

불균일계 올레핀 중합촉매내 내부전자공여체가 선형 저밀도폴리에틸렌 분자구조에 미치는 영향

고 영 수[†]

공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
(2007년 6월 3일 접수, 2007년 6월 12일 채택)

The Influence of the Internal Donors in the Heterogenous Olefin Polymerization Catalyst on the Molecular Structure of Linear Low Density Polyethylene

Young Soo Ko[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182, Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam 314-701, Korea
(Received 3 June 2007; accepted 12 June 2007)

요 약

불균일계 중합촉매내 내부전자공여체(ID)의 존재 유무와 종류가 에틸렌과 1-부텐 간의 공중합에서 얻어지는 공중합물에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 실리카 담지 TiCl_4 촉매를 실리카 담지체에 ethylaluminium dichloride, magnesium alkyl, 2-ethyl-1-hexanol, TiCl_4 와 여러 종류의 ID 등을 이용하여 제조하였으며 이 때 ID와 Ti의 몰비를 0.5로 고정하였다. ID는 ethylbenzoate(EB), diisobutylphthalate(DIBP), dioctylphthalate(DOP)를 사용하였다. ID가 촉매 내에 존재하는 경우 Ti(+3)의 함량비가 증가하였다. 공중합 활성은 EB를 TiCl_4 반응 후에 투입한 촉매가 가장 높았으며 그 외의 ID가 존재하는 촉매는 활성이 감소하는 현상을 보였다. Xylene soluble(XS) 측정값은 ID가 존재하는 모든 중합촉매가 ID가 없는 경우 보다 50% 이상 감소하였으며 Crystaf 분석 결과 DIBP가 존재하는 촉매가 상대적으로 균일한 화학조성분포를 보였다. 이는 ID가 분균일한 촉매활성점을 보다 균일하게 만드는 역할에서 기인한 것으로 보이며 입체규칙성을 갖는 활성점을 만들거나 비입체규칙성 활성점을 blocking하는 역할 때문인 것으로 설명할 수 있다.

Abstract – The effect of internal donor(ID) in the heterogeneous Ziegler-Natta catalyst on the ethylene-1-butene copolymerization and the molecular structure of the resulting copolymer was investigated. SiO_2 -supported TiCl_4 catalysts having ID/Ti molar ratio of 0.5 were prepared with ethylaluminium dichloride, magnesium alkyl, 2-ethyl-1-hexanol and TiCl_4 . Three different IDs were employed such as ethylbenzoate(EB), diisobutylphthalate(DIBP) and dioctylphthalate(DOP). ID-added catalyst showed a larger fraction of Ti(+3) compared to that of no ID-added catalyst. The EB-added catalyst showed the highest activity in copolymerization. Xylene soluble value decreased by more than 50 % with ID-added catalysts compared to that of no ID-added catalyst. Crystaf analysis showed the chemical compositional distribution of PE copolymer was improved in the case of DIBP-added catalyst significantly. It could be explained that the presence of ID could make more even active sites and block the non-stereospecific active sites.

Key words: Polymerization, Internal Donor, Heterogenous Catalysis, Chemical Compositional Distribution

1. 서 론

선형 저밀도폴리에틸렌(LLDPE)은 1970년대 중반 본격적으로 상업화된 이후 전 세계적으로 생산량이 크게 증가하여 현재는 매우 중요한 벌크 폴리머로서 자리매김하였다[1, 2]. 이러한 상업적 중요성으로 인하여 LLDPE 중합, 즉 에틸렌과 알파올레핀의 공중합에 대한 연구와 이에 사용되는 불균일계 올레핀중합촉매에 대한 연구

가 국내, 외적으로 활발히 진행되어져 왔다. 1990년대 이후에는 메탈로센으로 불리는 유기금속화합물 단일 활성점 촉매의 특징으로 기존의 지글러-나타 촉매가 합성할 수 없었던 새로운 분자구조의 LLDPE가 생산가능함으로 인해 수많은 폴리올레핀 생산업체와 학계의 주목을 받으며 연구가 진행되었다. 그러나 상업적으로 메탈로센을 이용한 LLDPE 생산이 전체 LLDPE 생산량의 일부분만을 차지할 것으로 예상되며 이는 기존의 불균일계 올레핀 중합촉매의 성능향상이 매우 중요함을 의미한다. 따라서 불균일계 올레핀 중합촉매의 성능, 즉 분자량(MW) 및 분자량분포도(MWD) 조절능력, 화

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ysko@kongju.ac.kr

학조성분포(chemical compositional distribution, CCD) 등을 향상시킬 수 있는 방법의 상업적 중요성 때문에 활발히 연구가 진행되고 있다[1-4].

