

Poly(*p*-methylstyrene) : 단량체의 제조와 응용

박 태 진

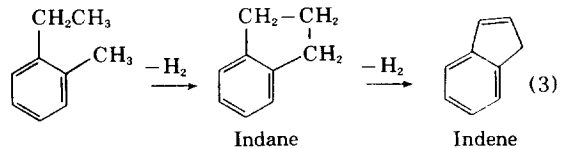
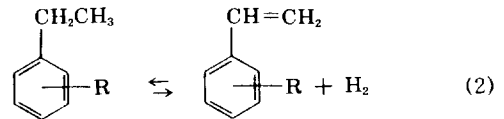
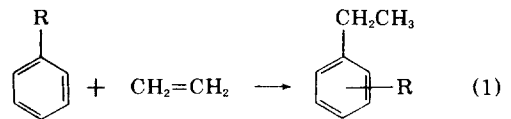
서론

폴리스티렌(PS)은 5대 범용수지중의 하나로서 그 경제적 중요성은 재론의 여지가 없다. PS의 원료 단량체인 스티렌 단량체(SM)은 벤젠을 원료로 제조하게 되는데 주지하는 바와 같이 BTX 중 벤젠은 그 수요가 많은데 비하여 톨루엔은 비교적 수요가 적기 때문에 그중 상당량을 dealkylation 하여 벤젠으로 전환하여 사용하고 있다.¹ 이러한 관점에서 볼때 톨루엔을 직접 alkylation하여 스티렌과 유사한 메틸스티렌을 제조하고 그 중합체를 PS의 대체품으로 사용할 수 있다면 공업적으로 상당히 효과적인 방안이 아닐 수 없다.

실제로 이러한 방안에 관한 연구는 상당히 일찍부터 이루어져 왔다. 제2차 세계대전 이후 군용항공유와 T.N.T. 용으로의 톨루엔의 수요가 격감하고 벤젠의 수요는 상대적으로 급증함에 착안하여 Dow Chemical Co.에서는 톨루엔을 ethylation 하여 에틸톨루엔을 얻고 이를 탈수소하여 비닐톨루엔(또는 메틸스티렌)을 합성하는 공장을 건설하였다.²

그러나 이 공정에 의해 생산되는 비닐톨루엔은 기대되었던 바와 같이 스티렌에 버금가는 중요한 화합물로 성장하지 못하고 단지 특수한 고분자의 원료로서 약간의 시장을 확보하고 있을 뿐이다.

그 이유는 다음과 같다. 비닐톨루엔 제조공정중 가장 대표적이라 할 수 있는 Dow Chemical 공정에서는 알킬화 촉매로서 HCl-AlCl₃를 사용하여 ortho-, meta-, 및 para-의 세가지 에틸톨루엔 이성체가 혼합물로 생성되는데 (반응식 (1)), Table 1에서 보는바와 같이 이성체들의 비등점이 거의 비슷하기 때문에 증류에 의한 분리가 매우 어렵다. 이 혼합물을 탈수소하여 비닐톨루엔을 제조하는 과정(반응식 (2))에서 o-이성체 중 일부가 고리화 반응으로 (반응식 (3)) indane 및 indene이 생성되며 이들은 일단 생성되면 제거하기가 극히 어렵고 최종 제품 폴리머의 물성을 상당히 저하시키게 된다.³



R=H (styrene), R=CH₃ (vinyltoluene)

Poly(*p*-methylstyrene) : Manufacturing of Monomer and Applications

한국과학기술원 반응공학연구실(Tae-Jin Park, Reaction Engineering Lab., KAIST, P. O. Box 131, Cheongyang, Seoul 131-650, Korea)

따라서 이 공정에는 *o*-이성체를 제거하기 위한 공정이 추가되며 *p*-와 *m*-이성체가 약 1:2의 비율로 섞인 혼합 비닐톨루엔을 생산하게 된다 (Table 2). 이와 같은 이유로 혼합 비닐톨루엔의 가격은 스티렌의 가격에 비해 거의 두배 정도이며 그 용도도 극히 제한되어 있어 세계적인 시장 규모가 연간 5만톤 정도에 지나지 않는 것으로 추산된다.

