

## SiO<sub>2</sub>/Mg(OEt)<sub>2</sub>/Ethyl Benzoate/TiCl<sub>4</sub> 촉매에 의한 프로필렌 중합특성연구

정동욱 · 최흥기 · 한택규 · 우성일 · 성준용\* · 노중석\*

한국과학기술원 화학공학과

\*(주)호남정유 기술연구소

(1993년 1월 7일 접수, 1993년 6월 10일 채택)

## A Study on Propylene Polymerization with SiO<sub>2</sub>/Mg(OEt)<sub>2</sub>/Ethyl Benzoate/TiCl<sub>4</sub> Catalysts

Dong Wook Jeong, Hong Ki Choi, Taek Kyu Han, Seong Ihl Woo,  
Jun Yong Seong\* and Jung Seok Ro\*

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

\*Honam Oil Refinery Co., Ltd., R & D Center

(Received 7 January 1993; accepted 10 June 1993)

### 요 약

구형의 모양이고, 입자크기 분포가 고른 실리카(Davison-952)에 담지된 폴리프로필렌 중합용 촉매 SiO<sub>2</sub>/Mg(OEt)<sub>2</sub>/ethyl benzoate/TiCl<sub>4</sub>를 합성하였다. 외부전자공여체인 p-ethoxy ethyl benzoate(PEEB)와 공촉매인 triethylaluminum(TEA)의 양의 변화에 따라, 8 atm의 고압, 헬탄 슬러리상으로 프로필렌을 중합하여, 활성과 입체규칙성에 대한 TEA, PEEB의 영향을 고찰하였다. 또한 온도변화에 따른 활성과 입체규칙성의 변화를 고찰하였다. TEA/Ti 몰비가 200이고, 온도가 70°C에서 1시간 동안의 평균 최대 활성을 가지며, TEA의 양이 증가함에 따라 I.I.(isotactic index)값이 감소하며, 온도변화에 따른 I.I. 변화는 없었다. [TEA]/[Ti]=200, 온도 70°C로 하였을 때 1시간 동안의 평균 중합속도는 16.2 kg-PP/g-Ti·hr·atm이고, I.I.는 84%였다. 그런데 같은 온도, 같은 TEA 양의 조건에서 외부전자공여체인 PEEB를 [PEEB]/[Al]=0.17로 첨가하여 중합하였을 때, 활성은 12.4 kg-PP/g-Ti·hr·atm으로 감소하였으나, 입체규칙성은 93%로 향상되었다. 또한 [PEEB]/[Al]=0.25일 때 활성은 5.2 kg-PP/g-Ti·hr·atm로 감소하고 입체규칙성은 96%로 증가하였다.

**Abstract**—SiO<sub>2</sub>/Mg(OEt)<sub>2</sub>/ethyl benzoate/TiCl<sub>4</sub> catalysts need for propylene polymerization were prepared by using silica(Davison-952) as a support, which is known to produce polypropylene with spherical shape and narrow particle size distribution. Propylene polymerization was carried out with the silica supported catalyst cocatalyzed with triethylaluminum(TEA) in the presence of an external electron donor(EED), p-ethoxy ethyl benzoate(PEEB) at 8 atm. The effect of TEA, PEEB concentration and polymerization temperature on activity as well as stereospecificity was investigated. The maximum average polymerization rate during the initial first hour of polymerization was obtained at the mole ratio of [TEA]/[Ti]=200 and 70°C. The increase of TEA concentration decreased stereospecificity. As the polymerization temperature increased, the stereospecificity did not change. The polymerization activity in the absence of PEEB was 16.2 kg-PP/g-Ti·hr·atm

and the isotactic index was 84% at the molar ratio of TEA to Ti of 200 and 70°C. However, the activity decreased to 12.4 kg-PP/g-Ti·hr·atm and isotactic index increased to 93% at the same polymerization condition except for the addition of PEEB of which amount is 17% of [TEA]. Further addition of PEEB([PEEB]/[Al]=0.25) decreased the activity to 5.2 kg-PP/g-Ti·hr·atm and increased isotactic index to 96%.

