

## MgCl<sub>2</sub>/2-Ethyl-1-hexanol/TiCl<sub>4</sub>-Triethylaluminum 촉매계에 의한 올레핀의 중합 : 2. 에틸렌과 프로필렌의 공중합

이 동 호 · 송 기 천 · 정 영 태\* · 하 기 룡\*\*

경북대학교 고분자공학과 · \*대한유화(주) 연구개발실 · \*\*계명대학교 화학공학과  
(1991년 8월 26일 접수)

### Olefins Polymerization with MgCl<sub>2</sub>/2-Ethyl-1-hexanol/ TiCl<sub>4</sub>-Triethylaluminum Catalyst systems : 2. Copolymerization of Ethylene and Propylene

Dong-ho Lee, Kee-cheon Song, Young-tae Jeong\*, and Ki-ryong Ha\*\*

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea

\*Department of R & D, Korea Petrochemical Ind. Co. Ltd., Ulsan, 680-010, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu, 705-701, Korea

(Received August 26, 1991)

**요 약 :** 염화마그네슘을 2-Ethyl-1-hexanol에 녹여 사염화티탄과 반응시켜 촉매를 제조하고 삼에틸알루미늄(TEA)를 공촉매로 하여 상압에서 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 행하였다. 이때 중합조건 즉 중합온도, 촉매성분 농도비, 중합시간, 단량체의 공급비 등에 따른 촉매의 활성과 공중합체의 조성을 조사하였으며, 아울러 첨가제인 Lewis염기의 영향을 조사하였다. 또 촉매의 제조 조건 즉 촉매제조온도, 사염화티탄의 반응횟수 등의 영향도 조사하였다. 이 촉매계는 [TEA]/[Ti]=50과 30°C에서 최대의 활성을 나타내었으며, 공중합체내의 프로필렌 함량은 중합온도, 촉매성분 농도비, 중합시간에 대해 거의 일정하였고 단량체의 공급비에 따라서는 크게 변화하였다. Kelen-Tüdös 방법으로 구한 단량체의 반응성비는 각각  $r_E=5.30$ ,  $r_P=0.30$ 이었다. 촉매의 제조온도가 증가할수록, 염화마그네슘과 사염화티탄의 반응을 반복할수록 촉매의 활성과 공중합체내의 프로필렌 함량은 증가하였다. Lewis염기가 첨가되면 촉매의 활성과 공중합체내의 프로필렌 함량은 크게 감소하였다.

**Abstract :** The copolymerization of ethylene and propylene was carried out with catalysts prepared by treating 2-ethyl-1-hexanol solution of MgCl<sub>2</sub> with TiCl<sub>4</sub>. The changes of catalyst activity and copolymer composition were examined at different catalyst preparation conditions and polymerization conditions. The effects of Lewis base were also studied. The catalyst system showed the maximum activity at 30°C and for [TEA]/[Ti]=50. The propylene content of copolymer was independent of polymerization temperature, mole ratio of catalyst and cocatalyst, and polymerization time. The monomer reactivity ratio was found to be  $r_E=5.30$ ,  $r_P=0.30$  calculated by Kelen-Tüdös method. By raising the temperature of catalyst preparation and further treating the catalyst with TiCl<sub>4</sub> the catalyst activity and

propylene contents of copolymer increased. The addition of Lewis base decreased the catalyst activity and propylene content of copolymer.

## 서 론

Ziegler-Natta촉매는 폴리프로필렌의 생산에서 여러가지 물리적 및 화학적 성질이 우수한 이소탁틱 폴리프로필렌을 고수율로 얻기 위해 끊임없이 개발되어 왔으며, 그 결과로 염화마그네슘에 티탄화합물을 담지시킴으로써 고효성을 가지게 되었고 여기에 제3성분으로 Lewis염기를 첨가시켜 고입체 규칙성을 얻게 되었다.<sup>1,2</sup> 본 연구실에서도 염화마그네슘을 담지체로 사용한 티탄촉매에 대한 연구를 계속하여 왔으며,<sup>3-6</sup> 최근에는 염화마그네슘 대신에 마그네슘에 톡시드를 담지체로 사용한 경우도 보고하였다.<sup>7,8</sup>

전보<sup>6</sup>에서는 염화마그네슘을 2-Ethyl-1-hexanol (EHA)에 녹여 사염화티탄과 반응시켜 얻은 촉매로 프로필렌의 단독중합을 조사하였으며, 본 연구는 에틸렌과 프로필렌의 공중합에 대한 것으로 생성된 공중합체의 조성을 IR과 <sup>13</sup>C-NMR을 이용하여 조사하였다.

이 때 여러가지 촉매의 제조조건 즉 염화마그네슘과 EHA의 몰 비, 염화마그네슘 용해시 사용된 용매, 염화마그네슘 용액과 사염화티탄의 반응온도 및 반응횟수 뿐만 아니라 중합조건 즉 중합온도, 촉매 성분의 농도비, 중합시간 등에 따라 촉매의 활성과 생성된 공중합체의 조성을 조사하였다. 아울러 Lewis 염기로 Ethyl benzoate, Diisobutyl phthalate, Methyl p-toluate, Phenyltriethoxy silane을 사용하여 그 효과도 조사하였다.

