

알코올-활성화된 $MgCl_2$ 담지 $TiCl_4$ 촉매에 의한 프로필렌의 중합 ; 촉매제조 조건

이동호[†] · 이주홍 · 노석균* · 정영태**

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *영남대학교 공과대학 공업화학과, **대한유화(주) 연구소
(1993년 12월 16일 접수)

Propylene Polymerization with Alcohol-activated $MgCl_2$ -supported $TiCl_4$ Catalysts ; Conditions of Catalyst Preparation

Dong-ho Lee[†], Ju-hong Lee, Seok-kyun Noh*, Yong-tae Jeong**

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Yongnam University, Taegu, Korea

**R & D Center, Korea Petrochemical Industries, Ulsan, Korea

(Received December 16, 1993)

요 약 : Ethanol(EtOH), 2-methyl-1-propanol(i-BuOH), 2-ethyl-1-hexanol(EHA) 등을 $MgCl_2$ 의 용매로 사용하고 용액상 또는 침전상으로 담지 $TiCl_4$ 중합촉매를 제조하여 프로필렌을 중합할 때에, 촉매제조 조건 즉 알코올의 종류, 용제인 xylene과 n-hexane, 반응온도, $TiCl_4$ 재처리, 촉매세척 등이 촉매의 활성과 입체규칙성에 미치는 영향을 조사하였다. $MgCl_2$ 의 용매로 EHA를 사용하였을 경우에 가장 큰 촉매활성을 나타내었으며, n-hexane으로 $MgCl_2$ 용액을 묽혀 주는 것이 촉매제조상의 용이함 뿐만 아니라 활성증가의 면에서 유리하였다. EtOH에 용해된 $MgCl_2$ 는 n-hexane으로 침전되고 재침전된 $MgCl_2$ 에서 얻은 촉매의 활성과 입체규칙성이 향상되었으며, 용제로 xylene을 사용하는 것이 촉매제조에 편리하였다. $MgCl_2$ 를 용액상으로 $TiCl_4$ 와 반응시켜 촉매를 제조할 경우에 저온에서 얻은 촉매의 활성과 입체규칙성이 우수하였으나, 침전상으로 반응하여 얻은 촉매의 거동은 반응온도에 거의 무관하였다. 제조한 촉매를 $TiCl_4$ 로 재처리하면 활성과 입체규칙성이 향상되었으며, 촉매의 세척제로 1,2-dichloroethane을 사용하면 입체규칙성이 증가되었다.

Abstract : For the preparation of supported $TiCl_4$ catalysts, $MgCl_2$ was dissolved in ethanol, i-butanol or 2-ethyl-1-hexanol(EHA) and used as solution or after precipitation. The effects of various preparation conditions on catalyst behaviors have been studied for propylene polymerization. EHA solvent gave highest activity and n-hexane diluent showed advantages for not only easy handling but high activity. $MgCl_2$ dissolved in ethanol could be precipitated with n-hexane and the catalyst prepared from reprecipitated $MgCl_2$ improved its activity and isospecificity. Retreatment of prepared catalyst with $TiCl_4$ resulted in high activity as well as stereoregularity and 1,2-dichloroethane was a suitable washing medium for high stereoregularity.

서 론

프로필렌의 중합에 사용되는 고효율 담지촉매의

제조방법으로는 $MgCl_2$, Lewis염기, Ti화합물을 함께 분쇄하는 물리적 방법,^{1,2} $MgCl_2$ 를 용매에 녹인 후 용액상태에서 $TiCl_4$ 과 반응시키거나^{3,4} 또는 용

해된 $MgCl_2$ 를 재침전 시킨 후에 $TiCl_4$ 와 반응시켜 촉매를 제조하는 화학적 방법⁵ 등이 알려져 있다. 분쇄법에서는 수분이 완전제거된 분위기에서 고체상의 촉매를 취급하여야 하기 때문에 화학적 방법에 의한 촉매 제조보다 어려움이 있으며 또한 촉매의 형태를 조절할 수 없다는 단점을 가지고 있어, 최근에는 화학적 방법에 의한 촉매제조법이 많이 연구되고 있다. 화학적 방법에 의해 2-ethyl-1-hexanol(EHA), ethanol(EtOH)로 $MgCl_2$ 를 활성화하여 제조한 촉매로 올레핀을 중합할 때, 중합조건과 Lewis염기의 효과, 그리고 중합체의 물성에 관한 연구가 발표된바 있다.^{6,7,8}

본 연구에서는 $MgCl_2$ 의 용매로 EHA, EtOH, 2-methyl-1-propanol(i-BuOH)을 사용하여 촉매를 제조할 때에 제조조건이 촉매거동에 미치는 영향을 보다 구체적으로 조사하였다. 두 가지 화학적 방법 즉 $MgCl_2$ 를 상기한 세가지 용매에 용해시킨 후 용액상으로 $TiCl_4$ 와 반응시킨 촉매와, 용해된 $MgCl_2$ 를 n-hexane으로 재침전시킨 다음 침전상으로 $TiCl_4$ 와 반응시킨 촉매를 각각 제조하였다. 이때 용매인 알코올의 종류 및 촉매제조 조건 등이 프로필렌의 중합 활성 및 입체규칙성에 미치는 영향을 조사하여, 최적 촉매제조 방법을 알아보고자 하였다.

