

재결정법으로 합성된 $TiCl_4/MgCl_2/THF$ 촉매의 에틸렌 중합반응 연구

한 종 대 · 김 일 · 우 성 일

한국과학기술원 화학공학과

(1988년 11월 1일 접수)

Kinetics of Ethylene Polymerization by Coprecipitated $TiCl_4/MgCl_2/THF$ Catalyst

Jong Dae Han, Il Kim, and Seong Ihl Woo

Dept. of Chemical Engineering Korea Advanced Institute of Science & Technology

P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

(Received November 1, 1988)

요 약 : THF 용매하에서 $MgCl_2$ 와 $TiCl_4$ 를 반응시켜 착물을 형성하고 n-헥산을 가하여 침전시키는 방법으로 고효성 에틸렌 중합촉매를 합성하였다. $AlEt_3$ 를 공촉매로 사용하여 slurry 반응으로 에틸렌을 중합하여 촉매의 활성을 측정하였다. 촉매의 활성은 $100kg PE/g \cdot Ti \cdot hr$ 이상으로 고효성을 나타내었다. 촉매의 표면적과 티탄 함량을 BET와 적정법으로 각각 측정하였다. 중합조건 변화에 따른 촉매특성을 조사하기 위하여 촉매의 농도, 단량체의 농도, Al/Ti의 비, 중합온도 및 수소압력 변화에 따른 중합속도의 변화를 구하였다. 중합속도는 단량체 농도와 활성점 농도의 1차에 비례하였다. 시간에 따른 활성점 감소도 1차로 나타났다. 성장반응의 활성화 에너지는 $E_p=5.73kcal/mol$ 이었고 활성점 붕괴반응의 활성화에너지는 $E_d=4.00kcal/mol$ 로 나타났다.

Abstract : High activity ethylene polymerization catalysts have been prepared by the reaction of magnesium chloride with titanium tetrachloride in tetrahydrofuran, followed by precipitation with excess n-hexane. The physical properties of catalyst such as surface area and titanium content were measured by BET method and redox titration, respectively. These catalysts were tested with ethylene polymerization reaction in the presence of $AlEt_3$ in the slurry reactor. The activities of prepared catalysts were more than $100kg PE/g \cdot Ti \cdot hr$. Kinetic study of ethylene polymerization was performed by varying catalyst concentrations, monomer concentrations, the Al/Ti ratios, polymerization temperatures and hydrogen pressures. The overall polymerization rate was found to be first order with respect to the monomer concentration and the number of active sites. The decay rate of active sites was found to be first order with respect to time. The activation energies of propagation and the decay reaction of active sites were found to be 5.73 and 4.00 kcal/mol, respectively.

서 론

HDPE의 중합을 위한 초기 촉매는 Indiana의 Standard Oil 촉매와 phillips 촉매, 그리고 Ziegler-Natta(Z-N) 촉매의 세가지로 크게 구분된다.¹ Standard Oil은 산화니켈을 활성탄에 담지시켜 사용하였고, 그후 알루미늄에 산화몰리브덴을 담지시켜 제조하였으나 지금은 상업적인 차이가 없다. Phillips 촉매는 초기에 산화 니켈을 실리카-알루미늄에 담지시켜 고밀도 폴리에틸렌을 얻었으나 상업화된 촉매는 산화크롬을 실리카나 실리카-알루미늄에 담지시켰다. Z-N계 촉매는 티탄 화합물을 aluminum alkyl로 활성화시켜 사용하며 분자량을 조절하기 위해 수소를 사용하였다. 초기의 Z-N 촉매는 활성이 낮아 잔존하는 금속이 폴리머의 색깔이나 안정성에 문제가 되어 잔존하는 촉매를 제거해야만 하였다. 따라서 촉매의 활성을 증가시키기 위한 연구가 진행되어 왔으며 60년대 중반에 활성이 큰 제2세대 촉매를 얻었다.

이들 제2세대 촉매는 마그네슘 화합물이 포함되며, 염화마그네슘을 담체로 사용한 경우 알코올이나 유기 에스테르와 같은 Lewis 염기가 첨가된 경우에 더욱 큰 활성을 얻는 것으로 나타났다.¹⁻³ 마그네슘 화합물에 담지된 Z-N 촉매의 활성은 담체의 정도,¹ 담체의 세공의 크기¹ 및 담체의 표면적에 크게 영향을 받으므로,⁴ 활성 및 폴리머의 물성을 결정하는 담체의 정확한 역할은 아직도 연구되고 있다. 여러가지 촉매계의 경우에 있어서 중합 반응속도가 단량체의 농도에 1차적으로 비례하며⁵ 중합속도는 유기 알루미늄 공촉매의 성질뿐 아니라 촉매 혼합물에서의 공촉매의 상대적 농도에도 의존한다고 알려져 있다.⁴ 중합온도에 따라서도 중합속도가 변하며 고온에서는 중합속도가 감소되기도 한다.⁵