## 1. 서 론

프로필렌 중합 공정에서 촉매가 고활성, 고입체 규칙성 및 좋은 형상성을 나타내면, 중합후 폴리프로필렌의 물성을 저하시키는 촉매 잔사의 제거나 비결정성 폴리프로필렌(atactic polypropylene, APP)을 제거하는 공정이 필요없고, 기상 중합을 할 수 있기 때문에 경제적인 공정을 만들 수 있다. 초기의 폴리 프로필렌 중합 공정에서는 환원된 TiCl<sub>3</sub>를 촉매로 사용하여 낮은 활성을 나타내었지만, 최근에는 고활성인 전자공여체를 포함하는 마그네슘 담지 티타늄 촉매가 개발되어 상업적으로 많이 이용되고 있다.

MgCl<sub>2</sub> 담지형 촉매는, MgCl<sub>2</sub>에 TiCl<sub>4</sub>를 직접 담지시키거나[1, 2], TiCl<sub>4</sub>와 마그네슘 알콕사이드[3], Grignard 화합물[4], 알킬 마그네슘[5] 등을 반응시켜 배위하게 하는 방법으로 불규칙적인 결정구조를 갖는 MgCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub> 결합을 형성하게 하여 고활성의 촉매 제조가 가능하였다. 그리고, 촉매에 에스터, 아민, silane 화합물을 첨가하여 고입체규칙성 폴리프로필렌(isotactic polypropylene, IPP)을 생산하는 촉매가 개발되고 있으며, 최근 특허에 출원된 올레핀 중합용 촉매의 제법은 첨가되는 반응물의 수가 많고, 제조과정이 다양화되고 있다[6].

그러나, Mg 화합물을 담지체로 사용한 촉매는 고활성 고입체규칙성을 이룰 수 있는 촉매로 널리 쓰이고 있지만, 보다 경제적인 공정을 위해 생성된 고분자가 좋은 형상성을 가져야 한다. 특히, 유동층 기상 중합 공정에서는 촉매 입자의 유동성 및 반응기내의 체류시간이 일정하여야 분자량 및 분자량 분포가 균일한 중합체를 얻을 수 있다. 최근에 Himont사는 MgCl<sub>2</sub>를 spray 건조하여 입자가 구형이며 입자분포도가 작은 담체를 만들고 여기에 TiCl<sub>4</sub>를 담지시켜서 형상성이 우수한 촉매를 만들고 상업화시키고 있다. 또한, 생성된 고분자 입자가 촉매입자의 형태를 유지하기 때문에 고활성과 고입체 규칙성을 가지는 MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> 촉매를 실리카에 담지시켜 고활성 및 고입체규칙성을 유지하며 좋은 형상성을 가지는 프로필렌 중합용 촉매에 관한 연구 및 특허 출원이 많이 되고 있다[7-9]. 본 연구에서는 고분자의 형상성을 조절하기 위해서 실리카를 담지체로 사용하여, aromatic monoester가 내부전자공여체로서

포함된 촉매를 제조하고, 공촉매인 triethyl aluminum (TEA)의 농도, 외부전자공여체인 p-ethoxy ethyl benzoate(PEEB)의 농도, 중합온도 등을 달리하여 프로필렌 중합을 수행하고 그 결과 활성과 I.I.에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

## 2. 실험 및 분석

### 2-1. 반응물

이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 프로필렌(대한유화)에 포함된 산소와 물을 제거하기 위하여 산소제거트랩(oxy trap)과 분자체 트랩(molecular trap)을 통과시켜 사용하였다. 실리카(Davison 952)는 질소 기류하에서 200°C에서 2시간, 800°C에서 6시간 동안 건조시켜 전처리시켰다. 에탄올(Merck), benzoyl chloride(Kanto)와 chlorobenzene(Kanto)은 질소하에서 molecular sieve를 통과시킨 후 사용하였으며, magnesium ethoxide(Aldrich), TiCl<sub>4</sub>(Aldrich)와 ethyl benzoate(Aldrich)는 정제하지 않고 사용하였다. n-헵탄은 질소하에서 Na 존재하에서 가열 환류시켜 정제하였다.

