

MgCl₂/Ti(OBu)₄/SiCl₄/DMS/TiCl₄-Al(C₂H₅)₃계촉매에 의한 에틸렌중합반응의 운동학상수결정

김명희, 맹태원, 리상룡

정애하는 최고령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《수학, 물리학, 화학, 생물학과 같은 기초과학부문에서 과학기술발전의 원리적, 방법론적기초를 다져나가면서 세계적인 연구성과들을 내놓아야 합니다.》

폴리에틸렌을 합성하기 위한 중합촉매를 개발하는데서 중합반응의 운동학을 고찰하는것은 매우 중요한 문제로 나선다. 선행연구들에 찌글러-나따계촉매에 의한 운동학연구 결과들이 많이 소개되었지만 촉매활성중심의 불활성화반응운동학상수결정과 관련한 연구 결과를 구체적으로 소개한 자료는 극히 드물다.

우리는 찌글러-나따계촉매에 의한 에틸렌중합반응에서 분자량분포값에 기초하여 실험적으로 결정하기 어려운 활성중심의 농도 및 진실한 속도상수와 성장사슬의 평균수명을 계산하기 위한 연구를 하였다.

1. 에틸렌중합방법

중합반응기안을 잘 건조시키고 질소로 충분히 치환한 다음 일정한 량의 용매를 첨가한다. 다음 트리에틸알루미늄+헥산용액에 촉매를 넣고 교반하면서 일정한 온도에서 일정한 시간동안 촉매활성중심형성반응을 진행한다. 그리고 주어진 중합온도까지 중합반응기의 온도를 높이고 에틸렌을 일정한 압력으로 공급하면서 중합시킨다.

에틸렌의 중합속도는 항온이 보장된 에틸렌계량조의 압력저하로 측정하였다. 일정한 시간동안 중합시킨 다음 미반응에틸렌을 배기시키고 촉매를 분해시킨 다음 중합반응기를 방온도까지 식히고 현탁중합물을 꺼내어 려과기로 용매와 중합물을 분리하였다.

중합물을 항온(80℃)이 보장된 질소분위기의 건조로에서 2h동안 진공건조하여 질량을 측정하고 촉매의 활성을 평가하였다.

촉매의 활성은 촉매의 질량(g), 시간당 PE의 생성량(g)으로 평가하였다. PE의 분자량과 분자량분포는 선행연구[1]의 방법으로 측정하였다.

2. 활성중심의 농도, 진실한 촉매의 불활성화속도상수 및 성장사슬의 평균수명 계산식 유도

실험적으로 사슬성장반응속도상수를 결정하면 촉매의 불활성화속도상수를 결정할수 있다. 올레핀중합반응에 쓰이는 배위화합물촉매들의 활성을 평가하는 운동학적인 척도는 사슬성장반응속도이다.[2, 3]

담체에 담지된 촉매성분 TiCl₄과 Al(C₂H₅)₃의 호상작용으로 생성된 성분들은 모두 활성중심으로 되지 않으며 중합시간에 따라 활성중심의 농도는 변한다.

선행연구[4]에 의하면 찌글러형계촉매에서 활성중심의 농도는 다음과 같이 변한다.

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C^2 + k_1 \cdot C \quad (1)$$

여기서 C 는 활성중심의 농도, k_2 는 활성중심의 겔보기2분자불활성화반응속도상수, k_1 은 활성중심의 1분자불활성화반응속도상수이다.

만일 활성중심의 농도가 겔보기2분자불활성화반응에 의하여 감소한다면 활성중심의 농도는 다음과 같이 표시된다.

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C^2 \quad (2)$$

웃식을 변수분리하고 적분한 다음 $k_{\text{겔}}C_M$ 으로 나누면

$$\frac{1}{k_{\text{겔}} \cdot C_M \cdot C_t} - \frac{1}{k_{\text{겔}} \cdot C_M \cdot C_0} = \frac{k_2}{k_{\text{겔}} \cdot C_M} t \quad (3)$$

이다. 즉

$$\frac{1}{R_t} - \frac{1}{R_0} = k_2^{\text{겔}} t \quad (4)$$

이다. 여기서 C_t 는 시간 t 에서의 활성중심수, R_0 은 초기속도, $k_{\text{겔}}$ 은 성장반응속도상수,

$k_2^{\text{겔}} = \frac{k_2}{k_{\text{겔}} \cdot C_M}$ 는 겔보기2분자불활성화반응속도상수이다.

