

## Trimethylaluminum과 반응시킨 montmorillonite K-10에 담지시킨 $Cp_2ZrCl_2$ 를 이용한 에틸렌 중합반응

정동욱, 홍대식, 조현용, 우성일  
한국과학기술원 생명화학공학과 & 초미세화학공정시스템 연구센터(CUPS)

### Ethylene polymerization over supported $Cp_2ZrCl_2$ catalyst on montmorillonite K-10 reacted with trimethylaluminum

Dong Wook Jeong, Dae Sik Hong, Hyun Yong Cho and Seong Ihl Woo  
Department of Chemical and Biomolecular Engineering  
& Center for Ultramicrochemical Process Systems,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology

#### 서론

1980년 Kaminsky등이 과량의 메틸알루미늄옥산의 존재하에서  $Cp_2TiCl_2$  촉매가 올레핀 중합에 높은 활성을 보인다는 것을 발표한 이후, 산업계 및 학계에서 올레핀 중합용 촉매로서 메탈로센 촉매에 높은 관심을 가지게 되었다[1]. 메탈로센 촉매는 균일계 촉매로 합성되고 있으나, 기술적인 관점에서는 올레핀 중합과정에서 반응기에 **fouling**을 발생시키기 때문에 담지화를 시키게 된다. 메탈로센 촉매를 담지시키는 담지체로 사용되는 것은 실리카[2], 알루미늄[3], 제올라이트[4], 고분자 등이 사용된다. 이러한 담지체에 트리메틸알루미늄이나 메틸알루미늄옥산을 처리한 후 메탈로센 촉매를 담지시킨 후 메틸알루미늄옥산을 조촉매로 올레핀 중합에 사용된다.

메틸알루미늄옥산은 트리메틸알루미늄과 물을 매우 낮은 온도에서 직접 반응시키거나,  $CuSO_4$  등의 결정수와 트리메틸알루미늄과 반응시켜 얻는다. 이와 같은 개념으로 제올라이트나 무기담지체에 포함되어 있는 결정수와 트리메틸알루미늄을 반응시켜 직접 담지체에 메틸알루미늄옥산을 담지시켰다. 무기 담지체로서 클레이를 트리알킬알루미늄과 반응시킨 후 중합시 메틸알루미늄옥산 없이 에틸렌을 중합시켰다[5,6]. 또한 제올라이트의 수퍼케이시내에 있는 물을 트리메틸알루미늄과 반응시켜 *in-situ*로 메틸알루미늄옥산을 합성하여 제올라이트에 담지된 조촉매로 사용한다[7].

본 연구에서는 몬모릴로나이트에 있는 물이나 OH 그룹과 트리메틸알루미늄을 반응시켜 담지된 알루미늄 화합물을 만들고, 여기에  $Cp_2ZrCl_2$ 를 담지하여 에틸렌 중합을 실시하였다. 이 때 몬모릴로나이트에 있는 물의 함량에 따른 촉매의 중합활성 및 중합된 고분자의 특성을 분석하였다.

#### 본론

##### 1. 시약

모든 시약 및 가스들은 Schlenk, 진공, glove box 기술을 이용하여 다루어졌다. 에틸렌과 질소는 Fisher사의 RIDOX 산소 제거관과 분자체 5A/13X관을 통과시켜 수분과 산소 성분을 제거하였다. 중합용매로 사용한 톨루엔은 나트륨 금속과 벤조페논을 넣어 reflux 정제 진행후에 사용하였다. 트리메틸알루미늄(TMA)과 몬모릴로나이트는 알드리치에서 구입한 것을 정제없이 그대로 사용하였다.

## 2. 촉매합성 및 중합

① 몬모릴로나이트 5g을 100ml 유리반응기에 넣고, 질소로 치환시킨 다음 톨루엔 30ml를 주입한다. 여기에 메탄 생성이 멈출때까지 TMA를 적가하고 이 때 생성되는 메탄의 양을 측정한다.

