

다중금속 촉매에 의한 에틸렌의 중합 : (I) 촉매조성의 영향

김 일

울산대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 9월 18일 접수)

Ethylene Polymerization over Multimetallic Catalysts : (I) Effect of Catalyst Composition

Il Kim

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan
(Received September 18, 1995)

요약: 넓은 분자량분포(MWD)의 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 고효성 촉매를 합성하였다. 촉매의 합성에 사용된 성분은 염화마그네슘과 전자공여체 화합물을 포함하여 사염화티탄, 사염화지르코늄, 삼염화바나듐 중에서 최소한 두가지로 구성되어 있다. 이와 같은 다중금속으로 구성된 촉매를 간단히 해서 재연성있게 합성하기 위하여 금속성분들을 전자공여체에 용해시킨 후 침전제로 침전시켜 고체로 분리하는 재침전법을 사용하였다. 각각의 금속성분을 달리하여 합성된 12가지의 촉매로 에틸렌의 슬러리 중합을 3기압, 50°C에서 행하였다. 사염화티탄과 사염화지르코늄, 사염화티탄과 삼염화바나듐으로 이루어진 계의 경우 티탄이 주성분일 때 활성이 대단히 높았으며 (177~295 kg PE/g-metal h), 삼염화바나듐이나 사염화지르코늄이 주성분일 때에는 활성이 높지 않았다. 비균질 Ziegler-Natta 촉매계에서 가장 보편적으로 사용되는 사염화티탄을 첨가하지 않은 촉매계에서는 $[V]/[Zr]=1$ 일 때 활성이 224 kg PE/g-(V+Zr) h로 높은 반면 다른 비율에서는 낮은 전형적인 화산형 플롯이 얻어졌다. 이와 같이 합성된 HDPE의 열적 성질을 DSC를 이용하여 분석하였고, 분자량분포를 GPC와 용융지수비를 이용하여 측정하였다. 사염화티탄만을 촉매성분으로 사용한 $TiCl_4/THF/MgCl_2$ 촉매로 합성된 HDPE의 MWD는 3.6으로 좁았으나, 다중금속촉매계로 합성된 HDPE의 경우 MWD가 넓어져 $TiCl_4/ZrCl_4/THF/MgCl_2$ ($[Ti]/[Zr]=1/1$) 촉매의 경우 MWD=6.5, $VCl_3/ZrCl_4/THF/MgCl_2$ ($[V]/[Zr]=1/1$) 촉매의 MWD=8.4이었으며, 티탄과 바나듐으로 구성된 $TiCl_4/VCl_3/THF/MgCl_2$ ($[Ti]/[V]=1/1$) 촉매계의 MWD=14.8로 대단히 넓게 나타났다. 다중금속 촉매의 형성은 적외선 흡광분석과 X선 회절분석법과 같은 방법에 의해 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: Highly active catalysts to synthesize the high-density polyethylene of broad molecular weight distribution (MWD) have been prepared. Catalysts were composed of magnesium chloride, tetrahydrofuran (THF, electron donor) and at least two compounds from $TiCl_4$, VCl_3 , and $ZrCl_4$. In order to prepare the catalyst in a simple and reproducible way, precipitation method was adopted. In this method, solid catalyst is separated from the solvate complex containing electron donor and various metallic components. Slurry-phase polymerization was carried out at 50°C and 3 atm over 12 catalysts prepared according to different compositions. For the catalyst prepared with $TiCl_4/ZrCl_4/THF/MgCl_2$ and $TiCl_4/VCl_3/THF/MgCl_2$ maximum activities (177~295 kg PE/g-metal h) were recorded when Ti was the major component. Catalyst system composed of $VCl_3/ZrCl_4/THF/MgCl_4$ without $TiCl_4$, which has been used as the main component in conventional Ziegler-Natta catalyst, showed a typical volcano plot showing high activity (224 kg PE/g-(V+Zr)) when $[V]/[Zr]=1$. Thermal property of HDPE was investigated by DSC and MWD was estimated by GPC and/or melt

flow ratio (MFR). MWD of HDPE synthesized by monometallic $TiCl_4/THF/MgCl_2$ catalyst was 3.6 on the other hand, HDPE by multimetallic catalysts showed broad MWD, i.e. MWD of HDPE by $TiCl_4/ZrCl_4/THF/MgCl_2$ ($[Ti]/[Zr]=1/1$) and $VCl_3/ZrCl_3/THF/MgCl_2$ ($[V]/[Zr]=.1$) was 6.5 and 8.4, respectively. MWD of HDPE by $TiCl_4/VCl_3/THF/MgCl_2$ ($[Ti]/[Zr]=1/1$) catalyst was even broader (14.8). The formation of multimetallic complexes was confirmed by FTIR and X-ray diffraction analysis.

Keywords: multimetallic catalyst, ethylene polymerization, broad molecular weight distribution.

서 론

충격강도, 인장강도, 내후성 등이 적절히 조화된 폴리에틸렌은 여러가지 용도로 널리 사용되고 있다. 이와 같은 물성의 조화는 폴리에틸렌의 분자량을 크게 하여 쉽게 얻을 수 있으나, 일반적으로 고분자의 분자량이 커짐에 따라 성형성이 나빠지는 단점이 유발된다.¹ 우수한 물성을 발휘하면서 성형성을 유지하는 방법의 하나로 고분자의 분자량분포를 넓게 하거나 이중(bimodal) 분자량분포를 갖도록 하는 방법이 있는데 폴리에틸렌의 경우 특히 압출성이 대단히 우수해지는 것으로 알려져 있다.

폴리에틸렌의 분자량분포를 넓히거나 이중분자량 분포를 갖게하기 위해서는 용융 블렌딩과 같은 중합 후 조작, 여러개의 반응기를 직렬로 연결하여 각 반응기에서 여러가지 분자량의 고분자를 합성한 후 블렌딩하는 방법, 하나의 반응기에서 적절한 촉매의 조합에 의해 생산하는 방법 등이 사용되고 있다. 전자의 두가지 방법은 효율성, 경제성 등에서 의문이 제기되고 있고, 단일 반응기를 사용하는 방법은 다양한 분자량분포의 폴리에틸렌을 간단한 촉매의 선택조작에 의해 생산할 수 있으므로 가장 경제적이나, 이와 같은 성질을 발현하는 촉매의 개발이 중요한 제약조건이 될 수 있다.

