

## 메탈로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌 왁스의 중합과 그 특성에 관한 연구

이상준 · 김인태<sup>†</sup>

광운대학교 화학과

(2016년 10월 19일 접수; 2016년 12월 1일 수정; 2016년 12월 23일 채택)

### Study on the polymerization of polyethylene wax using metallocene catalysts and its physical properties

Sang Jun Lee · In Tae Kim<sup>†</sup>

*Dept. of Chemistry, Kwangwoon Univ., 20, Gwangun-ro, Nowon-gu, Seoul, 01897, Korea*

*(Received October 19, 2016; Revised December 1, 2016; Accepted December 23, 2016)*

**요약** : 본 연구는 메탈로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌 왁스의 중합과 그 특성에 관한 연구를 진행하였다. 폴리에틸렌 왁스 중합에 사용되는 다양한 중합 조건을 시도하였다. 낮은 분자량을 갖는 폴리에틸렌 중합에 널리 이용되는 Ziegler-Natta 촉매와는 다른 여러가지 구조의 리간드를 갖는 다양한 메탈로센 촉매가 중합 특성에 미치는 영향에 대한 연구와 촉매의 수소 반응성에 관한 연구를 진행하였다. 또한 연쇄이동제인 수소량에 따른 분자량의 변화와 에틸렌 가스의 비율에 따른 분배를 관찰하였다. 마지막으로 본 연구에서는 폴리에틸렌 왁스의 중합에 적합한 메탈로센 촉매 구조를 제안하였다.

*주제어* : 폴리에틸렌 왁스, 메탈로센 촉매, 지글러-나타 촉매

**Abstract** : In this study, we have studied the polymerization of polyethylene wax using metallocene catalysts and its physical properties. Various polymerization conditions were tried for polymerization of polyethylene wax. We have evaluated hydrogen reactivity and studied on characteristics of polymerization effected by ligand structure of metallocene catalysts against Ziegler-Natta catalysts which are widely used for polymerization of polyethylene. We have also checked hydrogen used for chain transfer agent, molecular weight change and distribution by different ratios of ethylene gas. Finally, we suggest proper structure of metallocene catalysts for polymerization of polyethylene wax.

*Keywords* : Polyethylene wax, Metallocene catalyst, Ziegler-Natta catalyst

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: LSJ@kw.ac.kr)

## 1. 서론

왁스는 천연왁스, 합성왁스, 배합왁스로 분류되며, 폴리에틸렌 왁스는 합성왁스의 합성탄화수소 왁스에 속한다[1,2]. 이 중 합성 왁스는 열분해 왁스, 중합 폴리에틸렌 왁스 등이 있다[3,4]. 낮은 중합도의 저분자 왁스 또는 고분자의 왁스를 열분해함으로써 낮은 용융온도와 용융 점도를 갖는 왁스로 제조할 수 있다. 열분해 왁스는 분자량이 10,000~50,000 g/mol 정도이며 중합형 왁스는 분자량이 10000 g/mol 이하이다. 생산 제품 및 공정 조건에 따라 차이가 크다. 그러나 열분해 폴리에틸렌 왁스는 공정 특성상 분자량과 분자량 분포 조절이 불가능하여 제품의 균일도 및 획일화된 제품의 생산이 어려워, 특수용도의 적용이 불가능하다. 따라서 중합방법을 통한 고기능 왁스 제조에 초점을 맞춘 연구를 진행하였다. 고기능 왁스라 하면 분자량분포도(PDI)가 낮은 왁스를 나타낸다. 분자량분포도(PDI) 값이 1.0 이하이고, 열분해 왁스는 분자량분포도(PDI) 값이 4.0 이하이다. 폴리에틸렌 중합공정에 의해 제조되는 폴리에틸렌 왁스는 분자량을 선택적으로 조절할 수 있어 용도에 적합한 왁스를 제조할 수 있으며, 메탈로센 촉매를 이용하여 중합된 폴리에틸렌 왁스는 제품의 균일성이 매우 높아 특수용도 및 고부가의 제품에 적용된다. 고부가가치용 중합형 폴리에틸렌 왁스는 고급 도료용 바인더 및 비료, 제지용 코팅제 등에 주로 이용되며, 전체 시장의 약 10%를 차지하며 국내수요는 연간 약 4,000 톤으로 추정된다[5,6]. 특히, 포장, 제지, 코팅 등의 특수 용도에서 중합형 폴리에틸렌 왁스의 수요가 늘고 있는 추세이다. 본 연구진도 열분해 왁스의 단점을 극복하여 다양한 형태의 촉매를 가진 중합형 폴리에틸렌 왁스에 대한 연구를 진행하였다[7]. 중합형 폴리에틸렌 왁스는 사용되어 지는 촉매에 따라 지글러-나타 촉매를 사용하는 것과 다른 메탈로센 촉매를 사용한 방법을 비교 연구 하였다. 지글러-나타 촉매를 사용한 폴리에틸렌은 넓은 분자량 분포를 갖고 있는 것으로 나타났다[8,9]. 또한 지글러-나타 촉매를 사용한 폴리에틸렌 왁스의 열전도가 낮기 때문에 방법을 사용하여 낮은 다분산성지수를 갖는 폴리에틸렌 왁스를 제조하기 위해서는 고압을 유지해야 하거나 빠른 속도로 교반기를 회전해야 하거나 원료의 온도를 매우 정밀하게 조절해야 하거나 제조

