

Metallocene Polyolefin 중합공정

이 동 호 · 이 동 희

1. 서 론

현재 우리 주위에서 볼 수 있는 폴리에틸렌 즉 HDPE, LLDPE, PP, EPR, EPDM 등은 독일의 Ziegler와 이태리의 Natta의 기초 연구에서 개발된 소위 Ziegler-Natta(Z-N) 촉매로 제조된 것들이다. 그러나 이 Z-N 촉매는 몇 가지 제한점을 가지고 있어 새로운 촉매의 개발이 필요하였다.

독일의 Kaminsky 및 Sinn 교수에¹ 의해 1980년대에 본격적으로 연구되기 시작한 메탈로센(metallocene) 촉매는 좁은 분자량분포의 중합체, 입체규칙성 조절 가능, 높은 공단위체 함량, 균일한 공단위체 분포, 다양한 공단위체 종류 등의 특징을 가지고 있어, 메탈로센 촉매 연구에 투자되는 금액이 30억 \$에 다다를 정도로 많은 연구가 계속되고 있다.

이러한 메탈로센 촉매에 대한 기업의 연구 방향은 (1) 기본 공정기술에의 메탈로센 촉매 적용, (2) 메탈로센 촉매의 장점을 이용한 공정 능력의 향상(촉매/공정 상승효과), (3) 신고분자/고분자 구조의 개발 등을 목적으로 하고 있다.

기존의 폴리에틸렌을 제조하는 중합공정으로는 기상공정(gas-phase process), 벌크공정(bulk process), 용액공정(solution process), 슬러리공정(slurry process) 등이 있으며, 이들 중합공정은 본 특집의 PE 및 PP 중합공정에서 상세히 다룰 것이다.

메탈로센 중합촉매에 대한 총설은 국내에서도 기술되어 있으므로,² 본고에서는 메탈로센 촉매의 전반적인 현상을 개관하고 공정과 기술개발에 성공한 기업들의 발표를 토대로 하여 여러 공정에서 메탈로센 촉매의 적용 경위를 서술함으로써 메탈로센 중합 전반에 대한 조감적인

지식을 제공하고자 한다.

2. 메탈로센(Metallocene) 중합촉매

메탈로센 화합물은 1980년 Kaminsky와 Sinn에 의해 biscyclopentadienylzirconium dichloride(Cp_2ZrCl_2)가 공촉매인 methylaluminumoxane(MAO)의 존재하에서 에틸렌과 프로필렌 중합에 대해 높은 활성을 보인다고 발표된 이후 중합촉매로서 알려지게 되었으나,^{1,3} 유기금속화학 분야에서는 훨씬 오래 전부터 알려진 화합물이다.



이동호

1964~ 서울대학교 응용공학과
1975 (현 공업화학과), 서울대학교 화학공학과(공학박사)
1987, 동경공업대학 자원화학연구소
1988 방문교수
1990~ 동경공업대학 자원화학연구소
1991 객원교수
1976~ 경북대학교 고분자공학과 교수
현재



이동희

1981 경북대학교 고분자공학과(공학사)
1985 경북대학교 공업공학과(공학석사)
1992 동경공업대학 자원화학연구소(공학박사)
1992~ 현대석유화학연구소
현재

Metallocene Polyolefin Polymerization Processes

경북대학교 고분자공학과(Dong-ho Lee, Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea)

현대석유화학연구소(Dong-hee Lee, R & Center, Hyundai Petrochemical Co. Ltd., Taesan, Korea)

Willkinson이 두 개의 cyclopentadienyl(Cp)기가 Fe의 위 아래로 π -결합을 한 sandwich 화합물의 구조를 규명하였으며, 이를 ferrocene이라 명칭함으로써 메탈로센이 탄생하였다.⁴ 이러한 메탈로센은 리간드와 결합한 중심금속의 종류에 따라 titanocene, zirconocene, hafnocene 등으로 불린다. Ferrocene이 발견된 후 불과 몇년뒤인 1955년 Z-N 촉매인 $TiCl_4/AlEt_3$ 이 알려져⁵ 유기금속화학의 학문이 본격적으로 발전되기 시작하였다. Cp 리간드의 유기금속화합물은 균일체 촉매연구의 학문적인 분야에서, Z-N 촉매는 중합촉매 연구의 실용적인 면에서 현저한 발전을 이루게 되었다.

Cp기가 전이금속과 결합된 메탈로센 화합물은 구조에 따라 3가지로 분류될 수 있다; (1) ferrocene과 같이 두 개의 Cp가 sandwich처럼 대칭으로 금속과 결합된 화합물이 있으며, 이러한 구조의 화합물은 중합활성을 나타내지 않고 있다. (2) 두 개의 Cp가 한쪽 옆으로 결합되고, 다른 리간드가 반대쪽으로 결합되어 있는 화합물은 bent metallocene으로 분류된다. Kaminsky가 사용한 Cp_2ZrCl_2 를 비롯한 대부분의 중합촉매가 여기에 포함된다. (3) 한 개의 Cp만이 금속과 결합되어 있는 $CpML_x(x=1\sim3)$ 형의 화합물은 half-sandwich metallocene으로 분류되고, 주로 신디오탁틱 폴리스티렌 제조 촉매가 여기에 속한다.