실 험

시 약. 무수염화마그네슘($MgCl_2$), 사염화티탄($TiCl_4$), triethylaluminum(TEA)등은 그대로 사용하였으며, 단량체인 프로필렌은 대한유화공업(주)에서 입수하였다. 염화마그네슘의 용매로 사용된 2-ethyl-1-hexanol(EHA), ethanol(EtOH), 2-methyl-1-propanol(i-BuOH)등은 3Å 분자체로 수분을 제거한 후 사용하였다. 담지촉매의 농도조절과 세척용으로 쓰인 n-hexane은 나트륨 금속을, toluene, chlorobenzene(CB), 1,2-dichloroethane(DCE) 등은 CaH_2 를 넣어 환류시킨 다음 증류하여 사용하였다.

촉 매.

제 조 : 촉매 I : $MgCl_2$ 를 알코올에 녹여 용액상으로 $TiCl_4$ 와 반응시켜 촉매를 제조하였다. 즉 $MgCl_2$ 1.0g(10.5mmol)에 EtOH(촉매 I-E)이나 EHA(촉매 I-H) 또는 i-BuOH(촉매 I-B)를 더하여 $MgCl_2$ 를 가열용해시켰다. 이렇게 얻은 $MgCl_2$ 용액(또는 용제로 묶힌 용액)을 $TiCl_4$ 11.4cc(0.1mol)에 주입하고 일정온도에서 2시간 동안 반응시킨 후에 50ml n-hexane을 가하여 촉매입자를 얻었다. 이 고체를 n-hexane으로 세척한 다음 촉매로 사용하였다.

촉매 II : 촉매 I 과는 달리 $MgCl_2$ 를 알코올에 녹인 후 재침전시켜 침전상으로 $TiCl_4$ 와 반응하여 촉매를 제조하였다. 즉 $MgCl_2$ 1.0g(10.5mmol)을 EtOH(촉매 II-E) 또는 i-BuOH(촉매 II-B)에 용해시켰다. 이 용액을 과량의 n-hexane에 넣어 $MgCl_2$ 를 재침전 시킨 후 n-hexane으로 세척하였다. 재침전된 $MgCl_2$ 를 $TiCl_4$ 11.4cc(0.1mol)와 일정온도에서 2시간 반응시킨 다음 n-hexane으로 세척하여 촉매를 얻었다. $MgCl_2$ 를 EHA로 용해시킨 경우에는 $MgCl_2$ 가 침전되지 않았다.

상기한 두 제조방법에서 $TiCl_4$ 와 반응시켜 얻은 촉매의 세척시 n-hexane대신에 toluene, CB, DCE 등을 사용하기도 하였다. 촉매를 $TiCl_4$ 로 재처리하는 경우에는 n-hexane으로 세척한 후 촉매입자에 다시 $TiCl_4$ 를 가하여 반응시키고 n-hexane으로 세척하였다.

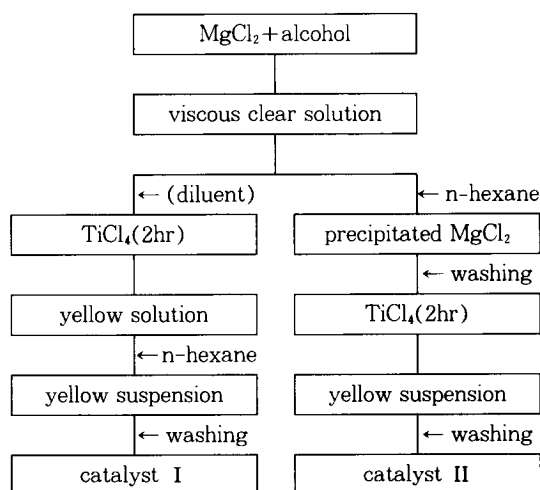
촉매제조 방법을 개괄적으로 아래에 도식하였다.

티탄함량 분석 : Ti 금속(순도 > 99.5% : BDH Chemical, England)을 왕수에 녹이고 발색제인 4, 4'-dianthipyrylmethane을 첨가하여 표준용액을 만든 후, 자외선 분광분석기(Schimadzu UV-2000)로 표준용액의 최대 흡수파장인 392nm에서 흡광도를 얻어 검량선을 만들었다.

제조된 촉매의 일정량을 왕수에 녹이고 발색제를 첨가한 후, 392nm에서의 흡광도를 측정하여 촉매내의 Ti함량을 wt%로 구하였다.⁸

기기 분석 : 건조시킨 촉매를 Nujol mull상으로 만들어 FT-IR(Midac)로 스펙트라를 얻었다.

촉매에 남아 있는 alkoxide의 함량은 gas chromatography(GC)로 구하였다.⁹ 일정량의 촉매(10-40mg)를 건조시켜 anhydrous methanol(5ml)에 용해시키고, 표준물질로 i-propanol을 첨가하여 GC(HP 5890)로 분석하였다. Fused silica capillary column(Supelco 0.2 mm ID×50 mL)을 사용하였으며, column온도는 30 °C(hold time : 5 min)에서 2 °C/min 속도로 40 °C까지 올린 후 10 °C/min 속도로 250 °C까지 상승시켰다.



