

TiCl₄/MgCl₂/THF 촉매에 의해 중합된 고밀도 폴리에틸렌의 분자량 분포 및 형태 연구

한종대·김재하·김 일·우성일

한국과학기술원 화학공학과
(1988년 11월 10일 접수, 1989년 1월 16일 채택)

A Study on the Molecular Weight Distribution and Morphology of HDPE Polymerized with TiCl₄/MgCl₂/THF Catalysts

Jong Dae Han, Jae Ha Kim, Il Kim, and Seong Ihl Woo

Department of Chemical Engineering, KAIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea
(Received 10 November 1988; accepted 16 January 1989)

요 약

THF 용매하에서 MgCl₂와 TiCl₄를 반응시켜 Complex를 형성하고 n-hexane을 가하여 침전시키는 방법으로 고활성 에틸렌 중합촉매를 합성하였다. AlEt₃를 cocatalyst로 사용하여 slurry 반응으로 60분 동안 에틸렌을 중합하여 중합조건 변화에 따른 수율의 변화를 조사하였다. 평균 분자량과 분자량 분포를 GPC와 점도측정에 의해 측정된 결과 Q=3-11의 좁은 분자량 분포를 갖는 고밀도 폴리에틸렌을 얻을 수 있었다. 단량체의 농도, Al/Ti의 비 그리고 수소농도가 분자량에 미치는 영향을 조사하였다. 수소분압의 1/2승에 비례하여 폴리머 분자량이 감소함을 보였다. 또한 SEM에 의해 얻은 폴리머의 morphology를 조사하였다.

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 catalysts are tested in ethylene polymerization in the presence of AlEt₃ in the slurry reactor. The yields of HDPE during 60 min. polymerization at various polymerization conditions were obtained. The average molecular weight and molecular weight distribution have been examined by GPC and viscometry.

Narrow molecular weight distributions of Q = 3-11 were obtained. The effects of the concentration of monomer, aluminum alkyls and hydrogen on molecular weight were investigated. The molecular weight of HDPE was found to be inversely proportional to the square root of the partial pressure of hydrogen. The morphologies of HDPE were also studied with SEM at various polymerization conditions.

1. 서 론

HDPE는 중요한 열가소성 수지로 blow molding과 injection molding에 가장 많이 쓰이고, Pipe film 및 wire 제조에도 사용된다[1-3]. HDPE는 밀도가

0.941-0.967 g/cc로 저온 저압에서 중합된 가지가 적고 결정화도가 큰 고밀도 폴리에틸렌이다. 이것은 고온 고압에서 중합된 가지가 많고 밀도가 0.910-0.940 g/cc인 LDPE와 구분되며, 1970년대 중반에 개발된 저온 저압에서 α -olefin을 comonomer로 사용하여 중합한

선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과도 구분된다[2, 4, 5]. HDPE의 중합촉매는 Standard Oil과 Phillips 그리고 Ziegler-Natta(Z-N)의 세 형태로 크게 구분된다. Z-N 촉매는 50년대 초에 알려졌으며, 초기에는 활성이 낮아 잔존하는 촉매 금속 성분이 폴리머의 색깔이나 안정성에 문제를 가져오므로 제거되어야 하며, 이 때문에 생산비를 크게 증가시켰다. 따라서 촉매잔사 제거 공정을 없애기 위하여 촉매의 활성을 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되어 오다가 60년대 중반에 잔존하는 촉매를 제거할 필요가 없을 정도로 활성이 큰 제2세대 촉매가 나타났다. 또한 70년대부터는 촉매 및 중합 조건에 따른 폴리머 물성에 대한 연구도 진행되고 있다 [5, 6].

폴리머 분자량(MW)은 반응온도와 Chain transfer agent로 사용한 수소 및 알루미늄 알킬 농도에 따라 조절된다. 분자량 분포(MWD)는 촉매의 종류에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 생성물의 물성은 사용된 촉매의 특성에 따라 크게 달라진다고 Boor[4]와 Karol[6]에 의해서 보고되었다.

따라서 본 연구에서는 재결정법에 의해서 THF를 electron donor로 사용하여 합성된 고활성 TiCl₄/MgCl₂ 촉매의 HDPE 중합 조건에 따른 수율변화, 밀도, 분자량, 분자량 분포 및 폴리머 morphology를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매합성 및 중합반응

500 ml 삼구 flask를 반응 용기로 사용하고 교반은 자석 젓개를 사용하여 항온조 속에서 촉매를 합성하였다. 반응시나 반응물 운반시에 공기와의 접촉을 막기 위해 정제된 질소 gas하에서 조작하였다. 처음 반응기 속에 무수 magnesium chloride를 넣고 전자 공여체로 작용하는 THF의 충분한 양을 가하여 60°C에서 교반하면서 녹인다. 이 용액에 [Mg]/[Ti]=3이 되게 가하여 60°C에서 1시간 반응시켜 homogeneous solution을 얻어 상온에서 결정화시킨 후 여과하여 진공하에서 건조시킨 후 질소하에서 보관하였다가 반응기 내에서 aluminum alkyl로 활성화시켜 중합촉매로 사용하였다. 중합반응은 일반적인 점압 Semi-batch type의 반응기에서 slurry 상으로 수행되었다. 자세한 조작은 Woo[7] 등이 보고한 보고서에 설명되어 있다.