그러나 1960년대부터 활발한 연구의 대상이 되어오던 형상선택성 제올라이트 촉매가 톨루엔의 알킬화반응에 사용될 경우 *p*-이성체 (paraethyltoluene, PET)만을 선택적으로 합성할 수 있으며 이를 탈수소하면 비닐톨루엔의 *o*- 및 *m*-이성체

를 배제하고 *p*-이성체 (paramethylstyrene, PMS)라는 명칭이 주로 사용됨)만을 생산할 수 있다는 점이 알려지면서 1970년대 후반부터 이에 관한 본격적인 연구가 Mobil을 중심으로 이루어지기 시작하였다.⁴⁻⁹

Mobil에 의해 개발된 이 새로운 공정에서는 알킬화촉매로서 ZSM-5를 modify한 촉매가 사용되는 것으로 알려져 있는데 ZSM-5는 일반적인 제올라이트에 비해 silica / alumin비가 매우 높다는 특징이 있으며 (일반적으로 60-80정도)이 촉매가 가지고 있는 H⁺ 산점이 알킬화반응의 활성점으로 작용하는 것으로 보인다.

Si와 Al 원자에 결합되어 있는 산소의 수는 제올라이트 세공의 크기를 결정해주는데, ZSM-5는 10개의 산소원자로 형성된 세공을 가지고 있으며 이와같은 ZSM-5의 세공은 치환된 방향족 반응 물질이 확산해 들어갈 수 있는 크기이므로 메타놀 또는 에틸렌같은 alkylation agent가 톨루엔과 함께 세공속으로 침투해 들어간 다음 촉매표면의 산성 활성점에서 반응하여 키실렌이나 에틸톨루엔을 형성한다. 이러한 경우에는 열역학적 평형에 따른 이성체 혼합물이 형성되나 물리적이거나 화학적처리에 의해 세공의 크기를 약간 더 축소시켰을 경우에는 para- 선택성 알킬화 촉매를 얻을 수 있다. 이와 같은 modified 제올라이트 촉매는 분자간의 극히 작은 크기차이를 구별해 낼 수 있어서 키실렌이나 에틸톨루엔의 이성체들 중 Table 3에서 보는바와 같이 분자의 크기가 가장 작은 *p*-이성체의 확산속도를 *m*- 나 *o*-이성체에 비해 수천배 더 크게 할 수 있다.¹⁰ 톨루엔을 기상에서 modified 제올라이트 촉매를 써서 알킬화하면 *p*-이성체의 함량이 극히 큰 (Table 2) 혼합물을 얻을 수 있고 특히 *o*-이성체의 생성은 거의 완전히 방지할 수 있다. 이러한 현상은 좁은 제올라이트 세공에서 보다 큰 *o*-이성체의 생성이 억제될 뿐더러 *o*-이성체가 일부 생성되는 경우에도 세공내에서 빠져 나오기 어려워 다른 이성체로 이성화한 다음 빠져 나오기 때문인 것으로 간주된다 (Table 3). 이와같이 modified 제올라이트

Table 1. Some Significant Boiling Points (°C)

Isomer	Ethyltoluene ^a	Methylstyrene
Para	162	170
Meta	161	168
Ortho	165	171
Indane		177
Indene		181

^aReference 11

Table 2. Alkylation of Toluene with Ethylene : Composition of Typical Product Streams

