

고활성 촉매에 의한 에틸렌의 중합에서 수소의 영향

김 일
울산대학교 화학공학과
(1992년 12월 28일 접수)

Effect of Hydrogen on Ethylene Polymerization over High-activity Catalysts

Il Kim

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

(Received December 28, 1992)

요약 : 모노에스테르 및 디에스테르를 함유한 여러가지 염화마그네슘 남지 고활성 촉매를 이용하여 에틸렌의 슬러리상 중합을 행하였다. 중합시간에 따른 고분자의 분자량 변화에 대한 자료를 이용하는 전래의 방법에 의해 활성점농도를 측정하였다. 활성점농도는 0.257~0.481 mol/mol Ti이었으며 일산화탄소 흡착법으로 구한 값과 유사하였다. 수소의 첨가가 중합속도 및 분자량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수소의 첨가량을 달리하여 중합을 행하였다. 수소의 첨가에 따라 중합속도가 $R_p^H = R_p^0 / (1 + \beta [H_2]^{0.5})$ 관계식에 따라 감소하였으며, $\beta = 0.27 \sim 0.35 \text{ cm Hg}^{0.5}$ 이었다. 그러나, 수소의 첨가가 활성점의 비활성화에는 큰 영향을 미치지 않았다. 수소량에 따른 분자량의 감소는 $(\bar{M}_n^0 / \bar{M}_n^H) \propto [H_2]^{0.5}$ 의 비례관계식을 따랐으며, 이는 해리흡착된 수소원자가 연쇄이동에 참여함을 의미한다. 수소원자가 연쇄이동에 참여할 때 수소에 의한 연쇄이동속도상수($k_{tr,H}$)는 $1.94 \times 10^{-3} \sim 4.33 \times 10^{-3} \text{ atm}^{0.5} \text{ s}^{-1}$ 임을 알 수 있었다.

Abstract : Slurry-phase polymerization of ethylene has been carried out over various high-activity $MgCl_2$ -supported catalysts containing mono- or di-ester. The concentration of active sites was estimated using the data of molecular weight variation on polymerization time. The concentration of active sites was 0.257~0.481 mol/mol Ti which agrees with that obtained by the adsorption method of carbon monoxide. The effect of hydrogen on polymerization rate and molecular weight of polymer has been investigated by varying the amount of hydrogen added. The polymerization rate decreased according to relation $R_p^H = R_p^0 / (1 + \beta [H_2]^{0.5})$, in which β is in the range of 0.27~0.35 $\text{cm Hg}^{0.5}$. However, the addition of hydrogen had little influence on deactivation of active sites. The molecular weight of polymer decreased according to the relation $(\bar{M}_n^0 / \bar{M}_n^H) \propto [H_2]^{0.5}$, indicating that the dissociatively adsorbed hydrogen atom participates in transfer reaction. The rate constant of chain transfer by hydrogen was estimated to be in the range of $1.94 \times 10^{-3} \sim 4.33 \times 10^{-3} \text{ atm}^{0.5} \text{ s}^{-1}$ from the detailed kinetic study.

서 론

전래의 Ziegler-Natta 촉매를 이용하여 올레핀을 중합할 경우 상당히 넓은 분자량분포의 폴리올레핀이 얻어진다. 대개 분자량이 큰 성분은 용융점도가 커 성형에 악영향을 미친다. 이를 개선하기 위해서 수소분자가 공업적으로 분자량조절제로 널리 사용되어 왔으며 수소분자의 반응기구 및 작용방법에 관한 연구가 여러가지 촉매계를 사용하여 활발히 진행되었다.¹⁻⁵ 그러나, 중합에 미치는 수소의 영향에 관한 근본적인 이해를 위한 실험이 아직까지도 정립되어 있지 않아 완벽하게 설명할 수 있는 이론이 나오지 않고 있다. 다만 지금까지 수소의 영향에 대하여 알려진 것은 수소의 첨가에 따른 중합속도의 영향, 중합체의 분자량 및 분자량 분포에 미치는 영향 등 몇가지에 지나지 않는다. 일반적으로 수소를 첨가함으로써 아래 식에 나타낸 것과 같이 중합속도가 감소되고⁵

$$R_p^H = R_p^0 / (1 + \beta [H_2]^{0.5})$$

아울러 중합체의 분자량도 감소된다.⁶

$$\bar{M}_n^H = \bar{M}_n^0 / (1 + \alpha [H_2]^m)$$

MgCl₂에 납지시킨 고활성 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 실험결과에 의하면 프로필렌의 중합에서는 수소가 중합활성을 증가시키지만 에틸렌의 중합에서는 수소의 첨가에 따라 중합속도가 감소되었다.^{1,5} 그러나, 이 결과도 일반적인 결과로 받아들이기에는 그 실험결과가 충분하지 않다. 올레핀의 중합시에 수소를 첨가함으로써 생기는 위와 같은 복잡한 효과를 설명하기 위하여 여러가지 가설이 보고되었으나 완벽한 것은 아니다.^{4,7} 더우기 현재까지 MgCl₂납지 고활성촉매계를 이용하여 발표된 수소의 영향도 그 대부분이 프로필렌의 중합에 적용한 것이어서 에틸렌의 중합에서 수소의 영향에 관한 실험결과가 부족한 실정이다. 이와 같은 점을 고려하여 본 논문에서는 모노에스테르 및 디에스테르가 첨가된 여러가지 고활성 촉매계를 사용한 에틸렌 중합에서 수소가 중

합속도 및 분자량에 미치는 영향을 상세히 조사하고자 한다.

