

폴리프로필렌 중합공정

김 기 수

1. 서 론

1950년 Karl Ziegler가 올레핀 중합촉매로서 유기금속 촉매의 존재를 제시함에 뒤이어, 1954년 Giulio Natta는 이를 프로필렌 중합에 적용하였다.

그 결과 종래의 무정형(amorphous)인 고무 형태의 폴리프로필렌에 입체규칙성 및 높은 결정성을 부여함으로써 전혀 다른 차원의 폴리프로필렌을 발명하였다.

또한 입체규칙성 고분자의 발명이라는 당시로서는 전위적인 업적이 인정되어 상기 2인은 후일 노벨 화학상을 공동수상하게 된다. 이러한 획기적인 발명은 불과 3년 후인 1957년에 이태리의 Montecatini사에 의해 공업화되었는데, 발명단계에서 공업화 단계까지의 기간이 짧은 것을 보아서도 입체규칙성 폴리프로필렌의 물성이 탁월함을 나타내고 있다고 할 수 있다.

이후 폴리프로필렌은 입체규칙성과 중합활성이 향상되는 방향으로 개발되어 오고 있으며 현재 국내외 유수의 연구기관 및 석유화학회사에서 이에 대한 노력을 경주하고 있다. 낮은 밀도, 높은 기계적인 강도 및 전기절연성 등 우수한 특성을 가진 입체규칙성 폴리프로필렌은 촉매의 종류와 중합 공정에 따라 분자량, 분자량분포 차이 등으로부터 다양한 물성을 얻을 수 있다.

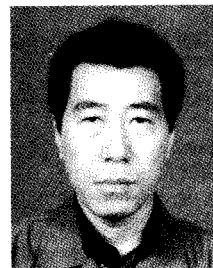
또한 여러종류의 올레핀과의 공중합으로 천차만별의 폴리프로필렌 제품 Grade의 Spectrum을 제조할 수 있기 때문에 고분자 분야에서 가장 각광을 받고 있다해도 과언이 아니다.

섬유, film, sheet, 성형물 등 최종 적용분야의 특성에 맞도록 촉매 및 중합공정이 꾸준히 개발되어 PS, ABS, PVC 등의 영역을 잠식하고 있다. 이러한 개발에 따라 불필요한 공정이 생략되는 등 공정적인 성력화도 병행 발전되어 왔다.

2. 촉매 개발 역사

초기의 촉매는 중합활성 및 입체규칙성이 모두 낮아서 중합후 잔존촉매 및 atactic 성분의 제거 등 제조공정도 상당히 복잡하였으며 이러한 문제점 해결을 위한 촉매의 개량연구가 요구되었다. 촉매의 개량은 크게 전이금속의 산화상태 변화에 의해 중합활성 및 입체규칙성이 향상된 촉매제조, MgCl₂ 등 표면적이 높은 담체에 담지시켜 중합활성이 향상된 촉매제조 및 전자공유체라는 제3성분의 첨가에 의해 입체규칙성이 향상된 촉매제조 등으로 요약할 수 있다.

이온성의 결정인 TiCl₃은 TiCl₄로부터 수소에 의한 환원, 금속(Al, Mg, Zn, As, Sn 등)에 의한 환원, 유기금속 화합물 등에 의한 환원법으로 만들어지며, 환원 조건에 따라 α, β, γ, δ 4종의 결정구조가 된다고 알려져 있다. TiCl₄를 저온에서 수소 혹은 알킬알루미늄 화합물로 환원하면 갈색의 β-TiCl₃가 얻어진다. β-TiCl₃는 선상의 결정구조로서 촉매활성도가 낮으나 고온으로 환원하거나 또는 금속에 의해 환원하면 자주색의 층상구조를 가진 α 또는 γ-TiCl₃가 얻어진다. 특히 금속 Al로 환원해서 얻어지는 γ-TiCl₃는 AlCl₃를 고용체로서 함유하고 있으며



김기수

- 1974 서울대 응용화학과(학사)
- 1983 동양나이론(주) 입사, 중앙연구소 생산기술연구실 책임연구원
- 1987 Univ. of Southern Mississippi(고분자, 박사)
- 1994 동양나이론(주) 중앙연구소 신소재 연구실 수석연구원
- 1996 동양나이론(주) 본사 DH/PP 사업부 담당임원
- ~현재 동양나이론(주) 용연 DH/PP 생산공장 공장장 재직중

Polymerization Process of Polypropylene

동양나이론(주) (Kim, Ki Soo, Tongyang Nylon Co., LTD., Yong Yeon Plant, 186 Seongam-Dong, Nam-Ku, Ulsan, Kyung-Nam 680-140, Korea)

표 1. TiCl₃ 제조

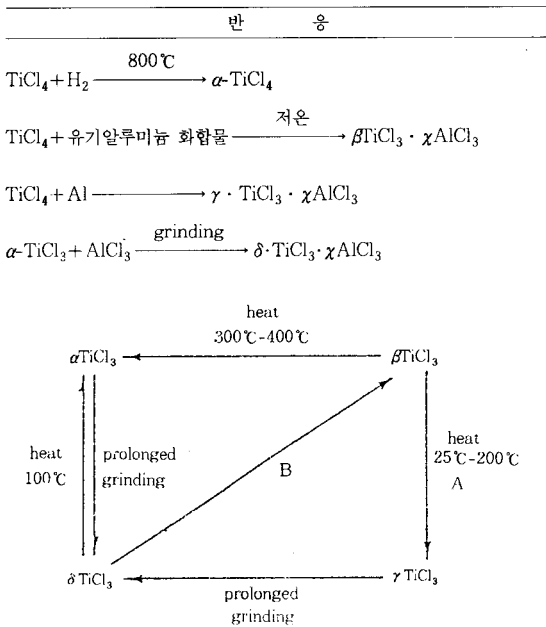


표 2. TiCl₃ 결정형태

Phase	Color	Crystal Form	Activity (g-PP-/g-Cat.)	II (wt %)
Alpha	Purple	Hexagonal Close Pack	56	82.4
Beta(a)	Brown	Linear Chains	561	76.2
Gamma(b)	Purple	Cubic Close Pack	102	86.1
Delta(b)	Purple	Hexagonal plus Cubic Close Pack	1,150	89.8

중합조건: 142 psig C₃, 3.2 psig H₂, 70°C, 4hrs.

DEAC:Ti mole ratio 4, n-heptane solvent. PP.

(a): TiCl₄ + (C₂H₅)₂AlCl at 0°C로부터 제조.

(b): AlCl₃ 함유.

이를 grinding하면 촉매활성이 우수한 δ-TiCl₃로 전환된다(표 1, 표 2).

1972년 Solvay사는 β-TiCl₃를 에틸처리한 후 TiCl₄와 반응시켜 비표면적이 큰(100~200 m²/g) δ형 TiCl₃을 얻는 것에 성공했다. 이로써 기존의 TiCl₃보다 10배 정도 높은 활성을 나타내고 입체규칙성도 큰 폭으로 향상되어(II 95%) bulk process에 적용할 수 있고 탈회공정의 생략이 가능하게 되었다(그림 1). 획기적인 촉매개량의 진전은 MgCl₂에 담지시킨 TiCl₄ 촉매(supported 촉매)계에 전자공여성 화합물을 첨가함으로써 달성 되었다. 역사적으로 보면 supported 촉매개발은 Shell사의 특허(1960년)부터 시작되었지만 MgCl₂ 담지촉매가 상업적으로 폴리프로필렌 중합에 최초로 적용된 것은 1975년 Mitsui 석유화학과 합작한 이탈리아 Montedison에 의해서였다. 이에 따라 Montedison은 1978년 기존의 폴리프로필렌

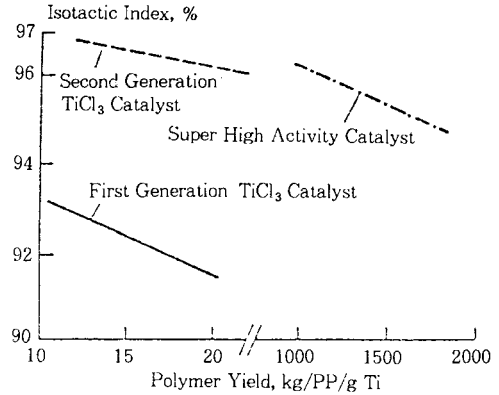


그림 1. Solvay 촉매의 활성도 및 수율 관계.

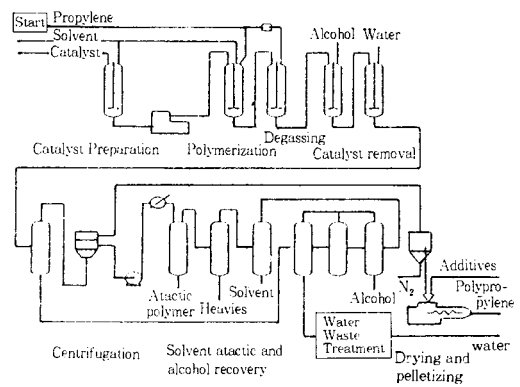


그림 2. Montedison의 전형적인 slurry법 폴리프로필렌 제조공정.