Compound (wt%)	Catalysts		
	HCl-AlCl ₃	ZSM-5 Class Zeolite	*Unmodified Modified
Light gas and benzene	0.2	1.0	0.9
Toluene ^b	48.3	74.4	86.2
Ethylbenzene and xylenes	1.2	1.2	0.5
<i>p</i> -Ethyltoluene	11.9	7.0	11.9
<i>m</i> -Ethyltoluene	19.3	14.7	0.4
<i>o</i> -Ethyltoluene	3.8	.3	0
Aromatic C ₁₀	14.4	1.4	0.1
Tar	0.9	0	0
Total	100.0	100.0	100.0
Ethyltoluene isomers (%)			
Para	34.0	31.8	96.7
Meta	55.1	66.8	3.3
Ortho	10.9	1.4	0
	100.0	100.0	100.0

^a Reference 12.

^b Excess toluene is used to prevent polyalkylation and resultant build-up of C₁₀ and tars.

Table 3. Minimum Dimensions of Alkyl Aromatic Molecules^a

Hydrocarbon Minimum	cross section (Å)
Benzene	7.0
Toluene	7.0
Ethylbenzene	7.0
<i>o</i> -Xylene	7.6
<i>m</i> -Xylene	7.6
<i>p</i> -Xylene	7.0
<i>o</i> -Ethyltoluene	7.7
<i>m</i> -Ethyltoluene	7.6
<i>p</i> -Ethyltoluene	7.0

^a From Fischer-Hirschfelder-Taylor hard sphere molecular models : see also Reference 22.

촉매를 썼을 때와 HCl-AlCl₃ 촉매를 썼을 때와는 전혀 다른 조성의 에틸톨루엔이 생성되기 때문에 (Table 2) *o*-이성체의 분리회수 조작이 필요없으며 indane/indene과 같은 불순물의 형성을 방지할 수 있고 다만 극소량 *m*-이성체가 생성될 뿐이다. 동시에 AlCl₃ 촉매를 사용했을때의 공해문제들이 모두 해결되는 장점이 있다.

이와같이 제조된 에틸톨루엔은 에틸벤젠으로부터 스티렌을 제조하는 공정과 유사한 공정에 의해 600℃, 기상에서 스팀 존재하에 메틸스티렌으로 탈수소 시킨다. 이 공정에서는 여러가지 금속 산화물 촉매가 사용되는데 대부분의 상용 촉매들은 Fe₂O₃, K₂CO₃ 및 소량의 Cr₂O₃등을 함유하고 있는 것으로 알려져 있다.⁵

PMS의 중합공정은 SM으로부터 PS를 비롯한

Table 4. SM과 PMS의 중합속도 및 중합도의 비교

	중합속도(mol / liter -sec)	중합도
SM	11.13×10 ⁻⁶	700
PMS	14.30×10 ⁻⁶	190

여러가지 공중합체를 제조하는 공정과 거의 같으나 다만 PMS의 중합속도는 SM보다 약간 빠르다(Table 2). 그러나 chain transfer rate도 빠르기 때문에 낮은 분자량의 중합체가 얻어지는 경향이 있다. Table 4에 예시한 것은 50℃의 중합 온도에서 azobisisobutyronitrile을 중합개시제로 사용하여 얻은 중합 결과이다.

PMS 및 PPMS 제조 공정

이 공정은 벤젠과 에틸렌으로부터 스티렌 단량체를 제조하는 공정과 거의 유사하며 PET를 생산하기 위한 알킬화공정과 PET로부터 PMS를 제조하는 탈수소 공정의 두 공정으로 이루어진다. SM공정과는 차이점은 알킬화공정에 있어서 벤젠대신 톨루엔이 원료로서 사용되며 촉매로 쓰이는 제올라이트가 약간 다르다는 점이다. 공정도는 Fig. 1에 보인 바와 같다.¹¹

알킬화공정에서는 열전달을 좋게 하고 coking을 방지하기 위해 반응혼합물에 수소를 첨가하며 반응생성물은 증류에 의해 분리하여 미반응 톨루엔과 소량의 부생성물 벤젠을 재순환한다. 따라서 생성된 PET는 소량의 에틸벤젠을 함유하게

