

## MgCl<sub>2</sub>/2-Ethyl hexanol/Phthalic anhydride/Di-isobutyl phthalate/TiCl<sub>4</sub> 촉매에 의한 프로필렌 중합 특성 연구

한택규 · 최흥기 · 김재하 · 정인재 · 우성일

한국과학기술원 화학공학과  
(1992년 12월 12일 접수, 1993년 3월 2일 채택)

## A Study on Propylene Polymerization over MgCl<sub>2</sub>/2-Ethyl Hexanol/Phthalic Anhydride/Di-isobutyl Phthalate/TiCl<sub>4</sub> Catalysts

Taek Kyu Han, Hong Ki Choi, Jae Ha Kim, In Jae Chung and Seong Ihl Woo

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science & Technology,  
Kusong-Dong, Yusong-Ku, Taejeon, Korea

(Received 12 December 1992; accepted 2 March 1993)

### 요 약

무수염화마그네슘을 2-에틸 헥산올(EH)에 녹이고 무수프탈산(PA), 내부 전자공여체(IED)인 디이소부틸프탈산(DIBP)을 첨가하여 재침전법에 의해 고효율 고입체규칙성 마그네슘 담지형 촉매인 MgCl<sub>2</sub>/EH/PA/TiCl<sub>4</sub>/DIBP촉매를 제조하였다. 외부 전자공여체(EED)인 삼에톡시펜닐실레인(PTES)이 존재하지 않은 경우 또는 존재할 경우 각각 삼에틸알루미늄(TEA)양의 변화에 따라 상압, 슬러리상으로 프로필렌을 중합하여, 활성과 입체규칙성에 미치는 TEA, PTES의 영향을 고찰하였다. 또한 중합 온도에 따른 활성과 이소택틱 지수(I.I.), 수소 첨가에 의한 I.I.와 분자량 변화도 고찰하였다. PTES가 존재하지 않을 때, TEA/Ti 몰비가 25에서 최대 활성값을 갖지만, PTES가 존재할 때는 그 몰비가 50 정도에서 최대 평균 활성을 가졌다. I.I. 값은, PTES가 존재하지 않을 때 TEA양의 증가에 따라 떨어지는 반면에, PTES가 존재하는 경우, TEA양이 증가해도 96% 이상으로 아주 높게 유지되었다. 온도 증가에 따른 I.I.값은 활성과 함께 50°C 까지 증가하였고 60°C 에서는 줄어들었다. 수소의 첨가는 활성을 증가시키고 폴리프로필렌의 분자량과 I.I.값을 감소시켰다. 촉매에 내부 전자공여체인 DIBP를 포함하지 않은 MPT촉매는 MPDT촉매의 경우처럼 외부 전자공여체인 PTES가 존재할 때 I.I.값이 존재하지 않을 경우에 비해 약간 증가시켰다. PA를 첨가하지 않은 MDT촉매도 MPDT촉매와 비교하여 연구하였다.

**Abstract**—The highly active and stereospecific MgCl<sub>2</sub>-supported catalysts, MPDT(MgCl<sub>2</sub>/EH/PA/TiCl<sub>4</sub>/DIBP) was prepared by precipitation method from MgCl<sub>2</sub> solution containing MgCl<sub>2</sub>, 2-ethyl hexanol(EH), and phthalic anhydride(PA). Propylene polymerizations were carried out in a slurry reactor under atmospheric pressure using the MPDT catalyst cocatalyzed with TEA(triethylaluminum) in the absence of phenyl triethoxy silane(PTES) and in the presence of PTES as external electron donor(EED) to study the effect of TEA and PTES concentration on the activity and stereospecificity. The effect of polymerization temperature on the isotactic index(I.I.) and the activity was studied. The influence of the hydrogen addition on the I.I. and the molecular weight was also observed. In the absence of PTES, maximum average polymerization rate( $R_{p, max}$ ) was obtained at the mole ratio of TEA/Ti of 25.  $R_{p, max}$  was, however, obtained at the TEA/Ti

ratio of 50 in the presence of PTES. Isotacticity decreased as the TEA/Ti molar ratio is increased in the absence of PTES. In contrast, I.I. was higher than 96% in the presence of PTES in spite of increasing the TEA/Ti molar ratio. The increase of temperature above 50°C decreased the isotactic index as well as the activity. The addition of hydrogen enhanced the activity and decreased the isotactic index(I.I.) of the polypropylene to a small extent. MPT( $\text{MgCl}_2/\text{EH}/\text{PA}/\text{TiCl}_4$ ) catalyst without DIBP slightly increased isotactic index in the presence of PTES. The characteristics of MDT( $\text{MgCl}_2/\text{EH}/\text{TiCl}_4/\text{DIBP}$ ) catalyst without PA were also compared with those of MPDT catalyst.

