Polymer(Korea) Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 14, No. 3, 1990

$MgCl_2$/2-Ethyl-1-Hexanol/$TiCl_4$-Triethylaluminum 촉매계에 의한 올레핀 중합 1. 프로필렌의 중합

도 재 구*·정 영 태**·이 동 호
경북대학교 공과대학 고분자공학과·*제일모직 화성연구소·**대한유화 연구개발실
(1990년 2월 21일 접수)

Olefins Polymerization with $MgCl_2$/2-Ethyl-1-Hexanol/$TiCl_4$-Triethylaluminum Catalyst System 1. Polymerization of Propylene

Jae-Goo Do,* Young-Tae Jeong, and Dong-Ho Lee**
Department of polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea
**R & D Center, Chemicals Division, Cheil Wool Textiles Co. Ltd., Euiwang, Korea*
***Department of R & D, Korea Petrochemical Ind. Co. Ltd., Ulsan 680-010, Korea*
(Received February 21, 1990)

요 약 : 염화마그네슘을 2-Ethyl-1-hexanol(EHA)에 녹인 용액으로부터 제조한 사염화티탄 지지촉매로 프로필렌을 중합할 때에 촉매의 제조조건 및 중합조건 등이 촉매의 활성과 입체규칙성에 미치는 영향을 조사하였다. 이 촉매계에서는 사염화티탄에 염화마그네슘-EHA-헥산 용액을 조금씩 넣어 제조한 촉매계가 높은 활성을 나타내었으며 염화마그네슘과 EHA의 몰비는 6부근에서 최적조건이 존재하였다. 염화마그네슘용액과 사염화티탄의 반응온도가 증가함에따라 Lewis염기가 존재하지 않는 촉매계에서는 촉매의 활성은 감소하였으나 입체규칙성은 증가하였다. 하지만 Lewis염기가 존재하는 촉매계에서는 반응온도가 증가함에 따라 촉매의 활성과 입체규칙성이 모두 증가하였다. 그리고 제조된 촉매를 사염화티탄으로 다시 반응시킬 때에 반응횟수가 증가함에 따라 촉매의 활성과 입체규칙성이 증가하였다. 프로필렌 중합시 촉매성분의 농도비는 [Al]/[Ti]의 비가 40부근에서, 중합온도는 40℃에서 최대활성을 나타내었으며, 중합시간이 길어짐에 따라 촉매의 활성, 즉 중합속도는 감소하지만 입체규칙성은 거의 일정한 값을 유지하였다. 또한 Lewis염기를 첨가함에 따라 촉매의 활성은 감소하지만 입체규칙성은 증가하였으며 내부 Lewis염기로 DIBP를 사용한 촉매가 EB를 사용한 경우보다 높은 입체규칙성을 나타내었다.

Abstract : The polymerization of propylene with $MgCl_2$/EHA/$TiCl_4$ system in hexane has been studied in which $MgCl_2$ was dissolved in EHA and treated with $TiCl_4$. In this catalyst system, the catalyst obtained by adding the $MgCl_2$-EHA-hexane solution to $TiCl_4$ showed the higher activity than that of reverse addition order and the optimum condition was existed at [EHA] / [$MgCl_2$] ratio of about 6. With increasing the reaction temperature of $MgCl_2$ solution with $TiCl_4$, the activity of catalyst was

decreased and the isotactic index was increased for the catalyst system without Lewis base, while the activity of catalyst and the isotactic index were increased for the presence of Lewis base. This catalyst system showed the maximum activity at [Al] / [Ti] ratio of about 40 and at the polymerization temperature of 40℃. With the Polymerization time, the polymerization rate decreased but the stereospecificity remained almost constant after a slight increase. The addition of Lewis base caused the decrement of activity but increment of stereospecificity and the DIBP as an internal donor showed the higher stereospecificity compared to EB with some external Lewis base.

서 론

1950년대초 발견된 Ziegler-Natta촉매는 α-올레핀 및 디엔류를 입체규칙성 중합체로 중합하였다. 특히 프로필렌 중합을 위한 촉매는 염화마그네슘을 지지체로 사용하여 촉매의 반응 표면적을 늘림으로서 고활성을 가지게 되었고 여기에 제 3성분으로 Lewis염기를 첨가시켜 고입체규칙성을 가지게 되었다.[1]

이러한 염화마그네슘을 지지체로 사용하는 촉매에서 염화마그네슘의 표면적을 증가시키는 방법으로는 분쇄법의 물리적 방법과 재침전법등의 화학적 방법이 있다. 특히 화학적 방법에는 염화마그네슘을 용해시키기 위해 여러가지 알코올류가 사용되며[2~4] 이들의 영향으로 지지체와 촉매의 화학조성과 결정구조가 달라지고 이로인해 촉매의 활성이 달라지게 된다.

전보[4]에서는 에탄올을 사용한 침전법으로 염화마그네슘을 처리하여 얻은 촉매로 프로필렌을 중합할 때에 촉매의 제조조건과 중합조건이 촉매의 활성과 입체규칙성에 미치는 영향을 연구하였다. 2-ethyl-1-hexanol(EHA)를 사용한 연구결과가 Chien[3]에 의해 발표되었으나 촉매제조조건에 따른 구체적인 결과가 부족한 상태이다.