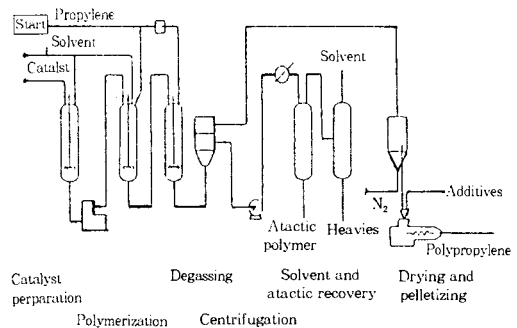


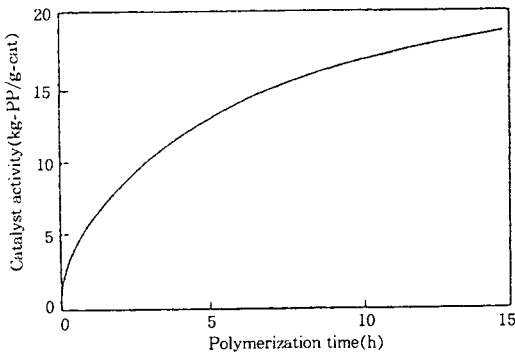
그림 3. Montedison의 slurry 공정의 촉매잔사제거 형태의 공정.

생산시설에 촉매만을 교체시키는데 성공하였다. 그 결과 전형적인 slurry법 제조공정(그림 2)에서 촉매잔사 제거공정을 생략하여 공정(그림 3)을 단순화함으로써 다소 경제적인 폴리프로필렌을 생산할 수 있었다. 그러나 공정을 더욱 단순화하여 경제적인 우위를 점하기 위해서는 좀더 개량된 촉매가 필요하였다.

그후 $MgCl_2$ 를 알콜에 용해한 후 $TiCl_4$ 와 반응시키는 용해추출 조제법에 의해서 촉매입자의 크기가 조절된 고성능 촉매가 개발되었다. 이 촉매는 Himont사의 Spheripol 공정과 Mitsui 석유화학의 Hypol 공정에 적용되었는데 이 촉매계를 제3세대 촉매라 하며, 이로써 처음으로 완전 무탈회 공정을 달성했다고 볼 수 있다(표 3).

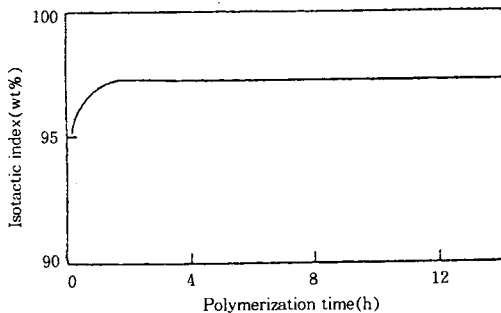
제3세대 촉매의 특징을 요약하면

1) 초고활성 촉매이면서 중합반응시 활성 저하가 느리다.

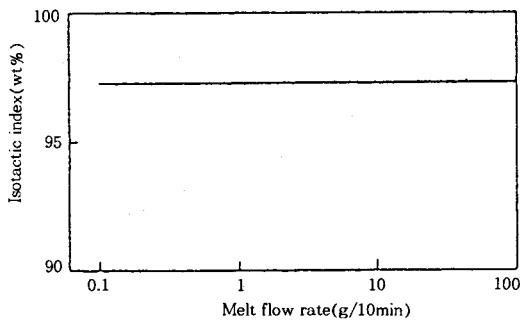


중합시간에 따른 활성도(중합조건 온도 70 °C, 압력 7 bar)

2) 고분자의 입체규칙성이 매우 높고 중합시간이나 용융지수가 달라져도 변화가 없다.

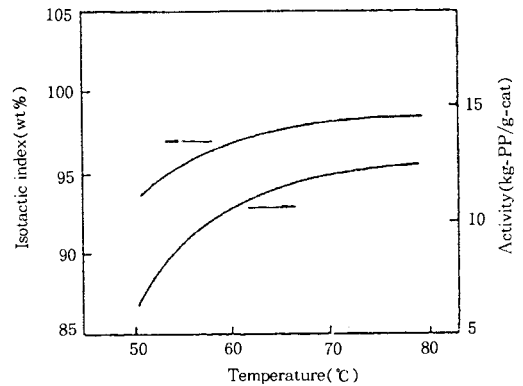


중합시간에 따른 입체규칙성의 변화
(중합조건 온도 70 °C, 압력 7 bar)

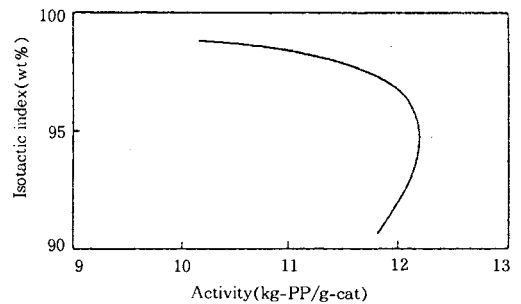


입체 규칙성과 용융지수와의 관계
(중합조건 온도 70 °C, 압력 7 bar)

3) 중합활성점의 안정도가 우수하여 중합온도가 80 °C 될 때까지 입체규칙성이 증가하며, 활성도에 관계없이 입체규칙성을 임의로 조절할 수 있다.



중합온도, 활성도, 입체규칙도 사이의 관계
(중합조건 온도 70 °C, 압력 7 bar)



활성도와 입체규칙도의 관계
(중합조건 온도 70 °C, 압력 7 bar)

표 3. 폴리프로필렌 중합 촉매의 개발 경과

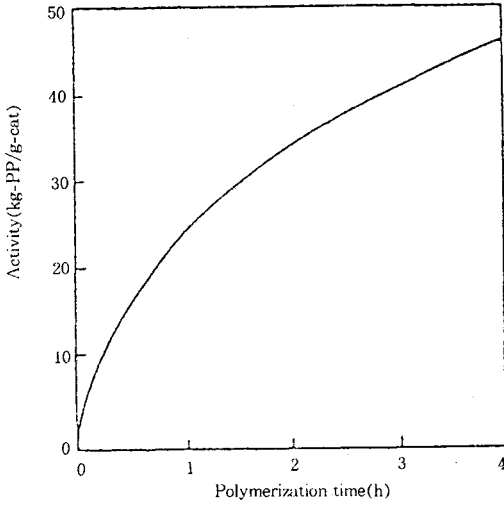
촉매계	촉매성능 ^a (kgPP/g-cat)	활성 II (kgPP/g-Ti) (%)	공정특징
제1세대 촉매 $TiCl_3 \cdot AlCl_3 / AlEt_2Cl$	0.8-1.2	3-5	88-91 촉매잔사 제거공정, 폴리프로필렌 정제 공정 필요
제2세대 촉매 $TiCl_3 / AlEt_2Cl$	3-5	12-20	95 촉매잔사 제거공정 필요
제3세대 촉매 $TiCl_4 \cdot ED \cdot MgCl_2 / AlR_3 \cdot ED$	5	300	92 폴리프로필렌 정제 공정 필요
제3세대 촉매 ^b $TiCl_4 \cdot ED \cdot MgCl_2 / AlR_3 \cdot ED$	15	600	98 잔사제거, 폴리프로필렌 정제 공정, 펄렛 공정 생략가능
Kaminsky형 촉매 $Et(TH \cdot Ind)_2ZrCl_2 / MAO$	-	500 ^c	99 균일촉매 산업화 시도중

^a 슬러리상 중합, 70 °C, 7 bar, 4 hr.

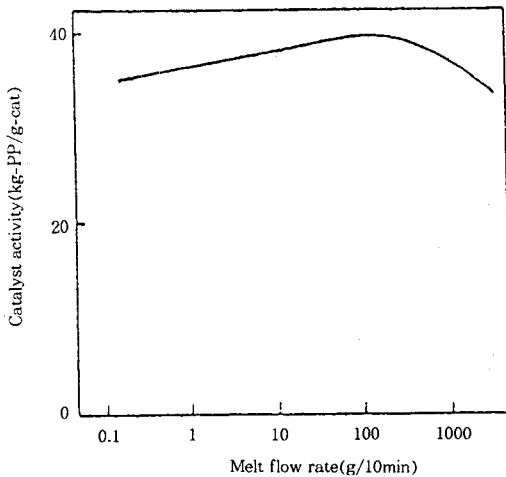
^b 일명 초고활성 3세대 촉매라 함.

^c 슬러리상 중합 35 °C, 상압, 2 hr.

이상에서 언급한 data는 핵산을 용매로 하는 slurry상 중합에서의 결과이나 현재 상업화되어 있는 액체 프로필렌을 사용하는 기상중합을 행할 경우에는 더욱 양호한 결과를 얻을 수 있다.



