

## 다양한 메탈로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌 왁스의 중합

한지웅\* · 이영남 · 김성호 · 김인태†

광운대학교 화학과

(2017년 10월 28일 접수: 2017년 11월 16일 수정: 2017년 11월 28일 채택)

### Polymerization of polyethylene wax using various metallocene catalysts

Ji-Woong Han\* · Yeong-Nam Lee · Sung-Ho Kim · In-Tae Kim†

*Dept. of Chemistry, Kwangwoon Univ., 20, Gwangun-ro, Nowon-gu, Seoul, 01897, Korea  
(Received October 28, 2017; Revised November 16, 2017; Accepted November 28, 2017)*

**요약** : 본 연구는 폴리에틸렌 중합에 이용되는 Ziegler-Natta 촉매와는 다른 Indene 및 Cyclopentadiene을 기반으로 하는 다양한 메탈로센 촉매를 사용하여 폴리에틸렌 왁스를 중합하고 중합한 폴리에틸렌 왁스의 특성에 대해 분석하고 평가 하였다. 폴리에틸렌 왁스 중합은 각 다른 구조의 리간드를 포함하는 메탈로센 촉매에 대하여 중합온도, 연쇄이동제로 사용되는 수소와 에틸렌가스의 비율을 조정하여 다양한 조건하에서 중합을 시도 하였으며 그에 따른 분자량과 분자량 분포, 촉매 수율을 비교 분석하였다. 결과적으로 본 연구를 통하여 저분자량을 가지며 좁은 분자량 분포를 가지기에 적합한 메탈로센 촉매의 구조를 제안하였으며 이상적인 폴리에틸렌 왁스를 중합 할 수 있었다.

*주제어* : 지글러-나타 촉매, 메탈로센 촉매, 인덴 리간드, 사이클로 펜타다이엔 리간드, 폴리에틸렌 왁스

**Abstract** : This study was conducted to analyze and characterize the properties of polyethylene wax polymerized and polymerized using various metallocene catalysts based on Indene and Cyclopentadiene, which are different from Ziegler-Natta catalysts used in polyethylene polymerization. The polymerization of polyethylene wax was carried out under various conditions by adjusting the polymerization temperature and the ratio of hydrogen gas used as a chain transfer agent and ethylene gas to metallocene catalysts containing ligands of different structures. The molecular weight and molecular weight distribution, The catalyst yields were compared and analyzed. As a result, the structure of a metallocene catalyst suitable for having a low molecular weight and a narrow molecular weight distribution was proposed and the ideal polyethylene wax could be polymerized.

*Keywords* : Ziegler-Natta catalyst, Metallocene catalyst, Indene Ligand, Cyclopentadiene Ligand, Polyethylene Wax

---

†Corresponding author  
(E-mail: HanJW@kw.ac.kr)

### 1. 서론

폴리에틸렌 왁스는 왁스의 종류 중 합성왁스에 포함되며 그 중 합성탄화수소에 속한다. 폴리에틸렌 왁스의 합성 방법에는 에틸렌을 중합시키거나 고분자량의 폴리에틸렌을 열분해하는 방법 등이 있다[1,2]. 후자의 방법에 의한 폴리에틸렌 제조는 왁스의 관능기내의 불균일한 온도 분포로 인해 분해가 과하게 진행되거나 또는 열분해가 진행되지 못한 상태에서 일어난다. 그렇기 때문에 분자량과 분자량분포 조절이 어렵다는 문제점으로 인해 고분자 물질 등이 함유되어 불균일한 생성물을 얻거나 획일화된 제품을 얻기가 힘들다. 또한 왁스 내에 다량의 오일 상의 저 중합체 물질이나 탄화된 입자가 포함되어 있어 황색으로 쉽게 착색이 된다는 문제점이 있다[3,4]. 중합형 폴리에틸렌왁스의 경우 Fig. 1.과 같은 메커니즘을 통해 폴리에틸렌 왁스가 합성된다.[5] 따라서 전자의 방법을 따른 중합 형 폴리에틸렌왁스의 경우에는 촉매를 사용하여 중합을 진행하면 활성점의 조절이 가능하여 중합메커니즘 상에서 일정한 폴리에틸렌의 분자량과 분자량분포의 조절이 가능하다 이를 바탕으로 본 연구에서는 낮은 분자량을 가지며 분자량 분포가 균일한 폴리에틸렌 왁스를 얻어내기 위하여 중합방법을 통한 고기능 왁스 제조에 초점을 맞춘 연구를 진행하였다. 고기능 왁스란 분자량분포도가 낮은 왁스를 뜻한다 [6]. 보통 중합 폴리에틸렌은 분자량 분포도가 1.0이하이고, 열분해에 의해 생성된 폴리에틸렌은 분자량 분포도가 4.0이하이다. 폴리에틸렌 왁스는 표면개질 효과를 부여하는 도료 개질제나 도료 개질제 활제, 광택제, 내마모향상제, 섬유가공조제 등에 사용되고 있다[7].