## 실 험

### 시 약

단량체인 에틸렌과 프로필렌은 (주)대한유화에서 입수하여 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 그외의 시약은 전보<sup>6</sup>와 같은 것이었다.

### 촉 매

무수염화마그네슘 1 g(10.5 mmol)을 일정량, 예를 들어 9.85 ml(63.0 mmol)의 2-Ethyl-1-hexanol (EHA)에 용해시킨 용액을 50 ml의 n-헥산으로 묽힌 후 일정온도에서 과량의 사염화티탄에 조금씩 가하면서 2시간 반응시켜 노란색 침전을 얻었다. 이처럼 염화마그네슘 용액을 사염화티탄에 더하는 방법으로 제조된 촉매의 활성이 프로필렌의 단독중합에서 보다 높았다.<sup>6</sup> 미반응의 사염화티탄을 제거하기 위해 n-헥산으로 침전물을 충분히 씻어내고, 이 침전물을 n-헥산에 분산시켜 촉매로 사용하였다. 그리고 앞의 방법과 동일하나, 무수염화마그네슘을 용해시킬때 내부 Lewis 염기를 EHA와 함께 첨가하여 촉매를 제조하였다. 사염화티탄으로 반복 처리할 경우에는 앞에서 얻은 침전물에 사염화티탄을 가하여 촉매를 제조하였다. 촉매에 존재하는 티탄함량은 UV법으로 분석하였다.<sup>3</sup>

### 공중합

공중합은 200 cm<sup>3</sup> 유리반응기를 사용하였으며, 반응기는 120°C의 가열건조기에서 건조시켜 뜨거운 상태로 조립하여 감압 및 건조된 질소의 충전과정을 3회 반복하여 수분과 공기를 완전히 제거하였다. 그리고 질소분위기하에서 용제인 n-헥산, 공촉매인 삼에틸알루미늄(TEA) 또는 TEA/외부 Lewis염기(몰비, 1/0.06)의 혼합물을 주입하고 상압에서 에틸렌과 프로필렌의 혼합단량체를 10분 이상 흘려보낸 후 담지된 티탄촉매를 주입하는 순서로 중합을 개시시켰으며, 혼합단량체를 계속 공급하면서 일정온도에서 30분 동안 중합하여 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPC)를 얻었다. 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)의 단독중합은 전보<sup>6</sup>와 같은 방법으로 행하였다.

### 촉매의 활성

30분 동안 중합한 후 소량의 메탄올을 주입하여 반응을 정지시키고, 생성물을 다량의 메탄올로 침전

시킨 후 유리거르개로 걸러 진공건조기에서 60°C로 24시간 진공건조하였다. 이 때 얻은 중합체의 무게로 촉매의 활성(Kg-Polymer/g-Ti · h)을 구하였으며, PP의 입체규칙성(isotactic index : I. I.)은 n-헵탄의 추출법으로 구하였다.<sup>3</sup>

**공중합체의 조성분석**

EPC에 포함된 프로필렌의 함량은 적외선 분광기(Hitachi 270-30)로 구하였으며, 1152 cm<sup>-1</sup> 부근의 CH<sub>3</sub>기의 skeletal 진동띠와 722 cm<sup>-1</sup> 부근의 CH<sub>2</sub>기의 rocking 진동띠의 상대적인 강도의 비를 이용하였다.<sup>9</sup>

이 때 사용한 검량선은 프로필렌의 함량을 알고 있는 표준시료(금호 EPR에서 입수)와 단일중합체인 PE와 PP를 일정한 물 비로 균일하게 섞어 만든 필름의 적외선 스펙트럼으로 얻었고, <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 Jeol JNM PS-100을 사용하여 1,2,4-trichlorobenzene/benzene-d<sub>6</sub>(9/1)에 녹인 10% 용액으로 120°C에서 얻었다.

**결과 및 고찰**

**촉매의 제조조건**

**염화마그네슘 용해시 사용된 용제의 영향 :** 촉매 제조시 존재하는 용제가 촉매의 활성과 중합체의 구조에 영향을 미치므로, <sup>6</sup> n-헵산 또는 톨루엔과 2-Ethyl-1-hexanol(EHA)의 물 비를 달리한 혼합물에 염화마그네슘을 용해시켜 촉매를 제조하였다. EHA와 함께

사용된 용제인 n-헵산과 톨루엔의 몰비에 따른 에틸렌-프로필렌 공중합체(EPC)의 촉매 활성과 프로필렌 함량을 조사하여 Table 1에 주었으며, 폴리에틸렌(PE)과 폴리프로필렌(PP)의 단일중합에 대한 활성과 입체규칙성도 나타내었다. 이 때 삼에틸알루미늄(TEA)를 공촉매로 사용하여 중합하였다.

Table 1에서 알 수 있듯이 용제로 톨루엔을 사용했을 때 n-헵산을 사용했을 때 보다 촉매의 활성이 감소하였으며, 특히 톨루엔의 양이 많을 때는 활성이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 이는 톨루엔이 Lewis염기로 작용하여<sup>12</sup> 촉매의 활성점을 선택적으로 피독시켜 활성점의 수가 감소하기 때문으로<sup>6</sup> 생각되었다.