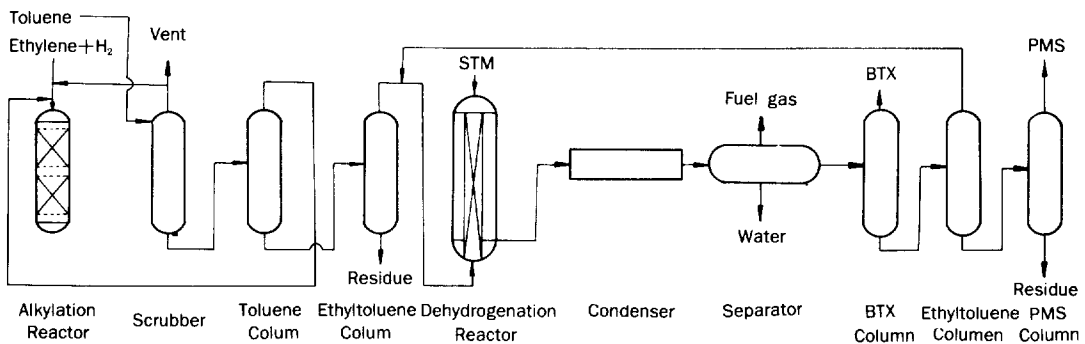


Fig. 1. PMS 제조 공정도

된다.

PET의 탈수소공정은 에틸벤젠의 경우와 거의 유사하나 전환율과 선택도가 70%, 94%인 에틸벤젠의 경우에 비해 60%, 90%로 상당히 낮아진다. 따라서 공장건설 비용등이 약간 많아지는 단점이 있다. 분리공정은 거의 같으나 PMS가 SM보다 쉽게 중합하므로 반응생성물을 급냉하고 중합억제력이 강한 중합 방지제를 첨가하는 등의 주의가 필요하다.

PPMS의 제조공정은 PS의 제조공정과 거의 같으며 장치등도 차이가 없고 다만 장치의 크기만 약간 달라질뿐인 것으로 추측된다.

PPMS의 특징

PMS는 SM의 대체품으로 거의 모든 용도에 쓰일 수 있으며 그 폴리머(PPMS)의 물성(Table 5)도 PS와 거의 유사하나 다음과 같은 차이점들이 있다.

PPMS의 밀도는 1.01g/cm^3 로서 PS의 $1.04 - 1.05\text{g/cm}^3$ 보다 3%정도 낮으며 일반적으로 폴리머 제품은 부피단위로 판매되는 것이 보통이므로 가격면에서 그만큼 유리하다.

PPMS는 메틸기를 가지고 있어 cross-linking이 가능하므로 methylene dichloride등의 용매에 불용성이고 microwave heating에 잘 견디는 제

품을 생산할 수 있다. 5%의 디비닐벤젠과 PMS의 공중합체를 low dosage radiation으로 curing하여 유기용매에 녹지 않고 microwave heating에 견디는 공중합체를 제조하였다는 보고도 있다.

PPMS의 가장 큰 장점은 내열, 내연성이다. Mobil의 특허에 따르면 PPMS의 heat distortion temperature는 $95-98^\circ\text{C}$ (PS는 90°C 이하)이며 vicat softening temperature는 $116-119^\circ\text{C}$ (PS는 100°C)로 PS에 비해 상당히 우수한 것으로 보인다(Table 5).

수요 전망

Table 5. Typical Polymer Properties

Properties	Mobil Poly-PMS ^a	Polystyrene
Specific gravity (gm/ml)	1.01	1.05
Melt flow rate(condition G)	2.5	2.5
Thermal		
Glass transition temp.($^\circ\text{C}$)	113	102
Vicat softening($^\circ\text{C}$)	116	109
Heat distortion temp.($^\circ\text{C}$)	95	89
Mechanical		
Tensile strength at break ($\text{psi} \times 10^3$)	7.0	7.6
Elongation (%)	3.0	3.0
Tensile modulus ($\text{psi} \times 10^6$)	3.2	3.6
Flexural strength($\text{psi} \times 10^5$)	12	13
Hardness (Rockwell M)	82	74
Izod impact (ft lbs / in.)	0.3	0.3

^a 97% para, 3% meta isomers.