본 연구에서는 HDPE의 중합을 위한 고효성 촉매를 얻기 위하여 $TiCl_4$ 에 $MgCl_2$ 를 담체로 사용하고 THF를 Lewis 염기로 첨가하여 침전법에

의해 촉매를 합성하였다. 합성된 촉매들의 활성과 중합특성을 알아보기 위하여 n-헥산을 용제로 사용한 slurry 반응에 의하여 에틸렌을 중합하였다. 단량체의 압력, 연쇄 이동제인 수소의 압력, 공촉매로 사용한 $AlEt_3$ (TEA)의 농도 및 중합반응온도 등을 변화시켜 이들이 중합속도에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 중합조건에 따른 촉매의 비활성화 속도(deactivation rate)도 검토하였다.

실험방법

시 약

질소(KHP 99.999%)는 산소 제거용 관과 molecular sieve관을 설치하여 잔존하는 수분과 산소를 제거 후 사용하였다. n-헥산(딕산농약(주))은 나트륨을 사용하여 증류한 후 사용하였다. Tetrahydrofuran (THF, Baker analyzed reagent)은 lithium aluminum hydride와 함께 증류한 후 사용하였다. Triethyl aluminum (TEA)은 Aldrich Chemical Co. (n-헥산의 25wt% 용액)의 제품을 정제 과정 없이 사용하였고, 염화티탄(99.9%, Aldrich)과 무수 염화마그네슘(98%, Aldrich)도 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

촉매합성

500ml 삼구 flask를 반응용기로 사용하고 교반은 자석 젓개를 사용하여 항온조 속에서 촉매를 합성하였다. 반응시나 반응물 운반시에 공기와의 접촉을 막기 위해 정제된 질소 gas하에서 조작하였다. 처음 반응기속에 무수 염화마그네슘을 넣고 전자공여체로 작용하는 THF를 충분하게 가하여 60°C에서 교반하면서 녹였다. 이 용액에 $[Mg]/[Ti]=3$ 이 되게 $TiCl_4$ 를 가하여 60°C에서 1시간 반응시켜 균일용액을 얻어 상온에서 n-헥산으로 결정화시킨 후 여과하여 진공하에서 건조시킨 후 질소하에서 보관(촉매 H-1) 하였다가 반응기내에서 TEA로 활성화시켜 중합촉매로 사용하였다. 다른 방법으로는 결정화시켜 건조시킨

것을 n-헥산과 slurry를 만든 후 Al/Ti의 비가 5가 되도록 TEA를 가하여 부분적인 활성화를 시켜 이를 여과 후 중합시에 활성점의 형성을 빠르게 하고 형성된 활성점의 안정화를 기하기 위하여 진공하에서 건조시켜 불활성 기체속에 보관(촉매 H-2)하였다가 반응기 내에서 TEA로 완전히 활성화시켜 중합촉매로 사용하였다.

중합반응

Fig. 1과 같은 고압 반응장치를 사용하였다. 용제로 n-헥산을 사용하여 slurry 반응으로 중합시켰다. 중합온도는 40-90℃, 중합 압력은 100-300 psig의 영역에서 연쇄이동제로 사용한 수소의 양과 공촉매인 TEA의 양을 변화시키며 중합시간

60분을 기준으로 중합반응을 시켰다.

촉매는 glove box내에서 무게를 달아 유리 시료봉에 넣어 봉한 후 이것을 반응기 속에 넣고 반응기내에 반응물을 공급하기 전에 진공을 걸어 반응기내의 공기를 제거한 후 질소로 채운뒤 TEA를 포함하는 n-헥산을 가하였다. 다음 시료봉을 깨뜨려 촉매를 활성화시키고 반응온도로 유지하면서 수소를 공급한 후 에틸렌을 공급하여 반응을 시켰다. 반응을 중단시킬 때는 반응기체를 빼낸 후 염산을 첨가한 이소프로판올을 반응기에 주입하였다. 중합된 폴리머는 에타놀로 씻은 후 진공하에서 건조하였다.

촉매의 티탄 함량 측정

습식방법 즉 적정에 의하여 티탄의 총 함량을 측정하였다. 정확한 무게를 측정한 촉매(약 0.1g)를 20ml의 진한 황산에 넣어 녹였다. 여기에 ammonium sulfate를 10g 가한 후 무색으로 될 때까지 끓여서 완전히 녹였다. 80ml의 증류수를 가하여 희석하고 염산 20ml를 가하였다. 0.5g의 aluminum foil을 넣고 다시 끓여 티탄을 환원시킨 후 공기와 접촉을 피하며 상온으로 냉각시키고 지시약인 ammonium thiocyanate를 2ml정도 첨가한 후 신속히 표준 ammonium sulfate의 용액으로 적정하여 티탄의 총 함량을 측정하였다.