**염화마그네슘과 EHA의 몰비의 영향 :** 마그네슘화합물과 알코올의 물 비가 촉매의 활성에 영향을 미치므로,<sup>6</sup> EHA/MgCl<sub>2</sub>의 물 비에 따른 PE와 PP 및 EPC에 대한 촉매활성과 PP의 입체규칙성(I. I.) 및 EPC에 포함된 프로필렌의 함량을 조사하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있듯이 EHA/MgCl<sub>2</sub>의 물 비가 증가함에 따라 PE와 PP에 대한 활성은 증가하여 6 부근에서 최대의 활성을 나타내었다. EHA/MgCl<sub>2</sub>의 물 비가 6이상에서는 염화마그네슘이 EHA에 완전히 용해되어 투명한 용액이 되지만 과량의 EHA가 중합 활성점의 형성에 영향을 주어 촉매의 활성이 감소하였다.<sup>6</sup> PP의 I. I.는 EHA/MgCl<sub>2</sub>의 물 비의 증가와 함께 증가하였는데, 이는 EHA의 양이 증가함에 따

**Table 1.** Effects of Codiluent for MgCl<sub>2</sub>/EHA/TiCl<sub>4</sub> Precatalyst Preparation

Codiluent	EHA/Codiluent	Ti Content (wt %)	Activity, Kg-Polymer/g-Ti · h.			I. I. of PP (wt %)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Contnets in EPC (mol %)
			PE	PP	EPC		
Hexane	3/ 8 <sup>a)</sup>	9.6	3.19	3.79	5.44	67	56
Hexane	3/37 <sup>b)</sup>	11.7	2.34	2.91	3.63	47	49
Toluene	3/10 <sup>a)</sup>	8.8	3.18	1.51	4.18	49	55
Toluene	3/37 <sup>b)</sup>	6.1	0.46	0.09	0.48	—	66

<sup>a)</sup> MgCl<sub>2</sub>/EHA-codiluent solution was diluted with hexane and reacted with TiCl<sub>4</sub>.

<sup>b)</sup> MgCl<sub>2</sub>/EHA-codiluent solution reacted with TiCl<sub>4</sub>.

Copolymerization conditions ; medium, n-hexane 100ml ; temperature, 30°C ; [TEA]/[Ti]=50 ; [Ti]=0.3 mmol/l, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]/[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]=6.00 (liquid phase).

**Table 2.** Effects of EHA/MgCl<sub>2</sub> Mole Ratios in MgCl<sub>2</sub>/EHA/TiCl<sub>4</sub> Precatalyst Preparation

EHA/MgCl <sub>2</sub>	Ti Content (wt %)	Activity, Kg-Polymer/g-Ti · h. PE	PP	EPC	I.I. of PP (wt %)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Contents in EPC (mol %)
1/1	7.9	3.98	1.16	6.74	34	45
3/1	11.9	4.37	2.56	6.21	41	51
6/1	10.1	4.79	5.44	5.90	50	53
10/1	8.4	3.45	3.67	4.73	54	56

The same polymerization conditions as those in Table 1.

**Table 3.** Effect of Catalyst Preparation Temperature on Activity and Propylene Contents of Ethylene-Propylene Copolymer

Catalyst System	Temp. <sup>a)</sup> (°C)	Activity (Kg-EPC/g-Ti · h)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> in Liquid (mol %)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Contents in EPC (mol %)
MgCl <sub>2</sub> /EHA/TiCl <sub>4</sub> -TEA	30	7.95	94.5	76.5
	50	3.85	94.5	73.5
MgCl <sub>2</sub> /EHA/DIBP/TiCl <sub>4</sub> -TEA/PTES	30	0.77	96.0	39.0
	50	1.09	96.0	44.5
	80	1.90	96.0	62.0

<sup>a)</sup> Reaction temperature of MgCl<sub>2</sub>-EHA solution and TiCl<sub>4</sub>

The same polymerization conditions as those in Table 1.

라 EHA의 C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O기가 비입체규칙성 활성점에 작용하여 상대적으로 입체규칙성 활성점의 수가 증가하였기 때문으로 생각되었다. 또한 입체규칙성 활성점이 에틸렌보다 프로필렌에 더 활성을 나타내므로<sup>10</sup> EPC의 프로필렌 함량도 EHA/MgCl<sub>2</sub>의 몰 비의 증가와 함께 증가하였다.

그리고 PE 또는 PP에 대한 활성보다 EPC에 대한 활성이 더 컸다. 이는 에틸렌과 프로필렌 중 한 단량체에만 활성을 가진 활성점이 공중합시 다른 단량체에 의해 활성화되어 활성점의 수가 증가되기 때문이거나<sup>22</sup> 또는 PE와 PP처럼 결정성 중합체를 만드는 단일중합계에 공단량체가 첨가되면 성장중인 중합체의 결정성이 감소하며 이로 인해 중합체내에서의 단량체의 확산에 대한 저항이 감소하여 공중합에 대한 활성이 증가한 것으로<sup>11</sup> 생각되었다.