1950년대에 부터 중합형 폴리에틸렌 왁스를 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 중합하는 경우가 많았다[8]. 하지만 폴리에틸렌 왁스 중합 시 Ziegler-Natta 촉매를 사용하고 연쇄이동제인 수소를 사용하면 대부분 과량의 수소를 사용하여 고온, 고압 하에서 중합을 실시하기 때문에 온도를 매우 섬세하게 조절해야 하며 또한 활성이 낮아진다는 문제점이 있다[9]. 그렇기 때문에 에틸렌 올리고머가 다량 생성되고, 이로 인하여 분자량 분포도가 넓은 폴리에틸렌 왁스가 생성된다 [10]. 이러한 Ziegler-Natta 촉매의 문제점을 해결하고자 1980년대에 Kaminsky와 Sinn가 메탈로센 촉매인 Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 와 공촉매로서 메틸알루미늄

옥세인(MAO) 을 함께 사용함으로써 분자량 분포도가 좁은 폴리에틸렌 왁스를 중합할 수 있음을 발견하였다[11]. 폴리에틸렌 왁스 중합에 주로 사용되는 메탈로센 촉매들의 구조는 중심금속에 지르코늄이나 하프늄, 티타늄계열을 포함하며 Cyclopentadien(Cp)을 기반으로 하는 리간드가 배위 된 구조가 잘 알려져 있다 이런 구조를 가지는 메탈로센 촉매는 전기적, 입체적 특성이 균일한 단일활성점 촉매로 높은 활성을 가지고 입체규칙성 및 분자량조절이 가능하다[12,13]. 이와 같은 메탈로센 촉매의 장점을 토대로 공촉매로서 MAO나 트라이에틸알루미늄(TEA)를 사용하고 여러 가지 메탈로센 촉매를 함께 사용하여 폴리에틸렌 왁스를 중합하였다[14,15].

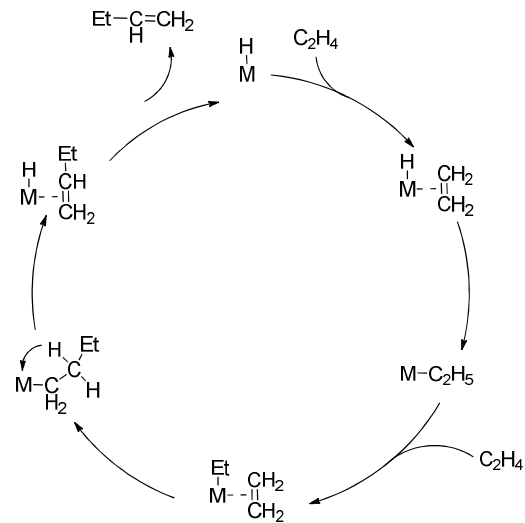


Fig. 1. Reaction scheme of polyethylene.

### 2. 실험

#### 2.1. 시약

본 연구에서 모든 중합 조건은 산소와 수분을 차단한 질소 상태 하에서 진행하였다. 산소와 수분에 민감한 촉매와 시약은 모두 질소 상태의 글러브 박스 하에서 진행하였고 실험에 사용된 질소는 액화질소를 기화시킨 후 CaSO<sub>4</sub> 컬럼관을 통과시켜 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다. 중합에 사용한 용매는 *m*-Hexane 18 L (95.0%) 덕산 중합 과학 제품을 정제하여 수분을 10ppm

이하로 조절하여 사용하였으며 실험에 사용된 메탈로센 촉매는 s-PCI사에서 제공받은 촉매순도 98.0% 이상의 것을 사용하였다. 중합에 사용한 메탈로센 촉매의 상세한 구조 및 이름은 본 논문의 Fig. 2과 Table 1에 각각 서술하였다. 분자구조와 이름에서 알 수 있듯 EBI와 DMSMPI, DMSMNI는 Indene를 기반으로 한 촉매이며 nBuCp와 MBuCp는 Cyclopentadien(Cp)을 기반으로 하는 촉매이다. 중합에 사용한 각각의 촉매 구조는 퓨리에 변환 적외선 분광기(Fourier-Transform Infrared Spectrometer, FT-IR), 수소 핵자기공명분광계( $^1\text{H}$ -Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer,  $^1\text{H}$ -NMR)와 탄소 핵자기공명분광계( $^{13}\text{C}$ -Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer,  $^{13}\text{C}$ -NMR)를 이용하여 분석하였고, 촉매의 순도는 수소 핵자기공명분광계( $^1\text{H}$ -Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer,  $^1\text{H}$ -NMR), 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography, GC)와 고성능 액체 크로

마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)를 이용하여 분석하였다.

