

메탈로센 촉매에 의한 소재의 개발 동향

목차

1. 머리말	5. 폴리프로필렌에 대한 기술 전개
2. 메탈로센 촉매	5-1. 종전의 폴리프로필렌
3. 기술의 변천	5-2. i-PP
4. 폴리올레핀에 대한 기술 전개	5-3. s-PP
4-1. 종전의 폴리올레핀	6. 기타 수지에 대한 기술 전개
4-2. 기술의 특징	7. 메탈로센 촉매 기술의 의의

1. 머리말

1992년 일본의 플라스틱 총생산량은 1,258만톤, 열가소성 수지는 1,062만톤, 그중에서 PE, PP 등의 폴리올레핀은 502만톤(열가소성 수지의 47%)이다.

또 그해의 포장자재 출하통계를 보면 총 출하량 2,200만톤 중 플라스틱 포장 자재는 329만톤, PE PP 등의 폴리올레핀은 214만톤(플라스틱 포장재의 65%, 생산 수지량의 43%)으로 나타났다.

이와 같이 폴리올레핀은 플라스틱 중에서 중요한 소재이다. 그중에서도 포장자재에 있어서는 종이·판지 다음가는 주요 소재로 앞으로도 그 사용이 계속 증가해 나갈 전망이다.

오늘날 이러한 폴리올레핀의 세계에서 메탈로센 촉매에 의한 중합기술의 큰 혁신이 점점 일어나고 있어

PE, PP 등의 시장을 새로이 형성할 기미이다.

2. 메탈로센 촉매

메탈로센이란 천이(遷移)금속을 불포화 환상(環狀) 화합물로 사이에 둔 구조의 화합물을 가리킨다.

메탈로센 촉매 기술은 중심금속(Fe, Ti, Zr, Hf 등)을 선택하거나 그 배위자(配位子) 구조를 연구함으로써 입체 규칙성, 분자량, 공중합성 등에 대해 정밀한 제어를 할 수 있게 되어 가고 있어 폴리올레핀 분야에서 차세대 촉매로서 주목을 받고 있다.

이 촉매는 화합물의 구조상 메탈로센 촉매라고 불리움과 동시에 발명자의 이름에서 Kaminsky 촉매 혹은 Kaminsky-Sinn 촉매라고 불리운다.

또 병존하는 활성점의 성질이 균일하다는 점에서 싱글 사이트 촉매

(Single Site Catalyst=SSC)로 불리우기도 한다.

중전의 촉매(Multy Site Catalyst=MSC)에는 성질이 다른 활성점이 혼합 존재하기 때문에 목적으로 하는 폴리머 이외에 불필요한 폴리머(LLDPE에서 낮은 분자량, 낮은 밀도로 끈적거리는 성분 등)가 부생(副生)하여 성형성이나 제품 물성에 악영향을 미치는 일이 많다.

이것에 비해 싱글 사이트 촉매에서는 모든 활성점의 성질이 동일하기 때문에 좁은 분자량의 분포를 갖는 균질의 폴리머가 생성된다. 이 싱글 사이트 촉매를 대표하는 것이 지르코늄 촉매이다.

3. 기술의 변천

지금부터 십수년 전 Kaminsky 일행은 메틸알루미늄노키산을 공(共)촉매로 하여 지르코노센 화합물과 조합한 가용성 촉매가 에틸렌에 대해 매우 높은 중합 활성을 나타내는 것을 발견하였다. 이른바 Kaminsky 촉매이다.

이 촉매는 지금까지 가장 높은 중합 활성을 나타내게 되었던 담지형 고체상(狀) Ti 촉매보다도 에틸렌 중합에서 더 높은 활성을 나타냄과 동시에 다양한 폴리올레핀 중합에서 지금까지 촉매에 없는 몇 가지의 뛰어난 성능을 갖는다는 점에서 차세대 촉매로서 주목을 받게 되었다.

또 이 촉매는 균일계이기 때문에 생성 폴리머의 분자량 분포는 매우 좁다. 또 프로펠렌 중합성도 갖는다.

