

침전법으로 합성된 $\text{MgCl}_2/\text{THF}/\text{TiCl}_4$ 촉매에 의한 에틸렌의 중합에서 수소의 영향에 관한 연구

김 일 · 우 성 일*

울산대학교 화학공학과 · *한국과학기술원 화학공학과

(1990년 8월 12일 접수)

The Influence of Hydrogen on the Polymerization of Ethylene with a Precipitate $\text{MgCl}_2/\text{THF}/\text{TiCl}_4$ Catalyst

Il Kim and Seong Ihl Woo*

Dept. of Chemical Engineering, University of Ulsan, P. O. Box 18, Ulsan, Kyungnam. 680-749, Korea.

*Dept. of Chemical Engineering, KAIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea.

(Received August 12, 1990)

요 약 : 전자주계인 THF를 용매하에서 MgCl_2 와 TiCl_4 를 반응시켜 착물을 형성하고 *n*-헥산을 침전제로 하여 침전법으로 고효율 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 분광광도계, 원자흡수분광계, 적정법 및 GC법을 조합하여 정량적으로 분석한 후 AlEt_3 를 공촉매로 하여 슬러리상으로 에틸렌을 중합하여 촉매의 활성을 측정하였다. 이 과정에서 이 촉매의 활성점 형성반응을 예측하였고 수소를 첨가할 경우에 중합속도의 변화를 조사하였다. 중합에서 수소의 분압이 증가할수록 평균중합속도는 낮아졌으나 중합초기에 활성점의 활성화 속도는 빨라졌다. 이 현상을 간단한 모델을 통하여 정성적으로 해석할 수 있었다. 수소첨가의 여부에 따라 촉매가 부입자로 깨어져 고분자부입자의 크기가 상당히 다른 모양으로 성장하는 것을 알 수 있었다. 수소의 첨가에 따라 고분자사슬이 자라는 성상을 비교하였다. 그 결과 고분자부입자의 크기가 상당히 다른 모양으로 성장하는 것을 알 수 있었다. 수소의 첨가에 따라 고분자사슬의 정지반응이 활성화되어 분자량의 변화를 수반하게 되는데 중합시간에 따라 어떤 식으로 변화하는지를 GPC와 점도계를 이용하여 아울러 조사하였다.

Abstract : Highly active catalyst has been prepared by the reaction of MgCl_2 with TiCl_4 in THF, followed by precipitation in excess amount of *n*-hexane. Quantitative and qualitative analyses of the catalyst was performed by the combination of the methods such as spectrophotometry, atomic absorption, titration, and gas chromatography. This catalyst was tested for ethylene polymerization in the presence of AlEt_3 with or without the addition of hydrogen. In this process the feasible reduction reaction could be proposed. The activity of the catalyst was lowered by the addition of hydrogen, while the initial activation of Ti sites was accelerated by the increase of the partial pressure of hydrogen. This phenomena were interpreted qualitatively on the basis of simple model. The change in the morphology of nascent polyethylene with the polymerization time was also studied. The speed of disintegration into subparticles and the pattern of polymer growth around the subparticles were considerably different with or without the addition of hydrogen. The change in the molecular weight with the polymerization time was also studied by GPC and viscometry method.

서 론

지글러-나타 촉매를 이용한 올레핀중합에서 수소 분자의 영향은 수소가 공업적으로 표준이 되는 분자량조절제로 널리 사용되어 왔기 때문에 상업적인 관심의 초점이 되어 왔으며 수소분자의 반응기구 및 작용방법에 관한 연구가 여러가지 촉매계를 사용하여 활발히 진행되었다.^{1~5} 그러나, 중합에 미치는 수소의 영향에 관한 근본적인 이해를 위한 실험이 아직까지도 정립되어 있지 않아 완벽하게 설명할 수 있는 이론이 나오지 않고 있다. 다만 지금까지 수소의 영향에 대하여 알려진 것은 수소의 첨가에 따른 중합속도의 영향, 중합물의 분자량 및 분자량 분포에 미치는 영향 등 몇가지에 지나지 않는다. 지글러-나타촉매가 발명된 이래 일반적으로 받아들여지고 있는 것은 수소를 첨가함으로써 중합속도를 감소시키고 아울러 중합물의 분자량을 감소시킨다는 것이다.⁶ 그러나, $MgCl_2$ 에 담지시킨 고효율 지글러-나타촉매를 이용하여 얻은 최근의 실험결과에서 수소가 중합활성을 증가시킴을 알아냈다.^{1,5} 같은 촉매성분 ($MgCl_2$, $TiCl_4$, 전자공여체 등)을 사용하여 담지법이 아닌 침전법과 같은 다른 방법으로 촉매를 제조할 경우에는 위와 다르게 수소를 첨가함으로써 중합속도를 감소시킨다는 실험결과도 보고된 바 있다.^{7,8} 올레핀의 중합시에 수소를 첨가함으로써 생기는 위와 같은 복잡한 효과를 설명하기 위하여 여러가지 가설이 보고되었으나 완벽한 것은 아니다.^{4,9} 이와 같은 점을 고려하여 본 논문에서는 간단한 고효율 촉매계인 $MgCl_2/THF/TiCl_4-AlEt_3$ 를 사용한 에틸렌 중합에서 수소가 미치는 영향을 속도론 뿐만 아니라 아직까지 자세히 보고된 바가 없는 수소에 의한 중합물의 형태변화의 조사를 통하여 연구하여 수소의 영향에 관한 이해를 위한 몇가지 아이디어를 제시하였다.