다음 활성중심의 농도가 1분자반응에 의하여 감소한다면 그것의 농도는 다음과 같이 표시된다.

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C \quad (5)$$

웃식을 변수분리하고 적분하면 다음과 같다.

$$\ln R_t = \ln R_0 - k_1 t$$

실지 반응에 참가하는 촉매 1mol당 활성중심의 물질량수를 C 라고 하면 중합반응속도는 $R_t = k_{\text{겔}} C_M C_t$ 와 같다.

한편 생성된 폴리에틸렌의 수평균중합도는 다음과 같이 표시할수 있다.

$$\overline{P}_n = \frac{t \text{시간동안 중합된 단량체의 물질량수}}{t \text{시간동안 얻어진 중합체의 물질량수}} = \frac{\int_0^t \sum R_t dt}{C_t + \int_0^t \sum R'_t dt} \quad (6)$$

식에서 R_t 는 중합속도, R'_t 는 사슬이동 및 정지반응속도들의 합, C_t 는 시간 t 에서 성장고분자사슬의 개수(살아있는 활성중심수)이다.

웃식을 변형하면

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{C_t}{\int_0^t \sum R_t dt} + \frac{\int_0^t \sum R'_t dt}{\int_0^t \sum R_t dt} \quad (7)$$

이다. 여기서

$$\int_0^t R_t dt = \overline{R_t} \cdot t, \quad \int_0^t \sum R'_t dt = \sum \overline{R'_t} \cdot t$$

로 놓으면

$$\frac{1}{\overline{P_n}} = \frac{C_t}{\overline{R_t}} \cdot \frac{1}{t} + \frac{\sum \overline{R'_t}}{\overline{R_t}} \quad (8)$$

와 같다.

$\overline{P_n}$ 와 반응시간사이의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{1}{\overline{P_n}} = \frac{1}{\overline{P_{n,\infty}}} + \frac{\beta}{t} \quad (9)$$

식 (8)과 (9)로부터

$$\beta = \frac{C_t}{\overline{R_t}}, \quad \frac{\sum \overline{R'_t}}{\overline{R_t}} = \frac{1}{\overline{P_{n,\infty}}}$$

로 된다.

이로부터 실험적으로 $\overline{M_w}$ 를 결정할수 있기때문에 시간에 따르는 $\overline{M_w}$ 의 변화곡선의 경사로부터 활성중심의 농도는 다음과 같이 구할수 있다.

$\overline{M_w}-t$ 사이의 관계에서 경사도를 α 라고 하면

$$\frac{1}{\overline{P_n}} = \frac{Q \cdot M}{\overline{M_{w,\infty}}} + \frac{Q \cdot M \cdot \alpha}{t} \quad (10)$$

로 된다. 여기서 $Q = \overline{M_w} / \overline{M_n}$, M 은 단량체의 분자량이다.

주어진 시간 t 에서 활성중심의 농도는

$$C_t = \alpha \cdot M \cdot Q \cdot R_t \quad (11)$$

로 된다.

중합반응속도식 $R_t = k_{\text{st}} \cdot C_M \cdot C_t$ 로부터 성장반응의 속도상수는

$$k_{\text{st}} = \frac{R_t}{C_M \cdot C_t} \quad (12)$$

로 되며 2분자불활성화반응인 경우 진실한 불활성화반응속도상수는 $k_2^{\text{결}} = \frac{k_2}{k_{\text{st}} \cdot C_M}$ 로부터

$$k_2 = k_2^{\text{결}} k_{\text{st}} C_M \quad (13)$$

으로 된다.

다음으로 중합도와 시간사이의 관계곡선의 절편값으로부터 성장사슬의 평균수명을 구할수 있다.(공촉매에 의한 사슬이동반응이 없는 경우)

$$\frac{\sum \overline{R_t}}{\overline{R_t}} = \frac{Q \cdot M'}{\overline{M_{w,\infty}}} + \frac{\overline{R_{o1}} + \overline{R_s}}{\overline{R_t}} \quad (14)$$

여기서 $\overline{R_{o1}}$ 는 단량체에 의한 평균사슬이동속도(주어진 시간 t 까지), $\overline{R_s}$ 는 촉매의 불활성화에 의한 평균정지반응속도(주어진 시간 t 까지)이다.