따라서 본 논문에서는 $TiCl_4$와 유기알루미늄화합물에 대해 에탄올보다 안정한 EHA에 염화마그네슘을 녹여 용액상태에서 $TiCl_4$와 반응시켜 얻은 촉매로 프로필렌을 중합할 때에 촉매의 제조조건 및 중합조건 등에 따른 촉매의 활성과 입체규칙성을 조사하였다. 아울러 입체규칙성을 증가시키기 위하여 첨가되는 Lewis염기의 효과도 비교검토하였다.

실 험

시 약

단량체인 프로필렌은 (주)대한유화에서 입수하여 정제하지 않고 그대로 사용하였고 용제로 사용된 *n*-헥산(Duksan Pharm. Co., Korea)은 5Å분자체로 건조한 다음 질소를 통과시켜 산소를 제거한 후 사용하였다. Ethyl benzoate(Junsei Chemical Co. Japan ; 이하 EB로 표기), Diisobutyl phthalate(Tokyo Kasei Kogyo Co. Japan ; 이하 DIBP로 표기), Phenyltriethoxysilane(Aldrich Chemical Co. USA ; 이하 PTES로 표기) 무수염화마그네슘($MgCl_2$, Toho Titanium Co. Japan) 염화이에틸알루미늄(Toho Titanium Co. Japan ; 이하 DEAC로 표기) 삼에틸알루미늄(Ethyl Corp, USA ; 이하 TEA로 표기) 등은 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 외부 Lewis염기는 TEA와 미리 혼합하여 두었다가 사용하였다.

2-Ethyl-1-hexanol(Fluka, Germany ; 이하 EHA로 표기)은 5Å분자체로 수분을 제거한후 사용하였으며, 유기알루미늄과 지지된 촉매의 농도조절을 위해 사용된 *n*-헥산은 나트륨으로 정제하여 사용하였다. 그리고 메탄올은 공업용을 1회 증류하여 사용하였다.

촉매의 제조

무수염화마그네슘 1g을 질소분위기하에서 삼구플라스크에 넣고 염화마그네슘에 대한 일정량의 EHA를 넣어 200℃에서 용매를 환류시키면서 용해시켰다. 이 용액을 실온(20℃)에서 과량의 사염화티탄과 2시간 반응시켜 노란색 용액을 얻은 후 여기에 *n*-헥산을 가하여 침전물을 생성시켰다.

그러나 염화마그네슘－EHA용액을 50ml의 n-헥산으로 묽힌 다음 사염화티탄과 반응시키는 경우에는 반응과 동시에 침전물이 생성되었으며 이 침전물을 n-헥산으로 충분히 씻어 미반응 사염화티탄을 제거한 후 n-헥산에 분산시켜 촉매로 사용하였다. 그리고 내부 Lewis염기를 첨가하는 경우에는 EB또는 DIBP를 EHA와 함께 사용하여 촉매를 제조하였다.

또한 무수염화마그네슘 용해시 공용제로 사용된 n-헥산 또는 톨루엔은 EHA와 미리 혼합하여 사용하였다.

사염화티탄을 반복처리할 경우에는 미반응 사염화티탄을 제거한 후 침전물에 다시 사염화티탄을 조금씩 가하여 촉매를 제조하였으며 제조된 촉매의 티탄 함량은 UV로 측정하였다.[4]

중합 및 중합체의 분석

중합은 200cm^3 유리반응기를 사용하였으며 반응기는 120℃의 가열건조기에서 건조시켜 뜨거운 상태로 조립하고 건조된 질소를 계속 흘려보내 수분과 공기의 진입을 방지했다.

반응물은 질소분위기하에서 용제인 n-헥산, TEA 또는 TEA와 외부Lewis염기의 혼합물, 지지된 티탄 촉매의 순으로 주입하고 이들 촉매성분을 2분정도 숙성시킨 후 프로필렌을 상압에서 계속 공급하면서 일정온도에서 일정시간 동안 중합하였다.

그리고 촉매의 활성과 입체규칙성은 전보[4]에 주어진 것과 같은 방법으로 구하였다.

중합 속도의 측정

2ℓ 스테인레스 고압반응기(Taitsu Glass Co.)에 위 방법에서와 같은 방법으로 촉매성분을 주입한 후 프로필렌을 계속 주입시켜 반응기내의 압력을 4kg/cm^{2}로 유지하며 40℃에서 중합하였다.

이때 프로필렌의 중합속도는 질량유속계(Unit Instrument UFC-1000)로 프로필렌의 소모량을 얻어 구하였다.

결과 및 고찰

촉매의 제조조건

염화마그네슘 용액과 사염화티탄의 반응순서의 영향 : 촉매제조시에 염화마그네슘 용액과 사염화티탄의 반응기 주입순서에 따른 촉매의 활성과 입체규칙성의 변화를 조사하여 Table 1에 나타내었다. A형 촉매계는 염화마그네슘 용액에 사염화티탄을 조금씩 가하여 반응시킨 촉매계이고, B형 촉매계는 그 역순으로 반응시켜 제조한 촉매계이다.

Table 1에서 알 수 있듯이 B형 촉매계가 활성이 더 높았으나 입체규칙성은 거의 같았다. 따라서 B형 촉매계를 사용하여 촉매제조에 영향을 미치는 여러 인자들을 조사하였다.