## 2.2. 실험조건

본 연구의 모든 중합 실험은 대한유화(주) 울산 공장에서 진행하였다. 중합 조건 중 주 촉매의 양은 1회 중합시 20 mg을 사용하였고 공 촉매로는 Tri Ethyl Aluminium이하 TEA, Methyl Aluminium Oxane 이하 MAO를 사용하였다. 중합은 2 L 오토클레이브 반응기를 사용하였고 중합온도는 기본 중합 조건인 70 °C 이외에 80 °C, 85 °C에서 진행하였다. 중합 시 압력은 모두 동일하게 11 kgf/cm<sup>2</sup>을 유지하였으며 중합시간은 60분에서 120분을 유지하여 실험을 진행하였다. 중합에 사용된 에틸렌과 수소는 일정 비율로 Mass Flow Controller 이하 MFC를 사용하여 반응기로 유입시키는 방법을 사용하였다. 중합을 실시한 후 중합체는 실온으로 냉각하고 여과 후 진공으로 건조하여 분석하였다.

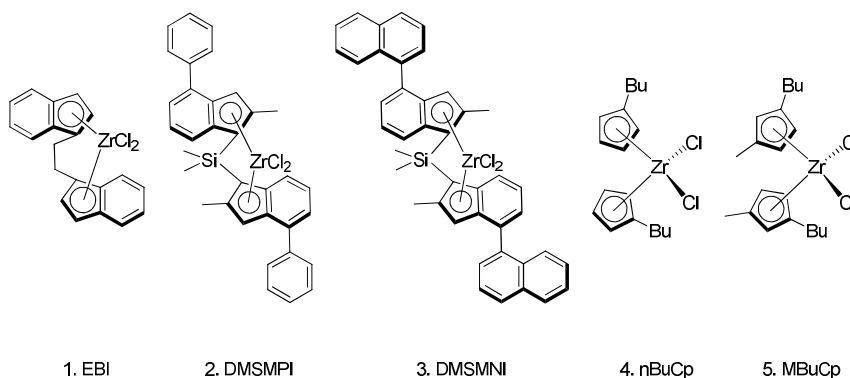


Fig. 2. Metallocene catalysts used in polymerization of the polyethylene wax.

Table 1. Molecular name of Metallocene catalysts

Entry	Molecular Name		MW(g/mol)
1	EBI	Rac-Ethylenebis(1-indenyl)zirconium dichloride	418
2	DMSMPI	(Dimethylsilylene)bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium dichloride	629
3	DMSMNI	(Dimethylsilylene)bis(2-methyl-4-naphtylindenyl)zirconium dichloride	700
4	nBuCp	Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride	405
5	MBuCp	Bis(1-Butyl-3-methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride	433