에틸렌과 알파올레핀, 즉 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐과 같은 공단량체의 공중합에서 불균일계 올레핀 중합촉매는 단량체 사이의 상대적 반응성비(relative reactivity) 차이로 인하여 화학조성 분포도가 넓고 불균일하게 형성되는 특징을 가지고 있다[5-10]. 이러한 고분자 분자구조의 특징은 구조와 물성의 상관관계로 인해 LLDPE 최종 물성이 떨어지는 현상을 야기시킨다. 이러한 고분자 분자구조와 물성에 대한 영향 뿐만 아니라 LLDPE를 생산하는 공정, 특히 기상공정에서는 공중합물의 특성상 분자량이 적고 매우 끈적끈적한 고분자의 형성으로 chunk 또는 lump 등의 공정상 문제가 심각하게 발생한다[11]. 불균일 올레핀 중합촉매의 특성은 불균일한 촉매 활성점이 여러 종류가 존재한다는 특징으로 인해 발생하는 것으로 알려져 있다[1, 6-11]. 따라서 이러한 중합촉매 활성점의 정밀조절은 LLDPE의 물성 향상과 생산공정에서의 공정문제 최소화를 위하여 매우 중요하다[1-5]. 본 연구에서는 실리카에 담지된 올레핀 중합촉매에 전자공여체의 존재와 그 종류에 따른 생성되는 LLDPE의 분자구조의 변화에 대하여 보고한다.

2. 실험방법

실험에서 모든 반응은 정제된 질소 분위기하에서 실시하였으며 글로브박스과 진공장비 등을 이용하였다. 사용된 에틸렌 가스는 Fisher RIDOX catalyst와 molecular sieve 5A/13X의 컬럼을 통과시켜 정제하였다. 촉매 합성은 600 °C에서 탈수한 실리카(Ineos)에 ethylaluminium dichloride, 2-ethyl-1-hexanol에 녹인 butyloctyl magnesium, $TiCl_4$ 를 차례로 투입하여 반응시켰다. 보다 자세한 촉매의 제조법은 다른 문헌에 보고되어져 있다[12]. 내부전자공여체(ID)를 합성 중 투입하여 반응시켰으며 EB는 $TiCl_4$ 반응 전(EBB) 또는 반응 후(EBA)에 투입하여 반응시켰다. DIBP와 DOP는 $TiCl_4$ 반응 전에 투입시켜 반응을 진행하였다. ID와 Ti의 몰비를 0.5로 고정하여 합성하였다. 에틸렌과 1-부텐의 공중합은 3 L 고압반응기에서 실시하였으며 1.8 L의 이소부탄을 용매로 사용하였고 반응온도는 85 °C, 반응압력은 3.2 기압으로 고정하였다. 반응시간은 에틸렌 질량유속조절기 누적값이 200 g이 되었을 때 중합반응을 종료하였다. 조촉매는 heptane용액 내에 10 wt%-triethylaluminium(TEAL)을 사용하였고 Al/Ti 몰비는 20 이었다. 수소는 500 mL 실린더에 1 bar로 채우고 반응시작 직전 에틸렌으로 투입하였다. DSC로 녹는점과 결정화도를 FT-IR로 공단량체 함량을 측정하였다[13]. Crystaf 분석은 CRYSTAF model 200(PolymerChar S.A.)을 사용하였다[14]. 촉매내 금속함량

은 원자흡수분광법을 염소함량은 적정법을 사용하였다. Ti의 산화수에 따른 함량비는 문헌을 참고하여 측정하였다[15].