## 1. 서 론

올레핀 중합 Ziegler-Natta 촉매는  $\text{MgCl}_2$  담지형 촉매의 개발로 활성을 증가시켰는데 그 이유는 전이 금속을 활성화된  $\text{MgCl}_2$  입자에 담지하여 분산도를 증가시켜 중합반응에 참여하는 활성점의 수를 증가시키기 때문으로 생각되어지고 있다. 이러한 담지형 촉매에 내부 전자공여체(Internal Electron Donor, IED)를 배위시켜 촉매의 입체규칙성을 크게 향상시킬 수 있다. 이에 대한 연구는 많이 진행되어 촉매에서 IED와 활성점, 담지체인 염화마그네슘 등 촉매 성분들간의 상호작용과 그 현상이 잘 규명되었다[1, 2]. IED는 촉매의 활성점에 배위하여 입체불규칙 활성점을 입체규칙적인 활성점으로 전환시키거나, 입체불규칙적인 활성점을 선택적으로 피독하여 입체규칙성을 향상시킨다고 알려져 있다[3, 4]. 최근 활성을 줄이지 않으면서 입체규칙성을 더욱 높이기 위한 연구 결과, aromatic diester화합물을 첨가하여 제조한 촉매를 silane화합물과 함께 사용하여, 활성이 100 kg-PP/g-Ti 이상이고 입체규칙성이 96% 이상이며 촉매의 비활성화 속도가 작은 우수한 촉매들이 많이 보고되고 있다[5-15].

본 논문에서는, aromatic diester가 IED로서 포함된  $\text{MgCl}_2$  담지형 촉매인  $\text{MgCl}_2/2\text{-ethyl hexanol}(\text{EH})/\text{phthalic anhydride}(\text{PA})/\text{diisobutyl phthalate}(\text{DIBP})/\text{TiCl}_4$ 에서 PA, DIBP 등 촉매 성분이 중합 속도 거동, 활성, 입체규칙성 등에 미치는 영향을 설명하고, 공촉매인 triethyl aluminum(TEA)의 농도, 외부 전자공여체(EED)인 phenyl triethoxy silane(PTES)의 농도, 중합 온도 등을 달리하여 가며 프로필렌 중합을 수행하고, 그 결과 활성과 I.I.에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 또한, 수소를 첨가했을 때 중합속도 거동을 살펴보고 I.I.값과 분자량이 수소 농도 증가에 따라 변화하는 정도를 알아보고자 한다. 위의 촉매는 현재 상용화되어 있는 미쓰이 공정의 촉매로서 사용되고 있다[16].

## 2. 실험방법

### 2-1. 실험시약

프로필렌, 질소, 수소 등 기체는 Fisher RIDOX 산소 제거트랩과 분자체 5 Å와 13 X 트랩을 통과시켜 산소와 물분자를 제거하므로써 정제하였다. 용제로 사용되는 n-헥산과 n-헵탄은 나트륨 조각과 벤조페논을 넣고 질소 분위기하에서 증류시켜서 그 색깔이 파란색으로 변할 때까지 정제하여 사용하였다.

또한, 촉매 제조용 무수염화마그네슘( $\text{MgCl}_2$ ), 2-에틸헥산올(EH), n-데칸, 무수프탈산(PA), 디이소부틸프탈산(DIBP), 사염화티탄( $\text{TiCl}_4$ )과 공촉매인 삼에틸알루미늄(TEA), 외부 전자공여체인 삼에톡시페닐실레인(PTES) 등은 Aldrich에서 구입하여 정제 과정없이 사용하였다.

### 2-2. 촉매 제조

#### 2-2-1. MPDT촉매( $\text{MgCl}_2/\text{EH}/\text{PA}/\text{DIBP}/\text{TiCl}_4$ )

n-데칸 18.8 ml와 2-에틸헥산올 17.55 ml(118 mmol) 혼합 용액에 무수염화마그네슘 3.57 g(37.5 mmol)을 130°C에서 2시간 동안 반응시켜 완전히 녹였다. 이 용액에 무수프탈산 0.835 g(5.9 mmol)을 넣어 다시 130°C로 1시간 동안 교반하여 완전한 용액( $\text{MgCl}_2/\text{EH}/\text{PA}$ )으로 만들었다.

Schlenk형 반응기에 사염화티탄 100 ml를 취하여 -20°C로 유지시키고, 위의  $\text{MgCl}_2/\text{EH}/\text{PA}$  용액을 한시간 동안 서서히 가한 다음 4시간 동안 일정하게 온도를 올려 주면서 110°C까지 가열하였다. 온도 조절은 상온 이하는 crycool 냉각기를 사용하고 상온 이상은 온도 조절기로 오일 항온조를 사용하여 조절하였다.

110°C에서 디이소부틸프탈산(DIBP) 2.52 ml(9.4 mmol)를 더하여 2시간 동안 교반한 다음, 뜨거운 상태로 여과(hot filtration)하고 n-헵탄으로 슬러리화 해 준 다음, 다시  $\text{TiCl}_4$ 용액 135 ml를 더하여 반응하였다. 반응후, 뜨거운 상태로 여과하고 n-헥산으로 뜨거운 상태에서 8번 세척하였다. 제조한 촉매는 n-헵탄 용제속에 슬러리 형태로 보관하였다.

#### 2-2-2. MDT촉매( $\text{MgCl}_2/\text{EH}/\text{DIBP}/\text{TiCl}_4$ )

n-데칸과 2-에틸헥산올에 무수염화마그네슘을 녹인 다음 무수프탈산을 첨가하지 않았다. 사염화티탄을 반응한 다음부터는 MPDT촉매 제조과정과 같다.

