

Mg(OEt)₂/THF/SiCl₄/TiCl₄ 촉매에 의한 에틸렌의 기상 중합 및 공중합

정민철 · 김 일* · 김재하** · 최흥기 · 우성일†

한국과학기술원 화학공학과

*울산대학교 화학공학과

**대한유화(주)

(1994년 1월 12일 접수, 1994년 9월 30일 채택)

Gas Phase Homo- and Co-polymerization of Ethylene over Mg(OEt)₂/THF/SiCl₄/TiCl₄ Catalysts

Min Chul Chung, Il Kim*, Jae Ha Kim**, Hong Ki Choi and Seong Ihl Woo†

Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology, Kusong-Dong, Yusong-Ku, Taejeon, Korea

*Department of Chemical Engineering, University of Ulsan, P.O. Box 18, Kyungnam, Korea

**Korea Petrochemical Ind. Co., Department of R&D, Bukok-Dong, Nam-Ku, Kyungnam, Korea

(Received 12 January 1994; accepted 30 September 1994)

요 약

기상 및 슬러리상에서 Mg(OEt)₂/THF/SiCl₄/TiCl₄계 촉매를 사용하여 반응온도는 20-70°C, 반응압력은 2-10 psig에서 에틸렌 중합 및 공중합을 실시하였다. 기상 중합에서 촉매의 최적의 활성은 Al/Ti 몰비로 377에서 나타났고, AlEt₃의 농도에 따른 실험결과 중합반응속도는 Langmuir-Hinshelwood 모델을 이용하여 설명할 수 있었다. 기상 및 슬러리상에서 반응온도가 60°C 일 경우 가장 좋은 활성을 보였으며, 겔보기 활성화에너지는 기상 중합(4.7 kcal/mol) 보다는 슬러리상 중합(13 kcal/mol)에서 더 높았다. 고분자의 분자량은 점도계를 사용하여 측정하였으며, 에틸렌 반응압력이 증가할수록, 반응온도가 낮을수록, AlEt₃ 농도와 수소 농도가 감소할수록 고분자의 분자량은 증가하였다. 또한 에틸렌과 프로필렌, 에틸렌과 부텐-1과 공중합반응을 실시하였다. 공중합물의 물비가 증가할수록 고유점도와 용융지수는 감소하였고, 공단량체의 농도가 20 mol%에서 최대 활성을 나타냈다.

Abstract—Homo- and co-polymerization of ethylene were carried out in both gas and slurry phases over Mg(OEt)₂/THF/SiCl₄/TiCl₄-AlEt₃ catalysts in the range of temperature 20-70°C and pressure 2-10 psig. In gas phase polymerization, maximum activity was measured at the Al/Ti mole ratio of 377, and reaction rate dependence on AlEt₃ concentration could be explained with the Langmuir-Hinshelwood adsorption model. Even though maximum activities were obtained at the same temperature, 60°C in both gas and slurry phases, overall activation energy was higher for the slurry phase(13 kcal/mol) than for the gas phase(4.7 kcal/mol) polymerization. The molecular weight behavior has been examined by measuring intrinsic viscosity. The molecular weight was increased as the ethylene pressure increased, and as the temperature and the concentration of AlEt₃ and hydrogen decreased. Using two different comonomers(propylene and butene-1), the copolymerization of ethylene was carried out. The intrinsic viscosity and the melt index were decreased as comonomer concentration increased, and the maximum activity was observed when the concentration of comonomer is about 20 mol%.

1. 서 론

MgCl₂에 담지된 지글러-나타 촉매의 발명은 산업적 및 학문적으로 상당히 중요한 것이다. 이 촉매의 발명으로 폴리올레핀의 생산성을 향상시킴으로서 고분자 내에 잔존하는 촉매잔사가 ppm 정도로 남아 있기 때문에 이를 제거하는 공정이 필요없게 되었다. 또한 고분자의 입자크기 및 분포, 피상밀도, 용융지수 등의 물성을 보다 용이하게 조절할 수 있게 되었다. 이와 같은 잇점 때문에 1963년 이후에는 MgO, Mg(OR)₂, Mg(OH)₂, Mg(OH)-Cl, Mg(OR)Cl, MgCl₂ 등의 마그네슘화합물을 담체로 하여 제조한 촉매가 산업적으로 대단히 중요한 역할을 해 왔고[1], 학문적으로도 많은 연구가 되어 왔다. 미쓰이사[2, 3]는 알코올이나 에스테르를 사용함으로써 담체, TiCl₄, 알루미늄 알킬 등과 반응하거나 착물을 형성하여 담체의 표면적을 증진시켜 촉매의 성능을 증진시키는 기술을 개발하였다.

본 연구에서는 Mg(OEt)₂를 출발 물질로 해서 전자공여체인 THF(tetrahydrofuran)에 녹인 후 루이스 산인 SiCl₄를 첨가하여 Mg(OEt)₂를 염소화시킨 후 TiCl₄를 첨가하여 Mg-Ti간의 착물을 형성시켜 제조한 촉매를 기상 중합에서 반응물의 농도 변화, 조촉매인 AlEt₃의 농도 변화, 수소의 농도 변화, 슬러리와 기상에서 반응 온도의 변화, 공단량체인 프로필렌과 부텐-1의 농도변화를 통하여 에틸렌의 중합 및 공중합의 속도론을 자세히 조사하고 합성된 고분자의 분석을 통해 제조된 촉매의 특성을 연구하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약

중합반응에 사용된 에틸렌은 (주)유공이 제공한 것을 Fisher사의 RIDOX관과 분자체관(5 Å)을 통과시켜 각각 산소와 수분을 제거한 후 사용하였고, 질소, 수소, 부텐-1, 프로필렌 가스 등도 같은 방법으로 정제하여 사용하였다. 용매로 쓰이는 n-헥산은 국내의 덕산농약(주)로부터 구입하여 나트륨 금속을 넣어 질소 분위기 하에서 분별증류시킨 후 사용하였다. 촉매 제조에 쓰이는 THF(Baker, 분석 시약용)는 Lithium aluminum hydride하에서 약 24시간 이상 질소하에서 환류시킨 다음 사용하였다. Mg(OEt)₂(순도 99% 이상), TiCl₄(순도 99% 이상), AlEt₃(25 wt%), SiCl₄(순도 99% 이상) 등은 Aldrich에서 구입하여 정제과정 없이 사용하였다.

