

고활성, 고입체규칙성 촉매에 의한 프로필렌의 중합에서 활성점의 열안정도

김 일·우 성 일*

울산대학교 화학공학과 · * 한국과학기술원 화학공학과
(1992년 5월 14일 접수)

The Thermal Stability of Active Sites in the Polymerization of Propylene over a Highly Active and Isospecific Catalyst

Il Kim and Seong Ihl Woo*

Dept. of Chemical Engineering, University of Ulsan, P. O. Box 18, Ulsan, Kyungnam, 680-749, Korea.

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1,
Kusong-dong, Yusong-ku, Taejon, Korea.

(Received May 14, 1992)

요약 : 이에스테르를 내부전자공여체로 함유하고 있는 고활성, 고입체규칙성 촉매를 사용하여 프로필렌을 슬러리상으로 중합하였다. 이 촉매에 산업적으로 널리 활용되고 있는 수소, 외부전자공여체 등과 같은 첨가제들을 첨가하여 30~70°C의 온도범위에서 활성점의 열안정성을 조사하였다. 40°C이하의 온도에서는 촉매의 활성점붕괴가 작아 비활성화가 거의 일어나지 않았으나, 50°C 이상의 온도로 반응온도가 높아짐에 따라 비활성화가 비가역적으로 일어났다. 비활성화 현상에 의한 중합속도곡선의 변화는 촉매에 안정한 활성점과 불안정한 활성점의 두 종류의 활성점이 있다는 가설을 적용하여 설명할 수 있었다. 이 가설을 이용하여 중합속도를 모사화한 결과는 실험결과와 잘 일치하였으며, 안정한 활성점의 농도는 50°C와 70°C의 중합에서 각각 0.033과 0.032 mol/mol Ti로 비슷하였으나, 불안정한 활성점의 농도는 각각 0.08과 0.04 mol/mol Ti로 큰 차이를 보였다. 개시반응의 속도상수는 10² l/mol min 이상으로 전형적인 촉매보다 훨씬 큰 값이었다. 일회 중합에서 온도를 30~70°C로 바꾸어 중합한 중합물의 입체규칙도의 조사로부터 입체규칙도는 온도의 변화에 따른 중합속도의 변화와는 크게 관계가 없음을 알 수 있었다. 이 중합의 결보기 활성화에너지는 30~50°C 구간에서 6.2~7.5 kcal/mol이었다. 중합속도는 수소를 첨가할 경우 증가하였으며, PTES를 첨가할 경우 최대중합속도는 감소하였으나, 120분 간의 평균중합속도는 PTES첨가로 형성된 활성점의 안정화로 오히려 증가하였다.

Abstract : Slurry-phase polymerization of propylene has been carried out over a highly active and isospecific catalyst containing diester as an internal electron donor. Thermal stability of the catalyst was investigated over a temperature range between 30 and 70°C in the absence or presence of various additives such as hydrogen and external electron donor. The deactivation of catalyst was negligible

under a polymerization temperature of 40°C, however, the deactivation was observed to be occurred irreversibly over 50°C. The variation of rate profile by deactivation could be explained with the postulation that there are two types of active sites, stable sites and unstable sites, in the catalyst. The kinetics of polymerization could be described by the equation derived from reaction scheme based on this postulation. The concentrations of stable active sites estimated at 50°C and 70°C of polymerizations were similar, 0.033 and 0.032 mol/mol Ti, respectively, although those of unstable sites showed much difference, 0.08 and 0.04 mol/mol Ti, respectively. The rate constant of initiation of the present catalyst system was the order of 10² l/mol min which is much higher than that of conventional catalyst systems. From the investigation of the isotacticity of polymer obtained by varying the temperature in a polymerization run, it could be identified that isotacticity is independent upon the change in the rate profile. The apparent activation energy estimated from this run over a temperature range between 30~50°C was 6.2~7.5 kcal/mol. The rate of polymerization increased with the addition of hydrogen, and the average rate over a 120 min of polymerization increased with the addition of PTES in spite of the decrease of maximum rate, due to the stabilization of active sites by the presence of PTES

서 론

염화 마그네슘에 염화 티탄과 전자공여체 화합물을 담지시켜 합성한 촉매로 프로필렌을 중합할 때 중합온도는 중합속도 뿐만 아니라 입체규칙도에 영향을 미친다. 일반적으로 60°C 근처의 중합온도에서 활성이 최대를 보이고, 더욱 높은 온도에서는 활성이 떨어진다는 연구결과가 많이 보고되었다.^{1,2,3} 이와 같이 중합온도에 따라 활성이 최대치를 보이는 현상은 씨글러-나타 촉매에서 볼 수 있는 일반적인 현상으로, 고온에서 활성의 저하현상은 활성점의 비가역적 붕괴(deactivation)에 기인한다고 볼 수 있다.

그러나, Spitz 등¹은 중합온도의 변화에 의해 공촉매인 알킬알루미늄과 내부전자공여체와의 반응형태가 달라진다고 주장하였고, Keii 등³은 흡수속도상수의 활성화에너지가 서로 달라지는 결과를 토대로 60°C 근처에서 중합속도를 나타내는 식이 변화한다는 가설을 발표하였다. 그러나, Sergeev 등²은 중합을 행하기 전에 알킬알루미늄과 전자공여체를 여러 온도에서 미리 반응시켜 중합에 이용하여 본 결과 이 예비 반응온도와 촉매의 활성도와 상관관계가 없음을 밝혀냈으며, 이 결과는 앞서 Spitz 등이 발표한 가설을 정면으로 반박하는 것이었다. 또한 Barbe 등⁴도 Spitz 등의 가설의 오류를 반박하는 결과를 발

표하였는데, 그들은 내부전자공여체와 외부전자공여체를 함유하지 않는 MgCl₂/TiCl₄ 형의 촉매도 60°C 근처에서 활성이 최대를 보임을 알아냈다. Keii 등이 발표한 두번째 가설도 MgCl₂ 담지형 촉매의 경우 중합반응 속도에 대한 온도의 영향이 비가역적이라는 점에서 타당성이 없는 것으로 생각할 수 있다.