**염화마그네슘 용액과 사염화티탄의 반응온도의 영향:** 촉매제조시 온도가 촉매의 활성에 중요한 영향을 미친다는 사실은 전보<sup>6</sup>에서 상세히 언급한바 있으며, 여기에서는 그 반응온도를 30°C, 50°C, 80°C로

변화시켜 만든 촉매로 에틸렌과 프로필렌의 공급비를 바꾸어 공중합하여 촉매의 활성과 EPC의 프로필렌 함량을 조사하여 Table 3에 나타내었다.

Lewis염기가 존재하지 않는 경우에는 염화마그네슘 용액과 사염화티탄의 반응온도가 증가함에 따라 촉매의 활성은 감소하였으며 EPC의 프로필렌 함량은 거의 비슷하였다. 하지만 Lewis염기가 존재하는 경우에는 염화마그네슘용액과 사염화티탄의 반응온도가 증가함에 따라 촉매의 활성과 EPC의 프로필렌 함량이 모두 증가하였다.

이처럼 Lewis염기가 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우에 반응온도에 따라 촉매의 활성변화 경향이 다르게 나타났다. 이는 염화마그네슘 용액과 사염화티탄이 반응하여 침전물이 생성될 때에 내부 Lewis염기의 존재유무에 따라 염화마그네슘의 결정구조와 크기가 달라져서 티탄의 고정에 영향을 주기 때문으로 생각되었다.

일반적으로 염화마그네슘을 지지체로 사용한 고풍성 촉매의 경우는 염화마그네슘의 결정구조와 입자

**Table 4.** Effect of TiCl<sub>4</sub> Treatment of Precatalyst on Activity and Propylene Contents of Ethylene-Propylene Copolymer

Catalyst System	Temp. <sup>a)</sup> (°C)	TiCl <sub>4</sub> Treatment (Kg-EPC/g-Ti · h)	Activity	Moles % of C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> in Liquid Phase	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Contents in EPC(mol %)
MgCl <sub>2</sub> /EHA/DIBP/TiCl <sub>4</sub>	30	no	0.77	96.0	39.0
-TEA/PTES	30	yes	0.90	86.0	43.0
	80	no	1.90	96.0	62.0
	80	yes	2.93	96.0	74.0

<sup>a)</sup> Reaction temperature of MgCl<sub>2</sub>-EHA solution and TiCl<sub>4</sub>

The same polymerization conditions as those in Table 1.

의 크기에 의해 촉매의 활성과 중합체의 형태가 큰 영향을 받는다고 알려져 있다.<sup>13</sup>

**염화마그네슘 용액과 사염화티탄의 반응횟수의 영향 :** MgCl<sub>2</sub>/EHA/TiCl<sub>4</sub>-TEA 촉매계에서 내부 Lewis염기가 존재할 때, 염화마그네슘 용액과 사염화티탄을 반응시켜 얻어진 촉매를 사염화티탄과 한번 더 반응시켜 프로필렌을 중합하는 경우에 촉매의 활성은 증가하나 입체규칙성은 조금씩 감소한다고 보고하였다.<sup>15</sup>

그러므로 내부 Lewis염기로 DIBP를 사용하여 염화마그네슘 용액과 사염화티탄의 반응온도를 30°C와 80°C로 달리하여 각각 제조한 촉매를 사염화티탄과 한 번 더 반응시킨 후 에틸렌과 프로필렌을 공중합할 때 촉매의 활성과 EPC의 프로필렌 함량변화를 조사하여 Table 4에 나타내었다.

사염화티탄을 한 번 더 반응시키면 촉매의 활성과 EPC의 프로필렌 함량이 조금씩 증가함을 알 수 있었다. 이는 사염화티탄을 한 번 더 반응시키면 비입체규칙성 활성점으로 존재하는 EHA와 사염화티탄의 반응 생성물이 제거되어<sup>8,15</sup> 촉매의 입체규칙성 활성점의 수가 증가하게 되므로 촉매의 활성이 증가한 것이며, 입체규칙성 활성점이 에틸렌 보다 프로필렌에 더 활성을 나타내므로<sup>10</sup> EPC의 프로필렌 함량이 증가한 것으로 생각되었다.

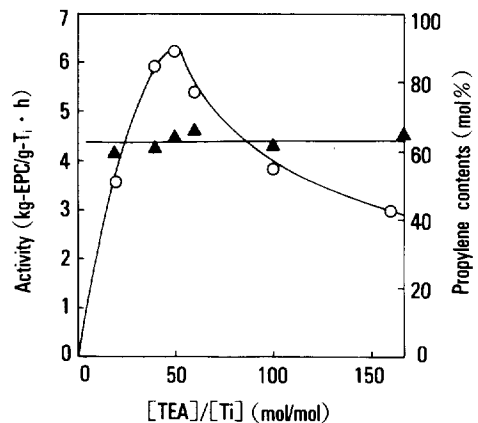
**중합조건**

**촉매성분 농도비의 영향 :** VCl<sub>4</sub>/TEA 촉매계를 사용한 에틸렌-프로필렌 공중합에서 사염화마그네슘의 농도가 일정할 때, TEA의 농도가 증가할수록 수율이 증가되는 것이 아니고 Al/V의 몰 비가 2.5에서