중합시간에 따른 활성도
(중합조건 온도 70 °C, 액상 프로필렌)



활성도와 용융지수와의 관계
(중합조건 온도 70 °C, 액상 프로필렌)

이와 같은 장점들 때문에 공정을 더욱 단순화시킬 수 있었고 근본적으로 새롭고 경제적인 제조공정을 탄생시킬 수 있게 되었다. 액상 프로필렌이나 기상 프로필렌을 적용함으로써 용매의 사용도 피할 수 있게 되었다. 게다가 합성된 고분자의 형태가 촉매의 모양을 닮은 복제현상을 이용하여 담지체의 모양을 조절함으로써 입자의 모양이 구형이며 입경이 조절될 수 있는 폴리프로필렌을 제조할

표 4. 국내 폴리프로필렌 Maker의 중합방식 현황

Maker	License	Start	Capa.(MT/년)	Process
대림산업	Himont	1993	200,000	Bulk & Gas
유 공		1990	150,000	(Tubular)
현대석유화학		1991	250,000	
대한유화	Amoco-Chisso	1972	400,000	Hexane Slurry
동양나일론	Mitsui	1991	110,000	Bulk & Gas
삼성중합화학			210,000	
호남석유	Mitsui Toatsu	1979	110,000	Slurry
	Himont	1989	80,000	Bulk & Gas
호남정유	UCC/Shell	1988	160,000	Gas

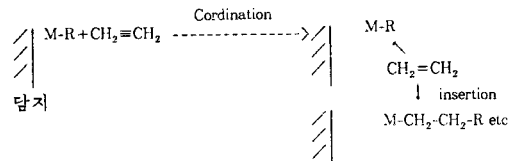
주) Capa.는 현재 Maker별 증설추진 Capa.제외한 것임.

수 있기에 이르렀다.

따라서 입자상으로 생산되는 고분자에서 필수적인 pellet 공정도 생략할 수 있게 되었으며 촉매의 성능과 새로운 중합기술의 이상적인 조합에 의해 고분자의 물성조절도 용이하게 되었다. 즉 다양한 범위의 단일 중합물과 공중합물을 분자량, 분자량 분포(MWD), 결정화도, 조성 등을 자유로이 조절하여 생산할 수 있게 되었다.

3. 폴리프로필렌 중합 Mechanism

결론부터 얘기하면 중요한 mechanism에 대한 확실한 대답은 없다. 그러나 지금까지 제시한 여러 이론들 중에서 bimetallic과 monometallic mechanism이 일반적으로 인정받고 있는 이론이다.



Bimetallic mechanism은 Natta 등에 의해 처음으로 제시되었다.

고분자가 성장하는 촉매의 활성점은 금속알킬과 탄소와의 결합외에도 전이금속과 탄소와의 결합으로 관여한다는 이론으로 다시말해서 촉매 활성점에서의 Al-탄소 및 Ti-탄소 결합이 고분자가 성장하는데 작용한다는 이론이다.

이는 Ti-탄소 결합만이 고분자가 성장하는데 관계가 있다는 monometallic 이론으로는 복잡하게 일어나는 알킬금속의 역할을 완전히 설명할 수 없다. 또한 금속알킬을 제거한 후 다른 종류의 금속알킬을 첨가하였을 경우에 중합반응 속도가 새로이 첨가된 금속알킬 고유의 중합반응 속도의 거동을 밟아간다는 사실이 bimetallic mechanism을 뒷받침한다고 할 수 있다.

이에 반해 Cossee에 의해 처음 제안된 monometallic mechanism도 전이금속만이 고분자 성장에 기여한다는 이론이다. Monometallic mechanism을 뒷받침하고 있는 사실로는 금속알킬이 없는 경우에도 전이금속에 의하여 프로필렌 중합이 진행된다는 것이다. Nielsen은 $TiCl_3$ 결정의 가장자리에는 3종류의 활성점이 존재할 수 있으며 이들 활성점은 조촉매에 의해 활성 및 비활성이 결정된다고 보고하였다. 이 보고서는 isotactic 및 atactic의 생성을 정상적으로 설명하고 있다.

Bimetallic이나 monometallic mechanism 이론들 외에는 많은 이론들이 제시되어 있으나 제시된 모든 이론들이 종합결과를 부분적으로 설명할 수 있을 뿐 완벽하게 소화해 내지 못하는 실정이다. 이들 이론들을 열거하면 다음과 같다.

중합촉매 활성점의 생성은 조촉매 뿐만 아니라 단량체에 의하여도 좌우된다는 이론도 있다. Schnecko 등에 의하면 프로필렌의 중합 활성이 단량체를 투입한 후에는 상당한 수준으로 향상된다고 보고하였다. 즉 단량체가 어떤 방법으로도 촉매 활성점을 안정화시키거나 또는 이들의 성장에 직접적으로 관계한다고 결론지을 수 있는데 이는 중합속도가 촉매, 조촉매, 단량체 투입순서에 따라 크게 의존한다는 사실로부터 더욱 확인된다. 여기서 중합속도의 측정은 실험적으로 큰 의미를 가지는데 이들 방법들을 설명하면 중합 활성점의 수 내지 농도는 중합시간에 따른 수평균 분자량 또는 생성물의 수율 변화를 측정함으로써 얻을 수 있다. 그외 방사성을 가진 요오드, 삼중수소알콜, 삼중수소물 등을 사용하여 촉매 활성을 신속히 정지시킨 후, 세척을 거쳐 중합물에 함유된 방사선 물질의 농도를 측정하는 방법이 있다. 이 방법에 의하면 사용된 정지물질이 성장하는 중합체 및 금속과 반응할 뿐만 아니라 조촉매로의 연쇄이동 반응결과 생긴 비활성의 중합체 결합과도 반응할 수 있기 때문에 측정된 중합체-금속 결합수는 시간에 따라 점차 증가하므로 이를 보정하여야 한다. 그러나 모든 활성점들이 빠른 시간내 정지물질과 반응하는지 확실하지 않다.

CO 또는 CO_2 가 활성의 중합체-금속 결합과는 반응하지만 연쇄이동반응에 의하여 생성된 비활성 중합체-금속 결합속으로는 삼입되지 못한다는 사실을 이용하여 활성점의 농도를 측정하는 방법도 있다. 이 방법은 장시간 반응의 경우 반응기내의 잔존 단량체에 의한 CO 소모 때문에 실제보다 활성점 농도가 낮게 측정될 수 있다. 그러나 결정성 중합체와 무정형 중합체를 분리시키고 난 후의 방사능을 측정할 수 있기 때문에 결정성 활성점과 무정형 활성점의 농도 및 성장 반응속도 상수를 각각 측정할 수 있는 장점도 있다. 첨가되는 반응 억제제의 함량과 반응속도 저하에 따른 점도의 하락을 동시에 측정함으로써 활성점의 농도를 측정하는 방법도 소개되고 있다. 반응억

제제로는 기체상태의 allene과 CO가 이용되고 있다. 여러 농도의 반응 억제제로 인하여 저하된 반응속도와 반응 억제제의 농도를 도표화하여 100% 반응속도 저하 지점으로 외삽하였을 때의 반응 억제제 농도를 활성점 농도로 표시한다. 대부분의 경우 이 관계가 직선성을 나타내지 않는데 이러한 사실로부터 활성점들의 반응은 균일한 것이 아니고 활성의 분포를 가짐을 알 수 있다. 즉 활성이 높은 활성점은 먼저 반응 억제제와 반응하고 이 활성점들이 반응하고 난 후 낮은 활성의 활성점들이 반응하기 때문이다. 그러나 이 경우에도 공중합등에 의한 반응 억제제의 소모가 있는 등 실험오차가 유발될 수 있다.

4. 종합공정

입체규칙성 폴리프로필렌이 Montecatini에 의해 상업화된 이래 지난 30여년간 종합공정은 촉매와 함께 개량, 개발되어 현재는 slurry법, bulk법, gas phase법 등으로 다양화되었다. 촉매의 개량후 공정에서도 발맞추어 촉매 잔사물 제거공정, atactic 성분 제거공정이 생략되는 등 많은 발전이 있었다.

4.1 Slurry 공정

중합기내의 solid 농도가 높아서 중합온도를 조절하기 쉽고 전체적인 공정이 단순하여 control이 쉽다.

촉매의 개량에 따라 isotactic 성분이 많이 생성되기 때문에 bulk 혹은 gas phase 공정과 경쟁할 수 있으나 초기 투자비가 비싼 편으로 제품의 생산 단가가 높은 단점이 있다. 현재 slurry 공정으로는 Mitsubishi, Hoechst, Exxon, Hercules 등이 있다.

Mitsubishi는 촉매 잔사 제거공정이 필요없는 고효성 촉매를 개발하여 제품중의 Ti, Al, Cl의 양을 줄이기 위한 반응물 처리공정, 촉매잔사에 의해 색이 변하는 것을 방지하기 위하여 약품으로 제품을 처리하는 공정 및 에틸렌 코폴리머를 생산하기 위한 2단계 공정 등으로 구성되어 있다.

Hoechst 공정은 촉매형성공정, 중합반응공정, 촉매분해공정, 촉매잔사추출공정, 용매분리 및 수거공정 건조공정 등으로 구성되어 있다.