2-2. HDPE의 물성측정

2-2-1. 밀도

ASTM D1505에 따른 density gradient column을 사용하여 polymer의 밀도를 측정하였다.

2-2-2. 겔보기 밀도

100 ml의 눈금이 새겨진 cylinder에 cylinder를 흔들지 않고 polymer를 채운 후 무게를 측정하여 부피로 나누어서 구하였다.

2-2-3. 점도측정에 의한 평균 분자량

ASTM D1601에 따라 135±0.1°C에서 decalin을 용매로 사용하여 개량된 Ubbelohde viscometer로 intrinsic viscosity를 구하여 Chiang[8]이 보고한 점도-분자량의 관계식에 의하여 평균 분자량을 계산하였다.

$$[\eta] = 2.3 \times 10^{-4} \text{Mn}^{0.82} \quad (1)$$

2-2-4. GPC 분석

평균 분자량(MW)과 분자량 분포(MWD)를 GPC (gel permeation chromatography)에 의하여 측정하였다. Water Associates model GPC-150C가 사용되었다. 용매로는 trichlorobenzene을 사용하고 column의 온도는 140°C로 하며, 보정을 위하여 표준 polystyrene 시료를 사용하였다. 이것은 elution time에 대한 분자량을 얻기 위함인데, PE는 monodisperse한 시료를 얻기 어렵기 때문에 통상 표준 시료로 Mn이 틀린 polystyrene을 가지고 PE와 PS의 Q factor를 비교하여 PE의 분자량을 표준 시료 PS의 분자량으로부터 계산한다.

2-2-5. HDPE의 morphology

Polymer의 morphology는 SEM(scanning electron microscope)에 의하여 관찰하였다. Gold ion sputtering으로 시료를 만들었으며, Jeo Ltd. model JSM-T20이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. HDPE의 수율

60분동안 중합시켜 얻은 HDPE의 수율을 titanium 1g 당 얻어진 polymer의 무게로 측정하였다. 중합온도 변화에 따른 수율의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 같은 온도에서의 여러 data는 재현성을 검토한 것이다. 온도가 증가함에 따라 70°C까지는 수율이 증가하고 이후에는 감소하였다. 합성된 촉매가 70°C 이상에서는 분해되거나 결정구조의 변화에 따른 촉매의 활성점이 감소하여서 수율이 감소하게 된다. 반응물의 압력중

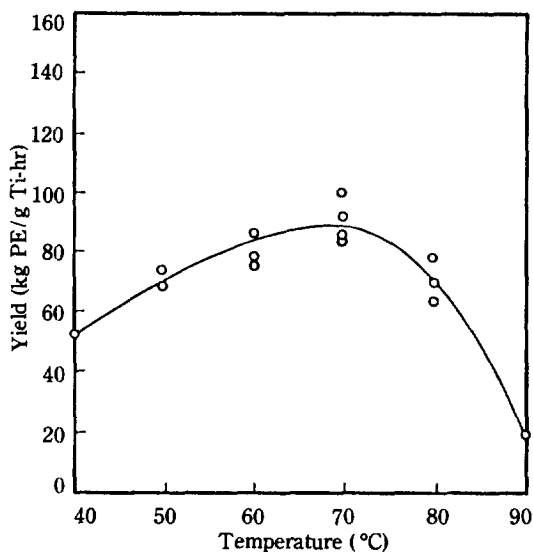


Fig. 1. Yields of polymerization at different polymerization temperatures (Polymerization condition: $P_{C_2H_4}=150$ psi, $P_{H_2}=50$ psi, and $Al/Ti=170$).

가에 다른 수율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 에틸렌의 압력이 증가함에 따라 수율이 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. Cocatalyst의 농도에 따른 수율의 변화는 Fig. 3에 나타내었다. Al/Ti 의 비가 증가함에 따라 어느 값 까지는 수율이 증가하나 그 이상에서는 감소함을

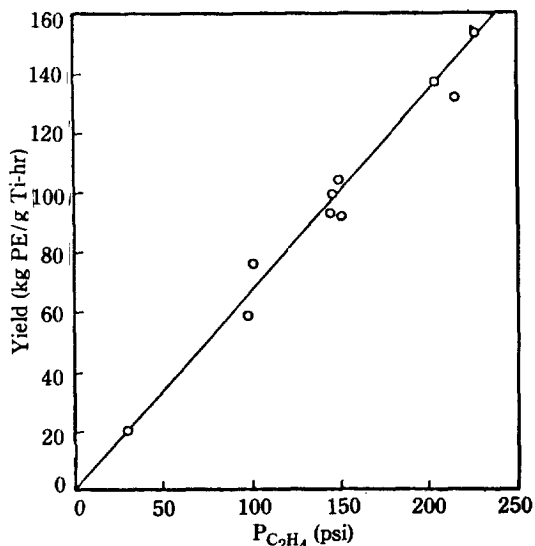


Fig. 2. Yields of polymerization at different ethylene pressures (Polymerization condition: $T=70^\circ C$, $P_{H_2}=50$ psi, and $Al/Ti=170$).