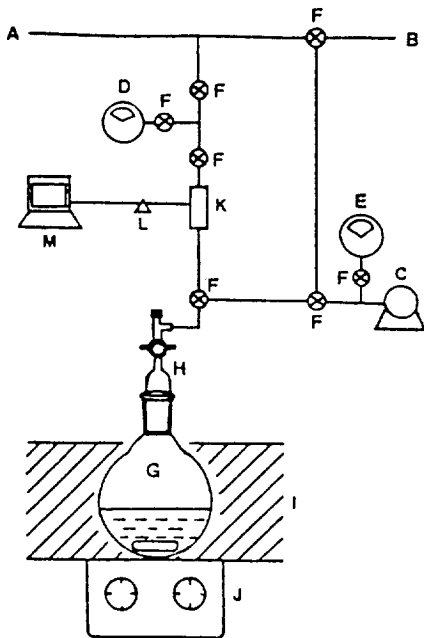


Fig. 1. The reactor system for propylene polymerization under the atmospheric pressure.

- |                          |                               |
|--------------------------|-------------------------------|
| (A) Propylene inlet      | (I) Constant temperature bath |
| (B) Nitrogen inlet       | (J) Magnetic stirrer          |
| (C) Vacuum pump          | (K) Mass flow meter           |
| (D) Pressure regulator   | (L) A/D converter             |
| (E) Vacuum gauge         | (M) Personal computer         |
| (F) Valves               |                               |
| (G) Reactor              |                               |
| (H) Septum inlet adapter |                               |

#### 2-2-3. MPT촉매(MgCl<sub>2</sub>/EH/PA/TiCl<sub>4</sub>)

MPDT촉매 제조 과정과 같고, 사염화티탄 1차 처리후 디이소부틸프탈산을 반응시키지 않았다.

#### 2-2-4. 촉매에 포함된 티탄 함량 분석

과산화수소수 용액(3 vol%) 10 cc와 황산수 용액(10 wt%)에 일정량의 촉매를 취하여 완전히 녹이고 증류수를 첨가하여 100 cc로 만든 다음, 자외-가시광선 분광기를 이용해 410 nm 파장의 빛을 흡수한 정도를 측정하여 촉매속의 티타늄 양을 구하였다.

#### 2-3. 중합 방법 및 장치

250 ml 유리반응기를 Schlenk 라인에 연결하여 진공과 질소로 3-4번 정도 처리하고, 질소를 흘려주면서, 용제인 n-헥산, 공촉매인 TEA, 외부 전자공여체(EED)인 PTES를 넣었다. 반응기를 중합 장치에 연결하여 온도를 유지한 다음 진공후 프로필렌을 포화될 때까지 흘려주었다. 촉매를 주입하여 중합을 시작하였다. 중합 속도 곡

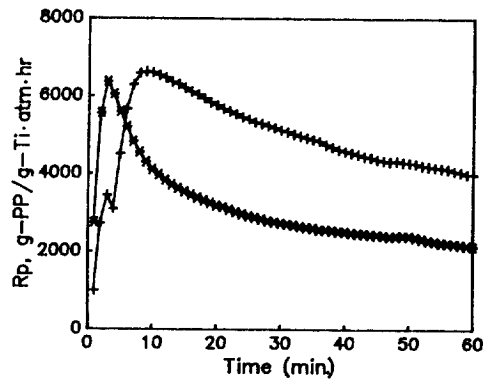


Fig. 2. A comparison of propylene polymerization profiles.

(+) MPDT(MgCl<sub>2</sub>/EH/PA/DIBP/TiCl<sub>4</sub>)

(\*) MPT(MgCl<sub>2</sub>/EH/PA/DIBP/TiCl<sub>4</sub>)

Polymerization conditions:  $P_{\text{propylene}} = 1.0 \text{ atm}$ ,  $T = 50^\circ \text{C}$ ,  $[\text{Ti}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{TEA}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{PTES}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

선은 중합으로 소모되는 프로필렌을 유량계로 측정하여 A/D 변환기를 사용해 컴퓨터에 입력하여 얻었다. 중합 반응 장치 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 중합된 폴리프로필렌은 염산 10 wt%와 에탄올 90 wt%로 혼합한 용액으로 촉매 잔사를 제거한 후 다시 에탄올로 세척하여 건조하였다.

#### 2-4. 고분자의 물성 측정

이소텍틱 지수(IL)는 Soxhlet 추출기에서 n-헥산을 사용하여 폴리프로필렌을 12시간 동안 추출하여 녹지않는 부분의 질량비로 구하였다. 평균 점도 분자량( $M_v$ )은 폴리프로필렌 0.05 g을 데카린 45 cc에 완전히 녹여서,  $135 \pm 0.1^\circ \text{C}$  에서 Ubbelode 점도계를 사용하여 점도를 측정 후, 용액의 점도와 분자량의 다음과 같은 관계식을 이용하여 구하였다[17].

$$[\eta] = 1.1 \times 10^{-4} M_v^{0.8} \text{ dL/g}$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. DIBP와 PA의 영향

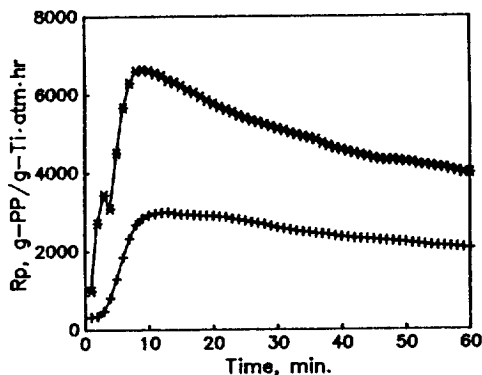
Fig. 2는 촉매에 내부 전자공여체인 DIBP를 첨가한 MPDT촉매와 첨가하지 않은 MPT촉매로 프로필렌을 중합하여 중합속도 거동을 비교하여 나타낸 것이다. MPDT촉매는 비활성화가 작게 되는데 비하여 MPT촉매는 초기에 비활성화가 심하게 진행되었다. Soga와 Shiono[12]는, monoester를 첨가한 촉매(MgCl<sub>2</sub>/EB/TiCl<sub>4</sub>)와 diester를 첨가한 후 분쇄법에 의하여 제조한 촉매에 의해 중합한 결과, 그 거동을 비교하였는데, diester를 포함한

**Table 1. Polymerization rate and the isotactic index of polypropylene polymerized over MPT catalysts.**

Polymerization conditions:  $P_{\text{propylene}} = 1.0 \text{ atm}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Ti}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{TEA}] = 0.02 \text{ mol/l}$ .