위와 같은 발표자료를 종합하여 볼 때 중합온도가 중합속도 즉, 활성도에 미치는 영향에 대하여 일반적으로 받아들일 만한 설명이 부족하다고 할 수 있다. 따라서 본 논문에서는 MgCl₂ 담지형 고활성 촉매를 이용하여 프로필렌을 중합할 때 일반적으로 사용되고 있는 수소, 전자공여체 등의 첨가 유무에 따라 중합온도의 변화가 중합 활성점의 안정도에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

실 험

시 약

중합용 프로필렌(대한유화(주))과 질소는 Fisher사의 RIDOX관과 분자체관(5A/13X)을 통과시켜 정제한 후 사용하였다. 시약용 헵탄(미국 Tedia사)과 헥산(덕산농약(주))은 나트륨하에서 분별증류하여 분자체하에서 보관한 것을 사용하였다. Phthaloyl chloride(Aldrich사) 및 염화벤젠(Kanto Chemical

Co.)는 전래의 방법에 의해 정제하였다. 디에톡시 마그네슘(Strem Chem. Co.), $AlEt_3$ (Aldrich), 삼에톡시페닐 실란(Aldrich 사, 이하 PTES^(c) 칭함) 및 $TiCl_4$ (Kanto Chemical Co.) 등은 정제하지 않고 사용하였다.

촉매의 합성

본 연구에 사용된 촉매는 제 3세대 고효율 촉매로 내부전자공여체로서 이에스테르(Dibutylphthalate)를 함유하고 있으며, 이 이에스테르화합물은 촉매합성과정에 직접 첨가시키지 않고 반응과정에서 형성되어 촉매에 담지되도록 설계하였다. 자세한 합성방법과 촉매의 분석은 앞선 논문⁵에 보고되었다.

중합 및 중합물의 분석

중합은 헵탄을 용매로 사용하여 5 psig의 압력에서 슬러리상에서 반회분식으로 행하였다. 먼저 250 ml의 둥근 플라스크에 정제된 100 ml의 헵탄을 질소 분위기하에서 주입하고 정해진 양의 $AlEt_3$ 와 필요한 경우 외부전자공여체(PTES)를 첨가했다. 이 혼합물을 중합온도로 조절한 후 프로필렌을 주입하여 용매에 포화시킨 후 더이상의 프로필렌의 도입이 관찰되지 않는 평형에 이르렀을 때 정해진양의 촉매를 주입함과 동시에 프로필렌의 도입량을 개인용 컴퓨터에 연결된 질량유량계로 구하여 순간 중합속도(instantaneous rate)를 매 0.01초마다 측정하였다. 중합도중에 온도를 바꾸기 위해서는 프로필렌의 주입을 멈추고 항온조의 온도를 조절한 후 프로필렌의 주입을 다시 개시하였다. 그밖의 자세한 중합장치 및 중합공정은 앞선 문헌⁵에 보고되어 있다.

중합물의 이소타틱지수(Isotactic index, 이하 I.I.으로 칭함)는 끓는 헵탄으로 추출하는 전형적인 방법을 사용하였다.

결과 및 고찰

중합속도에 미치는 온도의 영향

온도가 50°C, 압력이 1.34기압인 중합조건에서 첨가제의 도입 여부에 따라 중합속도와 입체규칙도가 변화하는 경향을 조사하였다. Fig. 1(a)에서 알 수

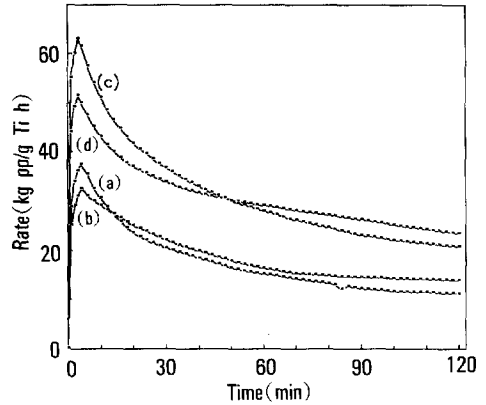


Fig. 1. The rate profiles of slurry-phase polymerization of propylene carried out at $[Ti]=4.5 \times 10^{-4}$ g, $[C_3H_6]=0.43$ mol/l, $[AlEt_3]=8.9$ mmol/l, $T=50^\circ C$, and in the presence of : (a) none, (b) $[PTES]/[AlEt_3]=0.1$, (c) $H_2=20$ ml, and (d) $[PTES]/[AlEt_3]=0.1$, $H_2=20$ ml.