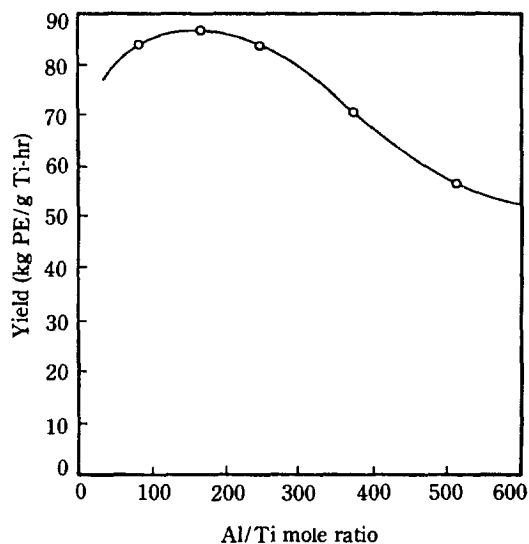


Fig. 3. Yields of polymerization at different Al/Ti ratios (Polymerization condition: $T=70^\circ C$, $P_{C_2H_4}=150$ psi, and $P_{H_2}=50$ psi).

보인다. Al/Ti 의 원자비가 낮은 경우에는 촉매의 활성화 반응이 충분히 일어나지 않아 수율이 떨어지는 것으로 생각된다. Kohara 등[9]에 의하면 Al/Ti 의 비가 어느 값 이상으로 증가함에 따라 수율이 감소하는 것은 촉매 활성점이 cocatalyst에 의해 방해받기 때문이라고 한다. 즉 organoaluminum성분의 ligand가 활성점의 free coordination site에 붙을 수 있으며, 이것은 일시적인 deactivation으로 전반적인 수율을 떨어뜨리나 활성을 완전히 죽이지는 않으므로 Al/Ti 의 비가 매우 큰 경우에도 수율이 일정한 값 이하로는 떨어지지 않는다. 수소 압력의 변화에 따른 수율의 감소는 Fig. 4에 나타내었다. 수소의 압력이 증가함에 따라 수율이 감소한다. 이것을 Natta[10]는 촉매와 alkyl의 결합에 수소가 반응하여 성장 고분자 사슬에 수소원자가 결합하여 중합이 정지되거나 촉매의 활성점에 수소원자가 결합하여 hydride site가 형성되기 때문으로 설명하였다. Schindler[11]는 중합이 진행됨에 따른 hydride site의 누적에 의해서도 촉매가 deactivation 된다고 보고하였다.

3-2. HDPE의 밀도와 겉보기 밀도

침전법에 의해 활성화된 $TiCl_4/MgCl_2/THF$ 촉매에 의한 HDPE의 밀도와 겉보기 밀도의 측정값을 Table 1에 나타내었다. 중합온도가 증가함에 따라서 밀도와 겉보기 밀도는 증가함을 알 수 있다. 그러나 에틸렌 압

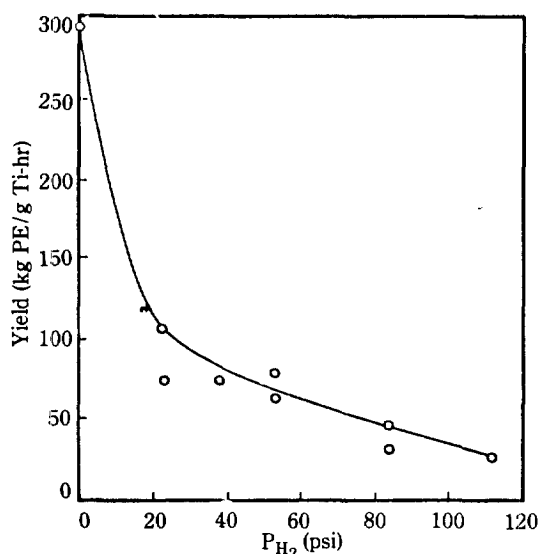


Fig. 4. Yields of polymerization at different hydrogen pressures (Polymerization condition: T=80°C, P_{C₂H₄}=150 psi, and Al/Ti=170).

력에 대해서는 밀도와 겉보기 밀도가 크게 변하지 않았다. Al/Ti비가 증가함에 따라 밀도와 겉보기 밀도가 다같이 감소하였다. 수소 분압이 증가함에 따라서 밀도는 감소하였으나 겉보기 밀도에는 큰 변화가 없었다.

3-3. 중합조건에 따른 분자량 변화

Table 1. Densities and bulk densities of HDPE at various polymerization conditions

	Conditions of polymerization				Density (g/cc)	Bulk density (g/cc)
	T(°C)	P _{C₂H₄} (psi)	Al/Ti	P _{H₂} (psi)		
Effect of Temperature	50	150	170	50	0.940	0.203
	60	150	170	50	0.946	0.216
	70	150	170	50	0.951	0.220
	80	150	170	50	0.948	0.242
Effect of ethylene pressure	70	31	170	50	0.950	0.206
	70	80	170	50	0.952	0.226
	70	150	170	50	0.951	0.220
	70	250	170	50	0.952	0.214
Effect of Al/Ti ratio	70	150	85	50	0.949	0.222
	70	150	170	50	0.951	0.220
	70	150	255	50	0.938	0.222
	70	150	340	50	0.937	0.206
Effect of H ₂ pressure	80	150	170	25	0.948	0.220
	80	150	170	50	0.951	0.220
	80	150	170	80	0.940	0.229
	80	150	170	120	0.938	0.221

