

α -Olefin 중합용 $MgCl_2$ 담지 Ziegler-Natta/Metallocene Hybrid 촉매에 관한 연구

한 재혁, 정 진석, 조 한석, 이 화영
서울대학교 화학공학과

A Study on the $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta/Metallocene Hybrid Catalysts for α -Olefin Polymerization

Jae Hyuck Han, Jin Suk Chung, Han Suk Cho, Wha Young Lee
Department of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

W.Kaminsky에 의해 1980년에 metallocene과 MAO에 의한 균일계 중합 촉매계가 발견된 이래 이 촉매계의 중합특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1]. 메탈로센 중합 촉매계는 기존의 지글러-나타의 불균일계와는 다른 여러가지 균일계 중합 특성을 가지고 있으나 조촉매의 과량 사용등과 같은 해결해야할 문제점을 가지고 있다.

이론

metallocene은 균일한 활성점을 가진 관계로 중합체의 분자량 분포가 좁고 공중합체의 sequence 분포도 동일하여 에틸렌과 α -olefin과의 공중합시 우수한 물성의 중합체를 형성하는 것으로 알려져 있다. Metallocene에 의한 LLDPE는 M_w 의 각 fraction에 대해 동일한 공단량체 함량을 나타내며 이러한 특성은 중합체의 높은 내충격성, 높은 투명도, 낮은 용점등의 장점으로 나타난다[2]. Metallocene 촉매계가 지닌 공정상의 문제점을 개선하려는 노력중 하나는 cation d^0 metallocene을 사용하거나 다른 조촉매를 사용하여 MAO의 사용량을 줄이려는 것이고[3] 다른 하나는 적당한 담체에 metallocene을 담지 하는 것이다. 담지 기술은 기존의 공정에 metallocene 촉매계를 도입할 수 있는 방법으로서 많은 연구가 진행되고 있다. 담지에 의한 잇점은 촉매의 안정화에 필요한 MAO의 양을 최소화 할수 있고 담지된 촉매가 서로 분리 되어 균일계 중합시 발생할 수 있는 bimolecular reaction에 의한 비활성화를 막을 수 있다는 점이다[4]. 그러나 지글러-나타계와는 달리 아직 까지 확실한 담지 방법은 나오지 못한 상태이며 metallocene을 담체에 담지할 경우 활성이 낮아지는 문제점을 가지고 있다. 다만 중합시 MAO대신 다른 alkylaluminum을 사용할 수 있다는 점과 공중합시 I.I의 증가, T_m 의 증가등 중합체 물성의 향상은 많이 보고되었다[5]. Metallocene 담지 촉매계의 경우 공중합시 활성은 공단량체의 농도 증가에 비례하며 균일계에 비해 높은 M_w 를 가진 ranom copolymer를 형성하는것으로 보고되었다[6]. 현재 담지시 활성의 저하를 극복하는 문제와 담지량의 증대 등 많은 연구가 필요한 실정이다

본 연구에서는 저급 알칼에 용해된 $MgCl_2$ 를 n-decane에 분산시킨후 재결정시켜 triethylaluminum(TEA)로 처리한 후 $TiCl_4$ 를 담지시키고 titanocene과 반응시켜 Ziegler-Natta/Metallocene hybrid 촉매를 제조하였다. 위와 같이 제조한 담체와 촉매로부터, 담체의 건조시간을 달리하여 담체내 알콜량의 차이에 따른 TEA처리 효과가 metallocene 담지에 미치는 영향과 중합 활성에 미치는 영향을 알아보고 중합시 조촉매를 TEA와 MAO로 달리 사용할 경우 각 촉매의 차이점을 비교하