Exxon 공정은 stirred tank, fluidized-bed 또는 pipe 중합기를 사용하는 2단계 공중합 공정이다. 중합온도 조절을 위해 증발냉각 방식을 사용하고 reflux spraying 방식으로 중합기 벽면에 폴리프로필렌이 부착하는 것을 감소시킨다. 또한 폴리프로필렌 내에 포함되어 있는 용매를 없애기 위해 steam injection과 recirculation 방식을 사용하며 extruder내에서 폴리프로필렌을 분해하여 제품의 유동성을 향상시키는 것이 특징이다.

Hercules 공정은 diluent-slurry 공정으로 중합반응

후 촉매를 분해시킨다. 촉매잔사를 추출하고 원심분리법에 의해 폴리프로필렌 입자와 diluent를 분리시킨 후 건조시키고 안정제를 투입하여 pellet화 공정으로 구성되어 있다.

4.2 Bulk 공정

용매를 사용하지 않고 액화된 프로필렌을 회석 용매로 사용하는 공정이다. 폴리프로필렌 내에 헵탄에 녹는 성분이 적어서 slurry 공정이나 gas phase 중합공정에 비해 입체규칙성이 뛰어나며 slurry 공정보다 유동성이나 물리적, 기계적 특성이 우수하다. Sumitomo, Phillips, Dart, Solvay, Montedison/Mitsui, Mitsui Toatsu 등이 고활성 촉매에 의한 bulk 공정을 채택하고 있다.

Sumitomo 공정은 직렬로 연결된 6개의 수평 중합기가 중합공정으로 되어있다. 촉매와 프로필렌 및 수소가 중합기의 한 쪽으로 투입되고 다른 쪽으로 배출된다. 수평중합기는 수직중합기보다 같은 부피일 경우 촉매의 활성이 약 10%가량 향상된다는 장점이 있다. Phillips 공정은 loop 형태의 중합기를 사용한다. 순수 프로필렌과 회수 프로필렌이 중합기에서 반응한 후, 반응물은 중합기에 분리되어 상부로는 수소와 프로필렌이 나와서 분리된 후 프로필렌은 다시 중합기로 투입되며 하부로는 폴리프로필렌이 나와서 제품단계로 진행된다.

Dart공정은 중합공정, 촉매잔사와 atactic 성분을 제거하는 정제공정, pellet 공정 등의 3단계로 구성되어 있다. 고입체규칙성이고 고활성인 촉매를 사용하는 Solvay 공정은 생성되는 구형의 폴리프로필렌 입자를 pellet 시킬 필요가 없다. 촉매제조공정, 단일중합체 중합공정, 공중합체 중합공정, 프로필렌 회수공정, 마무리공정 등의 5 단계로 이루어져 있다.

Mitsui-Montedison 공정은 두개의 연속적인 bulk-slurry 공정으로써 한 line은 단일중합체만 생산하고 다른 line은 단일중합체와 공중합체를 동시에 생산한다. 이 공정은 hydrocarbon diluent와 촉매를 넣은 교반중합기에 프로필렌이 연속적으로 투입되면서 반응이 이루어진다.

4.3 Gas Phase 중합공정

1962년 BASF에 의해 처음으로 개발되었으며 중합기의 형태에 따라 fluidized-bed, vertical stirred-bed, horizontal stirred-bed로 분류된다. Fluidized-bed 공정은 Union Carbide, BP Chemicals, UCC & Shell Oil, Mitsui & Himont에서 채택하고 있으며 기존의 액상공정에 비해 에너지 소요가 적다. Vertical stirred-bed 공정은 BASF, El Paso가 채택하고 있으며 horizontal stirred-bed 공정은 Amoco가 채택하고 있다. Gas phase 중합공정은 공정이 간단하여 설비비가 절감되며 또한 폴리프로필렌 제품이 다양하다. 단, 공중합체 제조 시 공단량체의 응축 현상이 발생할 경우 기체상태의 각

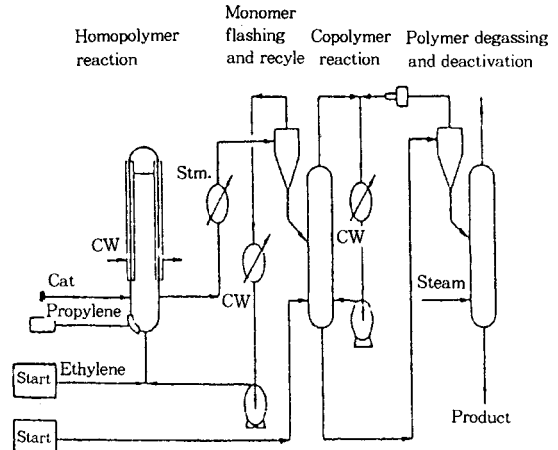


그림 4. Himont Spheripol 공정.

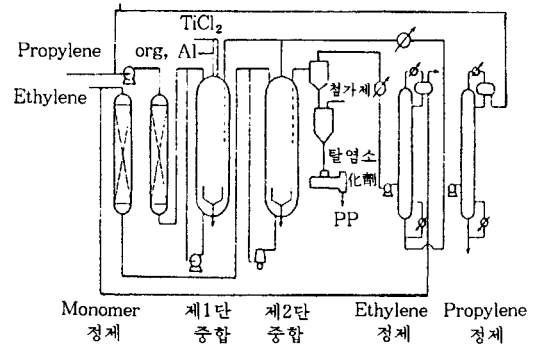


그림 5. BASF 공정.

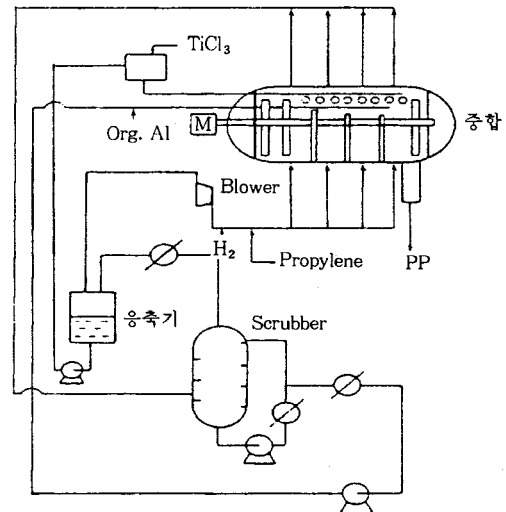


그림 6. Amoco-Chisso 공정.

모노머 농도 조절이 어렵다. Amoco-Chisso 공정은 horizontal stirred-bed 중합기에서 생성된 폴리프로필렌 입

표 5. 폴리프로필렌 중합공정 요약

공정	Bulk (Liquid Pool)		슬러리공정 Diluent Slurry	기상중합공정 (Gas-Phase Process)		
	Himont/Mitsui	Montedison Sumitomo		Amoco Montedison	Sumitomo Union Carbide	BASF/ICI/USI
제조회사	Himont/Mitsui	Montedison Sumitomo	Amoco Montedison	Sumitomo Union Carbide	BASF/ICI/USI	Amoco
용매 (or solvent)	-	-	n-Hexane, n-Heptane	-	-	-
촉매	담지된 Ti계 촉매	비담지된 or 담지된 Ti계 촉매	비담지된 or 담지된 Ti계 촉매	담지된 Ti계 촉매	비담지된 or 담지된 Ti계 촉매	비담지된 or 담지된 Ti계 촉매
반응온도 (°C)	60~80	60~75	60~80	60~80	70~90	70~90
압력 (atm)	30~40	30~40	15~20	20	20	20
체류시간 (hr)	1.0~2.0	2	3.0~4.0	3.0~5.0	4	4
분자량 (MI)	0.1~800	0.1~800	0.1~100	0.1~750	0.1~100	0.1~100
분자량	小-大		小-大		小-大	

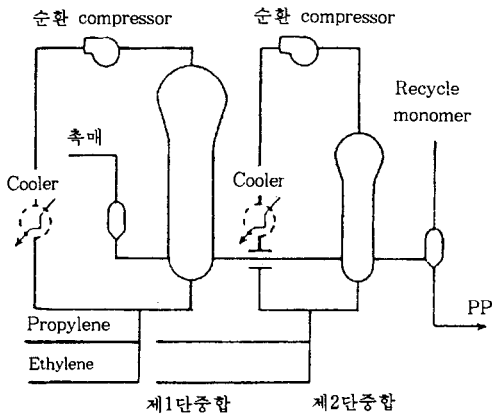


그림 7. UCC 공정.

자를 압력 강하가 없이 용융상태로 만들 수 있다. ICI 공정은 titanium halide계 촉매를 사용하여 프로필렌 용융 온도보다 다소 높은 온도에서 중합시킨다. Shell 공정은 fluidized-bed gas phase 중합공정, 연속식 액상 단일중합체 제조공정, 촉매처리공정, 세척공정 등으로 구성되어 있다.

Mitsui은 Montedison/Mitsui 공정으로 알려진 bulk-slurry 중합공정을 Mitsui 고유기술로 Hypol 공정을 개발하였다. 이 공정의 특징은 미반응된 프로필렌 회수 공정을 최소화하여 에너지를 상당히 절감하였으며 촉매활성이 매우 높아 atactic 성분의 제거가 필요없다.