### 2-2. 촉매합성

촉매 제조를 위해서 Schlenk type 반응기와 one-neck flask를 사용하였다. 마그네슘 에톡사이드 2.9 g에 에틸알콜 150 ml를 넣은 다음 CO<sub>2</sub>를 bubbling하면서 상온에서 교반하여 균일용액을 만들었다. 이 균일용액에 실리카를 넣은 후, 85°C에서 서서히 교반하면서 에틸알콜을 완전히 증발시키고, n-heptane으로 5번 세척하여 에틸알콜을 완전히 제거하여 powder로 만들었다. 이렇게 제조한 powder에 TiCl<sub>4</sub>와 클로로벤젠 1:1 혼합물 75 ml를 방울방울 떨어뜨리고 ethyl benzoate 1.2 ml를 첨가한 다음 100°C로 가열하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 액체를 여과시키고, 다시 TiCl<sub>4</sub>와 클로로벤젠 혼합물 75 ml를 방울로 떨어뜨린 후에 110°C로 온도를 올리고 30분 동안 반응시켰다. 반응후 액체는 여과시키고, 마지막으로 TiCl<sub>4</sub>와 클로로벤젠 혼합물 75 ml를 방울방울 떨어뜨리고 benzoyl chloride 0.3 ml를 넣어준 후 110°C에서 30분간 반응시켰다. 반응이 끝나면 남은 액체를 여과시키고 상온에서 n-헵탄으로 5번 씻었다. 이 촉매를 상온에서 진공으로 건조시킨 후 질소

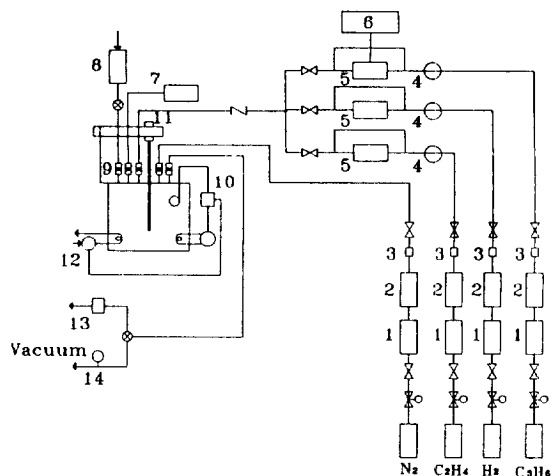


Fig. 1. Schematic diagram of the polymerization unit.

1. Oxygen scavenging columns
2. Molecular sieve columns
3. In-line filter
4. Handknob adjustable pressure regulator
5. Mass flow meter
6. Mass flow recorder
7. Digital pressure gauge
8. Solvent chamber
9. Series quick connector
10. Temp. controller
11. Magnetic stirrer
12. Solenoidal valve for cooling water
13. Bubbler
14. Vacuum pressure gauge

분위기하에 보관했다.

### 2-3. 프로필렌 중합

#### 2-3-1. 중합장치 및 방법

Fig. 1에 나타난 고압 반응장치를 이용하였다. 반응기는 1 L Parr reactor를 사용하였다. 반응기는 170°C에서 3시간 동안 가열시키고 촉매를 넣은 앰플과 함께 반응장치에 장착후, 질소-진공을 4번 처리하여 반응기 안의 공기와 수분을 완전히 제거하고, 공촉매, 외부전자공여체가 포함된 헵탄 용매를 반응기에 주입했다. 단량체가 헵탄용매에 포화될 때까지 주입한 다음 촉매를 넣은 앰플을 깨뜨려 촉매가 반응기 안에서 터지게 하여 중합을 시작했다. 중합속도는 주입되는 기체속도를 유량계(Brooks, 5850)에 의해 측정되고, A/D 변환기에 의해 컴퓨터에 기록하였다.

반응기는 분리를 용이하게 하기 위하여 series quick connector를 부착하였다. 반응기체는 일정한 압력으로 공급하기 위해 handknob adjustable pressure regulator를 공급 line에 부착하고 공급된 기체의 양을 측정하기 위하여 mass flow meter를 사용하였다. 그리고 mass flow meter에 computer를 연결시켜 공급된 반응

Table 1. Polymerization conditions of silica supported catalyst

Exp. no.	[AlEt <sub>3</sub> ]/[Ti]	[PEEB]/[TEA]	T(°C)
R1	200	0.17	70
R2	200	0.25	70
R3	200	0	70
R4	180	0.17	70
R5	250	0.17	70
R6	200	0.17	80
R7	200	0.17	60

[Ti] =  $1.84 \times 10^{-5}$  mol/L, propylene pressure = 8 atm.

