

실리카 담지 메탈로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌의 분자량 분포 조절

이 기수, 임 진형, 최 경우, 추 경준, 오 창건, 임 선기
한국과학기술원 화학공학과

The Control of Molecular Weight Distribution of Polyethylene Prepared by Silica Supported Metallocene Catalysts

Ki-Soo Lee, Jin-Heong Yim, Kyung-Woo Choi, Kyung-Jun Chu, Chang-Gun Oh and
Son-Ki Ihm

Department of Chemical Engineering, KAIST

서론

최근 올레핀 중합에 대한 활성이 매우 높은 메탈로센계 촉매가 개발된 후[1], 균일 계 메탈로센 촉매의 단점을 극복하고 상업화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구들 중 대표적인 것으로 메탈로센 화합물을 실리카, 알루미늄 등과 같은 금속 산화물에 담지하는 것이다[2-3]. Chein 등[4]은 소량의 methylaluminumoxane(MAO) 처리된 실리카에 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 를 담지하였을 때 올레핀 중합에 높은 활성을 보인다고 보고하였으며, Soga 등[5]은 MgCl_2 , 실리카, 알루미늄 등의 여러 가지 금속산화물 담체에 $\text{Et}[\text{IndH}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 를 담지하여 프로필렌 중합 특성을 보고하였다. 지르코노센 계 메탈로센 화합물을 담체에 담지한 연구는 많으나, 티타노센계 화합물에 대한 보고는 그 활성이 Zr, Hf 계열의 메탈로센 촉매에 비해서 상대적으로 낮은데 기인하여 보고가 많지 않은 실정이다.

기존의 Ziegler-Natta 촉매의 경우와는 달리 메탈로센 촉매를 이용하여 생성된 고분자의 분자량 분포(MWD)는 메탈로센 촉매의 일반적인 특징인 *single active site*에의 영향으로 그 경향이 매우 좁아서 가공에 어려운 경향을 보인다. 이를 극복하기 위한 연구들이 진행되고 있는데, 일반적으로 다단계 반응기를 이용하여 서로 다른 조건에서 중합한 폴리에틸렌의 혼합 또는 서로 다른 두 메탈로센 화합물을 혼합한 hybrid 촉매를 이용하여 생성된 고분자의 분자량 분포가 bimodal의 경향을 나타내어 가공성 및 물성의 향상을 준다는 것은 문헌에 보고되고 있다[6-7]. 일반적으로 bimodal 고밀도 폴리에틸렌은 가공성과 필름 낙하 충격강도 등과 같은 기계적 물성이 우수한 특성을 보인다. 이에 본 연구에서는 실리카에 Cp_2TiCl_2 (biscyclopentadienyl titanium dichloride)를 담지할 때 촉매 제조조건을 달리 하여 여러가지 실리카 담지 티타노센 촉매를 제조하고 이러한 촉매들이 생성된 폴리에틸렌의 분자량 분포에 미치는 영향을 고찰하였다. 제조된 촉매를 이용하여 에틸렌 중합을 수행하여 활성 및 생성된 고분자의 분자량 분포 및 분자량을 고찰하였으며, 제조한 촉매의 활성점의 산화가 상대 및 content를 알아보기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 촉매표면 분석을 하였다.

실험

Materials

에틸렌 모노머와 질소는 잔존하고 있는 미량의 산소와 수분을 제거하기 위해서 oxygen scavenger(Fisher RIDOX)와 molecular sieve 5A(Aldrich) 칼럼을 통과시킨 후 사용하였으며, 에틸렌 중합 및 촉매 제조에 사용된 용매로서 톨루엔(J.T. Baker)

은 위의 두 트랩을 통과한 질소 분위기 하에서 증류장치에서 sodium 금속을 넣고 여러 시간 동안 순환시켜 끓인 후 증류하여 수분을 제거하여 질소 분위기로 저장하여 사용하였다. 중합에 사용된 메탈로센 화합물인 Cp_2TiCl_2 (Aldrich)와 공촉매인 MAO(Akzo Co. Ltd)는 정제없이 바로 사용하였다.

촉매제조

담지체로는 질소 분위기하에서 $600^\circ C$ 에서 10시간동안 소성하여 dehydration한 실리카를 사용하였다. 일반적인 방법으로 우선 실리카와 MAO를 톨루엔에서 반응을 시켰다. 반응이 끝난 후 고형체를 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 미반응한 MAO를 제거한 후 건조하여 MAO처리된 실리카를 얻었다. 여기에서 제조된 담체에 톨루엔에 녹아 있는 Cp_2TiCl_2 를 도입하여 반응하였다. 반응이 끝난 후 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 담지되지 않은 메탈로센 성분을 제거한 후 건조하여 담지 촉매를 얻었다. 또 기존의 문헌에 보고된 위와 같은 방법 외에 메탈로센과 MAO를 미리 톨루엔 상에서 혼합한 후 담지 시켰다. 이때 처리된 MAO의 양을 각각 다르게 하여 Type I~Type IV의 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 질소분위기의 글로브 박스(glove box)에 보관하였다. 담지된 촉매의 metal(Al, Ti) 함량은 ICP(Inductively coupled plasma, ARL-3510)로 분석하였다.