촉매의 표면적 측정

BET의 방법으로 촉매의 비표면적을 측정하였다. 시료의 표면에 물리 흡착된 기체를 상온에서 10⁻⁵mbar의 고진공으로 20시간 동안 제거하였다. 헬륨으로 시료용기의 부피를 측정하고 상온에서 1시간 동안 고진공으로 뽑아낸 후 액체질소 속에 담그고 질소를 주입하여 압력강하를 측정하였다. 즉 P/P₀의 값이 0.05-0.3의 영역에 속하는 4점 이상을 연속적으로 측정하였다. 여기서 P는 평형 압력이고 P₀는 흡착온도에서의 포화 증기압이다. 이들 결과를 다음 식에 의하여 비표면적을 구하였다.

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

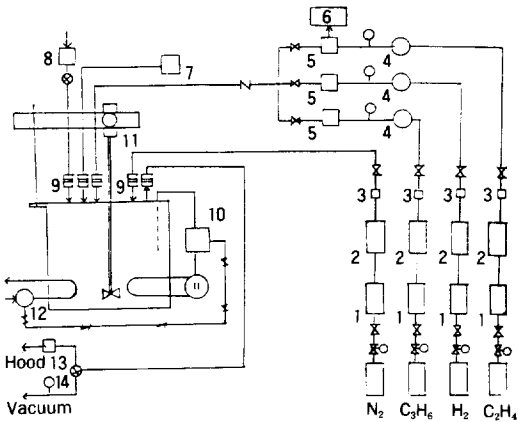


Fig. 1. Schematic diagram of the polymerization unit.

1. oxygen scavenging column
2. molecular sieves
3. in-line filter
4. handknob adjustable pressure regulator
5. mass flow meter
6. mass flow recorder
7. digital pressure gauge
8. solvent chamber
9. series quick connector
10. temperature controller
11. magnetic stirrer
12. solenoid valve
13. bubbler
14. vacuum pressure gauge

여기서 n 은 평형 압력 P 에서 흡착된 가스의 분자수이고 n_m 은 단일층 형성을 위한 흡착된 가스의 분자수이며 C 는 상수이다.

결과 및 고찰

H-1 및 H-2 촉매의 Ti 함량, 표면적 및 중합특성

부분적인 활성화를 시킨 촉매 H-2와 부분적인 활성화를 시키지 않은 촉매 H-1의 총 티탄의 함량을 적정에 의하여 각각 측정한 결과 촉매 단위 무게당 티탄 함량은 큰 차이가 없었다. 촉매 제조시 첨가한 $TiCl_4$ 중 절반가량이 담지됨을 알 수 있으며, 촉매의 티탄 함량은 $0.034-0.036 \text{ g} \cdot Ti / \text{g} \cdot \text{cat}$ 이었다. 부분 활성화를 시켰을 경우 과량의 $AlEt_3$ 가 $MgCl_2 / TiCl_4 / THF$ complex에 첨가되었는데 이러한 경우에도 촉매에 Ti 함량이 변하지 않은 것은 $TiCl_4$ 가 $MgCl_2$ 표면에 화학적 결합(공유결합)으로 붙어 있어서 부분활성시 넣어준 $AlEt_3$ 가 $TiCl_4$ 와 착화합물을 형성하지 못하기 때문이다. 촉매의 표면적은 BET에 의하여 측정하였으며, 부분적인 활성화를 시키지 않은 촉매 H-1의 비표면적은 $12.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 이고, 부분적인 활성화를 시킨 촉매 H-2의 비표면적은 $25.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 으로 나타났다. 부분적인 활성화를 시킨 경우 표면적이 증가함을 보이고 있는데 이것은 $TiCl_3$ 와 $AlCl_3$ 가 재결정될 때 또는 $MgCl_2$ 가 $AlEt_3$ 와 재결정 될 때 표면적이 증가한다는 결과와 일치한다.⁶ 표면적의 증가는 $TiCl_4$ 가 환원될 때 작고 불완전한 결정입자가 형성되기 때문으로 생각된다. 중합특성을 살펴보면 촉매 H-1과 H-2의 경우 큰 차이를 나타내지 않았다. 따라서 촉매 H-1으로 온도변화, 에틸렌의 농도 그리고 Al/Ti 몰비의 변화에 따른 중합속도 특성을 조사하였다. 수소양의 변화에 따른 중합특성은 촉매 H-2로 조사하였다. 촉매활성이 부분활성 여부에 관계없이 같은 것은 중합반응시 과량의 $AlEt_3$ 를 넣어 주므로 같은 촉매 활성점 구조를 가지기 때문이다. 중합속도 변화를 살펴보면 모든 경우 최대속도에

도달하는 induction time을 가지며 수 분내에 최고 중합속도에 도달한 후 점차 중합속도가 감소하였다. 중합속도가 감소하는 정도는 중합시간이 경과됨에 따라 작아졌다. Induction time을 갖는 이유는 다음의 여러가지 인자로 설명된다.⁷ 즉 금속알킬과 전이금속 표면의 반응에 의한 활성점의 형성, 단량체의 기상에서 액상으로 그리고 활성점까지의 확산, 중합의 진행과 불균일 촉매에서 촉매입자의 깨어짐에 따른 새로운 표면의 형성 및 새로운 활성점의 형성이다. 촉매입자가 깨어지기 때문으로 보는 이유는 $\alpha-TiCl_3$ 의 grinding이 induction period를 감소시키는 현상으로 설명된다.