중 합.

방 법 : 프로필렌 중합은 200cm³ 유리반응기에서 행하였으며, n-hexane, triethylaluminum(TEA), 담지된 티탄촉매의 순으로 주입하였다. 촉매 성분을 2분간 숙성시킨 후⁶ 프로필렌을 계속 통과시키면서 40 °C에서 1시간 동안 중합하였다.

촉매의 거동 : 중합후 소량의 메탄올로 반응을 정지시키고, 생성물을 메탄올에 침전시킨 후 60 °C에서 24시간 진공건조하였다. 중합체의 무게로 촉매의 활성(kg-PP/g-Ti·h·atm)를 구하였다.

일정량의 중합체를 n-heptane으로 10시간 동안 추출한 후, 남은 중합체의 무게를 구하여 wt%로 중합체의 이소타틱성 지수(isotactic index; I.I.)를 얻었다.

결과 및 고찰

$MgCl_2$ 를 EtOH, i-BuOH, EHA 등으로 처리한 후 촉매를 제조하여 프로필렌을 중합할 때, 촉매의 제조조건이 중합거동에 미치는 영향을 조사하였다. 즉 알코올의 종류, $MgCl_2$ 의 상태, 촉매제조시 반응온도, 용제로 사용한 xylene과 n-hexane, $TiCl_4$ 재처리, 촉매의 세척조건 등이 촉매의 활성과 입체규칙성에 미치는 영향을 살펴보았다. 아울러 여러 제조조건에서 얻은 촉매의 구조를 FT-IR로 조사하였다.

$MgCl_2$ 용매로서 알코올의 종류. 일반적으로 $MgCl_2$ 의 용매로는 EHA¹⁰와 EtOH⁶이 널리 알려져 있으며, Chien등은 $MgCl_2$ 담지형 촉매계에서 EHA와 2-octanol을 사용하였을 때에 EHA가 보다 큰 활성과 입체규칙성을 나타낸다고 보고하였다.¹¹

이와 같이 알코올의 종류가 촉매의 활성과 입체규칙성에 영향을 미치므로, 촉매 I의 제조법에서 알코올에 따른 중합거동을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

이때 $MgCl_2$ 와 알코올의 몰비는 맑은 용액이 되는 양으로 고정하였고, 용해된 $MgCl_2$ 와 $TiCl_4$ 와의 반응온도를 80 °C로 유지하였다.

Table 1. Effects of Alcohol as $MgCl_2$ Solvent on Catalyst Performances

Catalyst System	ROH	$MgCl_2/ROH$		Act.	I. I.
		/TiCl ₄ (mole ratio)	Ti (wt%)		
Catalyst I - E	EtOH	1/16/10	12.9	1.07	68.1
Catalyst I - B	i-BuOH	1/21/10	3.4	0.75	45.4
Catalyst I - H	EHA	1/ 6/10	10.3	1.96	64.1

Catalyst preparation condition : 80 °C, 2 h

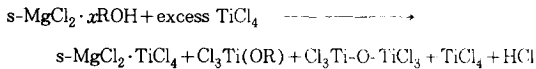
Polymerization condition : [Al]/[Ti]=50, 40 °C, 1 atm, 1 h

Act. : Kg-PP/g-Ti·h·atm

Table 1에서 볼 수 있듯이, i-BuOH의 경우에도 촉매의 활성과 입체규칙성이 가장 낮게 나타났다.

그리고 EtOH을 사용한 경우가 EHA에 비해 다소 높은 Ti함량과 낮은 활성을 보여주는데, 이는 EtOH이 $TiCl_4$ 와 보다 쉽게 반응하여 활성이 거의 없는 titanium ethoxide를 형성하게 되기 때문이다. 따라서 $TiCl_4$ 와의 반응성이 낮은 EHA의 경우에 촉매 활성이 가장 높게 나타났다.

용매로 사용된 알코올과 $TiCl_4$ 가 아래와 같이 반응하여 titanium alkoxide가 생성되는데, 생성된 Cl_3Ti-OR 이나 $Cl_3Ti-O-TiCl_3$ 는 저활성 저입체규칙성이며 이러한 생성물은 촉매의 티탄 함량을 증가시킬 뿐만 아니라 활성점을 저지시키는 것으로 알려져 있다.¹¹



i-BuOH을 사용하여 제조한 촉매의 활성과 입체규칙성이 낮으므로, 이하의 실험에서 EtOH이나 EHA만을 용매로 사용하였다.

