

불균일계 중합촉매의 개발 현황

이 동 호

1. 서 론

최근에 에틸렌 및 프로필렌 등의 폴리올레핀 사업이 국내에서 뿐만 아니라 전세계적으로 팽창일로에 있으며, 촉매의 개량 및 개발 등에 의하여 새로운 종류의 플라스틱 및 신공정이 제조되고 있어 이 분야의 발전이 눈부신 바가 있다. 특히 아시아 지역에서의 성장이 두드러져, 2000년에는 일본(4%)을 제외한 아시아 지역의 에틸렌 수요가 85.8백만톤으로 전세계 수요의 25%를 차지하게 될 것으로 예측되고 있다.¹ 따라서 국내의 산업체, 연구소 및 학교에서도 올레핀 중합촉매 및 공정에 대한 관심이 고조됨에 따라, 중합촉매의 연구도 점차 활발해지고 있는 실정이다.

이러한 올레핀의 중합촉매에 대한 개괄적인 연구결과는 이미 많은 문헌에서 볼 수 있으며,^{2,3,4} 중합매질에 대한 용해성에 따라 중합촉매를 불균일계 및 균일계 촉매로 나눌 수 있다.

본 총설에서는 현재 공업적으로 가장 많이 이용되고 있는 불균일계 중합촉매에 있어서 담지체의 종류와 이용, 입체규칙성의 증가 및 조절, 균일계 촉매의 불균일화 등에 대하여, 본인의 연구결과를 중심으로 개발현황을 간단히 서술하고자 한다.

2. 담지체의 이용

K. Ziegler와 G. Natta에 의해 개발된 초기의 중합촉매들은 촉매활성 및 입체규칙성이 낮았으므로 폴리올레핀의 제조공정상 어려움이 많았다. 따라서 촉매활성을 증가시키기 위하여 담지체를, 입체규칙성의 향상을 위해 Lewis 염기를 첨가제로 사용하는 방법으로 촉매가 개량되었으며, 현재에는 고효율 고입체규칙성 촉매의 제조 및 이용으로 공정의 간편화가 가능하게 되었다.

담지체로는 실리카, 마그네슘화합물 등이 이용되고 있으며, 특히 $MgCl_2$ 가 가장 좋은 담지체로 알려져 있고^{5,6} 촉매의 제조시 담지체인 $MgCl_2$ 의 활성화가 필요하다. $MgCl_2$ 의 활성화법으로는 분쇄(milling)의 물리적 방법^{5,6}과 알코올 등을 사용하여 $MgCl_2$ 을 녹인 후 촉매를 제조하는 화학적 방법⁷이 있다. 물리적 분쇄법에 의한 촉매제조법은 그 조작이 간단하나 촉매입자의 모양, 더 나아가 중합체의 입자모양을 조절할 수 없는 단점을 가지고 있어서, 알코올 등을 용매로 사용하는 화학적 방법에 대한 연구가 많이 진행되어 있다.^{8,9}

$MgCl_2$ 외에도 여러 종류의 마그네슘화합물, 예를 들면 $Mg(OH)_2$, $Mg(OH)Cl$, MgO , $MgRX$, MgR_2 ¹⁰ 등과 magnesium stearate¹¹가 담지체로 사용될 수도 있다.

최근에는 $MgCl_2$ 보다 취급이 용이한 $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 담지체로 한 촉매에 대한 상세한 연구가 보고되어 있다.

$Mg(OC_2H_5)_2$ 를 $TiCl_4$ 와 반응시켜 촉매를 제조할 때에 아래와 같이 $TiCl_4$ 에 의한 염소화반응이 일어나게 되며, 따라서 $MgCl_2$ 를 담지체로 한 촉매와 거의 같은 조성과 유사한 중합거동을 가지는 촉매가 생성된다¹²고 알려져 있다. 이때에 benzoyl chloride(BC)를 첨가하면 촉매성분간의



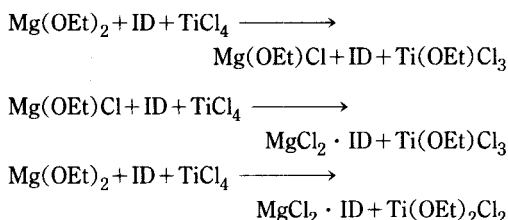
이동호

1969 서울대학교 공과대학 응용화학
과(현 공업화학과), 학사
1975 서울대학교 공과대학 화학공학
과, 공학박사
1978~ 캐나다 Queen's Univ. 화학공
1979 학과, 연구원
1979~ 미국 City University of New
1980 York, College of Staten Island
화학과, 연구원
1990~ 일본 동경공업대학 자원화학연
1991 구소, 객원교수
1976~ 경북대학교 공과대학 고분자공
현재 학과, 교수