2-2. 촉매합성

Mg(OEt)₂ 8 g을 350 ml THF에 넣고 50°C에서 교

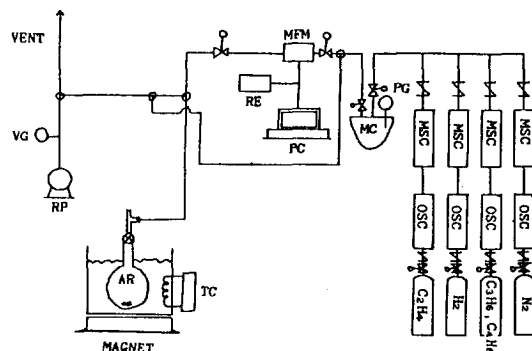


Fig. 1. Polymerization apparatus.

OSC : Oxygen scavenger column RE : Recorder
MSC : Molecular sieve column VG : Vacuum gauge
PG : Pressure gauge RP : Rotary pump
MC : Mixing chamber TC : Temperature controller
MFM : Mass flow meter AR : Atmosphere reactor

반시키면서 용해시켜 균일용액으로 만들었다. 여기에 8.0 ml의 SiCl₄를 상온에서 1시간 동안 적하시키고 나서 50°C로 승온한 다음 2시간 동안 반응시켰다. 이 혼합용액에 TiCl₄ 3.7 ml를 가하여 50°C에서 1시간 동안 반응시키면 황색의 균질용액이 얻어진다. 이 균질용액 착물을 상온으로 내린 다음 헥산을 침전제로 과량 가하여 상온에서 완전히 침전시켜 황색의 미립자 형태의 촉매를 얻었다. 제조된 촉매를 정제 헥산(500 ml)으로 상온에서 3회 세척하여 미반응된 촉매 성분을 제거하였다. 이 촉매를 0.7 mmol의 AlEt₃Cl로 촉매를 부분활성화시켜 헥산 슬러리상으로 보관하여 중합반응에 사용하였다.

2-3. 에틸렌 중합

Fig. 1에 나타난 상압반응장치를 이용하였다. 반응기는 250 ml 초자 반응기를 사용하였다. 에틸렌은 일정 압력으로 공급하였으며, 공중합할 경우에 혼합조에서 에틸렌과 공중합물을 일정한 몰비로 혼합한 다음 반응기에 주입하였고, 수소를 주입할 경우 일정량의 수소를 gas tight 주사기를 사용하여 반응기 안으로 주입하였다. 주입되는 반응물은 질량유량계(mass flow meter)의 전기 신호를 A/D 변환기를 통하여 컴퓨터에 입력하여 반응시간에 따른 반응속도를 측정하였다.

기상 중합반응일 경우 촉매의 분산을 좋게 하기 위하여 NaCl 분말을 500°C 이상에서 24시간 이상 건조시켜 미리 반응기안에 넣고 질소/진공 상태로 3회 반복한 후 질소분위기로 만들었다. 먼저 공촉매인 AlEt₃를 gas tight 주사기로 일정량 취하여 질소분위기의 반응기안에

주입하였다. 헥산 슬러리 상태로 보관된 촉매를 gas tight 주사기로 일정량 취하여 반응기 안으로 주입하여 촉매를 활성화시킨 다음에 10 torr 이하의 진공펌프로 약 5분정도 반응기 내의 용매(hexane)를 제거한 후, 질소분위기하에서 반응기를 반응장치에 장착시켜 반응 온도에 도달할 때까지 기다린다.

중합반응은 반응 시작 전에 반응기 내의 질소를 진공펌프로 제거한 후 반응물을 약 2초 정도 주입한 뒤 자석 교반기를 돌리면서 시작하였다.

슬러리 중합일 경우는 용매 내에 공촉매인 $AlEt_3$ 를 미리 넣고, 반응기 안의 질소를 진공펌프로 제거한 후 반응물을 질량 유량계로 통과시켜 반응기 안으로 주입하며 질량 유량계의 눈금표시가 0을 가리킬 때 기-액 상평형이 되었다고 판단하며 이 시간은 약 10분 정도면 충분하다. 이후 촉매를 일정량 주사기로 취하여 주입시켜 반응을 시작하였다.

중합 후 에탄올(95 vol%)과 염산(5 vol%) 용액으로 고분자 내에 잔존하는 촉매의 활성점을 제거한 후 과량의 에탄올로 세척하여 고분자를 50°C의 진공하에서 건조하였다.

2-4. 촉매 및 중합물의 분석

촉매의 Ti 함량은 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 측정하였고, 이 결과 헥산 슬러리 내의 Ti 함량은 2.15×10^{-4} g-Ti/cc이었다.

촉매의 표면적 측정은 BET 방법을 이용하였으며, 본 연구에서 사용된 촉매의 비표면적은 177 m²/g이다.

에틸렌 중합물의 분자량은 점도 측정법으로 구하였다. 산화방지제로서 고분자 kg당 2g의 santonox-R을 첨가한 Decalin(Janssen Chimica, Holland) 45 ml에 0.05 g의 고분자를 녹인 후 135°C에서 변형 Ubbelode 점도계를 사용하여 one-point viscosity 방법[4]으로 고유점도 $[\eta]$ 를 구하였다. 평균 분자량은 다음 식 (5), (6)에 의해서 구하였다.

$$[\eta] = 6.24 \times 10^{-4} [\bar{M}_w]^{0.7}$$

중합물의 용융지수는 ASTM D 1238 방법에 따라서 190°C에서 2.16 kg 부하를 가하여 10분 동안 고분자가 흘러내린 무게를 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 에틸렌의 농도 영향