5. 중합공정 조건

중합공정에는 폴리프로필렌 물성에 영향을 미치는 많은 변수들이 존재하며, 이들 변수들을 적절히 조절함으로써 원하는 물성을 얻을 수 있다. 이러한 변수들에는 중합 온도, 중합촉매의 구성성분, 프로필렌의 분압, 수소/프로필렌의 비 등 여러 가지가 있으며, 이들 변수들이 생산성 및 폴리프로필렌 물성인 xylene soluble, melt index,

ethylene 함량 등에 미치는 영향을 살펴 볼 필요가 있다. Xylene soluble은 전체 폴리프로필렌에 혼합된 atactic 성분의 함량을 나타내는 값으로써 생성된 폴리프로필렌의 입체규칙성을 나타내는 척도이다. Melt index는 용융된 고분자의 점도를 나타내며 고분자의 평균분자량과 연관이 있다. 즉, melt index가 낮을수록 분자량이 높고 용융된 고분자의 점도도 높다. 전형적인 폴리프로필렌의 melt index의 범위는 1~100 g/10 min이다. Ethylene 함량은 폴리프로필렌에 포함된 ethylene의 양으로써 폴리프로필렌의 충격강도 및 투명성에 영향을 미친다. 촉매 중합활성은 PP-kg/kg-Cat. 단위로 표현된다. 폴리프로필렌의 특성 및 품질을 제어하기 위한 변수로는 중합 온도, alkyl cocatalyst/electron donor 비, alkyl cocatalyst/Ti의 비, 프로필렌 분압, 수소/프로필렌 비, 에틸렌/프로필렌 비, 촉매독 등이 있다.

5.1 중합온도

일반적으로 폴리프로필렌의 특성 제어에는 이용되지 않으나, 중합온도의 상승은 xylene soluble의 상승 및 촉매 활성도 감소를 초래한다.

5.2 Alkyl Cocatalyst (TEAL)/Electron Donor (ED) 비

TEAL/ED는 주어진 시간 동안에 중합반응기에 공급된 ED 량에 대한 TEAL의 비율을 나타내며 폴리프로필렌의 xylene soluble을 조절할 수 있는 일차 제어 변수이다. 즉, TEAL/ED의 비가 증가할수록 xylene soluble은 높아지고 따라서 폴리프로필렌의 강성하락 및 중합기 유동층에서의 흐름성이 불량한 sticky한 폴리프로필렌이 만들어질 수 있다. 이러한 xylene soluble의 증가는 atactic 성분의 함량이 증가하였다는 것을 의미한다. 따라서 적절한 TEAL/ED 비를 유지해야만 높은 입체규칙성과 뛰어난 강성을 가진 폴리프로필렌을 생산할 수 있다. 또한 TEAL/ED는 촉매의 성능에 주된 영향을 미치는데, 일정한 ED 유량하에서 TEAL의 유량을 증가시키면 촉매활성은 증가하는 반면 입체규칙성은 낮아진다.

5.3 TEAL/Ti의 비

공급 촉매에 대한 조촉매 비는 원활한 운전과 폴리프로

필렌 특성 제어에 있어 제일 중요한 변수이다. TEAL/Ti의 비는 폴리프로필렌 특성 제어에 일차적인 변수는 아니지만 미세하게나마 xylene soluble, melt index 및 촉매활성도의 향상을 유발한다.

5.4 프로필렌 분압

중합기에서의 프로필렌 분압은 촉매활성도 제어에 있어서 일차 제어변수이고 분압증가는 촉매활성도를 향상시킨다.

5.5 수소/프로필렌의 비

수소는 성장하는 폴리프로필렌의 중합종결제로 작용하여 폴리프로필렌의 melt index를 결정한다. 프로필렌 농도에 비해 수소의 농도가 높을 경우 폴리프로필렌의 분자량은 낮아져서 melt index는 높아지고 촉매활성도는 미세하지만 감소하는 경향이 있다. 따라서 수소/프로필렌의 비는 폴리프로필렌의 melt index를 조절하는 일차 제어변수이며 적절한 수소 및 프로필렌의 유량을 조절함으로써 원하는 melt index를 가지는 폴리프로필렌을 생산할 수 있다.

5.6 에틸렌/프로필렌의 비

에틸렌/프로필렌 비는 random copolymer에서의 에틸렌 함량을 제어하는 일차적인 변수이다. 에틸렌은 반응기 순환 gas 중의 프로필렌내에서 바로 조절된다. 원하는 에틸렌/프로필렌비를 유지하기 위해 프로필렌 유량에 대해 에틸렌 유량을 단계적으로 조절해야 한다. 에틸렌/프로필렌 비의 증가는 xylene soluble의 증가와 함께 촉매활성도가 증가한다. 생산하고자 하는 폴리프로필렌의 특성에 맞는 적절한 조정이 요구된다.

5.7 촉매독

매우 높은 활성을 지닌 촉매에 있어서는 촉매독이 활성화에 아주 민감하게 반응할 것임을 예견할 수 있고 이러한 촉매독에 대한 평가는 종종 액상중합장치에서 진행되었으나 그 효과는 기상운전에서와 동일하다. 촉매독을 제일 먼저 autoclave에 투입하고 프로필렌, 조촉매(TEAL, ED), 조촉매 순으로 투입한 결과 carbonyl 구조를 가진 화합물이 촉매에 가장 해로운 촉매독 작용을 하는 것으로 나타났다. 가장 해로운 촉매독은 일산화탄소이며 반응물내에 약 1 ppm이 존재하면 90% 활성저하를 가져온다. 또한 황화합물중에서는 dimethyldisulfide (DMDS)가 가장 해로운 촉매독이며 프로필렌내 2 ppm 존재하면 수율의 75%가 줄어들고, methylmercaptan의 경우에는 2 ppm만 존재하여도 수율이 25% 줄어든다. 산소화합물도 중요한 촉매독으로 작용하며, 수분이 2 ppm 존재하면 수율의 40%를 줄이고 산소는 덜 해로우나 5 ppm이면 50% 활성저하가 나타난다. Methyl acethylene (MA) 및 propadiene (PD)은 위에서 언급한 화합물보다 영향이 덜하지만, 이것 또한 10 ppm 이상이면 5% 수율 저하가 나타난다. 이들 촉매독은 수율 뿐만 아니라 입체규

표 6. Monomer Feed Purity Criteria

Component	UCC Process(Gas)	Mitsui Process(Bulk + Gas)
Water	Max. 0.2 ppm	Max. 5.0 ppm
H ₂ O	1.0	5.0
CO	0.5	4.0
CO ₂	0.1	0.2
Aldehydes	2.0	-
(CH ₃) ₂ S	0.2	1.0
CH ₃ SH	1.0	0.03
COS	0.5	0.1
PD	10	5.0
MA	10	5.0

칙성에도 큰 영향을 기친다. 예를들어 0.5 ppm의 일산화탄소를 투입하면 폴리머의 xylene soluble이 5% 증가한다. 대부분의 촉매독은 atactic보다는 isotactic site에 더 쉽게 공격하기 때문이다. 따라서 반응물에 있어서 불순물의 제거는 필수적이며, 표 6에서는 반응물로 투입되는 프로필렌 내에서의 불순물의 최대허용치를 나타내었다.

6. 폴리프로필렌의 구조와 물성

폴리프로필렌과 같은 반결정성 고분자제품의 선형은 가공 용이성과 완제품에서의 물성간 균형이 이루어져야 한다. 최종제품의 물성에 영향을 주는 인자는 폴리프로필렌의 물성과 가공조건 등이다. 폴리프로필렌 물성에 중요한 영향을 주는 요소는 입체규칙성, 결정구조, 분자량 및 분자량분포, 공중합 형태 및 공중합체 함량, 첨가제 등 매우 복합적인 형태로 나타난다. 폴리프로필렌은 동일한 수지일지라도 가공조건 변화에 따라 상이한 물성을 나타낼 수 있다. 용융가공중 분자량/분자량분포, shear rate에 따라 민감한 영향을 받으며, 장력에 의해 유발되는 가로 및 세로방향의 배향은 물성 차이를 발생시킨다. 용융 상태인 폴리프로필렌의 냉각속도 정도에 따라 결정화 및 결정격자 크기와 형태가 달라지며 투명성, 강성 등의 물성에 영향을 준다.

또한 연신공정 등을 통한 폴리프로필렌 분자구조의 재배열은 2차 결정화를 유도하여 결정성을 높이므로 강성 및 투명성, gas barrier성을 증가시켜준다.