단일반응기에 의한 직접법의 예는 공정의 경제성에도 불구하고 적절한 촉매의 조합의 어려움으로 그 예가 많지 않을 뿐만 아니라 촉매성분이 상당히 복잡하다.^{1~4} 촉매제조과정의 조작방법은 약간씩 다르나 대개 촉매성분은 비나뎃화합물, 지르코늄화합물, 티탄화합물, 마그네슘화합물 및 첨가제로 구성되어 있다.^{5~9} 그러나, 이들 다중금속 촉매는 그 합성과정이

복잡하고 결과적으로 얻어지는 촉매성분이 복잡하여 연구에 어려움이 따를 뿐만 아니라 재현성있는 촉매를 얻기 힘들다는 단점이 있다.

본 연구에서는 강력한 전자공여체인 THF를 용매로 사용하여 여러가지 금속 성분(티탄, 바나듐, 지르코늄)의 착물을 간단히 합성할 수 있는 방법을 택하여 각 금속성분이 에틸렌의 중합거동과 폴리에틸렌의 분자량분포에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. 중합용 에틸렌은 부산의 KBOC사에서 구입하였고, 질소는 시중에 판매되고 있는 고순도 등급을 사용하였으며 수소는 미국의 Matheson사에서 구입하였다. 이들 기체들은 사용전에 미량 함유될 수 있는 산소와 수분을 제거하기 위하여 Fisher사의 RIDOX 촉매층과 분자체 촉매(5A/13X)층을 통과시켜 정제하였다.

중합과 촉매 제조과정에서 사용되는 용매인 헥산은 덕산농약(주)에서, 헵탄은 일본의 Junsei Chem. Co.에서 구입하였으며 나트륨하에서 증류한 후 사용하였고, THF는 미국의 J. T. Baker Chem. Co.의 것을 $LiAlH_4$ 와 함께 여러시간 증류한 후 사용하였다.

무수 염화마그네슘(Toho Titanium Co.), $AlEt_3$ (Texas Alkyls Co.), $TiCl_4$, $ZrCl_4$, VCl_3 (Toho Titanium Co.) 등은 대부분이 공기와 접촉을 피하여야 하는 시약들로 대한유화(주), 호남석유(주), (주)유공 등에서 공급받아 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

촉매의 합성. 본 연구에서 사용할 촉매는 제조과정

의 조작방법의 분류상 소위 '침전형 촉매'로 분류할 수 있다. 교반장치, 냉각기, 질소주입구를 갖춘 2L 용량의 둥근 플라스크에 144 mmol의 염화마그네슘을 넣고 1.2L의 THF를 가하였다. 반응물의 온도를 THF의 끓는점까지 올려 환류시키면서 격렬히 교반시켜 염화마그네슘을 완전히 녹인 후 용액을 12등분으로 나누었다. 각각 등분된 용액에 조성을 조절하여 정해진 양의 2가지 금속 촉매성분(사염화티탄, 사염화지르코늄, 삼염화바나듐)을 상온에서 적기한 후 2시간동안 환류시키며 반응시켰다. 완전한 균질용액이 얻어지면 반응물의 온도를 상온으로 낮추어 과량의 핵산을 침전제로 사용하여 침전에 의해 고체상 촉매를 분리하였다. 고체상 촉매가 분리되면 여액을 제거하고 100 mL씩의 핵산으로 촉매를 5회 세척하여 미반응 금속성분을 제거한 후 진공건조하였다.

본 연구에서 합성한 촉매의 조성과 측정된 촉매조성을 요약하여 Table 1에 나타냈다.

중합. 에틸렌의 슬러리상 중합은 터버니형 교반날개와 배형 냉각코일, 에틸렌 및 질소주입구를 갖춘 1 L Parr 반응기 Series 4520)에서 행하였다.¹⁰ 재현성 있는 중합을 행하기 위해서는 중합에 필요한 혼합물들을 동일한 방법으로 혼합하는 것이 무엇보다도 필요하다. 우선 100 mL의 헵탄을 질소분위기하에서 반응기에 주입하고 정해진 양의 AlEt₃를 첨가하였

다. 상온에서 진공에 의해 질소를 반응기에서 제거한 후 에틸렌으로 치환하였다. 용매의 온도를 원하는 온도까지 올린 후 필요한 경우 수소를 일정량 주입하고 에틸렌을 용매에 포화시켰다. 기-액 평형에 도달하였을 때 촉매를 반응기에 주입함으로써 중합을 시작하였다. 기-액 접면을 통한 에틸렌의 확산저항을 막기 위하여 중합시 800 rpm의 속도로 교반하였으며 반응기의 온도는 중합온도 ±1.0°C로 조절하였다. 또한 중합속도는 질량유량계에서 변하는 모노머의 양을 직접 A/D 변환기를 통하여 연결된 컴퓨터에 매 0.01 초마다 기록하였다.

촉매 및 고분자의 분석. 촉매중에 함유되어 있는 티탄, 지르코늄, 바나듐의 함량은 inductively coupled plasma spectrometer(ICP, Unicam Model 701/7000)를 이용하여 측정하였고, 적외선 흡광분석(Mattson 1000 series FTIR)을 통하여 촉매의 형성과정을 조사하였다. 또한 촉매가 공기중에 노출되지 않도록 하여 촉매분말의 X선 회절분석을 행하였다(Rigaku, 40 keV, 30 mA에서 조작함). 마찬가지로 공기와의 접촉을 피하면서 작동할 수 있도록 설계된 전자주사현미경(SEM, JEOL JSM-T20)을 이용하여 촉매표면과 폴리에틸렌의 표면형태학(texture morphology)을 관찰하였다.

중합한 폴리올레핀의 분자량 및 분자량분포는 GPC를 이용하여 측정하였다. 사용한 기종은 μ -styrigel 컬럼을 갖춘 Waters Associates Model ALC/GPC-150C이었으며, 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 하여 135°C에서 측정하였다. 또한 고분자의 열분석은 DuPont사의 Model 910을 사용하였다. 폴리에틸렌의 성형성을 판단할 수 있도록 Tinus-Olsen Extrusion Plasometer를 이용하여 190°C에서 용융지수(MFI)를 측정하였다. 2.16 kg ($L_{2.16}$)과 21.6 kg ($L_{21.6}$)의 하중에서 측정된 용융지수값은 분자량분포와 다음과 같은 관련식이 성립하므로 이 식에 의해서도 분자량분포를 측정하였다.¹¹

$$M_w/M_n = 0.236(L_{2.16}/L_{21.6}) - 2.14$$

Table 1. The Introduced^a and Measured Composition of Multimetallic Catalysts

Catalyst	Introduced			Measured		
	Ti	Zr	V	Ti	Zr	V
	(mmol)			(mmol/g)		
TI10	4.0	-	-	0.52	-	-
TZ51	3.33	0.67	-	0.40	0.06	-
TZ11	2.0	2.0	-	0.32	0.28	-
TZ15	0.67	3.33	-	0.10	0.39	-
ZR10	-	4.0	-	-	0.42	-
ZV51	-	3.33	0.67	-	0.48	0.08
ZV11	-	2.0	2.0	-	0.20	0.23
ZV15	-	0.67	3.33	-	0.07	0.39
TV51	3.33	-	0.67	0.42	-	0.12
TV11	2.0	-	2.0	0.30	-	0.26
TV15	0.67	-	3.33	0.09	-	0.49
VA10	-	-	4.00	-	-	0.58

^aThe amounts of 11gCl₂ and THF introduced are MgCl₂=12 mmol and THF=10 mL.