Fig. 2는 반응온도와 Al/Ti 몰비를 일정하게 하고, 에틸렌의 압력을 2에서 10 psig로 변화시켜 기상에서 중합한 속도곡선을 보여주고 있다. Fig. 2에서 세로축의

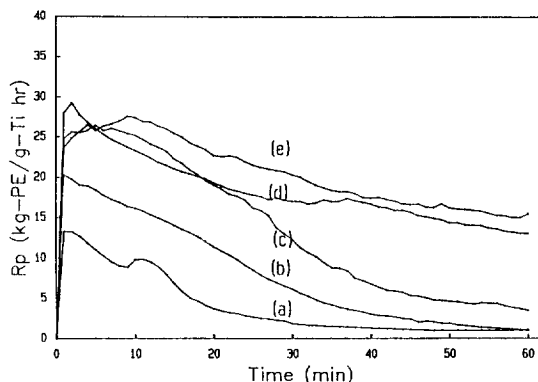


Fig. 2. Gas phase polymerization rate profiles with different monomer pressure.

Polymerization conditions: Temp.=50°C, Al/Ti=99.3, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol, $[M]$ in psig: (a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 8, (e) 10

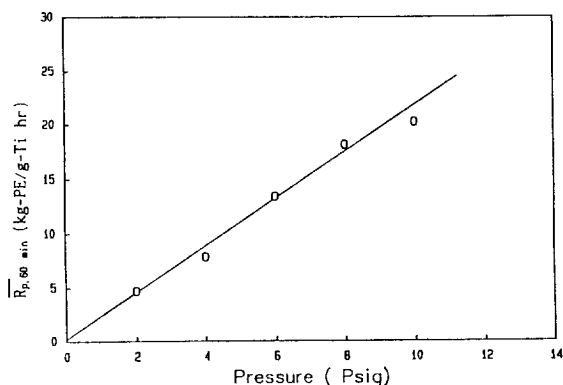


Fig. 3. Relation between $\bar{R}_{p,60 \text{ min}}$ and monomer pressure for gas phase polymerization.

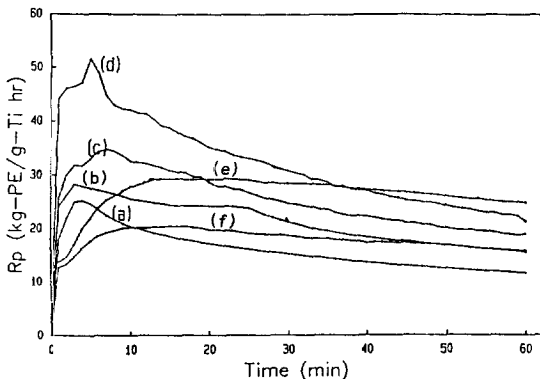
Polymerization conditions are the same as in Fig. 2

중합반응속도는 반응기 내의 에틸렌이 중합반응에 의해 소모되는 양만큼 주입되는 에틸렌량을 시간변화에 따라 질량 유량계로 측정된 결과를 촉매 내의 Ti 함량으로 나누어 반응순간 속도변화를 나타내었으며 압력의 증가에 따라 중합속도가 증가함을 알 수 있다. 또한 압력이 증가함에 따라 초기의 중합활성은 증가하나 비활성화 속도는 감소함을 보여주고 있다. 이와 비슷한 결과는 Keii[7]와 Marques 등[8]이 이미 보고하였다. 촉매의 비활성화 속도가 시간에 따라 차이가 나는 것은 촉매의 활성점이 두 개 혹은 그 이상으로 존재하기 때문으로 Chien과 Kuo[9]는 설명하고 있다. 그리고 반응압력에 따른 1시간 동안의 평균중합속도를 Fig. 3에 나타냈고, 중합속도가 반응물의 농도에 1차로 비례함을 알 수 있

Table 1. Molecular weight with different monomer concentration

Polymerization conditions: Temp.=50°C, Al/Ti=99.3, [Ti]=4.49×10⁻⁶ mol

[M](psig)	[η](dl/g)	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$
2	6.75	5.8
4	6.93	6.0
6	7.08	6.2
8	7.11	6.3
10	7.22	6.4

**Fig. 4. Gas phase polymerization rate profiles with different AlEt₃ concentration.**

Polymerization conditions: Temp.=50°C, Al/Ti=99.3, [Ti]=4.49×10⁻⁶ mol, Al/Ti in mol/mol: (a) 79.4, (b) 99.3, (c) 178.7, (d) 377, (e) 575.7, (f) 774.2

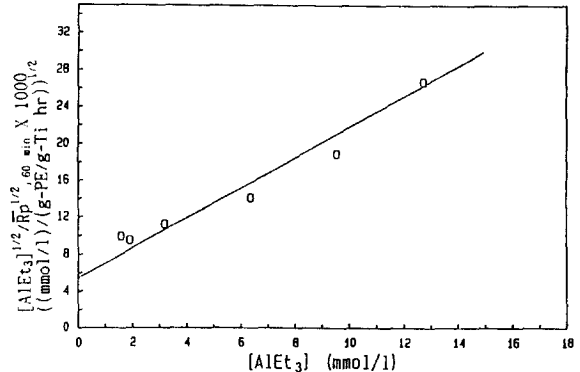
다. 그리고 촉매의 활성점 농도(C*)와 성장반응상수(k_p)가 일정할 경우 중합속도식을 $R_p = k_p C^* [M]$ 으로 나타낼 수 있다. 여기에서 [M]은 단량체의 농도이다.

Schilder[10]의 연구에 따르면 전형적인 지글러-나타계 촉매인 TiCl₄/AlEt₃ 촉매계에서 에틸렌의 압력에 대해 중합반응속도는 1차와 2차 혼합형으로 나타났으며, Natta와 Pasquon[11]에 의하면 AlEt₃/α-TiCl₃ 촉매계에서 프로필렌은 단량체 농도에 1차로 반응함을 보여 주었다. 또한 Zakhlov[12]의 TiCl₄/BuMgCl, TiCl₄/MgCl₂ 촉매계와 Han 등[13]의 TiCl₄/THF/MgCl₂-AlEt₃ 촉매계는 에틸렌 중합에서 평균 중합반응속도가 단량체의 농도에 1차로 비례하였다.