용제의 영향 : S. D. Ittel에 의하면 $MgCl_2$-$TiCl_4$/TEA 촉매계에서 염화마그네슘과 사염화티탄을 n-헥산 또는 톨루엔의 존재하에서 반응시켰을 때에 촉매의 활성과 입체규칙성이 모두 감소하였으며 특히 톨루엔 존재하에서는 촉매가 붉은색을 나타내었는데 이는 톨루엔이 Lewis염기로 작용하여 염화마그네슘과 착물을 형성하기 때문이라고 보고하였다.[5]

또한 J. C. W. Chien 등은 $MgCl_2$/EHA/$TiCl_4$-TEA 촉매계에 있어서 톨루엔 존재하에 $MgCl_2 \cdot 3EHA$로부터 제조한 촉매로 프로필렌을 중합하였을때 높은 활성과 입체규칙성을 얻었다고 보고하였다.[3]

이와같이 촉매제조시에 존재하는 용제가 촉매에

Table 1. Effects of Addition Order on Polymerization Behaviors for $MgCl_2$/EHA/$TiCl_4$(mole ratio : 1/10/10) Precatalyst Preparation

Catalyst Type	Notation	Ti Content (wt%)	Activity (kg-PP/g-Ti.h.)	I. I. (wt%)
A	$TiCl_4$/$MgCl_2$/EHA[a)]	5.2	2.70	48
B	$MgCl_2$/EHA/$TiCl_4$[b)]	7.1	5.59	49

a) $TiCl_4$ was added to $MgCl_2$-EHA solution.
b) $MgCl_2$-EHA solution was added to $TiCl_4$.
Precatalyst preparation conditions : 20℃, 2hr
polymerization conditions : medium, n-hexane 100 ml ; room temperature(20℃) ; [Al] / [Ti] = 40 ; time, 1 hr ; [Ti] = 0.3mmol/l ; propylene, 1 atm.

활성과 입체규칙성에 영향을 미치므로 촉매제조시 염화마그네슘-EHA 용액에 50ml의 *n*-헥산 또는 톨루엔을 첨가하여 염화마그네슘-EHA 용액을 묽힌 다음 사염화티탄과 반응시켜 촉매를 제조하고 그 영향을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있듯이 *n*-헥산 존재하에서 촉매를 제조하였을 경우에는 촉매의 활성이 조금 감소하는 반면에 톨루엔 존재하에서는 활성이 현저히 감소하였다. 이는 톨루엔이 Lewis염기로 작용하여[5] 촉매의 활성점을 피독시켜 활성점의 수가 감소하기 때문으로 생각되었다.

그리고 3EHA와 *n*-헥산 또는 톨루엔의 혼합용액에 염화마그네슘을 용해시켜 촉매를 제조하여 공용제인 *n*-헥산 또는 톨루엔에 따른 촉매의 활성과 입체 규칙성을 조사하여 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Effects of Diluent on Polymerization Behaviors for $MgCl_2$/EHA/$TiCl_4$(Mole Ratio ; 1/10/10) Precatalyst Preparation

Precatalyst System	Washing Reagent[d]	Ti Content (wt%)	Activity (kg-PP/ g-Ti.h.)	I.I. (wt%)
$MgCl_2$/EHA/ $TiCl_4$	Hexane	7.1	5.59	49
$MgCl_2$/EHA/ $TiCl_4$(twice)	Hexane, Toluene[e]	9.4	0.90	52
$MgCl_2$/EHA/ Hexane/$TiCl_4$[a]	Hexane	7.8	3.90	55
$MgCl_2$/Hexane/ EHA/$TiCl_4$[b]	Hexane	4.1	4.36	49
$MgCl_2$/EHA/ Toluene/$TiCl_4$[c]	Toluene	3.9	0.36	40

The same polymerization conditions as those in Table 1.

[a] $MgCl_2$-EHA solution was diluted with hexane and reacted with $TiCl_4$.

[b] $MgCl_2$ was suspended in hexane and dissolved with adding EHA, then reacted with $TiCl_4$.

[c] $MgCl_2$-EHA solution was diluted with toluene and reacted with $TiCl_4$.

[d] Reagent used for washing to remove the unreacted $TiCl_4$ in precatalyst preparation.

[e] Washing with hexane followed by toluene.

Table 3에서 알 수 있듯이 공용제로 *n*-헥산을 사용했을 때가 톨루엔을 사용했을 때보다 촉매의 활성이 높았다.

또한 *n*-헥산을 공용제로 사용했을 때보다 염화마그네슘용액을 *n*-헥산으로 묽힌 경우가 촉매의 활성과 입체규칙성이 높았다.

이와같이 촉매제조시 *n*-헥산의 사용이 촉매의 활성에 큰 영향을 미치지 않으므로 B형 촉매계를 용이하게 제조하기위해 점성이 큰 염화마그네슘-EHA 용액을 *n*-헥산으로 묽힌 다음 사염화티탄에 조금씩 첨가하여 반응시켜 B형 촉매계를 제조하여 모든 실험을 행하였다.

염화마그네슘과 EHA의 몰비의 영향 : T. Yano등에 의하면 *n*-butylethylmagnesium(BEM)-EHA-$Ti(OBu)_4$ / $AlEt_2Cl$ 촉매계를 사용하여 에틸렌을 중합하였을때 EHA/BEM의 몰비가 2일때 촉매의 활성이 급격히 증가하였으며 그 이상에서는 활성이 일정하다고 보고하였다.[6]

따라서 마그네슘화합물과 EHA의 몰비가 촉매의 활성과 입체규칙성의 변화를 조사하여 Table 4에 나타내었다.