실험방법

시 약

시약용 질소와 (주)유공에서 구입한 공업용 에틸렌은 Fisher제의 산소제 거울관과 molecular sieve 관을 통과시켜 잔존하는 산소와 수분을 제거한 후 사용하였다. 용매로 사용한 헥산은 덕산농약(주)로부터 구입한 것을 나트륨 존재하에서 6시간 이상 증류한 후 사용하였고 Baker분석시약인 테트라히드로푸란(THF)은 lithium aluminum hydride 존재하에서 증류한 후 사용하였다. 삼에틸알루미늄($AlEt_3$, TEA)은 헥산에 희석시켜 공업용으로 사용하고 있는 것을 대한유화(주)로부터 구입하여 농도를 분석한 후 후처리없이 사용하였다. 또한 촉매성분으로 쓰인 무수 염화마그네슘과 염화티탄은 Aldrich사로부터 구입하여 경제과정 없이 그대로 사용하였다.

촉매의 합성 및 중합반응

촉매의 합성은 교반기와 냉각기 및 질소도입구를 갖춘 500ml 용량의 삼구플라스크에서 반응시나 반응물의 운반시에 공기와의 접촉을 차단하기 위하여 질소분위기에서 행하였으며 촉매중의 $[Mg]/[Ti]=3$ 이 되도록 합성하였다. 자세한 합성과정은 전보에서 밝힌 바와 같다.^{8,10,11}

중합반응은 중합과 동시에 0.01초 간격으로 중합속도를 기록할 수 있도록 특수하게 설계된 중합계에서 1000 ml 용량의 고압반응기를 사용하여 행하였다. 중합장치 및 중합과정은 앞선 논문에 상세히 보고한 바 있다.^{7,8}

촉매 및 중합물의 분석

촉매내에 함유된 티탄함량은 UV/VIS분광광도계를 이용하여 측정하였고,¹⁰ Mg는 원자흡수분광제(Allied Analytical Systems)를, 염소함량은 Volhard법에 따른 역적방법¹²을 THF함량은 수화시킨 후 GC를 이용하여¹⁰ 측정하였다.

촉매와 중합물의 자세한 구조(texture)를 알아보기 위하여 SEM(Scanning electron microscope, Jeol Ltd., model JSM-T20)을 이용하여 여러가지 배율로 관찰하였다. 시료는 금이온 sputtering으로 제조하였다. 특히, 촉매시료의 제작시에는 촉매시료가 공기와 접촉하지 않도록 특수하게 설계한 질소분위기하에서 행하였다.

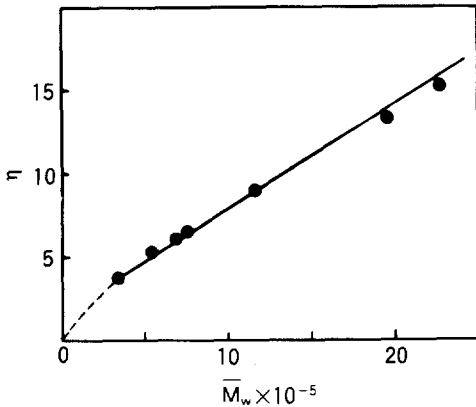


Fig. 1. The calibration curve of weight-average molecular weight versus intrinsic viscosity.

중합물의 평균분자량과 분자량 분포는 Waters Associates model GPC-150C의 GPC(gel permeation chromatography)로 측정하였다. 용매로는 삼염화벤젠을 사용하고 컬럼의 온도를 140°C로 하며 보정을 위하여 표준 플라스틱시료를 사용하였다. 이것은 토출시간에 대한 분자량을 얻기 위함으로써 폴리에틸렌으로는 단분산의 시료를 얻기 어렵기 때문에 통상 표준시료로 널리 사용되는 Mn이 틀린 폴리스티렌을 가지고 폴리에틸렌과 폴리스티렌의 Q인자를 비교하여 폴리에틸렌의 분자량의 표준시료인 폴리스티렌의 분자량으로부터 계산하였다.

또한 고유점도 $[\eta]$ 를 대카린을 용매로 하여 135±0.1°C에서 변형 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다.¹³ 여기에서 구한 고유점도와 GPC로 구한 평균분자량을 이용하여 점도-분자량관계식을 Fig. 1로부터 구하였다.

$$[\eta] \text{ dl/g} = 6.63 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.68}$$

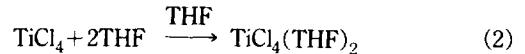
결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 촉매는 침전법으로 제조한 것으로 전형적인 불분쇄법이나 고액반응에 의해 염화마그네슘에 티탄을 담지시켜 제조한 촉매와 다른 종류의 활성점이 형성되는 것으로 알려져 있다.^{10,11,14,15}

염화마그네슘을 THF와 반응, 용해시키면 아래와 같이 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ 가 생성되고



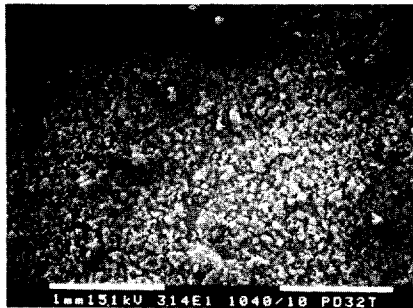
염화티탄도 THF와 반응하여 아래와 같이 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 착물이 생성된다.