Table 2. Results of Ethylene Polymerization by Different Catalysts

Entry	Catalyst	Cocatalyst		H <sub>2</sub> (%)	Temp (°C)	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>					$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	PDI <sup>f</sup>	
1				0	70	-	-	195	9800	-	-	41490	173510	426290	4.2	
2				0.1	70	2000	2	58	2900	134.2	118.1	37680	165790	467820	4.4	
3	EBI	TEA	3	0.2	70	2000	4	12	600	132.1	116.5	21430	98578	124560	4.6	
4				1	70	2000	20	3.8	200	130.4	118.5	5460	25450	65150	4.7	
5				0	80	-	-	192	9600	-	-	30340	138920	347810	4.6	
6				0	85	-	-	264	13200	-	-	25830	123330	315860	4.8	
7				0	70	-	-	234	11700	131.9	117.3	98730	453370	1069400	4.6	
8				0.1	70	2000	2	107	5400	131.7	116.7	99040	332240	674800	3.4	
9	DMSMPI	TEA	3	0.2	70	2000	4	70	3500	131.4	117.2	32220	89420	199110	2.8	
10				1	70	2000	20	21	1100	132.1	118.0	6470	19590	41510	3	
11				0	80	-	-	228	11400	131.4	116.2	96340	401975	897063	4.7	
12				0	85	-	-	251	12550	131.8	117.2	83254	384692	854602	4.3	
13				0	70	-	-	6	300	-	-	395700	1033540	2016650	2.6	
14				0.1	70	2000	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
15	DMSMNI	TEA	3	0.2	70	2000	4	-	-	-	-	-	-	-	-	
16				1	70	2000	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17				0	80	-	-	7	400	-	-	301430	745500	1418610	2.5	
18				0	85	-	-	8	400	-	-	237620	694545	1485180	2.9	
19				0	70	-	-	273	13700	133.8	114.5	73380	236900	459510	3.2	
20				0.1	70	2000	2	33	1700	132.8	113.8	31250	88820	177070	2.8	
21	nBuCp	TEA	3	0.2	70	2000	4	20	1000	133.6	114.3	15480	48020	125990	3.1	
22				1	70	2000	20	-	-	-	-	-	-	-	-	
23				0	80	-	-	283	14200	134.1	115	68330	193370	371230	2.8	
24				0	85	-	-	220	11000	134	115.8	56880	171570	332650	3	
25				0	70	-	-	134	6700	133.4	115.4	73320	322380	736780	4.4	
26				0.1	70	2000	2	32	1600	133.7	117	25600	80000	174030	3.3	
27	MBuCp	TEA	3	0.2	70	2000	4	7	400	132.2	118.9	14720	46430	99220	3.2	
28				1	70	2000	20	-	-	-	-	-	-	-	-	
29				0	80	-	-	102	5100	134.1	115.5	77320	255470	535250	3.3	
30				0	85	-	-	104	5200	133.4	115.8	74370	231580	478100	3.1	

<sup>a</sup>TEA(Tri Ethyl Aluminium) <sup>b</sup>Mass Flow Controller <sup>c</sup>PE Powder <sup>d</sup>Catalyst Yield(PE g/Catalyst g)

<sup>e</sup>Gel Permeation Chromatography <sup>f</sup>Poly Dispersity Index

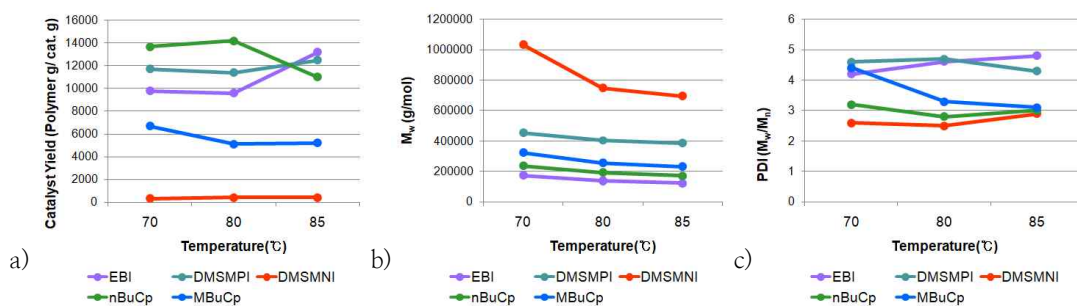


Fig. 3. Effect of polymerization temperature on catalyst yield molecular weight and polydispersity index.

### 2.3. 분석

본 연구에서 중합한 폴리에틸렌 중합체의 분석은 ASTM사의 모델명 D6474의 겔투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography)이하 GPC, 분석 장비를 이용해 폴리스타이렌의 분자량을 기준으로 표준화하여 측정하였다. GPC의 컬럼관은 1,2,4-trichlorobenzene 컬럼관을 사용하였으며 고분자들의 밀도는 ASTM사의 모델명 D1505의 고분자 밀도 분석계(Density Gradient)를 사용하여 측정하였다. 또한 ASTM사의 시차주사 열량 측정기(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 모델명 D3418을 이용하여 용융온도( $T_m$ )와 결정온도( $T_c$ )를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 Table 1에서 서술한 각각의 촉매들에 대하여 여러 가지 중합 조건들을 변화시키면서 실험을 진행하였다. 공촉매로 TEA촉매를 사용하고 연쇄이동제(Chain Transfer Reagent)인 수소의 첨가 없이 70 °C, 80 °C, 85 °C의 온도조건에서 중합실험을 진행한 결과와 70 °C에서 수소의 비율만 변화시켜 중합실험을 진행한 결과를 Table 2에 나타내었고 MBuCp 촉매를 사용하고 공촉매로 MAO촉매를 사용하여 다양한 조건 하에서 중합실험을 진행한 결과를 Table 3에 나타내었다. 이와 같이 여러 번의 중합 실험을 통해 저분자량을 가지는 폴리에틸렌 왁스중합에 최적의 촉매와 조건을 찾는 연구를 진행하였다.