최대의 수율이 얻어졌고 공중합체의 프로필렌 함량은 일정하다고 보고하였다.<sup>17</sup>

이와 같이 촉매성분의 농도비가 촉매의 활성에 영향을 미치므로 지지된 티탄촉매의 농도를 일정하게 두고 TEA의 농도를 변화시키며, 촉매의 활성과 EPC의 프로필렌 함량을 조사하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

에탄올을 사용한 침전법으로 염화마그네슘을 처리하여 얻은 촉매의 경우에는<sup>5</sup> [TEA]/[Ti]의 비가 40이하에서는 활성이 크게 증가하다가 40 이상에서는 거의 일정한 경향을 나타내었는데, 본 촉매계에



**Fig. 1.** Effects of [TEA]/[Ti] on the activity(○) and propylene contents(▲) of EPC produced with MgCl<sub>2</sub>/EHA/TiCl<sub>4</sub>-TEA : Copolymerization conditions ; medium, n-hexane 100 ml ; temperature, 30°C ; time, 30 min ; [Ti] = 0.3 mmol/l, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]/[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] = 6.00 (liquid phase), Precatalyst preparation conditions : 30°C, 2 hr.

서는 Fig. 1에서 알 수 있듯이 TEA의 농도가 증가할수록 촉매의 활성이 증가하여 [TEA]/[Ti]의 몰비가 50부근에서 최대활성을 나타내었으며 그 이상에서는 Ti이 과환원(overreduction)되어 활성이 감소하였다. 얻어진 EPC의 프로필렌 함량은 [TEA]/[Ti]의 몰 비에 관계없이 거의 일정하였다. 프로필렌의 단독중합에서 PP의 I.I.가 [TEA]/[Ti]의 변화에 대해 거의 일정하였다.<sup>6</sup>

**중합시간의 영향 :** VO(acac)<sub>2</sub>Cl/AlEt<sub>2</sub>Cl 또는 VOCl<sub>3</sub>/Al(i-Bu)<sub>2</sub>Cl 촉매계를 사용하여 에틸렌-프로필렌 공중합시 중합시간의 증가에 따라 수율은 증가하였으나 조성은 시간의 함수가 아니라고 보고하였다.<sup>18</sup> 따라서 중합시간의 증가에 따른 촉매의 활성과 EPC의 프로필렌 함량을 조사하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 본 촉매계는 에탄올을 사용한 경우<sup>5</sup>와 같이 시간이 지남에 따라 촉매의 활성이 감소하는 일반적인 붕괴(decay)형을 나타내었다. 공중합체의 프로필렌 함량은 중합시간이 변하여도 일정한데, 이는 공중합시 반응기내에 혼합된 단량체를 계속 흘려 보내주어 n-헥산에서의 단량체의 농도

비가 항상 일정하기 때문으로 생각되었다.

그러나 혼합된 단량체를 계속 공급하여 반응기의 압력을 일정하게 유지한 closed system에서 중합하는 경우에는 중합시간이 경과함에 따라 공중합체의 프로필렌 함량이 증가하는 경향을 나타내었다.<sup>5</sup>

**중합온도의 영향 :** 전보<sup>6</sup>에서 언급한 것 처럼 중합온도가 촉매의 활성과 중합체의 구조에 영향을 미치므로 중합온도에 따른 촉매의 활성과 EPC의 프로필렌 함량을 조사하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 중합온도가 30°C 근처에서 최대의 활성을 나타내었는데, 이는 이 촉매계가 30°C 이상의 온도에서는 활성점이 불안정하고 n-헥산에 대한 에틸렌과 프로필렌의 용해도가 감소하기 때문으로 생각되었다. 그러나 공중합체의 프로필렌 함량은 중합온도에 따라 거의 변하지 않았다. 이러한 현상은 에탄올로 처리한 촉매에서도 볼 수 있으며,<sup>5</sup> 그 이유는 분명하지 않으나 중합온도가 증가함에 따라 n-헥산에 대한 에틸렌과 프로필렌의 용해도의 절대치는 감소하지만 용해도의 비가 거의 일정하다는 것도<sup>16</sup> 고려할 사항이라고 생각되었다.

**첨가제인 Lewis염기의 영향 :** 염화마그네슘을

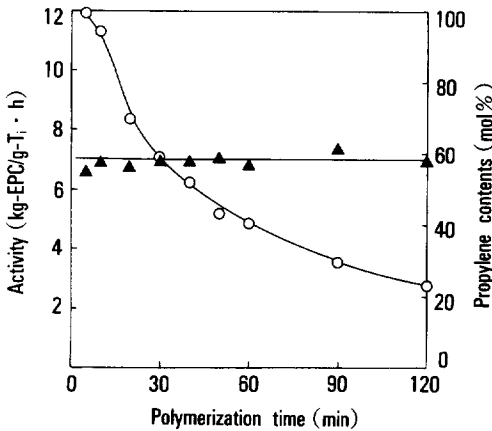


Fig. 2. Effects of polymerization time on the activity (○) and propylene contents(▲) of EPC produced with MgCl<sub>2</sub>/EHA/TiCl<sub>4</sub>-TEA : Copolymerization conditions : same as Fig. 1 except time and [TEA]/[Ti] = 50, Precatalyst preparation conditions : same as Fig. 1.