메탈로센 중합촉매의 대표적인 두 가지 특성은 촉매적인 관점에서 single active site 촉매라는 것이며, 생성 고분자의 측면에서는 입체규칙성을 조절할 수 있다는 점이다. 종래의 Z-N 촉매로는 주로 이소탁틱 중합만이 가능하였으나, 메탈로센 촉매로는 이소탁틱, 신디오탁틱 모두 중합이 가능하다.⁶ 또한 폴리스티렌의 경우에는 기존의 중합방법으로는 아탁틱 중합체만 합성되나 메탈로센으로는 신디오탁틱 중합체를 얻을 수 있다.⁷

메탈로센 중합촉매를 구조에 따라 분류하면 크게 네 가지로 나눌 수 있으며, 촉매의 구조에 따라 생성 중합체의 입체규칙성이 달라지게 된다. 첫째, 리간드 사이의 다리 결합이 없는 Cp_2MX_2 와 같은 화합물은 올레핀의 중합에서 촉매활성은 높지만 입체규칙성을 나타내지 않는다. 또한 리간드에 전자밀도가 큰 치환기가 있을 경우 촉매활성은 증가하게 되지만 입체규칙성에는 영향을 주지 않기 때문에 이러한 unbridged-metallocene은 주로 에틸렌 중합에 이용된다. Cp 리간드가 주로 사용되며, indenyl(Ind) 리간드의 경우는⁸ Cp에 비해 높은 활성을 나타내고, Cp에 single alkyl기가⁹ 치환된 경우에도 치환기가 없는 Cp_2ZrCl_2 에 비해 높은 활성을 나타낸다. 즉 치환기에 의한 입체장에 효과에 비해 전자주개인 알킬기가 중심금속을 안정화시키는 전자효과가 더 크게 작용하여 촉매활성이 증가한다고 하였다.^{10,11} 둘째, Cp 리간드가 다리 결합을 가지는 ansa-metallocene으로 주로 입체규칙성

중합에 이용되는데, 리간드의 구조에 따라 입체규칙성이 달라지게 된다; ① 두 개의 리간드가 같고 대칭성(symmetry)이 있는 ansa-metallocene은 이소탁틱 폴리프로필렌(iPP) 제조에 많이 이용되고 있다. 리간드 및 치환기의 종류와 다리결합의 종류에 따라 촉매활성이 결정되며, 입체규칙성은 크게 영향을 받지 않는다.⁸ ② 두 개의 리간드 구조가 다르고 σ -대칭성이 있는 구조의 화합물로서 대표적인 촉매는 Cp와 fluorenyl(Flu)기가 dimethylisopropylidene으로 연결된 것으로 신디오탁틱 폴리프로필렌(sPP)의 중합에 사용된다.⁶ 이러한 sPP 촉매는 다리의 종류보다도 한 개의 Cp와 한 개의 Flu기를 가지는 것이 더 중요하다. ③ 대칭성이 전혀 없는 것으로 thermoplastic elastomer(TPE)의 제조에 이용되는 촉매가 있는데,¹² 지금까지 알려진 촉매로는 Cp와 Ind기로 된 ansa-metallocene과 Ind과 Flu기로 구성된 것이 있다. 전자는 중합도중 단위체가 Ind기의 phenyl ring쪽에서 배위 및 삽입이 진행되면 생성 중합체가 아이소탁틱 구조를 가지는 반면에, 반대 방향으로 중합이 진행되면 아이소탁틱 구조가 생성된다. 따라서 단량체의 배위 및 중합이 교대로 진행되면 isotactic crystalline 영역과 atactic amorphous 영역이 존재하게 되어 TPE를 얻게 된다.

Constrained geometry 촉매는 금속이 한 개의 Cp와 한 개의 heteroatom에 연결되어 있는 구조이며, Dow Chemical에서 constrained geometry catalyst(CGC)라는 이름으로 발표하였다.¹³ 이 촉매의 구조적 특징은 두 개의 Cp를 가진 메탈로센에 비해 heteroatom이 연결되어 있어 전자결핍 상태를 크게 하여 다소 낮은 촉매활성을 보인다. 그러나 입체적인 효과에서는 Cp보다 작은 heteroatom에 의해 active site의 입체적 혼잡을 줄여 단량체의 접근을 쉽게 해 촉매활성에는 도움을 주나 입체규칙성은 감소된다. 특히 active site가 커서 공단량체의 반응성이 좋아 에틸렌 공중합에 유용하며, LLDPE 합성에서 주쇄에 short chain branch 뿐만 아니라 long chain branch가 미량 생성되어 다른 촉매로 얻은 LLDPE에 비해 좋은 물성을 나타낸다. 이러한 메탈로센 화합물이 합성 시에 수율이 아주 낮은 문제가 있었으나, 최근에 제조수율이 크게 향상될 수 있는 방법이 개발되었다.¹⁴

중합촉매로 사용되고 있는 메탈로센은 주로 Ti(IV), Zr(IV) 등의 화합물이나, Ni(II) 및 Pd(II)의 화합물도 에틸렌 및 올레핀의 중합 등에 이용될 수 있다.¹⁵