[PTES]/[TEA] mole ratio	$R_p^a$	I.I. <sup>b</sup> %
0	4.3	75.8
0.1	2.7	82.6

<sup>a</sup> The average polymerization rate for 1 hour, Kg-PP/g-Ti·hr·atm. <sup>b</sup> Isotactic index.

**Fig. 3. A comparison of propylene polymerization profiles.**

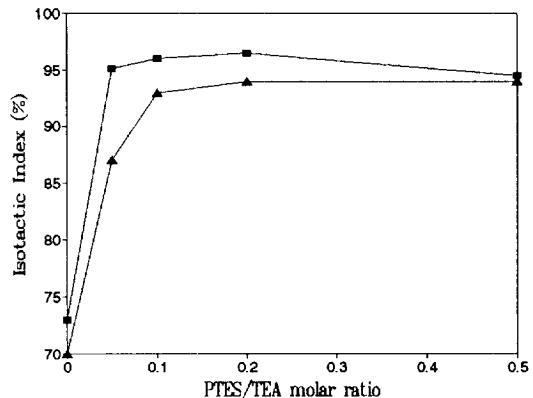
(\*) MPDT( $\text{MgCl}_2/\text{EH}/\text{PA}/\text{DIBP}/\text{TiCl}_4$ )

(+) MDT( $\text{MgCl}_2/\text{EH}/\text{DIBP}/\text{TiCl}_4$ )

Polymerization conditions:  $P_{\text{propylene}} = 1.0 \text{ atm}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Ti}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{TEA}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{PTES}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

촉매가 안정한 것은, 촉매의 활성점과 diester가 강하게 착화합물을 형성하여, TEA/PTES 착화합물에 의해 diester가 제거되지 않고, 활성점을 오래 유지시켜주기 때문이라고 설명하였다.

Table 1은 MPT촉매에 의해 PTES를 첨가하지 않고 폴리프로필렌을 중합한 경우와 첨가하여 중합한 경우를 비교하여 1시간 동안 평균 중합활성과 I.I.값을 나타낸 것이다. IED로서 DIBP를 포함한 MPDT촉매의 경우처럼, PTES를 첨가한 경우 활성은 감소한 반면 I.I.값이 증가하였다. 일반적으로 알콕시기를 함유하는 silane 화합물은 DIBP와 같은 aromatic diester를 함유하는  $\text{MgCl}_2$  담지형 촉매에서, 입체규칙성을 향상시키는데 좋은 외부 전자공여체로 알려져 있는데[9, 12, 13] PTES를 넣어서 입체규칙성이 향상된 결과로 봐서 DIBP를 포함하지 않는 MPT 촉매에 aromatic diester가 형성되었을 것으로 생각된다. 즉,  $\text{MgCl}_2/\text{EH}/\text{PA}$  용액이  $\text{TiCl}_4$ 에 의해 침전되면서 EH와 PA의 반응생성물인 dioctyl phthalate (DOP)가 in-situ로 형성되면서  $\text{MgCl}_2$ 표면 위에 배워되

**Fig. 4. The effects of the PTES/TEA molar ratio on isotactic index(I.I.): (■) MPDT catalyst, (△) MDT catalyst.**

고 이 착화물이 IED로 작용하여 PTES를 첨가할 때 입체규칙성을 향상시킬 것이다. Chien[8]은 촉매 성분 분석 결과, DOP가 존재함을 확인하였다.

Fig. 3은 촉매 제조시 PA를 첨가하지 않은 MDT촉매와 MPDT촉매로 폴리프로필렌을 중합하여 중합 속도 거동을 비교하여 나타난 것이다. MDT촉매의 경우 중합거동은 유사하지만 중합활성은 훨씬 작다.

Fig. 4는 I.I.값을 비교하여 나타냈는데, MDT촉매도 MPDT촉매처럼 PTES양에 따른 입체규칙성 변화가 유사하게 나타나고 있다. 즉, PA를 넣지 않고 제조한 MDT촉매는 PA를 넣은 MPDT촉매처럼, PTES를 첨가한 결과 I.I.값이 아주 높아졌다. 결론적으로, 촉매 제조시 PA의 첨가는, 중합 속도곡선과 입체규칙성은 영향을 주지 않고, 활성만 크게 증가시켰다. Chien[8, 11]은 PA를  $\text{MgCl}_2$ 용액에 첨가하므로써,  $\text{TiCl}_4$ 용액에 의해 재결정화될 때, 생성되는 아주 활성적인 구조를 띠는  $\text{MgCl}_2$ 결정이 묻쳐지지 못하도록 하여 촉매 표면적을 증가시켜 활성점으로 작용하는 Ti의 수를 증가시킨다고 설명했다.