물의 양을 시간에 따라 측정할 수 있게 하였다. 중합 후 생성된 중합체는 염산 10 wt%의 에탄올 용액으로 촉매잔사를 제거한 다음 건조시켰다. 중합조건은 Table 1에 나타내었다.

### 2-4. 촉매 및 중합체의 분석

#### 2-4-1. 촉매의 Ti 함량 분석

촉매의 Ti 함량은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 vol%인 수용액 10 ml와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 wt%인 수용액 10 ml에 일정량의 촉매를 완전히 녹인 다음, 증류수 80 ml를 첨가하여 가시광선 분광분석기를 이용하여 측정하였다. 이 결과 촉매에서 titanium의 함량은 2.2 wt%이었다.

#### 2-4-2. 중합체의 분석

##### 2-4-2-1. 중합활성(Activity)

촉매의 중합활성은 Ti 원자 g당 atm당 한시간 동안 얻어진 중합체의 질량으로 계산한다.

$$\text{Activity} = \frac{\text{kg-PP}}{\text{g-Ti} \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}}$$

##### 2-4-2-2. 이소택틱 지수(Isotactic index)

Soxhlet 추출후 끓는 n-헵탄에 용해되지 않는 부분을 IPP로 보고 아래의 식으로 isotactic index(I. I.)를 계산한다.

$$\text{I. I.} = \frac{\text{추출후 잔량}}{\text{추출전 중합체 중량}} \times 100(\%)$$

##### 2-4-2-3. 분자량

산화방지제로서 kg당 2g의 santonox-R을 첨가한 Decalin(Janssen Chimica, Holland) 45 ml에 0.05 g의 고분자를 녹인 후 135°C에서 modified Ubbelode 점도계를 사용하여 one-point viscosity 방법으로 고유점도  $[\eta]$ 를 구하였다.

평균 분자량은 다음식에 의해서 구하였다[10].

$$[\eta] = 10^{-4} \times [\bar{M}_w]^{0.8} \text{ dl/g}$$

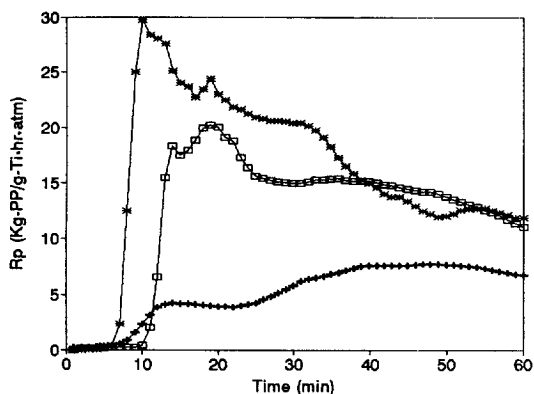


Fig. 2. Propylene polymerization rate profiles with different  $[TEA]/[Ti]$  molar ratios; (+) 180, (\*) 200, (□) 250, polymerization conditions; temperature = 70°C,  $P_{C_3H_6}$  = 8 atm,  $[Ti]$  =  $1.84 \times 10^{-5}$  mol/L and  $[PEEB]/[TEA]$  = 0.17.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 온도와 PEEB의 양을 일정하게 하고, 조촉매인 TEA의 양을 변화시켜가면서 중합한 결과를 나타낸다. 70°C에서  $[TEA]/[Ti]$  = 180이고,  $[PEEB]/[TEA]$  = 0.17일 때, 초기 1시간 동안의 평균활성은 9.1 kg-PP/g-Ti·hr·atm이고, I. I.는 94%로 나타났다.  $[TEA]/[Ti]$  = 200이고,  $[PEEB]/[TEA]$  = 0.17일 때, 초기 1시간 동안의 활성은 12.4 kg-PP/g-Ti·hr·atm이고, I. I.는 93%이다. TEA의 양을 증가시키에 따라 반응초기에 활성화가 빨리 일어나며, 최대 활성치에 도달하는 시간이 적게 걸리며, 최대 활성치에 도달한 이후에 비활성화되는 현상이 더 커짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 알루미늄 알킬의 농도가 최적의 상태보다 적을 때, 알루미늄 알킬의 양이 증가하면 잠재적인 활성점들이 연속적으로 활성화되기 때문이고, 최적의 양보다 높을 때, 알루미늄 알킬의 양이 증가하면 중합속도가 떨어지는 것은 알루미늄 알킬과 단분자와의 활성점에 대한 경쟁적인 흡착때문이라고 하는 견해와[11, 12], 활성점이 과량의 알루미늄 알킬에 의해 over reduction되기 때문이라고 설명하는 견해가 있다[13, 14].