식 (14)에서 $\frac{\bar{R}_0}{R_t}$ 와 $\frac{\bar{R}_s}{R_t}$ 를 분리하여 보면

$$\frac{\bar{R}_0}{R_t} = \frac{k_{01} \cdot C_M \cdot C_t}{k_{s1} \cdot C_M \cdot C_t} = \frac{k_{01}}{k_{s1}} \quad (15)$$

이고

$$\frac{\bar{R}_s}{R_t} = \frac{\bar{R}_s \cdot t}{R_t \cdot t} = \frac{C_0 - C_t}{R_t \cdot t} \quad (16)$$

이다. 여기서 $\bar{R}_t \cdot t$ 는 t 시간까지 반응에 참가한 단량체의 총 물질량수, $\bar{R}_s \cdot t$ 는 t 시간까지 반응에서 없어진 활성중심수이다.

그러므로

$$\frac{k_{01}}{k_{s1}} + \frac{C_0 - C_t}{\bar{R}_t \cdot t} = \frac{Q \cdot M}{M_{w,\infty}} \quad (17)$$

$$\frac{k_{01}}{k_{s1}} = \frac{Q \cdot M}{M_{w,\infty}} - \frac{C_0 - C_t}{\bar{R}_t \cdot t} = \frac{Q \cdot M \cdot \bar{R}_t \cdot t - \bar{M}_{w,\infty} \cdot (C_0 - C_t)}{\bar{M}_{w,\infty} \cdot \bar{R}_t \cdot t} \quad (18)$$

로부터 k_{01} 를 구할수 있다.

다음 주어진 시간에서 단위시간동안에 한개의 활성중심에서 성장한 사슬의 수는 $n=R_{01}/C_t$ 로 표시할수 있다.

$$n=R_{01}/C_t=(k_{01} C_t C_M)/C_t=k_{01} \cdot C_M \quad (19)$$

따라서 한개의 사슬이 성장하는데 걸리는 시간은 $\bar{L}=1/n$ 즉

$$\bar{L} = \frac{1}{k_{01} \cdot C_M} \quad (20)$$

이다. 여기서 R_{01} 는 평균이동속도로 표현되기때문에 성장사슬의 수명은 평균수명으로 된다.

3. MgCl₂/Ti(OBu)₄/SiCl₄/DMS/TiCl₄-Al(C₂H₅)₃계촉매에 의한 에틸렌중합반응에서 운동학상수들의 결정

에틸렌중합은 운동학적영역에서 Al(C₂H₅)₃에 의한 사슬이동반응과 활성변화가 없는 조건인 Al/Ti 물질량비 300, 촉매농도 0.032g/L, 압력 1MPa에서 진행하였다.

각이한 온도에서 반응시간에 따르는 에틸렌중합속도변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 에틸렌중합속도는 시간이 증가함에 따라 감소한다. 이것은 촉매의 활성중심이 반응시간에 따라 불활성화되기때문이다.[4] 실험에서 리용한 에틸렌의 순도는 매우 높으므로 촉매활성중심의 불활성화에 참가하는 불순물은 거의 없다. 위의 실험조건에서 중합속도는 촉매활성중심의 자체농도변화와만 관련되어있다.

각이한 온도에서 시간에 따르는 $1/R$ 변화를 그래프로 그리면 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 매 반응온도에서 시간에 따라 $1/R$ 은 20min까지 선형으로 변한다. 이것은 이 촉매

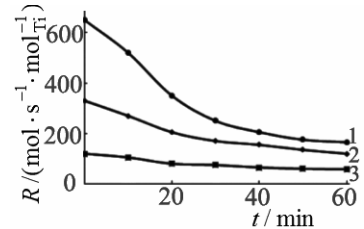


그림 1. 각이한 온도에서 반응시간에 따르는 에틸렌중합속도
1-3은 반응온도가 각각
80, 70, 60℃인 경우

계의 활성중심의 농도가 20min까지는 2분자반응에 의하여 감소된다는것을 보여준다.
20min후 $\lg R$ - t 관계 그래프는 그림 3과 같다.