### 3.1. 중합온도가 중합체에 미치는 영향

Fig. 2는 각각의 촉매를 사용한 폴리에틸렌 중

합 실험에 있어 중합 온도가 폴리에틸렌의 촉매 수율(Catalyst Yield)과 무게평균분자량(Weight-average Molecular weight) 그리고 다분산지수(Poly Dispersity Index)에 미치는 영향을 확인하기 위해 연쇄 이동제(Chain Transfer Reagent)인 수소 기체를 사용하지 않는 조건에서 중합온도를 70 °C에서 85 °C까지 5 °C씩 증가시키며 중합 실험을 진행한 결과이다. 메탈로센 촉매를 사용한 폴리에틸렌 중합은 중합온도를 상승시켰을 때 분자량이 낮아지고 분자량 분포가 좁아지는 특성을 보이는데 연쇄이동제를 사용하지 않는 경우에도 고온의 조건 하에서 중합을 진행하게 되면 촉매 간 상호작용과 공촉매의 효과에 의해 연쇄 이동(Chain Transfer)효과를 보이는 것으로 알려져 있다. a)는 온도에 따른 촉매수율을 나타낸 데이터이다. 촉매 수율은 EBI, DMSMPI, DMSMNI 촉매를 사용하였을 때는 온도가 상승함에 따라 수율이 증가하는 경향을 보였다. 반면 nBuCp와 MBuCp 촉매를 사용하였을 때는 온도가 상승함에 따라 촉매수율이 감소하는 경향을 보였다. 가장 높은 촉매수율을 보인 중합 실험은 80 °C에서 nBuCp촉매를 사용하였을 때 14200의 촉매수율을 보였으며 DMSMNI 촉매를 사용하였을 때 촉매수율이 가장 낮았다. 촉매수율이 크게 경향성을 나타내지 않는 것으로 보아 촉매/공촉매/Ethylene 간 비율의 차이에 영향을 받는 것뿐만 아니라 실험적인 측면의 중합조건에도 영향을 받을 수 있다. b)는 온도에 따른 무게평균분자량( $M_w$ ) 값을 나타낸 데이터이다. 분자량은 모든 촉매에서 중합온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 가장 높은  $M_w$  값을 보인 중합실험은 DMSMNI 촉매를 사용하였을 때이며 가장 낮은  $M_w$  값을 보이는 중합은 EBI 촉매를 사용하였을

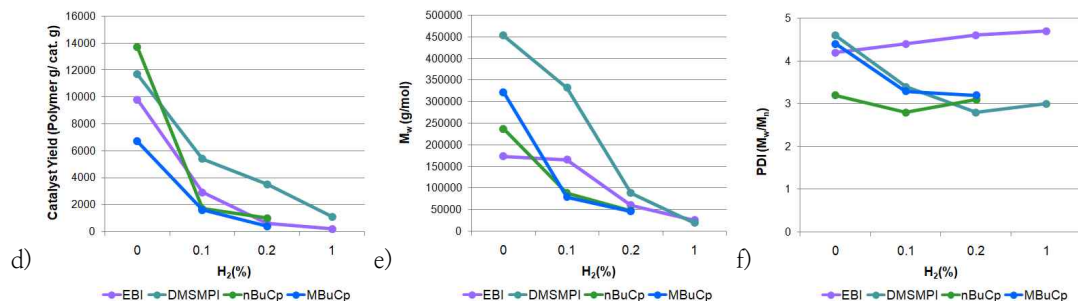


Fig. 4. Effect of hydrogen ratio on catalyst yield molecular weight and polydispersity index.

때이다. 다른 촉매들과 비교하였을 때 DMSMNI 촉매를 사용하였을 때 분자량이 70,000-100,000 g/mol 까지의 높은 값을 가지는 것으로 보아 DMSMNI 촉매는 저분자량을 가지는 폴리에틸렌 중합에 있어 적합한 활성점을 가지지 못하는 것으로 판단된다. c)는 온도에 따른 다분산 지수를 나타낸 데이터이다. 다분산지수 값은 2.5-4.8까지 촉매별로 상이하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 저분자량의 폴리에틸렌 왁스를 중합하는데 있어서 분자량적 측면에서 가장 좋은 효율을 보인 EBI 촉매는 가장 높은 다분산지수를 보임으로써 좁은 분자량 분포를 가지지 않아 다분산지수 측면에서는 효율이 좋지 못한 것을 알 수 있었다. 이에 반해 분자량적 측면에서는 가장 높은  $M_w$  값을 보여 저분자량 폴리에틸렌 중합에 적합하지 않았던 DMSMNI 촉매는 가장 낮은 다분산지수를 가짐을 보였다. 결과적으로 데이터를 종합해보면 85 °C에서 nBuCp 또는 MBuCp의 BuCp 계열 촉매를 사용했을 때 저분자량 폴리에틸렌 왁스 중합에 가장 적합함을 알 수 있었다.