또한 Tait와 Jaber[15]는  $MgCl_2/EB/TiCl_4$  촉매계에서 100-200 : 1의 범위에서  $AlEt_3$  : Ti 몰비가 증가하면,  $k_p$ (propagation rate constant)값과 활성점의 개수  $C^*$ 이 감소하여 활성이 감소한다고 하였다.

Keii 등[16]은 Langmuir-Hinshelwood isotherm에 기초하여 중합 속도식을 유도하였는데 다음과 같다.

$$R_p = \frac{kK_A[A]}{(1 + K_A[A])^2}$$

Table 2. Propylene polymerization activities and isotactic index with various polymerization conditions

Exp. no.	Activity (kg-PP/g-Ti·hr·atm)	Activity/g-cat (g-PP/g-cat·hr·atm)	I. I. (wt%)
R1	12.4	272.8	93
R2	5.2	114.4	96
R3	16.2	356.4	84
R4	9.1	200.2	94
R5	11.1	244.2	91
R6	8.7	191.1	93
R7	10.9	239.8	92

Table 3. Weight average molecular weight with various polymerization conditions

Exp. no.	$[\eta]$ dl/g	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$
R1	3.9	5.6
R2	4.7	6.9
R3	2.6	3.2
R4	4.7	6.9
R5	3.5	4.7
R6	3.7	5.2
R7	4.8	7.2

여기서  $K_A$ 는 알루미늄 알킬의 흡착평형상수,  $K_M$ 은 프로필렌의 흡착평형상수,  $A$ 는 알루미늄 알킬, 그리고  $R_p$ 는 중합속도를 나타낸다. 그리고  $k$ 는  $k_p C^* K_M [M]$ 으로 나타내진다.  $M$ 은 단량체를 나타낸다.

이것을 다시 정리하면

$$\frac{[A]^{1/2}}{R_p} = \frac{k_A[A]}{(kK_A)^{1/2}} + \frac{1}{(kK_A)^{1/2}}$$

이 되고  $[A]^{1/2}/R_p$ 이  $[A]$ 와의 plot은 선형이 된다.

또한, Tait 등[17]은

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{k_p C^* K_M [M]} + \frac{1}{k_p C^*} + \frac{k_A[A]}{k_p C^* K_M [M]}$$

와 같이 되는데, 알루미늄 알킬의 양이 적을 때는 직선에서 벗어나는 경향을 보이지만,  $1/R_p$ 와  $[A]$ 가 직선을 나타내는 것을 확인하였다. 이것은 TEA의 양이 적을 때는 TEA의 양이 증가할 때 순간 최대 중합속도가 증가하고 어느 일정량 이상의 TEA가 들어갈 때 TEA의 양이 증가하면, 순간 최대 중합속도가 감소하는 것을 보여준다. Han 등[18]은 Al/Ti비가 증가함에 따라 어느값까지는 순간 최대 중합속도가 증가하나, 더욱 Al/Ti비가 증가하면 순간 최대 중합속도가 감소함을 보였다.

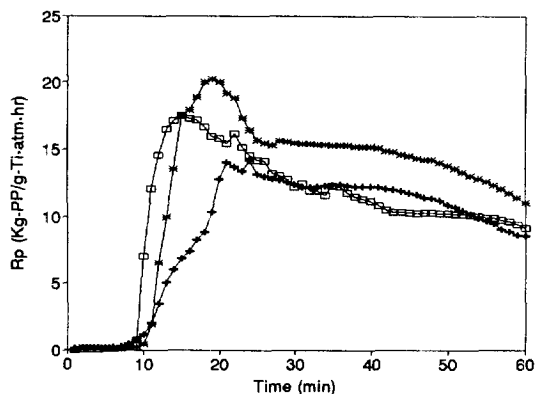


Fig. 3. Propylene polymerization rate profiles with different temperatures ; (\*) 60°C, (□) 70°C, (+) 80°C, polymerization conditions ;  $P_{C_3H_6}$  = 8 atm,  $[Ti]$  =  $1.84 \times 10^{-5}$  mol/L,  $[TEA]/[Ti]$  = 200 and  $[PEEB]/[TEA]$  = 0.17.

