

메탈로센촉매에 의한 수지 개발동향

伊牟田 淳一 豊田昭徳 柏 典夫 / 三井石油化學工業株式會社

1. 머리말

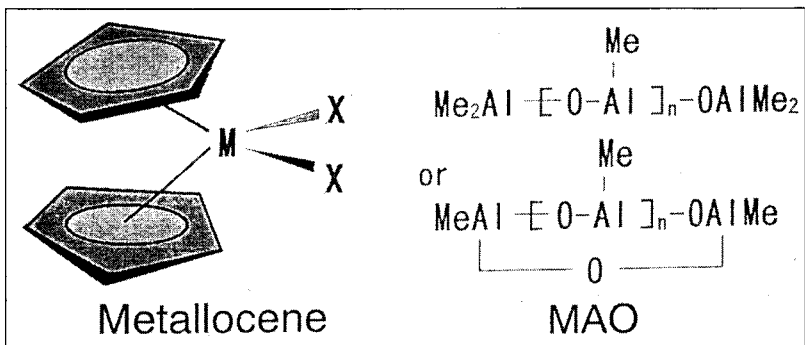
폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀은 자동차, 가전 제품, 식품포장 등의 폭넓은 분야에서 이용되고 주요 플라스틱의 50% 이상을 차지하고 있다. 촉매로서 이용되고 있는 치글러·낫타촉매는 발견부터 40년이 지난 오늘에 이르기까지 꾸준히 개량돼 시장의 요구를 만족시켜왔다. 이것은 결국 원하는 구조의 폴리머만을 만들 수 있고 활성종(活性種)이 간단한(싱글사이트) 촉매를 목표로 한 연구가 진전돼 온 것이라고 표현할 수 있다. 최근 새로운 촉매의 등장에 의한 수지의 개발동향이 변화하고 있다.

폴리올레핀의 제조에는 치글러·

낫타촉매가 주로 이용돼 왔다. 초기의 치글러·낫타촉매는 $TiCl_3$ 를 이용하는 것이 대표적이었지만 오일쇼크를 계기로 $MgCl_2$ 擔持촉매를 대표로 하는 제2세대, 제3세대의 성자원(省資源), 성(省)에너지화를 지향한 촉매개발에 의해 고성능촉매로 개량되고 있다.

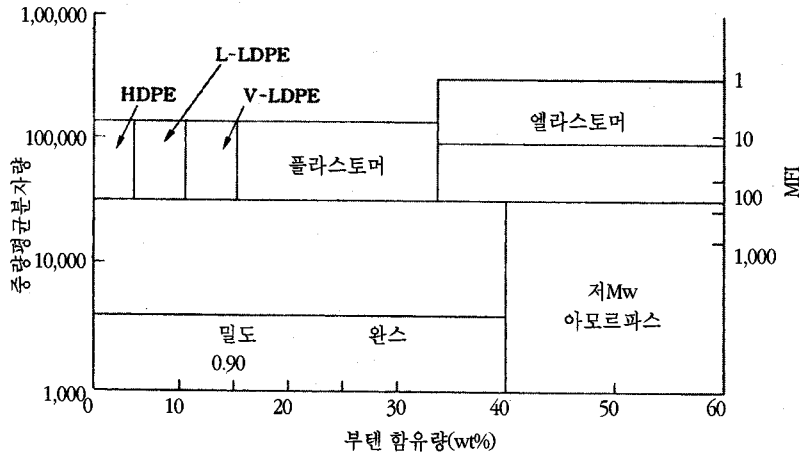
한편 1980년 함부르크대학(독일)의 카민스키교수에 의해 활성점(活性點)의 성질이 상당히 균일하고 에틸렌 중합활성이 높은 메탈로센촉매가 발견됐다(그림 1). 이 발견의 임팩트는 $MgCl_2$ 擔持촉매에서는 완전하게 달성되지 않는 폴리올레핀 구조를 자유롭게 컨트롤할 수 있는 싱글사이트촉매라고 하는 연구과제를 해결함과 동시에 깨끗한 폴리올레핀을 생성하는 것에서 환경문제로의 대응도 가능하게

[그림 1] 메탈로센촉매(Kamisky)



이 글은 일본 포장기술 11월호에 게재된 내용을 번역한 것이다.