있듯이 공촉매 이외의 외부전자공여체가 없을 때는 최대중합속도($R_{p,m}$)에 이르는 시간은 4분이었으며 $R_{p,m}=37.5$ kg PP/g Ti h(여기에서 PP는 polypropylene임), 120분간 중합의 평균중합속도($\bar{R}_{p,120min}$)가 17.6 kg PP/gTi h이었고, 중합속도는 초기에 급격히 떨어지다 중합시간이 120분에서는 $R_{p,120min}=11.1$ kg PP/g Ti h로 거의 일정 하였다. 외부전자공여체를 가지지 않은 이 경우에 얻어진 고분자의 I. I.는 78.4%이었다. I. I.를 향상시키기 위해 일반적으로 사용되는 외부전자공여체로 PTES를 $[AlEt_3]/[PTES]=10$ 의 비율로 첨가할 경우 Fig. 1(b)에 나타난 것과 같이 최대 중합속도가 약간 떨어졌으나, I. I.=96.4%로 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 한 가지 흥미로운 결과는 최대 중합속도의 저하에도 불구하고 $\bar{R}_{p,120min}$ 는 오히려 18.7 kg PP/g Ti h로 향상된 사실이다. 이 결과는 앞서 보고된 결과에서 보여주었던⁵ 첨가된 PTES 혹은 PTES와 $AlEt_3$ 와의 착물이 입체불규칙성 활성점을 입체규칙성 활성점으로 전환시킬 뿐만 아니라 기존의 입체규칙성 활성점의 안정도를 향상시켜 활성점의 붕괴를 줄이기 때문으로 해석할 수 있다.

Fig. 1(c)는 PTES를 첨가하지 않은 상태에서 수소를 20 ml 첨가 하였을 때의 중합속도의 변화를 나타낸 것으로 최대 중합속도에 이르는 시간이 불과 2분 밖에 소요되지 않으며 $R_{p,m} = 63.2 \text{ kg PP/g Ti h}$ 로 같은 조건에서 수소를 첨가 하지 않은 경우보다 약 2배 높아졌고, $\bar{R}_{p,120\text{min}}$ 값도 $31.6 \text{ kg PP/g Ti h}$ 로 1.8배 증가 되었다. 프로필렌의 중합에서 수소의 첨가에 따라 중합속도가 증가하는 현상은 MgCl_2 담지 촉매에서 일반적으로 관찰되는 현상으로 수소의 첨가로 새로운 활성점들이 만들어지기 때문에 활성이 증가 한다는 설명이 지배적이다.^{4,8} 그러나, 이와 같은 조건에서 합성된 PP의 I. I. 는 77.6%로 수소를 첨가하지 않은 경우보다 약간 낮았다. 입체규칙도를 향상시키기 위하여 앞의 Fig. 1(b)의 경우와 같은 비율로 PTES를 첨가할 경우 Fig. 1(a)와 Fig. 1(b)의 비교에서와 같은 경향을 보였다. 즉, Fig. 1(d)에 나타낸 것과 같이 $R_{p,m} = 51.4 \text{ kg PP/g Ti h}$ 로 낮아 졌으나 $\bar{R}_{p,120\text{min}} = 32.5 \text{ kg PP/g Ti h}$ 로 오히려 높아졌다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 PTES가 활성점을 안정화시키기 때문으로 해석되며 예상할 수 있듯이 I. I. = 95.9%로 높아졌다.

활성점의 열안정도를 조사하기 위하여 같은 실험을 70°C, 1.34 기압에서 행하여 보았다. Fig. 2에 나타낸 결과에서 알 수 있듯이 전반적으로 50°C에서 중합할 때와 비교하여 활성이 낮음을 알 수 있다. 이 밖에도 몇가지 재미있는 차이점을 발견할 수 있다. 우선 50°C에서 중합할때 나타났던 PTES에 의한 안정화 효과가 나타나지 않은 점을 들 수 있고, 둘째로는 $R_{p,\infty}$ 로 볼 수 있는 중합시간 120분에서의 중합속도가 공히 10 kg PP/g Ti h 정도로 거의 같다는 점을 들 수 있다.

MgCl_2 담지 촉매에서 활성점의 비활성화 현상은 MgCl_2 에 화학적으로 흡착된 화학종의 성질을 정확히 알지 못하고 있기 때문에 명확히 설명하기 힘든 주제중의 하나이다. 그러나 현재까지 알려진 보고들^{6,7}에 의하면 이와 같은 비활성화 현상이 촉매를 둘러싸고 있는 결정성 폴리머막에 의해 단량체가 활성점으로 확산되는 것이 방해받기 때문이라는 물리적

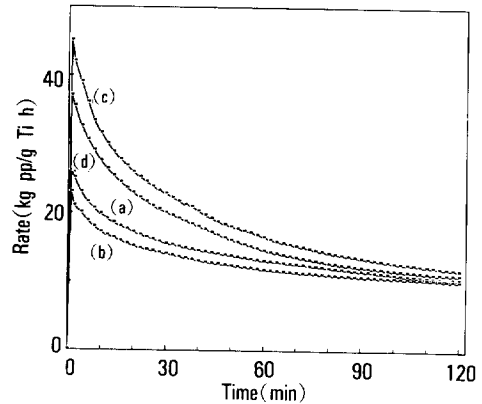


Fig. 2. The rate profiles of slurry-phase polymerization of propylene carried out at $[\text{Ti}] = 4.5 \times 10^{-4} \text{ g}$, $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0.24 \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 8.9 \text{ mmol/l}$, $T = 70^\circ\text{C}$, and in the presence of : (a) none, (b) $[\text{PTES}]/[\text{AlEt}_3] = 0.1$, (c) $\text{H}_2 = 20 \text{ ml}$, and (d) $[\text{PTES}]/[\text{AlEt}_3] = 0.1$, $\text{H}_2 = 20 \text{ ml}$.