### 3.2. 수소의 비율이 중합체에 미치는 영향

Fig. 3은 각각의 촉매를 사용한 폴리에틸렌 중합 실험에 있어 연쇄이동제인 수소의 유량변화가 폴리에틸렌의 촉매수율(Catalyst Yield), 무게평균 분자량(Weight-average Molecular weight) 그리고 다분산지수(Poly Dispersity Index)에 미치는 영향을 확인하기 위해 중합온도를 70 °C로 고정시킨 후 수소의 비율을 0%, 0.1%, 0.2%, 1%로 조정하며 중합실험을 진행한 데이터이다. 수소의 유량은 에틸렌 가스 분당 2,000 mL를 기준으로 각각 분당 0 mL, 2 mL, 4 mL, 20 mL로 Feed 하였다. 일반적으로 폴리에틸렌 왁스 중합에 있어

연쇄이동제인 수소를 주입하면 중합과정 중 연쇄 이동 과정에서 에틸렌이 배위된 촉매의 중심금속에 전자가 부족해지고 수소는 반응계 내의 에틸렌과 경쟁하며 활성점에 배위하는 역할을 함으로써 중합활성을 감소시키고 중합을 종결시키는 역할을 하여 중합체의 분자량 조절이 가능함이 알려져 있다. 본 연구에서도 중합 실험 시 수소의 비율을 증가시키면 분자량이 감소할 것으로 예상할 수 있었다. DMSMNI 촉매를 사용하였을 때는 수소를 연쇄이동제로 주입하면 중합이 이루어지지 않았다. d)는 수소 비율에 따른 촉매수율을 나타낸 데이터이다. 수소의 비율을 증가시킬수록 촉매수율은 감소하는 경향성을 보였는데 수소의 유량이 증가함에 따라 활성을 감소시킴으로써 중합이 완전히 이루어지는 것을 막기 때문에 촉매수율은 감소하는 것을 알 수 있었다. e)는 수소의 비율에 따른  $M_w$  값을 나타낸 데이터이다. 예상했던 바와 같이 분자량은 수소의 비율을 증가시킬수록 감소하는 경향을 보였다. 가장 큰 분자량 값을 보인 중합 실험은 수소 주입 없이 DMSMPI 촉매를 이용하여 중합하였을 때 453,370 g/mol로 가장 컸고 가장 작은 분자량 값을 보인 중합실험은 수소비율을 1%로 주입하고 DMSMPI 촉매를 사용하였을 때 19,590 g/mol로 가장 작은 값을 가졌다. f)는 수소 비율에 따른 PDI 값을 나타낸 데이터이다. 다분산지수는 수소의 비율이 증가함에 따라 큰 경향성을 보이지는 않았지만 MBuCp 촉매를 사용하여 중합하였을 때는 수소의 비율이 증가함에 따라 PDI 값이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 결과적으로 데이터를 종합하여 보면 nBuCp와 MBuCp의 BuCp 계열 촉매를 사용하였을 때 분자량이나 다분산지수 측면에서 저분자량을 가지는 폴리에

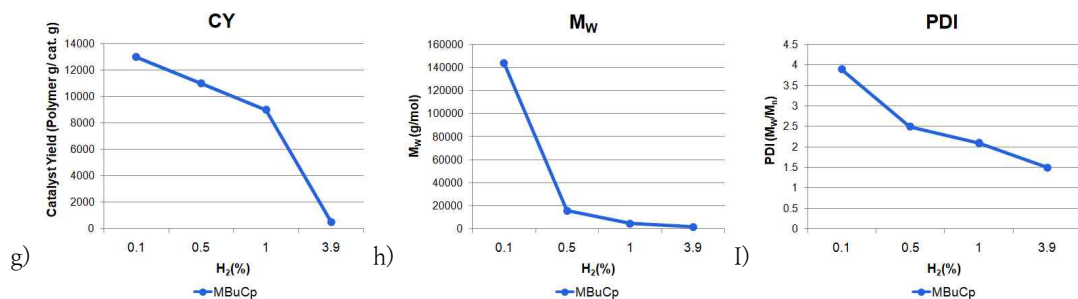


Fig. 5. Effect of hydrogen ratio on catalyst yield molecular weight and polydispersity index.