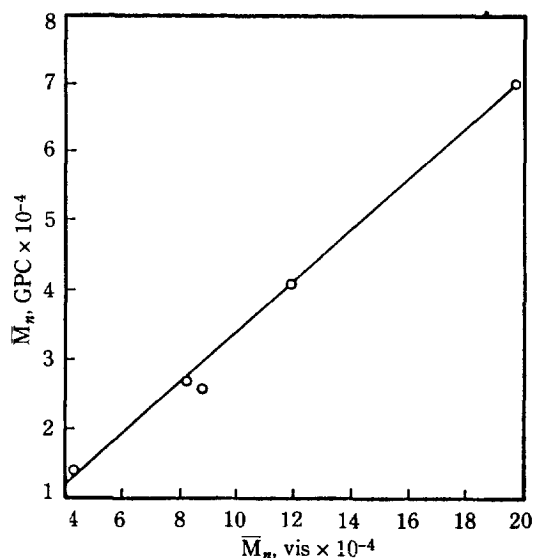


Fig. 5. Calibration of average molecule weight measured by viscometry with respect to that measured by GPC.

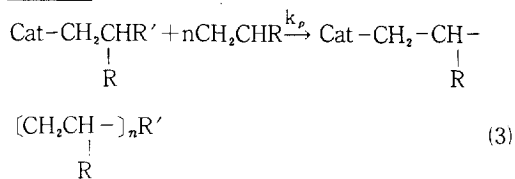
중합조건 변화에 따른 고분자의 intrinsic viscosity를 측정하여 이 값으로부터 수평균 분자량을 계산하였다. 이들 계산은 식 (1)을 이용하였다. 이렇게 계산된 M_n이 실제로 GPC에 의해서 측정된 M_n과 차이가 많이 나기 때문에 보정해서 사용을 하지 않으면 안된다. 따라서 5개의 sample을 택하여 GPC로 M_n과 M_w를 측정하고 viscometry에 의한 값과 비교하여 보정곡선을 만들어서 viscometry에서 얻은 값을 보정하여서 M_n을 계산하였다(Fig. 5). 비교한 수치값은 Table 2에 나타내었다.

Natta 등[10]에 의해 제안된 일반적인 에틸렌 중합 메카니즘은 다음과 같다.

개시반응



성장반응



Chain Transfer와 Termination

a. 단량체 chain transfer

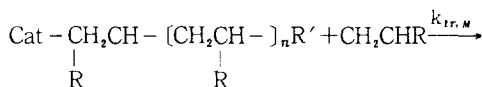
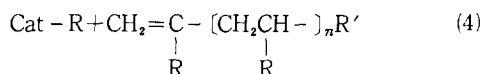
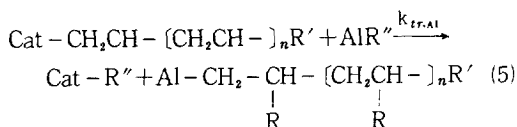


Table 2. Comparison of MW measured by viscometry with MW by GPC

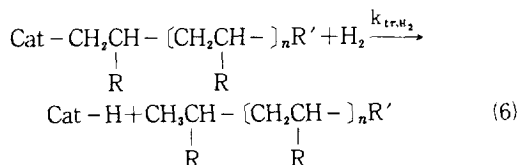
Conditions of polymerization				viscometry		GPC		
T(°C)	P _{C₂H₄} (psi)	Al/Ti	P _{H₂} (psi)	[η]	Mn	Mn	Mw	Mw/Mn
70	80	170	50	2.49	83,000	26,000	173,000	6.59
40	150	170	50	5.08	199,000	70,000	708,000	10.08
70	150	170	31	3.34	119,000	41,000	265,000	6.47
80	150	170	50	2.61	88,000	25,000	156,000	6.16
80	150	170	120	1.44	42,000	14,000	51,000	3.64



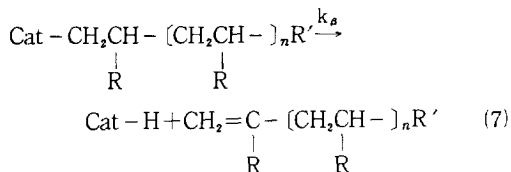
b. Aluminum alkyl chain transfer



c. 수소 chain transfer



d. Disproportionation (β -hydride elimination)



여기서 Cat-R은 active site이고 R=P_n, H 또는 alkyl기를 낸다.

Tait[12]에 의한 것 같으면 임의시간 t에서 평균 중합도(DP)는 다음 식으로 나타낸다.

$$\text{DP} = \frac{\int_0^t R_p dt}{[\text{Ti}^*] + \int_0^t R_{tr} dt + \int_0^t R_d dt} \quad (8)$$

여기서 DP는 시간 t에서 수평균 중합도이며, R_p, R_d는 각각 성장속도와 deactivation속도를 나타낸다. 성장속도 R_p는 k_p[Ti*][M]이며, 비활성 속도 R_d는 k_d[Ti*]로 표시될 수 있다. R_{tr}은 transfer 반응속도이며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} R_{tr} = & k_{tr,Al} [\text{Ti}^*] [\text{Al}]^x + k_{tr,M} [\text{Ti}^*] [\text{M}] \\ & + k_{tr,H_2} [\text{Ti}^*] \sqrt{p(\text{H}_2)} + k_d [\text{Ti}^*] \quad (9) \end{aligned}$$