② 몬모릴로나이트 5g을 100ml 유리반응기에 넣고, 160°C에서 15시간동안 진공건조시킨다. 여기에 톨루엔 30ml를 주입한 후 메탄 생성이 멈출때까지 TMA를 적가하고 이때 생성되는 메탄의 양을 측정한다.

③ 중합 : 슬러리 중합 반응은 1L 기계적으로 교반을 수행하는 Parr사의 오토클레이브를 사용하였으며 에틸렌은 50psi, 톨루엔은 350ml를 사용하였다. 톨루엔에 TMA와  $Cp_2ZrCl_2$ 를 반응시킨 몬모릴로나이트 슬러리를 반응기에 주입 후 원하는 중합온도에 도달할 때까지 기다린다. 중합온도에 도달한 후 순간적으로 모노머를 주입하여 포화상태로 만들어 준 후, 소모되는 에틸렌양을 질량유속측정기(model 5860, Brooks Ins.)를 이용하여 측정하였다. 일정 시간이 지난 후 에탄올을 주입하여 중합반응을 멈췄다.

## 3. 고분자분석

분자량은 점도계를 이용하여 측정하였으며, 녹는점은 TA2000 DSC를 이용하여 측정하였다.

## 4. 결과

Kaminsky등은  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 에 TMA를 상온에서 반응시켜 TMA를 부분 수화시켜 메틸알루미늄옥산을 만들었다[8]. 이는 무기물에 존재하는 물과 TMA를 반응시켜 메틸알루미늄옥산을 만들 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 몬모릴로나이트 K-10에 포함되어 있는 물과 TMA를 반응시켜 TMA를 부분 수화시키면 메틸알루미늄옥산이 담지되어 있는 담지체를 만들 수 있다. 몬모릴로나이트 K-10에는 물 함량이 4.9wt% 포함되어 있으며, 몬모릴로나이트의 표면에는 OH 그룹이 존재한다. 몬모릴로나이트에 TMA를 반응시켜 알루미늄화합물이 몬모릴로나이트 표면에 반응하며 이때 메탄이 생성된다. 표1에 반응한 TMA 양 및 생성된 메탄의 양을 표시하였다.

	TMA 소모량 (mmol-Al/g-clay)	생성된 CH <sub>4</sub> 양 (mmol-CH <sub>4</sub> /g-clay)	CH <sub>4</sub> /TMA
건조된 몬모릴로나이트	1.0	1.14	1.14
비건조된몬모릴로나이트	2.8	5.72	2.04

표 1. 몬모릴로나이트를 TMA로 처리할 때 TMA의 소모량 및 CH<sub>4</sub> 생성량

몬모릴로나이트를 트리메틸알루미늄과 반응시켰을 때, 건조된 경우에는 단위 g당 1mmol의 트리메틸알루미늄이 반응하였으며, 건조되지 않은 경우에는 단위 g당 2.8mmol의 트리메틸알루미늄이 반응하였다. 그리고, 생성된 메탄의 양은 건조된 경우에는 단위 g당 1.14mmol의 메탄이 생성되었고, 건조되지 않은 경우에는 단위 g당 5.72mmol의 메탄이 생성되었다. 이에 따르면, 건조된 경우에는 트리메틸알루미늄 1mole이 반응하여 메탄 1mole이 생성되면, 건조되지 않은 경우에는 1mole의 트리메틸알루미늄이 반응하여 약 2mole의 메탄이 생성된다.

이들 슬러리를 이용하여  $Cp_2ZrCl_2$ 를 담지하여 Parr 반응기를 이용하여 중합한 결과를 표2에 나타내었다.