Table 6. Estimation of Market Penetration of *p*-Methylstyrene in the United States (*p*-Methylstyrene at 6¢ / lb Higher than Styrene)

	PS	ABS SAN	SBR	SB Copolymer	Other Copolymers	Unsaturated Polyesters	Sum
Present market share of styrene* (% of total styrene market)	66+	10	7	6	5+	5+	
% penetration by <i>p</i> -MS	1-5 [†]	Negl	2-10	1-10	1-5 [§]	30-60	
Product of above (% of total styrene market)	0.66-3.3	Negl	0.14-0.7	0.66-0.6	0.05-0.25	1.5-3	3-8(app.)

* U. S. conditions

[†] Possibly in some special grades of EPS.

[§] In special products such as those used in microwave ovens.

참 고 문 헌

PMS는 1980년대에 들어서 제조공정이 개발되었기 때문에 현재 미국의 American Hoechst에 의해 가동되고 있는 3천 5백만 lb/yr 규모의 공장이 유일한 상용공장인 것으로 추측되며 그 생산규모가 작기 때문에 스티렌 가격의 거의 2배에 가까운 가격으로 판매되고 있어 일반 범용수지 용으로는 사용되지 못하고 특수한 용도로만 사용되고 있다.¹¹

그러나 스티렌 보다 투자비용이 높은 대신 원료로서 톨루엔을 사용함에 따라 운전비용이 낮아 지므로 공정이 확립되어 대량생산이 가능해지면 그 가격이 SM과 거의 비슷한 수준으로 낮아질 것이며 그 폴리머가 갖는 여러 가지 장점으로 인하여 PMS의 가격이 스티렌에 비해 약간 높은 경우에도 SM수요의 상당부분을 대체할 수 있을 것으로 예측된다.

Table 6에서 보는바와 같이 스티렌의 가격이 $\$32/\text{lb}$ 이고 PMS의 가격이 $\$6/\text{lb}$ 높은 $\$38/\text{lb}$ 이라고 가정하였을 경우 스티렌 시장의 3-8%를 잠식할 수 있을 것으로 추산되는데¹¹ 스티렌의 세계적 시장규모가 약 1,000만 MT/yr에 달하며 PMS가 대량 생산되는 경우에는 그 가격이 SM과 가격이 거의 같은 수준으로 도달할 수 있다고 예측되므로 PMS의 수요전망은 매우 밝은 것으로 볼 수 있다.

1. E. D. Oliver, Stanford Res. Inst. Process Economics Report No. 30(1967).
2. J. L. Amos, K. E. Coulter, A. C. Wilcox, and F. J. Soderquist, "Styrene-Its Polymers, Copolymers, and Derivatives", Reinhold, New York(1952).
3. J. K. Dixon, and K. W. Saunders, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 652(1954).
4. W. W. Kaeding, L. B. Young, and A. G. Prapas, *Chemtech*, **12**, 556(1982).
5. W. W. Kaeding and L. B. Young, U. S. Patent 4,094,921(1978).
6. W. W. Kaeding, U. S. Patent 4,104,319(1978).
7. C. C. Chu, U. S. Patent 4,276,4388 (1981).
8. C. C. Chu, U. S. Patent 4,420,418 (1983).
9. J. P. McWilliams, U. S. Patent 4,447,666 (1984).
10. N. Y. Chen, W. W. Kaeding, and F. G. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6783(1979).
11. C. Y. Yen, Stanford Res. Inst. Process Economics Report No. 176(1984).