

새로운 촉매 기술로 Polyolefin 소재들이 도약의 계기를 맞고 있다.

“Metallocenes”라고 불리는 새로운 촉매군은 polyethylene이나 polypropylene 등의 polyolefin 업계에 새로운 바람을 불러 일으키고 있다. 종래의 olefin계 중합촉매들은 반응 공정 제어에 많은 한계를 보여 왔으나 이 새로운 촉매 system인 Metallocenes는 중합반응을 매우 잘 제어할 수 있게 해 준다. 즉, 종래에 사용되어 온 chromium 계통의 촉매로는 polydispersity(중량 평균 분자량/산술 평균 분자량)가 8에서 30정도의 중합물을 얻게되고, titanium 계통의 촉매로도 polydispersity는 겨우 3에서 8정도가 최선이었다. 하지만 본 촉매군으로는 polydispersity가 2정도인 polyolefin을 쉽게 얻을 수 있다. 이러한

unique한 성질을 바탕으로 실질적인 고분자 소재 설계에 많은 가능성을 던져 주고 있다.

금년 6월에 열린 미국의 National Plastics Exposition에 본 촉매를 이용한 첫 상품을 소개한 Exxon Chemical의 기술진에 의하면 이 기술로 (1) 고밀도 polyethylene의 bimodal 분자량 분포를 쉽게 얻을 수 있다. 이러한 고분자를 fiber나 film 또는 각종 성형을 하는데 많은 도움을 주게 된다. (2) 95% 정도의 regularity를 갖는 syndiotactic polypropylene 중합이 가능하게 되며, (3) polypropylene의 결정화도를 쉽게 조절할 수 있으며, (4) PE나 PP의 copolymer를 만들때 그 공중합물의 화학적 구조를 쉽게 설계

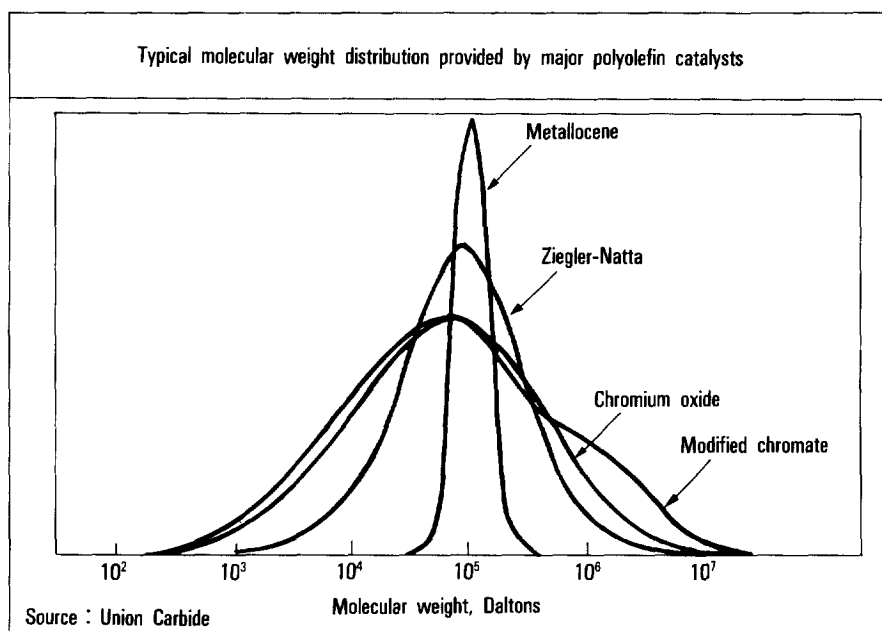


Fig. 1. More precise control of the length of polyolefins chains, and the polymer's molecular weight distribution, are among many new dimensions made possible by the emergence of metallocene catalysts. [Data, Union Carbide].

Table 1. PP homopolymers made using Amoco's upgraded catalyst and process are said to outperform conventional slurry-process PP in stiffness and HDT

Property	New-process PP		Slurry-process PP	
	Lower-melt product	Higher-melt product ^a	Lower-melt product	Higher-melt product
Melt flow rate	2	12	1.5	14
Flex modulus, 24°C, MPa	2170	2413	1860	2068
deflection temp. °C, 0.5 MPa	125	135	120	132
Tensile strength, MPa	40	43	39	41
Elongation at break, 24°C, %	80	10	50	20
Notched izod, J/m, 24°C	43	21	59	21

a : Developmental grade, Source : Amoco

하는것이 가능하며, 물리적인 성질 또한 이상적으로 얻을 수가 있게 된다.

본 촉매 system은 종래의 촉매와는 매우 다른 조성으로 이루어지게 된다. 즉, Zirconium이나 titanium 등의 금속과 oligomeric alumoxane의 co-catalyst로 되어 있다. 기존 촉매의 경우 겨우 1~3% 정도의 반응 site가 활성화되어 반응에 참여하는데 반하여 이 metallocenes 촉매는 100%가 모두 반응에 직접 참여하게 된다. 이러한 이유로 분자량 분포가 좁아지게 되고 또한 공중합물의 구조도 균일하게 얻을 수 있게 되는 것이다.

Fig. 1에서 typical한 분자량 분포도를 사용된 촉매의 종류에 따라 비교하고 있다. Metallocene은

Ziegler-Natta 촉매보다 훨씬 좁은 분자량 분포를 나타내고 있다.

이러한 분자량 분포의 control이나 구조의 regularity를 조정하여 얻은 고분자의 물성을 conventional 방법에 의해 얻은 물성과 비교한 결과를 Table 1에서 볼 수 있다. 특히 본 촉매에 의해 얻어진 polypropylene은 열변형온도(HDT), 강도, flex modulus 등의 기계적 성질이 매우 증가되며, 공정성은 향상되는 반면에, 타성질들은 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. Exxon을 비롯한 세계 여러 polyolefin maker 들은 이 촉매 system에 큰 기대를 걸고 있다.

(출처 : Modern Plastics International, Oct. 1991)

〈SKC 정규하〉