Table 1은 반응압력이 증가함에 따라 생성된 고분자의 평균분자량이 증가함을 보여 주고 있다.

3-2. 공촉매의 영향

공촉매의 촉매에 대한 영향을 알아 보기 위하여 공촉매인 AlEt₃ 농도에 따른 중합속도의 변화를 Fig. 4에

**Fig. 5. Relation between $[AlEt_3]^{1/2}/R_{p,60\min}^{1/2}$ and $[AlEt_3]$ for gas phase polymerization.**

Polymerization conditions are the same as in Fig. 4.

나타내었다. Fig. 4를 보면 Al/Ti몰비가 79.4-377 사이에서는 초기의 반응속도가 증가하고, 비활성화되는 속도도 크지만, Al/Ti몰비가 575 이상일 경우 초기의 활성은 낮지만 중합시간에 따른 중합속도가 거의 일정하게 나타남을 알 수 있다.

불균일계 지글러-나타 촉매의 중합반응에서의 중합 속도 거동을 설명하기 위하여 많은 모델이 제안되었다 [14]. Keii 등[15]은 촉매 표면위의 활성점에 대해 AlEt₃와 단량체가 경쟁적으로 흡착하고, 활성점의 형성과정에서 AlEt₃의 흡착반응이 율속반응일 경우 평균중합속도를 Langmuir-Hinshelwood isotherm에 기초하여 다음과 같이 유도하였다.

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

여기서 K_A는 알루미늄 알킬의 흡착평형상수, K_M은 에틸렌의 흡착평형상수, [A]는 알루미늄 알킬의 농도, R_p는 중합속도를 나타낸다. 그리고 k는 k_pC* \bar{K}_M [M]으로 나타내지고 [M]은 단량체 농도이다. 위식을 다시 정리하면

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

이 되고, Fig. 5는 $[A]^{1/2}/R_{p,60\min}^{1/2}$ 이 [A]와의 플롯이 선형으로 나타남을 알 수 있다. 여기에서 구한 K_A값은 296 l/mol, k의 값은 2.34×10⁻¹⁰ mol/sec이었고, Keii 등[15]은 불분해 방법으로 제조한 MgCl₂/EB/TiCl₄/AlEt₃ 촉매계의 프로필렌 중합에서 K_A 값이 100 l/mol임을 얻었다. Vessely[16]도 TiCl₃/AlEt₃ 촉매계에 의한 프로필렌 중합의 속도거동을 Langmuir-Hinshelwood me-

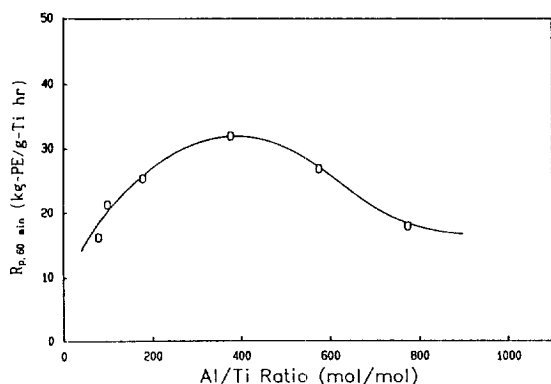


Fig. 6. Relation between $\bar{R}_{p,60 \text{ min}}$ and Al/Ti ratio for gas phase polymerization.

Polymerization conditions are the same as in Fig. 4.

chanism으로 설명하였고, 여기에서 구한 K_A 값은 21 l/mol이었다.

또한 Burfield 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 같은 식을 제안하였는데 알루미늄 알킬의 양이 적을 때는 직선에서 벗어나는 경향을 보이지만, $1/R_p$ 와 $[A]$ 가 직선을 나타내는 것을 확인하였다.

1시간 동안의 평균중합속도를 플롯한 Fig. 6을 보면 Al/Ti 몰비가 377에서 가장 좋은 활성을 나타냈다. 중합반응시 Al/Ti몰비가 낮을 경우에는 촉매의 활성화 반응이 충분히 일어나지 않아서 중합속도가 감소하고, Al/Ti몰비가 높을 경우는 촉매 내에 존재하는 잠재적인 활성점들이 연속적으로 활성화되기 때문에 비활성화 속도가 낮지만 촉매 활성점에서 공촉매와 단량체 사이에 경쟁 흡착반응이 일어나기 때문에 전체적인 중합속도는 감소되는 것이라 생각한다. 이러한 결과는 Jeong 등[18]의 촉매제와 Han 등[13]의 촉매제의 경우 Al/Ti 몰비가 증가함에 따라 일정 수준까지는 순간 최대 반응속도가 증가하나, 더욱 Al/Ti 몰비가 증가하면 순간 최대 반응속도가 감소함을 보여주는 것과 일치하는 결과이다. Burfield 등[17]이 불균일계 배위중합에 대하여 경쟁 흡착 개념을 적용하여 연구한 이후, Tait 등[19]은 $MgCl_2/EB/TiCl_4$ 촉매계에서 100-250:1의 범위에서 Al/Ti몰비가 증가하면, k_p 값과 활성점의 농도 C^* 가 감소하여 활성이 약간 감소한다고 하였다. 이는 단량체와 $AlEt_3$ 가 촉매표면에서 경쟁흡착 반응을 하기 때문으로 설명하고 있다. Keii 등[15]은 Al/Ti 몰비가 10-50 범위에서 최적

Table 2. Molecular weight with different $AlEt_3$ concentration

Polymerization conditions: Temp. = 50°C, $[M] = 6 \text{ psig}$, $[Ti] = 4.49 \times 10^{-6} \text{ mol}$

Al/Ti	$[\eta](\text{dl/g})$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$
79.40	7.47	6.7
99.25	7.40	6.6
178.7	6.95	6.0
377.0	5.90	4.8
575.7	4.85	3.6
774.2	4.51	3.3

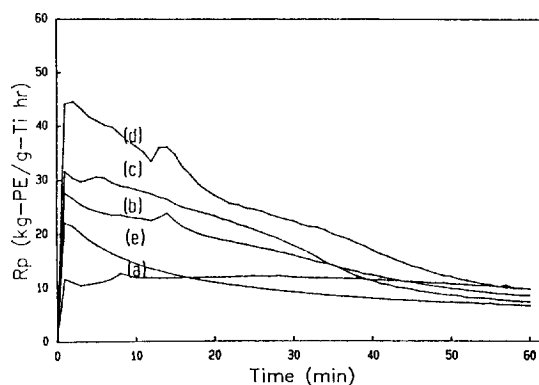


Fig. 7. Gas phase polymerization rate profiles with different temperature.