시간을 길게 해야 하는 문제점이 있었다[10]. 에틸렌 기체 상태에서 지글러-나타 촉매를 사용하고, 연쇄이동제(Chain Transfer Reagent)인 수소를 사용하여 폴리에틸렌 왁스를 제조할 경우 원하지 않는 상당량의 에틸렌 올리고머가 생성되고, 생성된 올리고머에 의해 분자량 분포도가 넓은 폴리에틸렌 왁스를 생성하게 되는 문제점이 발견된다. 최근 유명 왁스 생산사인 Dow와 Clariant는 회사소유의 메탈로센 촉매와 공촉매로서 메틸알루모세인(MAO)을 사용하여 폴리에틸렌 왁스를 중합하였다[11,12]. 또한 Ziegler-Natta 촉매 중합에서 Vangdenberg와 Natta가 처음으로 보고하였으며, 이후 Kaminsky와 Luker가 메탈로센 중합인 메탈로센 촉매  $Cp_2ZrCl_2$ 와 메틸알루모세인(MAO)을 사용하게 되면 높은 결정화도와 선형의 폴리에틸렌의 낮은 분자량을 얻는 것을 알 수 있었다. 이것을 토대로 여러 가지 다양한 구조를 갖는 촉매를 사용하고 공촉매로서 메틸알루모세인(MAO)나 트라이에틸알루미늄(TEA)를 사용하여 폴리에틸렌 왁스를 중합하였다[13,14]. 폴리에틸렌 왁스의 각각 촉매별 중합 특성 평가하였다. 본 연구진은 분자량 1,000 g/mol 이하, 1.1 이하의 분자량 분포(PDI)를 갖는 고기능성 왁스를 중합하기 위해 촉매와 리간드의 분자 구조 설계를 통한 중합을 진행하였다.[15] 중합에 사용된 촉매는 Fig. 1과 같은 구조를 갖는 *Cata.1.* Bis(1-butylindenyl)zirconium dichloride(394251-98-0) 이하 BuI, *Cata.2.* Rac-Dimethylsilyl-bis(1-indenyl)zirconium dichloride(121009-93-6) 이하 SBI, *Cata.3.* Ethylenebis(tetrahydroindenyl)zirconium dichloride(100163-29-9) 이하 EBTHI, *Cata.4.* (Dimethylsilylene) bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl) zirconium dichloride (161442-55-3) 이하 DMSMBI, *Cata.5.* Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride (73364-10-0) 이하 nBuCp, *Cata.6.* Bis(n-butylcyclopentadienyl)Hafnium dichloride (85722-08-3) 이하 MBuCp(Hf)의 6가지 촉매를 사용하여 각각 온도조건과 연쇄이동제인 수소의 비를 조절하여 중합을 하였다. 각 중합 조건별 촉매 활성 비교하는 연구를 진행하여 왁스의 특성과 수소 반응성을 비교하고 낮은 분자량을 갖는 왁스를 합성하는 최적의 촉매를 찾는 연구를 진행하였다.