여기서 우변의 각 항은 aluminum alkyl, 단량체, 수소 그리고 β -hydride에 의한 chain transfer 속도를 나타낸다. 모든 속도 상수가 중합시간에 따라 변하지 않는다면 식 (8)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\text{DP}} = & \frac{F(t)}{k_p[M]} + \frac{k_d}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,Al} [\text{Al}]^x}{k_p[M]} \\ & + \frac{k_{tr,H_2} \sqrt{p_{H_2}}}{k_p[M]} + \frac{k_d}{k_p[M]} \quad (10) \end{aligned}$$

Cocatalyst 농도의 영향을 조사하기 위하여 Al/Ti의 비에 대한 1/Mn의 값을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보면 기울기가 아주 적으므로 분자량에 미치는 [Al]의 영향은 작다. 따라서 식 (10)에서 aluminum alkyl에 의한 chain transfer의 항은 무시될 수 있다. Tait[12]와 Gardner[13] 등은 표면 site의 [Al] coverage를 다음과 같이 나타내었다.

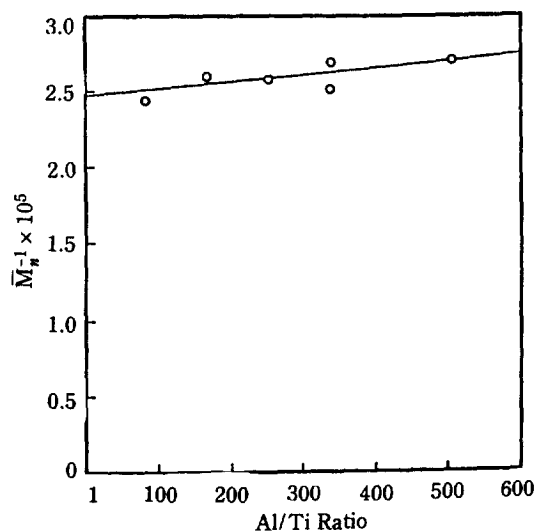


Fig. 6. Variation of 1/Mn of PE with respect to Al/Ti ratios (Polymerization condition: T=70°C, P_{C₂H₄}=150 psi, and P_{H₂}=50 psi).

$$\theta_{Al} = K[Al]/(1+K[Al])$$

여기서 θ_{Al} 은 aluminum alkyl에 의한 표면의 coverage를 나타내고 K 는 aluminum alkyl의 흡착평형 상수를 나타낸다. $[Al]$ 이 적은 경우 $\theta_{Al} = K[Al]$ 이며, $[Al]$ 이 매우 큰 경우 $K[Al] \gg 1$ 이므로 θ_{Al} 은 1에 가깝다. 그러므로 일정농도 이상의 $[Al]$ 에서는 표면 site의 $[Al]$ coverage가 일정하여 분자량에 영향을 거의 미치지 않는다고 설명될 수 있다.

단량체 농도의 영향을 조사하기 위해 $1/P_{C_2H_4}$ 에 대한 $1/M_n$ 의 값을 Fig. 7에 나타내었다. 식 (10)에서부터 절편의 값이 $k_{tr,H_2}/k_p$ 임을 알 수 있다. 또한 기울기는 $[F(t) + k_d + k_{tr,H} \sqrt{P(H_2)} + k_a]/k_p$ 가 되지만 여러 인자가 복합되어 각 항의 값을 구하기는 어렵다. Fig. 7에서 보면 단량체의 압력이 증가하면 분자량이 증가하고 있다. 이 그림의 기울기와 절편값으로부터 식 (10)을 이용하여 $k_{tr,H_2}/k_p$ 와 $k_{tr,M}/k_p$ 를 구하면 다음과 같다.

$$k_{tr,H_2}/k_p \approx 5.7 \times 10^{-3}$$

$$k_{tr,M}/k_p = 7.7 \times 10^{-4}$$

$k_{tr,H_2}/k_p$ 는 기울기 항에서 k_{tr,H_2} 가 다른 값보다 월등하게 크다고 가정을 하고 구하였다. 기울기를 구성하고 있는 term의 크기를 비교하면 $k_{tr,H_2}/k_p$ 값이 다른 항에 비하여 월등하게 크다는 가정이 합당함을 알 수 있다. $F(t)/k_p$ 항이 크면 Fig. 7에서 선형적인 관계를 얻을 수 없으므로 값이 작음을 알 수 있고, Fig. 6에서

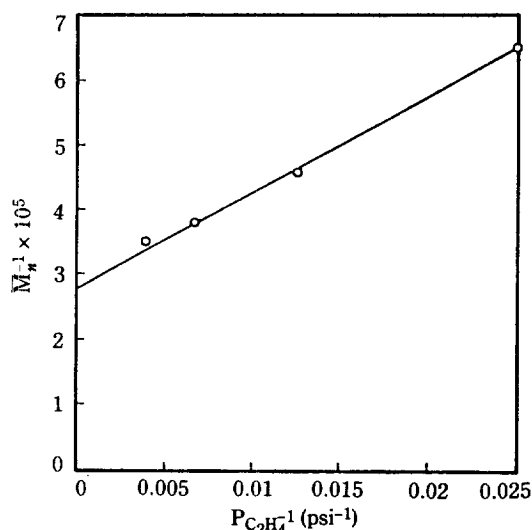


Fig. 7. Variation of $1/M_n$ with respect to $1/P_{C_2H_4}$ (Polymerization condition: $T = 70^\circ C$, $Al/Ti = 170$, and $P_{H_2} = 50$ psi).