Polymerization conditions: $[M] = 6 \text{ psig}$, Al/Ti = 99.3, $[Ti] = 4.49 \times 10^{-6} \text{ mol}$, Temp. in °C: (a) 25, (b) 40, (c) 50, (d) 60, (e) 70

활성도를 알루미늄 알킬에 의한 촉매표면의 피복율로 설명하였다.

Table 2에는 Al/Ti 몰비를 달리하여 얻은 중합물의 평균분자량을 나타냈다. Al/Ti 몰비가 증가하면 분자량이 감소함을 알 수 있다. 이는 알루미늄 알킬이 중합반응에서 촉매의 활성점 형성뿐만 아니라 사슬이동제(chain transfer agent)로서도 작용하기 때문으로 생각할 수 있다.

3-3. 온도의 영향

Fig. 7에는 기상중합에서 중합온도를 25°C에서 70°C로 변화시켰을 때의 기상 중합속도곡선을 나타내고 있다. 반응온도가 60°C까지는 중합속도가 증가하고 60°C 이상일 경우는 감소함을 보여주고 있다. 또한 초기의 중합속도가 중합온도에 비례하고 있으며, 이는 중합 초기에 촉매의 활성점 형성속도가 온도에 따라 달라지는 것을 의미한다. Fig. 8은 20-60°C로 반응온도를 슬러리

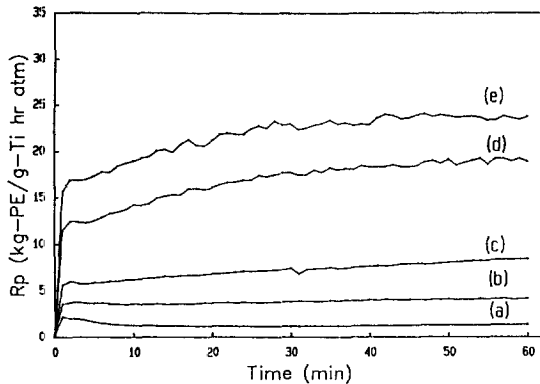


Fig. 8. Slurry polymerization rate profiles with different temperature.

Polymerization conditions: $[M]=6$ psig, $Al/Ti=99.3$, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol, Temp. in $^{\circ}C$: (a) 20, (b) 30, (c) 40, (d) 50, (e) 60

상에서 중합한 결과의 반응속도곡선을 보여주고 있다. 초기 중합속도는 기상보다는 슬러리에서 더 낮으나 비활성화가 되지 않고 중합반응이 지속적으로 유지됨을 알 수 있다. 그러나 50 $^{\circ}C$ 이상에서는 기상 중합반응 보다 슬러리 중합반응에서 더 높은 활성을 나타내고 있다. 용매를 사용하지 않는 기상 중합반응의 경우가 용매를 사용하는 슬러리 중합반응 보다 반응열을 제어하기가 어렵다. Fig. 7을 보면 70 $^{\circ}C$ 에서 촉매의 활성이 갑자기 감소하였는데 이러한 원인은 반응열 발생속도보다 열 제거 속도가 작기 때문에 중합열에 의해서 촉매의 활성점이 복분해(decomposition)되어 촉매 활성점을 감소시키기 때문으로 생각한다. Han 등[13]이 $MgCl_2/THF/TiCl_4-AlEt_3$ 촉매제를 이용한 에틸렌 중합에서 얻은 결과와 유사하다. 그리고 Kim과 Woo[20]는 $Mg(OEt)_2/Ti(OBu)_4/Benzoyl$ chloride계 촉매를 사용한 프로필렌 중합에서 촉매조성이 복잡하여 활성점의 열 안정성을 일반적으로 논하기 어렵지만 활성점을 같은 종류의 활성점이 이웃하여 2개 또는 3개가 cluster 형태로 변하여 비활성화가 빠르게 진행되고, 또다른 활성점은 주위에 이웃하는 활성점이 없는 고립된 상태로 존재하기 때문에 비교적 안정하여 오랜 중합 후에도 중합속도가 유지되도록 하는데 기여한다고 설명하였다. Berger와 Grievson[21]은 슬러리 중합에서 낮은 온도일 때 활성화 에너지가 높고 R_p 는 단량체 압력에 비례하며, 높은 온도에서는 활성화 에너지가 낮고, 단량체 농도의 자승에 비례하여 중합속도가 변한다고 하였으며, 낮은 온도에서는 화학반응이, 높은 온도에서는 단량체의 확산저항이 유효단계라고 제안하였다. Keii 등[22]은 65 $^{\circ}C$ 에서 반응도중에 23 $^{\circ}C$ 로 낮추었을 경우가 단순히

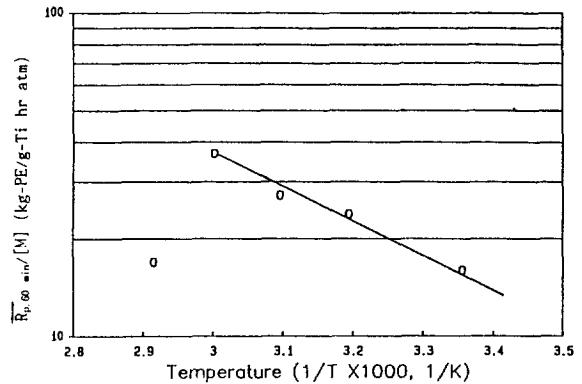


Fig. 9. Relation between $\bar{R}_{p,60 \text{ min}}/[M]$ and $1/T$ for gas phase polymerization.