이상은 분자당 전이금속원소가 한 개인 단금속메탈로센이나 두 개의 금속을 가진 이금속(dinuclear) 메탈로센도 가능하며, 이러한 이금속 메탈로센을 이용하여 얻은 폴리에틸렌의 분자량이 증가한다고 하였다.¹⁶

메탈로센 중합촉매에 있어서 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀 중합 외에도 1,5-hexadiene의 cyclopolymerization,¹⁷ 시클로부텐, 시클로펜텐, 노르보넨 등의 고리 올레핀의

중합¹⁸ 및 에틸렌과의 공중합,¹⁹ 1,3-디엔, α -, ω -디엔²⁰ 이외의 몇몇 극성 올레핀,²¹ 에틸렌과 일산화탄소의 공중합,²² 아세틸렌과 일산화탄소의 공중합²³ 등이 알려져 있으며, W 화합물에 의한 ROMP²⁴ 및 메탈로센을 사용한 ROMP²⁵ 등도 가능하다.

이와 같은 메탈로센 촉매의 설계는 새로운 구조의 리간드 합성, 다른 금속의 사용, 새로운 반응성과 선택성 부여, 새로운 고분자 물질의 제조, 기능성 단량체의 중합 등을 목표로 하고 있다. 메탈로센 촉매의 고성능화에도 불구하고 실제의 제조공정상 중요시되는 중합체의 morphology(형상, 입경, bulk density 등) 조절이 용이하지 않은 것이 결점으로 남아 있다.

3. 공촉매

메탈로센 촉매는 methylaluminumoxane(MAO)를 공촉매로 사용하여야만 중합촉매로서의 활성을 가지게 된다. MAO 공촉매는 삼메틸알루미늄(TMA)과 물을 특수한 조건으로 반응시켜 얻어지며,³ 중합반응에서 MAO는 다음과 같은 역할을 한다고 알려져 있다; (1) 메탈로센의 알킬화(alkylation)로 MAO는 Cp_2MCl_2 와 반응하여 염소를 메틸기로 대체시켜 Cp_2MMeCl 를 만든다. (2) 균일계 titanocene 촉매에 대한 선구적인 기초연구 결과로부터 이 계에 있어서 양이온형 착체가 중합활성종이라고 예상되어 왔다.²⁶ 즉 MAO는 천이금속의 알킬화제인 동시에 비배위(non-coordinating) 음이온종으로 중합중심인 양이온을 안정화시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.²⁷ (3) MAO는 일반적인 알킬알루미늄처럼 중합계에서 중합금지제로 작용하는 물, 알코올, 아민 등을 제거하는 역할을 한다.

메탈로센 촉매에서 반드시 필요한 MAO에 대한 연구가 많이 진행되어 왔으나 MAO의 구조에 대해서는 아직 명확하게 밝혀지지 않았다. 현재까지 알려진 MAO의 구조는 올리고머 선형 구조, 이차원적 고리 구조, 삼차원적 구형 구조 등으로 알려져 있다.²⁸

MAO는 과량의 요구량, 구조의 불분명, 역할의 불확실, 개량의 어려움, 합성의 낮은 재현성, 보관시의 변질 우려 등의 많은 문제점을 가지고 있다.

이러한 관점에서 MAO를 사용하지 않고도 중합이 가능한 공촉매의 개발에 많은 연구가 진행되어, 플루오르원자를 포함하는 $[Cp_2ZrMe(THF)]^+BF_4^-$ 으로 에틸렌 중합이 가능하나 그 활성은 아주 낮았다.²⁹ 비배위 음이온으로서 $CH_3B(C_6F_5)_3$ 을 사용하면 boron 상의 메틸기가 Zr과 약하게 결합한 형태의 착체가 얻어져 이것이 올레핀 중합에 고효성을 나타낸다.³⁰ 이와 같은 배경으로 비배위 음이온으로 유기 boron 화합물을 사용하면 생성된 zirco-

nium 양이온 착체가 올레핀 중합에 높은 활성을 보인다는 것이 실증되었으며, 특히 $Ag(BPh_4)$, BPh_3 , $(Bu_3NH)(BPh_4)(Ph_3C)(BPh_4)$ 등이 유효하다.³¹ 또한 MAO 대신에 TMA와 $Al(CH_3)_2F$ 의 혼합물을 사용하여도 저활성이지만 중합활성을 나타낸다.³² 이러한 비배위 음이온 화합물을 공촉매로 사용할 경우에는 메탈로센을 먼저 알킬화시켜 Cp_2MR_2 로 사용하여야 한다.

이외에도 비배위 음이온에 대한 연구가 많이 있으며,³³ 최근에는 새로운 선택성 활성제(selective activator)가 개발되었다.³⁴

4. 중합공정

메탈로센 중합공정에 주도적인 업체들은 공정을 별도로 개발하기보다는 기존의 상업공정을 개조하여 제품을 개발하는 시도가 주류를 이루고 있다. 공정개발의 주요 요소로서 촉매계, 중합공정, 반응기 설계 등이 고려되어야 한다. 이때 촉매와 조촉매의 설계는 중합체의 구조에 초점을 두고 있다. 특정 공정의 선택과 그곳에 적합한 반응기 설계는 중합속도론과 경제성을 고려하지 않으면 안 된다.