촉매는 위와 같은 반응으로 생성된 두착물의 양론량에 따라 여러가지 $\text{Mg}/\text{THF}/\text{Ti}$ 착물이 형성됨으로써 얻어진다.^{14,15} 본 연구에서는 Mg/Ti 몰비를 3으로 하고 THF는 염화마그네슘과 염화티탄을 완전히 용해시킬 수 있도록 과잉으로 반응시켰다. 침전, 건조시켜 얻어진 촉매를 실험방법에서 설명한 여러가지 분석방법으로 측정된 것을 종합한 실험식은



이었다. 반응에 사용한 염화마그네슘과 염화티탄 전량이 고체촉매로 잔류하지 않음을 알 수 있는데 이는 반응온도에서 염화티탄과 염화마그네슘의 THF에 대한 용해도가 다르기 때문이다. 즉, 염화마그네슘과 용해도가 염화티탄보다 커서 침전시에 염화티탄의 일부가 회수되지 않음을 실험식으로 부터 알 수 있다. 원자흡수분광계, IR, X-ray회절 등의 방법을 이용하여 분석한 이전의 결과에 의하면^{10,11} 위와 같은 실험식의 촉매는 $[\text{Mg}(\text{THF})_n]^{2+}$, $[\text{MgCl}(\text{THF})_n]^+$, $[\text{Mg}_2(\mu\text{Cl})_3(\text{THF})_6]^-$ 등의 양이온 착물로 이루어진 연속상에 $[\text{TiCl}_5(\text{THF})]^-$ 음이온착물이 균일하게 분포되어 있는 형태로 되어 있다. Fig. 2는 이 촉매의 구조를 보여주는 것으로 입자크기가 20에서 100 μm 로서 (Fig. 2(a)) 균일하지 않은 과립상으로 되어 있음을 알 수 있다. 그러나, 고배율($\times 40,000$)로 자세히 조사하여 보면 (Fig. 2(b)) 촉매입자는 직경이 약 0.3 μm 인 구형의 부입자(subparticle)로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이 부입자는 중합과정에서 자라나는 고분자의 전단응력, 반응기내의 교반기에 의한 기계적 작용 등에 의해 깨어져 활성점으로 된다.¹⁶ 따라서



(a)



(b)

Fig. 2. SEM photographs of prepared catalyst taken at inert atmosphere : (a) $\times 314$, (b) $\times 40,000$.

이 부입자의 조직과 구조가 촉매의 활성과 나아가 생성된 고분자의 조직과 구조를 결정하는 역할을 한다.

Fig. 3은 수소를 첨가함에 따른 중합속도곡선을 나타내고 있다. 그림에 나타낸 것과 같이 본 연구에서 사용한 촉매는 TEA를 공촉매로 하여 중합할 경우 낮은 에틸렌 압력 (3.0 kg/cm^2)에서도 평균중합속도가 $150 \text{ kg PE/g-Ti hr}$ 이상으로 대단히 높은 활성을 보임을 알 수 있다. 또한 수소분압이 증가함에 따라 중합속도가 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 TiCl_3 와 TiCl_4 를 TEA 혹은 염화디에틸알루미늄(DEAC)과 반응시켜 얻은 촉매로 에틸렌을 중합할 때 수소를 첨가함으로써 중합속도가 감소하는 것과 같은 경향을 보이는 것으로 $\text{MgCl}_2/\text{THF}/\text{TiCl}_4$ 이원 용액촉매를 실리카에 담지시켜 제조한 촉매와도 같은 경향을 보이는 것이다.⁸ 그러나 최근에 개발된 고효율 염화마그네슘 담지촉매를 이용하여 에틸렌을 중합할 경우 수소를

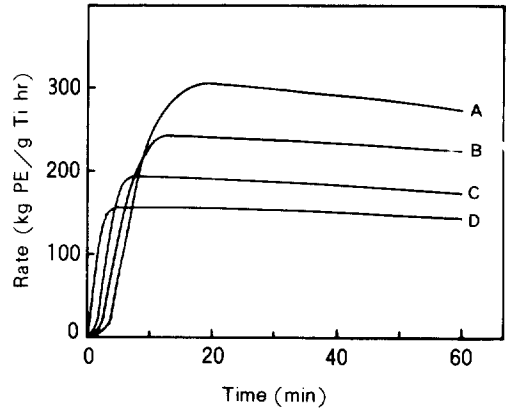
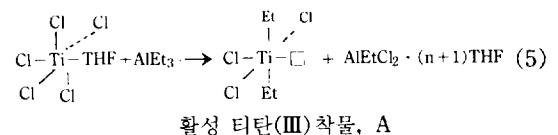
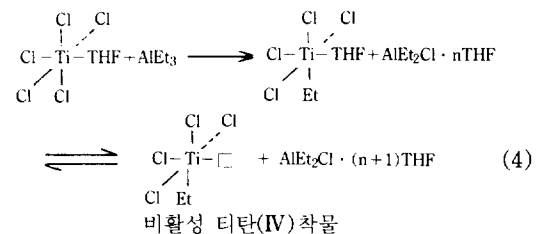


Fig. 3. Polymerization rate profiles at temperature = 70°C , ethylene pressure = 3.0 kg/cm^2 , and $\text{Al/Ti} = 128$ as a function of a partial pressure of hydrogen (A) 0 kg/cm^2 , (B) 0.35 kg/cm^2 , (C) 0.7 kg/cm^2 , (D) 1.0 kg/cm^2 .

첨가함에 따라 평균중합속도가 증가하는 것과는 대조적임을 알 수 있다.¹ 이는 단적으로 불분쇄법이나 표면적이 큰 스폰지형태의 촉매를 제조하기 위하여 고액 반응에 의해 제조한 촉매의 활성점과 본 연구에서와 같이 침전법으로 제조한 촉매의 활성점의 종류가 서로 다를 수 있음을 알 수 있다.