실 험

시 약. 시약용 질소와 (주)대한유화에서 입수한 공업용 에틸렌은 Fisher제의 산소제거용관과 분자체관(5Å/13X)을 통과시켜 잔존하는 산소와 수분을 제거한 후 사용하였다. 용매로 사용한 헵탄(Tedia Co., USA)은 나트륨 존재하에서 6시간 이상 증류한 후 사용하였다. 염화벤젠(Kanto Chem. Co.)과 Benzoyl Chloride(Aldrich Co.)는 보통의 방법에 의하여 정제한 후 사용하였다. 삼에틸알루미늄(AlEt₃, TEA)은 헥산용액상태(12.5 wt%)로 대한유화(주)로부터 입수하여 후처리없이 사용하였다. 촉매성분으로 사용된 무수 염화마그네슘(Aldrich), 염화티탄(Kanto Chem. Co.), 이에톡시마그네슘(Strem Chem. Co.), Ti(OBu)₄ (Aldrich) 등은 구입하여 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

촉매의 합성. 촉매의 합성은 질소분위기에서 교반과 열탕여과(hot filtering)를 용이하게 할 수 있도록 설계한 500 ml 용량의 반응기에서 행하였다. 본 연구의 촉매는 크게 두가지로 내부전자공여체(Internal Lewis Base)로 모노에스테르나 또는 디에스테르를 함유하여 제조하였다. 이들 촉매제조 가장 큰 특징은 일반적 방법처럼 에스테르를 직접 촉매제조 과정에 투입하는 것이 아니고 반응과정에서 에스테르가 생성되도록 한 것이다. 촉매의 분석에 관한 자세한 것은 앞선 논문에 발표한 바 있다.⁸⁻¹⁰

우선 모노에스테르 촉매를 합성하기 위하여 상온에서 5시간 불분쇄한 50 mmol의 이에톡시마그네슘을 반응기에 넣고 75 ml의 염화벤젠에 15.6 mmol의 benzoyl chloride를 혼합한 용액을 가한 후 100°C에서 3시간동안 반응시켰다. 여기에 75 ml의 사염화티탄을 20분동안 서서히 가하여 3시간동안 반응시킨 후 열탕여과하고 미반응물을 제거하기 위하여 상온에서 150 ml씩의 헥산으로 7차례 세척하여 헥산의 슬러리상태로 보관하였다(이하 이 촉매를 CAT-A라

한다). CAT-A에 50 ml의 사염화 티탄과 5.2 mmol의 benzoyl chloride를 다시 한번 서서히 가하여 100°C에서 2시간동안 반응시켰다. 이 혼합물을 열탕여과하고 150 ml씩의 헥산으로 7차례 세척한 후 헥산에 슬러리상태로 보관하였다. 이하 이 촉매를 CAT-B라 한다.

디에스테르 촉매는 이에톡시마그네슘 대신에 상온에서 10시간 불분쇄한 50 mmol의 염화마그네슘과 25 mmol의 사부톡시티탄 및 13 mmol의 무수프탈산을 상온에서 혼합 교반시켰다. 이 혼합물에 75 ml의 염화벤젠과 75 ml의 사염화티탄의 혼합용액을 20분에 걸쳐서 서서히 주입하였다. 주입이 완료되면 온도를 110°C로 올려 3시간동안 반응시킨 후, 이 온도에서 혼합물을 여과하였다. 여과된 고형물은 일회에 150 ml의 헵탄으로 상온에서 3회 세척시켰다. 얻어진 고형물에 100 ml의 사염화티탄을 가하여 130°C에서 1시간 반응시킨 후 여과하였다. 여과된 고체를 150 ml씩의 헵탄으로 7회 세척하면 티탄의 담지량이 2.5 wt%인 붉은 갈색의 디에스테르 담지촉매(이하 CAT-C라 한다)가 얻어졌다.

중합반응. 에틸렌의 상압, 슬러리 중합은 250 ml 초자반응기에서 행하였으며 반응물의 교반은 자석교반기를 이용하였다. 재연성 있는 중합을 행하기 위해서는 중합에 필요한 혼합물들을 동일한 방법으로 혼합하는 것이 무엇보다도 필요하다. 우선 100 ml의 헵탄을 질소분위기하에서 반응기에 주입하고 정해진 양의 AlEt₃를 첨가하였다. 질소를 반응기에서 뽑아내고 에틸렌으로 치환하였다. 이 용액의 온도를 원하는 온도까지(주로 50°C) 올린 후 필요한 경우 수소를 일정량 주입하고 에틸렌을 용액에 포화시켰다. 기액평형에 도달하였을 때 촉매를 주사기로 반응기에 주입함으로써 중합을 시작하였다.

기-액 접면을 통한 모노머 확산저항을 막기 위하여 중합시 1600 rpm의 속도로 교반하였으며 반응기의 온도는 ±0.1°C로 조절하였다. 또한 중합속도는 에틸렌의 양을 질량유량계로 A/D 변환기를 통하여 연결된 개인용 컴퓨터에 매 0.01초마다 기록하였다. 이렇게 구한 고분자 수율과 중량법으로 얻은 결과

±5% 이내로 일치하였다. 중합장치 및 중합과정은 앞선 논문에 상세히 보고한 바 있다.⁹

촉매 및 중합물의 분석. 촉매내에 함유된 티탄함량은 UV/VIS 분광광도계를 이용하여 측정하였다.

중합물의 평균분자량과 분자량 분포는 Water Associates model GPC-150C의 GPC(gel permeation chromatography)로 측정하였다. 용매로는 삼염화벤젠을 사용하고 컬럼의 온도를 140°C로 하며 보정을 위하여 표준 폴리스티렌시료를 사용하였다. 수평균 분자량이 다른 폴리스티렌 표준시료를 사용하여 폴리에틸렌과 폴리스티렌의 Q인자를 비교함으로써 폴리에틸렌의 분자량을 표준시료인 폴리스티렌의 분자량으로부터 계산하였다. 또한 데칼린을 용매로 하여 135°C±0.1°C에서 변형 Ubbelohde 점도계를 사용하여 고유점도 $[\eta]$ 를 측정하였다. 점도-분자량의 관계식은 앞선 논문¹⁰에서 구한 것을 사용하였다.

$$[\eta] = 6.63 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.68} \quad (1)$$

결과 및 토론

올레핀의 중합에서는 중합초기에 고분자의 분자량이 급격히 커져 특정한 값에서 일정하게 되는 특징이 있다. 이와 같은 거동은 저온(50°C 이하), 저압에서 중합하였을 때 특히 전형적으로 나타난다. 중합속도에서는 이 때 속도가 최대에 이르는 가속화주기(acceleration period)가 나타난다. 이와 같은 거동은 음이온중합에서 전형적으로 일어난다. 따라서 올레핀중합에서 중합초기를 quasi-living chain 기구로 가정하여 설명할 수 있으며, 음이온중합에서 처럼 시간에 따른 수율의 변화로 활성점을 측정할 수 있다. 이 방법은 최근에 Haward 등^{11,12}과 Böhm 등¹³에 의해 보고되었다. Haward 등에 의해 발표된 식은

$$\begin{aligned} Y/\bar{M}_n &= (1 + k_{tr}[X]t)[C^*] \\ &= [C^*]_0(t=0 \text{ 일 때}) \end{aligned} \quad (2)$$