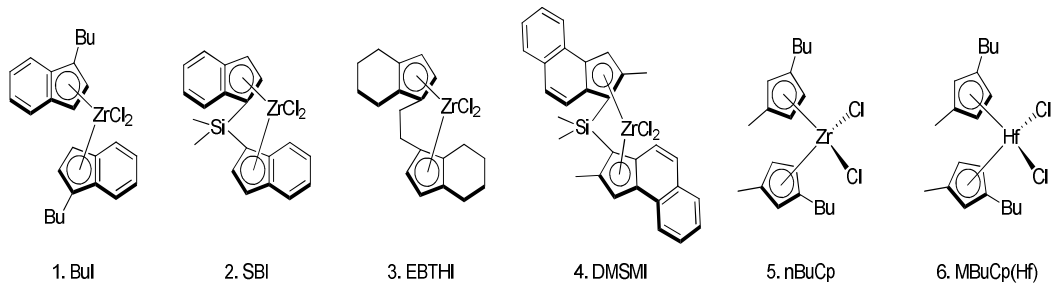


Fig. 1. Metallocene catalysts used in polymerization of the polyethylene wax.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에 중합은 물과 산소를 제거하여 질소 상태하에서 진행되었다. 질소는 액화질소를 기화시켜 CaSO<sub>4</sub> 컬럼을 통과시켜 수분을 제거한 후 사용하였으며, 물과 산소에 민감한 시약과 화합물은 모두 글러브 박스하에서 진행하였다. 실험에 사용한 용매는 메탈로센 촉매는 모두 s-PCI사에서 제공받아서 진행하였다. 이때 촉매의 순도는 모두 98.0% 이상으로 각각 촉매의 구조는 수소 핵자기공명분광계(<sup>1</sup>H-NMR Spectrometer), 탄소 핵자기공명분광계(<sup>13</sup>C-NMR Spectrometer), 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR Spectrometer)을 가지고 분석하였고, 각각 촉매의 순도는 수소 핵자기공명분광계(<sup>1</sup>H-NMR Spectrometer)와 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography)와 고성능 액체 크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography) 이하 HPLC를 이용하여 촉매와 리간드의 순도 분석하여 사용하였다. 중합에 사용된 용매는 18 L 95.0% *n*-Hexane 덕산 중합 과학 제품을 사용하였다.

### 2.2. 중합

중합 실험은 대한유화(주) 울산공장에서 진행하였다. 중합 조건은 기본적으로 촉매의량은 20 mg을 유지하였다. 공 촉매로는 트라이에틸알루미늄(Tri Ethyl Aluminium) 이하 TEA를 사용하였는데, 촉매량이 20 mg일 때 고정 적으로 3 mL를 넣어주었다. 중합 용기는 2 L 오토클레이브 반응기로 사용하였고 중합온도는 물중탕 하에서 기본 중합 조건인 70 °C 이외에 80 °C, 85 °C에서 진행하였다. 중합 시 압력은 모두 동일하게

11 kgf/cm<sup>2</sup>을 유지하였다. 중합시간은 60분을 유지하였다. 중합에 사용될 에틸렌과 수소는 일정 비율로 혼합조에서 섞은 후에 반응기로 유입시키는 방법을 사용하였다. 중합을 실시한 후 실온으로 냉각하고 여과 후 진공 건조하여 분석하였다.

### 2.3. 중합체분석

중합체 분석은 ASTM사의 모델명 D6474의 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography) 이하 GPC를 폴리 스타이렌의 분자량을 기준으로 측정하였다. 이때의 컬럼관은 1,2,4-trichlorobenzene 컬럼관을 사용하여 분자량을 측정하였다. 고분자들의 밀도는 ASTM사의 D1505를 사용하여 측정하였다. 또한 ASTM사의 시차 주사 열량 측정법(Differential Scanning Calorimetry)을 이하 DSC 분석기인 D3418를 가지고 녹는점(T<sub>m</sub>)와 유리전이온도(T<sub>g</sub>)를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1은 온도는 기본 중합 조건인 70°C 이외에 80°C, 85°C로의 승온시 촉매 수율(Catalyst Yield) 이하 CY, 분자량(M<sub>w</sub>) 및 분자량 분포(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) 이하 PDI를 비교하여 좁은 분자량 분포와 낮은 분자량을 갖는 촉매를 연구하였다. 각 촉매별 CY, 분자량에 대한 비교를 하였다. 또한 기본 중합 조건인 70°C로 고정후 수소 유량에 따른 중합 결과를 포함하고 있다. 이것을 통해 촉매 수율(CY)과 분자량(M<sub>w</sub>) 및 분자량 분포(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)를 비교 가능하다. 각각의 중합 조건을

Table 1. Results of Ethylene Polymerization by Different Catalysts.