현상에 바탕을 둔 해석은 타당성이 없는 것으로 간주되고 있다. 따라서 중합속도의 감소를 중합활성점의 비활성화 현상으로 설명하여야 하는 것은 확실하나 중합활성점의 종류가 일정하지 않고 다양할 것으로 생각되며, 또한 그 활성점들의 안정도가 서로 다른 것으로 짐작되기 때문에 비활성화의 속도론이나 반응기구를 간단히 표현하는 것은 대단히 어려운 일이다.

Chien 등⁹은 이와 같은 복잡성을 피하기 위하여 촉매에 담지되어 있는 활성점의 종류가 두가지 인 것으로 설명 하였다. 즉, 첫번째 종류(C_2^*)는 이웃하는 같은 종류의 활성점과 2개 혹은 3개의 때(Cluster)를 이루어 비활성화가 2차 혹은 3차로 진행되는 것이고, 두번째 종류(C_1^*)는 이웃하는 활성점이 없이 고립된 활성점으로 비교적 안정하여 오랜 중합시간 후에 중합속도가 거의 일정해지는 것은 이종류의 활성점이 비활성화 되지 않기 때문으로 해석했다.

물론 Chien 등의 위와 같은 설명은 본 연구에서 사용된 촉매와는 달리 불분쇄법에 의해 합성된 MgCl_2 담지 촉매에 적용되는 설명 이기는 하지만 2가지 활성점이 있다는 가설을 활성이 훨씬 큰 MgCl_2

담지 촉매인 본 연구의 촉매에 적용하여 설명할 수도 있을 것이다. 즉, 불분쇄법에 의한 촉매와 비교하여 전반적으로 활성저하속도가 훨씬 느리지만 C_2^* 의 빠른 비활성화로 인해 Fig. 1과 2에서 나타난 중합속도곡선에서와 같이 속도가 떨어지는 것으로 볼 수 있다. 다만 C_1^* 의 상대적 비율이 불분쇄 방법에 의해 합성된 제 2세대 촉매보다 커서 120분간의 중합시간에도 활성이 높은 것으로 해석할 수 있다. 비슷한 조건 (50°C)에서 제 2세대 촉매를 사용하여 중합한 경우 $R_{p,m}/R_{p,90min} = 11.5$ 이나,⁹ Fig. 1(a)에 나타난 것과 같이 이값은 2.1로 훨씬 작아진 것을 알 수 있다. C_1^* 와 C_2^* 의 안정성이 중합온도에 따라서도 달라지는 것을 Fig. 1과 2의 중합속도 곡선을 비교하여 보면 알 수 있다. 50°C에서 중합할 경우 (Fig. 1)에는 중합시간이 120분 일때 활성점의 농도가 첨가제의 도입 여부에 따라 달라지나, 70°C로 중합온도를 높일 경우(Fig. 2) 중합시간 120분 일때 활성점 농도가 거의 같아짐을 알 수 있다. Chien 등이 연구과정에서 고려하지 않은 점이기도 하지만, 이 결과로 부터 유추할 수 있는 것은 C_1^* 와 C_2^* 의 열안정성이 서로 다르다고 할 수 있다. C_2^* 의 경우 중합온도에 민감하여 낮은 온도에서는 비활성화가 거의 일어나지 않지만, 온도가 높아 질수록 안정도가 크게 낮아지는 반면 C_1^* 의 경우에는 안정도가 70°C까지의 중합온도에 크게 좌우되지 않는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 70°C에서 120분간 중합시 중합속도가 같아지는 현상은 주로 C_1^* 의 안정성에 기인한다고 볼 수 있다. 활성점의 안정도는 50°C에서 중합할 때 보다 낮지만 합성된 폴리머의 입체규칙도는 70°C에서 중합한 폴리머가 조금 높아 Fig. 2(a), (b), (c), (d)에서 얻어진 폴리머의 입체규칙도는 각각 79.8%, 97.5%, 78.2%, 96.4% 이었다.

본 연구의 촉매와 같이 복잡한 조성의 촉매가 가지는 활성점의 종류를 2가지로 국한하여 설명하는데는 무리가 뒤따르는 것으로 생각되지만 제 3성분의 첨가 여부에 따른 중합활성점의 열안정성과 비활성은 다른 종류의 실험을 통해서도 확인할 수 있다. Fig. 3은 첨가 성분의 종류를 달리하여 온도를 변화

시키면서 중합한 결과를 보여주고 있다. Fig. 3과 Fig. 1의 속도곡선을 비교하여 알 수 있듯이 30°C와 40°C를 거치면서 중합이 진행되었음에도 불구하고 Fig. 3에서의 50°C에서의 최대 중합속도들이 같은 첨가제를 사용한 Fig. 1의 최대중합속도들과 비슷함을 알 수 있다. 이 결과는 30°C 및 40°C의 중합온도는 촉매의 활성점의 비활성화에 크게 영향을 미치지 않음을 보여주는 결과이다. 그러나, 50°C와 60°C의 중합을 거쳐 70°C에서 중합한 속도를 바로 70°C에서 중합한 결과(Fig. 2)와 비교하여 보면 최대중합속도가 훨씬 낮음을 알 수 있다. 이 결과는 촉매의 비활성화가 50°C 및 60°C에서는 커짐을 보여주는 것이다.