(그림 2) 에틸렌계 폴리머의 생산영역



하는 기대를 우리에게 안겨준 것이었다. 사실 메탈로센촉매의 등장으로 오랫동안 베일에 쌓인 블랙박스였던 치글러·낫타촉매의 활성중해명의 연구, 중합기구에 관한 연구가 크게 진전됐다. 또 메탈로센촉매의 배위자(配位子)의 변환에 의해 신지오타틱성이 매우 높은 PP, 혹은 종래의 촉매에서는 얻을 수 없었던 폴리시크로펜텐 등의 새로운 폴리올레핀이 출현해 폴리올레핀의 영역이 크게 넓어졌다. 이와같이 범용 모노머에서 새로운 수지를 얻을 수 있는 메탈로센촉매에 대한 기대는 크다.

메탈로센촉매에 의해 제조된 수지에서 실용화가 추진되고 있는 것으로서 PE, PP, SPS(신지오폐리스틸렌)이 있다.

2 PE

메탈로센촉매의 특징인 분자량분포가 좁은 것과 공중합의 경우 조성분포가 매우 좁은 것을 이용해서 PE에서는 넓은 범위의 공중합체의 제조가 가능하게 된다.

a-올레핀의 종류에 특징을 가지게 해 각사가 다양한 기술을 전개하고 있다. 메탈로센촉매에 의한 에틸렌계 폴리머의 생산은 95년 7월 현재로 Exxon, Dow에 의해서 시작되고 있다.

Exxon은 1989년에 기업화에 발표하고 있고 三菱(미쯔비시)화학의 고압법 프로세스기술을 이용해 연간 1만 5천톤의 개발용 플랜트가 1991년부터 가동되고 있다. 또 기상법(氣相法)을 이용한 프로세스에 관해서는 三井(미쯔이)석유화학과 공동연구를 해 오고 1998년도 중 상업생산을 예정하고 있다.

촉매로서 Exxpol촉매라고 네이밍된 메탈로센촉매와 a-올레핀에 부텐이나 옥텐을 이용해 200℃, 1,500kg/cm²의 중합조건에서 분자량 분포의 좁은 공중합체(밀도 :0.90 ~ 0.96)를 얻을 수 있다.

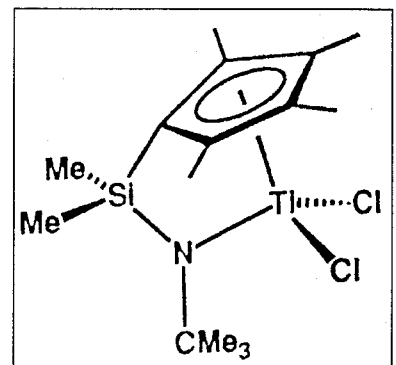
(그림 2)에 Exxpol기술로 얻을 수 있는 제품영역을 보였다. 역시 상품명 'EXACT'로 특수필름이나 전선·케이블, 의료기기, 자동차부품용 등을 중심으로 시장개척이 추진되고 있다.

Dow는 1992년 12월에 기업화를

발표해 용액중압법 프로세스를 이용하고 텍사스주 프리포트에 기존 설비의 전용에 의해 연간 5만 5천톤의 양산설비를 1993년 6월에 완성시켰다. 촉매는 CGC촉매이고 공촉매(共觸媒)가 Exxon의 것과 다르다. 생성되는 폴리머의 분자구조에는 긴 側鎖(LCB)와 짧은 側鎖(SCB)를 포함하기 때문에 폴리머에는 뛰어난 물리적 성질과 함께 양호한 성형성이 부여되고 있다. Dow는 CGC촉매에 관한 폴리머 제조기술을 INSITE기술이라고 칭하고 있고 이 기술에 의해 1993년에 'AFFINITY'(종래의 L-LDPE보다 밀도가 낮은 플라스틱머, 혹은 V-LDPE 영역)을 시장에 투입하고 있다. Dow의 제품은 a-올레핀에 옥텐(10~20%)을 이용, 포장, 퍼스널케어, 의료용, 내구재를 주용도로 해서 개발되고 있고 14품목을 갖추고 있다. 그중 옥텐 함량 20%의 것은 전선, 케이블의 외피, 의료용, 자동차부품을 목표로 하고 있다.