시간에 따른 중합속도의 감소는 활성점 수의 감소, 구조변화에 따른 각 활성점의 활성감소, 활성점 주변의 단량체의 부족에 의한 중합센터의 감소, 단량체의 확산저항의 증가등의 이유로 설명된다.⁷

중합속도에 대한 온도의 영향

중합온도변화에 따른 중합속도 변화를 Fig. 2에서 볼 수 있다. 온도를 제외한 다른 조건이 동일한 경우 70°C 까지는 온도가 증가함에 따라 중합속도가 증가하였으나 중합온도가 더 높아지면 감소하였다. 즉 70°C 까지는 중합온도 증가에 따라 최대중합온도 ($R_{p,max}$)에 도달하는 시간은 짧아지며 시간에 따른 중합속도 감소가 빨라짐을 보였다. Berger와 Grievesson은 $\gamma-TiCl_3 / AlEt_2Cl$ 촉매에 의한 에틸렌의 중합에서 50°C 미만에서는 활성화 에너지가 13.5 kcal/mol 이나 50°C 이상에서는 외견상 활성화 에너지가 음의 값을 나타냄을 보였으며, 이것을 확산저항에 의해 중합속도가 결정되기 때문으로 설명하였다. 반면 Chien의 $AlEt_2Cl / \alpha-TiCl_3$ 촉매에 의한 프로필렌 중합에서 50°C 에서의 활성점의 농도가 90°C 에서의 값보다 5배 정도 크게 나타남을 보이고, 이것을 온도변화에 따른 표면특성과 표면적의 변화 때문으로 설명하였다.⁹ Keil¹⁰와 Chien¹¹은 폴리프로필렌(PP)의 수율과 poly(decene)-1(PD)의 수율을

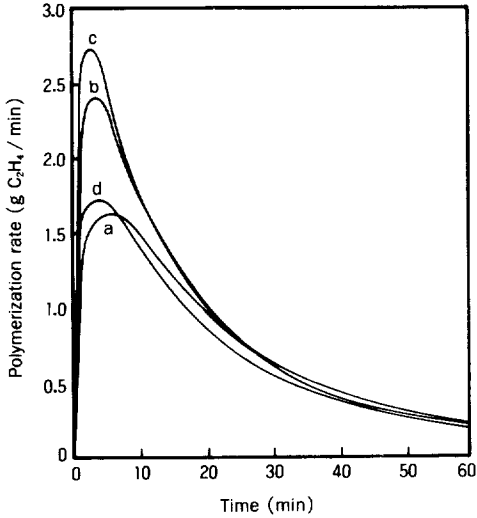


Fig. 2. Effect of polymerization temperature on the polymerization rate :
(a) 50°C, (b) 60°C, (c) 70°C and (d) 80°C
(polymerization condition: ethylene pressure=150 psig, H₂ pressure=50psig and Al/Ti=170).

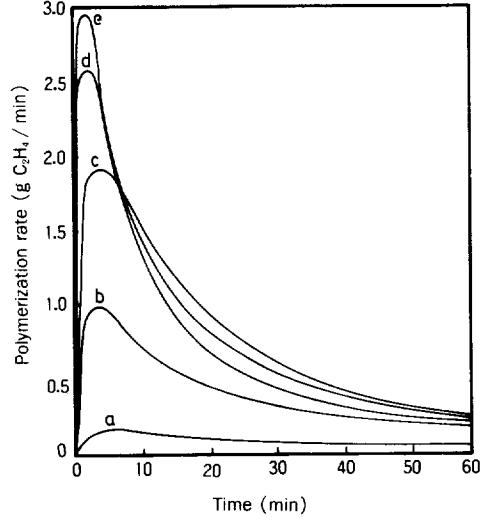


Fig. 3. Effect of ethylene pressures on the polymerization rate :
(a) P_{C₂H₄}=31psig, (b) P_{C₂H₄}=97psig, (c) P_{C₂H₄}=131psig, (d) P_{C₂H₄}=171psig, and (e) P_{C₂H₄}=204psig
(polymerization condition : T=70°C, H₂ pressure=50psig and Al/Ti=170).

같은 고활성 촉매로 중합하여 비교한 결과 두 단량체가 같은 중합특성을 보였다. PD용점은 38°C 이므로 중합조건에서 완전히 녹아 확산저항효과가 매우 적으므로 PP와 PD가 같은 중합특성을 나타낸 것으로 보아 확산저항은 아니라고 설명하였다.

