

메틸알루목산의 안정성에 미치는 3급아민유도체들의 영향

김용화, 박준철, 맹래원

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자들은 우리 나라의 현실이 요구하는 문제를 연구하여야 하며 우리 인민에게 필요한것을 만들어 내기 위하여 노력하여야 합니다.》(《김일성전집》 제35권 374페이지)

메틸알루목산(MAO)은 일반적으로 톨루올매질속에서 트리메틸알루미늄(TMA)과 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 결정수화물과의 반응에 의하여 합성되어 올레핀중합에서 메탈로센 촉매와 함께 중요한 촉매성분으로 리용되고있다.[1, 2] 그러나 보관과정에 겔 또는 겔형성 물질들이 침전되는것으로 하여 좋은 안정성을 가진 메틸알루목산을 합성하는것이 세계적인 추세로 되고있다.[3] 특히 MAO는 다른 고급알킬알루목산에 비하여 톨루올에 대한 용해도가 작으므로 립자들이 분리 및 응집되어 겔화될수 있는 경향이 더 크다.[4]

최근 용매로 톨루올과 같은 방향족용매를 리용하는 경우 겔 또는 립자들이 려과분리되어도 2~3주후에는 용액속에서 겔이 또다시 형성될수 있다는것이 밝혀졌다.[4]

일반적으로 겔화되는 현상은 립접한 MAO사슬들사이, MAO에 남아있는 미반응TMA와 MAO사이에 배위결합이 일어나 유기용매속에서 MAO의 용해도가 작아지기때문이라고 볼수 있다.

겔화를 막고 유기용매에 대한 높은 안정성을 가지는 MAO는 MAO에 일정한 종류의 유기화합물들을 첨가하여 얻을수 있다.

우리는 MAO를 여러가지 3급아민유도체들로 처리하여 MAO의 겔형성을 방지하고 안정성을 높이기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시료제조 공기에 예민한 화합물들을 취급하는 모든 조작들은 고순도질소($\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} \leq 5 \cdot 10^{-4}\%$)로 치환된 불활성분위기에서 진행하였다.

TMA는 요드화비스무트촉매의 존재하에서 TEA와 요드화메틸사이의 알킬기교환법으로 90°C 에서 합성하고 진공증류하여 얻은 $80^\circ\text{C}/1.25\text{kPa}$ 류분을 리용하였다.

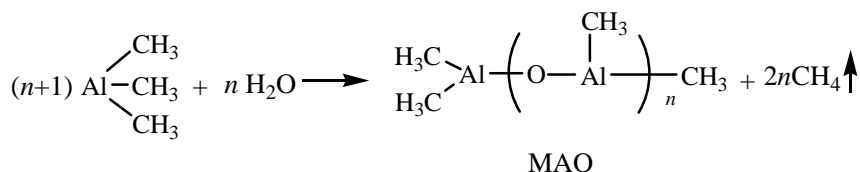
류산알루미늄결정수화물($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 공업순)은 리용하기 전에 80°C 에서 2h동안 건조시켰다.

공업용톨루올은 농류산으로 처리하고 NaHCO_3 포화용액, 2mol/L HCl용액, 탈이온수로 여러번 세척한 다음 류산마그네시움으로 건조시키고 질소분위기에서 금속나트륨을 넣고 분

별 증류하였다.

트리에틸아민(98.5%), 트리부틸아민(98.5%), 트리헥실아민(98.5%), 트리-*n*-옥틸아민(98.5%)은 리용하기 전에 분자채 3A로 건조시켰다.

모든 장치들은 고순도질소분위기에서 충분히 말리우고 냉각시켜 리용하였다.



MAO합성 TMA 25.6g(0.12mol)을 250mL들이 둥근밀플라스크에 넣고 105mL의 톨루올로 희석하였다. 500mL들이 둥근밀3구플라스크에서 33.35g의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 를 180mL의 톨루올에 희석하였다. 이것들을 얼음욕에서 -15°C 이하로 냉각시켰다.

TMA의 톨루올용액을 일정한 압력의 질소분위기에서 세계 교반하면서 류산알루미늄 결정수화물이 들어있는 플라스크에 적하하고 30°C 까지 천천히 가열하였다. 30°C 에서 4h동안 반응시킨 후 온도를 항온조에서 50°C 까지 천천히 올리고 6h동안 더 반응시켰다. 러파 및 경사분리하여 얻은 용액을 감압증류장치에서 증발농축하여 MAO의 톨루올용액 50g(Al 300mmol포함)을 얻었다.

Al함량결정 EDTA역적정법으로 시료속의 Al함량을 결정하였다.

용액 250mL에서 2mL를 분취하여 100mL들이 삼각비커에 넣었다. 여기에 0.05mol/L EDTA 10mL와 초산완충용액 10mL를 첨가하고 디티졸지시약을 록색이 나타날 때까지 넣은 다음 0.05mol/L ZnSO_4 용액으로 적정하였다. 적정끝점은 용액의 색이 적색으로 변하는 순간으로 하였다. Al의 함량(%)은 다음식으로 결정하였다.

$$\text{Al함량} = \frac{(MV - M_1V_1) \times 27}{a \times 1000} \times \frac{250}{2} \times 100$$

여기서 a 는 시료의 량, M , V 는 EDTA의 몰농도와 체적, M_1 , V_1 는 ZnSO_4 의 몰농도와 체적이다.

3급아민유도체에 의한 MAO용액의 처리 메틸알루목산의 톨루올용액이 들어있는 슈렌그판에 미량의 3급아민유도체(트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민, 트리-*n*-옥틸아민)를 첨가하고 10min동안 흔들어준 다음 방온도에서 30일동안 보관하였다.