결과 및 고찰

촉매의 조성분 석. 염화마그네슘을 THF에 녹여 반응시킨 후 금속 촉매성분을 첨가하면 특유한 색깔의 균질 다중금속 착물의 용액이 얻어지며 여기에 과잉량의 핵산을 가하면 착물을 고체로 분리할 수 있다. 각 금속의 도입양은 5가지로, 예를 들어 Ti와 Zr의 조합은 Ti:Zr=1:0, 5:1, 1:1, 1:5, 0:1의 5가지이었고, 다른 금속간의 조성도 마찬가지로 조절하였다. 이렇게 하여 얻어진 촉매의 원소분석 결과를 Table 1에 나타냈다. 이 결과에서 알 수 있듯이 도입된 금속성분의 몰비와 측정된 금속성분의 몰비가 약간의 차이를 보이나 각금속의 1:1 착물의 경우에는 그 비가 비교적 정확히 나타났다(TZ11의 Ti/Zr=1.14, TV 1의 Ti/V=1.15, ZV11의 V/Zr=1.15). 촉매중에 함유되는 활성금속의 양은 2.5 wt% (TZ15)~4.4 wt% (ZR10)의 범위로 전래의 담지촉매에 담지되는 금속의 양과 비슷하였다.

적외선 흡광분석. 적외선 흡광분석은 새로운 착물의 구조를 분석하고 착물이 형성된 증거를 확보할 수 있는 좋은 도구가 될 수 있다. 적외선 흡광분석을 이용하여 THF의 존재하에 염화마그네슘과 염화티탄, 염화지르코늄, 염화바나듐 등과의 상호작용을 조사하였다. 금속-리간드의 반응성을 FTIR의 주요 피이크에서의 흡광도 차이를 분석하여 측정하였다. 착물이 형성되지 않은 리간드와 이 착물의 흡광도를 비교하면 피이크가 낮은 파장으로 이동되며, 이동되는 정도를 측정하여 착물형성의 세기를 감지할 수 있다.¹²

THF의 FTIR 스펙트럼을 조사하여 보면 1071 cm⁻¹에서 비대칭 C-O-C 피이크가 913 cm⁻¹에서 대칭 C-O-C 피이크가 기록되는데 착물이 형성되면서 이들 피이크들이 낮은 파장으로 이동되는 것을 Table 2에서 알 수 있다. 또한 착물형성으로 인하여 C-O-C 피이크의 대칭 및 비대칭성이 변하여 피이크가 둘로 갈라지면서 이동이 일어남도 관찰할 수 있었다. THF의 C-O-C 피이크가 심하게 낮은 파장으로 이동(red-shift)될수록 THF의 산소에 있는 전자가 더욱 많이 금속쪽으로 치우치게 됨을 의미하며 TiCl₄(THF)₂, ZrCl₄(THF)₂, VCl₃(THF)₃ 등의 착물이 MgCl₂(THF)₂보다 더욱 크게 이동된 것은 전자의 착물들이 염화마그네슘 착물보다 루이스산도가 더욱

Table 2. Infrared Bands of Various Complexes

Compounds	Diagnostic IR bands(cm ⁻¹)			
THF	1071		910	
MgCl ₂ (THF) ₂	1038		919	890
TiCl ₄ (THF) ₂	994	953	920	828
ZrCl ₄ (THF) ₂				
VCl ₃ (THF) ₃	1010			855
TI10	1025		918	871
TZ51	1026		918	870
TZ11	1024		918	871
TZ15	1026		918	870
ZR10				
ZV51				
ZV11	1031		917	879
ZV15				
VA10				
TV15	1028		919	870
TV11	1027		918	873
TV51	1026	955	919	871

크기때문으로 해석할 수 있다. Table 2에서 C-O-C 피이크의 이동도는 염화마그네슘이 착물형성에 참여함에 따라 작아짐을 알 수 있다. 다중금속착물의 경우 비대칭 C-O-C 피이크는 1024 cm⁻¹(TZ11)~1031 cm⁻¹(ZV11)로 전이되며, 대칭 C-O-C 피이크는 870 cm⁻¹(TZ51)~879 cm⁻¹(ZV11)로 이동되었으나, 금속의 종류와 이동의 정도와는 큰 관계가 없었다.

X-선 회절분석. 다중금속 착물의 형성과 구조는 X선 회절분석을 통해서도 확인할 수 있다. 본 연구에서 사용한 무수 염화마그네슘은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 2θ=12°(003), 32°(012), 36°(104), 46°(107), 50°(110), 53°(113)에서 강한 특성 피이크가 나타난다.^{13~15} 그러나, 침전법에 의해 형성된 THF와의 착물인 MgCl₂(THF)₂의 경우 2θ=20.0°, 22.1°, 31.9°에서 새롭게 강한 피이크가 관찰되었다. 물론 TiCl₄(THF)₂착물은 MgCl₂(THF)₂착물과는 그 구조가 완전히 달랐으며, 무정형구조에 가까운 X선 회절곡선을 보였다. 다중금속 착물의 X선 회절곡선(Fig. 2)은 무수 염화마그네슘이나 MgCl₂(THF)₂착물과 다른 경향의 피이크가 나타났다. 각 피이크의 정성적, 정량적 의미를 논하기에는 보고된 자료가 없어 성급하다고 판단되나, 다중금속 착물의 형성으로 무수 염화마그네슘의 결정도가 낮아졌고, 결정크기가 크게 작아졌으며, 이와 같은 촉매구조의 물리, 화학적인 변

다중금속 촉매에 의한 에틸렌의 중합 : (1) 촉매조성의 영향

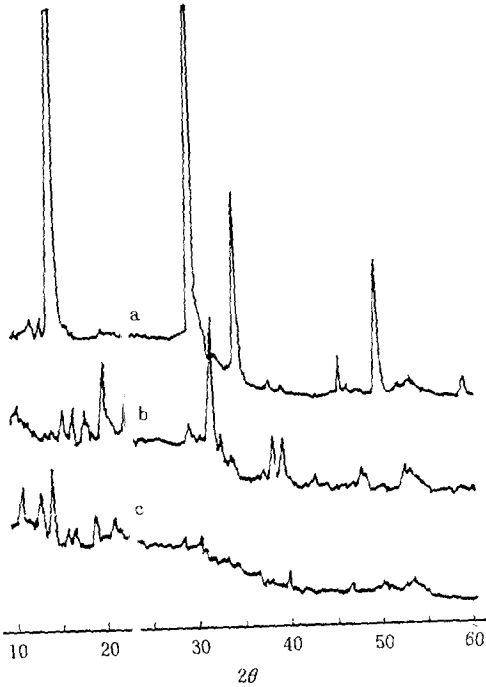


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of (a) $MgCl_2$, as received, (b) $MgCl_2(THF)_2$, and (c) $TiCl_4(THF)_2$.