Table 3. Effects of Co- Solvents on Polymerization Behaviors for $MgCl_2$/EHA/$TiCl_4$(Mole Ratio ; 1/3/10) Precatalyst Preparation

Co-Solvent	EHA/co-Solvent	Ti Content (wt%)	Activity (kg-PP/ g-Ti.h.)	I.I. (wt%)
Hexane	3 / 8[a]	9.6	3.79	67
Hexane	3 / 37[b]	11.7	2.91	47
Toluene	3 / 10[a]	8.8	1.51	49
Toluene	3 / 37[b]	6.1	0.09	—

[a] $MgCl_2$/EHA-co-solvent solution was diluted with hexane(50ml) and reacted with $TiCl_4$.

[b] $MgCl_2$/EHA-co-solvent solution was reacted with $TiCl_4$.

Precatalyst preparation conditions : 30℃, 2 hr

Polymerization conditions : medium, n-hexane 100 ml ; temperature, 30℃ time, 30 min ; [Al] / [Ti] = 40 ; [Ti] = 0.3mmol/1 ; propylene, 1 atm.

Table 4에서 알 수 있듯이 EHA/$MgCl_2$의 몰비가 증가함에 따라 촉매의 활성은 증가하여 6부근에서 최대의 활성을 나타내었다. 이는 EHA/$MgCl_2$의 몰비가 6이하에서는 염화마그네슘이 EHA에 완전히 용해되지 않아 염화마그네슘 결정크기의 감소에 따른 표면적 증가가 적게되고 티탄원자의 고정화 및 활성에 좋은 구조로 알려진 δ-$MgCl_2$로의 전환 등의 효과[7]가 줄어들어 촉매의 활성이 좋지 않다고 생각되었다. EHA/$MgCl_2$의 몰비가 6 이상에서는 염화마그네슘이 EHA에 완전히 용해되어 투명한 용액이 되지만 과량의 EHA가 $TiCl_4$와 반응하여 티탄알콕시드가 생성된다. 이때 생성된 티탄알콕시드는 비활성으로써 촉매의 티탄함량을 높일 뿐만 아니라 활성점을 봉쇄하기도 한다.[8] 따라서 티탄의 단위무게당으로 나타내는 활성이 감소하게 된다.

또 [EHA] / [$MgCl_2$] = 6에서의 본 촉매의 활성 및 입체규칙성을 에탄올에 의한 침전법으로 염화마그네슘을 처리하여 얻은 촉매[4]와 비교하면 본 촉매의 활성은 다소 낮지만 입체규칙성은 높았다.

염화마그네슘용액과 사염화티탄의 반응온도의 영향 : 염화마그네슘을 EHA에 녹일 때에 *n*-데칸을 용제로 사용한 촉매계에서는 거의 대부분이 사염화티탄과의 반응온도를 80℃에서 100℃로하며 제조하였다고 보고하였다.[3,9] 일반적으로 지지형 촉매에서는 지지체와의 화학적인 결합에 의해 촉매성분이 고정되어 활성점이 안정하게 존재하게 되며 이때 가열온도가 촉매의 활성에 중요한 영향을 미친다고 알려져 있다.[10]

Table 4. Effects of $MgCl_2$/EHA Mole Ratio on Polymerization Behaviors for $MgCl_2$/EHA/Hexane/$TiCl_4$ Precatalyst Preparation[a]

$MgCl_2$/EHA/ Hexane/$TiCl_4$	Ti Content (wt%)	Activity (kg-PP/g-Ti.h.)	I.I. (wt%)
1/ 1/37/10	7.9	1.16	34
1/ 3/37/10	11.9	2.56	41
1/ 6/37/10	8.6	6.92	50
1/10/37/10	7.8	3.90	55

[a] The same conditons as those in Table 1.

이와같이 촉매제조시의 온도가 촉매의 활성에 영향을 미치므로 염화마그네슘 용액과 사염화티탄을 반응시킬 때의 반응온도를 30℃, 50℃, 80℃로 달리하여 촉매를 제조하였다. 이때 Lewis염기가 존재하지 않는 촉매와 Lewis염기가 존재하는 촉매를 각각 제조하였으며 이들 촉매의 활성과 입체규칙성을 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 알 수 있듯이 Lewis염기가 존재하지 않는 경우에는 염화마그네슘 용액과 사염화티탄의 반응온도가 증가함에 따라 촉매의 활성은 감소하였으나 입체규칙성은 증가하였다. 하지만 Lewis염기가 존재하는 경우에는 염화마그네슘 용액과 사염화티탄의 반응온도가 증가함에 따라 촉매의 활성과 입체규칙성이 모두 증가하였다.

이처럼 Lewis염기가 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우에 반응온도에 따라 염화마그네슘 용액과 사염화티탄이 반응하여 침전물이 생성될 때 온도의 영향으로 염화마그네슘의 결정구조와 크기가 달라 티탄의 고정에 영향을 주기 때문으로 생각되었다.