본 연구에서 사용한 촉매계의 활성점형성과정을 좀더 자세히 알아보기 위하여 10분간의 중합속도곡선을 비교하였다(Fig. 4). 그림에 나타냈듯이 수소분압의 증가에 따라 최대중합속도는 낮아지나 최대중합속도에 이르는 시간이 짧아짐을 알 수 있다. 이는 본 촉매의 티타늄이온이 공촉매인 TEA와 반응하여 중합활성점이 아래와 같이 형성되는 과정에서,^{10,11}



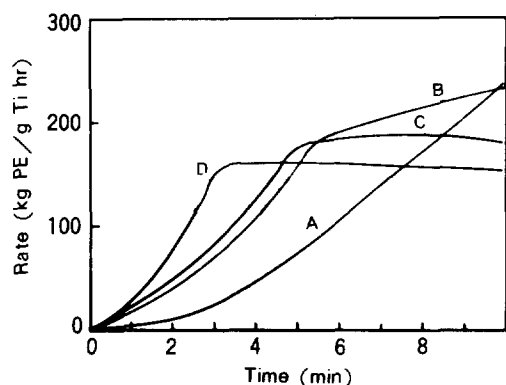
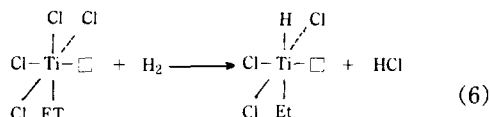


Fig. 4. Effect of hydrogen on the initial polymerization rate. Polymerization conditions are the same as those in Fig. 3.

TEA는 티탄음이온 착물을 불완전환원시켜 비활성 티탄(IV) 착물이나 활성 티탄(III) 착물을 형성하는 역할을 한다. 위와 같은 활성점의 형성과정에서 수소가 존재할 경우 TEA만으로는 불완전 환원된 비활성 티탄(IV) 착물을 아래와 같은 반응에 의해 환원시킬 것으로 생각된다.



활성 티탄(III) 착물, B

따라서 수소분압이 증가할수록 비활성 티탄(IV) 착물을 활성 티탄(III) 착물, B로 빠르게 환원시키기 때문에 최대 중합속도에 이르는 시간은 짧아지는 것으로 생각된다. 그러나 수소에 의해 환원되어 형성된 활성티탄(III) 착물, B는 TEA에 의해 환원되어 형성된 활성 티탄(III) 착물, A에 비교하여 활성이 상대적으로 작고, 여분의 수소가 활성점에 흡착되기 때문에 수소분압이 증가할수록 빠른 중합시간내에 활성화가 되나 최대 중합속도는 작아지는 것으로 생각할 수 있다.

수소를 첨가함에 따라 활성이 상대적으로 작은 활성티탄(III) 착물, B가 형성되어 중합속도를 떨어뜨리는 현상은 다른 종류의 실험으로 확인할 수 있다. 즉, 수소를 첨가하지 않고 중합을 행하다 중합도중에

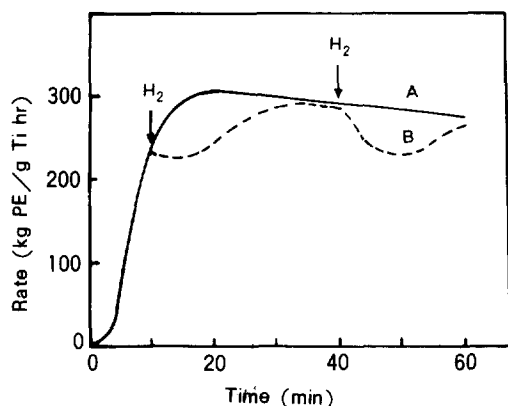
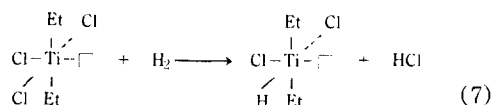


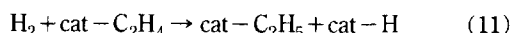
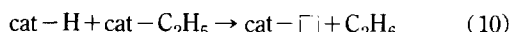
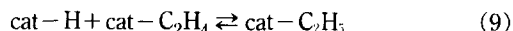
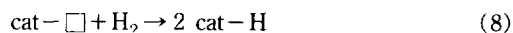
Fig. 5. Effect of hydrogen on a polymerization when hydrogen is added at the indicated points. Polymerization conditions are the same as those in Fig. 3 : (A) unmodified reaction, (B) modified with hydrogen.

수소를 첨가할 경우 Fig. 5에 나타난 것과 같이 중합속도가 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 TEA에 의해 불완전 환원된 비활성 티탄(IV) 착물이 수소에 의해 상대적으로 활성이 작은 활성 티탄(III) 착물, B로 되거나 TEA에 의해 환원된 활성티탄(III) 착물, A를 아래와 같은 반응에 의해 과환원시켜 활성이 작은 활성티탄(II) 착물로 만들기 때문일 것이다.