### 3-2. 공촉매와 외부 전자공여체(EED)의 영향

Fig. 5와 6은 외부 전자공여체인 PTES가 존재할 때와 존재하지 않을 때 TEA양을 달리하여 가면서 폴리프로필렌을 중합한 결과, 그 반응속도곡선을 나타낸 것이다. 시간에 따른 반응속도 곡선은, PTES존재 여부, TEA 농도 등에 관계없이 똑같은 경향을 보이고 있다. 즉, 그 현상은 처음에 7-10분 정도 가속화한 이후에, 1차로 속도가 줄어들고 있다. Barbe[1]는 ester를 첨가하지 않은 촉매( $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ )나 monoester를 첨가한 촉매( $\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{TiCl}_4$ )에 의한 폴리프로필렌 중합의 경우, 속도 감소가 심하지만, diester를 첨가한 촉매의 경우 diester가 촉매의 활

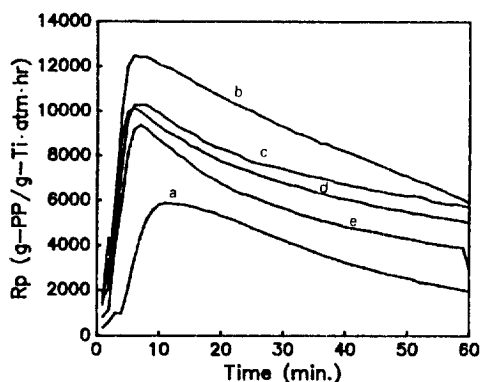


Fig. 5. Propylene polymerization profiles with different TEA/Ti molar ratios: (a) 13, (b) 23, (c) 32, (d) 50, (e) 100 over MPDT catalyst in the absence of PTES.

Polymerization conditions:  $P_{\text{propylene}} = 1.0 \text{ atm}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Ti}] = 1.17 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

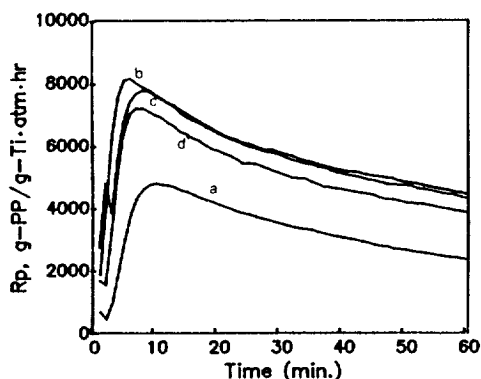


Fig. 6. Propylene polymerization profiles with different TEA/Ti molar ratios: (a) 25, (b) 50, (c) 100, (d) 200 over MPDT catalyst in the presence of PTES.

Polymerization conditions:  $P_{\text{propylene}} = 1.0 \text{ atm}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Ti}] = 1.17 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{PTES}] = 1.17 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

성점과 비교적 강하게 결합하여 활성점을 안정하게 유지시킨다고 설명하였다.

Fig. 7은 TEA 농도 변화에 따른 1시간 동안의 평균 중합활성( $\bar{R}_p$ )과 I.I.값을 EED인 PTES가 존재할 때와 존재하지 않을 때를 비교하여 나타낸 것이다. 최대 활성을 나타내는 TEA양은 TEA/Ti 몰비가 PTES가 존재하지 않을 때는 20-30이고, PTES가 존재할 때는 50정도로 그 이상에서 활성이 거의 떨어지지 않았다. 한편, I.I.값은 PTES가 존재하지 않을 때, TEA양의 증가에 따라 감소하는 반면에, PTES가 존재하는 경우, TEA양을 증가해

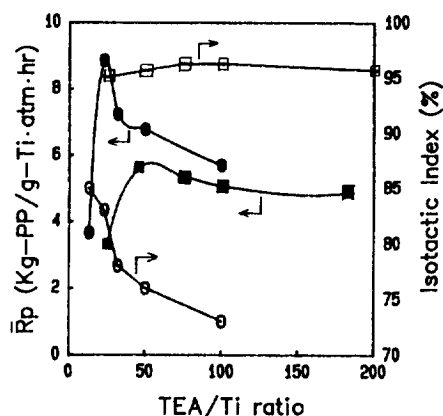


Fig. 7. The effect of the concentration of TEA on the average polymerization rate( $\bar{R}_p$ ) for 1 hour and isotactic index(I.I.).

(■):  $\bar{R}_p$ ,  $[\text{PTES}] = 1.17 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$   
 (●):  $\bar{R}_p$ ,  $[\text{PTES}] = 0 \text{ mol/l}$   
 (□): I.I.,  $[\text{PTES}] = 1.17 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$   
 (○): I.I.,  $[\text{PTES}] = 0 \text{ mol/l}$