으로 여기에서 Y는 시간 t에서의 고분자의 수율이며, k_{tr}은 연쇄이동제 X(수소, 금속알킬 등)에 대한 속도

상수이다. (2)식을 이용하여 Y/\overline{M}_n 대 시간의 플롯에서 $t=0$ 의 외삽으로 부터 $[C^*]_0$ 를 구할 수 있다. 이를 위해서는 우선 시간에 따른 \overline{M}_n 의 변화와 중합속도를 측정하여야 한다. Fig. 1에 시간에 따른 CAT-A, CAT-B, CAT-C를 이용한 에틸렌 중합에서 중합 시간에 따른 촉매의 수율을 구한 결과를 나타냈다. 촉매의 활성과 재연성을 극대화시키고 물질 및 열확산저항을 방지하기 위해 기본적인 중합속도에 영향을 미치는 조작조건을 미리 실험한 후 이 실험을 행하였다. Fig. 1로 부터 이들 촉매들은 초기에 중합속도가 일정하여 활성점농도가 시간에 따라 일정할 것으로 예상되는 초기구간이 존재하기 때문에 활성점농도를 측정하기 위하여 (2)식을 사용할 수 있다. 또한 중합시간에 따른 이들 촉매의 수평균분자량의 변화를 조사하였다(Fig. 2). 분자량이 중합초기에 급격히 증가하다 그후에는 거의 일정한 모양이다. 이와같은 형태의 곡선은 γ -TiCl₃-AlEt₂Cl 촉매계에 의한 에틸렌 중합¹⁴ 혹은 α -TiCl₃-AlEt₃⁶ 및 VCl₃-Al(i-Bu)₃ 촉매계¹⁵에 의한 프로필렌 중합에서 나타난다. 이와 같은 수평균 분자량의 거동은 이미 보고된 고활성 촉매로부터 얻은 실험결과와도 일치하는 것이다.^{13,16,17~19} 여기에서 얻은 수평균분자량은 중합시간에 따라 분자량분포가 일정하다는 가정하에서 (1)식을 이용하여 구하였다.

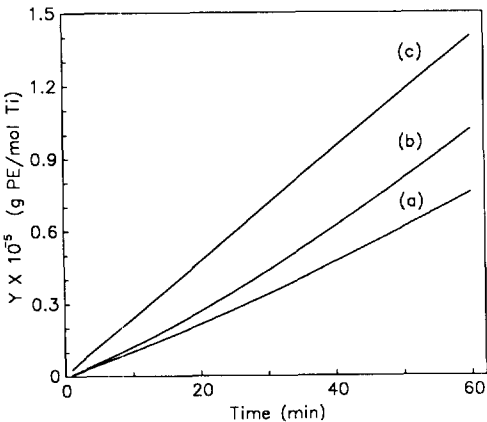


Fig. 1. Kinetics of ethylene polymerization with (a) CAT-A, (b) CAT-C, and (c) CAT-B: Ti = 4.1×10^{-4} g, $[C_2H_4] = 0.1$ M, T = 50°C, $[AlEt_3] = 8.9$ mM.

CAT-A, CAT-B, CAT-C 촉매를 이용하여 1시간 동안 중합한 폴리에틸렌의 분자량분포를 Fig. 3에 나타냈다. CAT-B로 얻어진 고분자가 MWD=5.2로 가장 넓은 분자량분포를 보이며 따라서 세가지 촉매 중 가장 다양한 활성점으로 이루어져 있음을 알 수 있다. CAT-A와 CAT-C에 의한 고분자의 분자량분포는 각각 3.8과 4.2로 전형적인 MgCl₂담지촉매로 얻어진 값들과 유사하다.^{20~23} 이와 같은 분자량분

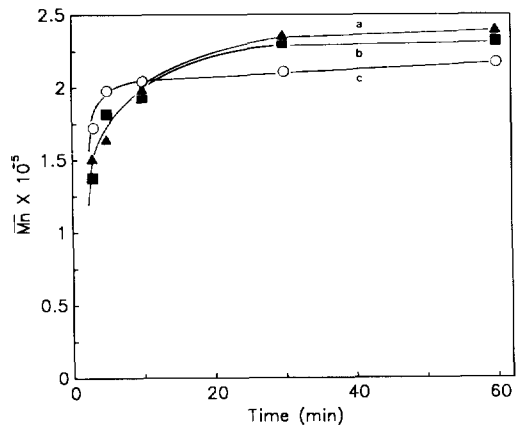


Fig. 2. Dependence of polymer molecular weight on time for ethylene polymerization with (a) CAT-A, (b) CAT-C, and (c) CAT-B.

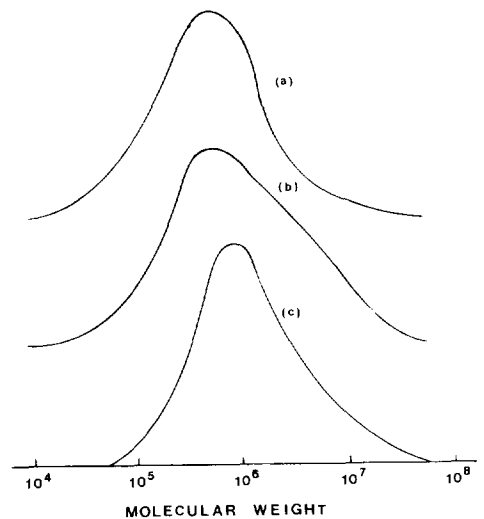


Fig. 3. GPC curves of polyethylene obtained by (a) CAT-A, (b) CAT-B, and (c) CAT-C.

포값을 본 연구에서 수평균분자량을 구하기 위해 사용하였다.