Entry	Catalyst	Cocatalyst		H <sub>2</sub> (%)	Temp	MFC <sup>b</sup> (mL/min)		PWD <sup>c</sup>	CY <sup>d</sup>	T <sub>m</sub>	T <sub>c</sub>	GPC <sup>e</sup>					
		type <sup>a</sup>	mL			Ethylene	H <sub>2</sub>					M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	PDI <sup>f</sup>		
1				0	70			79	4000			76260	301430	805420	4.0		
2				0.1	70	2000	2	49	2500	134.1	118.8	206600	99530	270900	4.8		
3	BuI	TEA	3	0.2	70	2000	4	37	1900	133.1	119.5	12280	79910	2829620	6.5		
4				1	70	2000	20	0	0								
5							80			74	3700			52770	220840	575150	4.2
6							85			68	3400			44820	197640	626730	4.4
7				0	70			86	4300			46600	188240	488280	4		
8				0.1	70	2000	2	40	2000	131.3	117.1	29720	168340	410260	4.2		
9	SBI	TEA	3	0.2	70	2000	4	29	1500	131.6	117.6	22350	95350	260790	4.3		
10				1	70	2000	20	8.5	400	130.9	119.5	6700	28450	97010	4.3		
11							80			76	3800			44940	259370	357260	5.8
12							85			87	4400			34760	158660	376660	4.6
13				0	70			94	4700			57150	16480	330820	2.9		
14				0.1	70	2000	2	18	400	132.8	118	19520	59870	80630	3.1		
15	EBTHI	TEA	3	0.2	70	2000	4	7	900	132.3	119.5	9390	30830	80630	3.3		
16				1	70	2000	20	0	0								
17							80			101	5100			68700	239670	470730	3.5
18							85			94.5	4700			40320	126020	257410	3.1
19				0	70			337	16900	132.6	117.5	55000	263970	572500	4.8		
20	DMSMBI	TEA	3	0.1	70	2000	2	110	5500	132.6	116	17710	91080	248110	5.1		
21				0.2	70	2000	4	100	5000	132.3	117.3	5500	30420	158270	5.5		
22				1	70	2000	20	24	1200	129.1	118.3	3400	11520	26170	3.4		
23							0	70			273	13700	133.8	114.5	73380	236900	459510
24				0.1	70	2000	2	33	1700			31250	88820	17070	2.8		
25	nBuCp	TEA	3	0.2	70	2000	4	20	1000			15480	48020	125990	3.1		
26				1	70	2000	20	0	0								
27							80			283	14200	134.1	115	68330	193370	371230	2.8
28							85			220	11000	134.0	115.8	56880	171570	332650	3.0
29	nBuCp(Hf)	TEA	3	80			5	300				77640	199520	380290	2.6		
30				85			3	200					62030	165140	351010	2.7	

<sup>a</sup>Tri Ethyl Aluminium <sup>b</sup>Mass Flow Controller <sup>c</sup>PE Powder <sup>d</sup>Catalyst Yield <sup>e</sup>Gel Permeation Chromatography <sup>f</sup>Poly Dispersity Index

변경하였을 때 최적의 중합 조건을 알아보는 실험을 진행하였다.

### 3.1. 중합 온도에 대한 영향

Fig. 2는 중합 온도가 분자량과 촉매 수율에 미치는 효과를 기존의 실험 결과를 보았다. 통상적으로 PE Wax 중합시 높은 중합 온도를 요함을 알 수 있었다. 기존에 사용되는 지글러-나타 촉매의 경우 중합 온도 상승시 분자량이 낮아지고, 분자량 분포가 좁아지는 특성을 보이며, 촉매 수율은 촉매별로 상이한 특성을 보였다. 그리하여 이를 기반으로 4가지 메탈로센 촉매의 온도별 중