화가 이들 촉매의 활성도와 관련이 있을 것으로 예상할 수 있다.

다중금속 촉매의 형태. 다중금속 촉매의 미세구조를 전자주사현미경(SEM)을 이용하여 저배율(100배)과 고배율(×300배)에서 알아보았다. 무수 염화마그네슘은 표면적이 작은(약 $10\text{ m}^2/\text{g}$) 과상의 백색분말이다. 저배율로 살펴본 재침전법으로 합성한 다중금속의 촉매들도 Fig. 3에 나타낸 것처럼 그 모양이 일정하지 않은 과상으로 되어 있으며 입자의 크기가 대단히 작음을 알 수 있다. 그러나, 고배율로 상세한 구조를 보면 이들 촉매들은 플레이크형으로 된 부입자(sub particle)들이 뭉쳐서 이루어진 다공질 구조임을 확인할 수 있다. 부입자의 크기는 $0.1 \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 이었다. 플레이크의 모양은 금속성분의 종류에 큰 영향을 받지 않았으며, 균질용액 촉매에 존재하는 분자나 여러가지 금속이온에 의해 야기된 여러가지 형태변형인자들에 의해 침전초기에 형성되었음을 짐작할 수 있다. 중합은 촉매의 입자가 부입자로 분리(disintegration)되면서 진행되므로,^{16,17} 이들 부입

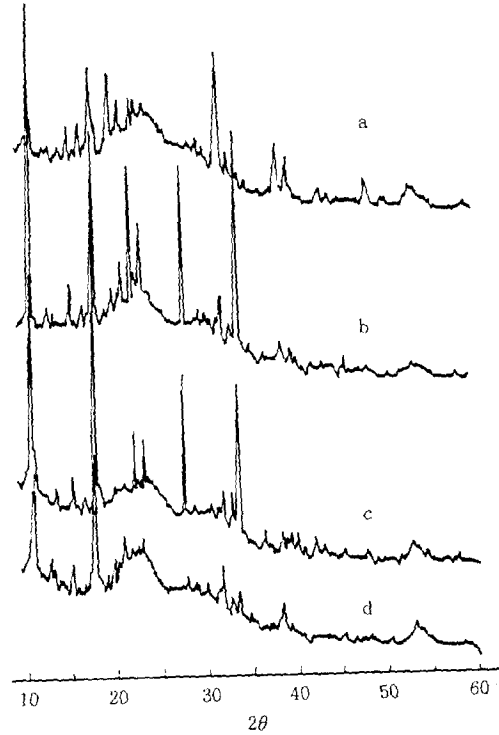


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of (a) Ti10, (b) TZ11, (c) ZV11, and (d) TV11.

자의 크기, 모양, 다공성 등이 촉매의 활성에 영향을 미칠 수 있음을 상기할 때 이들 촉매의 구조는 고희성을 나타낼 수 있는 구조로 되어 있다.

에틸렌의 중합. 삼에틸 알루미늄을 공촉매로 50°C 3기압에서 에틸렌의 슬러리상 중합을 행하였다. 티탄과 지르코늄으로 이루어진 다중금속 촉매의 중합속도 곡선을 Fig. 4에 나타냈다. 대개 최대중합속도에 이르는 시간은 약 20분으로 짧았으며, 모든 촉매가 최대중합속도에 이른 후에도 중합속도가 낮아지지 않았으므로 일정속도형(constant-rate type) 혹은 속도가형(accelerating-rate type) 곡선을 보이고 있다. 1시간동안 중합의 평균중합속도는 Fig. 5에 정리한 것과 같이 티탄의 양이 감소함에 따라 감소하였으나 티탄이 주성분인 경우에는 감소폭이 작았으나 지르코늄이 주성분인 경우에는 감소폭이 급격히 커지고 티탄이 없는 $ZrCl_4/THF/MgCl_2(ZR10)$ 의 경우에도 평균중합속도가 3.8 kg PE/g-Zr h 로 매우 낮았다.