활성 티탄(III) 착물, A 활성 티탄(II) 착물

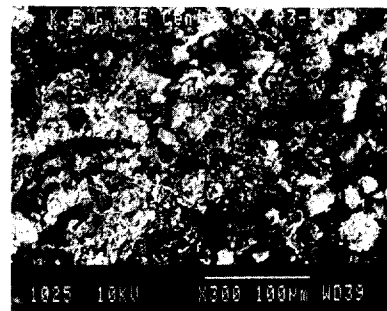
Fig. 5를 자세히 보면 중합도중에서 수소를 첨가함으로써 떨어졌던 중합속도곡선이 약 15분후에 활성을 회복하여 수소를 첨가하지 않은 속도곡선과 일치하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 금속촉매에 의한 올레핀의 수소첨가반응에서 수소의 역할에 대한 잘 알려진 아래와 같은 기본 반응을 고려하여 설명할 수 있다.¹⁷



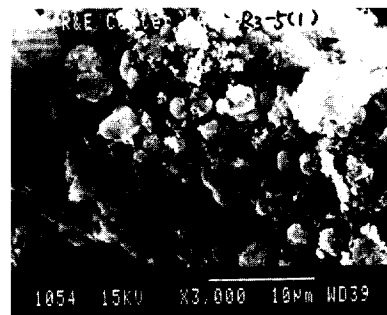
(8)~(10)식은 Horiuti-Polanyi 반응기구에 해당되며 (10)~(11)식은 Twigg-Rideal 반응기구에 해당되는 반응이다. (8)식은 수소의 해리흡착(dissociative adsorption)반응으로서 H_2/D_2 치환반응의 주요반응에 해당된다. 이 치환반응은 $TiCl_3/TEA$ 촉매계에 대해서는 대단히 빠르게 진행되나 $TiCl_3/DEAC$ 촉매계에서는 상대적으로 느리기 때문에¹⁷ 수소의 해리(혹은 산화)흡착은 티탄의 낮은 산화상태에서 일어나는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 본 촉매계를 감안하여 볼때 수소의 첨가에 의해 티탄의 산화가가 큰 (6)의 반응보다는 산화가가 작은 (7)의 반응이 지배적임을 알 수 있다. 흡착된 수소원자와 흡착된 에틸렌과 반응하여 에틸을 형성하는 반응 (9)는 수소와 에틸렌사이의 수소치환반응이 빠르게 진행되기 때문에 빠르게 진행되는 것으로 생각할 수 있다. 또한 (9)의 역반응도 수소첨가반응에 있어서는 빠른 것으로 생각할 수 있으나 중합에서는 이 반응이 성장사슬의 정지반응에 해당되기 때문에 매우 느리다.

(8)~(11)식의 반응과 (9)식의 역반응에서 생성 속도와 양의 차이가 있을 것으로 예상은 되나 중합 활성점과 수소의 반응에 의해 수소원자가 형성되는 것을 보았다. 이와 같이 생성된 촉매에 흡착되어 있는 수소원자는 중합에서 활성을 떨어뜨리는 역할을 하나 spill-over현상에 의해 흡착점에서 다른 흡착점으로 이동할 수 있다. 따라서 촉매에 흡착된 수소원자는 반응기내에 존재하는 TEA의 도움으로 (10)식과 같이 반응되어 새로운 활성점을 형성하고 이것이 빠른 시간내에 활성을 회복시키는 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 위와 같은 설명은 중합반응이 용매존재하의 슬러리상으로 행해졌기 때문에 수소의 분압외에도 단량체의 농도, TEA의 농도, 중합온도, 용매의 종류 등 여러가지 요인들이 중합속도에 영향을 미칠 수 있다는 점을 고려하면 정량적이라기 보다는 정성적으로 보는것이 타당할 것이다. 수소를 첨가함에 따른 촉매의 활성화속도는 중합도중에 채취한 중합물의 형태를 비교하여 보아도 알 수 있다. Fig. 6은 수소를 첨가하지 않고 Fig. 7은 수소를 첨가하였을 경우의 형태변화를 나타내고

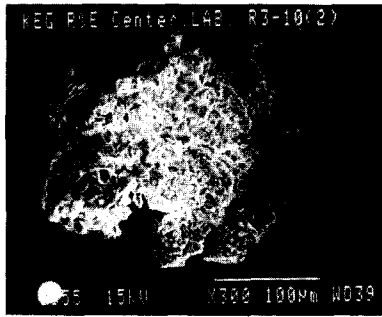
있다. 중합초기의 활성화 상태는 중합시간 5분에서 채취한 시료의 형태를 비교하여 보면 확실히 알 수 있다. Fig. 6(a), (b)와 Fig. 7(a), (b)에서 알 수 있듯이 수소를 첨가하지 않은 경우에는 활성화가 완전히 이루어지지 않아 Fig. 2에 나타난 촉매가 부입자로 완전히 분리되지 않고 있으니 수소를 첨가하는 경우에는 활성화속도가 빨라 같은 중합시간에도 불구하고 부입자로 깨어져 그 부입자 주위에 고분자의 성장이 상당히 진행되어 촉매의 부입자크기 (약 $0.3 \mu m$)보다 5배에서 10배까지 커졌음을 알 수 있다. 중합시간이 10분인 시점에서 채취한 시료를 보면 수소를 첨가하지 않은 경우에도 (Fig. 6(c)와 (d)) 고분자의 성장에 따른 전단력이라든지 교반기 등의 기계적 힘에 의해 부입자로 깨어져 각각의 부입자에서 활성점의 형성과정이 상당히 진행되어 고분자입자가 촉매의 부입자크기의 약 10배에 해당되는 $2\sim4 \mu m$ 로 성장되었음을 알 수 있다. 그러나 저배율로 보여주는 Fig. 6(c)로 부터 알 수 있듯이 이때까지도 촉



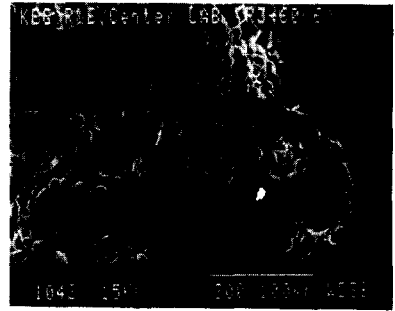
(a)