$TiCl_4$ 와 반응시 $MgCl_2$ 상태. $MgCl_2$ 의 화학적 활성화 방법에 의한 촉매제조에서, $MgCl_2$ 를 알코올에 용해시킨 용액상이나 또는 이를 재침전한 후 침전상으로 $TiCl_4$ 와 반응하는 방법이 알려져 있다.^{3,4,6}

위 두방법의 차이점을 확인하기 위하여, $MgCl_2$ 를 EtOH이나 i-BuOH에 용해시킨 후에 용액상으로 $TiCl_4$ 와 반응시킨 촉매(촉매 I)와 $MgCl_2$ 를 n-hexane으로 재침전시켜 침전상으로 반응시켜 얻은 촉매(촉매 II)에 대한 활성과 입체규칙성을 조사하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Effects of $MgCl_2$ State on Catalyst Performances

Catalyst System	$MgCl_2$ States	Ti (wt%)	Act.	I. I. (wt%)
Catalyst I -E	Solution	12.9	1.07	68.1
Catalyst II-B	Precipitated	7.9	2.04	78.9
Catalyst I -B	Solution	3.4	0.75	45.4
Catalyst II-B	Precipitated	7.6	2.05	74.3

Catalyst preparation condition : 80°C, 2h

Polymerization condition : $[Al]/[Ti] = 50$, 40°C, 1 atm, 1 h

Act. : Kg-PP/g-Ti·h·atm

Table 2에서 볼 수 있듯이 $MgCl_2$ 를 침전상으로 제조한 촉매가 용액상으로 얻은 촉매보다 높은 활성과 입체규칙성을 나타내었다. 이는 $MgCl_2$ 를 재침전시키는 과정에서 알코올이 제거됨에 따라 $TiCl_4$ 와의 반응으로 생기는 저활성 저입체규칙성인 titanium alkoxide의 생성이 억제되기 때문으로 생각되었다. 그러나 i-BuOH을 사용한 경우에는 재침전하여 얻은 촉매의 Ti 함량이 높게 나타났는데 정확한 이유는 더 연구를 하여야 할 것으로 생각된다.

이상의 방법으로 제조한 촉매의 구조를 조사하기 위하여 용액상으로 반응한 촉매 I과 침전상으로 얻은 촉매 II의 FT-IR 스펙트럼을 각각 Fig. 1(A)와 Fig. 1(C)에 나타냈으며, 재침전된 $MgCl_2$ 의 스펙트럼도 Fig. 1(B)에 나타내었다.

Fig. 1(B)에서 보듯이 재침전된 $MgCl_2$ 담지체

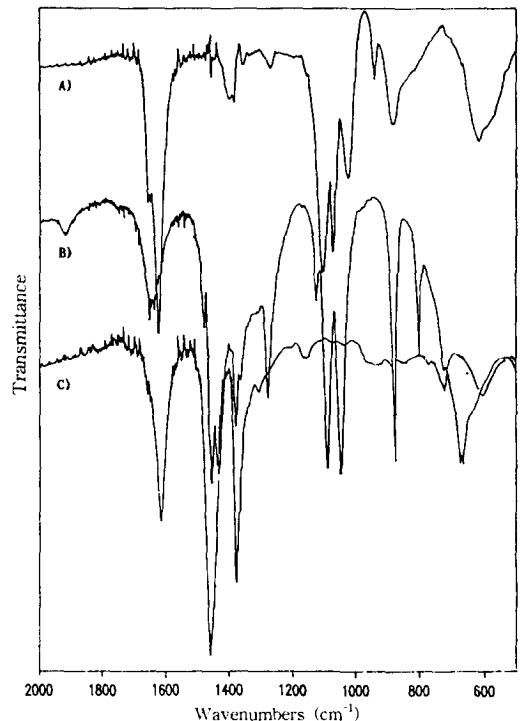


Fig. 1. FT-IR spectra of catalyst I -E(A), precipitated $MgCl_2$ (B), and catalyst II -E(C).

의 스펙트럼에서 $MgCl_2$ 의 특성 peak는 1630 cm^{-1} 에서, EtOH의 C-O peak는 $1090, 1050\text{ cm}^{-1}$ 에서, CH peak는 $880, 1380\text{ cm}^{-1}$ 등에 각각 나타났다. 즉 재침전된 $MgCl_2$ 에 EtOH이 남아 있다는 것을 알 수 있었다. 그리고 (B)의 용액상으로 얻은 촉매 I에서 titanium alkoxide의 C-O peak가 1050 cm^{-1} 에서 강하게 나타났으나, (C)의 침전상으로 얻은 촉매 II에서는 거의 볼 수 없었다. 이는 앞에서 언급하였듯이 재침전된 $MgCl_2$ 에 알코올이 소량 남아있어 $TiCl_4$ 와 반응하여 titanium alkoxide가 형성되나, 촉매 세척시 거의 제거되었음을 보여 주었다.

Lee 등은 $Mg(OEt)_2$ 담지형 촉매계에서 titanium alkoxide의 C-O peak가 1050 cm^{-1} 부근에서 나타난다고 보고하였으며,¹² Burkhardt도 $MgCl_2/EHA/TiCl_4/EB$ 촉매의 IR 스펙트럼에서 $Cl_3Ti-O(2\text{-ethyl-1-hexyl})$ 의 C-O peak가 1050 cm^{-1} 에 나타난다고 보고한 것⁵과 일치하는 결과를 나타내었다.