상용중합공정은 다음의 단위조각 장치들로 구성되어 있다. 즉 촉매제조/활성화, 단량체 정제/건조, 반응 및 공단량체 첨가, 미반응의 단량체/공단량체 분리, 단량체(혹은 용매) 건조 및 촉매 비활성화, 단량체/용매 회수, 첨가제 부가 그리고 압출/pelletizer 등이 그것이다.

메탈로센 촉매를 중합공정에 도입하면 반응기 성능 향상, 제품의 다양화, 혼합촉매로 반응기 성능 향상, 새로운 공단량체 도입, 공단량체 도입 증가, 수소 응답 증가, grade 유연성 증가, 작업 경비 절감 등의 이익을 기대할 수 있다.

기존의 상용 중합공정과³⁵ 메탈로센 중합공정 및 기술 개발에 성공한 기업들의 보기를 표 1에 주었다.

4.1 고압공정

고압공정을 사용하여 메탈로센 촉매공정을 개발하고 제품을 상업화한 대표적인 기업은 미국의 Exxon Chemical이다. 그들은 Mitsubishi로부터 고압 autoclave를 채용한 plant에서 최초로 메탈로센(single site) 촉매에 의한 15,000톤 규모의 PE공업생산에 성공하였다. Exxon의 촉매기술에 대해서는 상세히 발표되지는 않았지만, 비스키클로펜타디에닐 전이금속화합물과 MAO, 이온성 non-MAO형 메탈로센 촉매 등으로 요약된다.

중합반응은 batch 또는 연속중합으로 모두 가능하다. 현재 플라스틱 전 영역으로부터 elastomer의 중간영역(plastomer)에 걸친 Exact(28 grade)라는 제품을 생산하고 있다.³⁶

표 1. 상중융합공정 및 사용 가능한 메탈로센 촉매계

Reactor configuration	Company	Product	Metalocene
High-Pressure autoclave(750-2000bars)	Exxon, Enichem, ICI, Quantum	LLD, LD, VLD	Homogeneous
Tubular(1100-3000bars)	BASF, Sumitomo	LLD, LD, VLD	Homogeneous
Solution Phase Medium pressure (140 bars)	Dupont Canada	HD, LLD	Homogeneous
Low pressure Adiabatic (10 bars)	DSM, Rexene	HD, LLD, VLD	Homogeneous
Low pressure cooled (35bars)	Dow(Dowlex)	HD, LLD, VLD	Homogeneous
Slurry Phase Liquid pool((50 bars)	Mitsui, Rexene, Shell	PP	Supported Met.
Loop reactor light diluent (50 bars)	Fina, Himont, Phillips, BASF	HD, PP	Supported Met.
Loop reactor heavy diluent (30 bars)	Solvay	HD, PP	Supported Met.
Stirred and heavy diluent (15 bars)	Hoechst, Mitsui	HD, PP	Supported Met.
Gas Phase Fluid-bed((25 bars)	BP, UCC, Mobil	PP, HD, LLD, VLD	Supported Met.
Cascade Fluid bed (25 bars)	Himont, UCC, Mitsui	PP	Supported Met.
Vertical stirred((35 bars)	BASF	PP	Supported Met.
Horizontal stirred (35 bars)	Amoco/Chisso	PP	Supported Met.

BASF에서도 tubular 반응기를 이용한 고압공정에 메탈로센 촉매를 적용하여 밀도가 0.886-0.919 g/cc 범위의 plastomer를 생산하였다.³⁷ 이들 고압법은 다른 공정에 비해 plant 건설비가 높고 에너지 소비량이 많으며 또한 기존 공정비용에 메탈로센 촉매의 가격이 부가됨에 따른 생산비 상승을 고려하면, 본 공정은 특수용도(elastomer 또는 plastomer)의 고가 제품 생산에 초점을 맞추어야 할 것으로 생각되어 진다.

4.2 용액공정

메탈로센 촉매의 공정 상업화에 가장 적합한 공정의 하나가 용액공정이다. 그 이유는 균일체인 메탈로센 촉매가 기존의 공정에 큰 어려움이 없이 바로 사용될 수 있기 때문이다. 이 공정을 이용하여 메탈로센 촉매 공정을 가장 성공적으로 개발한 기업은 Dow Chemical이다. 1993년 기존의 용액공정을 개선하여 Affinity(10 grade)와 Engage(9 grade)라는 제품을 생산하기 시작하였는데, 이들 제품은 저밀도의 elastomer 및 plastomer이다. Dow에서 개발한 새로운 촉매인 constrained geometry catalyst(CGC)는 모든 PE 공정에 적용가능하나 현재 Dow는 독자적인 용액 중합공정을 사용하고 있으며³⁸ 신촉매가 가진 반응성을 그대로 살리고 새로운 중합체를 신속히 디자인하여 사용자의 요구에 대한 제품을 보다 빠르게 상

업적으로 공급할 수 있다는 이점을 가지고 있다.

4.3 Slurry공정

이 공정에서는 메탈로센 촉매를 사용하여 PE 및 PP를 생산하는 두 가지의 개발이 진행되고 있다. 이 slurry공정과 뒤에 언급될 기상공정에는 주로 담지 메탈로센 촉매가 적용되고 있다.³⁹

PE의 경우 Phillips사에서 slurry loop pilot plant를 이용하여 제조가능한 PE의 밀도 영역은 0.91-0.97 g/cc 이고 MI는 0-100이었다. 기존 Cr/SiO₂, Z-N 촉매계와 비교해 볼 때 같은 수준의 밀도를 가지기 위해 적은 양의 공단량체를 사용할 수가 있어 원가절감을 기할 수 있다.