염화마그네슘용액과 사염화티탄의 반응횟수의 영향 : J. C. W. Chien에 의하면 $MgCl_2$/EHA/$TiCl_4$-TEA 촉매계에서 내부 Lewis염기가 존재할 경우에 염화마그네슘과 사염화티탄을 반응시켜 얻어진 촉매

Table 5. Effects of $TiCl_4$ Treatment Temperature on Polymerization Behaviors for $MgCl_2$/EHA/$TiCl_4$-TEA (I) and $MgCl_2$/EHA/DIBP/$TiCl_4$-TEA/PTES(II)

Catalyst System	Ti Content (wt%)	Temp.[a] (℃)	Activity (kg-PP/g-Ti.h.)	I.I. (wt%)
I	10.1	30	5.44	52
	11.3	50	2.51	56
II	8.5	30	0.20	78
	6.7	50	0.21	85
	6.2	80	0.29	90

[a] Reaction temperature of $MgCl_2$-EHA solution and $TiCl_4$.
Precatalyst preparation conditions : 30℃, 2 hr
$MgCl_2$/EHA/DIBP/$TiCl_4$ (mole ratio : 1/6/0.13/10)
$MgCl_2$/EHA/$TiCl_4$ (mole ratio : 1/6/10)

를 사염화티탄과 한번 더 반응시킴으로써 프로필렌의 중합에서 촉매의 활성은 증가하나 입체규칙성은 조금씩 감소한다고 보고하였다.[3]

그러므로 내부 Lewis염기로 DIBP를 사용하여 염화마그네슘 용액과 사염화티탄의 반응온도를 30℃와 80℃로 달리하여 각각 제조한 촉매를 사염화티탄과 한번 더 반응시켜 그 영향을 Table 6에 나타내었다.

Table 6에서 알 수 있듯이 사염화티탄을 한번 더 반응시키면 촉매의 활성과 입체규칙성이 증가하였다. 이는 사염화티탄을 한번 더 반응시키면 비입체규칙성 활성점으로 존재하는 EHA와 사염화티탄의 반응생성물인 티탄알콕시드가 제거되어[3] 촉매의 입체규칙성 활성점의 상대적인 수가 증가하게 되고, 입체규칙성 활성점이 비입체규칙성 활성점보다 프로필렌에 대한 반응성이 크기 때문에[11] 촉매의 활성과 입체규칙성이 증가한 것으로 생각되었다.

중합 조건

유기알루미늄의 종류와 농도의 영향 : 전보의 에탄올을 사용한 경우에는 유기알루미늄으로 TEA가 가장 좋은 활성을 나타내었으며 Al/Ti의 몰비가 40에서 최대 활성을 나타내었다. 또 입체규칙성은 Al/Ti의 몰비의 증가에 무관하였으나 내부 Lewis염기가 존재하는 경우에는 조금 높은 값을 나타내었다.

본 촉매계에서도 유기알루미늄의 종류와 농도가 촉매의 활성과 입체규칙성에 미치는 영향을 조사하였으며 먼저 유기알루미늄의 종류변화에 따른 중합속도의 차이를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 DEAC보다 TEA의 경우가 더 좋은 촉매활성을 나타내었으며 따라서 공촉매인 유기알루미늄으로는 TEA를 사용하여 모든 실험을 행하였다.

또한 TEA와 사염화티탄의 농도비에 대한 영향을 조사하기 위하여 티탄촉매의 농도를 일정하게 두고 TEA의 농도를 변화시켜 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 TEA의 농도가 증가할수록 촉매의 활성은 증가하여 [Al] / [Ti]의 비가 40부근에서 최대 활성을 나타내었으며 농도비가 더 증가함에 따라 활성은 어느 정도 감소하다가 일정한 값을 유지하였다. 한편 입체규칙성은 [Al] / [Ti]비의 증가에 거의 무관함을 알 수 있었다.

중합시간의 영향 : N. Kashiwa에 의하면 중합시간이 길어짐에 따라 촉매의 활성은 감소하나 입체규칙성은 거의 변화가 없다고 보고하였다.[12]

따라서 중합시간에 따른 촉매의 활성과 입체규칙성의 변화를 관찰하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

여기서 알 수 있듯이 중합시간이 길어짐에 따라

Table 6. Effects of $TiCl_4$ Treatment Times on Polymerization Behaviors for $MgCl_2$/EHA/DIBP/$TiCl_4$-TEA/PTES

Catalyst System	Ti Content (wt%)	Temp.[a] (℃)	$TiCl_4$ Treatment	Activity (kg-PP/ g-Ti.h.)	I. I. (wt%)
A_1	8.5	30	once	0.20	78
A_2	9.6	30	twice	0.27	87
B_1	6.2	80	once	0.29	90
B_2	7.9	80	twice	0.40	96

[a] Reaction temperature of $MgCl_2$-EHA solution and $TiCl_4$.
The same polymerization and precatalyst preparation conditions as those in Table 5.

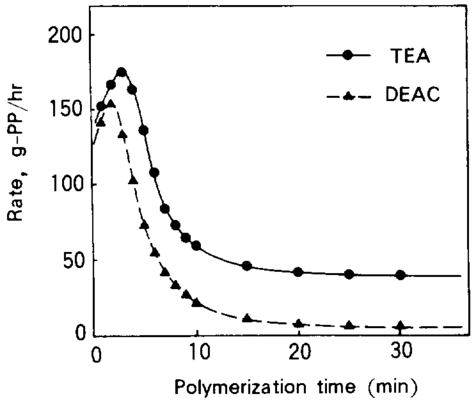

Fig. 1. Kinetic curves of propylene polymerizatin for different Al compounds with $TiCl_4$/$MgCl_2$-EHA-Hexane (mole ratio ; 10/1-6-37) at 40℃, 4kg/cm^2, [Ti]=0.3mmol/1, [Al] / [Ti]=40, 100ml n-hexane.

