

재결정법에 의해 제조한 $MgCl_2$ 담지 Ziegler-Natta 촉매의 특성이 polyethylene의 bulk density에 미치는 영향

정진석, 한재혁, 박홍만*, 이화영
서울대학교 화학공학과, 한화그룹종합연구소*

The Effect of characteristics of the $MgCl_2$ supported Ziegler-Natta catalyst prepared by the recrystallization method on the bulk density of the produced polyethylene

Jin Suk Chung, Jae Hyuck Han, Hong Man Park*, Wha Young Lee
Dept. of Chem. Eng., Seoul Nat'l Univ.,
Hanwha Group R&D center*

서론

불균일계 올레핀 촉매 중합의 여러 분야중 촉매 입자들의 형상 조절은 산업적인 흥미가 있는 분야 중의 하나이다. 중합체의 최종적인 모습 - 입자의 모양, 입자의 크기 분포, bulk density - 등은 고분자 가공과 downstream handling에 영향을 준다. 그런데, 불균일계 촉매 중합에서 중합체의 모습은 일반적으로 촉매의 그것을 복제하는 현상(replica phenomena)을 보인다. 한편, 수많은 논문들이 촉매의 복제 현상-특히 중합체의 모습에 관해 연구한 바가 있으나 불행히도 중합체의 bulk density에 미치는 촉매의 영향에 관한 고찰은 거의 보고된 바가 없다. 일반적으로 중합체의 bulk density는 촉매의 bulk density나 혹은 중합조건들에 영향을 받는다는 사실등이 보고된 바 있다[1].

본 고에서는 재결정법으로 제조된 담체로부터 여러 가지 방법으로 용매를 제거하고 제조된 촉매의 형상 특성과 이들 특성으로부터 중합체의 bulk density에 영향을 줄 수 있는 인자를 고찰해 보았다.

실험

촉매의 제조

촉매의 제조는 이전의 보고와 같은 방법으로 제조하였다[2].

촉매 및 중합체의 분석

촉매 내의 Ti의 함량은 U.V spectroscopy (UVICON-930, Kontron)을 사용하여 colorimetric 법으로 측정하였다. 담체 및 촉매의 표면적은 Quantasorb(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. 한편, EDS(JEOL, JSM-840A)를 이용하여 제조한 촉매의 titanium과 magnesium의 표면 농도를 측정하였다. 한편, 제조한 촉매의 전체적인 titanium과 magnesium의 농도를 계산하기 위해 촉매를 1.5% HNO_3 수용액에 100 ppm으로 희석시켜 ICP(VG elemental Ltd., VG PQ2-Turbo) 분석을 하였다. 담체에 함유된 메탄올의 정량 분석을 위하여 담체를 물과 Acetone의 표준용액으로 용매 추출하고 그 용액을 GC(Yanaco G1700, Porapak Q

column)로 분석하여 미리 만들어 놓은 표준 직선과 비교하여 시료내 메탄올의 함량을 계산하였다. 생성된 중합체의 bulk density는 ASTM D 1895 method A, 평균입자크기와 분포는 ASTM D1921 method A에 의거하여 각각 계산하였다.

중합 실험

Ethylene 중합은 전체 압력 6 기압으로 수행하였다. 반응기는 magnetic drive stirrer가 설치된 1L의 auto-clave 반응기를 사용하였다. 진공으로 반응기 안의 공기를 제거하고 정제된 질소 가스로 다시 채우는 과정을 세번 반복한 후 질소를 흘리면서 n-heptane 300ml를 채우고 적당량의 triethyl aluminum과 촉매를 주사기를 이용하여 넣었다. 반응기의 모든 밸브를 잠그고 반응기를 정해놓은 온도가 되도록 가열했다. 온도가 일정해지면 ethylene 밸브를 열어 전체 압력이 4기압이 되도록 ethylene을 넣고 교반을 시작함으로써 중합을 개시했다. 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.

결과 및 토론

제조한 촉매의 특성

제조한 촉매의 특성은 이전의 보고와 같다[2].

중합 특성 및 촉매의 Ti 분포에 따른 폴리에틸렌의 물성

본 연구에서는 담체의 알콜을 제거하기 위해 silane 화합물과의 반응을 시도해 보았다. DPDES(Diphenyldiethoxysilane)는 이미 Ziegler-Natta 촉매에서 전자공여체로 많이 보고된 바 있고 TMSIM (Trimethylsilylimidazole) HMDS (Hexamethyl disilazane)는 일반적으로 알콜의 유도체화(derivatization)하는 목적으로 주로 쓰이는 화합물들이다. 이전의 보고[2]에서 볼 수 있듯이 TMSIM과 HMDS는 재결정 담체내의 메탄올 제거가 잘 되었다. 알콜의 유도체화에 쓰이는 silane 화합물들은 아래 보인 반응식과 같이 용매로 쓰인 메탄올의 OH기와 효과적으로 반응하여 세척제로 사용한 n-heptane에 용해되어 제거된다[3]. 용매 알콜 제거에 따른 촉매와 중합체의 물성을 Table 1에 보였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 각 촉매는 각기 다른 Ti/Mg의 비를 가지고 있었다. 분석한 촉매중 C0, C3, C4 촉매는 전체 Ti/Mg 비보다 표면에서의 Ti/Mg 비가 작았고 C1, C2 촉매의 경우에는 전체 Ti/Mg 비가 표면에서의 Ti/Mg 비가 더 컸다. 즉 C0, C3, C4 촉매의 경우 재결정 담체의 용매 알콜 제거 반응후 남지한 $TiCl_4$ 가 담체의 내부까지 어느정도 들어간 것으로 판단된다. 한편, 표면의 Ti/Mg비를 전체의 Ti/Mg비로 나눈 값과 각 촉매로 중합한 polyethylene의 bulk density의 관계를 조사했을때, 표면과 전체의 Ti/Mg비가 비슷하거나 상대적으로 촉매내의 Ti가 많을 경우 그로부터 생성되는 polyethylene이 상대적으로 큰 bulk density를 나타내며 표면의 Ti/Mg비가 전체의 Ti/Mg비보다 훨씬 큰 경우 생성되는 polyethylene의 bulk density가 가장 작다는 것을 알 수 있었다. 그러나 촉매 전체의 Ti/Mg비나 표면의 Ti/Mg비 한편만을 관찰하였을 때는 polyethylene의 bulk density의 차이에 대해 일정한 경