PP의 경우 Exxon과 Hoechst사가 공동연구를 통하여 slurry bulk 공정의 상업화에 성공하였다.⁴⁰ Exxon과 Hoechst사의 제품은 각각 Achieve와 Hostacen 상품명으로 판매하고 있다. Hoechst에서는 고가의 조촉매인 MAO의 사용량을 상당히 감소시킬 수 있어 수지 1톤당 촉매비용이 Z-N 촉매 수준에 도달한 것으로 발표하고 있다.

4.4 기상중합공정

메탈로센 촉매를 기상중합공정에 이용하려는 노력은 무척 활발한 편이다. 기상공정이 특별한 관심을 끄는 이유 중의 하나는 매우 균일한 공중합체를 다른 어떤 공정보다 손쉽게 제조할 수 있기 때문이다.

지금까지의 메탈로센 촉매를 사용하여 이 공정으로 제품을 생산하는 대표적인 회사는 일본의 Mitsui인데 Exxon사와 합작으로 기상공정인 condensing mode에 메탈로센 촉매적용을 추진하는 것으로 발표하였으며, 이 공정의 특징은 중합체 수율이 기존공정에 비해 크다는 것이다. 따라서 메탈로센 촉매의 가격 비용이 상당히 내려갈 것으로 보여 범용 LLDPE 시장의 커다란 변화가 예상된다.

UCC는 메탈로센 촉매가 적용가능한 Unipol II 공정을 확립하여 1993년 저밀도에서 고밀도까지의 전범위에 걸친 PE제품을 분자량 분포 및 조성 분포를 조절하여 제조가능한 기상법 plant를 Louisiana주 자사 공장내에 설비능력 연간 30만톤의 규모로 건설하여 올해말에 시제품을 생산기로 발표하였다.⁴¹ 이 Unipol II 공정은 HDPE, LDPE, LLDPE의 전제품을 생산할 수 있고, 메탈로센 촉매 뿐만 아니라 종래의 고체 촉매도 사용될 수 있다고 언급하고 있다. 새로운 plant의 목표는 가공이 쉽고 고강도의 저압법, 저밀도 PE 신제품의 기업화에 두고 있다. 본 제품의 용도로는 공업용 라이너, 쓰레기 봉투, 건설용 및 농업용 필름 등이 있고, 미국에서는 공업라이너 시장만으로 연간 45만톤을 넘고 있다.

Unipol II 공정은 촉매 및 조촉매를 용매에 용해시킨 액상으로서 유동하고 있는 반응기에 그대로 도입하여 반응기내에서 생성 중합체 입자에 촉매를 담지시켜 중합 반

을 진행시키는 것으로, 종래에는 기상반응기에 촉매를 액상으로 도입하면 중합체 입자 등에 의해 막힘현상 등이 염려되어 왔으나, 이와 같은 장애도 없고 또한 같은 촉매계를 담체형태로 이용한 경우와 비교하여 전이금속 당의 중합활성이 매우 높아진 결과를 보였다. 이러한 상황인 가운데, 최근에 가용성의 미담지 촉매를 이용한 기상중합공정이 특허 출원되었다.⁴²

폴리올레핀 제조공정의 발달은 촉매성능의 향상과 공정 간략화에 의해 기술적으로 완성된 공정예의 변모를 계속하여 일단 정착되는 것처럼 여겨졌다. 그러나 메탈로센 촉매의 출현은 종래의 촉매와 비교하여 보다 제어된 구조의 중합체 제조가 가능하게 되고 super condense mode 기술처럼 기존공정에 새로운 변화를 일으키고 있다. 향후 각사의 기술 개발에 의해 촉매가 가진 특성을 충분히 살린 새로운 중합공정의 탄생을 기대해 본다.

메탈로센 촉매를 사용하여 제조되는 소위 Metallocene Polyolefin(mPO)의 공업적 생산은 세계 유수의 폴리올레핀 회사에서 매우 활발히 진행되고 있으며, mPO의 상업화 예정을 금년말 기준으로 표 2와 같이 발표되었다.

mPO중에서 LLDPE가 연질PVC 및 기존 LLDPE를 대체할 가능성이 가장 큰 분야이다. 에틸렌과 고리올레핀의 공중합체인 COC 및 sPS도 주요한 엔지니어링 플라스틱이 될 것으로 기대되며 COC는 ABS를, COC/nylon 66 블렌드는 PPE/nylon 66 블렌드를 대체할 수 있고, sPS는 PBT 및 nylon 66을 대체하게 될 것이다. COC는 높은 광투과성, 낮은 흡수성 등의 성질을 가져 compact disk의 재료로⁴³ polycarbonate와 경쟁이 가능하며, 탄성체 COC도 용도개발의 가능성이 있다. sPS는 packaging, fibers, films 등으로도 사용 가능하다. 그 반면에 sPP는 낮은 녹는점(iPP보다 10℃ 정도 낮은)과 현재의 고가 때문에 의학분야 및 식품포장재료와 같은 특수분야에 그 용도가 국한될 것이다. 그리고 메탈로센 촉매를 이용한 iPP의 제조는 일반 iPP와 비교하여 뚜렷한 특징이 없어 상업화에 다소 시간이 필요한 것으로 사료된다.