Developments of Heterogeneous Polymerization Catalysts

경북대학교 공과대학 고분자공학과(Dong-Ho Lee, Department of Polymer Science Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea)

화학반응에 의하여 ethylbenzoate(EB)가 생성되며, 생성된 EB는 촉매에 남아있게 되어 내부전자주개(internal donor; ID)로 작용한다.¹³



그리고 제조된 촉매를 다시 TiCl_4 로 재처리하면 저활성 저입체규칙성 활성점인 티탄알콕시드가 제거되어, 활성과 입체규칙성이 보다 좋은 촉매를 얻을 수 있다.¹⁴

촉매제조시 첨가하는 ethylbenzoate(EB)나 diisobutyl phthalate(DIBP)와 같은 내부전자주개가 촉매의 제조과정에서 TiCl_4 에 의해 염소화가 되고, 따라서 EB 또는 DIBP가 아닌 다른 구조의 전자주개가 소량 생성되어 제조된 촉매내에 남아있게 된다.^{15,16}

분자량 조절제로 이용되고 있는 수소의 영향을 조사하여, 입체규칙성이 다른 활성점과 수소의 상호작용에 대한 관계를 제시하였다.¹⁷

이외에도 실리카를 담지체로 하거나,¹⁸ 또는 실리카를 마그네슘화합물로 처리한 후^{19,20}에 촉매를 제조한 경우도 보고되어 있다. 실리카를 AlR_3 또는 MgR_2 로 처리하면 실록산(-Si-O-Si-)의 산소에 Al이나 Mg이 결합하여 TiCl_4 가 담지될 수 있으나, TiCl_4 가 직접 실록산에 담지되지는 않는다.¹⁹ MgCl_2 를 butyl alcohol에 녹인 용액으로 실리카를 처리하여 소위 bisupported 촉매를 제조하였다.²⁰

3. 입체규칙성의 조절

입체규칙성의 향상을 위해 사용되는 Lewis염기인 전자주개는 촉매제조시에 첨가되는 내부전자주개와 중합반응시 공촉매와 함께 첨가되는 외부전자주개(external donor; ED)로 나눌 수 있으며, 이들의 역할은 서로 다르다.²¹ ID로는 EB와 같은 monoester보다 DIBP와 같은 diester가, ED로는 EB, methyl-p-toluolate보다 phenyltriethoxysilane(PTES)과 같은 실란화합물이 더 효과적인 것으로 알려져 있으며, 최근에는 cyclohexyldimethoxymethylsilane이 실제공정에서 사용되고 있다. 이들 첨가물인 ID가 촉매제조 과정에서 TiCl_4 와 반응하여, 여러가지의 ID가 생성될 수 있다는 것이 알려져 있다.^{15,16}

그리고 최근에는 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane과 같은 diether를 촉매제조시 첨가하면 ED를 첨가하지 않고도 높은 입체규칙성 중합체를 얻을 수 있다고 발표되

었다.^{22,23}

불균일계 촉매의 활성점은 아주 다양하여, 여러가지 구조를 가진 중합체의 혼합물이 얻어지게 된다. 즉 공촉매인 알킬알루미늄의 환원작용에 의해 Ti이 +4, +3, +2의 산화수를 가질 수 있으며, Ti^{+3} 은 다시 한개나 두개의 vacant site를 가진 활성점으로 구분될 수 있다. 이때 Ti^{+2} 은 에틸렌에 대해서만 활성을 가지는 반면에 Ti^{+3} 은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1,3-부타디엔 등의 여러 α -올레핀에 대해 중합활성을 가지고 있으며,²⁴ 두개의 vacant site를 가진 Ti은 atactic 중합체를, 그리고 한개의 vacant site를 가진 활성점은 isotactic 중합체를 생성한다.²⁵

따라서 균일한 구조의 중합체를 얻기 위해서는 단일구조의 활성점을 가진 촉매의 제조가 필수적이라고 생각된다. 이러한 관점에서 초고입체규칙성을 가진 Solvay TiCl_3 - Cp_2TiMe_2 촉매계²⁶와 무입체규칙성인 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{Py-TEA}$ 촉매계²⁷가 개발되어 활성점의 구조를 예측할 수 있었다.