또한 Table 2에  $AlEt_3$ 의 농도의 변화에 따라 입체규칙성의 변화를 나타내었는데,  $AlEt_3$ 의 양이 증가함에 따라 입체규칙도는 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. Table 3에 나타내었듯이 분자량은  $AlEt_3$ 의 양이 증가함에 따라 감소하게 된다. Keii와 Soga[19]는 중합도중에 조촉매인  $AlEt_3$ 를 제거하고 순수한 용매만 넣어서 중합한 결과 분자량이 2-3배 증가한 것으로 미루어  $AlEt_3$ 가 chain transfer agent로 작용함을 알았다.

그리고, 실리카에 담지시킨 촉매는  $MgCl_2$ 에 담지시킨 촉매에 비해서 반응초기에 활성화되는데 시간이 더 걸린다. 이것은 실리카의 내부에 있는 구공의 크기가 작으므로 미세한 구공의 표면에 배워진  $TiCl_4$ 에 조촉매인  $AlEt_3$ 가 구공까지 확산하여  $TiCl_4$ 를 알킬화시키는데 시간이 걸리기 때문이다. 또한 실리카에 남아있는 OH기와 TEA가 반응하여 없어진 후에야 충분히 활성화되기 때문이다.

Fig. 3은 조촉매인 알루미늄 알킬과 외부전자공여체인 PEEB의 양을 일정하게 하고 온도를 변화시켰을 때 중합속도를 비교한 것이다. 온도를 변화시켰을 때 최대 활성점을 보인 온도는 70°C로서 초기 1시간 동안의 평균 중합속도는 12.4 kg-PP/g-Ti·hr·atm이고, 입체규칙성은 93%이었다. 낮은 온도에서 최대 활성을 나타내는 온도(70°C)에 이를 때까지는 활성이 증가하게 되고 그 이상에서 온도가 증가하게 되면 활성이 감소하는 것으로 나타났다. Spitz는 알루미늄 알킬과 전자공여체간의 상호작용정도가 온도에 따라 다르며, 높은 온도에서는 그들간의 착화합물이 쉽게 분해되고 이로 인해 활성이 떨어진다고 설명하였다[20]. 또한, 온도의 증가에 따라

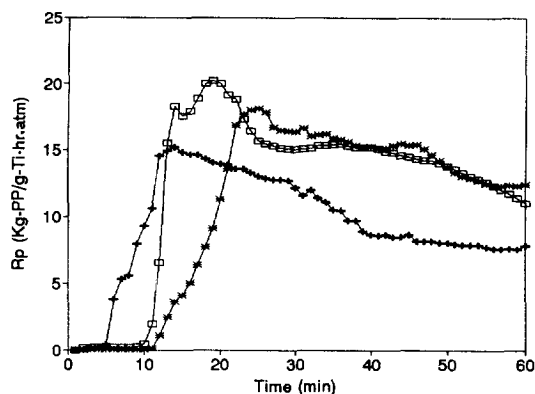


Fig. 4. Propylene polymerization rate profiles with different  $[PEEB]/[TEA]$  molar ratios ; (\*) 0, (□) 0.17, (+) 0.25, polymerization conditions : temperature = 70°C,  $P_{C_3H_6}$  = 8 atm,  $[Ti]$  =  $1.84 \times 10^{-5}$  mol/L and  $[TEA]/[Ti]$  = 200.

분자량은 감소하였고, 입체규칙성은 온도변화에 따라 I. I.는 크게 변하지 않았는데(Table 2) 온도증가에 따른 분자량 감소는 활성점 농도의 변화, 성장과 종결 반응 속도 상수값의 변화, 그리고 chain transfer 속도의 변화 및 용제내의 단량체의 농도변화 등 복합적인 인자에 의한 것으로 설명하고 있다[21].

Fig. 4는 온도와 조촉매인 알루미늄 알킬의 양을 일정하게 하고, 외부전자공여체인 PEEB의 양을 변화시켜가면서 중합한 결과이다. 외부전자공여체의 첨가가 없을 때는 활성이 16.2 kg-PP/g-Ti·hr·atm이고, 입체규칙성은 84%이고, 외부전자공여체의 양이 PEEB-Ti=35일 때는 활성이 12.4 kg-PP/g-Ti·hr·atm이고, 입체규칙성은 93%가 된다.