나타나듯이 $Al(Et)_3$ 가 분자량에 미치는 영향이 작은 것으로부터 $k_{tr,M}/k_p$ 값이 작음을 알 수 있고 수소 분압의 영향으로부터 계산한 $k_{tr,H_2}/k_p$ 값이 1.05×10^{-2} 인 것으로부터 $k_{tr,H_2}/k_p$ 값이 가장 크다는 가정이 타당함을 알 수 있다.

Zakharov[14]등은 $\delta-TiCl_3 \cdot 0.3AlCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ 촉매를 사용한 에틸렌 중합이 $80^\circ C$ 에서 일어날 때 $k_{tr,M}$ 은 $0.84 (l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1})$, $k_{tr,H}$ 은 $23 (l^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot sec^{-1})$ 이고 $k_{tr,M}/k_p$ 는 7×10^{-3} 정도 된다고 보고하였다. 또한 Grieveson[15] 등은 $\gamma-TiCl_3 + AlEt_2Cl$ 촉매계에 대해 $k_a/k_p = 3.75 \times 10^{-6}$, $k_{tr,M}/k_p = 1.375 \times 10^{-4}$ 의 값을 얻었다.

중합온도의 영향을 살펴보기 위해 중합온도 변화에 따른 $1/M_n$ 의 값을 Fig. 8에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 분자량은 감소한다. Benning[16] 등은 $TiCl_4/AlEt_3$ 촉매에 의한 에틸렌의 중합에서 온도증가에 따라 분자량이 감소한다고 보고하였으며, 다른 연구들에서도 온도증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다[4]. 온도증가에 따른 분자량 감소는 활성점 농도의 변화, 성장과 종결 반응속도 상수 값의 변화 그리고 chain transfer 속도의 변화 및 용제내의 단량체의 농도 변화 등 복합적인 인자에 기인되는 것으로 생각된다.

Ziegler계 촉매에서 분자량 조절을 위한 chain transfer agent로 수소를 많이 사용하므로 이에 대한 연구가 많이 되어 왔다[4, 5]. 수소에 의한 정지반응

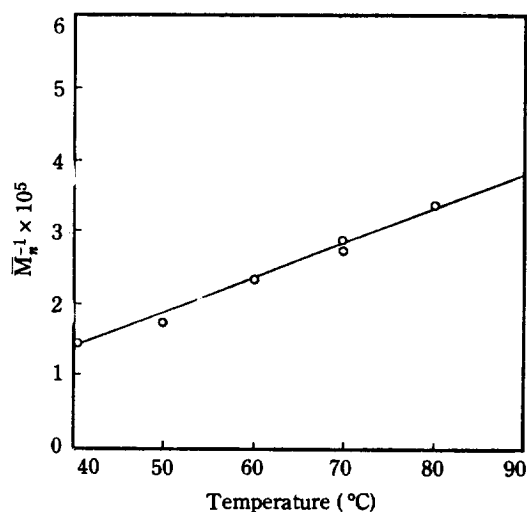


Fig. 8. Variation of $1/M_n$ with polymerization temperatures (Polymerization condition: $P_{C_2H_4} = 150$ psi, $Al/Ti = 170$, and $P_{H_2} = 50$ psi).

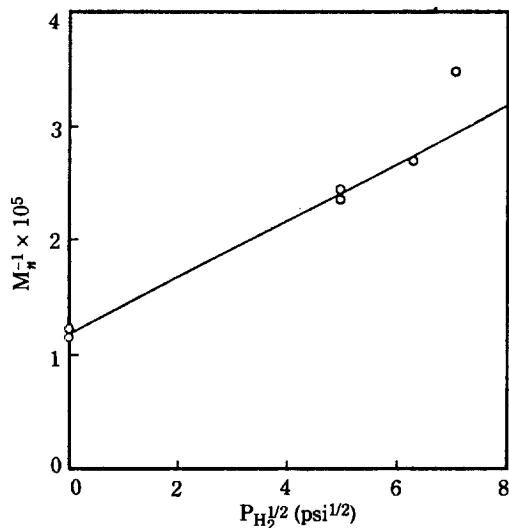


Fig. 9. Variation of $1/M_n$ with respect to P_{H_2}
Polymerization condition: $T=80^\circ\text{C}$, $P_{C_2H_4}=150$ psi, and $Al/Ti=170$.

Natta[10]에 의하면 폴리머의 분자량의 감소와 수소분압의 관계를 다음과 같은 경험식으로 나타낼 수 있다.

$$M_n = 1 / (k_1 + k_2 \sqrt{p(H_2)})$$

$p(H_2)^{1/2}$ 에 $1/M_n$ 의 값을 Fig. 8에 나타내었다. 위의 식을 적용시켜 보면 $k_1 = 1.092 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$, $k_2 = 3.02 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{psi}^{-1/2})$ 의 값을 가진다. 속도상수 (k_{tr, H_2})를 구하기 위해 식 (10)을 이용하여 Fig. 9의 기울기로부터 $k_{tr, H_2}/k_p = 1.05 \times 10^{-2}$ 임을 알 수 있으며, Grieverson[15] 등이 구한 $k_{tr, H_2}/k_p = 3.75 \times 10^{-2}$ 과 비교하여 작은 값을 나타내는데 이는 수소에 의한 정지반응이 작은 속도로 일어나기 때문이다. 수소 정지반응이 작은 것은 Grieverson의 촉매계는 $TiCl_3/AlEt_2Cl$ 이며 본 연구의 촉매는 $TiCl_4/MgCl_2/THF/AlEt_3$ 이어서 활성점의 구조가 틀려서 Ti-H 결합의 세기가 Grieverson 촉매보다 강하여서 수소 정지반응이 잘 일어나지 않는 것으로 생각된다.