이처럼 중합온도의 영향을 여러가지로 설명하고 있으나 최근에는 확산저항보다는 촉매의 활성점의 안정성에 기인되는 것으로 본다. 본 연구에서의 경우 70°C 이상의 온도에서 중합속도의 감소는 촉매가 분해되거나 결정구조의 변화에 따른 촉매 활성점의 파괴때문으로 생각된다.

$\log R_{p,max}$ 와 $1/T$ 의 관계에서부터 폴리머 중합반응의 활성화에너지를 구하였다. 이때 $R_p = k_p [Ti^*] [M]$ 으로 나타냈으며, $[Ti^*]$ 와 $[M]$ 이 일정하다고 가정하고 온도변화에 따른 R_p 의 값을 사용하였다. 여기서 구한 성장반응의 활성화 에너지는 $E_p = 5.73 \text{ kcal/mol}$ 이었다. 한편 Zakharov의 $\delta\text{-TiCl}_3 \cdot 0.3\text{AlCl}_3$ 촉매에서 에틸렌 중합의 경우

중합 속도식에 의한 값은 $E_p = 3.1 \text{ kcal/mol}$ 이었으며,⁵ Chien의 $\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{PC}/\text{AlEt}_3$ 촉매에 의한 프로필렌의 중합에서 $E_p = 5.2\text{-}7.8 \text{ kcal/mol}$ 로 나타났다.¹²

중합속도에 대한 에틸렌 압력의 영향

에틸렌의 압력변화에 따른 반응속도 변화는 Fig. 3과 같았다. 에틸렌 압력변화에 따른 $R_{p,max}$ 가 선형적으로 증가함을 Fig. 4에서 볼 수 있으며 $R_{p,max}$ 는 단량체 농도 $[M]$ 에 비례하여 증가하였다. 또한 촉매의 양을 두배로 한 경우 $R_{p,max}$ 도 두배로 증가함을 나타내어 $R_{p,max}$ 는 $[Ti^*]$ 에도 비례하여 증가하였다. 이와 같은 결과로부터 중합속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$R_p = k_p [Ti^*] [M]$$

여기서 k_p 는 성장반응속도 상수이고 $[Ti^*]$ 는 촉매의 활성점의 농도이다. Schindler의 연구에 따르면 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ 촉매에 의한 에틸렌의 중합에

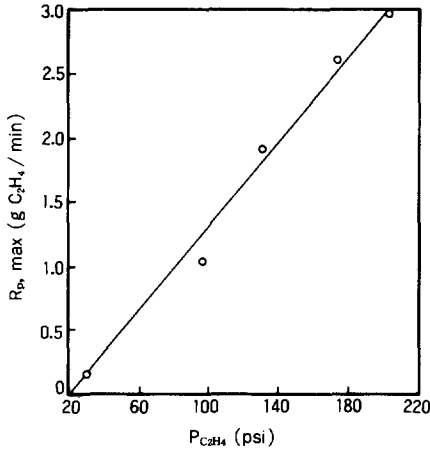


Fig. 4. Linear plot of $R_{p,max}$ vs. ethylene pressure.

서 반응 압력이 770torr인 경우에 중합속도의 에틸렌 압력에 대한 차수는 1차와 2차의 혼합형으로 나타났다.¹³ Natta와 Pasquon에 의하면 $AlEt_3 - \alpha TiCl_3$ 촉매에 의한 프로필렌의 중합에서 정상상태의 중합속도는 단량체의 농도에 1차적으로 비례하는 것으로 알려져 있다.¹⁴ Zakharov의 연구에서 $TiCl_4 / MgBuCl$ 및 $TiCl_4 / MgCl_2$ 의 고활성 촉매에 의한 에틸렌 중합에서 중합반응은 단량체의 농도에 1차로 나타났다.⁵ 이외에 많은 고활성 촉매의 중합속도는 단량체의 농도에 비례하는 것으로 알려져 있다.⁴

중합속도에 대한 공촉매 농도의 영향

공촉매의 농도에 따른 중합속도의 변화를 알아보기 위해 Al/Ti 비에 따른 중합속도의 변화와 $R_{p,max}$ 의 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. Al/Ti비가 증가함에 따라 어느값까지는 $R_{p,max}$ 와 중합속도가 증가하나 더욱 Al/Ti비가 증가하면 $R_{p,max}$ 가 감소함을 보였다. 이와 같은 공촉매량의 증가에 따른 활성의 감소는 촉매 활성점의 작용이 공촉매에 의해 방해받기 때문으로 설명하고 있다.^{15,16} 즉 aluminum alkyl의 ligand가 활성점의 유리배위점에 붙어 일시적인 비활성화를 야기시켜 중합속도를 떨어뜨리나 활성을 완전히 제거하지는 않는다고 설명한다. Al/