Polymerization conditions: $[M]=6$ psig, $Al/Ti=99.3$, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol

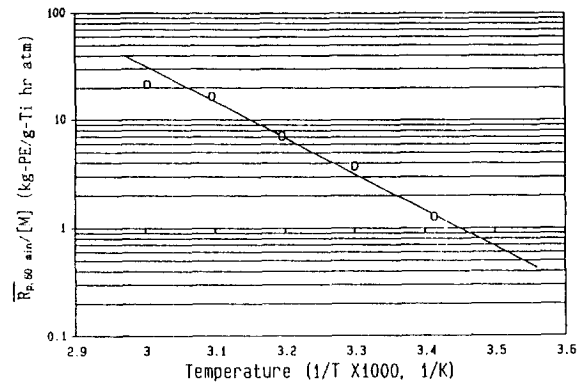


Fig. 10. Relation between $\bar{R}_{p,60 \text{ min}}/[M]$ and $1/T$ for slurry phase polymerization.

Polymerization conditions: $[M]=6$ psig, $Al/Ti=99.3$, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol.

23 $^{\circ}C$ 에서 반응했을 때 보다 더 낮은 중합속도를 보여주고 있으며, 이는 반응온도가 증가함에 따라 중합 활성점의 수가 비가역적으로 감소하기 때문이라고 설명하였다.

중합속도의 온도의존성을 알아보기 위해 중합속도를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R_p = k_p [C^*] [M]_b \\ = k' [M]_b$$

여기서 $k' = k_p \exp(-E_{ap}/RT)$ 이므로 윗 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln(R_p/[M]_b) = -E_{ap}/RT + \text{Constant}$$

Table 3. Molecular weight with different temperature
Polymerization conditions: $[M]=6$ psig, $Al/Ti=99.3$, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol

Temp.(K)	$[\eta](dl/g)$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$
343	4.85	3.6
333	7.30	6.5
323	7.40	6.6
313	11.14	11.8
298	19.58	26.5

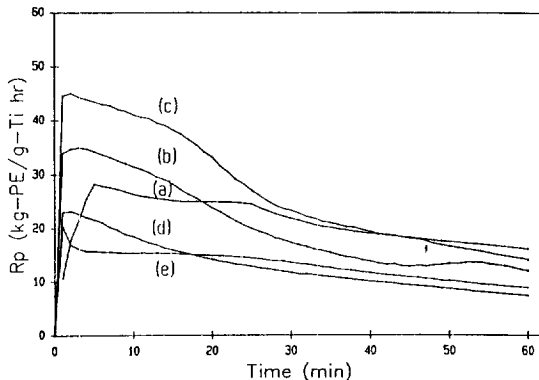


Fig. 11. Gas phase polymerization rate profiles with different hydrogen concentration.

Polymerization conditions: $[M]=6$ psig, $Al/Ti=99.3$, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol, $Temp.=50^\circ C$, $[H_2]$ in mmol/l: (a) 0.0, (b) 1.4, (c) 2.86, (d) 5.7, (e) 8.0.

여기서 $[M]_b$ 는 과상에서의 단량체 농도, E_{ov} 는 겔보기 활성화에너지이다.

윗 식에서 $25^\circ C - 60^\circ C$ 사이에 $\ln(\bar{R}_{p,60 min}/[M]_b)$ 와 $1/T$ 의 관계로부터 기상 및 슬러리중합에 대해서 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 9와 10에 나타냈다. 이 플롯의 기울기로부터 겔보기 활성화 에너지가 기상중합에서는 $4.7 kcal/mol$ 이고, 슬러리 중합에서는 $13 kcal/mol$ 로 기상 중합일 경우 보다 더 큰 값을 얻었다. 슬러리 중합의 경우에는 단량체가 용매를 통과한 후 촉매표면에서 반응하지만 기상 중합에서는 단량체가 용매 통과없이 직접적으로 촉매표면에서 반응하기 때문에 겔보기 활성화 에너지가 더 낮은 값을 갖는 것으로 생각된다. 그리고 $70^\circ C$ 정도로 온도가 높아지면 열에 의하여 촉매 활성화 점이 감소하기 때문에 반응속도가 오히려 낮아지는 것으로 생각된다.

Table 3에는 온도를 달리하여 기상 중합에서 얻어진 중합물의 평균분자량을 나타냈다. 반응온도가 증가함에 따라서 고분자의 분자량 크기가 작아지는데 이는 중합

Table 4. Intrinsic viscosity and melt index with different hydrogen concentration

Polymerization conditions: $Temp.=50^\circ C$, $Al/Ti=99.3$, Total pressure = 6 psig, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol

$[H_2](mmol/l)$	$[\eta](dl/g)$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	MI(g/10 min)
0.04	2.40	1.3	0.335
0.08	2.16	1.1	0.422
0.16	1.70	0.81	1.095
0.25	1.48	0.66	2.790

온도가 높아질수록 성장사슬의 정지 반응속도가 증가되기 때문으로 생각된다.

3-4. 수소의 영향

Fig. 11은 반응기에 주입된 수소의 양에 따른 기상 중합속도곡선을 나타낸 것이다. 주입되는 수소의 양이 $2.86 mmol/l$ 까지는 초기의 중합속도가 증가하나 그 이상일 경우에는 수소를 넣지 않는 경우보다 감소함을 보여주고 있다. 에틸렌 중합에서 수소의 농도에 따른 촉매활성 변화에 대해서 비슷한 결과는 이미 Marques 등[8]이 이미 보고하였는데, 수소의 농도가 낮을 경우 촉매활성점에 단량체의 접근보다 수소가 쉽게 접근하여 반응하기 때문으로 설명하였다. 수소는 Natta[23]에 의해서 사슬이동제로 사용됨을 처음으로 보고된 이래로 지글러-나타 촉매를 사용한 올레핀 중합에서 현재에도 사슬이동제로 산업적으로 널리 이용되고 있다. 수소는 금속-탄소 결합점에 hydrogenolysis를 포함한 사슬이동 반응이 일어나게 하여 고분자가 떨어져 나가고, 금속-수소 결합에 올레핀 분자가 첨가되면 활성점이 재생되는 것으로 설명하고 있다.