용 매. EtOH을 용매로 사용하여 $MgCl_2$ 를 재침전시켜 촉매를 제조할 때 용매로 xylene을 첨가하였으며⁶, 또한 EHA를 사용한 촉매제조에서 용매로 toluene을 사용할 때 toluene이 Lewis염기 역할을 하여 활성은 감소하지만 입체규칙성은 증가하였다.⁸ Chien등은 toluene 존재하에서 $MgCl_2 \cdot 3EHA$ 로부터 제조한 촉매가 높은 활성과 입체규칙성을 가진다고 보고하였다.¹³

이와 같이 촉매 제조시에 첨가하는 용매가 촉매의 활성과 입체규칙성에 영향을 미치므로, EtOH을

용매로 사용하여 용액상으로나 침전상으로 촉매를 제조할 때에 용제로 사용한 xylene의 효과를 Table 3에 나타내었다.

용액상으로 반응시킨 촉매 I에서는 용제로 xylene을 사용한 경우에 활성이 감소한 반면에 입체규칙성은 증가하였는데, 이는 xylene이 촉매계에서 Lewis염기 역할을 하기 때문이라고 여겨진다.^{10,13} 반면에 침전상으로 얻은 촉매 II에서는 활성과 입체규칙성의 큰변화가 없었는데, 이는 $MgCl_2$ 를 n-hexane으로 재침전시키고 세척하는 과정에서 xylene이 제거되었기 때문이다. 그러나 용해된 $MgCl_2$ 가 상온에서 굳어지는 것을 xylene이 방지하므로 $MgCl_2$ 를 재침전시키는 과정이 용이하였다.

$MgCl_2$ 가 재침전되지 않는 EHA를 용매로 사용하여 촉매를 제조할 때에, $MgCl_2$ 용액과 $TiCl_4$ 를 각각 n-hexane으로 묽혀 얻은 촉매의 활성과 입체규칙성을 구하여 Table 4에 나타내었다.

$TiCl_4$ 를 n-hexane으로 묽혀 준 경우에는 촉매 활성과 입체규칙성이 큰 변화가 없었으나, $MgCl_2$ 용액을 n-hexane으로 묽혀 제조한 촉매는 활성과 입체규칙성의 증가를 보였다. 그리고 $MgCl_2$ 용액을 n-hexane으로 묽혀 줌으로써 $TiCl_4$ 와의 반응시 첨가가 용이하며 상온에서의 굳어짐을 방지할 수 있는 효과도 나타낼 수 있었다.¹⁴

따라서 이하의 실험에서 EHA를 용매로 사용한 경우에는 n-hexane을 용제로 사용하여 촉매를 제조하였다.

반응온도. 담지형 촉매에서는 촉매성분이 담지체

Table 3. Effects of Xylene on Polymerization Behaviors of $MgCl_2/EtOH/TiCl_4$ Catalysts

Catalyst System	Ti(Wt %)	Act.	I.I.(Wt %)
Catalyst I -E	12.9	1.07	68.1
Catalyst I -E-X ^{a)}	12.2	0.75	76.3
Catalyst II -E	7.9	2.04	78.9
Catalyst II -E-X ^{a)}	7.7	2.09	76.0

Catalyst preparation condition : 80°C , 2h

Polymerization condition : $[Al]/[Ti]=50$, 40°C , 1 atm, 1 h

Act. : Kg-PP/g-Ti·h·atm

a) : $MgCl_2$ solution(10ml) was diluted with xylene(20ml).

Table 4. Effects of n-Hexane on Polymerization Behaviors of $MgCl_2/EHA/TiCl_4$ Catalysts

Catalyst System	Ti(Wt %)	Act.	I.I.(Wt %)
Catalyst I -H	9.8	1.94	55.1
Catalyst I -H-H ^{a)}	8.7	1.95	54.5
Catalyst I -H-H ^{b)}	7.5	2.89	60.7

Catalyst preparation condition : 30°C , 2h

Polymerization condition : $[Al]/[Ti]=50$, 40°C , 1 atm, 1 h

Act. : Kg-PP/g-Ti·h·atm

a) $TiCl_4$ (11.4ml) was diluted with n-hexane(50ml)

b) $MgCl_2$ solution(10ml) was diluted with n-hexane(50ml)

Table 5. Effect of Reaction Temperature on Activity and Isospecificity of $\text{MgCl}_2/\text{EHA}/\text{TiCl}_4$ Catalyst

Temperature(°C)	Ti(Wt %)	Act.	I. I.(Wt %)
-20	4.4	5.32	57.7
0	5.2	3.92	61.0
20	4.9	4.29	58.2
30	7.5	2.89	60.7
80	8.1	3.02	58.4

Polymerization condition : $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 50$, 40°C, 1atm, 1h

Act. : Kg-PP/g-Ti·h·atm

와 화학적 결합으로 고정되어 활성점이 안정하게 되고 이때 반응온도가 촉매의 활성에 중요한 영향을 미친다고 알려져 있으며,^{15,16} EHA와 n-decane을 사용한 촉매제조에서 TiCl_4 와의 반응을 80-100 °C로 하였다.^{17,18}

따라서 용매로 EHA를 사용하고 용액상으로 제조한 촉매에 있어서, TiCl_4 와의 반응온도에 따른 촉매거동을 조사하여 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 보는 바와 같이, 입체규칙성은 크게 변화하지 않았고 저온에서 처리할수록 활성은 높게 나타났으나 중합체의 미세입자가 다량 생성되는 결점이 있었다.