틸렌 왁스의 제조에 있어 유리하다는 것을 실험을 통해 알 수 있었다. 하지만 nBuCp와 MBuCp 촉매를 사용하였을 때 공촉매로 Tri Ethyl Aluminium(TEA)을 사용하게 되면 촉매수율 결과에서도 알 수 있듯 수소비율이 1%를 넘어가면 중합체를 얻을 수 없었다. 이 문제점을 해결하기 위해 공촉매를 TEA에서 Methyl Aluminium Oxane(MAO)로 변경하여 중합실험을 진행하였다.

### 3.3. MBuCp촉매를 사용했을 때 수소의 비율이 중합체에 미치는 영향

Fig. 4는 앞서 행한 중합실험에서 저분자량의 폴리에틸렌 왁스 중합에 적합하다고 판단된 BuCp계열의 촉매(MBuCp)를 사용하여 공촉매를 MAO로 변경하고 수소의 비율을 0.1%~3.9%까지 증가시키며 수소의 비율에 따른 촉매수율(Catalyst Yield), 무게평균분자량(Weight-average Molecular weight) 그리고 다분산지수(Poly Dispersity Index)의 변화를 나타낸 데이터이다. 수소의 유량은 에틸렌 가스 분당 4,000 mL를 기준으로 각각 분당 4 mL, 20 mL, 40 mL로 Feed 하였으나 수소비율 3.9%의 경우는 에틸렌 가스 분당 1,280 mL를 기준으로 수소를 분당 50 mL Feed 하였다. g)는 수소의 비율에 따른 촉매수율을 나타낸 데이터이다. 역시 촉매수율은 수소의 비율이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며 수소의 비율이 1%를 넘어가자 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. h)는 수소의 비율에 따른  $M_w$ 값을 나타낸 데이터이다. 분자량은 수소의 비율이 증가할수록 감소 폭이 더욱 낮아져 수소비율 3.9%에서는 1,740 g/mol의 분자량을 가지는 폴리에틸렌 왁스를 얻을 수 있었다. i)는 수

소비율에 따른 다분산지수를 나타낸 데이터이다. 다분산지수는 Fig. 3. f)에서 수소비율이 증가함에 따라 각각의 촉매들이 큰 경향성을 보이지 않는 것과 달리 수소비율이 증가함에 따라 다분산지수가 감소하는 경향을 보였다. 특히 수소비율 3.9%에서는 1.5의 낮은 값을 가져 중합체가 좁은 분자량 분포를 가진다는 것을 확인 할 수 있었다. 종합적으로 주촉매로 MBuCp 촉매를 사용하고 공촉매로 MAO 촉매를 사용하여 중합하였을 때 수소비율을 증가시키기에 따라 분자량과 분자량분포의 조절이 가능한 이상적인 폴리에틸렌 왁스의 제조가 가능함을 알 수 있었다.

### 3.4. MBuCp촉매를 사용했을 때 공 촉매의 양이 중합체에 미치는 영향

Fig. 5는 MBuCp 촉매를 사용한 폴리에틸렌 중합 실험에 있어 공촉매(Methyl Aluminium Oxane)의 양이 폴리에틸렌의 촉매수율(Catalyst Yield)과 무게평균분자량(Weight-average Molecular weight) 그리고 다분산지수(Poly Dispersity Index)에 미치는 영향을 확인하기 위해 중합온도를 85 °C로 수소의 비율을 3.9%로 고정시킨 뒤 공촉매의 양을 각각 3 mL, 10 mL, 20 mL로 하여 중합실험을 진행한 데이터이다. j)는 공촉매의 증가에 따른 촉매수율을 나타낸 데이터이다. 공 촉매를 3 mL 사용하였을 때 촉매수율은 500에서 10 mL를 사용하였을 때 1,000까지 증가한 것을 알 수 있었다. 하지만 20 mL를 사용하였을 때는 10 mL를 사용하였을 때와 큰 차이가 없었다. 따라서 수소의 비율을 증가시켰을 때 촉매수율이 감소하는 단점을 공촉매의 양을 적절히 증가시킴으로써 해결할 수 있을 것으로 보인다. k)는 공촉매의 증가에 따른 촉매수

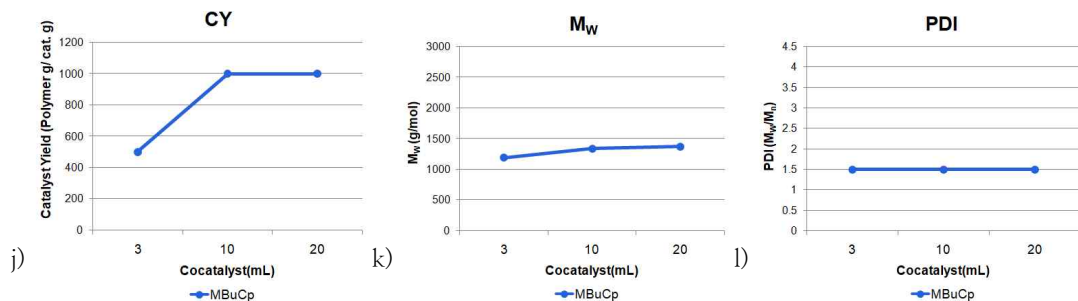


Fig. 6. Effect of cocatalyst amount on catalyst yield molecular weight and polydispersity index.