三井(미쯔이)석유화학은 Exxon과 공동으로 기상법(氣相法)을 이용한 L-LDPE 제조기술을 개발하고 있다. 이 기술중 촉매사용기술에 관해서 宇部興産과의 사이에 라이선스계약이 작

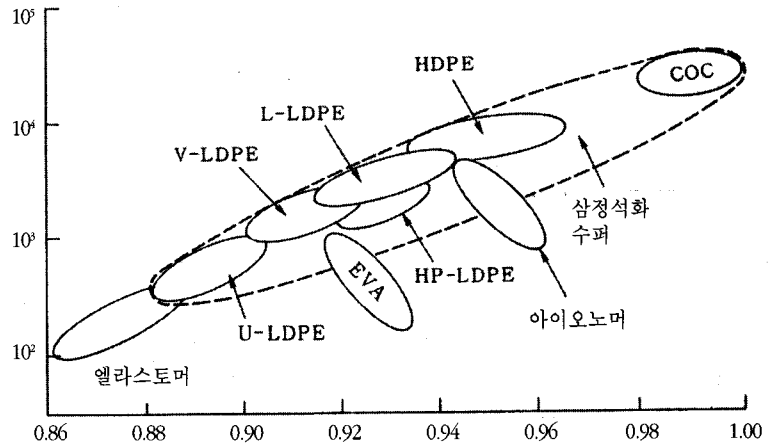
(그림 3) CGC 촉매(Dow)



년말 제휴되고 동사의 기상법(氣相法)플랜트에서 메탈로센 L-LDPE의 시험생산이 행해지고 있다. 이 L-LDPE는 동일 플랜트에서 기존의 모든 PE를 제조할 수 있는 수퍼폴리에틸렌 제조기술에서 만들어지는 수퍼폴리에틸렌의 일부이다. 활성점의 균일한 메탈로센촉매를 이용하기 때문에 분자량분포가 좁을 뿐 아니라 고모노머인 α -올레핀(핵센)이 에틸렌의 주鎖에 균일하게 넣는 것에 따라 조성분포도 좁아지기 때문에 저분자량이고 저밀도의 성분(베타성분)이 작고 필름제품에서 문제가 되는 블로킹이 대폭 개량되고 유기용제 등에서 추출된 성분도 대폭 감소하고 있다. 또 투명성이나 충격강도에 뛰어날 뿐 아니라 필름제품에서는 우수한 저온 heat seal성을 보인다. 이미 그룹 가공메이커와의 사이에서 상품개발을 끝내고 있으며 앞으로 적극적인 시장개척이 진전될 것이라고 생각된다. 그 외 이 분야에서는 三菱(미쯔비시)화학, 東소 등도 참가를 계획하고 있다.

그런데 PE나 PP는 결정성의 수지이고 유리전이온도(Tg)도 낮기 때문에 투명성, 치수강도, 내열강성 등의 요구레벨이 높은 용도에는 제약이 있었다. 이러한 관점에서 三井석유화학에서는 다년간 축적해온 치글러촉매기술을 바탕으로 시크로부텐, 시크로펜텐, 노르보르넨 등의 환상(環狀)올레핀과 α -올레핀과의 공중합에 의해 비정성(非晶性)에서 Tg의 높은 환상올레핀의 중합성능이 향상되기 때문에 더욱더 Tg가 높은 COC를 얻을 수 있다. 대표물성을 [표 1]에 나타냈다. 촉매의 구조를 디자인하는 것에 따라 공학특성이 나 방습성도 변화시킬 수가 있다. 앞으

[그림 4] 삼정석유화학의 수퍼 PE의 영역

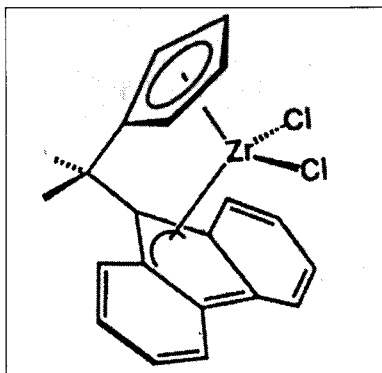


로는 다른 폴리머나 엘라스토마와의 알로이화로 자동차, 전기·전자부품으로서의 시장확대가 기대되고 있다.

3. PP

메탈로센촉매에 의한 PP의 실용화는 촉매개발의 곤란성때문에 PE에 비하면 늦어지고 있다. 메탈로센촉매에 의해 헤미아이소타틱PP, 고분자량의 어타틱PP 등 종래의 촉매에서는 제조할 수 없었던 것을 손에 넣을 수 있도록 되었지만 공업화라고 하는 관점에서는 아이소타틱PP(IPP), 신지오타틱(SPP)의 출시준비를 하고 있다.