촉매의 활성은 조금씩 감소하였고 입체규칙성은 중합시간에 따라 조금씩 증가하다가 일정시간 후에는 거의 일정한 값을 유지하였다. 이것은 중합시간에 따라 촉매의 활성점이 점점 붕괴되기 때문이라고 생각되었다.[13]

중합온도의 영향 : 전보[4]의 에탄올을 사용한 침전법으로 염화마그네슘을 처리하여 얻은 촉매에 있어서 50℃의 중합온도에서 최대 활성을 나타내었고 입체규칙성은 Lewis염기의 유무와 종류에 따라 다른 경향을 나타내었는데 이는 온도가 높아질수록 활성점이 불안정하게 되고 프로필렌의 용해도가 감소하기 때문이라고 보고하였다.

본 촉매계에서도 중합온도의 변화에 따른 촉매의 활성과 입체규칙성을 조사하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타난 바와같이 본 촉매계에서는 40℃에서 최대 활성을 나타내었고 입체규칙성은 중합온도의 변화에 관계없이 거의 일정하였다.

첨가제인 Lewis염기의 영향 : Lewis염기로 EB, DIBP, PTES를 내부 또는 외부 Lewis염기로 사용하여 촉매의 활성과 입체규칙성에 미치는 영향을 조사하여 Table 7에 나타내었다.

Table 7에서 알 수 있듯이 내부 Lewis염기를 첨가함에 따라 촉매의 활성은 감소하였지만 입체규칙성은 증가하였고 내부 Lewis염기로 DIBP를 첨가한 경우가 EB의 경우보다 활성은 낮지만 입체규칙성은 높았다.

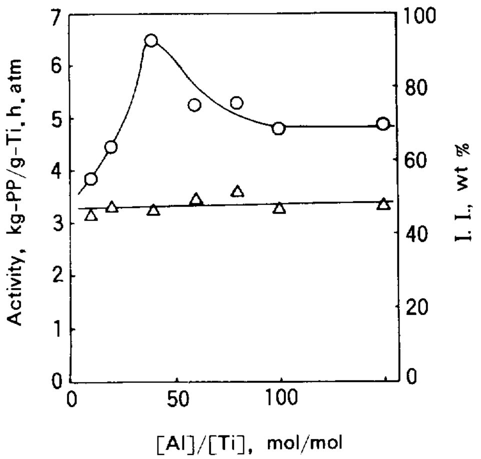

Fig. 2. Effect of [Al] / [Ti] on the activity(○) and I. I. (△) of polypropylene produced with $TiCl_4/MgCl_2$-EHA-Hexane (mole ratio ; 10/1-6-37) and TEA at the same conditions as those in Table 1.

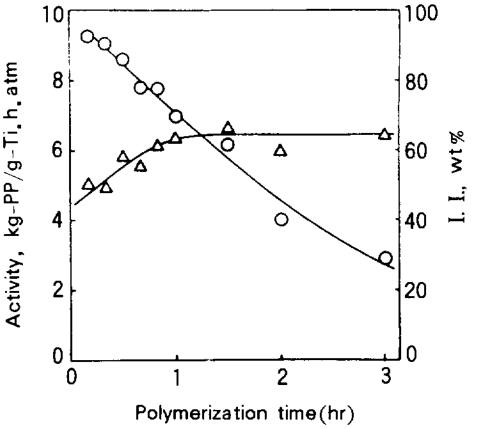

Fig. 3. Effect of polymerization time on the activity (○) and I.I.(△) of polypropylene produced with $TiCl_4/MgCl_2$-EHA-Hexane (mole ratio ; 10/1-6-37) and TEA at the same conditions as those in Table 1.

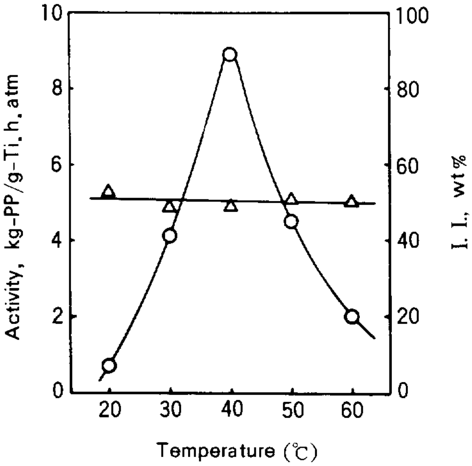

Fig. 4. Effect of polymerization temperature on the activity(○) and I.I(△) of polypropvlene produced with $TiCl_4/MgCl_2$-EHA-Hexane (mole ratio ; 10/1-6-37) and TEA at the same conditions as those in Table 1.

이러한 현상은 사용한 내부 Lewis염기의 종류에 따른 염화마그네슘 및 티탄과의 상호작용의 차이로 설명될 수 있었다. 즉 내부 Lewis염기로 EB를 사용한 촉매는 DIBP를 사용한 촉매보다 티탄과의 상호작용이 강하지 못하여 중합시 EB의 많은 양이 TEA와 착물을 형성하여 염화마그네슘표면에서 제거되어 비입체규칙성 활성점을 생성하였다.[14] 따라서 내부 Lewis염기로 EB를 사용한 촉매가 DIBP를 사용한 촉매보다 상대적으로 비입체규칙성 활성점의 수가 증가되어 활성은 줄고 입체규칙성은 낮았다.

외부 Lewis염기가 첨가된 경우에도 역시 활성은 감소하지만 입체규칙성은 증가하였다. 특히 내부 Lewis염기로 DIBP가 존재할 때에 외부 Lewis염기로 EB와 PTES를 사용한 촉매가 입체규칙성이 상당히 높아짐을 알 수 있었다.