6.1 입체규칙성

폴리프로필렌은 사슬중에 CH₃-기의 존재로 그림 8과 같이 성질이 다른 3가지 형태의 분자구조를 가진다. Atactic은 폴리프로필렌의 주사슬에 CH₃-기가 불규칙적으로 배열된 반면, syndiotactic은 CH₃-기가 교대로 규칙적으로 배열되어 있으며 isotactic은 CH₃-기가 한방향으로 규칙성있게 배열되어 있다. 이중 isotactic 폴리프로필렌만이 상업적으로 유용하며 atactic 및 syndiotactic 폴리프로필렌은 일부 특수 용도로 상업화를 시도하고 있

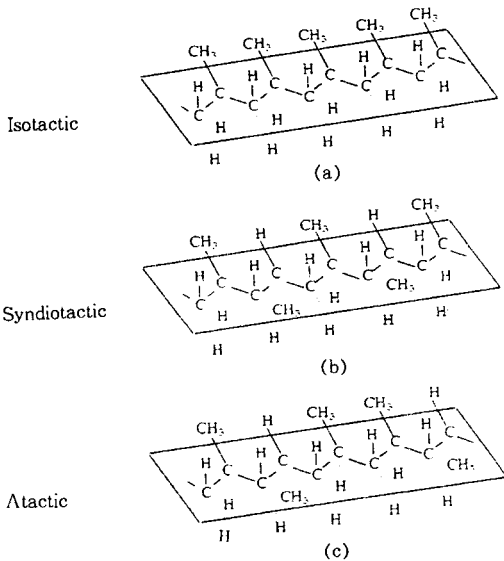


그림 8. Polypropylene polymer configuration.

을 뿐이다.

또한 입체규칙성 촉매가 개발되기 전에는 프로필렌 중합시 (그림 9)와 같이 head to head, head to tail 구조들이 혼합되어 만들어졌으나 촉매 개발 촉진으로 배열에 유리한 head to tail 구조들이 거의 대부분 만들어진 다. 입체규칙성이 폴리프로필렌의 물성에 미치는 영향은 매우 크나 직접적으로 측정할 방법이 없으므로 다음의 방법을 이용하여 추정한다.

폴리머의 입체규칙성 측정방법

Analytical Methods	Physical Methods
X-ray	Modulus
Total Soluble Content	Hardness
NMR	Impact Strength
Crystallinity	Tensile Strength
Melting Point	Elongation
Density	

폴리프로필렌의 입체규칙성 측정법중 NMR은 backbone에 관한 많은 정보를 제공하므로 정확한 측정이 가능하나 data의 해석이 어려우며 고가의 경비가 소요되므로 실용적이지 못하며 NMR을 제외한 기타 방법보다 비교적 정확한 측정이 가능한 total soluble content법이 폴리머의 입체규칙성 해석에 많이 사용된다. 일반적으로 폴리프로필렌의 isotacticity를 측정하는 방법으로는 heptane insoluble(isotactic index)와 xylene soluble 등이 있으며 이러한 측정법들은 isotactic 폴리프로필렌에 비해 상대적으로 용해도가 큰 다음의 폴리머를 분리해

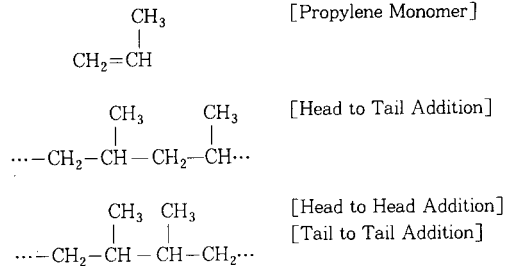


그림 9. Polypropylene head-to-head and head-to-tail configuration.

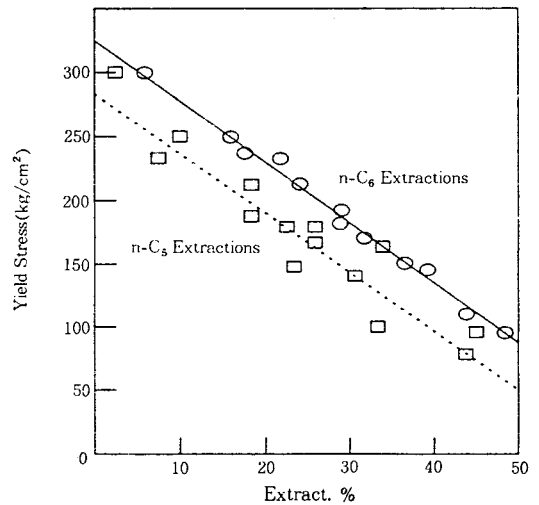


그림 10. Early work relating polypropylene solubles content to tensile yield.

내는 방법이다.

- Atactic 폴리프로필렌
- Defective isotactic 폴리프로필렌
- Head to head or tail to tail 폴리프로필렌
- 저분자량의 isotactic 폴리프로필렌

이와같은 폴리머들의 존재는 폴리프로필렌의 solubility를 높이며 폴리프로필렌 backbone에 삼입되어 결정형성을 방해한다. 또한 폴리프로필렌 copolymer에서 comonomer 역시 입체규칙성의 장애 요소로서 결정형성을 방해하며 comonomer 함량이 많을수록 solubility가 높아진다. 상업적으로 시판되고 있는 폴리프로필렌은 입체규칙성이 높은 isotactic 폴리프로필렌과 약간의 atactic 폴리프로필렌으로 구성되어 있다. 이러한 atactic 폴리프로필렌은 물성에는 좋은 영향을 주지 않으나 가공성을 향상시키므로 용도에 따라 적정량의 atactic 폴리프로필렌을 가지도록 조정 생산한다.

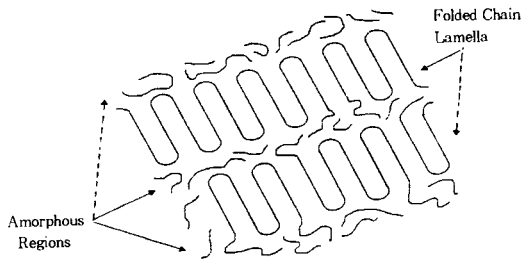


그림 11. Section of polypropylene crystalline.

6.2 결정구조

분자의 결정화는 최종제품의 기계적/열적 물성에 많은 영향을 미친다. 결정화를 위해서는 사슬의 규칙성이 필요하며, 규칙적인 사슬이 어떠한 형태로 공간을 채우는가에 의해 밀도 및 물성이 결정된다. 상업용 폴리프로필렌은 반결정성 (semi-crystalline) 고분자이며, 대부분이 고체 상태에서 긴사슬로 길고 서로 엉켜있기 때문에 100% 결정화를 이룰 수 없다. 폴리프로필렌의 결정구조는 각 분자가 조밀하게 충전되어 규칙적으로 배열된 구조를 가진 결정이 분자가 전혀 규칙성 없이 랜덤하게 뒤엉켜진 무질서한 구조를 가진 무정형 상태 (amorphous)에 둘러싸여 있는 형태로 볼 수 있다. 일반적으로 결정부위에 참여한 한분자의 사슬은 비결정 부위를 이룬 후 인접 결정부위가 공존하게 된다. 폴리프로필렌이 연신될 경우 이러한 비결정성 부위를 이룬 분자가 배향하게 되어 물성을 변화시킨다.

폴리프로필렌 분자가 결정구조를 형성하는 정확한 과정은 아직 밝혀지지 않았지만 isotactic 폴리프로필렌은 다음과 같은 다른 결정형태를 가지게 된다

결정형	단위 셀	밀도(g/cc)	비고
α	Monoclinic	0.93	
β	Hexagonal	0.92	
γ	Triclinic	0.91	
Smetic	-	-	무정형유리상

이와 같이 결정형이 다른 것은 여러가지 요인에 의해 좌우된다. 분자량, isotacticity와 고분자의 열적이력이 가장 중요한 영향을 미친다. 위에서 보는 바와 같이 α , β , γ 결정들은 모두 나선형 구조를 가지는 고분자 사슬을 가진다. α 형은 가장 밀도가 높으며 또한 녹는점도 가장 높다. 녹는점은 결정의 종류와 결정의 생성정도에 의존하며, 결정형이 크고 결정의 생성 정도가 높을수록 결정들은 보다 높은 녹는점을 가진다. β 형 결정은 α 형보다 약 10~20°C 정도 아래에서 용융될 것이다. β , γ , smetic 결정형은 서서히 승온할 때 모두 α 형으로 재배열하게 된다.

6.3 결정화 거동

결정성 고분자에 있어서 용융상태에서 결정화하는 과

정은 고분자의 구조와 밀접한 관련이 있으며, 고분자의 가공에 있어서 사출성형의 주기, 성형물의 안정성, 기계적 성질 및 투명성 등에 큰 영향을 미친다. 또한 고분자의 결정화는 동력학적인 현상이기 때문에 undercooling의 정도, 냉각속도 등 온도의 영향 및 핵제, 기타 첨가제 등의 영향을 크게 받는다. 고분자의 결정화는 두 단계로 진행된다. 먼저 결정핵이 형성된 후 결정성장이 진행되게 되는데, 결정핵의 형성은 undercooling의 정도가 클수록 빨리 진행되나, 결정 성장은 확산에 의해 제어되기 때문에 온도가 높을수록 빨리 진행된다.