EtOH에 녹인 후 재침전한 MgCl_2 와 TiCl_4 의 반응온도에 따른 촉매의 중합거동을 조사하여 보았으나, 전체적으로 큰 변화를 볼 수 없었다.

MgCl_2 를 용액상으로 TiCl_4 와 반응시켜 제조한 촉매계에서는 처리온도에 따라 TiCl_4 와 반응하는 MgCl_2 의 결정구조와 크기가 달라져 촉매의 활성과 형태에 영향을 미친다.¹⁰ 또한 알코올이 TiCl_4 와 반응하여 titanium alkoxide를 형성할 수 있다. 이에 반하여 침전상으로 촉매를 제조하는 경우에는 용해된 MgCl_2 를 n-hexane으로 재침전시키는 과정에서 결정구조와 입자의 크기가 결정되고, 알코올이 제거되어 titanium alkoxide의 형성이 거의 없다고 생각되었다.

TiCl_4 재처리. Chien등은 $\text{MgCl}_2/\text{EHA}/\text{TiCl}_4$ -TEA 촉매계에서 얻어진 촉매를 한번 더 TiCl_4 와 반응시켰을 경우에 활성이 증가한다고 보고하였고,¹⁰

Table 6. Effect of TiCl_4 Retreatment on Activity and Isospecificity of $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}/\text{TiCl}_4$ Catalysts

Catalyst System	Retreatment of TiCl_4	Ti(wt %)	Act.	I.I.(wt%)
Catalyst I -E	None	12.9	1.07	68.1
	Once	7.9	1.43	72.7
Catalyst II	None	7.9	2.04	78.9
	Once	7.2	2.85	77.8

Catalyst preparation condition : 80°C, 2h

Retreatment of TiCl_4 : 80°C, 2hPolymerization condition : $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 50$, 40°C, 1atm, 1h

Act. : Kg-PP/g-Ti·h·atm

Lee 등도 $\text{MgCl}_2/\text{EHA}/\text{TiCl}_4$ 촉매를 TiCl_4 로 재처리함에 따라 활성과 입체규칙성이 모두 증가한다고 보고하였다.^{8,14}

그러므로 EtOH을 용매로 사용하여 제조한 촉매 I -E와 촉매 II -E를 TiCl_4 로 재처리할 때의 영향을 조사하여 Table 6에 나타내었다.

촉매를 TiCl_4 로 재처리함에 따라 촉매의 Ti 함량은 감소하면서 활성과 입체규칙성은 증가하였으나, 촉매 II의 경우에는 영향이 크지 않았다. 이것은 촉매를 TiCl_4 로 재처리함으로써 촉매내의 titanium ethoxide가 제거되고 또한 새로운 활성점이 형성되기 때문으로 여겨졌다.^{10,12}

TiCl_4 의 재처리에 의해 촉매내에 있는 titanium ethoxide가 제거된다는 것을 확인하기 위하여, 촉매 I -E에 대해 TiCl_4 로 재처리하기 전과 후의 IR-스펙트라를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2(A)에서 보는 바와 같이, titanium ethoxide의 C-O peak가 1050cm^{-1} 부근에서, C-H peak가 880cm , 1090cm^{-1} 등에서 나타났으나, Fig. 2(B)에서는 TiCl_4 재처리 후의 titanium ethoxide의 C-O peak가 재처리 전의 것에 비하여 훨씬 작아졌다. 따라서 촉매를 TiCl_4 로 재처리함에 따라 촉매내의 titanium ethoxide가 거의 제거된다는 것을 확인하였다.

세척조건. 일반적으로 MgCl_2 남지형 촉매의 제조에서 미반응 TiCl_4 와 활성이 낮은 티탄을 제거하기 위하여 촉매의 세척이 필수적이고, 세척제로

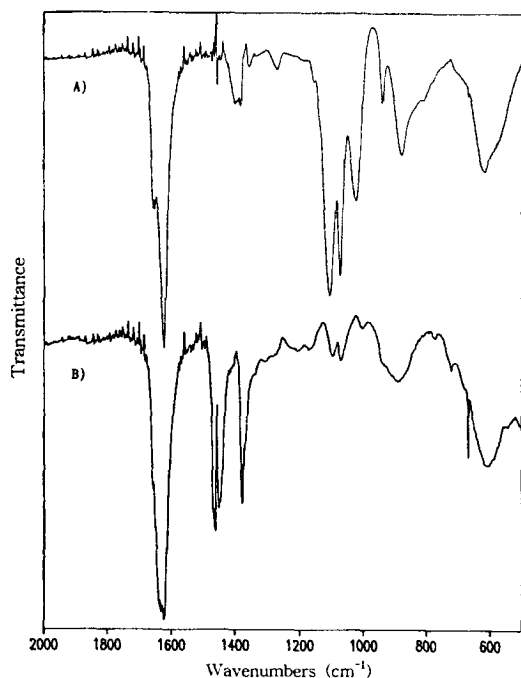


Fig. 2. FT-IR spectra of catalyst I-E before(A) and after(B) $TiCl_4$ retreatment.

n-hexane이나 n-heptane등이 보통 사용되고 있다.^{6,10} Spitz등은 분쇄법으로 제조한 $MgCl_2/DIBP/TiCl_4$ 촉매에서 DCE로 촉매를 세척함에 따라 활성 뿐만 아니라 특히 입체규칙성이 증가한다고 보고하였다.¹⁹ Noristi등은 n-hexane으로 촉매를 세척한 후에 비활성점을 제거하기 위하여 DCE로 2시간 동안 환류시켰다고 보고하였으며, 또한 Busico 등은 $MgCl_2/EB/TiCl_4$ 촉매를 80°C에서 n-heptane으로 세척하였다고 보고하였다.²⁰

이와 같이 촉매의 세척조건이 촉매의 활성과 입체규칙성에 영향을 미치므로, 촉매의 세척온도 및 세척제가 중합거동에 미치는 영향을 조사하였다.