3. 결과 및 고찰

중합촉매내 내부전자공여체(internal donor, ID)의 공중합 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 세가지의 내부전자공여체를 사용하였다. 이는 diisobutyl phthalate(DIBP), dioctyl phthalate(DOP)와 ethyl benzoate(EB)이며 이들은 프로필렌 중합을 위한 지글러-나타 촉매의 ID로 사용되어지고 있는 것들이다. 또한, 촉매합성시 ID와 Ti의 몰비를 0.5로 고정하여 촉매를 합성하였다. Table 1에서 합성된 중합촉매들의 원소무게함량 및 Ti의 무게함량에서 +4, +3, +2의 산화수를 가지는 각각의 Ti 무게함량비를 나타내고 있다. ID를 촉매에 투입하는 경우 전체 촉매무게에서 Ti, Al, Mg, Cl 등이 차지하는 무게함량비가 감소함을 알 수 있다. 또한 Fig. 1에 ID의 존재 유무와 종류에 따른 Ti 산화수의 함량비에서 보여 주듯이 ID가 존재하는 경우 Ti(+3)의 함량이 증가한다. 특히 합성과정에서 titanation 전 EB 첨가하는 경우 EBB와 DIBP의 경우 Ti(+3) 무게비가 증가하였고 Ti(+4)의 무게비는 감소하였다.

합성된 5종류의 촉매를 이용하여 에틸렌과 1-부텐의 공중합을 동일한 조건에서 진행하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내어 ID가 없는 촉매(No ID)를 기준으로 중합결과를 비교하였다. 공중합에서 보여준 촉매들의 활성은 Fig. 2에서 보듯이 EBB의 경우 ID가 존재하지 경우에 비하여 약 30% 증가하였으나 그 외의 촉매는 No ID에 비하여 활성이 감소하는 현상을 보였다. 특히 DOP가 존재하는

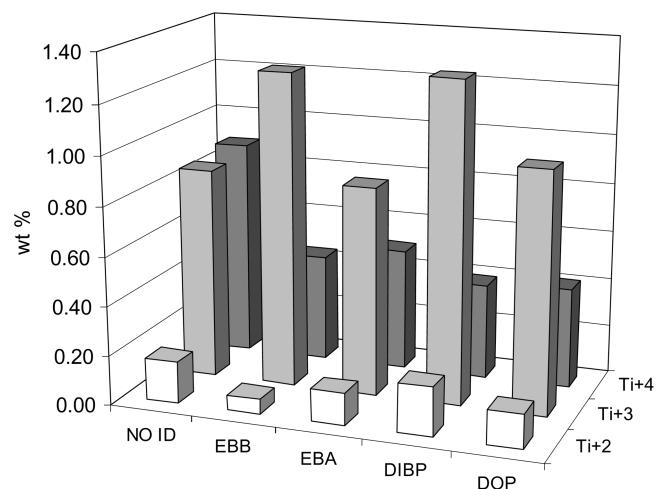


Fig. 1. Distribution of Ti oxidation states in the prepared catalysts.

Table 1. Chemical composition in wt% units of the catalysts

Catalyst lot.	No ID	EBB	EBA	DIBP	DOP
ID/Ti molar ratio in feed	0.0	0.5 (before Ti)	0.5 (after Ti)	0.5	0.5
Ti	1.91	1.78	1.48	1.89	1.53
Al	2.58	2.53	1.93	2.24	2.05
Mg	1.96	1.88	1.62	1.70	1.72
Cl	12.42	11.28	8.84	11.73	9.89
Ti+2	0.17	0.06	0.13	0.20	0.14
Ti+3	0.86	1.28	0.85	1.30	0.98
Ti+4	0.89	0.44	0.50	0.39	0.41

Table 2. Copolymerization results and properties of copolymers produced different catalyst systems^a

Catalyst		No ID	EBB	EBA	DIBP	DOP
ID/Ti ratio	mol/mol	0.0	0.5	0.5	0.5	0.5
activity	kg-PE/(g-cat h)	6.3	8.7	6.2	2.6	0.0
density	kg/m ³	923.6	924.7	925.8	924.9	-
comonomer content	wt%	4.5	4.2	3.8	3.8	-
MFR5	g/10 min	2.5	1.0	0.82	0.62	-
MFR21	g/10 min	18.5	8.3	7.2	5.1	-
FRR21/5		7.3	8.2	8.7	8.3	-
T _m	°C	120.7	120.5	120.9	120.8	-
crystallinity	%	40.4	43.5	44.0	44	-
BD	kg/m ³	383	322	330	360	-
XS	wt%	3.4	1.3	0.7	1.1	-

^aA 3 L reactor, 1.8 L of isobutane, 1 h runs, P_i = 3.2 bar, temp = 85 °C, TEAL as cocatalyst, Al/Ti = 20, 1-butene = 150 mL.