도 96% 이상으로 높게 유지되었다. 일반적으로 담지형 촉매는 촉매계에 따라 차이가 있지만 최적 활성을 나타내는 Al/Ti 몰비는 10-50이다[18-20]. 외부 전자공여체가 존재하지 않을 때에 과량의 TEA가 존재하면 활성이나 촉매의 입체규칙성이 감소하는 경향을 나타낸다[21, 22]. Soga[23, 24] 등은 Ti 활성점의 산화가와 올레핀 중합활성과의 관계에서  $\text{Ti}^{2+}$ 는 에틸렌만 중합 가능하고  $\text{Ti}^{3+}$ 가 에틸렌뿐만 아니라 프로필렌 이상의 올레핀 중합에 활성을 나타낸다고 밝혔는데, 과량의 TEA를 첨가하면  $\text{Ti}^{3+}$ 가  $\text{Ti}^{2+}$ 로 환원되어 프로필렌 활성을 잃어버려 활성이 떨어질 것이다. 외부 전자공여체없이 TEA양을 증가시키면 활성의 감소와 함께 I.I.도 감소함을 보이는 데, 이는 DIBP가 배위되어 착화된 입체규칙적인 활성점이 과량의 TEA에 의해 입체규칙성을 잃기때문일 것이다. Busico[25] 등에 의하면  $\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{TiCl}_4$ 촉매계의 경우 외부 전자공여체를 첨가하지 않으면 알루미늄 알킬에 의해 EB가 쉽게 탈착되어  $\text{Ti}^{3+}$ 가 비입체규칙적인 활성점으로 된다고 해석하였다. Soga[12] 등은 모노에스터인 EB는 TEA에 의해 쉽게 탈착되지만 디에스터인 DNBP는 거의 제거되지 않아 I.I.가 거의 변하지 않았다고 보고하였으나 DIBP의 경우는 TEA양의 증가에 따라 I.I.가 감소하였는데 이는 TEA가 Ti와 Mg에 배위되어 있는 DIBP를 해리시키는 것에 기인한다. 그러나 EB보다는 강하게 배위되어 있어서 I.I.의 감소가 EB보다는 적었다. PTES 존재하에 TEA양을 증가시키면 PTES를 첨가하지 않을 경우에 비해서 활성, I.I.값이 감소하지 않

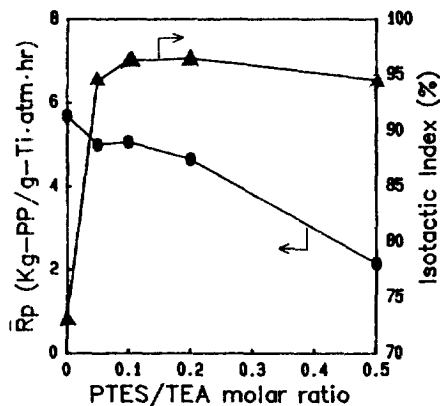


Fig. 8. The effect of PTES concentration on the average polymerization rate( $\bar{R}_p$ ) for 1 hour and the isotactic index(I.I.).

(●):  $\bar{R}_p$ , (▲): I.I.

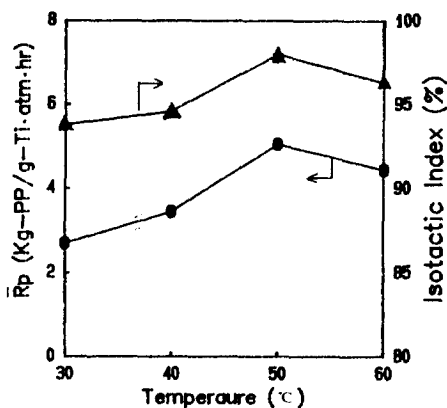


Fig. 9. The effect of temperature on the average polymerization rate( $\bar{R}_p$ ) for 1 hour and isotactic index(I.I.).

(●):  $\bar{R}_p$ , (▲): I.I.

고 높게 유지되었다. Seppala 등[26]은 silane화합물이 TEA와 alkoxy 그룹의 산소 원자가 배위하여 착화합물을 형성한다고 보고하였다. PTES가 과량의 TEA와 착화합물을 형성하여 TEA에 의한  $\text{Ti}^{3+}$ 의 환원과 DIBP와 Ti의 결합을 약화시키는 것을 방지하므로써 입체규칙적인 활성점을 유지시켜주는 역할을 할 것이다.

Fig. 8은 PTES 농도에 따른 1시간 동안의 평균 중합 활성과 I.I.값을 나타낸 것이다. PTES를 첨가한 결과,  $\bar{R}_p$ 는 약간 감소한 반면에, 입체규칙성은 아주 높아졌다.

### 3-3. 중합 온도의 영향

Fig. 9는 중합온도에 따라 1시간 동안의 평균 중합 활성과 I.I.값을 나타낸 것인데, I.I.값이 평균 중합 활성과

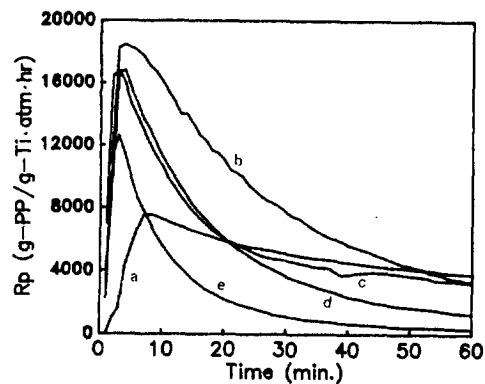


Fig. 10. Propylene polymerization profiles with different  $\text{H}_2/\text{propylene}$  molar ratio; (a) 0, (b) 0.045, (c) 0.075, (d) 0.09, (e) 0.2 over MPDT catalyst( $\text{MgCl}_2/\text{EH}/\text{PA}/\text{DIBP}/\text{TiCl}_4$ ).