우선 촉매 II-E의 제조에서 n-hexane을 세척제로 사용할 경우에 세척온도가 촉매의 거동에 미치는 영향을 조사하여 Table 7에 나타내었다.

위의 표에서 알 수 있듯이, 세척온도가 높아질수록 Ti함량이 감소하며 촉매활성이 증가하였는데,

Table 7. Effect of Washing Temperatures with n-Hexane on Activity and Isospecificity of Catalyst II-E

Temp.(°C)	Ti(wt %)	Act.	I.I.(wt %)	Washing Amount(ml)
25	7.9	2.04	78.9	50×11
50	7.5	3.40	80.5	50×9
70	7.1	3.83	79.4	50×9

Catalyst preparation condition : 80°C, 2h

Polymerization condition : $[Al]/[Ti]=50$, 40°C, 1atm, 1h

Act. : Kg-PP/g-Ti·h·atm

이는 촉매에 함유되어 있던 titanium ethoxide가 고온에서 더 많이 제거되었기 때문이라고 생각하였다.

또한 세척제의 종류가 촉매의 활성과 입체규칙성에 미치는 영향을 조사하여 Table 8에 나타내었으며, 세척후 촉매에 남아있는 ethoxide를 EtOH로 바꾼 후 GC로 분석하여 그 함량을 구하였다.

n-hexane으로 세척한 촉매에 비해 DCE나, toluene으로 세척한 촉매의 Ti함량은 감소하였지만 입체규칙성은 증가하였고, $TiCl_4$ 로 세척 즉 재처리에 의하여 활성이 증가하였다. 촉매내의 ethoxide 함량이 n-hexane이나 $TiCl_4$ 로 세척한 경우에는 각각 4.2, 2.1wt%인 반면에 DCE로 세척하였을 때는 거의 존재하지 않았다. 즉 촉매를 DCE로 세척하는 것이 n-hexane이나 $TiCl_4$ 등으로 세척하는 경우보다 titanium ethoxide를 보다 효과적으로 제거함에 따라 Ti함량은 감소하면서 입체규칙성은 증가하였다.

Table 8. Effect of Washing Media at 70 °C on Activity and Isospecificity of Catalyst II-E

Medium	Ti (wt %)	Act.	I.I. (wt %)	Amount (ml)	C_2H_5OH (wt %)
n-Hexane	7.1	3.83	79.4	50×9	4.2
DCE	5.3	0.75	85.5	50×9	0.0
Toluene	6.1	1.04	84.7	50×10	—
CB	6.6	1.26	80.9	50×9	—
$TiCl_4/n$ -hexane	7.2	4.20	81.2	—	2.1

Catalyst preparation condition : 80°C, 2h

Polymerization condition : $[Al]/[Ti]=50$, 40°C, 1atm, 1h

Act. : Kg-PP/g-Ti·h·atm

Table 9. Effect of Washing Media at 70 °C on Activity and Isospecificity of Catalyst I-H-H

Medium	Ti (wt%)	Act.	I.I (wt%)	Amount (ml)	EHA (wt%)
n-Hexane	5.6	3.65	63.8	50×9	18.0
DCE	4.5	1.54	73.5	50×10	3.3
Toluene	6.5	2.72	71.8	50×10	—
CB	6.6	2.50	65.3	50×10	—
TiCl ₄ / n-hexane	7.4	6.59	64.5	—	15.6

Catalyst preparation condition : 30°C, 2h

Polymerization condition : (Al)/(Ti)=50, 40°C, 1atm, 1h

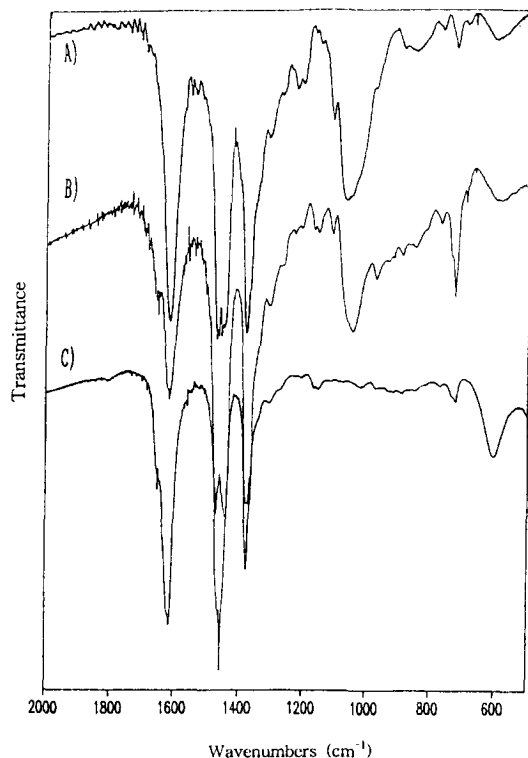
Act. : Kg-PP/g-Ti·h·atm

EHA를 용매로 사용하여 제조한 촉매에 대해서도 세척온도가 증가할수록 촉매활성이 증가하였으며, 세척제의 영향을 조사하여 Table 9에 나타내었다.