Table 7. Effect of Lewis Base Additives on Polymerization Behaviors for $MgCl_2$/EHA/$TiCl_4$(Mole Ratio : 1/6/10) Precatalyst

Internal LB	Ti Content	External LB	Activity (kg-PP/ g-Ti.h.atm)	I. I. (wt%)
None	5.4	None	6.36	51
		EB	1.18	76
		DIBP	0.12	77
		PTES	0.48	77
EB	5.0	None	4.22	57
		EB	0.55	88
		DIBP	0.17	87
		PTES	0.32	83
DIBP	9.6	None	0.34	71
		EB	0.16	91
		DIBP	0.09	87
		PTES	0.13	90

Precatalyst preparation conditions : A addition order ($MgCl_2$-EHA/$TiCl_4$) ; room temperature ; [Int.LB] / [$MgCl_2$] = 1/2.
Polymerization conditions : propylene, 1 atm ; room temperature(20℃) ; medium, n-hexane 100ml ; time, 1 hr ; [Al] / [Ti] = 40 ; [Ti] = 0.5mmol/1 ; [Ext.LB] / [Al] = 1/10.

에탄올을 사용한 침전법으로 염화마그네슘을 처리하여 얻은 촉매[4]에서는 외부 Lewis염기가 첨가됨에 따라 촉매의 활성이 서서히 감소하였고 입체규칙성은 증가하였다. 그러나 본 촉매계에서는 외부 Lewis염기가 첨가됨에 따라 촉매의 활성은 급격히 감소하였으며 입체규칙성은 크게 증가하였다.

지지된 촉매에 내부 Lewis 염기로 DIBP가 존재하지 않는 경우와 존재하는 경우에 있어서 외부 Lewis 염기의 농도변화에 따른 촉매의 활성과 입체규칙성의 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다.

Fig. 5의 경우는 내부 Lewis염기가 존재하지 않는 경우로서 외부 Lewis염기인 EB와 PTES의 농도가 증가할수록 촉매의 활성은 감소하나 입체규칙성은 증가함을 알 수 있었고 외부 Lewis염기의 종류에 따라 조금 다른 경향을 나타내었다. 즉 외부 Lewis염기가 PTES인 경우에는 PTES의 작은 농도에서 촉매의 활성이 크게 감소한 반면 입체규칙성은 상당히 증가하였다. EB의 경우에도 같은 경향을 나타내었지만 활성의 감소정도와 입체규칙성의 증가정도가 PTES에 비해 크지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 6의 경우는 내부 Lewis염기로 DIBP가 존재

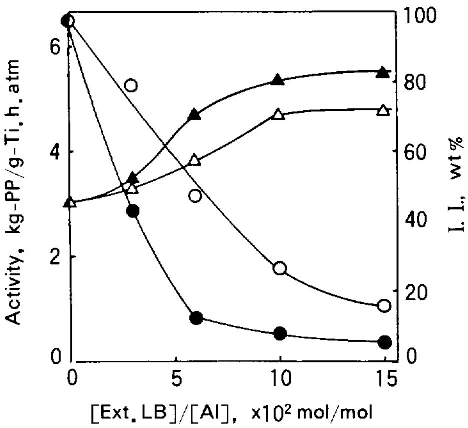

Fig. 5. Effect of [Ext. LB] / [Al] on the activity(○ ●) and I. I. (△ ▲) of polypropylene produced with $TiCl_4$/$MgCl_2$-EHA-Hexane(10/1-6-37) and TEA at the same conditions as those in Table 1 : (○ △) EB, (● ▲) PTES.

하는 경우로서 Fig. 5의 경우와 거의 같은 경향을 나타내었으나 외부 Lewis염기가 EB인 경우에는 촉매의 활성이 조금 감소한 반면에 입체규칙성은 크게

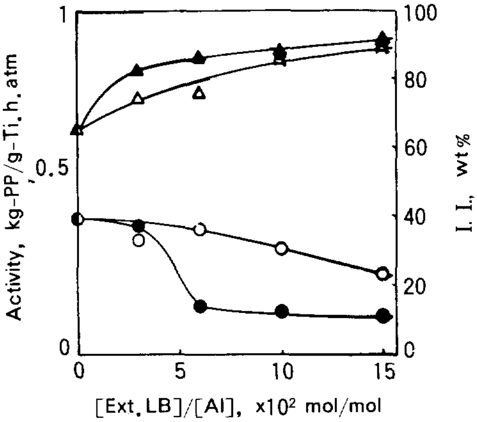

Fig. 6. Effect of [Ext.LB] / [Al] on the activity (○ ●) and I. I. (△ ▲) of polypropylene produced with $TiCl_4/MgCl_2$-EHA-DIBP-Hexane(mole ratio ; 10/1-6-0.5-37) and TEA at the same conditions as those in Table 1 besides [Ti] = 0.5 mmol/1 : (○ △) EB, (● ▲) PTES.

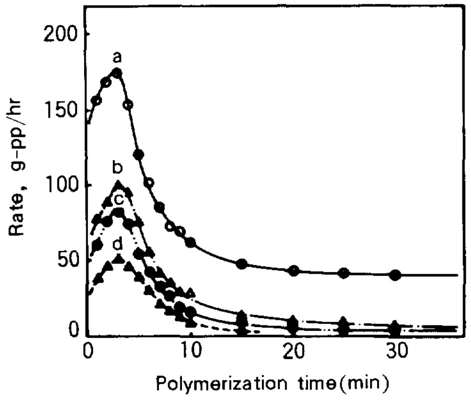

Fig. 7. Kinetic curves of propylene polymerization for Lewis Base addition with $TiCl_4/MgCl_2$-EHA-Hexane (mole ratio ; 10/1-6-37) and TEA at the same conditions as those in Fig. 2 : (a) no internal LB, no external LB, (b) no internal LB, [Ext.PTES] / [Al] = 1/10, (c) [Int.DIBP] / [$MgCl_2$] = 1/2, no external LB, (d) [Int.DIBP] / [$MgCl_2$] = 1/2, [Ext.PTES] / [Al] = 1/10.