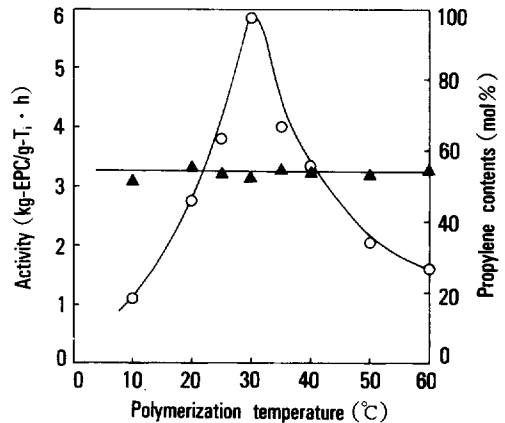


Fig. 3. Effects of polymerization temperature on the activity(○) and propylene contents(▲) of EPC produced with MgCl<sub>2</sub>/EHA/TiCl<sub>4</sub>-TEA : Copolymerization conditions : same as Fig. 1 except temperature and [TEA]/[Ti]=50, Precatalyst preparation conditions : same as Fig. 1.

에탄올에 녹여 얻은 촉매로 프로필렌을 중합할 때에 Lewis염기의 영향은 전보에서 상세히 언급하였다.<sup>4~6</sup>

본 연구에서는 내부 Lewis염기로 Ethyl benzoate (EB)와 Diisobutyl phthalate(DIBP), 외부 Lewis염기로 Methyl p-toluate(MPT)와 Phenyltriethoxy silane(PTES)를 사용하여 에틸렌과 프로필렌을 공중합할 때 Lewis염기가 촉매의 활성과 EPC의 프로필렌 함량에 미치는 영향을 조사하였다.

**내부 Lewis염기의 영향 :** 먼저 외부 Lewis염기없이 내부 Lewis염기로 EB 또는 DIBP를 사용한 촉매를 사용하여 에틸렌-프로필렌 공중합시 촉매의 활성과 EPC의 프로필렌 함량을 조사하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 촉매의 활성은 내부 Lewis염기가 첨가되면 감소하였다. 이는 촉매의 표면에 있는 비입체규칙성 활성점이 Lewis염기의 선택적인 흡착에 의해 비활성화하여 활성점의 수효가 감소하였기 때문으로 생각되었다.<sup>15</sup>

그리고 EPC의 프로필렌 함량은 내부 Lewis염기를 사용하지 않은 촉매 > EB > DIBP를 사용한 촉매 순

으로 감소하였다. 이것은 내부 Lewis염기로 EB를 사용한 촉매는 염화마그네슘과의 상호작용이 강하지 못하여 중합시 EB의 많은 양이 TEA와 착물을 형성하여 염화마그네슘 표면에서 제거되어 비입체규칙성 활성점을 생성하며<sup>19,20</sup> 따라서 염화마그네슘과 상호작용이 큰 DIBP의 촉매보다 활성점의 수가 많아서 공중합체의 프로필렌 함량이 높다.

**외부 Lewis염기의 영향 :** 내부 Lewis염기를 넣지 않은 촉매와 외부 Lewis염기로 MPT, PTES를 사용한 촉매로 에틸렌과 프로필렌 공중합시의 경우를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다.

촉매의 활성은 외부 Lewis염기를 사용하지 않은 촉매 > MPT > PTES를 사용한 촉매 순으로 감소하였다. 이것은 PTES에 의해 활성점이 비활성화되는 정도가 MPT의 경우보다 크기 때문이라고 생각되었다. 그리고 프로필렌의 함량도 외부 Lewis염기가 없는 경우 > MPT > PTES의 순으로 감소하였다. 이는 PP의 I.I.가 이와같은 순으로 증가하고 입체규칙성이 증가하면 EPC의 프로필렌 함량이 감소하기 때문으로 생각되었다.<sup>21</sup> 그리고 염화마그네슘에 존재하는 다른 활성점인 monovacant한 입체규칙성 활성

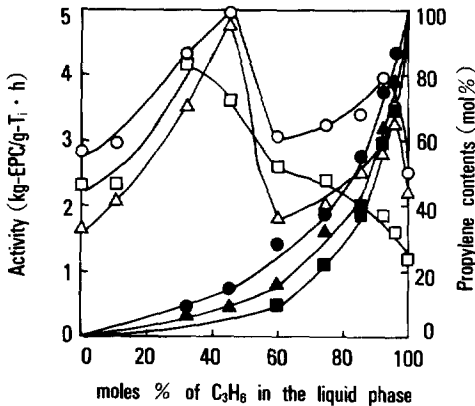


Fig. 4. Effects of internal Lewis bases on the activity (○△□) and propylene contents(●▲■) of EPC produced with MgCl<sub>2</sub>/EHA/ID/TiCl<sub>4</sub>-TEA : Copolymerization conditions ; same as Fig. 1 except [TEA]/[Ti]=50, Precatalyst preparation conditions ; [ID]/[MgCl<sub>2</sub>]=0.13, 50°C, 2 hr, no ID : ○ ●, DIBP : △ ▲, EB : □ ■.