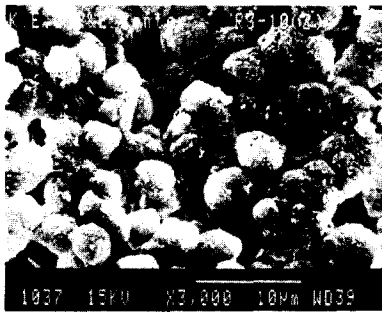
(b)



(c)



(g)

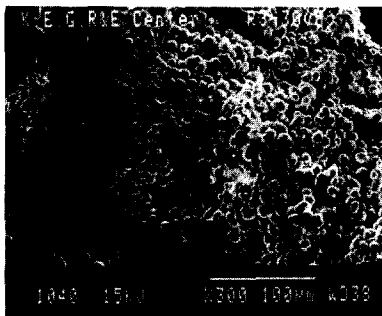


(d)



(h)

Fig. 6. SEM photographs of as-polymerized polyethylene after polymerization times of (a) and (b) 5 min, (c) and (d) 10 min, (e) and (f) 30 min, (g) and (h) 60 min. Polymerization conditions are the same as those in Fig. 3(A).



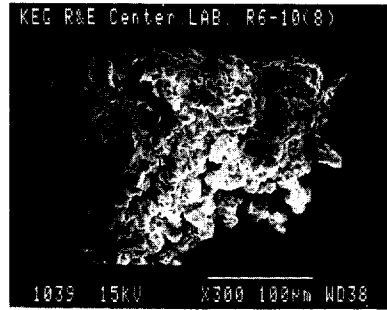
(e)



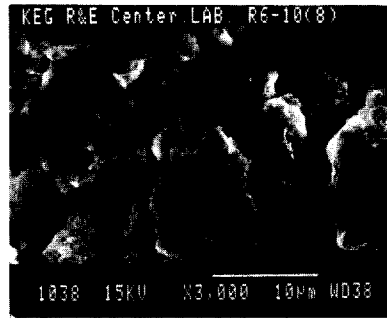
(f)

매의 활성화가 완전히 되지 못하고, 또한 이미 활성화된 촉매의 부입자에서 자라나는 고분자사슬의 정지반응이 자유롭지 못하여 결정성이 대단히 크고 분자량이 큰 고분자가 형성되어 에틸렌이 이 고분자층을 통하여 내부에 있는 촉매의 활성점까지 확산하는 것을 방해할 가능성이 많다. 반면에 수소를 첨가한 경우에는 앞서 고찰한 바와 같이 Ti-H 결합을 가진 활성점의 형성에 의해 티탄의 환원이 가속화되어 거의 모든 촉매의 부입자가 중합시점에서 10분이내에 활성화가 되었음을 알 수 있다(Fig. 7(c)와 (d)). 이때 촉매의 부입자에서 자라는 고분자 입자의 크기는 약 3~5 μm 로서 수소를 첨가하지 않은 경우보다도 큼을 알 수 있다. 이는 고분자사슬이 성장함과 동시에 수소원자에 의한 정지반응도 활발하여 활성점에서 고분자사슬의 이동속도가 크고 이 고분자층

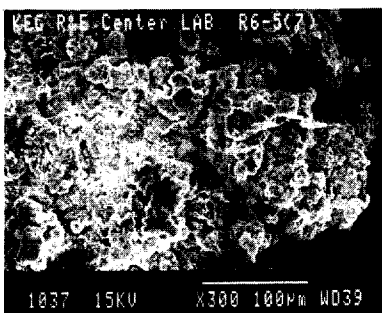
을 통한 에틸렌의 확산저항이 무시할 수 있어 각각의 고분자입자가 자유롭게 성장하기 때문이다. 중합시간이 30분인 시점에서 채취한 시료를 비교하면 촉매의 부입자에 있는 활성점으로 부터 고분자사슬이 자라는 성상의 차이를 확실히 알 수 있다. 수소를 첨가하지 않은 경우에는 (Fig. 6(e)와 (f)) 촉매의 부입자의 활성화가 완전히 진행되었음을 알 수 있다. 그러나 고분자사슬의 정지반응이 활발하지 않아 고분자사슬이 촉매의 활성점에서의 이동이 자유롭지 못한 상태에서 계속 성장하여 입자크기가 약 $10\ \mu\text{m}$ 로 커졌고 수소가 참여하지 않고 TEA만으로 활성화된 활성점의 활성도는 앞서 토론한 바와 같이 크고 일정하기 때문에 Fig. 6(e)에서 알 수 있듯이 고분자입자크기가 구형으로 거의 일정한 것을 알 수 있다. 그러나, 수소를 첨가한 경우에는 (Fig. 7(e)와 (f)) 수소에 의해 환원된 활성점과 TEA에 의해 환원된 활성점 등 활성이 다른 활성점들이 존재하고 동시에 수소원자에 의해 고분자사슬의 정지반응이



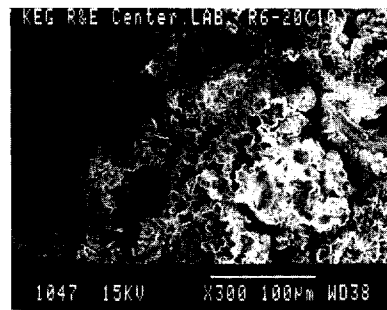
(c)



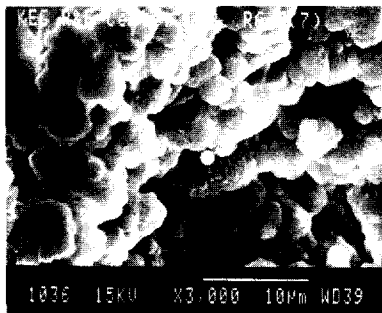
(d)