Fig. 1에서 보여주었던 PTES의 첨가에 따른 활성점의 안정화 현상도 Fig. 3으로 부터 확인할 수 있다. Fig. 3의 60°C에서 중합한 경우의 중합속도를 살펴 보면 PTES를 첨가함으로써 50°C에서의 중합속도는 첨가하지 않은 경우보다 작았으나(Fig. 3(a), (c)), 50°C에서의 중합을 거친 후에는 PTES를 첨가한 경우(Fig. 3(b), (d))가 더욱 큰 것을 알 수 있다.

30~70°C의 중합을 거친 후, 즉 촉매 활성점의 비활성화가 진행된 후 비활성화의 정도와 비활성화된

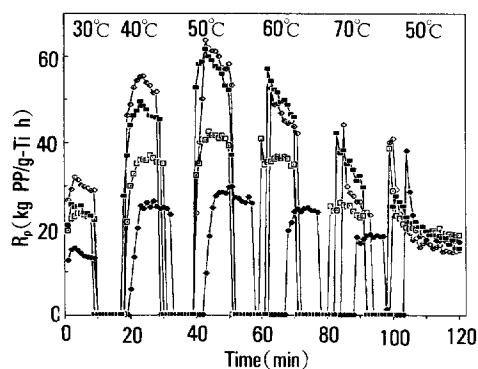


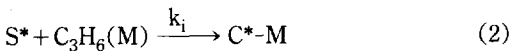
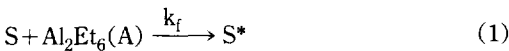
Fig. 3. The variation of polymerization rate with temperature for propylene polymerization carried out at $[Ti] = 4.5 \times 10^{-4}$ g, $P_{C_3H_6} = 5$ psig, $[AlEt_3] = 8.9$ mmol/l, and in the presence of: (□) none, (●) $[PTES]/[AlEt_3] = 0.1$, (○) $H_2 = 20$ ml, and (■) $[PTES]/[AlEt_3] = 0.1$, $H_2 = 20$ ml.

활성점의 비가역성을 판단하기 위하여 Fig. 3에 나타난 것과 같이 다시 50°C로 온도를 낮추어 중합을 행하여 보았다. 앞선 30~70°C의 중합에서 활성점이 비가역적으로 비활성화됨에 따라 70°C 이후에 중합한 50°C에서의 중합속도가 40°C 후에 중합한 중합속도보다 훨씬 낮은 것으로 보아 활성점의 비활성화가 비가역적임을 알 수 있다. 또한가지 주목할 만한 결과는 70°C 후에 중합한 50°C에서의 중합속도가 첨가제의 첨가여부에 관계 없이 거의 비슷하다는 점이다. 이것은 Fig. 2에서 살펴 보았듯이 70°C에서 120분간 중합한 후 중합속도가 같아지는 결과와 비교하여 볼 때 촉매에는 최소한 2가지의 활성점(C₁*, C₂*)이 있어 C₂*는 중합온도에 민감하여 70°C의 중합온도에서는 대부분이 비활성화되고, C₁*는 70°C까지의 중합 온도에서는 상대적으로 안정하여 비활성화가 되지 않음으로서 활성점의 농도가 일정해지는 것을 간접적으로 보여주는 결과라 할 수 있다. 중합시의 중합 온도의 변화에도 불구하고 얻어진 폴리머의 입체규칙도는 50°C(Fig. 1)에서 합성된 폴리머와 거의 같은 수준으로 Fig. 3(a), (b), (c), (d)에서 얻어진 폴리머의 I. I.는 각각 76.9%, 95.9%, 75.8%, 95%이었다. 이 결과는 온도변화가 활성점의 비활성화에는 영향을 미치나 활성점의 구조에는 큰 영향을 미치지 않음을 보여주는 결과라 할 수 있다.

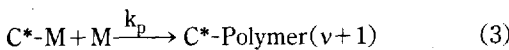
중합속도 모델링

본 연구에서 사용한 촉매에 두가지 종류의 활성점이 존재한다는 설명을 모델식을 통해서도 확인할 수 있다. 올레핀 중합반응에 대한 일반적인 반응모델은 다음과 같이 정리할 수 있다.^{12,13,14}

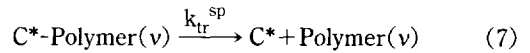
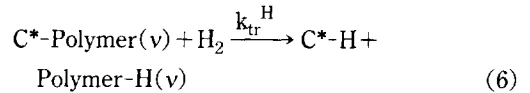
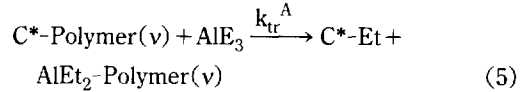
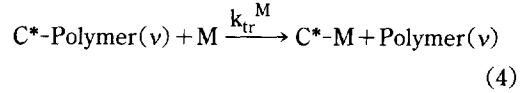
개시반응



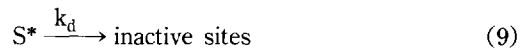
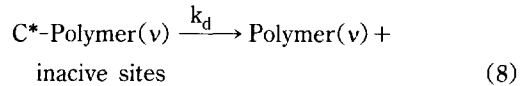
성장반응



연쇄이동반응



안정한 활성점의 비활성화반응



여기에서 S는 활성화될 수 있는 촉매표면의 모든 잠재활성점(potential surface sites), S*는 AlEt₃ 이량체에 의해 활성화된(환원된) 활성점, C*는 중합활성점(polymerization centers), v는 중합도를 나타내며, 소문자 k들은 해당반응의 속도상수를 나타낸다.