30일 후 매 시료에 대하여 Al함량을 측정하고 첫 겔형성주기를 결정하였다.

실험결과 및 해석

트리알킬아민들은 활성수소원자는 부족하지만 전자가 풍부한 질소원자를 가지고있기 때문에 MAO를 안정화시키는 효과가 있다고 볼수 있다.

전자가 풍부한 헤테로원자를 가진 화합물들은 용액속에서 먼저 미반응TMA와 호상작용하여 그것의 반응성을 줄이므로 용액의 안정성을 보다 높일수 있다.

여러가지 3급아민유도체첨가제들의 안정화효과 여러가지 3급아민유도체첨가제들을 넣은 경

우 MAO톨루올용액의 안정화효과를 검토한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 여러가지 3급아민유도체첨가제들의 안정화효과

3급아민유도체		Al함량/mmol		첫 겔형성시간/d	Al손실량/%
종류	첨가량/mol%	첨가전	첨가후		
트리에틸아민	1.0	300	278	7	7.3
트리부틸아민	1.0	300	300	20	0.0
트리헥실아민	1.0	300	300	23	0.0
트리- <i>n</i> -옥틸아민	1.0	300	300	≥30	0.0

시료용액 50g, 온도 25℃, 교반시간 10min

표 1에서 보는바와 같이 3급아민유도체에서 알킬기의 탄소원자수가 증가함에 따라 첫 겔형성시간이 길어지며 Al손실량도 적어진다는것을 알수 있다. 트리에틸아민으로 처리한 경우 7일만에 겔이 형성되며 트리부틸아민, 트리헥실아민의 경우에는 Al손실량이 없지만 첫 겔형성시간이 25일이하로서 안정화효과가 비교적 약하다.

이것은 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민과 MAO중의 미반응TMA와의 반응성이 트리-*n*-옥틸아민과의 반응성보다 약하므로 안정화효과가 약해지기때문이라고 볼수 있다. 그러므로 MAO를 안정화시키는데서 트리-*n*-옥틸아민이 첨가제로서 가장 좋다.

트리-*n*-옥틸아민첨가량에 따르는 안정화효과 트리-*n*-옥틸아민의 농도를 변화시키면서 MAO톨루올용액의 안정화효과를 검토한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 트리-*n*-옥틸아민첨가량에 따르는 안정화효과

트리- <i>n</i> -옥틸아민 첨가량/mol%	Al함량/mmol		첫 겔형성시간/d	Al손실량/%
	첨가전	첨가후		
0.2	300	281	12	6.3
0.4	300	291	28	3.0
0.6	300	298	≥30	0.7
0.8	300	300	≥30	0.0
1.0	300	300	≥30	0.0
1.2	300	300	≥30	0.0

온도 25℃, 교반시간 10min

표 2에서 보는바와 같이 트리-*n*-옥틸아민의 첨가량이 0.8mol%이상일 때 첫 겔형성시간이 길고 Al의 손실량이 없다. 이것은 첨가제의 량이 적을 때에는 미반응TMA와 반응하는 량이 적기때문이라고 볼수 있다.

그러나 첨가제의 량이 너무 많을 때에는 MAO의 활성이 낮아지게 된다. 따라서 가장 좋은 용액안정성과 촉매활성을 얻기 위하여서는 첨가제의 량을 MAO량의 0.8~1.0mol%로 하는것이 좋다.

온도의 영향 MAO의 겔형성은 온도에 매우 예민하다. 각이한 온도에서 MAO톨루올용액의 안정화효과를 검토한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 안정화효과에 미치는 온도의 영향

3급아민유도체	첨가량/mol%	Al함량/mmol	온도/°C	첫 겔형성시간/d	Al손실량/%
트리- <i>n</i> -옥틸아민	0.8	300	25	47	0.0
트리- <i>n</i> -옥틸아민	0.8	271	30	35	10.0
트리- <i>n</i> -옥틸아민	0.8	265	35	27	11.7
트리- <i>n</i> -옥틸아민	0.8	257	40	21	14.3
트리- <i>n</i> -옥틸아민	0.8	242	45	12	19.3
트리- <i>n</i> -옥틸아민	0.8	233	50	6	22.3

시료용액 50g, 온도 25°C, 교반시간 10min

표 3에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 첫 겔형성시간은 급격히 짧아지며 Al 손실량은 급격히 증가한다. 이것은 온도가 높아짐에 따라 MAO톨루올용액의 겔형성능력이 세지기때문이라고 볼수 있다.

따라서 MAO톨루올용액을 방온도에서 보관하는것이 유리하다.

맺는 말

메틸알루목산의 안정성을 높이기 위한 가장 좋은 첨가제는 트리-*n*-옥틸아민이며 그것의 최적농도는 0.8mol%이고 처리후 첫 겔형성시간은 25°C에서 47일로서 가장 길다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 59, 6, 90, 주체102(2013).
- [2] 김용학 등; 화학과 화학공학, 4, 28, 주체99(2010).
- [3] Y. Zhang; J. Polym. Sci., A 43, 1261, 2005.
- [4] S. A. Sangokoya et al.; USP 5235081, 1993.

주체104(2015)년 11월 5일 원고접수

Effect of Tertiary Amine Derivates on the Stability of Methyl Alumoxane

Kim Yong Hak, Pak Jun Chol and Maeng Thae Won

The best additive for enhancing the stability of methyl alumoxane is tri-*n*-octyl amine, and its optimum concentration is 0.8mol%, the first gel formation period after treating is the longest as 47d at 25°C.

Key words: methyl alumoxane, stability