여러 종류의 Z-N촉매로 중합한 iPP 및 single site metallocene 촉매로 얻은 sPP에 CaCO₃, Talc, Glass fiber 등 무기 충전제 및 impact modifier로서 mPE를 첨가하여 여러 가지 물성 변화를 조사한 결과, PP compound stiffness/Impact의 균형이 매우 향상되어 기존 엔지니어링 플라스틱에 버금가는 물성을 나타내었다.

메탈로센을 사용하여 얻은 폴리머는 여러 용도가 예상되고 있으나, Baxter Healthcare Corporation에서 발표한 바와 같이 blood package와 같은 의료용 제품으로 각광을 받으리라 예상된다. 이는 기존의 PVC가 가소제의 용기내 침투, 살균시 할로젠 화합물의 발생 우려가 있다는 단점을 개선시키기에 충분하다.

표 2. mPD의 상업화 예정

회사	장소	생산량(mt/year)	
mPE			
Dow	US	112,000	
	Spain	56,000	
Exxon	US	115,000	
Mitsubishi	Japan	100,000	
Mippon Petrochem	Japan	50,000	
Ube	Japan	20,000	
소 계		453,000	
mPP			
BASF	Germany	12,000	
Chisso	Japan	20,000	
Exxon	US	100,000	
Hoechst	Germany	100,000	
Mitsui	Japan	75,000	
소 계		307,000	
Metallocene Specialty			
sPS	Dow	US	5,000
	Idemitsu	Japan	10,000
COC	Dow	US	pilot
	Hoechst	Germany	pilot
	Mitsui	Japan	3,000
EPDM	Dow/Dupont	US	90,000
소 계			108,000
합 계			868,000

5. 메탈로센 촉매의 담지화

현재에 생산되고 있는 폴리올레핀(EPDM 제외)은 크롬촉매, Solvay형 촉매, 담지촉매 등의 고체촉매를 사용하여 제조하고 있다. 이러한 고체촉매는 여러 장점을 가지고 있으며, 메탈로센 촉매를 기존의 공정에 이용하기 위해서는 담지체를 사용한 메탈로센 촉매의 담지화가 필수적이다.

담지촉매는 여러 가지 우수한 특징을 지니고 있다. ① 형상, 입경의 제어가 가능하므로 촉매의 복제(replication)현상을 이용하여 좋은 morphology를 가진 중합체를 얻을 수 있다. ② 표면활성종 농도를 증가시켜 생성 중합체의 bulk density를 높이는 것이 가능하다. ③ 활성 종간의 충돌이 제어되어 활성이 장시간 유지되고, 열안정성도 증대되므로 생산성이 대폭 향상된다. ④ 기상 공정예의 중합도 가능하여 제조 비용이 절감된다. ⑤ 공촉매인 MAO의 양을 줄일 수 있다. ⑥ 촉매의 장기 보존이 가능하고, 중합조작도 간편하다. ⑦ 담지체에 의한 중합열의 제거가 용이하다.

이들 일련의 담지촉매는 에틸렌을 베이스로 하는 각종 올레핀 공중합에 대해서도 특이한 속도론적 거동을 나타내었다. 즉 가용성 균일계 메탈로센 촉매의 겉보기 중합활성은 첨가한 공단량체 조성에 의존치 않고 거의 일정치를 나타내나, 담지메탈로센 촉매계에서는 공단량체 농도

증가와 함께 촉매활성이 현저히 증가하였다. 이와 같은 현상은 에틸렌 이외의 올레핀 공중합에서는 보이지 않았다. 입체특이성이 비교적 낮은 Z-N 촉매계에 있어서도 같은 경향이 관측되었고 이는 중합체 피막 중의 단량체 확산속도를 반영하고 있는 것이라 생각된다.⁴⁴ 또한 생성 공중합체의 공단량체 조성분포는 균일촉매계나 담지촉매계를 불문하고 불규칙하다($r_1 \times r_2 < 1$).