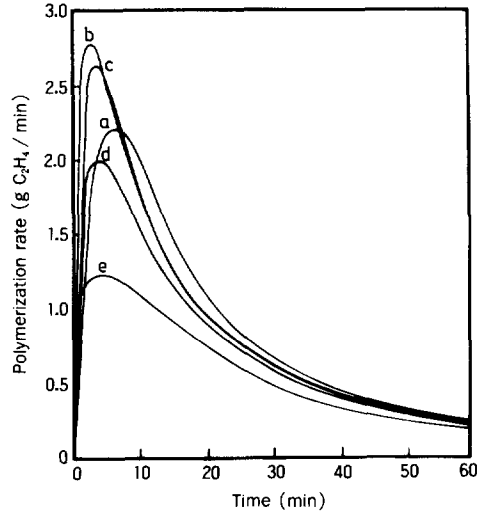


Fig. 5. Polymerization rate profiles of different Al/Ti ratios : (a) Al/Ti=85, (b)Al/Ti=170, (c)Al/Ti=255, and (d)Al/Ti=510 (polymerization condition : $T=70^\circ C$, $P_{C_2H_4}=150psig$, and $P_{H_2}=50psig$).

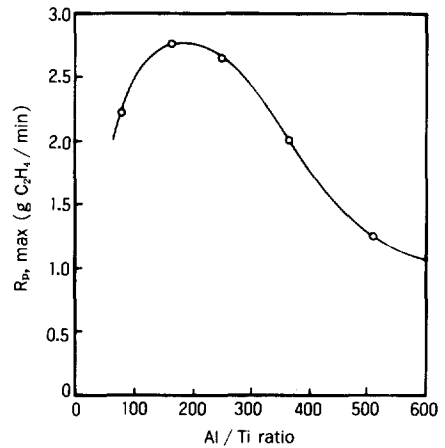


Fig. 6. Dependence of $R_{p,max}$ on the Al/Ti ratio.

Ti 원자비가 낮은 경우에 중합속도가 낮은 것은 촉매의 활성화 반응이 충분히 일어나지 않기 때문으로 설명된다. $TiCl_4 / MgClBr / Al(n-Oct)_3$ 촉매에 의한 프로필렌의 중합에서는 Al/Ti 원자비가 증가함에 따라 $R_{p,max}$ 가 증가하다가 Al/

Ti 원자비가 12이상에서는 거의 변하지 않는 결과를 보였다. 이와같은 결과를 Langmuir의 흡착식으로 설명하고 있다.¹⁷ 공촉매의 농도와 중합속도와의 관계로부터 본 촉매계의 경우는 다음과 같은 Langmuir-Hinshelwood 흡착식을 만족함을 알 수 있었다.

$$R_p = \frac{kK_A[A]}{1+K_A[A]}$$

여기서 k는 상수, K_A 는 $AlEt_3$ 의 흡착평형상수, [A]는 $AlEt_3$ 의 농도를 나타낸다. 위의 식으로부터 $AlEt_3$ 의 농도가 작은 경우 즉 Al/Ti비가 작은 경우 R_p 는 $AlEt_3$ 의 농도에 비례하여 증가하나 $AlEt_3$ 의 농도가 큰 경우는 $AlEt_3$ 의 농도에 반비례하여 감소하는 것을 알 수 있었다.

중합속도에 대한 수소의 영향

수소의 압력증가에 따른 중합속도 변화는 Fig. 7과 같았다. 수소압력이 증가함에 따라 중합속도가 감소하는 경향을 보였다. Natta등은 $\alpha-TiCl_3$ -

$AlEt_3$ 촉매계에서 일정한 단량체의 압력하에서 에틸렌과 프로필렌의 중합속도는 수소농도에 반비례함을 발견했다. 중합속도의 감소는 촉매-alkyl 결합이 수소와 반응하여 CH_3 말단기를 가지는 고분자 사슬과 catalyst hydride site (Cat-H)의 형성에 기인한다고 결론지었다.¹⁸ Schindler는 $\beta-TiCl_3$ 에 의한 에틸렌의 중합에서 수소의 압력에 따라 반응성이 점차 감소하는 것은 중합이 진행됨에 따라 hydride site의 누적에 의한 촉매의 비활성화에 기인한다고 설명하였다.¹³ 또한 촉매-수소 결합에 단량체가 부가되는 것이 촉매-alkyl 결합에 부가되는 것 보다 더 큰 활성화 에너지가 요구된다고 설명하였다.