4. 폴리올레핀에 대한 기술 전개

4-1. 중전의 폴리올레핀

폴리올레핀의 제조 방법으로 슬러리법, 용액법, 고압법 및 기상법이 있다. 슬러리(Slurry)법은 폴리머 입자를 헥산이나 펄판 등의 용매에 현탁시키면서 실시하는 중합법으로, 고분자량에서 저분자량까지 광범한 분자량의 폴리머를 제조할 수 있다. 그러나 폴리머의 밀도를 낮추기 위해 코모노머(Co-monomer) 양을 증대시키면 용매중에 용해하는 폴리머(코모노머 함량이 많은 비결정성 폴리

머)가 늘어나기 때문에 용액 점도가 올라가고, 동시에 폴리머 입자가 팽윤하는 등으로 인해 제조 운전성이 악화된다.

용액법은 폴리머가 용매에 용해하는 온도 이상에서 실시하는 중합법이기 때문에 밀도에 의한 제약은 없다.

그러나 분자량이 높은 폴리머를 제조할 때 용액 점도가 올라가 균일한 교반 혼합을 할 수 없게 되기 때문에 폴리머 농도를 낮춘 운전을 여지없이 하게 된다. 즉 제조 폴리머의

(표1) 플라스틱의 생산량

(단위:1,000톤/년, %)

구분	1988	1989	1990	1991	1992
PE	2,81	2,712	2,888	2,982	2,981
PP	1,560	1,719	1,942	1,955	2,038
PE·PP 소계	3,491	4,431	4,830	4,937	5,019
열가소성 플라스틱	9,077	9,935	10,523	10,710	10,621
열경화성 플라스틱	1,887	1,963	2,048	2,029	1,923
기타 플라스틱	530	549	587	561	511
총생산량	11,016	11,953	12,630	12,800	12,580

(화학공업보통계 연보 및 월보)

(표2) 포장 자재의 출하량

(단위:1,000톤/년, %)

구분	1988	1989	1990	1991	1992
PE	1,267	1,364	1,473	1,460	1,525
PP	516	574	619	623	654
PE·PP 소계	1,784	1,938	2,092	2,083	2,180
플라스틱 포장재	2,780	3,027	3,265	3,244	3,286
종이·판지	11,156	11,675	12,122	12,248	12,017
기타 포장 자재	6,234	6,467	7,056	6,912	6,781
총출하량	20,170	21,169	22,443	22,404	22,084

(1992년 포장 자재·용기·기계생산 출하통계)(화학공업보통계 연보 및 월보)

(표3) 폴리에틸렌의 종류·제조법

종류	중합법		온도(°C)	압력(kg/cm ²)
	프로세스	촉매		
LDPE	고압법	라디칼 개시제	200~280	1000~3000
LLDPE HDPE	슬러리법	치글러 촉매(Ti계)	60~100	5~35
	용액법	필립스 촉매(Cr계)	125~230	30~200
	기상법		60~100	15~30

(화학경제 1992. 8)

분자량에 상한이 있다.

고압법은 위에 적은 두 프로세스에 비해 플랜트 건설비가 많이 들고 에너지 소비량이 많으며 유지 관리가 어려운 점 등 결점이 많아 앞으로 플랜트를 신설하는 일은 없을 것으로 예상된다.

이들에 비해 기상법은 무(無)용매 아래에서 실시되는 중합법이기 때문에 기본적으로는 분자량에 의한 제한은 없고 동시에 밀도를 낮게 할 수도 있어 가장 광범한 분자량과 밀도를 갖는 폴리머를 제조할 수 있게 된다.

단, 촉매에 요구되는 성질(중합 활성, 공중합성, 생성 폴리머 입경(粒徑), 입도(粒度) 분포, 부피 밀도 등)에는 엄밀한 데가 있어 종전 촉매에서는 이 기상법의 이점을 충분히 살리지 못했었다.

4-2. 기술의 특징

1980년 Kaminsky에 의해 Zr 착체(錯體) / MAO 촉매가 에틸렌에 대해 높은 활성을 나타내고, 또 생성 폴리머의 분자량 분포가 매우 좁다는 것이 발표되었다.

미쓰이석유화학은 이 메탈로센 촉매에 관해 목적하는 폴리머만을 합성

할 수 있는 자질을 가진 촉매 기술에 대한 탐색 연구를 계속해 왔다.

그 무렵 엑손켄미칼사는 메탈로센 촉매의 연구에 착수하여 기상법에 대한 적용을 생각하고 있었다.