Solvay형 TiCl_3 촉매와 함께 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ 를 공촉매로 사용하면 입체규칙성이 아주 큰 폴리프로필렌을 얻을 수 있으며, 이 촉매계를 이용하여 에틸렌과 스티렌의 불규칙(random) 공중합체를 제조하고²⁸ 그 구조를 DSC 등으로 확인하였다. 이러한 초고입체규칙성 촉매와 무규칙성 촉매를 사용하여 페닐아세틸렌을 중합할 경우에 촉매의 입체규칙성이 중합체의 구조에 미치는 영향도 조사하였다.²⁹

일반적인 Ziegler-Natta 촉매는 여러가지의 활성점을 가지고 있으나, Solvay형 TiCl_3 - $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ 촉매계는 한 종류의 활성점을 가지고 있으므로,³⁰ 이 촉매계를 사용하여 여러가지 구조가 다른 올레핀의 반응성을 상호비교할 수 있을 것이다. 따라서 본 촉매계에 의한 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 등의 공중합을 행하여 반응성비를 구한 결과,³⁰ 에틸렌>프로필렌>1-부텐>1-헥센>4-메틸-1-펜텐의 순으로 반응성이 감소하는 것을 알았다.

올레핀, 특히 에틸렌의 공중합에서 α -올레핀을 공단위체로 첨가함에 따라 촉매의 활성이 증가하는 경우를 많이 볼 수 있는데,³¹ 이런 현상을 나타내는 요인 중의 하나로 단위체의 확산저항이 제시되었다.^{32,33}

최근에 발표된 연구에 의하면,³⁴ 불균일계 촉매 및 균일계 촉매에 의한 에틸렌-헥센의 공중합에서 위와 같은 공단위체 효과가 균일계 촉매에서는 거의 나타나지 않고 고회성의 담지형 촉매에 있어서도 그 영향이 미미하다고 한다.

4. 균일계 촉매의 불균일화

최근에 개발된 균일계 촉매계에서 trimethylaluminum(TMA)와 물의 반응생성물인 methylaluminoxane(MAO)

가 공촉매로 필수적이며,³⁵ MAO의 구조는 제조조건에 따라 선형이나 고리모양을 가지고 그 분자량도 달라지게 된다. 중합을 효과적으로 진행시키기 위해 첨가되는 MAO의 양은 metallocene에 대해 2,000~10,000배로 많은 양이 필요하고, 그 가격이 kg당 약 200백만원으로 고가인 것이 문제이다. 따라서 MAO를 대체하거나 그 첨가량을 줄일 수 있는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 그리고 현재에 사용되고 있는 공정에 적용이 가능한 방향으로 균일계 촉매를 개량하기 위하여 균일계 촉매의 불균일화도 검토되고 있다.

몇가지 dicyclopentadienyl zirconium alkyl 착물은 공촉매없이 에틸렌을 중합할 수 있고,³⁶ 양이온의 zirconium 착물은 MAO없이 프로필렌을 중합한다.³⁷ 또한 zirconium metallocene은 $Al(CH_3)_3$ 와 $AlF(CH_3)_2$ 의 혼합물을 공촉매로 하여 프로필렌을 중합시킨다.³⁸

SiO_2 나 Al_2O_3 에 $Ti(OC_4H_9)_4$ 을 담지시킨 촉매를 MAO로 처리하면 공촉매없이 스티렌의 중합이 가능하고,³⁹ Al_2O_3 나 $MgCl_2$ 에 담지시킨 zirconocene 촉매는 일반적인 알킬알루미늄화합물인 $Al(CH_3)_3$ 및 $Al(C_2H_5)_3$ 등과 작용하여 프로필렌을 중합할 수도 있다.⁴⁰ SiO_2 를 MAO로 처리한 후 metallocene을 담지시킨 촉매에 대한 연구도 보고된 바가 있다.⁴¹

5. 제 언

여러가지의 불균일계 및 균일계 중합촉매를 이용하여 새로운 성질의 신소재가 제조될 수 있는데, Super 폴리에틸렌, 고결정성 폴리프로필렌(HCPP), 신디오택틱 폴리프로필렌(sPP),⁴² 높은 녹는점을 가진 폴리시클로올레핀,⁴³ 신디오택틱 폴리스티렌(sPS),⁴⁴ 에틸렌과 시클로올레핀의 공중합체⁴⁵ 등이 그 보기들이다.

이와같이 범용인 단위체의 입체규칙성 중합으로 새로운 성질을 가진 플라스틱을 제조할 수 있는데 이러한 신소재의 개발을 위해서는 중합촉매의 이해가 지름길이라고 생각되고 있으며, 이러한 관점에서 본 총설이 중합촉매 분야에 관심을 가진 이들에게 조그만한 도움이 되기를 바란다.