촉매 활성점의 시간에 따른 변화

중합속도의 저하는 촉매의 비활성화, 활성점의 손실, 확산저항 등 여러가지 요인에 의해 일어날 수 있으나 이를 실험적으로 증명하는 것은 대단히 어렵다. 중합속도의 저하가 활성점의 손실에 의해 일어난다고 가정하면 1차 비활성화 반응은 다음과 같이 나타난다.

$$-\frac{d(Ti^*)}{dt} = k_d(Ti^*)$$

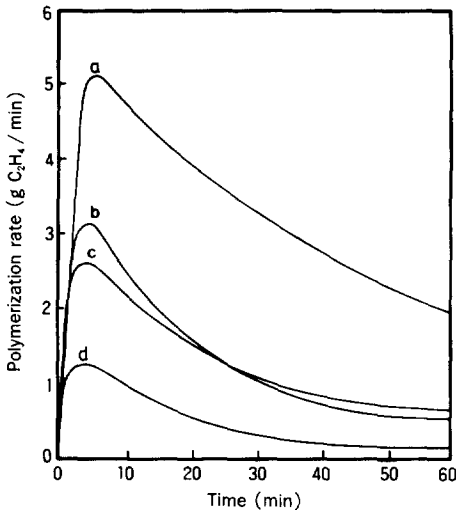


Fig. 7. Polymerization rate profiles at the different partial pressures of H_2 :
 (a) $P_{H_2}=0$ psig, (b) $P_{H_2}=25$ psig, (c) $P_{H_2}=50$ psig, and (d) $P_{H_2}=80$ psig
 (polymerization condition : $T=80^\circ C$, $P_{C_2H_4}=150$ psig, and $Al/Ti=170$).

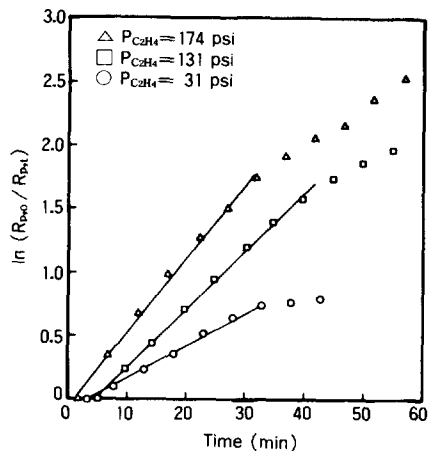


Fig. 8. First order decay of polymerization at different ethylene pressures. (polymerization condition : $T=70^\circ C$, $P_{H_2}=50$ psig and $Al/Ti=170$).

Table 1. Rate Constants of Deactivation under Various Polymerization Conditions

	Conditions of Polymerization				$k_d(\text{min}^{-1})$
	Temp(°C)	$P_{C_2H_4}(\text{psi})$	Al/Ti	$P_{H_2}(\text{psi})$	
Effect of Temperature	50	150	170	50	0.043
	60	150	170	50	0.057
	70	150	170	50	0.062
Effect of Ethylene Pressure	70	31	170	50	0.026
	70	131	170	50	0.047
	70	174	170	50	0.058
Effect of Al/Ti	70	150	85	50	0.053
	70	150	170	50	0.062
	70	150	255	50	0.060
Effect of H_2 Pressures	80	150	170	0	0.019
	80	150	170	25	0.033
	80	150	170	50	0.041
	80	150	170	80	0.051

여기서 k_d 비활성화 속도상수이다. 위의 식은 중합속도가 최대가 되는 시간에서 임의의 시간까지 적분하면 다음식을 얻는다.

$$\ln \frac{(Ti^*)_{max}}{(Ti^*)_t} = k_d \cdot t$$

여기서 $(Ti^*)_{max}$ 와 $(Ti^*)_t$ 는 중합속도가 최대가 되는 시간과 임의의 시간 t 에서의 활성점의 농도이다. 위의 식들에서 다음식이 얻어진다.

$$\ln (R_{p,max} / R_{p,t}) = k_d \cdot t$$

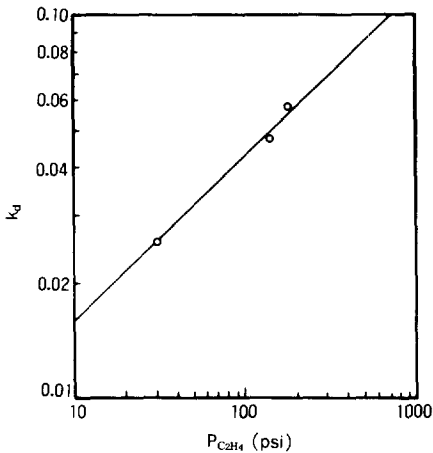


Fig. 9. Dependence of k_d on the pressure of ethylene.

다른 단량체 농도에서 시간에 따른 $\ln(R_{p,max} / R_{p,t})$ 를 Fig. 8에 나타내었다. 40분 이전에서 1차 비활성화 반응임을 볼 수 있었으며 여러가지 중합조건에서도 $MgCl_2/TiCl_4/THF$ 촉매는 1차 반응식에 잘 적용되었다(Table 1).