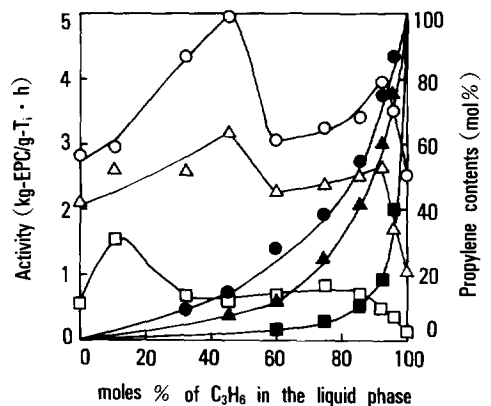


Fig. 5. Effects of external Lewis bases on the activity (○△□) and propylene contents(●▲■) of EPC produced with MgCl<sub>2</sub>/EHA/TiCl<sub>4</sub>-TEA/ED : Copolymerization conditions ; same as Fig. 4 except [ED]/[Ti]=0.06, Precatalyst preparation conditions ; same as Fig. 4, no ED : ○ ●, MPT : △ ▲, PTES : □ ■.

점은 PTES와 작용하여 입체규칙성이 큰 활성점이 되고<sup>19</sup> 이것은 MPT를 외부 Lewis염기로 사용한 촉매보다 단량체중 프로필렌의 접근에 미치는 입체적 장애가 크므로 EPC의 프로필렌 함량이 외부 Lewis염기로 MPT를 사용한 촉매보다 PTES를 사용한 촉매가 낮은 것으로 생각되었다.<sup>14</sup>

**내부 및 외부 Lewis염기의 영향**: 끝으로 내부 Lewis염기로 EB, 외부 Lewis염기로 MPT를 사용한 촉매와 내부 Lewis염기로 DIBP, 외부 Lewis염기로 PTES를 사용한 촉매를 사용하여 에틸렌-프로필렌 공중합시 촉매의 활성과 EPC의 프로필렌 함량을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다.

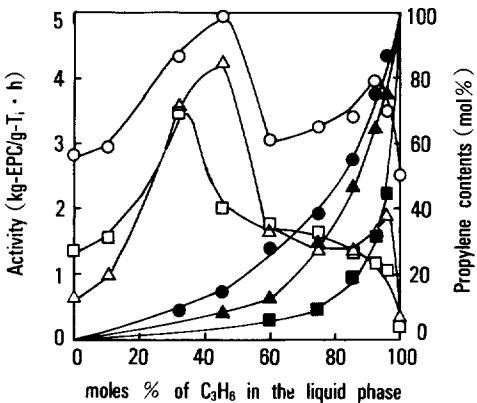
촉매의 활성은 Fig. 4의 내부 Lewis염기 만을 사용한 촉매보다 조금씩 감소함을 알 수 있었다. 이는 사용한 내부 Lewis염기의 종류에 따른 염화마그네슘과의 상호작용의 차이로 설명되어질 수 있었다. 즉 먼저 내부 Lewis염기로 DIBP, 외부 Lewis염기 PTES가 사용된 촉매의 경우에 염화마그네슘 표면에는 DIBP와 강하게 결합되어 있는 Ti종과 DIBP와 결합하고 있지 않은 Ti종이 존재한다. DIBP와 결합되어 있지 않은 Ti종은 비입체규칙성 활성점으로 작

용하여 외부 Lewis염기로 사용된 PTES와 같은 큰 분자가 쉽게 접근하여 리간드 교환반응이 일어나 비활성화한다. 이로 인해 내부 Lewis염기인 DIBP만 존재하는 촉매보다 활성점의 수효가 감소하여 활성이 떨어진다.<sup>14,21</sup> 그리고 내부 Lewis염기로 EB, 외부 Lewis염기로 MPT를 사용한 촉매의 경우에는 EB와 Ti의 상호작용이 강하지 못하다. 그러므로 중합시 EB의 많은 양이 TEA와 착물을 형성하여 염화마그네슘 표면에서 제거되어 비입체규칙성 활성점을 생성한다.<sup>14,21</sup> 이렇게 생성된 비입체규칙성 활성점은 외부 Lewis염기로 사용된 MPT가 선택적으로 피독작용을 하여 비활성화한다.<sup>2</sup> 이로 인해 내부 Lewis염기로 EB만 사용한 촉매보다 활성점의 수효가 감소하여 활성이 떨어진다. 공중합체의 프로필렌 함량 역시 Fig. 4의 내부 Lewis염기만 사용한 촉매보다 조금씩 감소하였으며 같은 경향을 나타내었다.

## 결론

염화마그네슘-EHA 용액으로 부터 제조한 사염화티탄촉매로 에틸렌과 프로필렌을 공중합할 때 염화마그네슘과 EHA의 몰 비, 공용제, 염화마그네슘용액과 사염화티탄의 반응온도 및 반응횟수, 중합온도, 촉매성분의 농도비, 중합시간, 첨가제인 Lewis염기 등이 촉매의 활성과 공중합체의 조성에 미치는 영향을 조사하여 다음의 사실을 알았다.