[그림 5] SPP용촉매



3-1. IPP

메탈로센촉매에서는 Hoechst가 선행되고 있었지만 최근 Exxon과 공동연구를 개시하고 금년 가을에는 생산능력 16만톤/년의 상업용 플랜트로 시험생산할 예정이다. 또 BASF도 기상법프로세스로 PP=1의 시험생산을 하고 있다. 일본에서는 칫소가 1992년 9월 시험플랜트에서의 생산기술 확립을 발표했다. 또 東燃石化도 Exxon의 기술을 도입해 연내에는 샘플공시에 의한 시장개척을 개시할 예정이다. PP에 관해서는 실용물성에 관한 공표데이터가 비교적 적고 공업적 레벨에서 생산한 PP의 성능을 파악하는 것은 곤란하다. 예를들면 메탈로센촉매에 의한 고립체규칙성 IPP의 물성은 현행 IPP의 물성 밸런스와 유사하다고 하는 보고 외에 메탈로센촉매에 의한 고립체규칙성 PP의 강성은 현행 PP에 비해서 높다고 하는 보고도 있다.

랜덤공중합체에 관해서는 메탈로센촉매가 가진 고랜덤성 때문에 종래의 촉매에서는 달성할 수 없었던 품질을 실현할 수 있는 가능성이 있다. 또

[표 1] 메탈로센 촉매에 의한 COC의 대표물성(기존종목과의 비교)

Property	Unit	Condition	New Grade		Existing Grade			
			S1865N	APL6013	APL6013	APL6011	APL6509	
Heat Distortion Temperature	℃	18.6kg/cm ²	155	125	110	95	70	
		4.6kg/cm ²	165	135	120	105	80	
Specific Gravity	—	4℃	1.02	1.04	1.04	1.03	1.02	
Tensile Strength	kg/cm ²	23℃	600	600	600	650	450	
Elongation	%	23℃	3	3	3	3	30	
Flexural Strength	kg/cm ²	23℃	1,100	1,100	1,100	1,100	950	
Flexural Modulus	kg/cm ²	23℃	32,000	32,000	30,000	27,000	25,000	
Izod Impact Strength	notched	kgcm/cm	23℃	2.5	2.5	2.5	2.5	3.5
	unnotched	kgcm/cm ²	23℃	10	10	15	15	20
Light Transmittance	%	2mm	91	91	91	91	91	

최근에는 고모노머로서 핵센이나 테센 등의 HAO의 도입도 검토되고 있고 분포가 균일한 새로운 수지로의 전개도 기대할 수가 있다.

3-2. SPP

1988년 비대칭인 배립자를 가진 메탈로센촉매(그림 5)를 이용하는 것에 의해 SPP가 얻을 수 있는 것이 Ewen에 의해 발견됐다. 종래 촉매에서는 고립체 규칙성은 얻을 수 없고 메탈로센촉매에서 처음으로 제조가 가능하게 된 수지이다.

Fina는 1993년 4월에 능력 2만톤/년의 상업플랜트에서의 시작성공을 발표하고 있다. 그후 三井東壓化學도 Fina와 공동으로 양산기술을 확립한 것을 발표하고 있다. SPP의 특징은 IPP에 비해 용점이 낮고 강성도 떨어지지만 내충격성이나 투명성, 필름의

heat seal성이 뛰어나다. 결정화 속도가 늦고 가공성 면에서는 문제가 있지만 촉매의 변경, 혹은 IPP를 블랜드하는 것으로 대처하고 있는 것이다. 현재 의료분야나 포장재용으로 시장개발이 행해지고 있다.

4. SPS

1985년에 出光興産이 메탈로센촉매를 이용한 SPS의 합성에 성공했다. 그후 出光石油化學이 공업화를 위해 연속중합프로세스를 확립하고 있다. 1988년에는 Dow와 공업화를 위한 공동연구를 개시해 샘플공시를 하고 있다. 상업플랜트는 5천톤/년의 규모로 1996년 가동을 목표로 건설에 착수한다고 한다.

종래의 PS가 비정성인데 대해 SPS는 결정성이기 때문에 저비중, 양성형성, 양전기특성, 결정성수지의 특

성인 내열성(용점 270℃)과 내약품성을 겸비한 엔지니어링플라스틱이다. SPS의 이러한 특성에서 압출성형, 사출성형 용도로 시장개척이 행해지고 있다.

5. 맺음말

1996년 말에는 메탈로센베이스의 생산은 PE 43만5천톤/년, PP 30만7천톤/년, SPS 1만5천톤/년까지 성장할 것이라고 예상되고 있다. 이러한 메탈로센촉매는 수지메이커에 있어서 중요한 기술이 되고 성형가공메이커에 있어서는 이러한 수지의 성능을 충분히 발휘시킬 수 있는 가공기술을 개발해 가는 것이 앞으로의 과제일 것이다. □