물론 유리전이온도 이하의 온도에서는 고분자 사슬의 이동이 어려우므로 결정화가 진행되기 어렵다. 그러므로 결정화가 가장 빨리 진행되는 온도는 용융점과 유리전이온도 사이에 있게 된다. 고분자를 용융상태에서 유리전이온도 이하의 온도로 급격히 냉각시키면 결정화가 일어나지 못한 채 비결정성의 유리상태가 된다. 이를 다시 유리전이온도보다 높은 온도를 가열하면 결정화가 비로소 진행되며, 이러한 결정화를 저온결정화(cold crystallization)라고 한다.

온도가 변화하는 과정에서 일어나는 결정화를 관찰하는 것도 중요하지만, 사출성형과 같은 가공 공정에서는 mold의 온도를 일정하게 유지시키므로 등은 결정화에 대한 정보도 중요하다.

6.4 연신(Stretching)

섬유, OPP필름, 마대, 연신, blow 성형 등은 연신을 통해 높은 strength와 뛰어난 광학적 성질을 얻기 위한 성형방법이다. 폴리프로필렌의 연신은 고상에서의 분자배열 (solid-state orientation)을 의미하며 주로 melt 성형후 후가공에 의한다. 사출성형과 같이 melt orientation 역시 물성변화를 유도하지만 solid-state orientation에 비해 매우 작다. 분자량이 클수록 결정 lamellae 사이의 tie molecule을 형성하기 쉬우므로 orientation에 유리하다. Orientation에 의한 물성변화는 stiffness, strength는 보강되나 충격강도는 orientation에 무관하게 분자 엉킴에 기인하므로 분자량이 클수록 높다.

그림 12에서 보여주는 바와 같이 연신은 용융점 바로 아래 온도에서 원하는 방향으로 성형품을 당기므로써 일어나는데, 이때 연신비 및 연신온도는 분자량/분자량분포 및 결정화도(%)에 따라 달라진다. 분자배향은 일차적으로 결정 lamellae가 응력방향으로 평행하게 배열하므로써 2차 결정화가 일어난다. 아울러, 무정형 영역의 분자 사슬 또한 응력방향으로 배향한다.

좁은 MWD를 가진 제품은 lamellae 구조간을 연결해주는 고분자량의 함량이 작기 때문에 orientation이 줄어들고 따라서 OPP 및 fiber 성형시 높은 연신비로 성형할 수 없다는 단점이 있다. 폴리프로필렌과 같은 고분자는 일반적으로 모두 동일한 분자량의 분자로 구성될 수

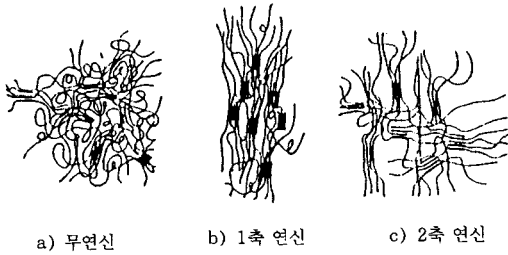


그림 12. 고분자의 연신에 따른 구조 변화.

없으며 분자량이 서로 다른 분자들의 집합으로 구성되어 있다. 각 분자량에 대한 분자수의 비로 나타낸 것을 분자량분포(MWD)라 하며 분자량분포는 촉매의 type, 중합 조건 및 CR(control rheology)에 의해 변화시킬 수 있다.

Resin의 평균분자량 및 분자량분포가 성형조건 및 물성에 가장 큰 영향을 미친다. 폴리프로필렌의 경우 동일한 촉매에서 제조된 제품은 일반적으로 동일한 MWD를 가지므로 평균분자량이 물성 및 가공조건에 미치는 영향이 가장 크다고 할 수 있다.

6.5 분자량

폴리프로필렌의 분자량 측정법에는 고유점성도 (intrinsic viscosity)와 겔투과크로마토그래피 (gel permeation chromatography, GPC)를 이용한 방법이 있으나 상기 방법은 분석시간 및 경비가 많이 소요되므로 일반적으로 동일한 촉매(동일한 MWD)하에서 생산된 제품은 비교적 단시간내에 측정가능한 MI가 분자량에 대한 대부분의 정보를 제공한다. 그러나 CR 제품의 경우는 상당히 다른 경향을 나타낸다. 평균분자량은 분자수(number of molecules)와 고분자 무게 분율(weight fraction of polymer)에 기초하여 설명하고 있으며 고분자 분자량을 나타내는 주요한 평가의 형태는 다음과 같다.

- 수평균 분자량

$$M_n = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni}$$

- 중량평균 분자량

$$M_w = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi}$$

- Z평균 분자량

$$M_z = \frac{\sum NiMi^3}{\sum NiMi^2}$$

- 점도평균 분자량

$$M_v = \frac{\sum NiMi[Mi^2]}{\sum NiMi^2}$$

일반적으로 M_i , N_i 는 각각 i 성분의 분자량 및 분자수를 나타낸다.

6.6 분자량분포 (Molecular Weight Distribution)

평균분자량이 동일하더라도 분자량분포가 넓은 resin은 전단속도가 높은 경우 점도가 낮아지므로 유동성이 좋

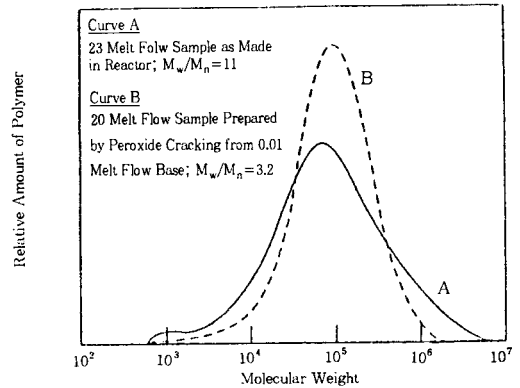


그림 13. Comparison of GPC traces of two homopolymer polypropylene samples.

Molecular Weight Averages	Processing Characteristics
M_z	Flex Life, Stiffness
M_n	Brittleness, Flow Properties
M_w	Tensile strength, Hardness
M_v	Extrudability, Molding Properties

아지는 반면, 분자량분포가 좁은 resin은 치수안정성, 내충격성 및 경도가 우수하지만, 가공 조건 선정이 상대적으로 어려운 단점이 있다. 중량평균분자량(M_w)은 일반적으로 고분자의 분자량분포(MWD)의 거의 중앙부에 위치하므로 평균분자량간의 비를 이용하여 분자량 분포 폭을 추측할 수 있다. 저분자량 부분의 분포폭은 polydispersity라고 말하며 "Q"로 나타낸다.

$$Q = M_w/M_n$$

반면에 고분자량 부분의 분포폭은 "R"로 표시한다.

$$R = M_z/M_w$$

Q, R 값은 분자량분포 곡선의 양측의 폭과 모양을 나타내며, Q, R 값이 크면 분자량분포가 넓음을 나타내며 Q와 R 값이 동일하면 분포곡선의 모양은 대칭이다.

6.7 공단량체 (Comonomer)의 영향

폴리프로필렌 chain에 공단량체가 첨가되면, 공단량체는 정상적인 폴리프로필렌 결정구조의 결합부위로 작용하고, 녹는점과 휨류 (flexural modulus)저하 등 고분자 물성에 영향을 미친다. 이러한 공단량체 물질로는 에틸렌 (ethylene), 부텐(1-butene), 헥센(1-hexene) 등이 사용되고 있으며 각각의 공단량체들이 폴리프로필렌 결정구조에 변화를 주므로 특이한 물성을 나타낸다. 특히 소량의 에틸렌을 공단량체로 하여 프로필렌과 공중합하게

결정화도(Crystallinity)	↓
녹는점(Melting Point)	↓
열봉합초기온도(Heat Seal Initiation Temp.)	↓
강성(Stiffness)	↓
투명성(Clarity)	↑
충격강도(Impact Strength)	↑

그림 14. 공단량체 함량의 증가에 따른 물성변화.

되면 기존의 폴리프로필렌에 비해 다른 물성은 저하시키지 않으면서 가공성(processability)을 향상시킨다. 공단량체의 증가에 따른 물성변화를 그림 14에 나타내었다.

6.7.1 에틸렌 랜덤 코폴리머 (Ethylene Random Copolymer)

폴리프로필렌 랜덤 코폴리머용 comonomer로 가장 일반적으로 사용되는 것으로서 에틸렌 1 wt%당 녹는점(melting point)는 약 5 °C 정도 저하된다. 따라서, 6 wt% 정도일 때의 폴리프로필렌은 녹는점은 약 135 °C이다. 녹는점과 랜덤 에틸렌 함량과의 상관관계를 그림 15에 나타내었다.

6.7.2 부틸렌(1-Butene) 코폴리머

1-Butene을 코모노머로 사용한 폴리프로필렌 코폴리머는 에틸렌을 사용한 제품보다 강성(stiffness)이 높고 xylene 용해도가 낮은 특성을 가진다. 부틸렌 comonomer의 함량이 높을 때 부틸렌-프로필렌 코폴리머는 주사열량분석기(DSC)로 이중피크(double peak)를 관찰할 수 있는데 저온에서 볼 수 있는 피크는 감마(gamma)형 결정구조 때문인 것으로 추정된다(그림 16). Xylene 용해도가 낮은 특성 때문에 약 15 wt%의 1-butene 함량도 FDA 규격에 통과된다. 다음은 동일 촉매를 사용하여 중합한 1-부텐과 에틸렌 랜덤 코폴리머의 물성을 나타내었으므로 MI 및 녹는점이 유사한 경우를 서로 비교하였다.