참 고 문 헌

1. C & EN, Sept. 28, 1992, p. 24.
2. Y. V. Kissin, "Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts", Springer-Verlag, New York, 1985.
3. T. Keii and K. Soga(eds.), "Catalytic Olefin Polymerization", Kodansha, Tokyo, 1990.
4. 이동호, 이동희, 고분자과학기술, **2**, 453 (1991); 김일, 우성일, 화학공학과기술, **10**, 269, 351, 446 (1992).
5. Belg. Pat. 785332 (1972), Montedison.
6. Eur. Pat. 86288 (1973), Mitsui Petrochem. Ind.
7. 特開昭 58-83006, 56-79107.
8. Y. Hu and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2003 (1988).
9. 이동호, 민경은, 하기봉, 조원형, 폴리머, **11**, 278 (1987); 이동호, 민경은, 조원형, 정영태, 폴리머, **13**, 68 (1989); 유근훈, 이동호, 정한모, 장영태, 폴리머, **13**, 738 (1989); 도재구, 이동호, 정영태, 폴리머, **14**, 240 (1990); 이동호, 송기천, 정영태, 하기봉, 폴리머, **16**, 61 (1992); 이동호, 김진태, 정영태, 폴리머, **16**, 451 (1992); 이동호, 김진태, 윤근병, 민경은, 박이순, 임정철, 엄달호, 폴리머, **16**, 721 (1992).
10. R. N. Haward, A. N. Roper and K. Fletcher, *Polymer*, **14**, 365 (1973).
11. V. K. Gupta, *Makromol. Chem.*, **193**, 1043 (1992).
12. Young-tae Jeong and Dong-ho Lee, *Makromol. Chem.*, **191**, 1487 (1990).
13. Young-tae Jeong, Dong-ho Lee, T. Shiono and K. Soga, *Makromol. Chem.*, **192**, 1727 (1991).
14. Young-tae Jeong, Dong-ho Lee and K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 5 (1991).
15. Dong-ho Lee, Young-tae Jeong and K. Soga, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2642 (1992).
16. Dong-ho Lee, Young-tae Jeong, K. Soga and T. Shiono, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1449 (1993).
17. Dong-ho Lee and Young-tae Jeong, *Eur. Polym. J.*, in press, 1993.
18. A. Munos-Escalona, J. G. Hernandez, J. A. Gallardo and A. Sustic in "Advances in Polyolefins", R. B. Seymour and T. Cheng(eds.), Plenum Press, New York, 1987, p. 179.
19. T. E. Nowlin, R. I. Mink, F. Y. Lo and T. Kumar, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1167 (1991).
20. H. Lu and S. Xiao, *Makromol. Chem.*, **194**, 421 (1993).
21. K. Soga, T. Shiono and Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **189**, 1531 (1988).
22. Eur. Pat. 361493 A1 (1990), Himont.
23. Eur. Pat. 361494 A1 (1990), Himont.
24. K. Soga, S. I. Chen and R. Ohnishi, *Polym. Bull.*, **8**, 473 (1982).
25. K. Soga, T. Sano, K. Yamamoto and T. Shiono, *Chem. Lett.*, **4**, 25 (1982).
26. H. Yanagihara and K. Soga, *Polym. Prepr., Jpn.*, **36**, 1397 (1987).
27. T. Shiono, H. Uchino and K. Soga, *Polym. Bull.*, **21**, 19 (1989).
28. K. Soga, Dong-ho Lee and H. Yanagihara, *Polym. Bull.*, **20**, 237 (1988).
29. Dong-hee Lee, K. Soga and Dong-ho Lee, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 559 (1990).
30. K. Soga, H. Yanagihara and Dong-ho Lee, *Makromol. Chem.*, **190**, 37 (1989).
31. P. J. T. Tait, G. W. Downs and A. A. Akinbami in "Transition Metal Catalyzed Polymerization", R. P. Quirk(ed.), Cambridge University Press, New York, 1988, p. 834.
32. K. Soga, H. Yanagihara and Dong-ho Lee, *Makromol. Chem.*, **190**, 995 (1989).
33. K. Soga, M. Ohgizawa, T. Shiono and Dong-ho Lee, *Macromolecules*, **24**, 1699 (1991).
34. J. C. W. Chien and T. Nozaki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 227 (1993).
35. A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn and H. Vollmer, *Angew.*

- Chem. Int. Ed., Engl.*, **15**, 630 (1976).
36. G. Jeske et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091 (1985).
 37. J. A. Ewen, Workshop on Present State and Trend in Olefin Polymerization, Como, Italy, 1989.
 38. Z. Zambelli et al., *Macromolecules*, **22**, 2186 (1986).
 39. K. Soga and H. Nagatani, *Macromolecules*, **23**, 957 (1990).
 40. M. Kaminaka and K. Soga, *Polym. Commun.*, **33**, 1105 (1992).
 41. J. C. W. Chien and D. He, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1603 (1991).
 42. J. A. Ewen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
 43. W. Kaminsky, A. Bark and I. Daeke in "Catalytic Olefin Polymerization", T. Keii and K. Soga(eds.), Kodansha, Tokyo, 1990, p. 425.
 44. 이동호, 이동희, 고분자과학기술, **3**, 475 (1992).
 45. W. Kaminsky and R. Spoehl, *Makromol. Chem.*, **190**, 515 (1989).