결과 및 토론

담체내 메탄올 함량은 2시간 건조 이후에는 크게 변하지 않으며 TEA처리로 담체내 메탄올 함량은 비슷해 지나 TEA처리효과는 각 담체의 건조시간에 따라 다르게 나타남을 $TiCl_4$ 처리로 알 수 있었다 즉 $TiCl_4$ 처리에 의한 메탄올 제거효과와 Ti담지량 증가는 건조하지 않은 담체에서 현격 하였다. $TiCl_4$ 와의 반응에 의한 Ziegler-Natta 촉매에서의 공중합 활성은 건조과정을 거치지 않고 TEA처리한 촉매가 건조과정을 거친 촉매보다 높음을 보였다. Cp_2TiCl_2 담지시 Ti의 증가를 확인하였는데 0시간 건조 촉매에서는 오히려 Ti 함량은 줄어들었다. 조촉매로 TEA를 사용한 중합에서 활성은 담지 전보다 증가하였고 활성 감소가 매우 적은 중합 특성을 보였다. 또한 MAO에 의한 중합에서도 안정적인 중합 활성을 보였다. Metallocene 담지후 증가된 Ti 함량으로 이전과 동일한 활성을 보이는 사실로부터 담지된 metallocene이 Ziegler-Natta 활성점과 비슷한 활성을 가지는 것으로 파악된다. 그리고 hybrid 촉매계중 4시간 이상 건조한 촉매계는 중합 활성을 거의 보이지 않았는데 이는 건조과정으로 담체의 표면에 메탄올이 거의 존재하지 않는 관계로 TEA처리시 반응이 미약하여 처리효과가 나타나지 않아 촉매 제조시 담체내부에 존재하는 메탄올과 Ti종들이 반응하여 활성을 잃은 결과라고 생각된다. DSC 측정 결과에서 Ziegler-Natta/TEA에 의한 중합체보다 hybrid catalysts/TEA에 의한 중합체의 T_m 이 높다는 사실로부터 담지 Cp_2TiCl_2 에서도 중합체가 생성되었음을 간접적으로 확인할 수 있었고 GPC 분석 결과 hybrid 촉매에 의한 중합체는 Ziegler-Natta 촉매에 의한 중합체와 비교하여 M_w 의 증가와 MWD의 감소를 보였다.

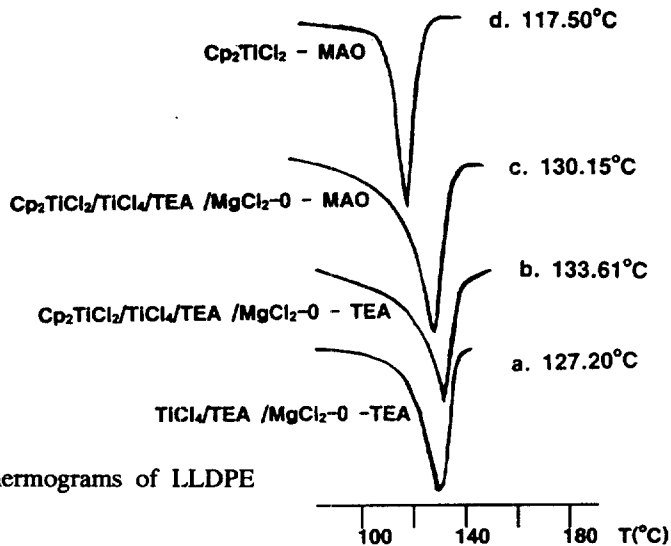


Fig 3. DSC Thermograms of LLDPE

참고 문헌

1. W. Kaminsky, H. Sinn, Adv. Organomet. Chem., 18, 99 (1980)
2. N. Kasiwa, Studies in Surface Science and Catalysis 89, Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins, Proceedings of the International Symposium on Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins, Kanazawa, Japan, 1994, 381
3. A. Zambelli, P. Longo, A. Grassi, Macromolecules 22, 2186 (1989)
4. W. Kaminsky, A. Barker, R. Steiger, J. Molecular Catalysis 74, 109 (1992)
5. K. Soga, M. Kaminaka Macromol. Chem., Rapid Commun. 13, 221 (1992)
6. K. Soga, M. Kaminaka Macromol. Chem. Phys., 195, 1369 (1994)

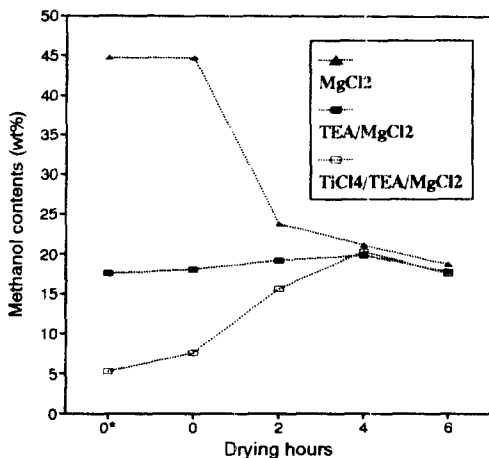


Fig. 1. Methanol Contents (wt%) in the Supports and Catalysts with respect to drying hours (0*: excess treatment of TEA)