수 지(Resin)	Unit	A	B
공단량체(Comonomer)	-	에틸렌	1-부텐
용융흐름지수(MI)	g/10min	2.8	3.0
녹는점(DSC)	°C	133	133
Secant 굴곡강도(F.M)	Mpa	524	690
자일렌용해물 함량(23°C)	wt%	10.5	7.0
노르말 헥산용해물 함량(50°C)	wt%	2.8	1.3
공단량체 함량	wt%	5.8	15

6.7.3 헥센(1-Hexene) 코폴리머

1-Hexene을 코모노머로 사용한 폴리프로필렌 코폴리머는 1-butene과 ethylene 코폴리머와는 달리 매우 독특한 특성을 지닌다. 특히 냉각속도에 따른 결정화온도의 변화는 다른 코폴리머에 비해 독특한 경향을 나타낸다. 그림 17에서는 ethylene 코폴리머와 hexene 코폴리머의 냉각속도에 따른 결정화온도 변화를 나타내었다. 낮은 냉각속도일 경우에는 hexene 코폴리머의 결정화온도가 ethylene 코폴리머의 결정화온도보다 높게 나타나지만 냉각속

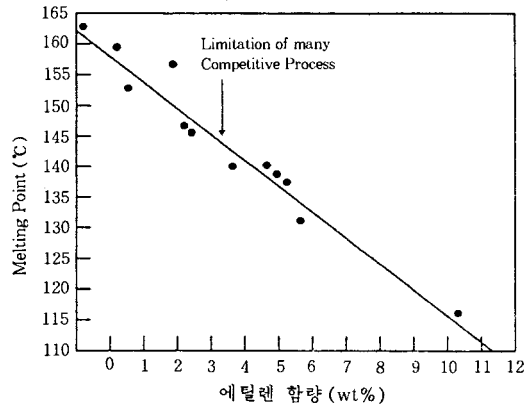


그림 15. 에틸렌 함량에 따른 melting point 변화.

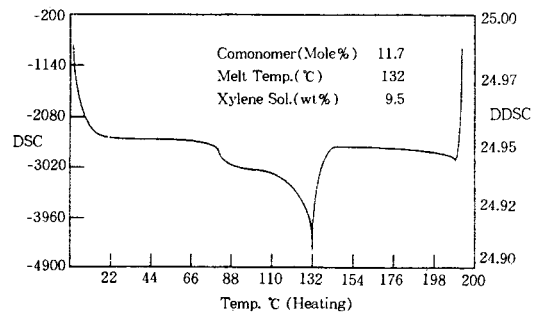


그림 16. Butylene/propylene random copolymer.

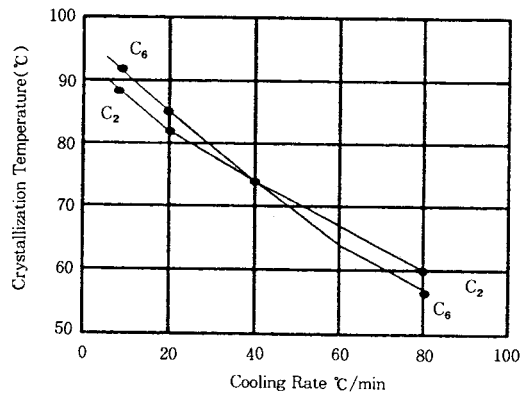


그림 17. Cooling rate crystallization temp. for C₂ & C₆ random copolymer.

도가 증가하면 hexene 코폴리머의 결정화온도가 ethylene 코폴리머에 비해 더 낮아지는 것이 관찰된다. 또한 1-hexene comonomer의 사용시 다른 코폴리머에 비해 투명성과 충격강도가 우수하다는 장점이 있다

7. 결 론

지금까지 폴리프로필렌에 관한 전반적인 공정, 중합 mechanism, 공정 변수 및 폴리프로필렌물성에 관하여 살펴 보았다. 앞에서 서술한 바와 같이 폴리프로필렌은 저밀도, 고흡도, 인장강도, 강성 및 내균열성 등 우수한 물성을 갖고 있기 때문에 범용 플라스틱 산업에서 중요한 공업제품의 소재로서 포장용기, 농어업 자재, 의료기기, 토목재료 등 폭넓은 분야에서 널리 사용되고 있으며 5대 범용 수지로서 PVC, LDPE 다음의 위치를 차지하고 있다.

최근에는 이러한 폴리프로필렌의 중합 활성을 향상시키고 물성을 개선하려는 노력들이 진행되고 있으며, 그 노력의 일환으로 촉매의 구조 변화를 통한 폴리머의 구조와 물성제어가 가능한 신촉매, 즉 4족 금속(Ti, Zr, Hf)을 포함하는 메탈로센 연구가 각광받기 시작하였다. 이러한 메탈로센 촉매는 single site 촉매로 모든 활성점이 균일하여 매우 좁은 분자량 분포를 가진 균일한 폴리머를 만들 수 있는 중합 특성을 가지고 있으며, High α -olefin이나 cyclic olefin과 같은 입체장애가 큰 olefin에 대해서도 높은 반응성을 보이며 일부 vinyl monomer의 중합 및 입체규칙성도 부여할 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 향후 이러한 촉매를 기반으로하는 중합공정이 전 수지 분야에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. 끝으로 우리나라의 폴리올레핀 산업은 양적으로는 비약적인 발전을 이룩하였지만 아직도 해결해야 하는 문제들이 산재해 있다. 특히 지금까지의 모든 공정이 기술도입에 의하여 이루어졌기 때문에, 기술이 선진기업에 직간접적으로 예측되어 있다는 점과 우리나라 각 기업에서 세계화의 물결에 발맞추어 전 세계로 폴리올레핀 생산거점을 확산하려는 단계임에도 불구하고 자체 개발 기술력이 낮다는 점은 깊이 음미해 볼 일이다. 따라서 지금부터라도 그동안 축적된 기술력을 바탕으로 산학연이 협력하여 기술개발에 전념할 시점이라고 생각되며, 이러한 노력들이 결실을 맺을 때 우리나라 폴리올레핀 산업은 다시 한번 비약적인 발전을 이룰 것이라 확신한다.

참 고 문 헌

1. G. Natta, I. Pasquon, and E. Giachetti, *Angew. Chem.*, 69, 213 (1957).
2. German Patent Appl. 2, 643, 143 to Montedison and Mitsui Petrochem., (1975).
3. T. Shiono, H. Uchino, and K. Soga, *Poly-Bull.*, 21, 19 (1989).
4. 일본 고분자학회지, 1992년 6월호.
5. T. Keii, Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization, Kodansha (1972).
6. J. S. Yoon and W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 26, 415 (1987).
7. J. K. Rogers, Global Report, Modern Plastics, June, 1993.
8. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelle, and G. Gaty, *J. Polym. Sci.*, 51, 389 (1961).
9. K. Soga, D. H. Lee, T. Shiono, and N. Kashiwa, *Makromol. Chem.*, 190, 2683 (1989).
10. D. H. Lee and K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 11, 559 (1990).
11. N. Kashiwa and Yoshitake, *J. Makromol. Chem.*, 185, 1133 (1984).
12. J. R. Crabtree, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 959 (1973).
13. P. Cossee, *J. Catal.*, 180, 2139 (1964).
14. P. P. Nielsen, *MMI Press Symp. Series*, 4, Part A47 (1983).
15. K. Soga and H. Yanagihara, *Makromol. Chem.*, 189, 2839 (1988).
16. J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, and K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol., Symp.*, 48/49, 253 (1991).
17. Hydrocarbon Processing, Nov., 139 (1983).
18. G. Di Drusco, and R. Rinald, *Hydrocarbon Processing*, Nov., 113 (1984).
19. W. Kaminskym, in "Catalytic Polymerization of Olefins", T. Keii and K. Soga ed., Elsevier, 293 (1986).
20. Plastic World, January, 1994.
21. K. A. Jung and H. Schnecko, *Makromol. Chem.*, 154, 227 (1972).
22. J. C. W. Chien, B. Riegler, R. Sugimoto, D. T. Mallin, and M. D. Rausch, "Catalytic Olefin Polymerization", T. Keii, and K. Soga, Ed., Elsevier, Kodansha 1990.
23. Japanese Patent 70-40, 296 to Mitsui Petrochem (1970).
24. French Patent 2, 130, 231 to Solvay (1972).
25. Belgian Patent 735, 290 & 735, 291 (1968).
26. H. Kreutzler and B. Diedric, *Chem. Eng.*, 62, Aug., 5 (1974).
27. J. Boor, "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Academic Press, Chap. 9 (1979).
28. Mitsui Petrochemical Process & Products Technology.
29. Union Carbide Process & Products Technology.