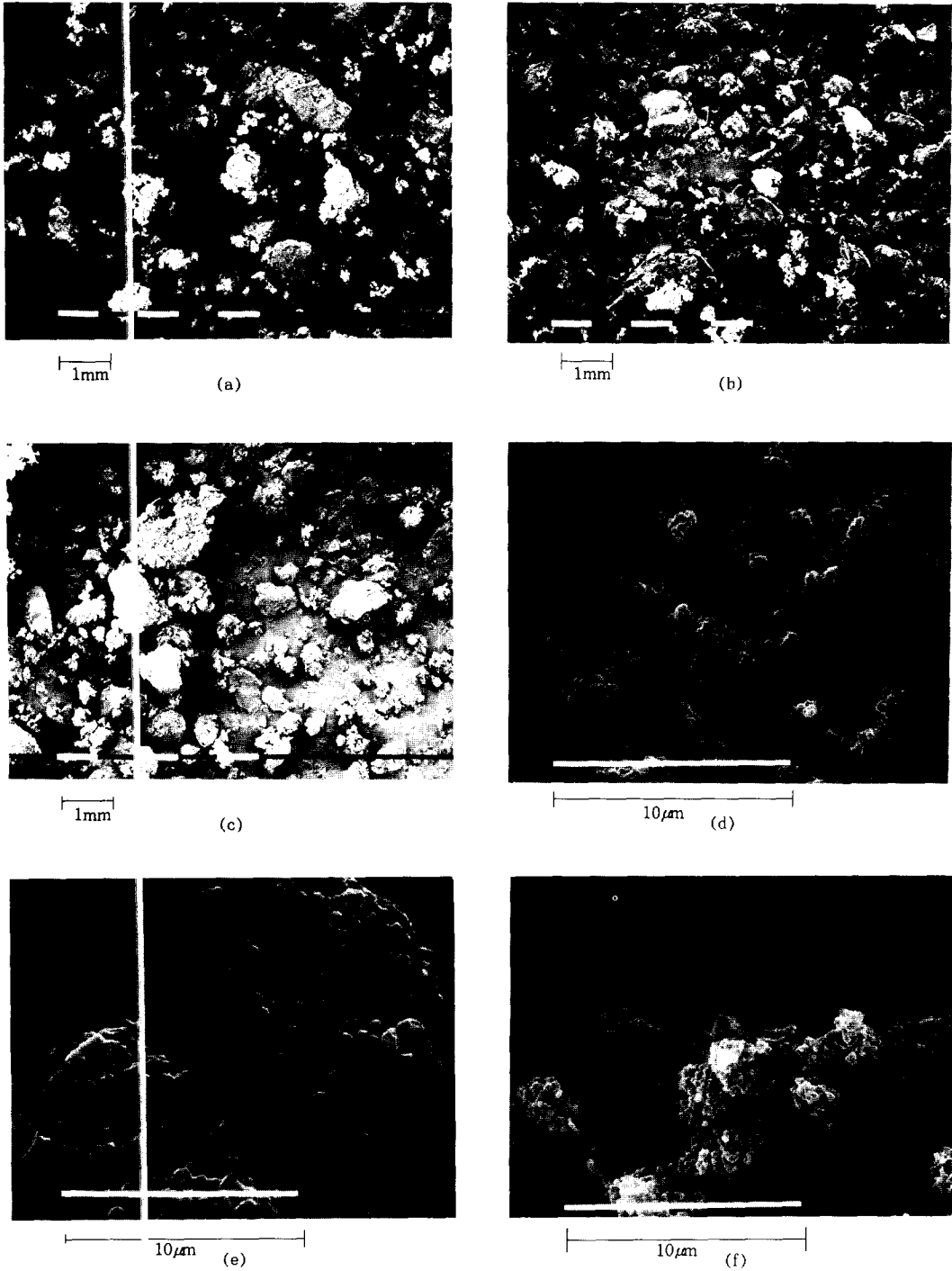


Fig. 3. Scanning electron microphotographs of (a) TZ11, (b) ZV11, and (c) TV11 with $\times 100$ magnification ; (d) TZ11, (e) ZV11, and (f) TV11 with $\times 6000$ magnification.

다중금속 촉매에 의한 에틸렌의 중합 : (I) 촉매조성의 영향

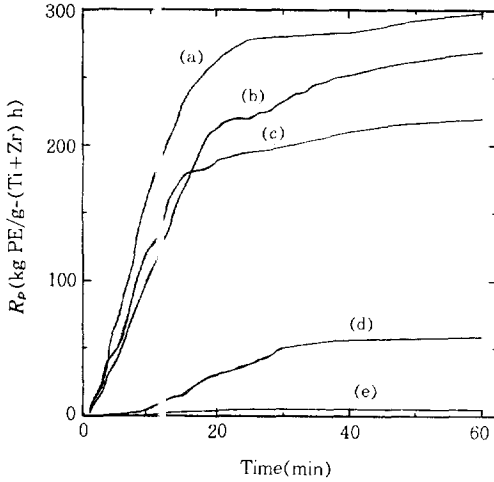


Fig. 4. The rate profile of ethylene polymerization catalyzed over (a) Ti10, (b) TZ51, (c) TZ11, (d) TZ15, and (e) ZR10 catalyst. Polymerization conditions : $T = 50^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 3 \text{ atm}$, $[\text{Al}]/([\text{Ti}] + [\text{Zr}]) = 128$.

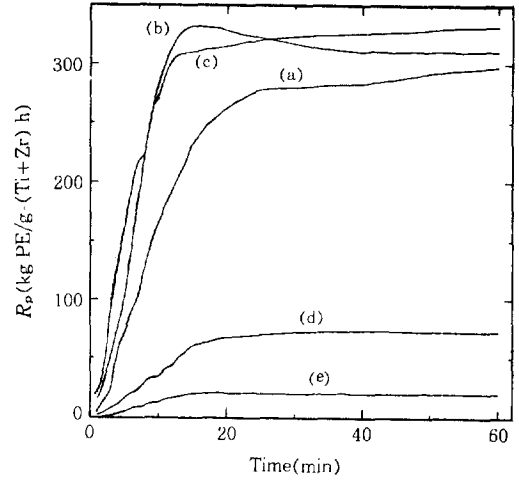


Fig. 6. The rate profile of ethylene polymerization catalyzed over (a) Ti10, (b) TV51, (c) TV11, (d) TV15, and (e) VA10 catalyst. Polymerization conditions : $T = 50^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 3 \text{ atm}$, $[\text{Al}]/([\text{Ti}] + [\text{V}]) = 128$.

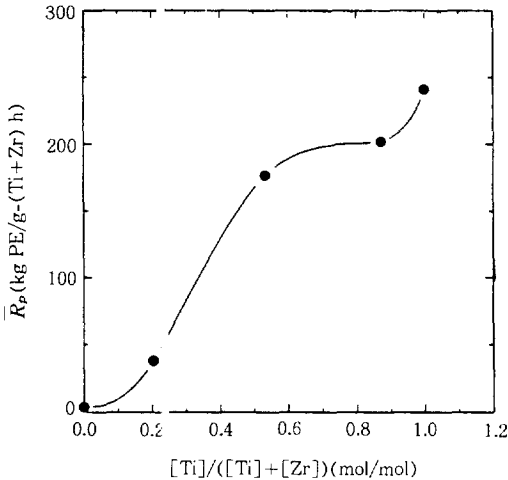


Fig. 5. Average polymerization rate ($\bar{R}_p, 60\text{min}$) of ethylene polymerization as a function of $[\text{Ti}]/([\text{Ti}] + [\text{Zr}])$.

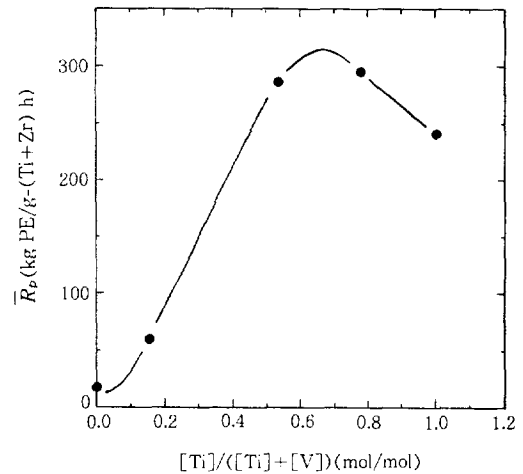


Fig. 7. Average polymerization rate ($\bar{R}_p, 60\text{min}$) of ethylene polymerization as a function of $[\text{Ti}]/([\text{Ti}] + [\text{V}])$.