합 특성 결과를 비교한 결과이다. 대체적으로 높은 중합 온도의 경우 촉매-촉매 간의 상호작용 및 공촉매에 의하여 수소와 같은 연쇄 이동제 (Chain Transfer Reagent) 없이도 연쇄 이동 (Chain Transfer) 효과를 보이는 것으로 알려져 있어, 이에 대한 결과를 뒷받침해주고 있다. Fig. 2. a)를 보았을 때 BuI, SBI, EBTHI 3가지 촉매는 온도에 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다. 그러나 nBuCp 촉매는 온도 변화에 영향을 받는 것을 알 수 있었고, 80 °C에서 4가지 촉매의 중합 온도 조건에 따른 촉매 수율을 보았을 때 nBuCp 촉매가 나머지 3가지 촉매보다 4배

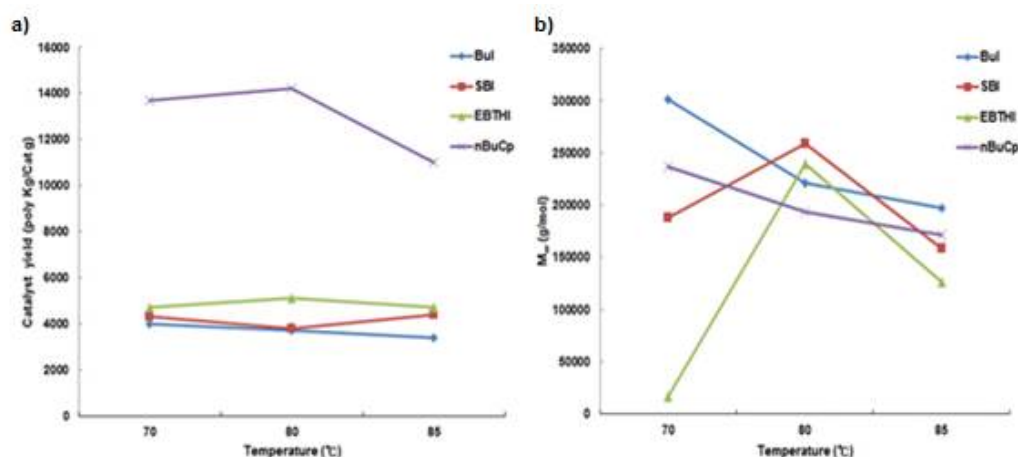


Fig. 2. The effect of polymerization temperature on the molecular weight and catalytic yield.

이상 높은 수율을 보이는 것을 알 수 있었다. 따라서 연쇄 이동제 (Chain Transfer Reagent)를 사용하지 않은 중합 공정에서 가장 효율적인 촉매로는 80 °C에서 촉매 수율 14200을 갖는 nBuCp 촉매를 사용했을 때 임을 알 수 있었다. Fig. 2. b)는 온도 증가에 따른 분자량의 변화를 비교한 데이터이다. 각각의 데이터를 살펴보았을 때 EBTHI가 70 °C에서 30830 g/mol로 4가지 촉매 중 가장 낮은 분자량을 갖는 것을 알 수 있었다. 80 °C에서 SBI와 EBTHI의 경우 분자량이 증가 하는 경향을 보였고 BuI와 nBuCp의 경우 분자량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 가장 큰 분자량을 갖는 것을 알 수 있었다. 85 °C에서는 다시 분자량이 전체적으로 감소하는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 수소인 연쇄이동제(Chain Transfer Reagent)를 사용하지 않은 조건에서는 70 °C에서 EBTHI 촉매를 사용한 중합이 16480 g/mol로 가장 낮은 분자량을 갖는 것을 알 수 있었다. 이 결과 70 °C가 가장 좋은 중합 조건임을 알 수 있었다.

### 3.2. 수소의 유량 변화에 대한 영향

Fig. 2의 실험 결과는 중합온도를 70 °C로 고정하였을 때, 연쇄 이동제(Chain Transfer Reagent) 유량은 에틸렌 가스를 2,000 mL/min 주입 기준으로 각각 분당 2 mL, 4 mL, 20 mL로 Feed한 결과이다. Fig. 2. c)는 수소 연쇄 이동제 비에 따른 5가지 촉매의 촉매 수율이다. 수소를 주입하기 전에는 16900의 수율을 갖는