Lewis base인 외부전자공여체를 중합과정중에 첨가하면 활성은 감소시키고, 입체규칙성은 증가시킨다. 외부전자공여체의 역할은 (1) 촉매의 atactic site를 선택적으로 피독하여 입체규칙성을 향상시키거나, (2) isotactic site의 반응속도 상수를 증가시키거나, (3) atactic site를 isotactic site로 전환시키는 것으로 알려져 있다[22-25]. 이러한 현상을 설명하기 위해서 외부전자공여체와 TEA의 화합물이 free 알킬농도를 감소시켜서 활성점에 알킬의 흡착을 감소시키며[26], 외부전자공여체가 비가역적으로 Ti-R bond와 반응하고[27], 활성점에 흡착된 염이 활성점을 피독시킨다[28]는 여러 가지 가설이 제안되었다.

Soga[29]는  $MgCl_2/TiCl_3-AlEt_3$  촉매계는 100% atactic 폴리프로필렌을 만든다고 보고하였다. 이 촉매계는  $AlEt_3$ 가 촉매를 활성화시킬 때 두 개의 uncoordinated site를

만드는 것으로 알려지고 있고, 두 개의 이웃한 uncoordinated site에서 atactic 프로필렌이 생성되는 것으로 알려져 있다. 그런데 MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>3</sub>-Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>계나, MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>3</sub>-AlEt<sub>3</sub>/EB계는 각각 Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 EB가 많아질수록 isotactic 폴리프로필렌이 많이 생기는 것으로 알려져 있으므로 Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 EB에 의해서 촉매의 uncoordinated site가 두 개인 것에 Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>이나 EB가 coordination되어서 isospecific site인 uncoordinated site가 한 개인 것으로 바뀌준다. 또한 외부전자 공여체를 첨가하면 isotactic site의 propagation 속도상수가 더 크다고 알려졌으므로[30] 외부전자공여체를 첨가하였을 때 활성의 감소가 있는 것은 대부분의 atactic site가 외부전자공여체에 의해서 비활성화가 이루어지기 때문이다. 그리고, EB의 농도가 증가할수록 고분자의 분자량이 증가하는데, 이것은 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·EB complex의 형성에 의해서 chain transfer agent인 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>의 농도가 감소하기 때문이다. 따라서, PEEB의 양이 증가할수록 PEEB가 촉매의 atactic site를 선택적으로 더 많이 피독시켜서 중합 활성은 떨어지며, PEEB가 TEA와 반응하여 알루미늄 알킬의 농도가 감소하므로써 활성화된 활성점의 농도가 감소하여 활성화되는 속도로 감소하는 것으로 생각된다. 따라서, PEEB 양이 증가할수록 촉매의 atactic site가 감소하여 중합물의 입체규칙성은 증가하며(Table 2), chain transfer 방지에 의해서 분자량도 증가하는 것을 알 수 있다(Table 3).

#### 4. 결 론

실리카에 담지된 SiO<sub>2</sub>/Mg(OEt)<sub>2</sub>/ethyl benzoate/TiCl<sub>4</sub> 촉매를 이용한 프로필렌 중합반응을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 중합반응의 활성은 온도 70°C 에서 16.2 kg-PP/g-Ti·hr·atm로 최대값을 갖는다.
- (2) 중합활성은 TEA/Ti가 증가함에 따라 증가하다가 200이상이 되면 감소한다.
- (3) 외부전자공여체인 PEEB를 첨가하면, 중합활성은 감소하고, 입체규칙성은 증가한다.
- (4) PEEB의 양이 증가할수록 고분자의 분자량이 증가한다.