같은 조건에서 티탄과 바나듐으로 이루어진 촉매계를 이용하여 얻은 중합속도곡선을 Fig. 6에 나타냈다. TV11촉매를 제외하고는 이 촉매계에서도 앞선 촉매계에서와 같이 일 정속도형 혹은 속도증가형 곡선이 얻어졌다. TV11 촉매는 최대중합속도에 도달한 후 속도가 약간 감소하는 소위 속도감소형(decay-rate

type) 곡선의 특징을 나타냈다. 특히 이 계에서 티탄과 바나듐의 양을 적절히 조합하면 티탄이나 바나듐 단일 금속성분을 사용하였을 때 보다 중합속도가 증가하는 화산형(volcano-type) 평균중합속도 거동이 얻어졌다 (Fig. 7). 그러나, 이 계에서도 바나듐이 주 성분이 될 경우에는 중합속도가 급격히 떨어지는 결

과가 얻어졌으며, $VCl_3/THF/MgCl_2$ (VA10)의 평균 중합속도는 ZR10(보다는 높으나 20 kg PE/g-V h로 역시 대단히 낮았다. Ziegler-Natta 촉매계에서 가장 널리 사용되고 있는 티탄만을 사용하였을 때보다 티탄과 바나듐을 1:1 조성으로 조절하여 합성한 촉매가 더욱 높은 활성을 보이는 결과는 주목할만한 것으로 착물의 구조는 본 연구로부터 정확히 알 수는 없으나 티탄과 바나듐의 조성의 적절한 조절로 활성이 우수한 형태의 다중속 착물이 형성될 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다. 바나듐화합물과 티탄화합물이 단순히 물리적으로 혼합되어 있는 상태라면 이와같은 결과를 얻을 수 없기 때문이다. 결과적으로 얻어지는 고분자의 분자량분포를 조사하면 이와같은 가정이 더욱 확실하게 될 수 있기 때문에 뒤에서 이부분에 대하여 고찰하기로 하겠다.

Ziegler-Natta 촉매에서 보편적으로 사용되고 있는 티탄이 함유되지 않은 바나듐과 지르코늄으로 이루어진 촉매체는 여러가지 면에서 관심을 끌 수 있는 계로 생각할 수 있다. 우선 앞선 결과에서 지르코늄(ZR10)이나 바나듐(VA10) 성분만으로 이루어진 촉매는 활성이 크지 않아 이들 금속성분의 조합에서도 같은 현상이 일어날 것인가에 대한 의문을 제기할 수 있으며, 문헌에 많이 보고되지 않은 계이므로 새로운 촉매계를 구축하여 특이한 물성의 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 가능성을 타진하여 볼 수 있다. 이 촉매계를 이용하여 얻은 중합속도 곡선과 1시간 중합의 평균중합속도를 각각 Fig. 8과 Fig. 9에 나타냈다. 모두 일정속도형 속도곡선이 얻어졌으나 바나듐이 주성분이나 지르코늄이 주성분이나에 관계없이 중합속도가 대단히 낮았다. 그러나, 특이한 것은 $[V]/[Zr]=1/1$ (실제로는 1.2)인 VZ11이 대단히 높은 중합속도를 보였다. 따라서 Fig. 9와 같이 조성에 따른 평균 중합속도곡선에서 화산형 곡선이 얻어졌다. 이 결과는 바나듐과 지르코늄이 1:1 착물을 형성할 수 있고 이 착물이 대단히 높은 활성을 나타내는 화학종이 될 수 있음을 보여주는 새롭게 발견된 결과로 주목할 만하다. 1:1의 조성을 벗어날 경우 활성도가 급격히 떨어지는 것으로 보아 바나듐과 지르코늄의 1:1 착물만이 고효성의 활성점을 형성할 수 있고 이 비율이 달라지면 활성이 높지 않은 활성점을 가진 착물로 되거나, 지르코늄과 바나듐

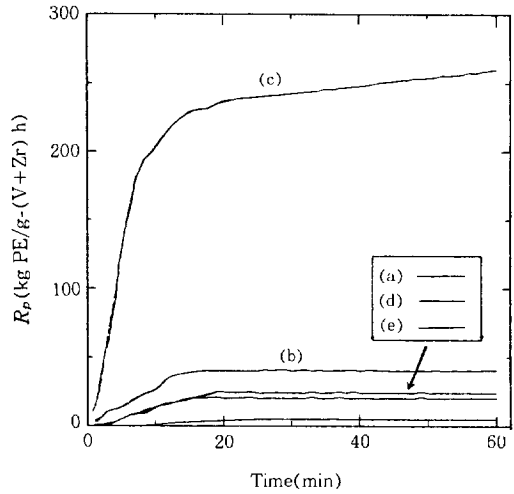


Fig. 8. The rate profile of ethylene polymerization catalyzed over (a) VA10, (b) VZ51, (c) VZ11, (d) VZ15, and (e) ZR10 catalyst. Polymerization conditions : $T=50^\circ C$, $P_{C_2H_4}=3 atm$, $[Al]/([V]+[Zr])=128$.

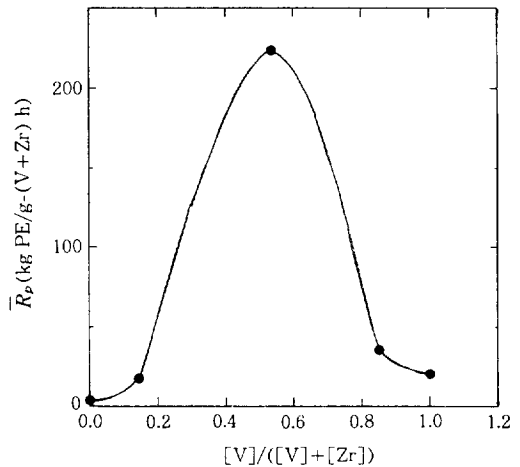
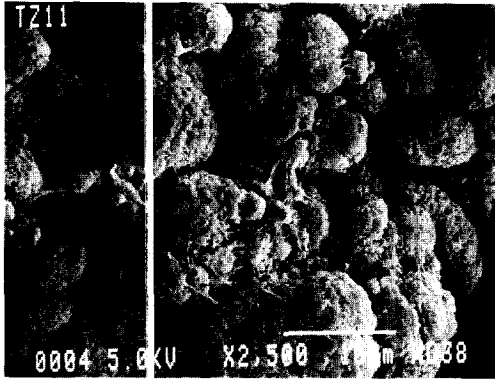


Fig. 9. Average polymerization rate ($\bar{R}_p, 60min$) of ethylene polymerization as a function of $[V]/([V]+[Zr])$.