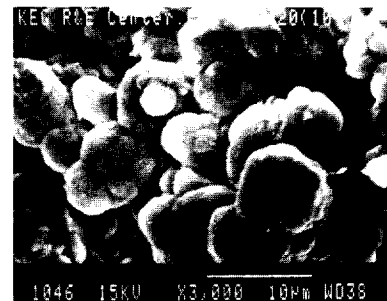
(a)



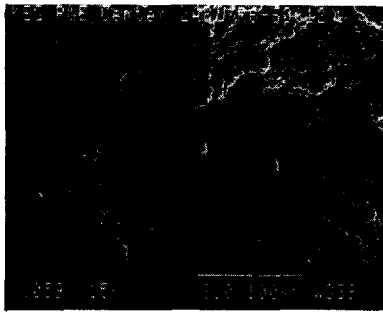
(e)



(b)



(f)



(g)



(h)

Fig. 7. SEM photographs of as-polymerized polyethylene after polymerization times of (a) and (b) 5 min, (c) and (d) 10 min, (e) and (f) 30 min, (g) and (h) 60 min. Polymerization conditions are the same as those in Fig. 3(D).

활발하여 그 크기가 $3\mu\text{m}$ 에서 $8\mu\text{m}$ 까지 다양한 크기의 고분자입자가 존재하는 것을 알 수 있다. 수소를 첨가하지 않은 경우 60분에서 채취한 시료의 SEM사진을 보면 고분자 사슬의 성장이 계속되어 분자량이 대단히 커지고 입자크기도 약 $15\mu\text{m}$ 로 커졌고 30분에서 채취한 시료와 마찬가지로 그 크기도 일정함을 알 수 있다(Fig. 6(g)와 (h)). 수소를 첨가한 경우에는 (Fig. 7(g)와 (h)) 활발한 정지반응과 활성이 다른 여러가지의 활성점이 존재하기 때문에 입자크기가 30분에서 채취한 시료와 비교하여 크지 않음을 알 수 있다. 또 한가지 재미있는 현상은 이와같이 다양한 활성점에서 성장한 다양한 크기의 고분자사슬이 수소원자의 작용에 의해 정지되어 활성점으로 부터 이동되어 형성된 입자끼리 뭉쳐 입자

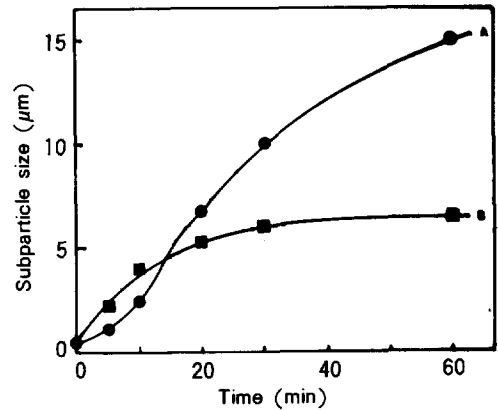
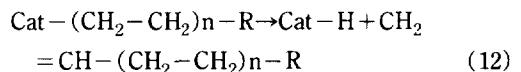


Fig. 8. Variation of subparticle size of nascent polyethylene as a function of polymerization time : (A) in the absence of hydrogen, (B) in the presence of hydrogen.

크기가 $10\sim 20\mu\text{m}$ 로 된다는 것이다.

중합시간과 수소첨가의 여부에 따라 달라지는 고분자 부입자의 크기의 변화를 정리하여 Fig. 8에 나타냈다. 수소를 첨가하지 않은 경우는 중합시간에 따라 입자크기가 선형적으로 증가함을 알 수 있고 수소를 첨가한 경우는 중합초기에는 수소가 존재하지 않은 경우보다 입자크기가 빨리 커지다 약 20분 이후에는 입자크기가 거의 일정하여 짐을 관찰할 수 있다.

중합시간에 따라 채취하여 고분자성상을 SEM에 의해 관찰한 같은 시료를 변형 Ubbelohde점도계를 사용하여 분자량을 측정하였다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 수소를 첨가하지 않은 시료가 수소를 첨가한 시료보다 분자량이 훨씬 큼을 알 수 있고 두 경우에 공히 중합초기에 분자량이 크게 증가하다 20분 이후에는 거의 일정하여 짐을 알 수 있다. 수소를 첨가하지 않은 경우에 20분 이후에 분자량이 선형적으로 증가하지 않는 것은 TEA, 에틸렌 등에 의해 고분자 사슬이 깨어지거나 자발적으로 깨어지기 때문이다. 자발적으로 사슬이 깨어지는 반응은 본 연구에서 시행한 낮은 중합온도(70°C)를 고려하면 무시할 정도일 것으로 예상된다.



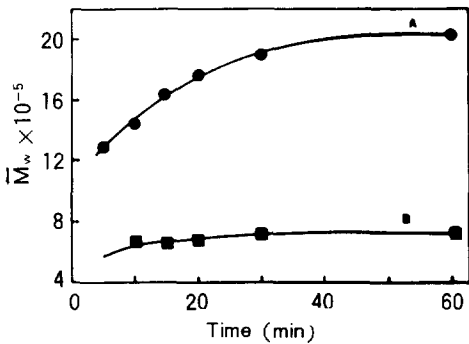
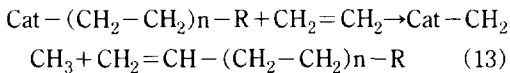
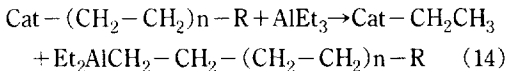


Fig. 9. Effect of hydrogen on weight-average molecular weight as a function of polymerization time. Polymerization conditions of (A) and (B) are corresponding to those of Fig. 3(A) and Fig. 3(D), respectively.