(2)식을 이용하여 활성점농도를 구하기 위하여 위에서 얻어진 결과를 정리한 Y/\bar{M}_n 대시간의 플롯을 Fig. 4에 나타냈다. 이 그림으로부터 $t=0$ 일 때 초기활성화농도($[C^*]_0$)를 구할 수 있으며, 그 결과를 문헌의 자료와 함께 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 알 수 있듯이 위와 같은 방법으로 구한 활성점농도값은 일산화탄소 흡착법으로 구한 값¹⁰과 유사하며 비슷한 촉매계에서 구한 값²⁹과도 비슷한 수준에 있음을 알 수 있다.

여기에서 구한 활성점농도값으로 판단할 때 에틸렌의 중합에서 촉매의 활성도는 촉매에 함유되어 있는 내부전자공여체의 종류뿐만 아니라 합성과정에서 유발될 수 있는 전자공여체와 촉매계와의 결합력의 세기가 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다. 이들 촉매를 이용한 프로필렌의 중합에서 이미 보고되었듯이 CAT-A에 담지되어 있는 노보에스테르는 아직 활성화가 완전히 되지 않은 촉매계(촉매계에 염소화가 완전히 진행되지 않아 $MgCl_2$, $TiCl_4$ 외에도 Mg

$Cl_x(OEt)_{2-x}$, $TiCl_x(OEt)_{4-x}$ 등의 종들이 함유되어 있음)와 강한 결합을 형성하고, 촉매와의 결합력이 강하여 중합도중에 공촉매의 작용에 의해 전자공여체의 탈착이 일어나지 않아 에틸렌에 활성이 있을 수 있는 활성점을 차단하는 역할을 할 것으로 생각할 수 있다. 따라서 에틸렌중합에 대한 활성점의 농도가 다른 촉매에 비교하여 낮으며, 활성점의 종류도 다

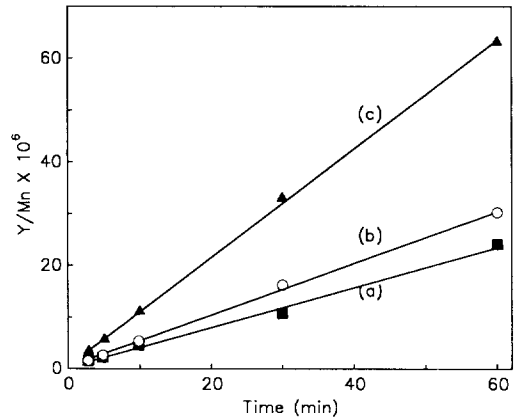


Fig. 4. Y/\bar{M}_n versus time plots of (a) CAT-A, (b) CAT-C, and (c) CAT-B.

Table 1. Active Center Concentration Determined by Molecular Weight Method

Catalyst	Monomer	Temp. (°C)	$10^3[Ti^*]$ (mol/mol)	k_p^{**} (l/mol s)	Ref.
α - $TiCl_3/AlEt_2Cl$	Propylene	70	2~6.3	2.5	24
γ - $TiCl_3/AlEt_2Cl$	Ethylene	40	15	76.5	25
$(TiCl_4/MgC_8H_{17}Br)/AlEt_3$	Ethylene	50	600	—	26
$(TiCl_4/Mg(OEt)_2)/AlEt_3$	Ethylene	85	700	80	13
δ - $TiCl_3/AlEt_3$	Propylene	41	15	31	27
$TiCl_4/MgCl_2/EB/AlEt_3$	Propylene	41	23	440	28
$TiCl_4/Mg(OEt)_2/Al(i-Bu)_3$	Ethylene	60	23	12000	15
$MgCl_2$ -supported Ti compound (3rd generation catalyst)	Ethylene	80	420~560	2100~2700	29
CAT-A	Ethylene	50	314	226	42 ^a
		50	257	276	
CAT-B	Ethylene	50	470	313	42
		50	481	306	
CAT-C	Ethylene	50	401	177	42
		50	459	155	

^aThe results in reference 42 are based on CO adsorption method.

** k_p was estimated from the relation $R_p = k_p[Ti^*][M]$.

양하지 않아 분자량분포도 가장 좁게 나타난 것으로 판단 된다. 같은 종류의 전자공여체를 함유하고 있지만 이와 다른 경우를 CAT-B를 이용한 에틸렌 중합에서 찾아볼 수 있다. 이 촉매에 담지되어 있는 내부전자공여체는 활성화가 완전히 진행되어 염소화가 완전히 못한 화학종의 양이 무시할 수 있을 정도로 작은 촉매계와 강한 결합력을 형성하지 못하기 때문에¹⁰ 중합과정에서 공촉매와의 반응에 의해 착물을 형성하면서 촉매계에서 탈착이 일어나^{30,31} 적절한 외부전자공여체를 첨가하지 않을 경우 프로필렌과 같은 α -올레핀에는 활성이 없으나 에틸렌에는 활성이 있는 새로운 활성점이 형성되어 에틸렌 중합에서의 활성점농도가 크게 나타난 것으로 생각할 수 있다. 디에스테르를 함유하고 있는 CAT-C의 경우에는 CAT-A와 CAT-B의 중간적인 성질을 보이는 것으로 볼 수 있다.

(2)식을 이용하여 활성점농도를 측정하는 이 방법은 분자량분포가 시간에 따라 변하지 않는다는 가정 하에서 수평균분자량을 점도의 측정으로부터 간접적으로 측정하였기 때문에 이 과정에서 오차가 발생할 수 있으며, 시간에 따라 활성점농도가 크게 변화하지 않는 촉매계에서 정확도가 배가된다.³² 따라서 CAT-A, CAT-B, CAT-C를 프로필렌의 중합에 적용할 경우에는 시간에 따른 중합수율의 변화가 에틸렌의 중합에서와는 다르게 나타날 것으로 예상되기 때문에 이 방법에 의해서 활성점농도를 측정할 경우 정확도에서 문제가 발생할 수 있다.