표2. 몬모릴로나이트에 담지된 Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>를 이용한 에틸렌 중합반응  
Activity : kg-PE/mol.Zr.hr.atm

몬모릴로나이트	Zr(umol)	Al/Zr ratio	Activity	Mv(g/mol)	Tm(°C)
비건조	20	300	519	274,533	135.4
건조	20	300	217	307,028	134.5
건조	5	600	32	-	-
	5	1200	423	677,784	-
	5	1800	2730	470,728	138.7

몬모릴로나이트를 건조하거나 건조하지 않고 TMA와 반응시킨 후 Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>를 담지하여 중합한 결과를 표2에 나타내었다. 표2에서와 같이 건조하지 않고 TMA를 반응시킨후 촉매를 담지한 경우에 중합활성이 더 크게 나타났다. 이것은 몬모릴로나이트에서 건조하지 않았을 때에는 상온에서도 물과 반응하여 메틸알루미늄옥산이 생성되어 조촉매로 역할을 수행하였음을 알 수 있다. 그에 반하여, 건조된 몬모릴로나이트의 경우에는 물이 포함되어 있지 않기 때문에 TMA가 물과 반응하기 보다는 표면의 OH 그룹과 반응하여 알루미늄화합물을 형성하였고, 이 화학종이 조촉매로서의 역할을 하였을 것으로 판단된다.

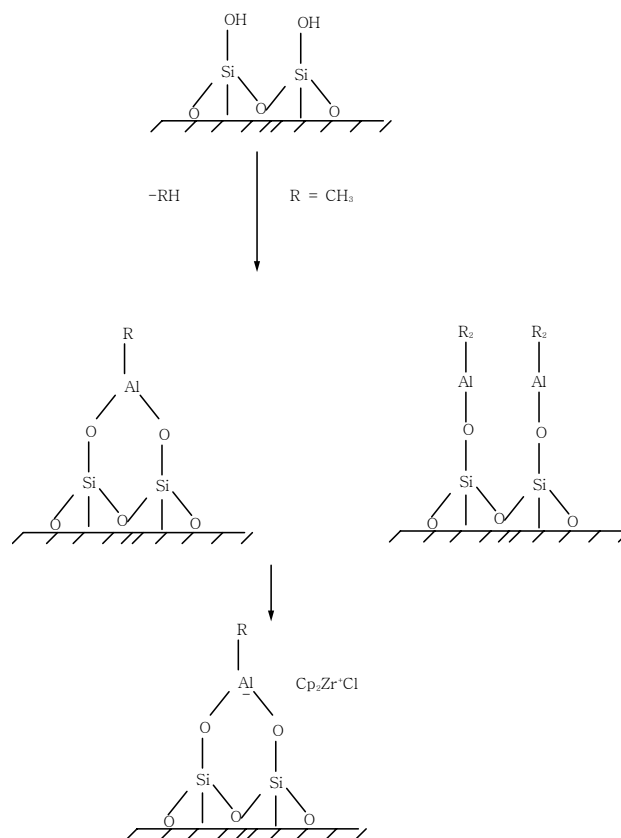


그림 1. 몬모릴로나이트의 표면에서 활성종의 형성

### 결론

트리메틸알루미늄과 몬모릴로나이트를 반응시켜 얻어진 담지체에  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 를 담지하여 메틸알루미늄옥산을 사용하지 않고 에틸렌을 중합할 수 있었다. 건조한 경우와 건조하지 않은 경우를 비교하면 건조하지 않은 경우가 더 높은 중합활성을 보였다. 또한, 일반적인 메탈로센 촉매의 중합과 같이 Al/Zr 비가 커질수록 더 높은 활성을 보였다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 초미세화학공정시스템연구센터의 연구지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H.J., and Woldt, R.: *Angew. Chem.*, **92**, 396(1980).
2. Kaminsky, W. and Renner, F.: *Makromol. Rapid Commun.*, **14**, 239(1993).
3. Soga, K. and Shiono, T.: *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1503(1997).
4. Woo S.I., Ko Y.S., Han T.K.: *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 489(1995).
5. Suga Y, Uehara Y, Maruyama Y, Isobe E.: USP 5,308,811(1994).
6. Weiss K, Botzenhardt S, Hofmann M.: *Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, W. Kaminsky(Ed) 97-100(1999).
7. Meshkova I.N., Ushakova T.M., Ladygina T.A., Kovaleva N.Y., Novoshonova L.A.: *Polym. Bull.*, **44**, 4616(2000).
8. Kaminsky, W., Hahnsen, H.: USP 4,544,762(1985).