중합 및 고분자 분석

에틸렌 중합은 mechanical stirrer가 부착된 고압용 초자 반응기에서 수행하였다. 반응기를 질소분위기로 치환한 후 용매인 톨루엔을 채우고 30psi의 에틸렌을 도입한 후 공촉매인 MAO를 주입하고 촉매를 슬러리상태로 반응기에 주입하여 중합을 시작하였으며, 염산이 3 wt% 포함된 에탄올로써 중합을 정지시켰다. 생성된 고분자는 충분한 양의 에탄올로 용매 및 메탈성분을 씻어 낸 후 건조하였다.

합성한 고분자의 열적성질을 측정하기 위해 질소분위기하에서 승온 속도 $10^\circ C/min$ 으로 $60\sim 180^\circ C$ 범위에서 differential scanning calorimeter(DSC, Dupont)분석을 수행하였다. 분자량 및 분자량 분포를 측정하기 위해 gel permeation chromatography(GPC, Waters 150CV)를 이용하여 1,3,5-trichlorobenzene을 용매로 하여 $150^\circ C$ 에서 수행하였다.

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석

제조한 실리카 담지 Cp_2TiCl_2 촉매 및 균일계 Cp_2TiCl_2 촉매의 산화가 상태 및 표면 조성을 분석하기 위해 XPS분석을 수행하였다. 시료 샘플은 질소 분위기 하에서 스테인레스 스틸 샘플 홀더에 담아서 powder상태로 고 진공(ultra high vacuum, UHV) 시스템에 주입하여 10^{-8} mbar의 진공하에서 XPS 분석을 하였다. X-ray source로서는 $MgK\alpha(1253.6eV)$ 를 사용하였다.

결과 및 토의

Table 1에서 Al/Ti ratio가 3000, 4000에서 중합결과를 보여주고 있다. 여기서 Type I 촉매의 경우에는 메탈성분의 담지량 및 그 활성이 우수하다. 그런데, 그림 1, 2에서 보여주듯이 소량의 MAO를 처리한 Type I 촉매의 경우는 DSC curve의 모양이 unimodal 한 경향을 보여주나, 상대적으로 MAO처리를 많이 한 Type IV 촉매의 경우에는 DSC curve에서 그 모양이 bimodal 경향을 보여준다. 이는 Type IV 촉매의 경우가 Type I 촉매에 비하여 분자량 분포가 넓은 PE를 생성한다는 것을 간접적으로 시사한다. 이러한 경향은 티타노센과 MAO의 알루미늄 성분과의 상호작용에 의해 촉매의 활성점이 두가지 이상이 생성된 것으로 생각된다.

Table 1. Polymerization of ethylene over various silica supported Cp_2TiCl_2 catalysts with MAO as a cocatalyst

Catalyst	Al/Ti ratio	Activity (kgPE/molTi · hr · mol E)	Melting point (°C)	Heat of fusion (J/g)
Type I	3,000	2484.6	138.40	82.29
Type II	3,000	1867.5	138.45	48.86
Type III	3,000	895.7	136.09	63.75
Type IV	3,000	1070.5	134.65	33.05
Type I	4,000	1926.0	140.05	98.30
Type II	4,000	354.0	137.15	82.08
Type III	4,000	708.0	135.47	63.22
Type IV	4,000	846.8	136.25	66.87
Homogeneous	3,000	4468.0	136.71	119.2

Polymerization condition ; pressure 30psig, temperature=60°C
polymerization time=1hr

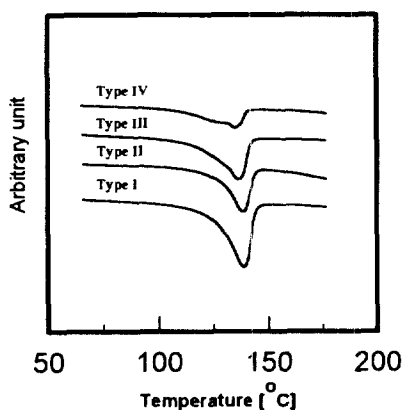


Fig. 1. DSC curves of polyethylene obtained with various silica supported catalysts at Al/Ti=3000

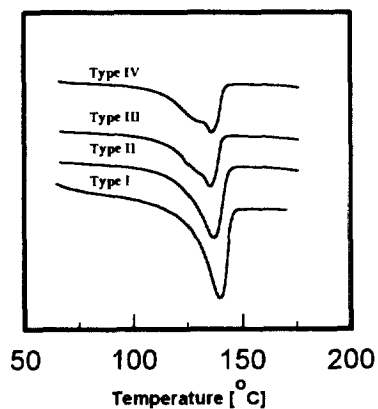


Fig. 2. DSC curves of polyethylene obtained with various silica supported catalysts at Al/Ti=4000

참고문헌

1. H.Sinn, W.Kaminsky, Adv. Organomet. Chem., 18, 99(1980)
2. J.C.W. Chien, D. He, J. Polym.Sci., Part A: Polym. Chem., 29, 1603(1991)
3. K.Soga, M. Kanimaka, Makromol. Chem., Rapid Commun. 13, 221(1992)
4. J.C.W.Chien, B.P. Wang, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 26, 3089(1988)
5. K.Soga, Kanimaka, Makronol. Chem., Rapid Commun. 12, 367(1991)
6. A. Ahlers, J.C.W. Kaminsky, Makromol. Chem., Rapid Commun. 9, 457(1988)
7. J.A. Ewen, "Catalytic Polymerization of Olefin", Elsevier Press, 1986, p271