올레핀중합에서 분자수소는 고분자의 분자량을 줄이거나 조절하기 위하여 성장연쇄이동제로서 널리 사용되고 있다.^{33,34} Natta는 α -TiCl₃/AlEt₃촉매에 의한 에틸렌 및 프로필렌의 중합에서 고분자의 분자량 및 중합속도에 미치는 영향을 조사하였다. 그는 고분자의 분자량은 수소분압의 1/2승에 비례하여 감소하는 결과를 얻어냈다.³⁵

$$\bar{M}_n = 1/(K_1 + K_2[P(H_2)]^{1/2}) \quad (3)$$

또한 수소분압의 증가에 따라 중합속도가 낮아지는 실험결과도 얻었는데 그는 이를 에틸렌이 Cat-H

결합에 첨가되는 재활성화 반응이 느리게 진행되기 때문으로 해석하였다. Bourat 등³⁶은 TiCl₃/AlEt₂Cl 촉매를 이용한 프로필렌의 중합에서 수소분자대신에 삼중수소분자를 중합사슬이동제로 사용하였다. 이 실험에서 각 고분자사슬에 단 한개의 삼중수소만이 결합되어 있는 것을 밝혀내고 그는 이 결과를 Cat-H가 프로필렌 중합에서 활성이 없기 때문으로 해석하였다. 이 결과와는 반대로 γ - 및 δ -TiCl₃ · 1/3AlCl₃ 촉매는 올레핀중합에서 수소의 첨가에 의해 중합속도가 증가한다는 결과도 발표되었다.^{3,4,9,37} 여기에서 사용된 올레핀은 프로필렌을 비롯하여 4-methyl-1-pentene, 1-butene 등이었다. 이와 같은 실험결과를 설명하기 위하여 여러가지의 가설이 소개되었으나 아직까지도 확실하지 않는 것으로 받아들여지고 있다.

MgCl₂ 담지촉매계에 의한 프로필렌중합의 경우 수소의 첨가에 따라 중합속도가 감소되거나(TiCl₄/MgCl₂/AlEt₃/EB 촉매계),³⁸ 수소의 첨가에 따라 최대중합속도는 증가되나 전체수율은 감소한다는 실험결과가 발표되었으나(TiCl₄/EB/PC/MgCl₂/AlEt₃/MPT 촉매계),³⁹ Guastalla 등¹이 TiCl₄/MgCl₂/AlEt₃ 촉매계에 대하여 조사한 상세한 실험결과에 의하면 중합속도가 증가하였다. 이들 촉매보다 활성이 훨씬 높은 제3세대 MgCl₂ 담지촉매까지 개발된 현재는 프로필렌중합의 경우 수소의 첨가에 따라 중합속도가 증가한다는 실험결과가 지배적이다.

그러나 프로필렌 중합에서 수소의 첨가로 중합속도가 증가한다 해도 같은 촉매계를 이용한 에틸렌의 중합에서는 다른 양상이 나타날 수 있다. 실례로 Chien 등⁴⁰은 TiCl₄/EB/PC/MgCl₂/AlEt₃/MPT 촉매계를 이용한 에틸렌의 중합에서 수소를 첨가함에 의해서 중합속도가 낮아짐을 밝혀냈고, Mg화합물을 함유하는 다른 촉매계에서도 비슷한 결과가 발표되었다.^{41,42} 이상과 같은 발표결과를 정리하면 중합속도에 미치는 수소의 영향은 촉매계 뿐만 아니라 단량체의 종류에 따라서도 달라지는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 초고활성 제3세대 촉매의 경우 에틸렌의 중합에서 어떤 거동을 보이는가를

상세히 조사할 필요가 있다.

CAT-A, CAT-B 및 CAT-C를 이용한 에틸렌의 중합에서 수소의 영향을 알아보기 위하여 에틸렌의 농도를 일정하게 하고 수소의 양을 변화시켜 50°C에서 중합을 행하였다. Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7에 각각 CAT-A, CAT-B 및 CAT-C을 이용한 중합속도곡선을 나타냈다. 모든 촉매에서 수소를 첨가함으로써

중합속도가 감소함을 알 수 있다. 이들 촉매계에서는 수소 첨가의 여부에 관계없이 최대중합속도에 까지 이르는 시간이 무시할 수 있을 만큼 짧은 것으로 보아 촉매계에 균일하게 분포된 활성점이 중합초기에 빠르게 활성화 됨을 알 수 있다. CAT-A와 CAT-C는 수소를 첨가하지 않을 경우와 소량의 수소만을 첨가할 경우 중합속도가 계속 증가하는 곡선(accelerating rate curve)을 보이며, CAT-C는 수소가 첨가되지 않으면 중합속도가 일정한 거동(constant rate curve)을 보인다. 그러나, 모든 촉매의 경우 수소의 첨가량이 많아지면 중합속도가 중합시간에 따라 감소하는 거동(decay rate curve)으로 바뀌는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 위의 중합결과를 정리하여 수소첨가량에 따른 1시간동안의 평균중합속도($R_{p,1hr}$)의 변화를 나타냈다. 소량의 수소만을 첨가하여도 중합속도가 급격히 감소하며, 수소의 양이 많아지면 감소율이 작아짐을 알 수 있다. 이는 일부의 활성점이 수소와의 작용에 의해 활성이 없는 활성점으로 바뀌는 것을 보여주는 결과라 할 수 있다. 변화폭은 CAT-B 촉매가 가장 크고 CAT-A가 가장 작으며, 이와같은 중합속도의 변화폭은 특히 공업적으로 중요한 의미를 가

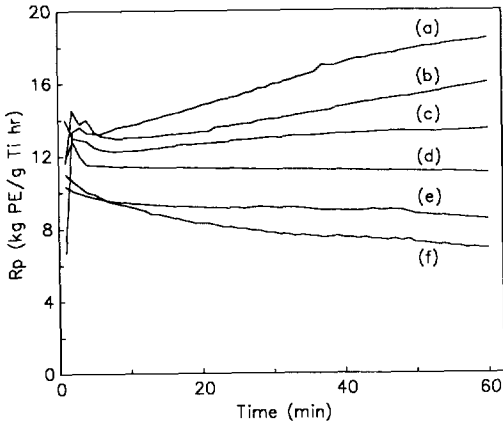


Fig. 5. Ethylene polymerization rate profiles by CAT-A at $[AlEt_3]=8.9\text{ mM}$, $Ti=4.1 \times 10^{-4}\text{ g}$, $[C_2H_4]=0.1\text{ M}$, $T=50^\circ\text{C}$ and various hydrogen pressure of (a) 0 torr, (b) 24 torr, (c) 48 torr, (d) 120 torr, (e) 240 torr, and (f) 360 torr.