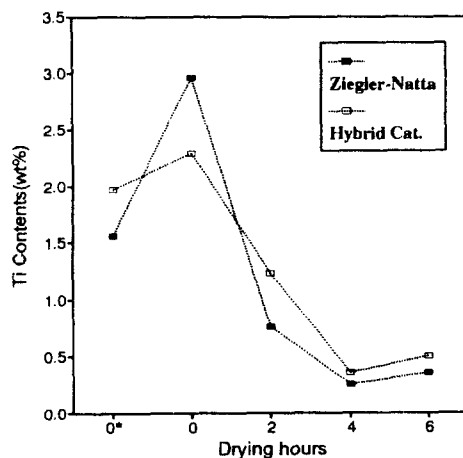


Fig. 2. Ti Contents (wt%) in the Ziegler-Natta and Hybrid Catalysts with respect to drying hours.

Table 1. Copolymerization of ethylene/1-hexene over MgCl₂ supported catalysts

| Catalysts | Cocat. ^{b)} | Ti Contents (wt %) | Activity (kg LLDPE/ g-Ti hr atm) | Mw ^{c)} (x 10 ⁻⁵) | Mw/Mn ^{c)} |
|---|----------------------|--------------------|----------------------------------|--|---------------------|
| TiCl ₄ /TEA*/MgCl ₂ -0 ^{a)} | TEA | 1.56 | 22.808 | 1.51 | 6.4 |
| TiCl ₄ /TEA /MgCl ₂ -0 | TEA | 2.96 | 15.946 | | |
| TiCl ₄ /TEA /MgCl ₂ -2 | TEA | 0.76 | 7.477 | | |
| Cp ₂ TiCl ₂ /TiCl ₄ /TEA*/MgCl ₂ -0 | TEA | 1.97 | 11.635 | 6.14 | 5.1 |
| Cp ₂ TiCl ₂ /TiCl ₄ /TEA /MgCl ₂ -0 | TEA | 2.29 | 16.293 | | |
| Cp ₂ TiCl ₂ /TiCl ₄ /TEA /MgCl ₂ -2 | TEA | 1.23 | 8.028 | | |
| Cp ₂ TiCl ₂ /TiCl ₄ /TEA*/MgCl ₂ -0 | MAO | 1.97 | 52.592 | 4.59 | 4.1 |
| Cp ₂ TiCl ₂ /TiCl ₄ /TEA /MgCl ₂ -0 | MAO | 2.29 | 20.826 | | |
| Cp ₂ TiCl ₂ /TiCl ₄ /TEA /MgCl ₂ -2 | MAO | 1.23 | 35.938 | | |
| Cp ₂ TiCl ₂ / /TEA /MgCl ₂ -0 | MAO | 0.18 | trace | | |
| TiCl ₄ /TMA/MgCl ₂ -0 | TEA | 2.82 | 8.002 | 1.41 | 9.1 |
| Cp ₂ TiCl ₂ /TiCl ₄ /TMA/MgCl ₂ -0 | TEA | 2.54 | 3.086 | 3.09 | 7.9 |
| Cp ₂ TiCl ₂ /TiCl ₄ /TMA/MgCl ₂ -0 | MAO | 2.54 | 14.726 | 3.39 | 3.7 |
| Cp ₂ TiCl ₂ (homogeneous) | MAO | | 8.706 | | |

Polymerization condition : T_p=70°C, P_{C₂H₄}=1.2 atm, P_{H₂}=0.3 atm

TEA* : treatment of excess amount of TEA

a) supports drying hours

b) TEA (Al/Ti=100), MAO (Al/Ti=1000)

c) Mw and Mw/Mn measured by GPC

홀리면서 수행하였고 고체성분의 무게를 재거나 옮기는 등의 작업은 질소 분위기의 glove box 안에서 수행하였다.

