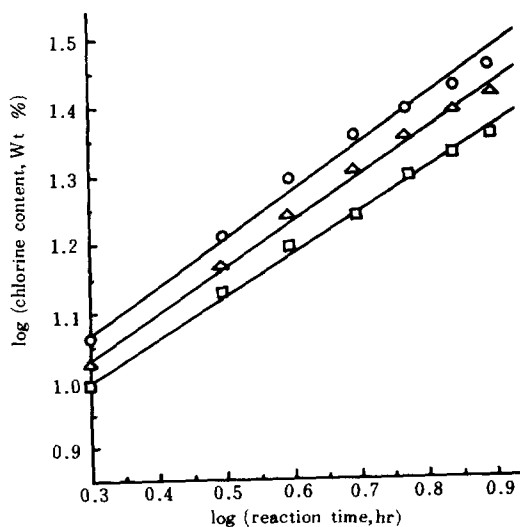


Fig. 12. Effect of temp. upon reaction rate in chlorination of IPP.

\*reaction condition :

chlorine flow rate(20°C) : 79 ml/min

initial IPP conc. : 2.38 mol/l

IPP MI : 7.7 (g/10 min)

activator conc. :  $5.48 \times 10^{-3}$  mol/l

○ : reaction temp. : 110°C

△ : reaction temp. : 120°C

□ : reaction temp. : 130°C

려 반응속도가 빠르다는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 반응온도가 높아지면 염소의 CB에 대한 용해도가 떨어지기 때문에 IPP와 염소 라디칼이 접촉하기 어려워지기 때문이라고 생각된다. 염소가스의 용매에 대한 용해도는 온도가 상승하면 Henry 법칙에 따라 감소한다.

Fig. 9의 측정결과를 보면 CB에 대한 염소 용해도가 110°C에서는 약 0.7%였으나, 120°C에서는 약 0.3%, 130°C에서는 약 0.05%로서 온도에 따라 급속히 감소함을 알 수가 있었다. 따라서 반응속도를 높이려면 가급적 온도를 낮추어야 할 것이다.

Ramage 등<sup>26,27</sup>은 paraffin의 염소화 반응시 반응속도는 반응온도에 반비례 한다고 보고한 바 있는데 본 연구에서도 같은 경향을 보였다.

또, Fig. 12는 염소화 IPP의 반응온도에 따른 반응속도를 생성된 염소화 IPP의 log(Cl%)와 log(반응시간, hr)의 관계로 plot하여 아래와 같이 1차직선식으로 나타낼 수 있었다.

$$110^{\circ}\text{C}, \log y = 0.675 \log x + 1.06 \quad (1)$$

$$120^{\circ}\text{C}, \log y = 0.658 \log x + 1.03 \quad (2)$$

$$130^{\circ}\text{C}, \log y = 0.616 \log x + 0.99 \quad (3)$$

여기에서, y = 생성물의 Cl%, x = 반응시간, hr

(1)로부터

$$y = 11.48x^{0.675}$$

$$\frac{dy}{dx} = r_{110} = 11.48 \times 0.675 x^{-0.325} \\ = 11.48 \times 0.675 x^{-0.325}$$

$$\log\left(\frac{dy}{dx}\right) = (\log r_{110}) = 0.889 - 0.325 \log x \quad (1')$$

(2)로부터

$$\log\left(\frac{dy}{dx}\right) = \log r_{120} = 0.848 - 0.342 \log x \quad (2')$$

(3)으로부터

$$\log\left(\frac{dy}{dx}\right) = \log r_{130} = 0.780 - 0.384 \log x \quad (3')$$

(1)', (2)', (3)' 식을 이용하여 각각의 염소화 IPP중의 미반응 수소농도에 대하여 반응속도를 계산할 수가 있는데 그 결과는 Fig. 13과 같다.

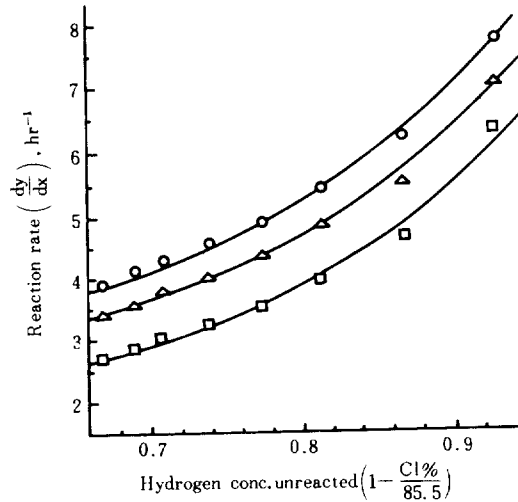


Fig. 13. Dependence of reaction rate upon conc. of unreacted hydrogen.

○ : Reaction temp. : 110°C

△ : Reaction temp. : 120°C

□ : Reaction temp. : 130°C

여기서 미반응 수소농도  $\left(1 - \frac{Cl\%}{85.5}\right)$  중의 85.5는 IPP unit의 수소가 전부 염소화 되었을 때 CIPP의 염소함량이 85.5%가 됨을 의미한다.