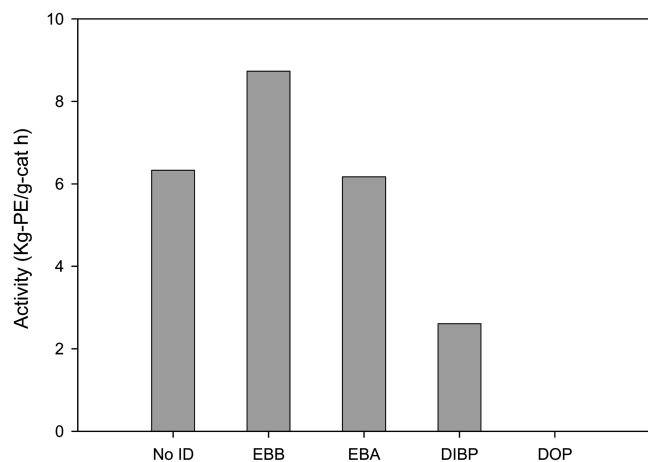


Fig. 2. Change in the activity of copolymerization.

촉매의 경우 고분자 중합에 활성을 전혀 보이지 않음을 알 수 있었다. 각각 촉매의 공단량체에 대한 응답성은 얻어진 공중합물내 공단량체 함량으로 판단할 수 있다. 동일한 공중합 조건에서 ID가 존재하는 촉매의 경우 공단량체의 응답성이 저하되며 그 결과 공중합물내 공단량체 농도가 적어짐을 알 수 있다. MFR5 값으로 판단 할 수 있는 분자량의 경우 No ID의 2.53에서 1 이하로 감소하는, 즉 분자량이 증가함을 보여 준다. 이는 촉매의 수소응답성과 관계되며 ID가 존재하는 경우 수소반응성이 떨어짐을 보여준다. 녹는점은 모두 120.5~121.0 °C 영역에 있으며 이는 공단량체가 일정량 이상 존재하는 경우 녹는점이 120 °C 근방인 불균일계 중합촉매의 특징을 보여 주고 있다.

생성된 공중합물의 화학조성분포를 확인하기 위하여 xylene soluble(XS)와 Crystaf 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3과 4에서 보였다. 공중합물 중 분자량이 작고 공단량체가 다량 존재하는 부분만 비결정성의 고분자로 존재하기 때문에 상온의 xylene 용매에 녹아져 나오게 된다. 이러한 고분자들은 매우 끈적끈적한 성질로 인하여 고온의 기상반응기 안에서 고분자입자 간의 엉김현상의 원인중 하나이며 lump나 chunk와 같은 공정상 문제를 야기 시키게 된다. 따라서 XS 값을 이용하여 이러한 공정상 문제 발생 가능성을 실험실 수준에서 판단할 수 있는 근거로 사용할 수 있다. Fig. 3에서 보여 주듯이 ID가 존재하지 않는 촉매의 경우에 비하여 EBB, DIBP, EBA 모두 낮은 XS 값을 보여주고 있으며 이는 촉매 내 ID

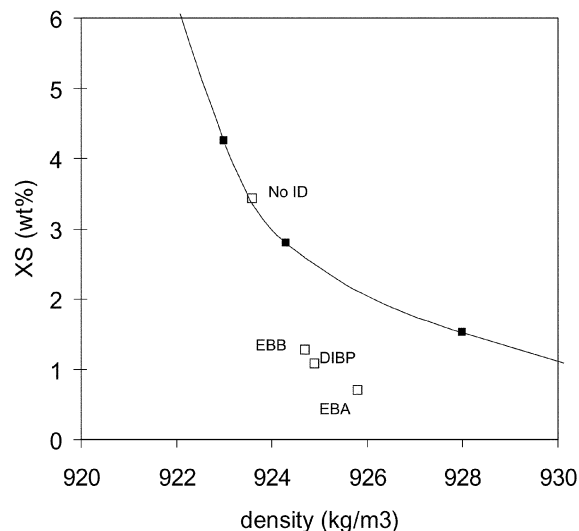


Fig. 3. Change in the xylene soluble of copolymers.