무수 $MgCl_2$ 9.52 g (0.1mol)을 자석교반기가 설치된 유리 반응기에 넣고 methyl alcohol 100 ml를 넣고 교반하면서 $MgCl_2$ 가 완전히 녹아 균일한 용액이 될때까지 $50^\circ C$ 로 가열하였다. 이 균일한 $MgCl_2$ 용액을 교반하면서 상온에서 n-decane 100 ml를 넣고 교반봉이 장착된 모터로 일정하게 교반 속도를 유지시키면서 진공 건조시켜 $MgCl_2 \cdot nCH_3OH$ 의 담체를 얻었다. 재결정된 $MgCl_2$ 알콜 adduct를 일정량 나누어 여러가지 방법으로 알콜을 제거하였다. 알콜을 제거한 담체 3g를 유리반응기에 넣고 n-heptane 100 ml에 현탁시켰다. $TiCl_4$ 30ml를 미량주입기로 방울방울 1시간동안 떨어뜨리고 $80^\circ C$ 에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 뒤 n-heptane으로 5번 세척하여 최종적으로 n-heptane 150 ml에 현탁시켜 촉매로 사용하였다.

중합 실험

에틸렌 중합은 전체 압력 4기압으로 수행하였다. 반응기는 magnetic drive stirrer가 설치된 1 리터크기의 auto-clave 반응기를 사용하였다. 중합하는 동안 온도와 압력은 냉각수와 가열기를 동시에 조절하도록 되어있는 온도 조절기와 압력 조절기로 일정하게 유지하였다. 중합개시 후 60분 정도 지난 뒤 단량체를 제거함으로써 중합을 멈추었다. 중합된 폴리머는 완전히 회수하여 진공건조기에서 건조하여 양을 측정함으로써 촉매의 활성을 구하였다.

촉매의 특성 분석

촉매 내의 Ti의 함량은 U.V spectroscopy (UVICON-930, Kontron)을 사용하여 colorimetric method로 측정하였다. 담체 및 촉매의 표면적은 Quantasob(ASAP 2000, micromeritics)를 이용하여 액체질소 온도에서 질소를 흡착시켜 BET식으로 구했다. 담체 및 촉매, 그리고 생성된 중합체의 형상을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경 (JSM-35, JEOL)을 사용하였다. 시료를 10^{-3} torr 진공하에서 gold sputtering 방법으로 coating한 후 고진공을 유지하면서 관찰하였다. 담체에 함유된 메탄올의 정량 분석은 담체를 준비한 표준용액으로 용매 추출하고 그 용액을 GC(Yanaco G1700, Porapak Q column)로 분석하여 표준 직선과 비교하여 구하였다. 생성된 중합체의 bulk density는 ASTM D 1895 method A, 평균입자크기와 분포는 ASTM D1921 method A에 의거하여 각각 계산하였다.

결과 및 토론

본 연구에서 담체 제조에 사용한 재결정법의 경우에는 $MgCl_2$ 를 용해한 용매와 섞이지 않고 비등점이 용매 보다 훨씬 높은 매체에 용액을 분산시키고 격렬하게 교반하여 용액을 분산상으로 만들어 미세한 입자로 만든 다음 진공하에서 건조하여 용매만 증발시킴으로써 $MgCl_2$ 를 재결정시켜 구형의 $MgCl_2$ 담체를 제조한 것이다. 이때, 용매에 녹아있는 $MgCl_2$ 함량이나 교반속도 등에 따라 액적의 농도나 크기가 달라져 입자 크기를 조절할수 있었으며 분무 건조와 같은 원리로 미세한 액적이 진공 건조되는 과정에서 생긴 입자는 형상이 우수한 구형이 됨을 확인하였다[2]. Table 1에 여러가지 다른 방법으로 담체의 알콜을 제거한 후 담체와 촉매의 특성을 분석해 보았다. Table 1에서 볼 수 있듯이 $MgCl_2$ 를 녹이는 용매로 알콜을 사용한 경우 n-decane상에서 재결정시킨 담체는 다량의 알콜을 함유하고 있다. 담체내 남아 있는 알콜은 $TiCl_4$ 담지시 $TiCl_4$ 와 격렬히 반응하여 HCl gas를 발생시키면서 담체 형태를 깨뜨리며, 루이스 염기로 작용하므로 $TiCl_4$ 의 활성점을 비활성화시킨다[3]. 재결정시킨 담체를 알콜이 탈착되는 온도 이상에서 질소를 흘리며 탈알콜 과정을 거친 담체는 형태가 담체의 그것을 그대로 유지하면서 입자의 크기만 줄어들었다. Fig. 1의 DSC 분석 결과에서 볼 수 있듯이 재결정