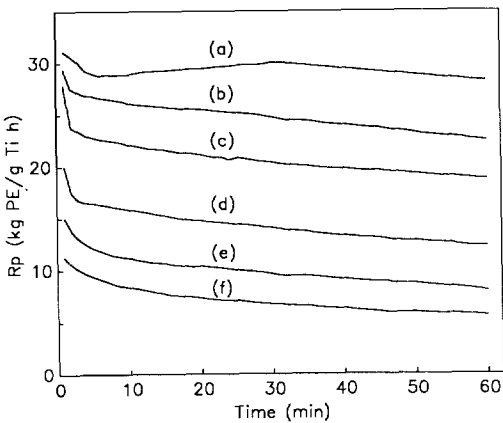


Fig. 6. Ethylene polymerization rate profiles by CAT-B at $[AlEt_3]=8.9\text{ mM}$, $Ti=4.1 \times 10^{-4}\text{ g}$, $[C_2H_4]=0.1\text{ M}$, $T=50^\circ\text{C}$ and various hydrogen pressure of (a) 0 torr, (b) 24 torr, (c) 48 torr, (d) 120 torr, (e) 240 torr, and (f) 360 torr.

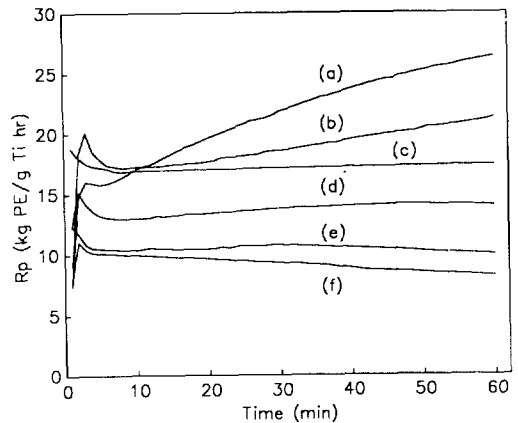


Fig. 7. Ethylene polymerization rate profiles by CAT-C at $[AlEt_3]=8.9\text{ mM}$, $Ti=4.1 \times 10^{-4}\text{ g}$, $[C_2H_4]=0.1\text{ M}$, $T=50^\circ\text{C}$ and various hydrogen pressure of (a) 0 torr, (b) 24 torr, (c) 48 torr, (d) 120 torr, (e) 240 torr, and (f) 360 torr.

진다. 가장 이상적인 경우는 수소의 첨가가 중합속도에 영향을 주지 않고 분자량을 조절할 수 있는 경우일 것이다. 이와 같은 차원에서 CAT-A가 가장 이상적이거나 다른 촉매의 경우도 고분자 정제과정이 필요하지 않을 만큼 활성이 높다.

Ziegler-Natta촉매반응에서 가장 확실하지 않은 반응은 아마도 활성점의 비활성화반응일 것이다. 수소의 첨가에 따른 촉매 활성점의 비활성화반응 한가지만 보더라도 수소의 첨가에 따라 형성될 수 있는 화학종의 다양성을 감안할 때 간단한 문제로 볼 수 없다. 다만 Fig. 5~Fig. 8에서 보았듯이 수소의 양이 많아짐에 따라 평균중합속도의 감소폭이 줄어드는 것으로 보아 Natta가 제안한 바와 같이³⁵ 수소첨가에 따라 연쇄이동반응에 이은 재활성화반응이 $\alpha\text{-TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ 촉매계에서와 같이 느리게 진행되는 반응기구를 상상할 수 있다. 또한 수소가 단량체, 공촉매와 함께 촉매활성점에 경쟁흡착하는 Langmuir-Hinshelwood 반응기구도 상상할 수 있으나, 이와 같은 반응기구에 의해 복잡하게 일어날 것으로 예상되는 여러가지 화학종들의 반응을 정확하게 표현하기란 쉬운 문제가 아닐 것이다. Natta는 $\alpha\text{-TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ 촉매계에 의한 프로필렌의 중합에서 수소의 첨가에 따른 중합속도의 감소를 다음과 같은 식으로 나타냈다.^{6,35}

$$R_p^H = R_p^0 / (1 + \beta[\text{H}_2]^{0.5}) \quad (4)$$

Natta가 제안한 이 식을 본 연구에서 사용한 촉매계에 적용하여 보았다. 이 식에 의한 β 값은 CAT-A, CAT-B 및 CAT-C에 대하여 각각 0.27, 0.53, 0.35 cm Hg^{0.5}로 $\alpha\text{-TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ 에 의한 프로필렌중합에서 얻은 값(0.6 cm Hg^{0.5})³⁵보다 약간 작았다.

중합속도의 감소와 함께 고분자의 고유점도도 수소분압이 증가함에 따라 크게 낮아졌다(Fig. 9). CAT-A, CAT-B, CAT-C촉매 모두가 수소에 대한 영향이 컸으며, 특히 CAT-A가 가장 큰 것을 알 수 있다.

올레핀의 중합에서는 단량체의 대부분이 성장반응에서 소비되고, 중합속도는 대개 단량체 농도에 1차로 비례한다. 따라서, 중합에서 생성되는 고분자의 분자량이 시간에 따라 변하지 않는다면 수평균중합도(DP)는 올레핀 중합반응에 대한 일반적인 반응모델로부터 구할 수 있다.^{6,35}

$$\overline{DP} = \frac{\text{중합에서 소비된 단량체분자의 수}}{\text{형성된 고분자의 수}} \quad (5)$$

(5)식의 분자는 일정한 중합시간 동안의 중합수율을 단량체의 분자량으로 나눈 값이며, 분모는 2가지 항으로 이루어져 있다. 첫번째는 서로 다른 연쇄이동

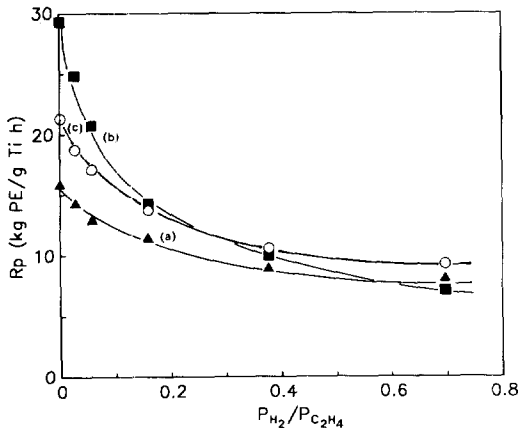


Fig. 8. Variation of average polymerization rate with the partial pressure of hydrogen : (a) CAT-A, (b) CAT-B, and (c) CAT-C.