향을 찾을 수 없었다.

한편, 촉매에서 서로 다른 Ti/Mg비는 중합 거동에서 서로 다른 특성을 보인다. Fig. 1에보인 바와 같이 각 촉매에 따른 반응 활성곡선을 비교해 보면 반응 초기에 크게 활성화되었다가 다시 비활성화되는 유형의 profile을 갖는 촉매가 전반적으로 표면의 Ti/Mg비가 전체의 Ti/Mg비보다 크고 생성된

Table 2. The Characteristics of the Catalysts and the Polyethylene

| Catalysts | Desolvation method | Surface Ti/Mg | Activity (kg PE/gTi · hr) | Bulk Density (g/cm ³) | PE avg. Particle Size(μm) |
|-----------|--------------------|---------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| | | Total Ti/Mg | | | |
| C0 | None | 0.749 | 24.30 | 0.21 | 387 |
| C1 | TEA | 1.182 | 32.65 | 0.17 | 294 |
| C2 | DPDES | 1.518 | 29.43 | 0.15 | 349 |
| C3 | TMSIM | 0.929 | 38.32 | 0.28 | 359 |
| C4 | HMDS | 0.902 | 39.62 | 0.25 | 265 |

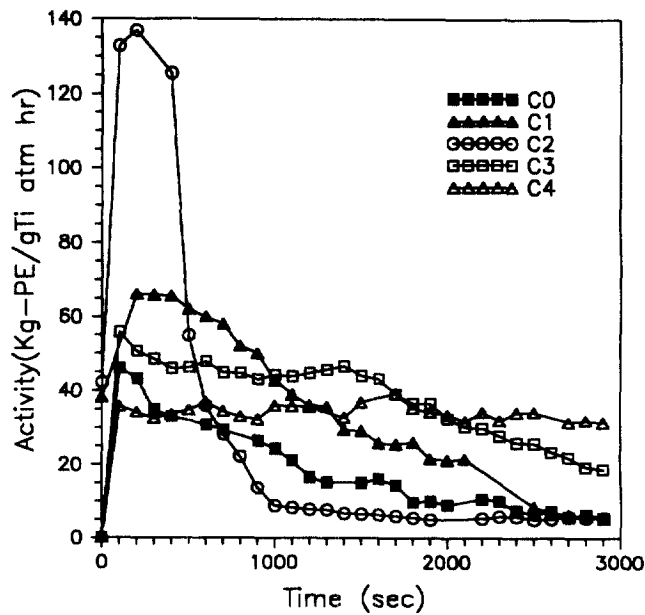


Fig. 1. The activity profiles of the catalysts; P = 6 bar, T = 60°C, Al/Ti = 100(mol/mol).

polyethyle의 bulk density도 작음을 볼 수 있다. 이에 반하여, 생성된 polyethylene의 bulk density가 상대적으로 크게 나온 촉매의 경우 반응 초기의 활성화가 느리고 일정시간의 유도기간(induction period)를 가지며 활성화의 감소도 전자에 비해 훨씬 적음을 관찰할 수 있었으며 반응 시간 중반 이후 활성화의 감소와 유지가 반복됨을 볼 수 있었다. 이와 같은 profile을 보이는 이유는 중합이 진행됨에 따라 촉매가 붕괴되면서 촉매 내부의 활성점에서 새로 중합이 이루어지기 때문으로 생각된다. 또한, 표면의 Ti/Mg비가 촉매 전체의 Ti/Mg비보다 큰 C1 촉매와 C2 촉매의 반응 활성곡선을 비교해 보면 반응 초기의 활성화에 이어 활성화의 유지없이 비활성화되고 표면의 Ti/Mg비가 상대적으로 큰 C2촉매에서 비활성화가 더 급격히 일어난다는 점이 앞서 설명을 반증한다.

참고문헌

1. R. A. Hutchinson, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1271(1991)
2. J. S. Chung, H. M. Park, W. Y. Lee, *Theo. Appl. Chem. Eng.*, **1(2)**, 1668
3. A. E. Pierce, "*Silylation of Organic Compounds*", Pierce Chem. Co., Rockford 1968, p. 2