#### 감 사

이 연구는 (주)호남정유의 연구비[NO8460]지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

#### 사용기호

- A : aluminum alkyl
- APP : atactic polypropylene
- C\* : number of active sites
- ED : electron donor
- EED : external electron donor
- IED : internal electron donor
- IPP : isotactic polypropylene
- I. I. : isotactic index
- K<sub>A</sub> : equilibrium constant of aluminum alkyl adsorption
- K<sub>M</sub> : equilibrium constant of propylene adsorption
- k<sub>p</sub> : propagation rate constant
- M : monomer
- $\bar{M}_v$  : the average viscosity molecular weight
- PEEB : p-ethoxy ethylbenzoate
- PP : polypropylene
- R<sub>p</sub> : polymerization rate
- TEA : triethyl aluminum[Al(Et)<sub>3</sub>]
- η : intrinsic viscosity

#### 참고문헌

1. Michael, S. and Volker, D.: Ger. Offen. DE 3,819,577(1988).
2. Galli, P., Luciani, L. and Cecchini, C.: *Makromol. Chem.*, **94**, 63(1981).
3. Hussein, F. D., Gaines, D. M., Liu, H. T. and Miller, D. J.: Eur. Pat. Appl. EP 251,100(1988).
4. Ebara, T., Sasaki, T. and Kawai, K.: Eur. Pat. Appl. EP 376,084(1990).
5. Kelland, J. W.: Eur. Pat. Appl. EP 371,644(1990).
6. Terano, M., Soga, H. and Inoue, M.: Jpn Kakai Tokyo Koho JP 63,185,007(1988); Matsuura, M. and Fujita, T.: Eur. Pat. Appl. EP 299,712(1989).
7. Nestierode, S. M.: Eur. Pat. Appl. EP 0,236,082(1987).
8. Kim, I. and Woo, S. I.: *Polymer(Korea)*, **15**(4), (1991).
9. Kim, I. and Woo, S. I.: *Polymer(Korea)*, **16**(5), (1992).
10. Chiang, R.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35**, 235(1958).
11. Tait, P. J. T. and Watkins, N. D.: "Comprehensive Polymer Science", ed. Allen, G., 533(1989).
12. Zahkarov, V. A., Burkatov, G. D., Chumaevskii, N. B. and Yermakov, Y. I.: *Makromol. Chem.*, **178**, 967(1977).
13. Pusico, U., Corradini, P. and Proto, A.: *Makromol. Chem.*, **187**, 1125(1986).

14. Kashiwa, N., Yoshitake, J. and Tsutsui, T.: "Transition Metal and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", ed., Kaminsky, W. and Sinn, H., 33(1988).
15. Tait, P. J. T. and Jaber, I. A.: "Catalytic Olefin Polymerization", ed., Keii, T. and Soga, K., 11(1989).
16. Keii, T., Suzuki, E., Tamura, M., Murata, M. and Doi, Y.: *Makromol. Chem.*, **183**, 2285(1982).
17. Burfield, D. R., McKenzie, I. D. and Tait, P. J. T.: *Polymer*, **13**, 302(1972).
18. Han, J. D., Kim, I. and Woo, S. I.: *Polymer(Korea)*, **13**(2), 147(1989).
19. Keii, T., Soga, K. and Saiki, N.: *J. Polym. Sci.*, **c16**, 1507(1967).
20. Spitz, R., Lacombe, J. L. and Guyot, A.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2625(1984).
21. Han, J. D., Kim, J. H., Kim, I. and Woo, S. I.: *HWA-HAK KONGHAK*, **27**(2), 206(1989).
22. Spitz, R., Lacombe, J. L., Primet, M. and Guyot, A.: "Transition Metal Catalyzed Polymerization: Alkenes and Diens, Part A", ed., Quirk, R., Harwood Academic Pub. New York, 389(1983).
23. Keii, T., Suzuki, E., Tamura, M. and Doi, Y.: *ibid.*, p. 97.
24. Sacchi, M. C., Tritto, I. and Locatelli, P.: *Eur. Polym. J.*, **24**, 137(1988).
25. Barbe, P. C., Noristi, L. and Schexnayder, M. A.: "Advances in Polyolefins", ed., Seymour, R. B. and Cheng, T., Plenum Press, New York, 295(1987).
26. Keii, T.: *Makromol. Chem.*, **183**, 2285(1982).
27. Goodall, B. L.: MMI. Int. Symp. "Transition Metal Catalyzed Polymerization: Unsolved Problem", Midland(1981).
28. Coutinho, F. M. B. and Maria, L. S.: *Polym. Bull.*, **26**, 535(1991).
29. Soga, K. and Park, J. R.: "Catalytic Olefin Polymerization", 131(1989).
30. Kashiwa, N. and Yoshitake, J.: *Polym. Bull.*, **12**, 99(1984).