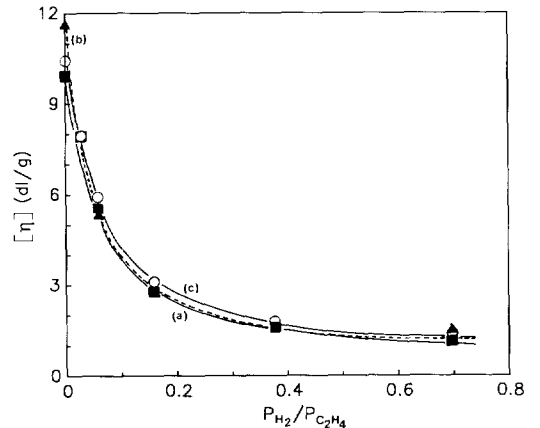


Fig. 9. Variation of intrinsic viscosity with the partial pressure of hydrogen : (a) CAT-A, (b) CAT-B, and (c) CAT-C.

반응으로 일정한 중합시간 동안에 형성된 사슬의 수이며, 두번째는 일정한 시간에서 중합이 정지되지 않고 성장상태로 남아 있는 고분자의 수(Ti*-Polymer 혹은 Ti*)이다.^{6, 35, 43~44}

$$\overline{DP} = \frac{R_p}{[Ti^*] + \Sigma R_t} = \frac{k_p[M]}{[Ti^*]_o + k_{tr}^M[M] + k_{tr}^A[A]^a + k_{tr}^{sp} + k_d[Ti^*]^x} \quad (6)$$

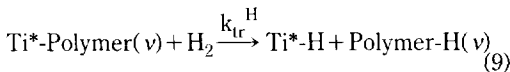
혹은

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{1}{k_p[M]} ([Ti^*]_o + k_d[Ti^*]^x) + \frac{k_{tr}^M}{k_p} + \frac{k_{tr}^A[A]^a}{k_p[M]} + \frac{k_{tr}^{sp}}{k_p[M]} \quad (7)$$

$$= f(t) + \frac{k_{tr}^M}{k_p} + \frac{k_{tr}^A[A]^a}{k_p[M]} + \frac{k_{tr}^{sp}}{k_p[M]} \quad (8)$$

여기에서 R_p 는 성장반응속도, R_t 는 정지반응속도, k_p 는 성장반응 속도상수, k_{tr}^M , k_{tr}^A , k_{tr}^{sp} 는 각각 단량체, 알루미닐알킬, β -hydride 제거반응에 의한 연쇄이동속도상수이며 k_d 는 활성점의 비활성화 속도상수이다. 본 촉매계에서와 같이 중합속도가 오랫동안 안정하고, 분자량의 변화가 작은 경우 위와 같은 모델식을 사용하여 중합도를 표현할 수 있다.^{43, 44}

수소를 첨가하지 않은 상태에서의 중합에서 중합도는 앞선 분석에서 본 것 처럼 주로 단량체와 알킬알루미닐에 의한 연쇄이동반응과 자발적인 연쇄이동반응에 의해 달라지나, 수소를 첨가할 경우에는 수소에 의한 연쇄이동반응을 고려하여야 한다.^{6, 35, 43~44}



따라서 (8)식은

$$\frac{1}{\overline{DP}(H_2)} = f(t) + \frac{k_{tr}^M}{k_p} + \frac{k_{tr}^{sp}}{k_p[M]} + \frac{k_{tr}^A[A]^a}{k_p[M]} + \frac{k_{tr}^H[H_2]^{0.5}}{k_p[M]} \quad (10)$$

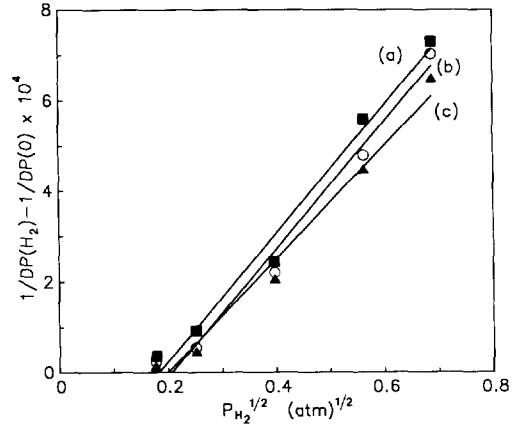


Fig. 10. Plots of $1/\overline{DP}$ with and without hydrogen vs. $p_{H_2}^{1/2}$ for polyethylene obtained by (a) CAT-B, (b) CAT-A, and (c) CAT-C under conditions same as in Fig. 5.

(10)식에서 (8)식을 빼면

$$\frac{1}{\overline{DP}(H_2)} - \frac{1}{\overline{DP}(O)} = \frac{k_{tr}^H[H_2]^{0.5}}{k_p[M]} \quad (11)$$

이 되며 여기에서 $\overline{DP}(H_2)$ 는 수소 존재하에서의 중합도이며, $\overline{DP}(O)$ 는 수소가 없을 때의 중합도이다. (11)식에 입각하여 $\overline{M}_n-p_{H_2}$ 자료를 Fig. 10에 플롯하였다. 이 플롯의 기울기와 이미 앞에서 구한 k_p 값 (Table 1)으로 부터 k_{tr}^H 값은 CAT-A, CAT-B, CAT-C에 대해서 각각 3.88×10^{-3} , 4.33×10^{-3} , $1.94 \times 10^{-3} \text{ atm}^{0.5} \text{ s}^{-1}$ 임을 알 수 있었으며, 이 값들은 Chien 등이 $TiCl_4/EB/PC/MgCl_2/AlEt_3/MPT$ 촉매계를 이용한 에틸렌의 중합⁴⁰과 프로필렌의 중합³⁹에서 구한 값과 비슷한 범위이었다.