Fig. 13을 보면 미반응 수소농도가 90% 이상에서는 반응속도가 매우 크지만 미반응 수소농도가 80%로 약 10%만 감소해도 반응속도는 약 2/3 정도로 떨어짐을 알 수가 있다. 이러한 경향은 전향의 염소 flow rate, activator, solubility 등의 영향에 대한 결과 및 고찰에서도 토의한 바 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 염소와 110~130°C에서도 반응하지 않는 CB를 용매로 쓰고 DTBP를 활성화제로 하여 상압에서 염소를 연속적으로 도입시키면서 isotactic polypropylene (IPP, MI = 7.7g/10min,  $\bar{M}_w = 150,000\text{g/mol}$ )을 용액상에

서 염소화 하였으며 염소화 반응속도에 영향을 주는 인자들에 대하여 실험하였다.

4-1. 연속 도입되는 염소의 유속이 크면 클수록 반응속도는 빨라졌으나 IPP와 반응하지 못하고 반응기 밖으로 빠져 나오는 미반응 염소량도 많아졌으며 염소유속이 작을 때보다 더 장시간에 걸쳐 미반응 염소가 발생되었다.

4-2. 활성화제의 초기농도가 크면 클수록 반응속도는 빨라졌다.

4-3. 염소유속이 일정할 때 IPP의 초기농도가 크면 클수록 반응속도는 빨라졌다. 이것은 생성되는 염소화 IPP가 염소의 용해도를 증가시키는 데 크게 기여하기 때문인 것으로 판단되었다.

4-4. 110~130°C의 범위에서는 온도가 높아질수록 반응속도가 느려졌다. 즉 전체적인 활성화 에너지는 0보다 적었다. 이것은 온도가 높을수록 염소의 용해도가 감소하는 것이 주된 원인인 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. K. Nakao, "Adhesion of Polypropylene #1", *Setchaku*, **7**, 13 (1963).
2. K. Nakao, "Adhesion of Polypropylene #2", *Setchaku*, **39** (1963).
3. National Starch & Chemical: "Adhesives from Chlorinated Atactic Polypropylene", *Belg. Pat.*, 998,868 (1965).
4. Veba Chemie: "Chlorination of Olefin Polymers and Copolymers", *Ger. Offen.* 2,952,041 (1972).
5. 大鹿隆男, "Chlorination of Polypropylene," *Kabunshi*, **9**, 902 (1960).
6. Toyo Chemical: "Chlorinated Polypropylene", *J. Pat.*, 73-05,795 (1973).
7. Dupont: "Chlorination of Polypropylene", *U.S. Pat.*, 2,849, 431 (1958).
8. Sanyo Pulp: "Chlorinated & Oxidized Polypropylene", *J.K. Pat.*, 73-08,856 (1973).
9. Hoechst: "Soluble Chlorination Products of Polypropylene", *Ger. Pat.*, 1,420,422 (1972).
10. 神原周, 大鹿隆男 "Halogenation of Polypropylene", *工業化學雜誌*, **63**, 1256 (1960).
11. A.P. Strokan, "Structure of Chlorinated Isotactic Polypropylene", *Ukr. Khim. Zh.*, **44**(8), 851 (1978).
12. K. Mitani, T. Ogata, and M. Iwasaki, "Chlorine Distribution and Structure Property of Relationship Chlorinated Polypropylene", *J. Polym Sci.*, **12**, 1653 (1974).
13. Montecatini: "Elastomers from Polypropylene", *Belg. Pat.*, 540,362 (1955).
14. 青木良榮, "Chlorinated Isotactic Polypropylene", *Kobunshi*, **16**, 687 (1967).
15. J.C. Jung and I.H. Park, "Preparation of Chlorinated Polypropylene", *K. Pat.*, 13,448 (1982).
16. A.V. Tobolsky and J.A. Offenbach, "The Initiation of Polymerization by Di-t-butylperoxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 278 (1957).
17. N.W. Taylor and J.H. Hildebrand, "Solubility Reactions of certain Gases", *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 682 (1923).
18. T.L. Smith, "The Solubility of Chlorine in Carbontetrachloride", *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 188 (1954).
19. B. Silberstein, "The Solubilities of Chlorine and Hydrogenchloride in Monochlorobenzene", *J. Chem. Eng. Data*, **14**(2), 253 (1969).
20. W. Schöniger, "Analytical Devices", *Z. Anal. Chem.*, **181**, 28 (1961).
21. J.C. Jung and I.H. Park, "The Recovery of Chlorinated Polyolefines from Chlorinated Polyolefine Solution", *K. Pat.*, 15,380 (1982).
22. M.S. Dewar, "Electronic Theory of Organic Chemistry", Oxford University Press. London, pp. 268-269, 1949.
23. J.D. Roberts and M.C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", W.A. Benzamin, New York, pp. 83-90 (1965).
24. L.F. Bernstein and B.B. Fugua, Symposium on Advances in Reaction Engineering: III International Congress of Chemical Engineer-

- ing, Marianske Lazne, Czechoslovakia, 1969.
25. F. Vocks, "Solubility Parameter of Isotactic Polypropylene", *J. Polym. Sci.*, A2, 5319 (1964).
26. M.P. Ramage, Ph. D. Thesis, "Effect of Interphase Mass Transfer on Product Selectivity in Liquidphase Paraffin Chlorination", Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1971.
27. M.P. Ramage, M.S. Thesis, *ibid.*, Purdue University West Lafayette, Indiana, 1969.