양사는 연구개발을 독자적으로 진행해 왔으나 사상 및 기술이 동일하다는 점에서 PE의 기상법 프로세스, 촉매기술, 생산기술을 포함하여 포괄적인 공동 개발을 추진하게 되었다.

양사에 의해 개발된 신기술은 혁신적인 지르코늄 메탈로센 촉매와 고도의 고분자 기술을 조합함으로써 달성된 획기적인 것이다. 이 기술의 특징을 요약하면 다음과 같다.

▲ 기존의 HP-LDPE에서 LLDPE, 심지어는 HDPE까지 광범한 밀도뿐만 아니라 저밀도 영역에 있는 폴리에틸렌(VLDPE, ULDPE)을 동일 플랜트에서 임의로 제조할 수 있는 프로세스이다.

▲ 지향하는 대로 분자량 분포와 조성 분포를 갖는 폴리에틸렌을 임의로 제조할 수 있다.

중전의 촉매(MSC)에서는 VLDPE 등 밀도가 낮은 폴리에틸렌을 제조할 때에는 저분자량에 코모노머 함량이 많은 성분(높은 MFR/낮은 D) 및 고분자

량에 코모노머 함량이 적은 성분(낮은 MFR/높은 D)이 혼재된 폴리에틸렌으로 되어 분자량 분포 및 조성 분포를 임의로 조절할 수는 없었다. 분자량 분포는 가공성에 영향을 주고, 조성 분포는 제품 물성에 큰 영향을 준다. 그러나 본 기술은 분자량 분포와 조성 분포 등의 폴리머 구조를 하나하나 조절할 수 있기 때문에 종전에는 얻을 수 없었던 가공성과 품질이 뛰어난 폴리에틸렌을 제조할 수 있게 되었다.

5. 폴리프로필렌에 대한 기술 전개

5-1. 종전의 폴리프로필렌

일반적으로 비닐계 고분자 $-(CH_2-CHR)_n-$ 는 치환기 R의 배위에 따라 이소테크티크, 신디오테크티크, 어태크티크라는 3종류의 입체 화학구조를 갖는다.

폴리프로필렌은 대표적인 입체규칙성 고분자로 그 성질은 분자량, 분자량 분포와 동시에 입체 규칙성의 영향을 받는다.

이소테크티크(i-PP)는 R(CH₃)이 한쪽에만 존재하고 모노머 단위가 분자 사슬에 따라 동일한 입체 배치를 갖는다. 이와 같이 규칙바른 구조를 취하기 때문에 결정화가 용이하다.

신디오테크티크(s-PP)는 R(CH₃)이 번갈아 존재하는데 이 경우에도 규칙성이 있고 결정화 한다. 이에 대해 어태크티크(a-PP)는 무질서한 입체 배치를 취하므로 결정화 하기 어렵다.

폴리프로필렌은 통상 대부분이 이소테크티크이기 때문에 고도로 결정화된 단단한 폴리머이나 중합할 때 부생한 어태크티크 몫을 소량 함유한다.

폴리프로필렌의 성질은 입체 규칙성에 의존하는 바가 크므로 분자량,

(표4) 인플레이션 필름의 물성

구 분	HF·h-PP	시판 h-PP	HF·h-PP
[η] (dl/g)	2.81	3.01	3.69
용점(°C)	133.7	164.1	146.9
결정화도(%)	43.7	50.5	46.6
카메라 두께()	85	95	85
인장 항복응력(kg/cm ²)	225	415	300
인장 파단강도(kg/cm ²)	418	740	685
충격강도(kg-cm/cm ²)	445	207	602
열분인 온도(°C)	140	160	150
헤이즈(%)	17	53	36

(합성수지 Vol. 38 No. 11-1992. 11)

분자량분포와 함께 이소타키틱 부분의 비율, 즉 입체 규칙성(Tacticity)이 중요하다.

5-2. i-PP

Zr 착체 /MAO 촉매계에서 얻은 i-PP의 용점은 이소입체 규칙성이 향상됨에 따라 높아지나, 종전 촉매(MSC)에서 얻은 i-PP에 비해 10°C 이상 낮다. 이것은 Hf 착체를 이용한 경우에도 마찬가지이다.

시판되는 호모 i-PP에 비해 강성은 떨어지나 충격강도, 투명성 및 열봉인(Heat seal)성이 뛰어나 호모 폴리머 이면서 종전 촉매에서 폴리프로필렌과 소량의 에틸렌을 공중합하여 얻어지는 랜덤 PP와 유사한 특징을 갖고 있다.