Fig. 1과 2의 중합속도곡선에 나타내었듯이 짧은 시간이지만 중합속도가 최대중합속도에 이르는 시간이 필요하므로 개시반응을 위에 나타난 것과 같이 두 연속반응으로 표현할 수 있다. 반응 (1)은 단량체가 없이 진행되어 촉매에 잠재하는 활성점(S)이 AlEt₃ 이량체에 의해 활성화되어 S*가 형성되는 반응이고, 반응 (2)는 이 활성점이 단량체와 반응하여 성장활성점(C*-Polymer)이 만들어 지는 사실상의 개시반응이다. 여기에서 k_f와 k_i는 각각 활성점 형성반응 및 개시반응의 속도상수이다. 단량체 및 AlEt₃에 의한 연쇄이동반응으로 형성된 C*의 재개시반응(reinitiation)에 대한 속도상수가 성장속도상수(k_p)와 비슷

하고, 자발적인 연쇄이동반응이 매우 느려 이 반응의 속도상수 k_{tr}^{sp} 가 작아 무시할 수 있다고 가정하면 수소를 첨가하지 않은 반응계에서 가장 중요한 개시 반응은 반응 (2)로 볼 수 있다. 따라서 초기 중합단계에 대한 속도식은 다음의 미분방정식으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} -d[S]/dt &= k_f'[S] \\ d[S^*]/dt &= k_f'[S] - k_i[S^*][M] \\ d[C^*]/dt &= k_i[S^*][M] \end{aligned} \quad (10)$$

여기에서 $k_f' = k_f[A]$ 이다. $t \rightarrow 0$ 일 때 $[S] \rightarrow [C^*]_0$ 이고, $[C^*]_0 = [S^*] + [C^*]$ 라 하면 위의 미분방정식의 해는

$$[C^*] = [C^*]_0 \left\{ \frac{k_i[M] \text{EXP}(-k_d t) - k_f' \text{EXP}(-k_i[M]t)}{k_i[M] - k_f'} \right\} \quad (11)$$

가 되고, $R_p = k_p[C^*][M]$ 의 관계식을 이용하면

$$\begin{aligned} R_p &= k_p[M][C^*] = \\ R_0 \left(1 - \frac{k_i[M] \text{EXP}(-k_f't) - k_f' \text{EXP}(-k_i[M]t)}{k_i[M] - k_f'} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

의 관계식이 얻어진다. 여기에서 $R_0 = k_p[M][C^*]_0$ 이다. 만일 촉매의 활성점이 안정하여 비활성화가 일어나지 않는다면 (12)식에 의해 속도식을 표현할 수 있을 것이다. 따라서 안정하여 비활성화가 일어나지 않는다고 가정하였던 C_1^* 에 의한 중합속도는 (12)식에 의해 표현할 수 있다. 그러나, 불안정한 C_2^* 의 경우에는 반응 (8)과 (9)에 나타난 것과 같은 비활성화 반응이 일어날 것이다. 비활성화반응이 1차로 진행된다고 가정하면^{12,13} C_2^* 에 대한 속도식은 다음의 미분방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} -d[S]/dt &= k_f'[S] \\ d[S^*]/dt &= k_f'[S] - k_i[S^*][M] - k_d[S^*] \\ d[C^*]/dt &= k_i[S^*][M] - k_d[C^*] \end{aligned} \quad (13)$$

앞에서와 마찬가지로 $t \rightarrow 0$ 일 때 $[S] \rightarrow [C^*]_0$ 라하면 (13)식의 해는

$$[C^*] = [C^*]_0 \left\{ \frac{k_i k_f' [M] \text{EXP}(-k_d t)}{k_d + k_i[M] - k_f'} \right\} \times \left\{ \frac{1 - \text{EXP}(-(k_f' - k_d)t)}{k_f' - k_d} - \frac{1 - \text{EXP}(-k_i[M]t)}{k_i[M]} \right\} \quad (14)$$

가 된다. 이제 안정한 활성점인 C_1^* 와 불안정한 C_2^* 의 농도를 감안하여 중합반응에 대한 전체 속도식의 표현은 (11)식과 (14)식으로 부터 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} R_p &= k_p[M]([C_1^*]_0 + [C_2^*]_0) = k_p[M][C_1^*]_0 \times \\ &\left(1 - \frac{k_i[M] \text{EXP}(-k_f't) - k_f' \text{EXP}(-k_i[M]t)}{k_i[M] - k_f'} \right) + \\ &k_p[M][C_2^*]_0 \left\{ \frac{k_i k_f' [M] \text{EXP}(-k_d t)}{k_d + k_i[M] - k_f'} \right\} \times \\ &\left\{ \frac{1 - \text{EXP}(-(k_f' - k_d)t)}{k_f' - k_d} - \frac{1 - \text{EXP}(-k_i[M]t)}{k_i[M]} \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

여기에서 $[C_1^*]_0$ 는 첫번째 종류의 활성점의 농도로 중합시에 비활성화가 일어나지 않아 50°C와 70°C에서 2시간 중합한 후에도 활성이 있어 이 때의 중합속도의 크기에 영향을 미치고, $[C_2^*]_0$ 는 두번째 종류의 활성점의 농도로 불안정하여 중합시간에 따른 중합속도의 저하에 영향을 미친다.