3-4. 분자량 분포

GPC에 의하여 측정된 분자량 분포곡선을 Fig. 10에 나타내었다. 여기서 구한 평균 분자량과 polydispersity는 Table 2에 나타내었다. 이들 결과를 비교하면 수소의 압력이 높을수록 분자량이 감소하고 분자량 분포도 좁아진다. 이것은 수소가 과량 사용된 경우엔 chain transfer의 속도가 증가하기 때문이다. 중합온도가 낮을수록 분자량 분포가 넓어지며 분자량도 증가

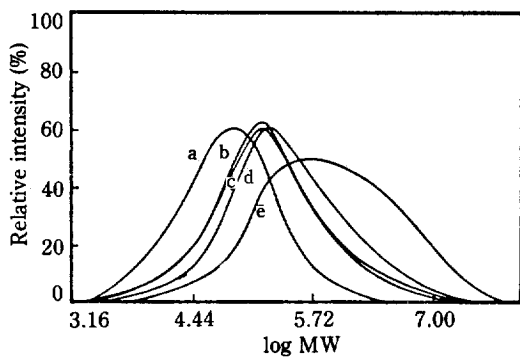


Fig. 10. GPC chromatogram of PE at various polymerization conditions.

- (a) $T = 80^\circ\text{C}$, $P_{C_2H_4} = 150$ psi, $Al/Ti = 170$, and $P_{H_2} = 120$ psi
- (b) $T = 80^\circ\text{C}$, $P_{C_2H_4} = 150$ psi, $Al/Ti = 170$, and $P_{H_2} = 50$ psi
- (c) $T = 70^\circ\text{C}$, $P_{C_2H_4} = 80$ psi, $Al/Ti = 170$, and $P_{H_2} = 50$ psi
- (d) $T = 70^\circ\text{C}$, $P_{C_2H_4} = 150$ psi, $Al/Ti = 170$, and $P_{H_2} = 31$ psi
- (e) $T = 40^\circ\text{C}$, $P_{C_2H_4} = 150$ psi, $Al/Ti = 170$, and $P_{H_2} = 50$ psi

한다. 이것은 중합온도가 낮은 경우는 chain transfer 속도보다 중합속도의 감소가 더 크기 때문이다. 다른 중합조건의 변화에는 분자량 분포가 크게 변하지 않는다. Boor[4]와 Karol[6]에 의한 것 같으면 MWD는 반응조건 보다는 촉매의 종류에 따라 크게 변하는 것으로 알려져 있다.

$TiCl_4/MgCl_2/THF$ 촉매에 의해서 얻어진 PE의 polydispersity $Q=3-11$ 의 영역으로 일반적으로 PE에서 알려진 $Q=2-50$ 과 비교하면 MWD가 좁게 나타났다. Titanium을 사용한 고활성 촉매에서 Mg 화합물이 존재할 경우 PE 중합에서 좁은 MWD($Q=3-5$)를 가진다는 Karol 등[17]과 Greco 등[18]의 결과와 일치하고 있다.

3-5. HDPE의 Morphology

중합조건에 따른 polymer의 형태 변화를 Fig. 11(a)-(d)에 나타내었다. 모두 다공성의 구조를 가진다. Polymer가 성장함에 따라 촉매입자가 깨어지고 사슬들이 folding 되어서 semicrystalline phase로 폴리머가 침전하게 되어 그 사이에 porous morphology가 형성된다. Fig. 11(a)와 (b)를 비교하면 단량체의 압력과 수소 분압이 증가할수록 웜형(worm-like) 형태에서 globule 형태로 바뀌어지는 것을 알 수 있다. 단량체 농도가 크고 수소 분압이 커져서 chain trans-

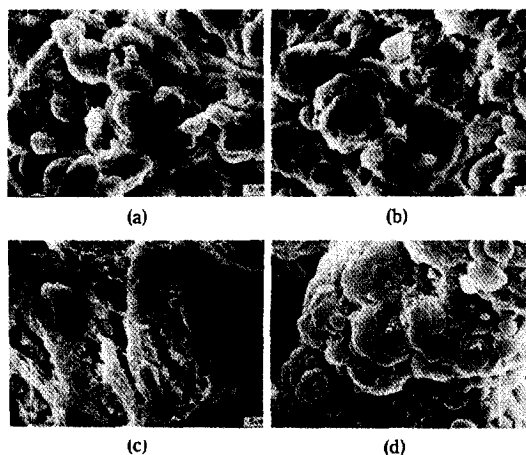


Fig. 11. SEM photographs of PE obtained at various polymerization conditions (magnification factor = 2000).