증가하였으며 이것은 에탄올을 사용한 침전법으로 염화마그네슘을 처리하여 얻은 촉매[4]에서 보다 훨씬 높은 값의 입체규칙성이었다.

T. Keii에 의하면 Lewis염기가 존재할 경우의 중합속도 변화형태는 Lewis염기가 존재하지 않을 경우와 거의 같다고 보고하였다.[15]

따라서 내부 및 외부 Lewis염기의 존재 유무에 따른 중합속도의 변화를 조사하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 본 촉매계에서도 Lewis염기의 존재 유무에 관계없이 거의 비슷한 경향을 나타내었으며 중합초기에 중합속도가 급격히 증가하다가 최대점에 도달한 후 다시 빠르게 감소하는 붕괴(decay)형 중합속도 곡선을 나타내었다. 이는 중합시간에 따라 촉매계가 점점 불안정해져 중합속도가 감소하게 된다고 생각되었다.[13]

결 론

$MgCl_2$를 2-Ethyl-1-hexanol(EHA)에 녹여 제조한 $TiCl_4$ 지지촉매로 프로필렌을 중합하여 다음의 결과를 얻었다.

1) [EHA] / [$MgCl_2$] = 6에서 최적의 촉매를 얻었으며 $TiCl_4$에 $MgCl_2$용액을 첨가하여 얻은 촉매의 활성이 높았다.

2) $TiCl_4$와 $MgCl_2$용액의 반응시 용제로 n-헥산을 사용하여 얻은 촉매가 톨루엔을 사용한 경우보다 높은 활성을 가졌다.

3) $TiCl_4$와 $MgCl_2$용액과의 반응온도가 증가함에 따라 촉매의 입체규칙성은 증가하였으나 활성은 내부Lewis염기의 유무에 따라 증가 또는 감소하였다.

4) 제조된 촉매를 $TiCl_4$와 한번 더 반응시키면 촉매의 활성과 입체규칙성이 증가되었다.

5) 중합시 [Al] / [Ti] = 40에서, 40℃의 온도에서 최대활성을 얻었다.

6) 중합시간에 따라 촉매의 활성은 감소하였지만 입체규칙성은 거의 일정하였다.

7) 내부Lewis염기로써 DIBP가 EB보다 큰 입체규

칙성을 나타내었다.

감사의 말 : 이 논문은 1987년도 문교부 자유공모 과제 학술연구조성비로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. N. Kashiwa and J. Yoshitake, "Transition Metal Catalyzed Polymerizations ; Ziegler-Natta and Metathesis Polymerizations", R. P. Quirk. ed., Cambridge University Press, New York, p. 240, 1988.
2. S. Tang, "Catalytic Polymerization of Olefins", T. Keii and K. Soga eds., Kodansha, Tokyo, p. 165, 1986.
3. Y. Hu and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2003 (1988).
4. D. H. Lee, K. E. Min, K. R. Ha, and W. H. Jo, *Polymer(Korea)*, **11**, 278 (1987); D. H. Lee, K. E. Min, W. H. Jo, and Y. T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **13**, 68 (1989).
5. S. D. Ittel, R. Mulhaupt, and U. Klabunde, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3447 (1986).
6. T. Yano, S. Ikai, and M. Shimizu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1455 (1985).
7. C. Dumas and C. C. Hsu, *Rev., Macromol, Chem. Phys.*, **C(3)**, 255 (1984).
8. T. Garoff, E. Iiskola, and P. Sormunen", Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", W. Kaminsky and H. Sinn eds., Springer-Verlag, Berlin, p.200, 1988.
9. Japanese Kokai 82,170,907(1982) ; *Chem. Abs.*, **98**, 126, 816n (1983) ; Japanese Kokai 82,158,204 (1982) ; *Chem. Abs.*, **98**, 107, 954q (1983).
10. J. P. Hogan, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 2637 (1970). F. J. Korol, G. L. Karapinka, et al., *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 2621 (1972).
11. M. Kakugo, T. Miyatake, K. Mizunuman, and Y. Kawai, *Macromolecules*, **21**, 2309 (1988).
12. N. Kashiwa and J. Yoshitake, "Catalytic Polymerization of Olefins", T. Keii and K. Soga, eds., Kodansha, Tokyo, p. 43, 1986.
13. P. J. T. Tait, "Transition Metal Catalyzed Polymerizations ; Alkenes and Dienes, Part A", R. P. Quirk, H. L. Hsieh and P. J. T. Tait eds., Harwood Academic Publishers, New York, p. 115, 1983.
14. K. Soga, T. Shiono, and Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **189**, 1531 (1988).
15. T. Keii, E. Suzuki, M. Tamura and Y. Doi, "Transition Metal Catalyzed Polymerizations ; Alkenes and Dienes, Part A", R. P. Quirk, H. L. Hsieh and P. J. T. Tait eds., Harwood Academic Publishers, New York, p. 97, 1983.