$\log P_{C_2H_4}$ 에 대한 $\log k_d$ 의 plot를 Fig. 9에 나타내었다. 여기서 기울기는 0.44로 얻어졌다. 이 결과는 단량체가 비활성화 반응에 관계됨을 나타내며 단량체가 결합된 비활성화의 속도상수는 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

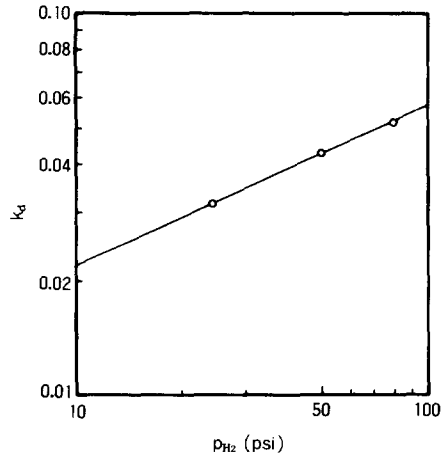


Fig. 10. Dependence of k_d on the hydrogen pressure.

$$k_d = k_d'(M)^{-0.44}$$

여기에서 k_d' 는 단량체에 의한 비활성화 속도상수이다. Chien의 $MgCl_2/EB/PC/AlEt_3/TiCl_4/AlEt_3/MPT$ 촉매계에서 프로필렌의 중합시에 비활성화 반응은 2차로 알려져 있으며 비활성화 속도상수 k_d 는 $[M]$ 에 1/2차로 나타났다.¹⁹ 반면 Keii의 연구에서는 1차로 나타났다.¹⁶

$\log P_{H_2}$ 에 대한 $\log k_d$ 의 관계를 Fig. 10에 나타내었으며 기울기는 0.28 정도의 값을 가졌다. 이것은 수소도 비활성화 반응에 관계됨을 나타낸다. 즉 수소압력이 커지면 커질수록 활성점이 더 빨리 감소한다. 이 활성점이 감소하는 이유를 산화, 환원 또는 결합된 hydride에 의한 산화상태의 변화때문이라고 생각된다. Chien의 프로필렌의 중합에서 얻은 값의 결과는 기울기가 0.42로 나타났다.¹⁹

Al/Ti비에 따른 k_d 의 값을 비교하여 보면 Al/Ti비의 값에 따라 거의 변화가 없음을 Table 1에서 볼 수 있었다. Bohm은 알루미늄 알킬 ligand가 Ti 활성점의 빈 배위점에 붙어 일시적인 비활성화 효과를 나타낸다고 했다.¹⁵ 따라서 활성점을 완전히 비활성화 시키지는 못하므로 Al/Ti비에 따라서 비활성화 상수가 변하지 않는 것으로 생각된다.

$\log k_d$ 와 $1/T$ 의 Arrhenius plot에서 구한 비활성화 활성화에너지 E_d 는 4.0 kcal/mol이었다. Keii의 경우에는 이보다 큰 10kcal/mol로 나타났다.¹⁶

결 론

THF를 전자주게로 사용하여 $MgCl_2$ 와 $TiCl_4$ 의 bimetallic complex를 형성하여 침전법으로 제조한 촉매가 에틸렌 중합에서 고활성을 나타내었다. 성장반응속도는 단량체 농도와 활성점 농도에 1차 반응이고 비활성반응도 시간에 1차반응이며, 단량체의 농도와 수소의 농도가 활성점 감소에

관계된다. 성장반응 활성화에너지 E_p 는 5.73kcal/mol이고 비활성화 반응의 활성화에너지 E_d 는 4.0kcal/mol의 값을 갖는다.

감사의 글 : 본 연구를 위해 시약과 에틸렌을 공급하여 준 (주)대한유화와 (주)유공에 감사를 표합니다. 또한 본 연구는 1987년도 국가주도 특정과제의 연구비로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. H. S. Hsieh, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 631 (1984).
2. J. C. W. Chien, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 613(1984).
3. F. J. Karol, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 557 (1984).
4. K. Y. Choi and W.H. Ray, *JMS-Res. Macromol. Chem. Phys.*, **C25**, 1(1985).
5. V. A. Zakharov, et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2**, 329(1975).
6. J. C. W. Chien, J. C. Wu and C. I. Kuo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 737(1983).
7. J. Boor, Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization, Academic, New York, 1979, p. 469.
8. M. N. Berger and B. M. Grieson, *Makromol. Chem.*, **83**, 80(1965).
9. J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 425(1963).
10. T. Keii, E. Suzuki, M. Tamura, and Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **183**, 2285(1982).
11. J. C. W. Chien, C. I. Kuo, and T. Ang., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 723(1985).
12. J. C. W. Chien and C. I. Kuo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 761(1985).
13. A. Schindler, *J. Polym. Sci.*, **C4**, 81(1963).
14. G. Natta and I. Pasquon, *Adv. Catal.*, **11**, 1(1959).

15. L. L. Böhm, *Polym.*, **19**, 553(1978).
16. T. Kohara, M. Shinoyama, Y. Doi, and T. Keii, *Makromol. Chem.*, **180**, 2139(1979).
17. K. Gardner, I. W. Parsons, and R. N. Haward, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1683 (1978).
18. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **34**, 531(1959).
19. J. C. W. Chien and C. I. Kuo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2707(1986).