DMSMBI 촉매와 13700의 수율을 갖는 nBuCp 촉매를 제외하고 4000정도의 수율을 갖는다. 수소를 주입하기 시작하면서 촉매 수율은 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. EBTHI 촉매의 경우 2 mL의 수소를 주입했을 때 400의 수율을 보이고 4 mL의 수소를 주입했을 때 다시 900으로 증가하는 경향을 보였다. 온도별 중합 평가와는 달리 연쇄 이동제(Chain Transfer Reagent)를 극 소량만 주입하더라도 CY가 크게 저하됨을 알 수 있었다. Fig. 2. d)는 수소 연쇄 이동제(Chain Transfer Reagent)를 사용하였을 때 분자량을 나타낸 그래프이다. EBTHI 촉매를 제외하고 모든 촉매가 수소 주입량이 0mL일 때 가장 큰 분자량을 보이는 것으로 나타났다. 반면에 EBTHI는 16480 g/mol로 가장 낮은 분자량을 보이는 것으로 보였다. 역시 EBTHI 촉매를 제외하고 수소 주입량이 증가할수록 폴리에틸렌 고분자의 분자량이 감소하는 경향을 보였다. BuI와 nBuCP, EBTHI 촉매의 경우 수소 주입량이 20 mL일 때 중합이 되지 않음을 알 수 있었다. 20 mL의 수소를 주입했을 때 가장 낮은 분자량을 갖는 것을 알 수 있었다. 5가지의 촉매 중 DMSMBI 촉매가 11520 g/mol로 가장 작은 분자량을 갖는 것을 알 수 있었다. Table 1의 시차 주사 열량 측정법(Differential Scanning Calorimetry)을 가지고 폴리에틸렌 고분자의 열적인 성질을 측정해본 결과 연쇄이동제인 수소 주입량이 커질수록 유리전이온도( $T_g$ )가 증가함을 알 수 있었다. 또한 중합한 폴리에틸렌의 녹는점( $T_m$ )을 보았을 때 수소

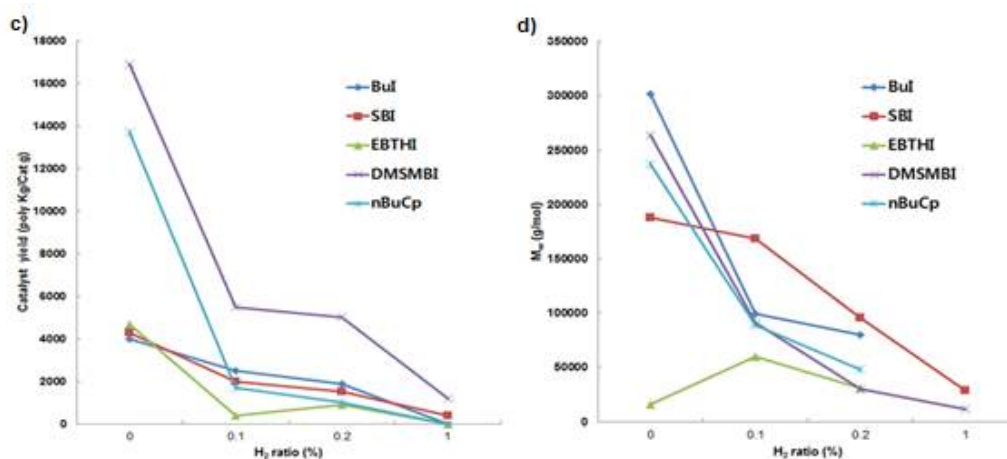


Fig. 3. The effect of hydrogen flow ratio on the molecular weight and catalytic yield.

주입량에 관계 없이 129.1 ~ 134.1 °C 임을 알 수 있었다. 전체적으로 낮은 분자량을 갖는 고분자는 낮은 촉매 수율을 갖는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다.

### 3.3. 유사한 리간드를 갖는 두 가지 금속 촉매에 따른 영향

Fig. 4의 e)와 f)는 같은 Cyclopentadiene 이하 Cp 리간드를 갖는 다른 금속 촉매를 사용한 중합 데이터를 비교하였다. 40번 원소 지르코늄(Zr)과 같은 4족 원소인 72번 원소 하프늄(Hf)을 사용한 촉매를 비교하였다. Fig. 4의 e)를 보았을 때 온도에 따른 분자량 결과를 살펴 보면 중합