Polymerization condition:

(a) T = 70°C, P_{C₂H₄} = 80 psi, Al/Ti = 170, and P_{H₂} = 31 psi

(b) T = 80°C, P_{C₂H₄} = 150 psi, Al/Ti = 170, and P_{H₂} = 50 psi

(c) T = 40°C, P_{C₂H₄} = 150 psi, Al/Ti = 170, and P_{H₂} = 50 psi

(d) T = 80°C, P_{C₂H₄} = 150 psi, Al/Ti = 170, and P_{H₂} = 120 psi

fer가 활발하여서 서로 다른 길이의 폴리머 chain이 형성되어서 globule 형태를 갖게 되고 수소 분압이 작고 단량체 압력이 적은 경우는 긴 사슬의 polymer가 주로 만들어지기 때문에 충형 형태의 morphology를 가지게 된다. Fig. 11(b)와 (c)를 비교하면 중합온도가 낮은 경우 충형이나 globule 형태를 가지지 못하여 선형의 사슬이 한 방향으로 성장하여서 agglomer가 된 형태를 가진다. 이것은 중합속도가 작고, chain transfer rate가 작아서 사슬과 사슬간의 공극(pore volume)을 메우지 못하기 때문이다. 또한 낮은 중합 온도에서는 촉매입자의 분쇄(fragmentation)가 활발하지 못하여서 촉매 입자가 polymer 내에 잘 분산되지 못하기 때문에 이러한 형태를 가지게 된다. Fig. 11(b)와 (c)를 비교하여 보면 수소의 분압이 증가하여도 globule 형태를 유지하는 것을 알 수 있다. Bohm [19]이 Mg(OC₂H₅)₂/TiCl₄/AlEt₃ 촉매를 사용하여 얻은 HDPE morphology와 본 연구에서 얻은 polymer의 morphology가 서로 비슷한데 이는 MgCl₂/TiCl₄/AlEt₃ 촉매와 Mg(OC₂H₅)₂/TiCl₄/AlEt₃ 촉매가 서로 비슷한 성질을 가지기 때문이다.

4. 결 론

재결정법에 의해서 합성된 MgCl₂/TiCl₄/AlEt₃ 촉매를 사용하여 에틸렌 중합반응을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 중합반응의 수율은 온도 70°C에서 최대 값을 갖는다.
2. 중합 수율은 Al/Ti가 증가함에 따라 증가하다가 200 이상이 되면 감소한다.
3. 수평균 분자량 Mn으로부터 구한 k_p/k_t , $k_{tr,M}/k_p$ 및 $k_{tr,H_2}/k_p$ 값이 각각 4.03×10^{-2} , 7.7×10^{-4} , 4.8×10^{-5} 으로 구해졌다.
4. 수소의 분압이 높을수록 분자량은 감소하고 분자량 분포는 좁아지며, 중합온도가 낮을수록 분자량 분포는 넓어지나 분자량은 증가한다.
5. 본 촉매는 polydispersity가 3-11로 좁은 분자량 분포를 가지게 한다.
6. 중합온도가 40°C인 경우 pore volume이 커지고 선형형태의 사슬 구조가 얽혀있는 구조를 가지나 단량체의 압력이 커지고 중합온도가 70-80°C로 증가하면 충형(worm-like) 또는 globule 형태의 구조를 가진다. 수소의 분압이 작은 경우 chain transfer 속도가 작아서 worm-like 형태의 구조를 가지게 된다.

감 사

본 연구를 위하여 촉매 합성을 위한 시약을 제공하고 GPC 분석을 해 준 (주)대한유화학과 ethylene을 공급하여 준 (주)유공에게 감사사를 드립니다. 본 연구는 1986년도 국가특정과제연구로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. Magovern, R.L.: *Polym.-Plast. Technolo. Eng.*, **13**, 1 (1979).
2. Choi, K.Y. and Ray, W.H.: *TMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C25**, 1 (1985).
3. Chemical Information Services: Chemical Economics Handbook, SRI International, HDPE (1979).
4. Boor, J. Jr.: "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic, New York (1979).
5. Hsieh, H.L.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 631 (1984).
6. Karol, F.J.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 557 (1984).
7. Woo, S.I., Ihm, S.K., and Kim, Y.G.: "Developments of Olefin Polymerization Catalysts", KAIST Technical Report N241-2785-6 (1987).

8. Chiang, R.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1645 (1965).
9. Kohara, T., Shinoyama, M., Doi, Y., and Keii, T.: *Macromol. Chem.*, **180**, 2139 (1979).
10. Natta, G.: *J. Polym. Sci.*, **34**, 531 (1959).
11. Schindler, A.: *J. Polym. Sci.*, **C4**, 81 (1963).
12. Tait, P.J.T.: "Transition Metal Catalyzed Polymerizations: Alkenes and Dienes", Ed. Quirk, R.P., Part A, Harwood Academic, New York (1981).
13. Gardner, K., Parsons, I.W., and Haward, R.N.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1683 (1978).
14. Zakharov, V.I., Chumaevski, N.B., Bulatova, Z.K., Bukatov, G.D., and Yermokov, Yu. I.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **5**, 429 (1976).
15. Berger, M.N. and Grieveson, B.M.: *Macromol. Chem.*, **83**, 80 (1965).
16. Benning, C.J., Wszolok, W.R., and Werber, F.X.: *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 755 (1968).
17. Goeke, G.L., Wagner, B.E., and Karol, F.J.: U.S. Patent, 4,302,566 (1981).
18. Greco, A., Bertolini, G., and Cesca, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2045 (1980).
19. Bohm, L.L.: *Polymer*, **19**, 553 (1978).