결론

내부 전자공여체로 모노 및 디에스테르를 함유한 촉매들은 에틸렌에서 대단히 높은 활성을 보였으며 활성이 오랫동안 일정하거나 증가하는 중합곡선을 보였다. 이들 촉매가 고활성을 보이는 것은 활성점의 농도가 $[Ti^*] = 0.257 - 0.481 \text{ mol/mol Ti}$ 로 크기 때문이었다. 이 활성점농도는 시간에 따른 분자량의

변화를 이용하여 구한 값으로 일산화탄소 흡착법으로 구한 값과 비슷하였다. 수소를 첨가한 경우 중합 속도와 얻어진 고분자의 분자량은 공히 수소농도의 1/2차에 비례하였다. 고분자의 분자량분포는 3.8~5.2의 범위로 넓지 않았으며, 수소가 고분자의 분자량에 미치는 영향을 상세히 분석하여 얻은 수소에 의한 연쇄이동상수(k_{tr}^H)는 $1.94 \times 10^{-3} - 4.33 \times 10^{-3} \text{ atm}^{0.5} \text{ s}^{-1}$ 이었다.

감사의 글 : 본 연구는 1992년도 과학재단(신진연구과제 : 913-1005-005-2)과 포항공대의 촉매기술연구센터(ERC)의 연구비지원에 의해 수행되었기에 감사드리며, GPC분석에 협조하여 주신 대한유화(주)에도 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. G. Guastella and U. Giannini, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 519 (1983).
2. T. Keii, Y. Doi, F. Suzuki, K. Soga, M. Tamura, and M. Murata, *Makromol. Chem.*, **185**, 1537 (1984).
3. C. D. Mason and R. J. Schaffhauser, *J. Polym. Sci.*, **9**, 661 (1971).
4. B. Boucheron, *Eur. Polym. J.*, **11**, 131 (1975).
5. J. C. W. Chien and Y. Flu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2881 (1987).
6. G. Natta, *Adv. Catal.*, **11**, 1 (1959).
7. E. M. Pijpers and B. C. Roest, *Eur. Polym. J.*, **8**, 1151 (1972).
8. I. Kim and S. I. Woo, *Polym. Bull.*, **22**, 239 (1989).
9. I. Kim, H. K. Choi, T. K. Han, and S. I. Woo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 2263 (1992).
10. I. Kim and S. I. Woo, *Polymer(Korea)*, **14(6)**, 653 (1990).
11. D. G. Boucher, I. W. Parsons, and R. N. Harward, *Makromol. Chem.*, **175**, 3461 (1974).
12. K. Gardner, I. W. Parsons, and R. N. Harward, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1683 (1978).
13. L. L. Bohm, *Polymer*, **19**, 545 (1978) ; *ibid.*, **19**, 553 (1978).
14. B. M. Grievson, *Makromol. Chem.*, **84**, 93 (1965).
15. H. Franz, H. Meyer, and K. H. Reichert, *Polymer*, **22**, 227 (1980).
16. T. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, and A. M. G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3763 (1984).
17. W. L. Yang and C. C. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 145 (1983).
18. H. Meyer and K. H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.*, **57**, 221 (1977).
19. P. Galli, L. Luciani, and G. Cecchin, *Angew. Makromol. Chem.*, **94**, 63 (1981).
20. K. Soga, M. Terano, and S. Ikeda, *Polym. Bull.*, **1**, 849 (1979).
21. N. Kashiwa and J. Yoshidake, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 41 (1983).
22. N. Kashiwa and J. Yoshitake, *Polym. Bull.*, **11**, 479 (1984).
23. J. C. W. Chien and Y. Hu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2881 (1987).
24. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **34**, 21 (1959).
25. B. M. Grievson, *Makromol. Chem.*, **84**, 93 (1965).
26. D. G. Boucfer, I. W. Parsons, and R. N. Harward, *Makromol. Chem.*, **175**, 3461 (1974).
27. Y. Doi, A. Morinaga, and T. Keii, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 193 (1980).
28. E. Suzuki, M. Tamura, Y. Doi, and T. Keii, *Makromol. Chem.*, **180**, 2235 (1979).
29. U. Zucchini, G. Saggese, I. Cuffiani, and G. Foschini, "Transition Metal Catalyzed Polymerizations", R. P. Quirk, ed., Cambridge Univ. Press, New York, 1988, p. 450.
30. V. Busico, P. Corradini, L. De Martino, A. Proto, V. Savono, and E. Albizzati, *Makromol. Chem.*, **186**, 1279 (1985).
31. J. C. W. Chien, "Transition Metal Catalyzed Polymerizations", R. P. Quirk, Ed., Cambridge Univ. Press, New York, 1988, p. 55.
32. P. J. T. Tait, "Transition Metal Catalyzed Polymerizations", R. P. Quirk, Ed., MMI Press, New York, 1983, p. 115.
33. E. J. Vandenberg, U.S. Patent 3,051,690 (1962).
34. B. Ettore and L. Luciano, Italian Patent (1957).
35. G. Natta, *Chim. Ind.(Milan)*, **41**, No. 6, 519 (1959).
36. G. Bourat, J. Ferrier, and A. Perez, *J. Polym. Sci., Part C*, **4**, 109 (1963).
37. I. Okura, K. Soga, A. Kojima, and T. Keii, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 2717 (1970).
38. K. Soga and T. Shiono, *Polym. Bull.*, **8**, 261 (1982).

39. J. C. W. Chien and C. -I. Kuo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2707 (1986).
40. J. C. W. Chien and P. Bres, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1967 (1986).
41. I. Kim, J. H. Kim, S. I. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 837 (1990).
42. I. Kim and S. I. Woo, *Polymer(Korea)*, **15(6)**, 687 (1991).
43. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha, Tokyo (1972).
44. Y. V. Kissin, "Isospecific Polymerization of Olefins", Springer-Verlag, New York (1985).
45. G. Natta, I. Pasquon, J. Svab, and A. Zambelli, *Chim. Ind.(Milan)*, **44**, 621 (1962).