Fig. 4에 50°C와 70°C에서 첨가제를 첨가하지 않고 중합한 실험 결과(Fig. 1(a), Fig. 2(a)와 같음)와 (15)식을 이용하여 계산한 결과를 나타냈다. 실험결과를 위와 같은 모델식을 이용하여 잘 표현할 수 있음을 알 수 있다. (15)식에서 여러가지 미지의 속도상수를 구하기 위하여 사용한 알고리즘은 Nelder와 Mead가 고안한 최적화 방법이었다.¹⁵ 또한 사용한

$k_p = 451 \text{ l/mol s}$ 로 앞선 실험에서 구한 값을 사용하였다.⁵ 성장속도상수는 일반적으로 온도의 함수이지만 본 연구의 온도범위에서는 비슷한 범위의 값을 가지고 이 값의 소폭 변화가 중합속도곡선에 크게 영향을 미치지 않으므로 일정하다고 가정하였다. 계산에서 구한 파라미터값들을 문헌에 보고된 값과 함께 Table 1에 정리하였다. 전형적인 촉매에 비교하여 본 연구에서 사용한 촉매에 담지되어 있는 잠재 활성점(Ti)이 상대적으로 훨씬 작은 촉매입자에 균일하게 분포되어 있어 활성화가 대단히 빨리 진행되어 최대 중합속도에 이르는 시간이 훨씬 짧기 때문에 개시반응의 속도상수는 10^2 차수로 훨씬 크나, 다른 속도상수들은 거의 비슷함을 알 수 있다. 50°C에서 중합할 때의 총 활성점농도($[C_1^*]_0 + [C_2^*]_0$)는 0.

1182 mol/mol Ti로 일산화탄소 흡착법으로 구한 활성점의 농도인 0.16 mol/mol Ti⁵보다 작으나 일산화탄소 흡착법이 상한의 활성점 농도를 측정하는 방법임을 감안할 때 받아들일 수 있는 결과라 할 수 있다.

Table 1에서 주목할만한 또하나의 결과는 50°C와 70°C의 중합에서 중합속도를 저하시키는 것은 불안정한 $[C_2^*]_0$ 에 의해서 야기된다는 사실이다. 안정한 $[C_1^*]_0$ 값은 70°C와 50°C에서 모두 0.03 mol/mol Ti 정도로 비슷한 값을 보이지만, $[C_2^*]_0$ 값은 약 0.04와 0.08 mol/mol Ti로 2배의 차이를 보임을 알 수 있다. $[C_2^*]_0$ 가 이와같이 두배의 차이를 보이는 것은 촉매를 70°C의 분위기 접촉하였을 때 중합활성점 형성반응(1)과 (2)가 저해를 받고 대신에 S*의 비활성화 반응 (9)가 높은 중합온도에서 촉진되기 때문으로 해석할 수 있다. 이는 Fig. 1~3의 실험결과를 설명하기 위하여 도입하였던 가설(촉매에 두종류의 활성점이 존재하며, 70°C까지의 중합온도에서 중합속도를 저하시키는 것은 불안정한 활성점에 의해 야기됨)이 타당함을 보여주는 결과라 할 수 있다. Table 1에 나타낸 인자들을 이용하여 활성점 $[C_1^*]_0$ 와 $[C_2^*]_0$ 의 중합시간에 따른 변화에 의해 야기된 중합속도의 변화를 (11)식과 (14)식을 이용하여 구한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 이 그림에서 중합시간이 120분 일 때의 중합속도는 주로 안정한 $[C_1^*]_0$ 에 의해 결정됨을 알 수 있다.

30~40°C의 온도에서 활성점의 붕괴를 무시할 수 있다고 하면 Fig. 3으로 부터 제 3성분의 첨가여부에 따르는 활성화에너지를 30~50°C의 온도구간에서 구할 수 있다. 일반적으로 쥘글러-나타 촉매에 의한

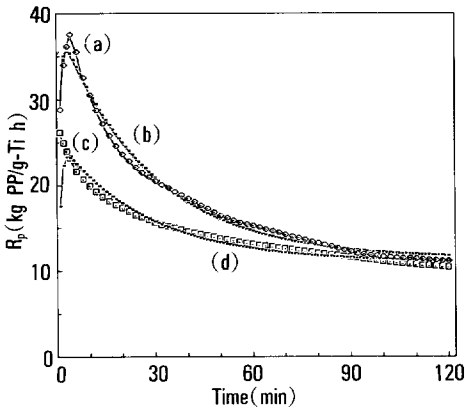


Fig. 4. Kinetics of propylene polymerization at 50°C, curve (a) (from Fig. 1(a)) and (b) (calculated using Eq. 15), and at 70°C, curve (c) (from Fig. 2(a)) and (d) (calculated using Eq. 15).

Table 1. Kinetic Parameters for Propylene Polymerization

Catalytic System	T (°C)	$[C_1^*]_0$ (mol/mol Ti)	$[C_2^*]_0$ (mol/mol Ti)	k_i' (min ⁻¹)	k_i (l/mol min)	$k_d \times 10^2$ (min ⁻¹)	Ref.
α -TiCl ₃ -AlEt ₃	70	—	—	0.05	0.10	4.42	[16]
	56	—	—	0.02	0.04	2.54	[16]
VCl ₃ -Al(i-Bu) ₃	60	0	—	0.05	0.88	0.18	[17]
α -TiCl ₃ -AlEt ₃	57	0.1	0.2	0.50	3.30	0.25	[13]
This system	50	0.0332	0.0796	1.46	107.35	3.59	
	70	0.0322	0.0407	1.27	241.77	3.69	