담지메탈로센 촉매의 제조법에 대해서는 Soga,⁴⁵ Kaminsky,⁴⁶ Collins⁴⁷ 의해 몇가지 보고가 있으며, 이러한 담지메탈로센 촉매의 제조 방법은 크게 세 가지로 나눌 수 있다. (1) Lewis 산성을 가진 실리카, 알루미늄, 염화마그네슘, 시클로헥스트리엔⁴⁸ 혹은 폴리머⁴⁹ 등에 알킬알루미늄 혹은 MAO를 고정시킨 후 메탈로센을 반응 시키거나 담체에 메탈로센을 반응시키고 여기에 알킬알루미늄을 가하여 담체표면에 안정한 양이온 착체를 형성시키는 방법이다. 이렇게 얻은 담지 메탈로센 촉매를 사용한 에틸렌이나 프로필렌 중합에서 비교적 고수율로서 중합체가 얻어졌으며, 메탈로센으로 $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ 촉매를 사용하여 얻은 폴리프로필렌의 녹는점과 이소택틱성이 담지하지 않은 촉매에 비해 높게 나타났다.⁴⁶ 또한 생성된 중합체의 분자량도 담지전 균일계촉매로 얻은 것에 비해 상당히 증가하였다.^{46,48} 이러한 담지촉매를 이용한 에틸렌과 프로필렌 중합에서 공중합로서 MAO가 아닌 일반 알킬알루미늄인 trimethylaluminium(TMA)나 triisobutylaluminium(TIBA)를 사용하여도 어느 정도의 활성을 나타내었으며, 생성 중합체의 분자량과 녹는점이 증가한다고 하였다.⁴⁵ (2) 두 번째 방법으로는 실리카 표면을 실란 화합물로 전처리 한 다음 메탈로센을 담지하는 것이다.⁵⁰ 이렇게 얻은 담지촉매로 에틸렌과 프로필렌을 중합하였을 때 비교적 높은 촉매활성을 나타내었으며, 생성중합체의 분자량 및 녹는점이 증가하였다. (3) 세 번째 방법으로는 실리카 표면에 메탈로센을 담지시키는 것이 아니라, 실리카 표면에 리간드를 고정한 다음 ZrCl_4 와 같은 전이원소화합물을 반응시켜 실리카표면에 고정된 메탈로센 화합물을 제조하는 것으로⁵¹ 특수한 착체를 사용하지 않고도 아이소택틱 특이성이 높은 촉매가 쉽게 제조됨을 시사하고 있다.

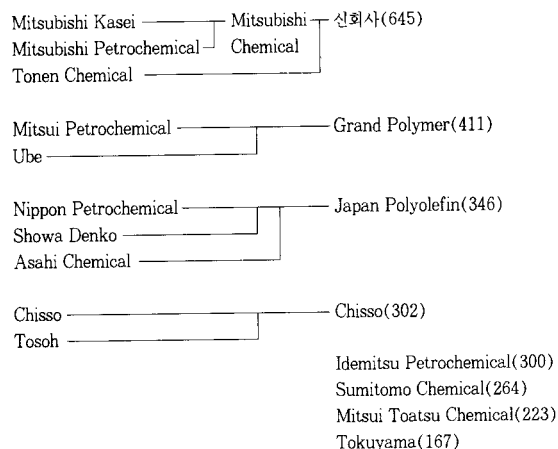
6. 결 론

위에서 논의한 바와 같이 메탈로센 촉매는 종래의 Z-N촉매에서는 볼 수 없는 우수한 특징을 가져 그 응용범위도 매우 넓다. 촉매의 개량연구도 가용성 착체 및 담지촉매의 양면으로부터 많이 연구되어 초기의 촉매와 비교하면 중합활성 및 입체특이성 등 모든 면에서 향상되었다. 따라서 국내 폴리올레핀 업계에서도 메탈로센 촉매에

대해 보다 깊은 연구가 있어야 될 것으로 생각된다.

그리고 세계적인 폴리올레핀의 공급과잉 및 국내 폴리올레핀업계의 지속적인 신증설 등으로 인하여 위기를 느낀 일본 폴리올레핀 업계의 M & A가 아래에 주어진 바와 같이 활발하게 진행되고 있다.

1996년 4월(생산능력: 10^3 톤)



이러한 M & A가 지속되어 Mitsui Toatsu Chemical이 1-2년내에 Grand Polymer에 합류하고, 가까운 장래에 Tokuyama가 Grand Polymer 또는 Sumitomo Chemical와 합칠 가능성도 있다.

그리고 메탈로센을 이용한 중합연구 및 사업에 대한 국제적인 협력이 다양하게 진행되고 있다. 즉 Hoechst Exxon이 mPP에 대한 협력관계를 유지하고 있고 여기에 BASF도 참여하여 mPE 등에 대한 협동도 가능하다. sPS에 있어서는 Dow와 Idemitsu가, sPP에 대하여 Fina가 Mitsui Toatsu와 관계를 긴밀히 유지하고 있다. 이외에 mPE의 분야에서 Exxon과 Mitsui, 그리고 UC와 Enichem이 각각 협력하고 있다. Hoechst와 Mitsui는 COC에 있어서 공동전선을 펼치고 있다.

이상과 같은 추세로 보면, 국내 폴리올레핀업계의 계속되는 신증설 확장 및 배타적인 연구개발 분위기 등의 문제점을 한 번쯤 심각하게 재고해 보고 업체간의 협력 방향도 모색해야 할 시점이 되지 않았나 하는 의견이다.

참 고 문 헌

- H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
- 이동호, 이동희, *고분자과학과 기술*, **3**, 475 (1992); 노석균, *고분자과학과 기술*, **5**, 189 (1994); 이동호, 윤근병, *고분자과학과 기술*, **5**, 207 (1994).