Table 4를 보면 수소 첨가량이 증가할수록 분자량은 감소하고 용융지수는 증가됨을 알 수 있다. 수소량이 어느 일정량 이상일 경우는 촉매의 활성화점에 수소가 결합되어 촉매-수소 결합이 많이 생성되어 촉매를 비활성화시키기 때문에 중합속도가 감소하는 것으로 생각된다. Chien과 Kuof[9]는 $MgCl_2/EB/PC/AlEt_3-AlEt_3/MPT$ 촉매계에 의한 프로필렌 중합일 경우에 수소에 의한 중합반응의 속도변화를 Langmuir-Hinshelwood mechanism으로 설명하였으며 반응속도가 수소농도에 대해서 다음과 같은 관계가 있음을 제안하였다.

$$R_p = k_p [C^*][M] \frac{K_H P_{H_2}^{1/2}}{1 + K_H P_{H_2}^{1/2}}$$

수소를 소량 주입할 경우 활성이 증가하는 이유에 대해서는 아직까지 명확한 이유는 밝혀지지 않았지만

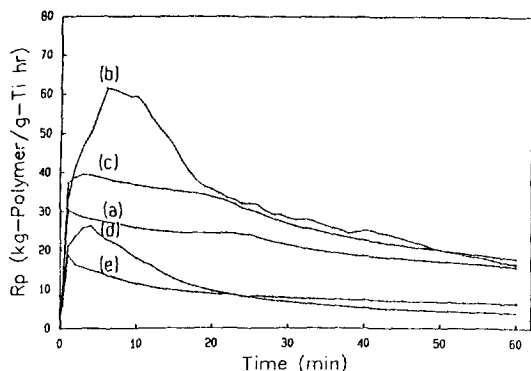


Fig. 12. Gas phase polymerization rate profiles with different propylene concentration.

Polymerization conditions: $[M]=6$ psig, $Al/Ti=99.3$, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol, $Temp.=50^{\circ}C$, $[C_3H_6]$ in mol/mol: (a) 0.0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 50

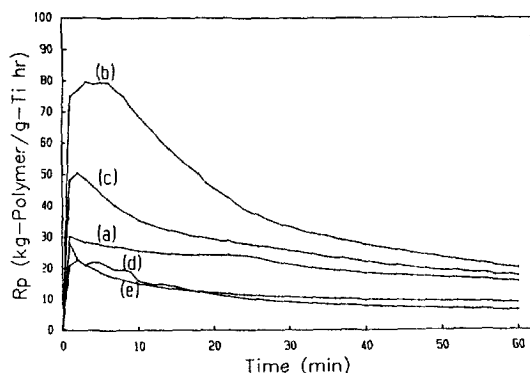


Fig. 13. Gas phase polymerization rate profiles with different butene-1 concentration.

Polymerization conditions: $[M]=6$ psig, $Al/Ti=99.3$, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol, $Temp.=50^{\circ}C$, $[C_4H_8]$ in mol/mol: (a) 0.0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 50

Chien과 Hu[24]는 $AlEt_3$ 에 의해서 환원되지 않는 촉매의 활성점이 수소에 의해 환원되어 촉매의 활성점 농도를 증가시키거나, 반응속도상수(k_p)가 증가하거나 또는 활성점과 k_p 를 모두 증가하여 중합속도가 증가된다고 설명하고 있다. Spitz 등[25]은 $MgCl_2/EB/TiCl_4-AlEt_3/EPT$ 촉매계에 의한 프로필렌 중합일 경우에 수소를 첨가하게 되면 $0.2-0.6^{\circ}C$ 정도의 온도가 상승되며, 수소가 새로운 활성점을 활성화시켜 일시적으로 중합속도를 증가시키거나 중합의 마지막 부분에서 수소를 넣지 않는 경우보다 촉매의 활성점을 비활성화시켜 더 낮은 중합속도를 나타냈다. 이러한 현상은 Chien과 Kuo[9] 등에 의해서도 관찰되었다.

Table 5. Property of copolymer with different propylene concentration

Polymerization conditions: $Temp.=50^{\circ}C$, $Al/Ti=99.3$, Total pressure = 6 psig, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol

Propylene(mol%)	$[\eta](dl/g)$	MI(g/10 min)
10	5.96	0.031
20	3.11	0.138
30	2.26	0.785
50	1.72	2.900

Table 6. Property of copolymer with different butene-1 concentration

Polymerization conditions: $Temp.=50^{\circ}C$, $Al/Ti=99.3$, Total pressure = 6 psig, $[Ti]=4.49 \times 10^{-6}$ mol

Butene-1(mol%)	$[\eta](dl/g)$	MI(g/10 min)
10	4.16	0.034
20	3.37	0.402
30	2.14	6.280
50	2.02	9.900

3-5. 에틸렌 공중합

Fig. 12와 13에는 에틸렌과 프로필렌, 에틸렌과 부텐-1과의 공중합 속도곡선을 보여주고 있다. 기상에서의 공단량체 농도가 20 mol% 이하에서는 중합속도가 증가하나 그 이상에서는 에틸렌 중합보다 반응속도가 감소하며, 부텐-1과의 공중합에서도 비슷한 경향성을 보여주고 있다. Kim 등[26]이 $MgCl_2/THF/TiCl_4$ 촉매계에서 에틸렌과 1-헥산과의 공중합에서 얻은 결과와 유사하다. 이는 공중합체가 촉매 내에 잠재되어 있는 촉매의 활성점을 활성화시킴으로서 중합속도를 증가시키나, 공중합체의 함량이 많을 경우 촉매가 지나치게 환원되어 티탄의 산화상태가 3가 보다는 2가가 많아져 중합속도를 감소시키는 것으로 생각된다. 지금까지는 공중합 반응이 단일중합 반응 보다 활성 증가 현상에 대해 정확한 메커니즘이 알려져 있지는 않으나 결정성이 상대적으로 높은 폴리 에틸렌의 주사슬에 공단량체가 삽입되면 비결정성 영역이 증가되고 비결정성 영역에서 올레핀 용해도는 결정성 영역에서 보다 높기 때문에 공중합 활성이 단일중합 활성보다 높다고 Bukatov[27]가 설명하고 있다. 또한 Shangan[28]은 단일중합을 할 때 보다는 공중합할 때가 활성점의 수가 증가하거나 성장속도 상수가 증가하기 때문에 공중합 활성이 단일 중합 활성보다 높다고 설명하였다.