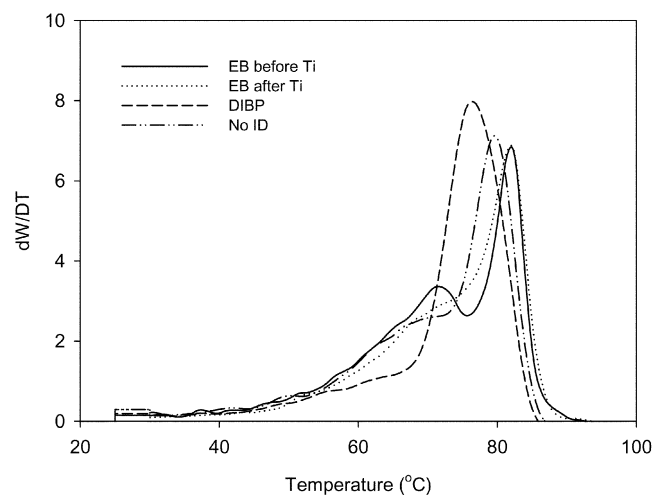


Fig. 4. Crystaf curves of copolymers produced using different catalysts.

가 촉매 활성점 중 낮은 고분자량과 고분자 사슬 내에 공단량체 삽입 mode가 blocky한 방법으로 진행되는 활성점의 활성을 낮추는 역할을 하거나 비입체규칙성 활성점(non-stereospecific)을 입체규칙성

활성점으로 전환시키는 역할을 하는 것으로 설명할 수 있다[6-9]. Fig. 4의 Crystaf 분석 결과에서 전체 공중합물의 화학조성분포를 확인하면 No ID에 비하여 EBB와 EBA의 촉매의 경우 화학조성분포가 약간 불균일하게 변화하는 반면, DIBP 촉매는 상대적으로 매우 균일한 화학조성분포를 가지는 공중합물을 합성하고 있다. 이러한 DIBP 촉매가 균일한 화학조성분포를 가지는 이유는 두가지로 설명할 수 있다. 첫 번째 DIBP가 존재하는 불균일계 중합촉매가 가지는 활성점은 No ID에 비하여 균일한 활성점을 가지는데 이는 DIBP가 비입체규칙성 활성점을 입체규칙성 활성점으로 변환시키는 데 더 효율적이기 때문이다. 두 번째 이유는 Table 2와 Fig. 2의 결과에서 볼 수 있듯이 DIBP는 활성이 상당히 감소하는 것으로 보아 불균일한 활성점을 blocking하여 비활성화시키는 역할도 존재하는 것으로 설명된다.

4. 결 론

불균일계 올레핀 중합촉매 내에서 ID 존재유무 및 종류에 따른 에틸렌과 1-부텐간의 공중합의 특성을 살펴보았다. ID가 존재하는 경우 Ti(+3)의 함량비가 상대적으로 증가하는 것을 보였고 공중합 활성은 EBB가 가장 높았으며 그 외의 ID가 존재하는 촉매는 활성이 감소하는 현상을 보였다. XS 측정값은 ID가 존재하는 모든 중합촉매가 ID가 없는 경우 보다 50% 이상 낮았으며 Crystaf 분석 결과 DIBP가 존재하는 촉매가 가장 균일한 화학조성분포를 보였다. 이는 ID가 불균일한 촉매활성점을 보다 균일하게 만드는 역할에서 기인한 것으로 보이며 입체규칙성을 갖는 활성점을 만들거나 비입체규칙성 활성점을 blocking하는 역할 때문인 것으로 설명할 수 있다.