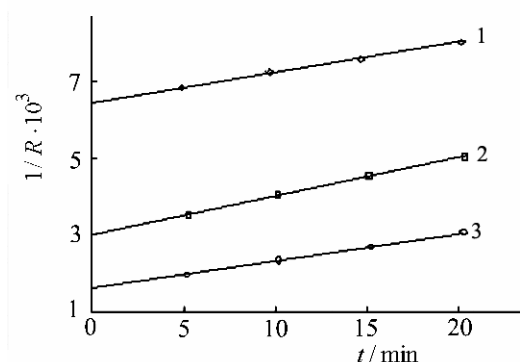


그림 2. 각이한 온도에서 시간에 따르는 $1/R$ 변화
1—3은 반응온도가 각각 80, 70, 60°C인 경우

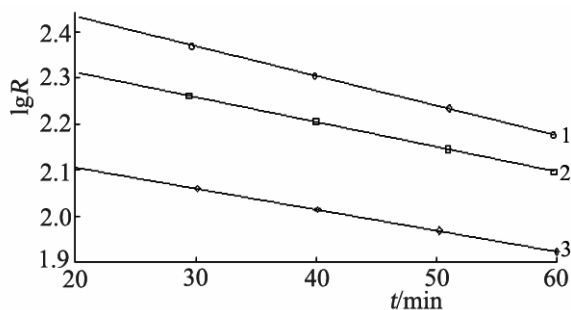


그림 3. t - $\lg R$ 관계 그래프
1—3은 반응온도가 각각 80, 70, 60°C인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 20min이후부터 반응시간에 따르는 $\lg R$ 의 의존관계는 선형이다. 이로부터 중합 20min후 이 촉매의 활성중심은 1분자반응물림새로 불활성화된다는 것을 알수 있다. t - $1/R$, t - $\lg R$ 의존관계로부터 각이한 온도에서 $k_2^{\text{결}}$ 과 $k_1^{\text{결}}$ 의 값을 결정하고 아레니우스식에 따라 2분자, 1분자불활성화반응속도상수의 온도의존성을 밝히었다.(표, 그림 4)

표. 각이한 온도에서 $k_2^{\text{결}}$, $k_1^{\text{결}}$ 의 값

$T/^\circ\text{C}$	80	70	60
$k_2^{\text{결}}/(\cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.102	0.909 7	0.751 3
$k_1^{\text{결}}/\text{min}$	0.014 99	0.013 04	0.010 96

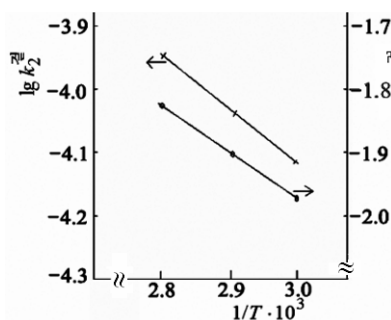


그림 4. 온도에 따르는 $\lg k_2^{\text{결}}$,
 $\lg k_1^{\text{결}}$ 그래프

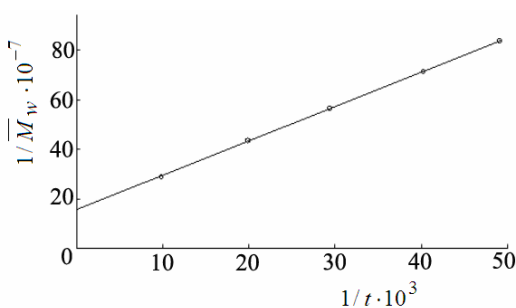


그림 5. $1/t$ 에 따르는 $1/\overline{M}_w$ 의 변화

그림 4로부터 구한 2분자, 1분자불활성화반응속도상수의 온도의존성은 다음과 같다.

$$k_2^{\text{결}} = 0.076 2 \cdot \exp(-19.1/RT)$$

$$k_1^{\text{결}} = 2.988 \cdot \exp(-15.5/RT)$$

담체촉매를 리용하여 에틸렌을 중합할 때 $1/t$ 에 따르는 $1/\overline{M}_w$ 의 변화는 그림 5와 같다.