온도는 80 °C에서 두 가지 금속 모두 193370 g/mol과 199520 g/mol의 큰 분자량을 갖는 것을 알 수 있었고 85 °C에서는 171570 g/mol과 165140 g/mol로 좀 더 감소된 분자량을 갖는 것을 알 수 있었다. 금속에 따른 분자량을 비교하였을 때는 지르코늄(Zr) 촉매나 하프늄(Hf) 촉매에 따른 분자량의 변화는 큰 차이가 없는 것으로 보였다. 이는 같은 족의 성질을 나타낸다. Fig. 4의 f)는 온도에 따른 촉매 수율을 비교하였다. 80 °C에서 85 °C 온도 증가시 지르코늄(Zr) 촉매의 경우 온도 증가시 촉매 수율 14200에서 11000으로 큰 폭으로 감소하는 것을 보였고, 하프늄(Hf) 촉매 사용시 80 °C에서 85 °C를 보았을 때 300

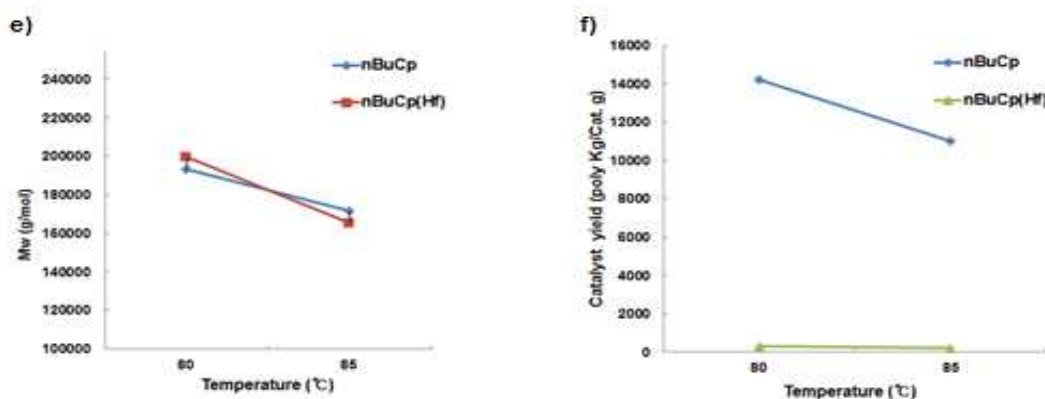


Fig. 4. The effect of polymerization temperature on the molecular weight and catalytic yield about two metal catalysts.

에서 200으로 촉매 수율이 소폭 감소하는 것을 보였다. 이 결과를 통해 지르코늄(Zr) 촉매가 더 온도에 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 다음으로 두 가지 금속을 보았을 때 전체적인 촉매 수율은 지르코늄(Zr) 촉매가 hafnium(Hf) 촉매보다 50배 이상 차이 나는 것을 보였다. 이러한 이유는 같은 족에 있어도 지르코늄(Zr)과 hafnium(Hf)의 원자가 반지름 크기로 인한 차이로 인하여 지르코늄(Zr)의 반지름 크기가 더 작기 때문에 산화경향성이 더 크게 되고 따라서 산화성 첨가 반응(Oxidative Addition Reaction)이 일어나기 더 용이하다[16]. 따라서 지르코늄(Zr) 촉매가 촉매활성이 더 좋은 것으로 보인다.

### 3.4. 수소 비율에 따른 다분산지수(PDI)

Fig. 5의 (g)를 보았을 때 연쇄 이동제(Chain Transfer Reagent)인 수소 주입량 비율에 따른 폴리에틸렌 고분자의 다분산지수(Poly Disperisty Index) 이하 PDI값을 비교 해보았다. 수소 DMSMBI와 nBuCp 촉매를 제외하고 나머지 촉매들은 주입량이 증가 할수록 PDI 값이 증가하는 경향을 보였다. nBuCp 촉매와 EBTHI 촉매의 경우가 가장 작은 PDI 값을 갖는 것을 볼 수 있었다. 2 mL의 수소를 주입할 때 2.8의 PDI 값을 갖는 것으로 보였다. 이때의 분자량은 198870 g/mol으로 측정되었다. 그러나 DMSMBI 촉매의 경우 수소 주입량이 4 mL에서 20 mL인 경우 급격히 감소한 3.4의 PDI 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

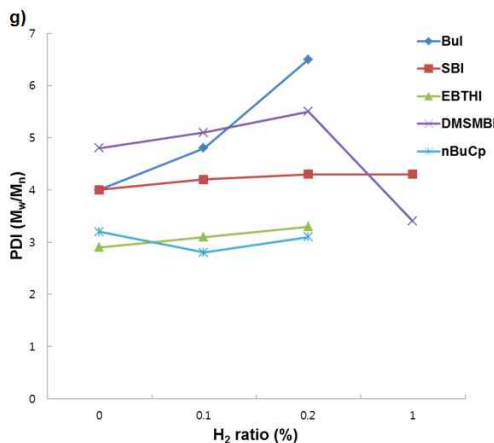


Fig. 5. The effect of hydrogen flow ratio on PDI(poly dispersity index).