참고문헌

1. Ko, Y. S., Han, T. K., Sadatoshi, H. and Woo, S. I., "Analysis of Microstructure of Ethylene-1-Hexene Copolymer Prepared over Thermally Pretreated $MgCl_2/THF/TiCl_4$ Bimetallic Catalyst," *J. Polym. Chem., Part A: Polym. Chem.*, **36**(2), 291-300(1998).
2. Ko, Y. S., Han, T. K., Park, J. W. and Woo, S. I., "Copolymerization of Ethylene-1-Hexene over a Thermally Pretreated $MgCl_2/THF/TiCl_4$ Bimetallic Catalyst," *J. Polym. Chem., Part A: Polym. Chem.*, **35**(13), 2769-2776(1997).
3. Perin, S. G. M., Severn, J. R., Koning, C. E. and Chadwick, J. C., "Unusual Effect of Diethyl Zinc and Triisobutylaluminium in Ethylene/1-Hexene Copolymerisation using $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalyst," *Macromol. Chem. Phys.*, **207**(1), 50-56(2006).
4. Chu, K.-J., Soares, J. B. P., Penlidis, A. and Ihm, S.-K., "The

- Influence of the Ti+3 species on the Microstructure of Ethylene/1-hexene Copolymers," *Macromol. Chem. Phys.*, **200**(6), 1298-1305(1999).
5. Kong, J., Fan, X., Xie, Y. and Qiao, W., "Study on Molecular Chain Heterogeneity of Linear Low-Density Polyethylene by Cross-Fractionation of Temperature Rising Elution Fractionation and Successive Self-Nucleation/Annealing Thermal Fractionation," *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**(3), 1710-1715(2004).
 7. Kakugo, M., Miyatake, T. and Mizunuma, K., "Chemical Composition Distribution of Ethylene-1-Hexene Copolymer Prepared with $TiCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ Catalyst," *Macromolecules*, **24**(7), 1469-1472(1991).
 8. Kakugo, M., Miyatake, T., Mizunuma, K. and Kawai, Y., "Characteristics of Ethylene-Propylene and Propylene-1-Butene copolymerization over $TiCl_3-1/3AlCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$," *Macromolecules*, **21**(8), 2309-2313(1988).
 9. Soga, K., Uozumi, T. and Park, J. R., "Effect of Catalyst Isospecificity on Olefin Copolymerization," *Makromol. Chem.*, **191**(12), 2853-2864(1990).
 10. Soga, K., Shiono, T. and Doi, Y., "Effect of Ethyl Benzoate on the Copolymerization of Ethylene with Higher α -Olefins over $TiCl_4/MgCl_2$ Catalytic Systems," *Polym. Bull.*, **10**(3-4), 168-174(1983).
 11. Ko, Y. S., "Study on the Effect of EADC/Ti Molar Ratio on Ethylene-1-Butene Copolymerization Using Heterogeneous Polymerization Catalysts System," *Catalysis today*, submitted(2007).
 12. Kissin, Y. V., Maribella, F. M. and Meverden, C. C., "Multi-Center Nature of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts: TREF Confirmation," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**(19), 4351-4362(2005).
 13. Thomas, G., Johanssen, S., Pesonen, K., Waldvogel, P. and Lindgren, D., "Decrease in Activity caused by Hydrogen in Ziegler-Natta Ethene Polymerization," *Eur. Polym. J.*, **38**(1), 121-132(2002).
 14. Nowlin, T. E., Kissin, Y. V. and Wagner, K. P., "High Activity Ziegler-Natta Catalysts for the Preparation of Ethylene Copolymers," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **26**(3), 755-764(1988).
 15. Soares, J. B. P., Monrabal, B., Nieto, J. and Blanco, J., "Crystallization Analysis Fractionation (CRYSTAF) of Poly(ethylene-co-1-octene) made with Single-Site-type Catalysts: A Mathematical Model for the Dependence of Composition Distribution on Molecular Weight," *Macromol. Chem. Phys.*, **199**(9), 1917-1926(1998).
 16. Chien, J. C. W., Weber, S. and Hu, Y., "Magnesium Chloride Supported High-mileage Catalysts for Olefin Polymerization. I. Chemical Composition and Oxidation States of Titanium," *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**(8), 2019-2032(1982).