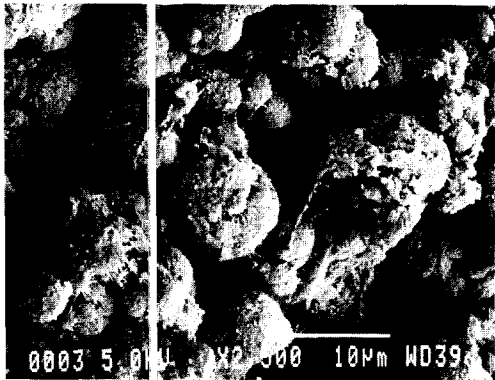
각각의 착물의 단순 혼합물로 될 가능성도 높아지는 것으로 생각할 수 있다.

각 촉매로 합성된 폴리에틸렌 입자도 촉매의 입자 (Fig. 3)와 마찬가지로 모양이 일정하지 않은 평균입자크기가 약 100~500 μm 인 플레이크형이었으며,

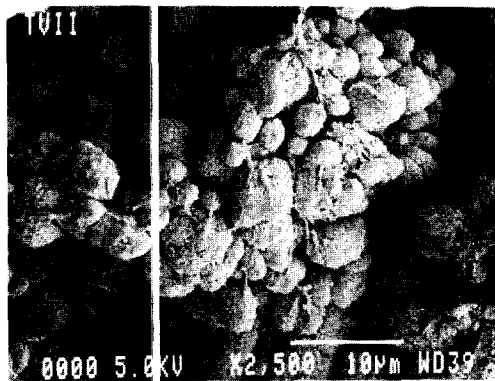
다중금속 촉매에 의한 에틸렌의 중합 : (I) 촉매조성의 영향



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. Scanning ; electron microphotographs of polyethylene synthesized by (a) TZ11, (b) ZV11, and (c) TV11 with $\times 2,500$ magnification.

Fig. 10의 상세구조에서 나타난 것과 같이 크기가 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 의 구형 부입자로 이루어져 있음을 알 수 있다. 촉매를 이루고있는 부입자의 크기가 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 이었으므로 부입자의 크기를 기준으로 하였을 때 입자의 크기가 10배~20배 가량 커진 셈이다. 촉매의 부입자의 모양과 폴리에틸렌 부입자의 모양이 비슷한 것으로 보아 소위 복제현상(replication)이 일어났음을 확인할 수 있다.

폴리에틸렌의 분석. 본 연구의 목적이 고효성의 촉매를 합성할 뿐만 아니라 이 촉매를 이용하여 우수한 물성을 가진 폴리에틸렌을 제조하는 데 있는 만큼 합성된 폴리에틸렌의 물성을 분석하였다. 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)의 분자량분포는 평균분자량, 밀도, 장단 축쇄의 함량과 함께 고분자의 물리적, 기계적, 레올로지적 성질을 결정하는 결정하는 역할을 한다. 고분자의 성능에 미치는 영향과 관련하여 한가지 인자만을 분리하여 평가하기는 힘들으나 평균분자량이 같다고 가정하면 분자량분포가 넓을수록 성형성이 좋은 것으로 알려져있다. 분자량분포가 넓을수록 높은 전단응력에 처해있는 용융물의 유동성이 좋아져 HDPE의 주용도인 중공성형이나 압출에 유리하기 때문이다. 반면에 분자량분포가 좁은 HDPE는 치수안정성이 우수하고 환경에 대한 응력균열에 대한 내성이 강하다. 따라서, 분자량분포가 3~5의 HDPE는 사출성형에, 10~15의 것은 중공성형에, 15~25의 것은 중공성형 필름에 적당한 것으로 알려져 있다.¹⁶

여러가지 촉매를 이용하여 합성한 HDPE의 분자량분포 곡선을 GPC로 구하여 Fig. 11에 나타냈다. 촉매성분으로 티탄만을 사용한 경우(TI10)에는 분자량분포=3.6으로 좁았으나, 다중금속 촉매 TZ11과 ZV11은 각각 6.5와 8.4로 넓어졌다. 특히 TV11촉매는 이중의 분자량분포는 보이지 않았지만 분자량분포가 14.8로 대단히 넓었다. 일반적으로 티탄과 바나듐으로 이루어진 촉매계로 합성된 폴리에틸렌이 분자량분포가 넓은 특성을 보였다. 분석의 어려움으로 모든 폴리에틸렌의 분자량분포를 GPC에 의해 분석하기 어려워 용융지수비(melt flow ratio, $I_{21.6}/I_{2.16}$)를 이용하여 경험식으로부터¹¹ 구한 분자량분포값을 GPC로부터 구한 값들과 같이 Table 3에 나타냈다. 용융지수비로 구한 분자량분포값은 GPC에 의해 구한 값과 크게 다르지 않았다.

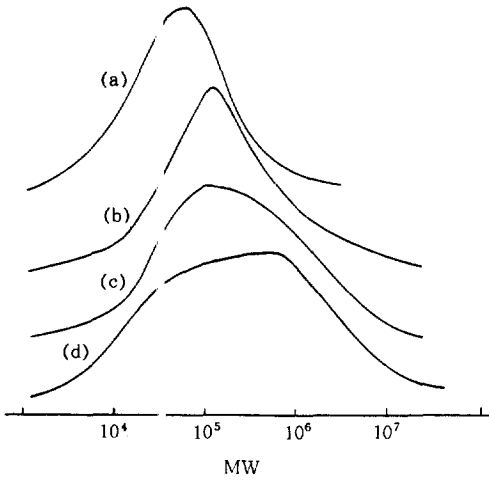


Fig. 11. MWD curves of polyethylene synthesized by (a) TI10, (b) TZ11, (c) ZV11, and (d) TV11 catalyst.