합성된 공중합물의 고유점도와 용융지수를 Table 5와

6에 나타났다. 고분자 내의 공단량체의 함량이 증가할수록 고유점도는 감소하고 용융지수는 증가하였다. 이러한 이유는 고분자 내에 공중합물의 함량이 증가할수록 비결정성 영역이 많아지기 때문이다. 또한 공단량체의 양이 증가할수록 고유점도값이 작아지는 것은 공단량체가 고분자의 성장사슬을 정지시키기 때문으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 $Mg(OEt)_2/THF/SiCl_4/TiCl_4$ 촉매를 이용하여 기상 및 슬러리상에서 에틸렌 중합 및 공중합 반응을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 성장중합속도는 단량체의 농도에 1차로 비례하였다.

(2) Al/Ti몰비가 377에서 가장 좋은 활성을 나타냈으며, $AlEt_3$ 와 단량체가 촉매 활성점에 대해서 경쟁 흡착반응하는 Langmuir-Hinshelwood mechanism에 의해 중합속도의 변화를 설명할 수 있었다.

(3) 기상 중합과 슬러리 중합에서 활성화 에너지는 각각 4.7 kcal/mol, 13 kcal/mol로 슬러리 중합에서 더 높았다.

(4) 고분자의 분자량은 Al/Ti몰비, 반응온도가 증가함에 따라 감소하고, 단량체 농도가 증가함에 따라 증가하였다.

(5) 프로필렌과 부텐-1을 이용한 기상 공중합에서 공단량체가 몰비로 20 mol%까지는 에틸렌의 단일 중합보다 더 높은 활성을 보이거나 그 이상에서는 낮게 나타났다.

사용기호

- A : aluminum alkyl
 C* : number of active sites
 K_A : equilibrium constant of aluminum alkyl adsorption
 K_H : equilibrium constant of hydrogen adsorption
 K_M : equilibrium constant of ethylene adsorption
 K_p : propagation rate constant
 M : monomer
 \bar{M}_w : the weight average molecular weight of polymer
 R_p : polymerization rate
 $\bar{R}_{p,60\text{ min}}$: the average polymerization rate for 60 min
 η : intrinsic viscosity

참고문헌

- Chien, J. C. W. and Kuo, C. I.: *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, **24**, 1779(1986).
- Kashiwa, N., Tokuzumi, T., Fujimura, H. and Ohtake: U. S. Patent, 3,642,746(1972).
- Toyoda, A., Ohtake, and Kashiwa, N.: U. S. Patent, 4,067,169(1978).
- Elliott, J. H., Horowitz, K. H. and Hoodock, T.: *J. Poly. Sci.*, **14**, 235(1977).
- Chiang, R.: *J. Poly. Sci.*, **28**, 235(1957).
- Chiang, R.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1645(1965).
- Keii, T.: "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha, Tokyo(1972).
- Marques, M. M. V., Nunes, C. P., Tait, P. J. T. and Dias, A. R.: *J. Poly. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 209(1993).
- Chien, J. C. W. and Kuo, C.: *J. Poly. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2707(1986).
- Schindler, A.: *J. Polym. Sci.*, **C4**, 81(1963).
- Natta, G. and Pasquon, I.: *Adv. Catal.*, **11**, 1(1959).
- Zakharov, V. A.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2**, 329(1975).
- Han, J. D., Kim, I. and Woo, S. I.: *Polymer(Korea)*, **13**(2), 147(1989).
- Burfield, D. R. and Tait, P. J. T.: *Polymer*, **13**, 315(1972).
- Keii, T., Suzuki, E., Tamura, M., Murata, M. and Doi, Y.: *Makromol. Chem.*, **183**, 2285(1982).
- Vessely, K.: *Pure Appl. Chem.*, **4**, 407(1962).
- Burfield, D. R., McKenzie, I. D. and Tait, P. J. T.: *Polymer*, **13**, 302(1989).
- Jeong, D. W., Choi, H. K., Han, T. K., Woo, S. I., Seong, J. Y. and Ro, J. S.: *Polymer(Korea)*, **31**(5), 556(1993).
- Tait, P. J. T., Jaber, I. A. and Loontjens, A. J.: "Catalytic Olefin Polymerization", Ed., Keii, T. and Soga, K., 11(1989).
- Kim, I. and Woo, S. I.: *Polymer(Korea)*, **16**(5), 570(1992).
- Berger, M. N. and Grieveson, B. M.: *Makromol. Chem.*, **83**, 80(1965).
- Keii, T., Soga, K., Go, S., Takahashi, A. and Kojima: *J. Poly. Sci.*, **C23**, 453(1963).
- Natta, G.: *Chim. Ind. (Milan)*, **41**(6), 519(1959).
- Chien, J. C. W. and Hu, Y.: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **25**, 2881(1983).
- Spitz, R., Masson, P., Bobichon, C. and Guyot, A.: *Makromol. Chem.*, **189**, 1043(1988).
- Kim, I., Kim, J. H., Choi, H. K., Chung, M. C. and

- Woo, S. I.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 721(1993).
27. Bukatov, G. D.: "Copolymerization of Ethylene with Olefins by Higher Active Supported Catalysts", Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization Proceedings, Hamburg, September 21-24, 1987.
28. Shangan, L.: "Co- and Terpolymerization of Ethylene, Propylene and Butadiene with Supported Titanium Catalyst", Catalytic Olefin Polymerization Proceeding, Tokyo, October 23-25, 1989.