3. H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer and R. Woldt, *Angew. Chem.*, **92**, 396 (1980).
4. G. Wilkinson, M. Rosenblum and M. C. Witing, *J. Chem. Soc.*, **74**, 2125 (1952).
5. K. Ziegler, *Adv. Organomet. Chem.*, **6**, 1 (1968).
6. J. A. Ewen, R. L. Jones and A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
7. N. Ishihara, M. Kuramoto and M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
8. I. M. Lee, W. J. Gauthier, J. M. Ball, B. Tyengar and S. Collins, *Organometallics*, **11**, 2115 (1992).
9. E. Giannetti, G. M. Nicoletti and R. Mozzocchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2117 (1985).
10. J. C. W. Chien and B. P. Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 3089 (1988).
11. P. C. Möhring and J. J. Coville, *J. Mol. Catal.*, **77**, 41 (1992).
12. D. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. G. Lin, S. Dong and J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2030 (1990); B. Rieger, G. Jany, R. Fawzi and M. Steimann, *Organometallics*, **13**, 647 (1994).
13. J. C. Stevens, "Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins", Ed. by K. Soga and M. Terano, Kodansha, Tokyo, 1994. p. 277.
14. G. M. Diamond, S. Rodewald and R. F. Jordan, *Organometallics*, **14**, 5 (1995).
15. M. Brookhart, F. C. Fix and J. M. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5894 (1992); K. L. Johnson, C. M. Killion and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995).
16. Dong-ho Lee, Keun-byoung Yoon, Eok-hyung Lee, Seok-kyun Noh, Gyu-gum Byun and Chul-soo Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 265 (1995).
17. G. W. Coates and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6270 (1991); G. W. Coates and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 91 (1993).
18. W. Kaminsky, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **47**, 83 (1991).
19. W. Kaminsky, *ACS Polymer Preprints*, **32**, 467 (1991).
20. L. M. Landoll and D. S. Breslow, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 2189 (1989).
21. H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, S. Miyake and N. Kibino, *Macromolecules*, **25**, 5115 (1992).
22. J. C. W. Chien, G. N. Babu and J. A. Hirsch, *Nature*, **314**, 723 (1985).
23. A. S. Guram, Z. Guo and R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4902 (1993).
24. L. R. Gilliom and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 733(1986).
25. WO 9501388 (1995), Exxon Chemical Patents Inc., B. A. Harrington; *Chem. Abstr.*, **123**, 199805c (1995).
26. J. J. Eisch, A. M. Piotrowki, S. K. Brownstein, E. J. Gabe and F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7219 (1985).
27. C. Sishta, R. Hathorn and T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 112 (1992).
28. M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott and A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4971 (1993); C. J. Harlan, M. R. Mason and A. R. Barron, *Organometallics*, **13**, 2957 (1994); H. Sinn, *Macromol. Symp.*, **97**, 27 (1995).
29. R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett and B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410 (1986).
30. X. Yang, C. L. Stern and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3623 (1991).
31. D. Hedden and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1648 (1988); G. G. Hlatky, H. W. Turner and R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2788 (1988); R. F. Jordan, W. E. La Pointe, N. C. Baenziger, and G. D. Hinch, *Organometallics*, **8**, 1539 (1990).
32. A. Zambelli, P. Longo and A. Grassi, *Macromolecules*, **22**, 2186 (1989).
33. F. S. Mair, J. H. Morris, D. F. Gaines and D. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 135 (1993).
34. L. Jia, X. Yang, A. Ishihara and T. Marks, *Organometallics*, **14**, 3135 (1995).
35. SRI International, "Metallocenes: Catalysts for the New Polyolefin Generations".
36. 原田 著, "メタロセン觸媒による次世代ポリマー工業化技術" インターリサーチ, 1995. p. 591.
37. U. Mol and M. Lux, *Proceedings of MetCon '95*, Catalyst Consultants Inc., Houston, TX, 1995.
38. G. Lancaster, A. Torres and L. Pappas, *Proceedings of MetCon '95*, Catalyst Consultants Inc., Houston, TX, 1995.
39. 曾我雄雄ほか 著, "重合プロセス技術, ホリオエワイン", 大日本圖書, 1994. p. 45.
40. M. B. Welch, S. J. Palackal, R. L. Geerts and D. R. Fahey, *Proceedings of MetCon '95*, Catalyst consultants Inc., 1995.
41. K. C. H. Yi and W. J. Michie, Jr., *Proceedings of SPO '93*, Schotland Business Research Inc., Houston, TX, 1993, p. 7.
42. JP 06192311 (1993); *Chem. Abstr.*, **121**, 206259s (1993).
43. EP 283164 (1988), Mitsui Petrochemical Industries Ltd., N. Ishimaru, T. Tsutsui, A. Toyota and N. Kashiwa; *Chem. Abstr.*, **110**, 173965m (1989).
44. K. Soga, H. Yanagihara, D.-H. Lee, *Makromol. Chem.*, **190**, 995 (1989); 이동호, 이동희, K. Soga, *폴리머*, **20**, 427 (1996).
45. M. Kaminaka and K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 221 (1992).
46. W. Kaminsky and F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 239 (1993).
47. S. Collins, W. M. Kelly and D. A. Holden, *Macromolecules*, **25**, 1780 (1992).
48. D.-H. Lee and K.-B. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 841 (1994).
49. J. C. Hsu, L. Sun, D. W. Bacon and K. B. McAuley, *Proceedings of MetCon '95*, Catalyst Consultants Inc., 1995.
50. J. R. Park, T. Shiono and K. Soga, *Macromolecules*, **25**, 521 (1992); K. Soga and H. Yanagihara *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 273 (1987).
51. K. Soga, T. Shoiono and H. J. Kim, *Makromol. Chem.*, **194**, 3499 (1993).