지금까지 발표된 문헌들을^{16~22} 종합하여 보면 분자량분포를 지배하는 인자는 촉매(물리적 상태, 금속의 종류, 담지체의 사용여부, 금속의 전자적 환경), 공촉매(금속의 종류, 리간드의 종류, 사용량), 중합공정(슬러리상, 고상, 기상, 단일 혹은 다단중합), 중합인자(온도, 체류시간, 촉매, 단량체 및 고분자의 농도) 등 대단히 많다. 이를 다시 정리하면 화학적 요인과 물리적 요인의 두가지로 나누어 생각할 수 있다. 화학적인 인자로는 (1) 중합시간에 따른 활성점의 형성과 비활성화의 차이, (2) 화학적, 구조적으로

서로 다른 활성점의 존재로 인하여 성장속도상수의 달라짐의 두가지로 요약할 수 있고, 물리적인 인자로는 (1) 중합과정에서 촉매의 활성점을 애워싸고 있는 고분자층의 두께차이로 인한 성장사슬 수명의 다양성, (2) 열전달저항과 기상에서 액상으로, 액상에서 고분자표면으로, 고분자에서 촉매표면으로의 물질 전달 저항의 차이의 두가지로 요약할 수 있다. 그러나, 본 연구에서와 같이 다중금속을 사용함에 따라 분자량분포가 넓어지는 현상을 물리적인 인자로는 설명하기 힘들다. 오히려 다중금속을 사용함에 따라 화학적 조성이 달라져 촉매표면에 반응성이 서로 틀린 여러가지의 활성점이 형성됨으로써 분자량분포가 넓어진다고 보는 것이 타당할 것이다. 즉, 다중금속을 사용함에 따라 함유된 금속의 산화상태, 전자적환경 등이 달라져 활성점의 이질성(heterogeneity)이 증가하였기 때문일 것이다.

이밖에도 각 촉매로 합성된 폴리에틸렌의 열분석을 DSC를 이용하여 행하였다. 용융점은 135.3℃(ZR10)~145.4℃(ZV11)로 전형적인 폴리에틸렌에서 나타나는 값의 범위이었으며, 결정화온도는 110.2℃(TZ11)~116.8℃(ZV11)의 범위에서 나타났다.

결론

본 연구의 결론을 요약하면 다음과 같다.

(1) MgCl₂를 THF에 용해시킨 후 두가지 촉매성분(티탄과 지르코늄, 티탄과 바나듐, 바나듐과 지르

Table 3. Physical Properties of Polyethylene Synthesized by Multimetallic Catalysts

Catalyst	$\bar{R}_p, 0min(kg/g-M h)$	$T_m(°C)$	$T_c(°C)$	$\Delta H_m(J/g)$	$\bar{L}_{1.6}(g/min)$	$\bar{L}_{1.6}(g/min)$	MWD
TI10	241.0	141.5	113.8	120.4	0.08	2.14	3.6 ^{a)}
TZ51	202.0	142.8	112.4	120.6	0.08	2.78	5.8
TZ11	177.0	144.1	110.2	111.2	0.08	3.21	6.5 ^{a)}
TZ15	38.0	143.2	114.8	122.0	0.08	3.49	7.9
ZR10	3.8	135.3	112.2	107.4	0.09	3.28	6.2
ZR51	17.6	144.4	115.8	130.2	0.07	2.76	6.9
ZV11	223.6	145.4	116.8	136.2	0.07	3.48	8.4 ^{a)}
ZV15	35.6	142.8	115.4	128.6	0.08	3.32	7.4
VA10	20.4	136.2	114.2	115.9	0.09	4.96	10.6
TV15	295.0	143.9	115.0	123.2	0.08	4.95	12.2
TV11	286.0	137.1	114.0	122.7	0.09	7.18	14.8 ^{a)}
TV51	60.0	142.2	116.3	139.4	0.08	5.49	13.8

^{a)} Measured by GPC (Fig. 11).

코늄)을 같이 용해시켜 얻은 균질용액으로부터 침전제를 이용하여 고체로 분리한 성분은 다중금속의 착물을 형성하였다.

(2) 이들 다중금속 착물을 알루미늄알킬을 공촉매로 하여 에틸렌을 중합한 결과 고효성을 보였으며, 특히 각 금속의 1:1착물이 높은 활성을 나타내 티탄과 바나듐계, 바나듐과 지르코늄계의 경우 촉매의 조성과 평균중합속도 플롯에서 화산형 곡선의 특성을 나타냈다.

(3) 다중금속을 사용한 촉매는 단일금속을 사용한 촉매에 비하여 넓은 분자량분포의 HDPE를 합성할 수 있었으며, 특히 티탄과 바나듐계로 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 다중금속의 촉매가 넓은 분자량분포를 가질 수 있는 것은 화학적인 인자에 기인한 것으로 생각할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1992년도 학술진흥재단의 지방대육성과제 학술연구조성비와 1993년의 촉매기술연구센터(ERC, 포항공대)의 일부지원으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. Kim, *Catalysis*, **9**(1), 27 (1993).
2. K. W. McLaughlin and C. A. J. Hoeve, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", R. P. Quirk, ed., p.337, Cambridge Univ. Press, 1988.
3. L. L. Böhm, *Catalytic Polymerization of Olefins*, T. Keii and F. Soga, eds., p. 29, Kodansha, 1986; L. L. Böhm, *Polymer*, **19**, 545 (1978); L. L. Böhm, *Polymer*, **19**, 553 (1978); L. L. Böhm, *Polymer*, **19**, 561 (1978).
4. K. D. Schramm and F. J. Karol, U. S. Pat. 5,070,055 to Union Carbide (1991).
5. N. Kenji and T. Norio, Eur. Pat. Appl. 294,168 to Idemitsu Petrochem. Co. (1988).
6. W. L. Carrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1502 (1960).
7. F. J. Karol, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2654 (1961).
8. H. W. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **427**, 75 (1976).
9. C. Toshiichi, M. Mitsuhiro, and K. Yozo, Jpn. Kokai Tokyo Koho 02,163,103 to Tosoh Co. (1990); T. Toshiyuki, S. Kenji, and U. Takashi, Eur. Pat. Appl. 436,399 to Mitsui Petrochem. Co. (1991); F. Y. Lo, T. E. Nowlin, and P. P. Shirodka, U. S. Pat. 5,032,562 to Mobil Oil Co. (1991); J. G. Schell, L. A. Meiske, and G. R. Marchand, U. S. Pat. 5,045,612 to Dow Chemical Co. (1991); K. D. Schramm and F. J. Karol, U. S. Pat. 5,070,055 to Union Carbide Chemicals and Plastics Tech. Co. (1991).
10. I. Kim, J. H. Kim, and S. I. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 837 (1990).
11. T. E. Nowlin, Y. V. Kissin, and K. P. Wagner, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 755 (1988).
12. F. J. Karol, K. J. Cann, and B. E. Wagner, "Transition Metals and Organometallics for Catalysts for Olefin Polymerization", W. Kaminsky and H. Sinn, eds., p. 149, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
13. P. C. Barbe, G. Cecchin, and L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 1 (1986).
14. B. Keszler, G. Bodor, and A. Simon, *Polymer*, **21**, 1037 (1984).
15. J. C. W. Chien, J. C. Wu, and C. I. Kuo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 737 (1983).
16. U. Zucchini and G. Cecchin, *Adv. Polym. Sci.*, **51**, 101 (1983).