Polymerization conditions:  $\text{Pc}_3=1.0 \text{ atm}$ ,  $T=50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Ti}]=1.17 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{TEA}]=1.17 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{PTES}]=1.17 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

함께  $50^\circ\text{C}$  까지 온도 증가에 따라 증가하고  $60^\circ\text{C}$ 에서는 줄어들었다. Kim[8] 등은  $\text{MgCl}_2$  담지형 고활성 촉매  $[\text{Mg}(\text{OEt})_2/\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Benzoyl chloride}]$ 를 사용한 프로필렌 중합에서 활성점의 열안정도에 대해 논하였다. 그들은 프로필렌 중합촉매의 경우 촉매 조성이 복잡하여 활성점의 열안정성을 일반적으로 논하기 어렵지만, 활성점을 크게 2가지의 종류로 구분하여 설명했다. 즉, 첫번째 종은 이웃하는 같은 종류의 활성점과 2개 혹은 3개의 페(cluster)를 이루어 비활성화가 빠르게 진행되고, 두번째 종은 이웃하는 활성점이 없이 고립된 활성점으로 비교적 안정하여 오랜 중합 시간 후에 중합 속도가 일정하게 유지되도록 하는데 기여한다고 설명하였다. Sergeev[23]는  $\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{TiCl}_4\text{-TEA}/\text{EB}$ 촉매에서 프로필렌을 중합한 결과,  $20^\circ\text{C}$ 에서  $60^\circ\text{C}$ 까지 I.I.가 약간씩 증가하다가  $70^\circ\text{C}$ 에서 급격히 떨어짐을 보였으며, 그 이유를 높은 온도에서 TEA/EB 착화합물이 분해하여, 그 생성물이 입체규칙적인 활성점과 작용하기 때문이라고 설명하였다.

### 3-4. 수소의 영향

Fig. 10은 수소의 양을 프로필렌에 일정한 압력의 비로 증가시키면서 중합한 결과, 그 속도 곡선을 나타낸 것이다. 적당한 양의 수소 첨가는 강하게 활성을 증가시키고, 비활성화가 심하게 진행되어, 수소를 넣지 않을 때의 중합 속도로 떨어짐을 알 수 있었다. 비활성화는 수소를 약 7 몰% 이상으로 첨가할 때, 더욱 심하게 이루어져 활성이 오히려 수소를 넣지 않은 경우보다 더 떨어졌다. 수

**Table 2. The effect of H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> molar ratio on the molecular weight and the isotactic index of polypropylene polymerized with MPDT catalyst(MgCl<sub>2</sub>/EH/PA/DIBP/TiCl<sub>4</sub>).**

Polymerization conditions: [Ti] =  $1.17 \times 10^{-4}$  mol/l,  $P_{\text{propylene}}$  = 1.0 atm, T = 50°C, [TEA]/[Ti] = 100, [PTES]/[TEA] = 0.1.

H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	I.I.(%)	M <sub>w</sub>
0	97.5	674,000
0.045	96.2	545,000
0.09	96.0	484,000
0.2	91.0	259,000

소가 폴리프로필렌을 chain transfer하여 분자량을 조절하는 역할 이외에, 이러한 영향은, 그 mechanism이 아직 명확히 밝혀지지 않았다. Petkov[28]에 의하면 중합을 활성화시키는 이유는 수소가 폴리머를 chain transfer시키면서 촉매의 재알킬화를 쉽게 하여 주기 때문이고, 비활성화가 큰 이유는 티타늄에 결합하는 수소의 수가 증가하고 이로 인해 모노머에 의한 활성점의 재알킬화가 느리게 되어 전체적으로 활성점의 수가 감소하기 때문이라고 설명했다.

Table 2는 첨가한 수소의 양에 따른 I.I.값과 평균 분자량을 나타낸 것이다. I.I.는 수소의 양을 더함에 따라 약간씩 감소했다. 이러한 현상은 두 가지로 가정할 수 있는데, 첫째로, 단지 수소의 chain transfer때문이거나, 둘째로, 수소가 직접적으로 촉매의 입체규칙성에 영향을 주기 때문이라고 가정할 수 있다. Guastalla[29]는 고분자를 NMR로 분석하여 m-pentad(mmmm)부분을 계산한 결과 수소를 넣을 때 그 양이 많지 않을 때보다 작게 나타나기 때문에, 수소는 직접적으로 입체규칙성에 영향을 미친다고 해석하였다.

## 4. 결 론

촉매에 내부 전자공여체인 DIBP를 포함하지 않은 촉매인 MPT촉매로 프로필렌을 중합한 결과, 중합속도 거동은 MPDT촉매에 비해 초기에 급격히 비활성화하는 경향을 보였다. 외부 전자공여체로 PTES를 첨가할 때 I.I.값이 약간 증가하였다.

PA를 첨가하지 않은 MDT촉매는 MPDT촉매와 비교하여 중합 속도 곡선, PTES양의 증가에 따른 I.I.값이 유사하게 경향을 보였다. 단지 MDT촉매는 MPDT촉매에 비해 활성만이 현저히 감소하였다.

MPDT촉매에 대한 공촉매(TEA)와 외부 공여체(PTES)의 영향을 조사하였다. PTES가 존재하지 않을 때,

TEA/Ti 몰비가 20-30에서 최대 활성값을 갖지만, PTES가 존재할 때는 그 몰비가 50정도에서 최대 평균 활성을 가졌다. I.I.값은 PTES가 존재하지 않을 때 TEA양의 증가에 따라 떨어지는 반면에, PTES가 존재하는 경우, TEA양을 증가해도 96% 이상으로 아주 높게 유지되었다.