- 1) 에틸렌-프로필렌 공중합시 EHA와 공용제의 양이 증가함에 따라 촉매의 활성이 감소하였다.
- 2) 염화마그네슘용액과 사염화티탄의 반응온도가 증가함에 따라 Lewis염기가 존재하지 않는 촉매계에서는 촉매의 활성은 감소하고 공중합체의 프로필렌 함량은 거의 비슷하였다. 하지만 Lewis염기가 존재하는 촉매계에서는 촉매의 활성과 공중합체의 프로필렌함량은 모두 증가하였다.
- 3) 염화마그네슘용액과 사염화티탄의 반응횟수가 증가함에 따라 촉매의 활성이 증가하였다.
- 4) 중합온도는 30°C, 촉매성분의 농도비는 [TEA]/[Ti]의 몰 비가 50부근에서 최대의 활성을 나타내



**Fig. 6.** Effects of internal and external Lewis bases on the activity(○△□) and propylene contents(●▲■) of EPC produced with MgCl<sub>2</sub>/EHA/ID/TiCl<sub>4</sub>-TEA/ED catalyst : Copolymerization conditions ; same as Fig. 5, Precatalyst preparation conditions ; same as Fig. 4, no ID-ED : ○ ●, EB-MPT : △ ▲, DIBP-PTES : □ ■.



었으며 공중합체의 프로필렌함량은 거의 일정하였다.

5) 중합시간이 증가함에 따라 활성이 감소하였으나 공중합체의 프로필렌함량은 거의 일정하였다.

6) 촉매제조시 사용된 EHA의 양, 사염화티탄의 반응횟수의 증가와 함께 공중합체의 프로필렌함량은 증가하였다.

7) Lewis염기 첨가시 촉매의 활성과 공중합체의 프로필렌함량은 모두 감소하였다. 내부 Lewis염기 사용시 공중합체의 프로필렌함량은 EB > DIBP순으로 감소하였다.

8) 촉매제조시 염화마그네슘을 용해시키는데 사용된 용매로 에탄올<sup>4</sup>과 EHA를 비교해 보면, 프로필렌의 중합에서 EHA를 사용한 촉매가 에탄올을 이용한 촉매보다 활성은 다소 낮지만 입체규칙성은 크다.

에틸렌과 프로필렌의 공중합시 에탄올을 사용한 경우에는 40°C에서 최대활성을 나타내었고,<sup>5</sup> EHA를 사용시는 30°C에서 최대활성을 나타내었다.

감사의 말 : 본 논문은 1987년 문교부 자유공모과제 학술연구조성비로 연구되었음.

### 참 고 문 헌

1. N. Kashiwa, M. Kawasaki, and J. Yoshitake, "Catalytic Olefin Polymerization", ed. by T. Keii and K. Soga, Kodansha Tokyo, p. 43, 1986.
2. M. Härkönen, J. V. Seppälä, and T. Väänänen. "Catalytic Olefin Polymerization", ed. by T. Keii and K. Soga, Kodansha, Tokyo, p. 87, 1990.
3. 이동호, 민경은, 하기룡, 조원형, 폴리머, **11**, 278 (1987).
4. 이동호, 민경은, 조원형, 정영태, 폴리머, **13**, 68 (1989).
5. 이동호, 유근훈, 정한모, 정영태, 폴리머, **13**, 738 (1989).
6. 도재구, 정영태, 이동호, 폴리머, **14**, 240 (1990).
7. Y. T. Jeong, and D. H. Lee, *Makromol. Chem.*, **191**, 1487 (1990).
8. Y. T. Jeong, D. H. Lee, and K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun*, **12**, 5 (1991).
9. ASTM Designation : D3900-81.
10. M. Kakugo, T. Miyatake, K. Mizunuman, and Y. Kawai, *Macromolecules*, **21**, 2309 (1988).
11. K. Soga, H. Yanagihara, and D. H. Lee, *Makromol. Chem.*, **190**, 995 (1989).
12. S. D. Ittel, R. Mulhaupt, and U. Klabunde, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3447 (1986).
13. A. Zambelli, M. C. Sacchi, and P. Locatelli, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", ed. by R. P. Quirk, Harwood Academic Publishers, New York, p. 83, 1983.
14. A. W. Langer, T. J. Burkhardt, and J. J. Steger, *ibid.*, p. 421 (1983).
15. Y. Hu, and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2003 (1988).
16. Frederick J. Karol, and Wayne L. Carrick, *Macromolecules*, **83**, 2654 (1961).
17. G. Natta, G. Mazzanti, A. Volnassori, and G. Sartori, *J. Polym. Sci.*, **51**, 411 (1961).
18. C. Cozewith and G. Verstrate, *Macromolecules*, **4**, 482 (1971).
19. K. Soga, T. Shiono, and Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **189**, 1531 (1988).
20. K. Soga, T. Shiono, "Transition Metal Catalyzed Polymerization : Ziegler-Natta and Metathesis Polymerization" ed. by R. P. Quirk, Cambridge University Press, p. 266, 1988.
21. K. Soga, T. Shiono, and Y. Doi, *Polym. Bull.*, **10**, 168 (1983).
22. R. Spitz, L. Duranel, P. Masson, M. F. Darricades-Llauro and A. Guyot, "Transition Metal Catalyzed Polymerization : Ziegler-Natta and Metathesis Polymerization" ed. by R. P. Quirk, Cambridge University Press, p. 719, 1988.