에틸렌단량체에 의한 연쇄이동 반응은 아래와 같이 나타낼 수 있으며,



TEA에 의한 연쇄이동반응은



로 나타낼 수 있는데 위 두반응 ((13), (14))이 수소가 존재하지 않을 때의 주된 연쇄이동반응일 것으로 예상된다. 물론 중합초기에 분자량이 매우 크고 결정성이 큰 고분자가 생성됨으로 인한 에틸렌의 확산저항 등의 요인도 분자량에 영향을 미치는 원인으로 고려하여야 할 것이다.

올레핀중합에서 수소의 역할을 연구함에 있어서 위에서 언급한 바와 같은 다양한 수소의 역할을 해석하기 위하여 단순히 수소의 첨가에 의한 분자량의 변화에 따른 확산저항의 크기차이만을 비교하거나,⁴ 수소첨가에 의한 새로운 종류의 활성점 형성등을 고려하지 않고 활성점의 수만을 고려하는 것은^{9,19,20} 상당한 무리가 따름을 예상할 수 있다. 본 연구에서 사용한 촉매계에 의한 에틸렌중합에서 수소의 영향을 보다 근본적이고 정량적으로 알아보기 위해서는

중합과정에서 수소에 의해 환원되는 활성점의 종류, 수, 활성도 등과 TEA에 의해 환원되는 활성점의 종류, 수, 활성도 등과 같은 인자와 수소에 의한 정지반응속도 등을 고려하여야 할 것이다. 이와 같은 연구는 ESCA나 EXAF 등의 분석법을 사용하고 확산저항을 완벽하게 무시할 수 있는 중합장치를 설계하여야 가능할 것이다.

결론

THF를 전자주게로 사용하여 MgCl_2 와 TiCl_4 를 3 : 1의 몰비로 용해시켜 이원금속 용액작물을 만든 후 침전법으로 분리한 고상촉매를 여러가지 방법을 중합하여 분석한 결과 $\text{TiMg}_{5.2}\text{Cl}_{14.1}(\text{THF})_{11.0}$ 의 조성을 가졌으며 에틸렌의 중합에서 낮은 에틸렌 압력 (3 kg/cm^2)에서도 $150 \text{ kg PE/g-Ti hr}$ 이상의 고활성을 보였다. 중합시에 수소분압이 증가할수록 평균 중합속도는 감소하였으나 수소의 첨가에 따라 TEA 만으로는 완전히 활성화되지 못한 티탄의 활성점은 수소원자의 작용에 의해 새로운 종류의 활성점이 중합초기에 형성되어 티탄의 활성점의 활성도가 가속화되었다. 수소에 의해 환원된 이 활성점은 TEA에 의해 환원된 활성점보다 활성도가 떨어졌다. 중합도중에 수소를 첨가함으로써 떨어졌다. 회복되는 중합속도곡선의 변화를 금속촉매에 의한 올레핀의 수소첨가반응기구를 이용하여 설명할 수 있었다. 중합과정에서 촉매의 부입자에서 고분자사슬이 자라는 정상을 SEM분석법으로 조사한 결과 수소를 첨가하지 않은 경우에는 활성화속도가 느리나 고분자 부입자 크기가 60분의 중합시간에 약 $15 \mu\text{m}$ 까지 성장하였으나, 수소를 첨가한 경우에는 중합시간 20분에 약 $5 \mu\text{m}$ 까지 성장하다 이후에는 수소에 의한 정지반응 등의 원인에 의해 거의 일정하였다. 이와 같은 수소에 의한 정지반응은 중합시간에 따른 분자량의 변화를 통하여 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. Guastella and U. Giannini, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 519 (1983).
2. T. Keii, Y. Doi, F. Suzuki, K. Soga, M. Tamura, and M. Murata, *Makromol. Chem.*, **185**, 1537 (1984).
3. C. D. Mason and R. J. Schaffhauser, *J. Polym. Sci.*, **9**, 661 (1971).
4. B. Boucheron, *Eur. Polym. J.*, **11**, 131 (1975).
5. J. C. W. Chien and Y. Flu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2881 (1987).
6. G. Natta, *Adv. Catal.*, **11**, 1 (1959).
7. J. D. Han, I. Kim, and S. I. Woo, *Polymer (Korea)*, **13**, 147 (1989).
8. I. Kim, J. H. Kim, and S. I. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 837 (1990).
9. E. M. Pijpers and B. C. Roest, *Eur. Polym. J.*, **8**, 1151 (1972).
10. I. Kim and S. I. Woo, *Polym. Bull.*, **22**, 239 (1989).
11. I. Kim and S. I. Woo, *Submitted to Makromol. Chem.*, (1990).
12. D. A. Skoog and D. M. West, "Analytical Chemistry", Saunders College, Philadelphia, 1980, PP 581.
13. J. H. Elliott, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2947 (1970).
14. P. Sobota, J. Utko, and Z. Janas, *J. Organomet. Chem.*, **316**, 19 (1986).
15. F. J. Karol, K. J. Cann, and B. E. Wagner, "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", Springer-Verlag, Berlin, 1988, PP. 149.
16. I. Kim and S. I. Woo, *Polymer J.*, **21**, 697 (1989).
17. J. M. Thomas and W. J. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York, 1967, PP. 384.
18. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha, Tokyo, 1972, PP. 119.
19. I. W. Parsons and T. M. Al-Turki, *Polymer Commun.*, **30**, 72 (1989).
20. J. C. W. Chien and C. I. Kuo, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2707 (1986).