## 4. 결론

메탈로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌 왁스 중합은 메탈로센 화합물의 구조를 변화시킴으로써 이로부터 생산되는 고분자의 물성 조절이 매우 효과적으로 성취 될 수 있다는 점으로 많은 주목을 받았다. 지글러-나타 촉매보다는 메탈로센 촉매 시스템에서 수소의 분자량 조절이 보다 효과적이었다.

앞서 살펴본 실험의 결과로 보았을 때 중합온도는 분자량 분포에 영향을 주는 인자임을 알 수 있었다. 그중 70 °C가 가장 좋은 중합 조건임을 알 수 있었다. 따라서 연쇄 이동제(Chain Transfer Reagent) 수소를 주입 실험 시 70 °C에서 진행하였다. 금속의 효과를 살펴본 결과 지르코늄이 hafnium보다 더 좋은 촉매 수율을 보이는 것을 알 수 있었다. 분자량 조절제는 수소를 사용 하였을 때, 수소와 주원료인 에틸렌 가스의 주입비에 의하여 분자량을 조절할 수 있다. 각각의 리간드에 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 70 °C에서 연쇄 이동제(Chain Transfer Reagent) 수소를 20 mL하에 DMSMBI 촉매를 사용하였을 때 가장 작은 분자량인 M<sub>w</sub> 값이 11520 g/mol을 갖는 것으로 보아 폴리에틸렌 왁스에 적합한 촉매인 것을 알 수 있었다. 다양한 메탈로센 촉매를 연구하여 저분자를 갖고 높은 촉매 수율을 갖는 고분자 합성에 대한 연구를 진행해야 할 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가관리원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다. (No. 10053038, 중합 공정에 의한 고기능성 폴리에틸렌 왁스 제조 기술 개발)

## References

1. Krupa, I., Luyt, A. S. J Appl Polym Sci 81, 973(2001).
2. Anderson, J. A., Maclaren F. H. US Patent 2, 504, 270(1950).
3. Tsuchiya, Y., Sumi, K. J Polym Sci 2,

- 15(1968).
4. Chang, M. US Patent 4, 914, 253(1990).
  5. Umare, P. S., Tiwari, A. J., Antony, R., Tembe, G. L. and Trivedi, B. J Mol Catal A-Chem 242, 143 (2005).
  6. Svejda, S.A., Brookhart, M., Organometallics 18, 65(1999).
  7. Heukelbach, D., Luft, G. Fluid Phase Equilib 146, 191(1998).
  8. Salaices, M., Goin, J. CEH Product review waxes, SRI international (1990).
  9. Jin, Y. H., Park, H. J., Im, S. S., Kwak, S. Y., Kwak, S. Macromol. Rapid Commun. 23, 135(2002).
  10. Singh, D., Merrill, R. P. Macromolecules 4, 599(1971).
  11. Umare, P. S., Tiwari, A. J., Antony, R., Tembe, G. L. and Trivedi, B. *Appl. Organometal. Chem.* 21, 653 (2007).
  12. Hohner, G., Herrmann, H.-F. US Pat. 6080902, (2000).
  13. Finlayson, M.F., Guerra, R.F., Garrison, C.C., Guest, M.J., Kolthammer B.W.S., Ueligger, S.M., D.R. Parikh, US Pat. 6335410, (2002).
  14. Kaminsky, W., Steiger, R. Polyhedron 7, 2375(1988).
  15. Kaminsky, W., Lüker, H. Macromol Rapid Comm 5, 25(1984).
  16. Huang, C., Ahn, J., Kwon, S., Kim, J., Lee, J., Han, Y., Kim, H. Appl Catal A-Gen 258, 173(2004).
  17. Eshuis, J. J. W., Tan, Y. Y., Meetsma, A., Teuben, J. H., Renkema, J., Evens, G. G. Organometallics, 11, 362(1992).