이 경우에도 제조한 촉매를 TiCl₄로 재처리하였을 때에 활성이 크게 증가하였으며, DCE나 toluene으로 세척함에 따라 입체규칙성이 증가하였다. 촉매내에 남아있어 EHA로 측정된 alkoxide 함량은 n-hexane이나 TiCl₄로 세척한 경우에 각각 18.0 및 15.6 wt%인 반면에 DCE로 세척한 것은 3.3 wt%로 alkoxide 함량이 크게 낮아졌다. 이는 앞서 설명한 것과 같이, DCE로 세척할 때에 titanium alkoxide가 보다 효과적으로 제거되어 Ti 함량은 감소하면서 입체규칙성은 증가하였다.

이들 촉매의 IR 스펙트라를 Fig. 3에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 n-hexane이나 TiCl₄로 세척한 촉매에서는 1050 cm⁻¹에서 titanium alkoxide의 C-O peak가 강하게 나타난 반면에, DCE로 세척한 촉매에서는 거의 나타나지 않았다. 따라서 n-hexane이나 TiCl₄로 세척하는 것 보다 DCE를 사용하여 세척한 경우에 alkoxide를 효과적으로 제거할 수 있었다.

**Fig. 3.** FT-IR spectra of catalyst I-H washing with n-hexane(A), TiCl₄/n-hexane(B) and DCE(C).

결론

MgCl₂를 알코올로 처리하여 프로필렌의 중합촉매를 제조할 때에, 2-ethyl-1-hexanol의 경우가 큰 촉매 활성을 나타내었으며 n-hexane을 희석제로 사용하는 것이 촉매 제조상의 용이함과 활성면에서 유리하였다. EtOH에 용해된 MgCl₂는 n-hexane에 침전되고, 재침전시켜 촉매를 제조할 때에 활성과 입체규칙성이 향상되었다. MgCl₂를 용액상으로 TiCl₄와 반응시킬 때에는 저온에서의 반응이 유리하였으나, 침전시킨 후 촉매를 제조하는 경우에는 반응온도의 영향이 크지 않았다. 그리고 제조한 촉매를 TiCl₄로 재처리하면 활성과 입체규칙성이 향상되었다. 촉매세척제로 dichloroethane을 사용하면 입체규칙성이 증가되었다.

감사의 글 : 본 연구는 촉매기술연구센터(포항공대) 및 산학재단의 지원으로 이루어졌으므로, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Japanese Kokai 78,118,290 (1978); *Chem. Abs.*, **90**, 104,663t (1978).
2. German Offen 2,638,429 (1977); *Chem. Abs.*, **86**, 107,244k (1977).
3. N. Kashiwa, A. Mizuno, and S. Minami, *Polym. Bull.*, **12**, 105 (1984).
4. T. Yano, S. Ikai, M. Shimazu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1455 (1985).
5. T. J. Burkhardt, A. W. Langer, A. Barist, and W. G. Funk, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", ed. by R. P. Quirk, p. 227, Harwood Academic Publishers, New York, 1983.
6. D. H. Lee, K. E. Min, K. R. Ha, and W. H. Jo, *Polymer(Korea)*, **11**, 278 (1987).
7. J. G. Do, D. H. Lee and Y. T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **14**, 240 (1990).
8. D. H. Lee, K. C. Song, Y. T. Jeong, and K. R. Ha, *Polmer(Korea)*, **16**, 61 (1992).
9. Y. T. Jeong and D. H. Lee, *Makromol. Chem.*, **191**, 1487 (1990).
10. Y. Hu and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2003 (1988).
11. Y. Hu, J. C. Vizzini, and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 273 (1990).
12. Y. T. Jeong, D. H. Lee, and K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 5 (1991).
13. S. D. Ittel, R. Mulhaupt, and U. Klabunde, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3447 (1986).
14. D. H. Lee, J. T. Kim and Y. T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **16**, 451 (1992).
15. J. P. Hogan, *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 2637 (1970).
16. F. J. Karol and G. L. Karapinka, et al., *J. Polym. Sci., A-1*, **10**, 2621 (1972).
17. Japanese Kokai 82,170,907 (1982); *Chem. Abs.*, **98**, 126,816n (1983).
18. Japanese Kokai 82,158,204 (1982); *Chem. Abs.*, **98**, 107,954q (1983).
19. R. Spitz, C. Bobichon, L. Daranel, and A. Guyot, "Catalytic Olefin Polymerization", eds. by T. Keii and K. Soga, p. 107. Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1990.
20. V. Busico and P. Corradini, *Makromol. Chem.*, **186**, 1279 (1986).