온도 증가에 따른 I.I.값은 활성과 함께 50°C 까지 증가하였고, 60°C 에서는 줄어들었다.

분자량 조절제로 수소를 첨가한 결과 수소/프로필렌 몰비에 따라 분자량 조절이 쉽게 되었다. 또한 수소/프로필렌 몰비가 7 몰%까지의 수소 첨가는 활성을 증가시켰고, 시간에 따른 활성은 수소가 없을 때에 비해서 중합초기에 크다가 그 이후에 활성이 급격히 떨어졌다.

## 감 사

본 연구 논문은 과학기술처의 지원(N04960)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다. 또한 프로필렌을 제공하여 준 (주)대한유화에 감사드립니다.

## 사용기호

DNBP : di n-butylphthalate[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO<sup>n</sup>-Bu)<sub>2</sub>]

DIBP : diisobutylphthalate[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO<sup>i</sup>-Bu)<sub>2</sub>]

EB : ethyl benzoate(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

EED : external electron donor

EH : 2-ethyl hexanol

IED : internal electron donor

I.I. : isotactic index

MDT : MgCl<sub>2</sub>/2-ethyl hexanol/diisobutyl phthalate/TiCl<sub>4</sub> catalyst

MPDT : MgCl<sub>2</sub>/2-ethyl hexanol/phthalic anhydride/diisobutyl phthalate/TiCl<sub>4</sub> catalyst

MPT : MgCl<sub>2</sub>/2-ethyl hexanol/phthalic anhydride/TiCl<sub>4</sub> catalyst

PA : phthalic anhydride[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>O]

PTES : phenyl triethoxy silane[PhSi(OEt)<sub>3</sub>]

R<sub>p</sub> : polymerization rate

TEA : triethyl aluminum[Al(Et)<sub>3</sub>]

## 참고문헌

1. Barbe, P. C., Cechin, G. and Noristi, L.: *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 1(1986).
2. Pino, P. and Mulhaupt, R.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 857(1980), same as "Transition Metal Catalyzed Polymerization", ed by Quirk, R. P.,

- MMI Press Sympo, Series Part A, Cambridge, Univ. Press, p. 1(1988).
3. Kim, I., Choi, H. K., Han, T. K. and Woo, S. I.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **30**, 2263(1992).
4. Terano, M., Kataoka, T. and Keii, T.: *Makromol. Chem.*, **188**, 1477(1987).
5. Kim, I. and Woo, S. I.: *Polymer(Korea)*, **15**(4), 417(1991).
6. Kim, I. and Woo, S. I.: *Polymer(Korea)*, **15**(6), 687(1991).
7. Kim, I. and Woo, S. I.: *Polymer(Korea)*, **16**(5), 570(1992).
8. Chien, J. C. W. and Hu, Y.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2003(1988).
9. Chien, J. C. W. and Hu, Y.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2973(1988).
10. Chien, J. C. W. and Hu, Y.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **27**, 897(1989).
11. Chien, J. C. W. and Hu, Y.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **28**, 273(1990).
12. Soga, K. and Shiono, T.: "Transition Metal Catalyzed Polymerization", ed. by Quirk, R. P. et. al, Cambrige Univ. Press p. 266(1988).
13. Spitz, R., Masson, P., Bobichon, C. and Guyot, A.: *Makromol. Chem.*, **190**, 717(1989).
14. Spitz, R., Masson, P., Bobichon, C. and Guyot, A.: *Makromol. Chem.*, **189**, 1043(1988).
15. Spitz, R., Robichon, C., Guyot, A. and Duranel, L.: *J. of Molecular Catalysis*, **56**, 156(1989).
16. Klocka, M. and Kashiwa, N.: Eur. Pat., 282,341(1988); Chem. Absr., **110**, 173953(1989).
17. Kissin, Y. V.: "Isospecific Polymerization of Olefins", Springer-Verlag, New York, p. 2(1985).
18. Yermakov, Y. I., Butatov, G. D. and Zakharov, Y. I.: *Makromol. Chem.*, **175**, 3035(1974).
19. Chien, J. C. W. and Hsieh, J. T. T.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1915(1976).
20. Doi, Y. I., Murata, M. and Yano, K.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 580(1982).
21. Sergeev, S. A., Butatov, G. D. and Zakharov, Y. I.: *Makromol. Chem.*, **185**, 2377(1984).
22. Pakkamen, T. T., Vahasarija, E., Pakkamen, T. A., Fskola, E. and Sormanen, P.: *J. Catal.*, **121**, 248(1990).
23. Soga, K., Sano, T. and Ohnishi, R.: *Polym. Bull.*, **4**, 157(1979).
24. Soga, K., Chen, S. I. and Ohnishi, R.: *Polym. Bull.*, **8**, 473(1982).
25. Busico, V., Corradini, P., DeMartino, V., Proto, A. and Albizzati, E.: *Makromol. Chem.*, **187**, 1115(1986).
26. Seppala, J. V., Harkonen, M. and Luciani, L.: *Makromol. Chem.*, **190**, 2535(1989).
27. Sergeev, S. A., Butatov, G. F. and Zakharov, V. A.: *Makromol. Chem.*, **185**, 2(1984).
28. Petkov, L. and Komitov, P.: *Europ. Polym. J.*, **20**, 619(1989).
29. Guastalla, G. and Gianninni, U.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 519(1983).