이들의 특징은 폴리머 분자사슬 구조의 상위(相違)에서 유래한다. 즉 종전 촉매에서는 모노머가 2,1 혹은 1,3 삽입하여 불규칙한 유닛을 갖는 분자사슬이 형성되기 때문일 것이다.

5-3. s-PP

s-PP도 i-PP와 마찬가지로 입체 규칙성이 향상됨에 따라 용점이 높아진다. 메탈로센 촉매에 의한 PP 합성에 관하여 Hoechst사가 연구한 것을 참고하면 다음과 같다.

▲처음에 메탈로센 촉매에서 얻어

지는 PP의 분자량은 낮고 용점도 낮았다. 그러나 1989년 딜코노센이 고분자량의 생성을 발표하여 입체 규칙성을 바꾸는 고성능 딜코노센 촉매를 개발함으로써 위의 문제를 해결하였다.

▲메탈로센 촉매에는 조(助)촉매의 메틸알루미늄옥산의 비율이 매우 높아진다는 문제가 있었으나 딜코노센의 활성을 높이고, 동시에 MAO/딜코노센 비율을 대폭 인하함으로써 이것을 해결하였다.

▲메탈로센 촉매에 의한 PP의 중합은 특수한 프로세스를 필요로 하지 않고, 기존의 벌크 중합, 기상법 중합 및 슬러리 중합 프로세스에 적용할 수 있다.

▲s-PP는 별표와 같이 종전의 치글러내터계 촉매에 의한 i-PP와는 물성이 전혀 다르다. 특히 충격강도와 투명성이 뛰어나 있다.

▲s-PP의 용도로서는 투명성과 상온에서의 내충격성이 가장 요구되고 또 가격면에서 너무 높지 않은 분야에 한정된다.

6. 기타 수지에 대한 기술 전개

메탈로센 촉매의 분자 단위에 대한 제어 기술(분자량 분포·조성 분포·입체 규칙성 등) 검토는 지금까지 설명한 PE, PP에 있어서 뿐만

아니라 신디오타키틱 PS, 환상 폴리올레핀, 탄성체(Elastomer) 등 많은 방면에서 추진되고 있어 그 성과가 기대된다.

7. 메탈로센 촉매 기술의 의의

이 기술의 특징은 폴리머의 종류나 기술 목표를 설정함으로써 다양한 형태로 나타날 것으로 생각되나 좁은 분자량 분포·좁은 조성 분포·입체 규칙성 등과 같은 기본 성질에서 강인, 고강성, 고속 생산, 안전 위생 등의 일반적 성질을 기대할 수 있다.

앞으로는 시장에서 수요의 다양화와 그 변화의 템포가 점점 눈이 휘둥그레질 시대로 되어 갈 것으로 예측된다. 이러한 요구에 대해 이 기술은 편 포인트로 대응할 수 있는 기술의 가능성을 갖고 있다.

또 가공성·생산성이 뛰어나기 때문에 가공단계에서 경제성과 우수성을 확보할 수 있다.

게다가 최근에는 지구 규모로 요구가 높아져 가고 있는 환경 문제에 관한 대응에 대해서도 본 기술에 의한 수지 제품은 박육(薄肉) 원료로 플라스틱 폐기물을 줄이는 데 크게 공헌할 수 있다.

— 『PACKPIA』 1994. 4. 山添修志

(표5) 프레스 시트의 물성

구분	s-PP	i-PP
(n) (dl/g)	1.40	1.60
인장 항복응력 (kg/cm ²)	261	370
굽힘 강성 (kg/cm ²)	6200	12500
충격강도 23°C (kg-cm/cm ²)	12.7	3.1
-10°C	3.6	2.8
헤이즈(%)	59.4	77.5

(합성수지 Vol. 38 No. 11-1992. 11)

(표6) 차세대 폴리올레핀의 기술 전개

수지	특성	구조	기술
폴리올레핀	강인성 투명성	좁은 조성 분포	싱글 사이트 촉매 기술
폴리프로필렌	고강성 내열성	입체 규칙성	
기 탄성체 환상 폴리올레핀	경제성 내열성	높은 활성 공중합성	
타 폴리스티렌	내열성	입체 규칙성	