그림 5로부터

$$\overline{M}_{w,\infty} = 5.56 \cdot 10^6, \alpha = \frac{d(1/\overline{M}_w)}{d(1/t)} = 1.18 \cdot 10^{-5}$$

이다. 즉 중합시간과 \overline{M}_w 사이의 관계를 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{1}{\overline{M}_w} = \frac{1}{5.56 \cdot 10^6} + \frac{1.18 \cdot 10^{-5}}{t} \quad (21)$$

시간에 따르는 중합속도의 변화와 분자량변화의 실험자료로부터 1h후의 반응속도 ($t=60\text{min}$)에 대응하는 활성중심의 농도는

$$C_{60} = 1.18 \cdot 10^{-5} \cdot 28 \cdot 2.7 \cdot \overline{R}_{60} \quad (22)$$

에 의하여 계산할 수 있다. 여기서 28은 단량체의 분자량이고 2.7은 초고분자량폴리에틸렌 (UHMWPE)의 다분산도이다.

중합시간과 분자량사이의 관계는 $\overline{R}_{60} = 80 \text{mol}/(\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{Ti}})$ 이므로 $C_{60} = 0.0714 \text{mol}/\text{mol}_{\text{Ti}}$ 이다. 최대속도($t=0$)에 대응하는 활성중심의 농도는 $C_0 = 0.133 \text{mol}/\text{mol}_{\text{Ti}}$ 이다.

식 (12)에 따라 성장반응속도상수는

$$k_{\text{성}} = \frac{\overline{R}_{60}}{C_M \cdot C_{60}} = \frac{80}{0.6 \cdot 0.0714} = 1867.4 (\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s}))$$

이다. 여기서 0.6은 mol/L로 표시한 단량체의 농도이다.

앞에서 구한 60°C, 1MPa에서 겔보기 2분자불활성화반응속도상수로부터

$$k_2 = k_2^{\text{겔}} k_{\text{성}} C_M = 0.7513 \cdot 10^{-4} \cdot 1867.4 \cdot 0.6 = 0.084 (\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s}))$$

이다. 다음 식 (22)로부터 R_{60} , C_{60} 값을 넣고 k_{01} 를 계산하면 $k_{01} = 0.025 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 이다.

식 (19)로부터 단위시간동안에 한개 활성중심에서 성장한 사슬의 수는

$$n = k_{01} \cdot C_M = 0.025 \cdot 0.6 = 0.015 (\text{s}^{-1})$$

이다. 1개의 사슬이 성장하는데 걸리는 시간은 식 (20)으로부터 $\overline{L} = 1/n \approx 66.7 \text{s}$ 이다.

맺는 말

MgCl₂/Ti(OBu)₄/SiCl₄/DMS/TiCl₄-Al(C₂H₅)₃계 촉매에 의한 에틸렌중합반응의 분자량분포값으로부터 실험적으로 결정하기 힘든 활성중심의 농도, 진실한 촉매의 불활성화속도상수와 성장사슬의 평균수명을 계산할 수 있는 식들을 유도하였다.

유도한 식들을 리용하여 MgCl₂/Ti(OBu)₄/SiCl₄/DMS/TiCl₄-Al(C₂H₅)₃계 촉매에 의한 에틸렌중합반응의 운동학상수를 결정하였다.

참고 문헌

- [1] 김명희 등; 화학과 화학공학, 5, 5, 주체91(2002).
- [2] Oskar Nuyken; Basted Ziegler Catalysis-Fundamental Chemistry, Springer, 206~218, 1989.
- [3] F. T. Edelman; Coordination Chemistry Reviews, 318, 29, 2016.
- [4] L. Wild et al.; J. Polymer. Sci., A 9, 12, 2137, 1971.

**Determination of the Kinetic Constant in Polymerization
Reaction of Ethylene by $\text{MgCl}_2/\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{SiCl}_4/
DMS/\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ System Catalyst**

Kim Myong Hui, Maeng Thae Won and Ri Sang Ryong

We derived formulas that could calculate the concentration of the active center, the true deactivation rate constant of catalyst and the average life of propagation chain, which were difficult to determine experimentally, with the distribution value of molecular weight in the polymerization reaction of ethylene by $\text{MgCl}_2/\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{SiCl}_4/\text{DMS}/\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ system catalyst. We determined the kinetic constant of the polymerization reaction of ethylene by $\text{MgCl}_2/\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{SiCl}_4/\text{DMS}/\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ system catalyst using derived formulas.

Keywords: ethylene, polymerization, molecular weight distribution