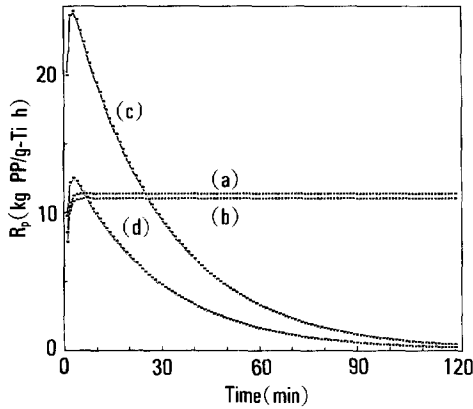


Fig. 5. The variation of polymerization rate induced by the change of $[C_1^*]_0$ and $[C_2^*]_0$ at 50°C , curve (a) (calculated using Eq. 11) and (c) (calculated using Eq. 14), and at 70°C , curve (b) (calculated using Eq. 11) and (d) (calculated using Eq. 14).

올레핀의 중합에서 중합속도는 모노머의 농도에 1차로 비례하기 때문에

$$R_p = k_p [M]_b \quad (16)$$

$$k_p = k_0 \exp(-E_{app}/RT) \quad (17)$$

$$\ln(\bar{R}_p/[M]_b) = -E_{app}/RT + \text{상수} \quad (18)$$

가 되며, 여기에서 $[M]_b$ 는 프로필렌의 과상(bulk) 농도, E_{app} 는 겉보기 활성화에너지, k_p 는 성장속도 상수이다. Fig. 6에 윗 식을 기초로 한 Arrhenius 플롯을 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 의 범위에서 나타낸 것이다. $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 의 범위에서는 직선이 얻어지나, $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 의 범위에서는 활성점의 비활성화로 인하여 직선이 얻어지지 않음을 알 수 있다. Fig. 6에 나타낸 것과 같이 겉보기 활성화에너지는 $6.2 \sim 7.5 \text{ kcal/mol}$ 이었다. 활성화에너지값은 첨가제로서 PTES를 첨가할 경우 공히 약간 높은 값을 보였는데 이는 PTES를 첨가할 경우 높은 활성을 얻기 위해서는 반응온도가 높아야 함을 보여주는 결과이다. PTES의 첨가에 따라 PTES와 AlEt_3 , PTES와 촉매내의 내부전자공여체, PTES와 Ti활성점사이의 복잡한 평형이 낮은 온도에서는 느리게 형성되기 때문으로 생각된다. 그러나,

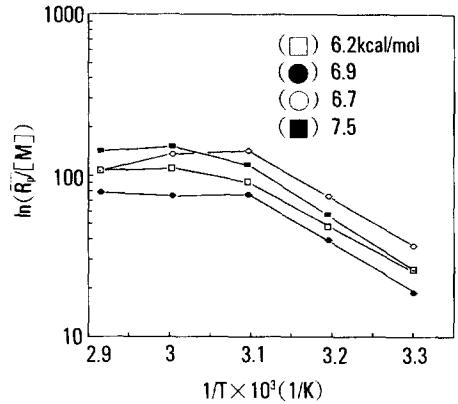


Fig. 6. Arrhenius plot of average polymerization rate. The captions are the same as those in Fig. 3.

이렇게 형성된 활성점은 앞선 결과에서 이미 보여주었듯이(Fig. 1) PTES가 참여하지 않는 활성점보다 안정성이 우수하였다. PTES의 첨가가 촉매의 입체규칙도에 미치는 영향은 그동안 연구가 활발히 진행되었으나, 중합속도에 미치는 영향은 연구가 부족하며 이의 상세한 연구를 여러가지 외부전자공여체를 대상으로 하여 본 연구실에서 진행중이다.

본 연구는 1991년도 과학재단의 부분적인 지원에 의해서 수행되었기에 이에 감사드립니다(과제번호 : 913-1005-005-2).

참 고 문 헌

1. R. Spitz, J. L. Lacombe, and A. Guyot, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2641 (1984).
2. S. A. Sergeev and V. A. Zakharov, *Makromol. Chem.*, **185**, 2 (1984).
3. T. Keii, E. Suzuki, M. Tamura, M. Murata, and Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **183**, 2285 (1982).
4. P. C. Barbe, G. Cecchin, and L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 1 (1987).
5. I. Kim and S. I. Woo, *Polymer(Korea)*, **15**(3), 348 (1991); *ibid.*, **15**(4), 417 (1991); *ibid.*, **15**(5), 514 (1991).

6. M. Koika and N. Kashiwa, *Jap. Patent(Kokai)* 58-83006, 1983.
7. K. Soga and T. Shiono, "Transition Metal Catalyzed Polymerizations", R. P. Quirk, ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988, p. 266.
8. G. Guastalla and G. Giannini, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 519 (1983).
9. J. C. W. Chien, C. I. Kuo, and T. Ang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 723 (1985).
10. J. C. W. Chien and C. I. Kuo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 761 (1985).
11. I. Kim, PhD Thesis, KAIST, 1990.
12. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha, Tokyo (1972).
13. Y. V. Kissin, "Isospecific Polymerization of Olefins", Springer-Verlag, New York (1985).
14. J. Boor, Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York (1979).
15. D. M. Himmelblau, "Applied Nonlinear Programming", McGraw-Hill, New York (1972).
16. G. Natta and I. Pasquon, *Adv. Catal.*, **11**, 1 (1959).
17. L. A. Novokshonoa, G. P. Berseneva, V. I. Tsvetkova, and N. M. Chirkov, *Vysokomol. Soedin.*, **A9**, 562 (1972).