을 나타낸 데이터이다. 공촉매로 MAO를 사용하여 중합하였을 때  $M_w$ 값은 1,190–1,370 g/mol 수준으로 다른 조건에서 실행한 중합실험에 비하여 비교적 낮은 분자량을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 공촉매의 양이 증가함에 따라 분자량이 낮아지는 않는 것으로 보아 공촉매의 존재는 분명 폴리에틸렌 중합에 있어 분자량 수준을 낮추지만 일정한 양 이상의 공촉매는 분자량수준에 크게 관여하지 않는 것을 알 수 있다. 1)은 공촉매의 증가에 따른 다분산지수 데이터이다. 다분산지수는 공촉매의 양에 관계없이 모두 1.5로 동일했으며 다른 중합실험과 비교하면 아주 낮은 수준으로 좁은 분자량 분포를 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 폴리에틸렌 왁스의 중합에 적용 가능한 다양한 메탈로센 촉매의 구조를 제안하고 각각의 메탈로센 촉매에 대하여 여러가지 중합조건 하에서 중합실험을 진행하여 중합체를 얻어내었다. 중합과정에서 온도조건과 수소비율의 조건 변화가 중합체의 특성에 미치는 영향을 실험적으로 증명하였고 이를 통해 분자량과 분자량 분포를 원하는 수준으로 조정 가능함을 보였다. 중합 온도는 기본 중합조건 70 °C를 기준으로 온도가 상승함에 따라 분자량은 감소하는 것으로 나타났고 수소비율 또한 증가할수록 분자량은 감소하는 경향성을 보였다. 또한 공촉매가 중합체의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험으로 공촉매로 MAO를 사용하여 M<sub>Bu</sub>Cp 촉매와 중합을 실시하였을 때 수소비율을 에틸렌 기체 대비 3.9%까지 증가시켜 결과적으로 가장 낮은 수준의 1,190 g/mol의 분자량을 가지고 1.5의 가장 좁은 분자량 분포를 가지는 중합체를 얻어낼 수 있었다. 공촉매의 양을 증가 시켰을 때는 분자량과 분자량 분포에는 크게 영향을 미치지 못하였지만 촉매수율을 증가시키는 결과를 보였다. 본 연구결과를 바탕으로 추후 지속적인 연구를 통해 온도조건과 수소비율, 그리고 공촉매의 양을 적절히 조절함으로써 원하는 수준으로 낮은 분자량을 가지고 좁은 분자량 분포를 가지면서 높은 촉매수율을 얻을 수 있는 중합조건을 찾아낼 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가관리원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다. (No. 10053038, 중합 공정에 의한 고기능성 폴리에틸렌 왁스 제조 기술 개발)

#### References

1. I. Krupa, A. S. Luyt, "Mechanical properties of uncrosslinked and crosslinked linear low-density polyethylene/wax blends", *Appl Polym Sci*, Vol.81.4, pp. 973–980, (2001).
2. P. S. Umare, A. J. Tiwari, R. Antony, G. L. Tembe, B. Trivedi, "Synthesis of ultra-low-molecular-weight polyethylene wax using a bulky Ti(IV) aryloxide-alkyl aluminum catalytic system", *Appl Organomet Chem*, Vol.21.8, pp. 652–660, (2007).
3. K. H. Choi, "A Method of Producing Polyethylene Wax Having a Low Polydispersity Index", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol.39, No.6 pp. 667–662, (2001).
4. K. H. Choi, B. J. Ahn, "Effects of Operation Conditions on Properties of Polyethylene Wax Produced in a Loop Reactor by Thermal Degradation", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol.41, No.4 pp. 453–458, (2003).
5. J. Y. Kim, S. Y. Yoon, Y. D. Yang, S. K. Noh, "Production of Polyethylene Wax via Metallocene Catalysts [(TMDs)Cp<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> and [(n-Bu)<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub> in the Presence of Hydrogen Gas as a Chain Transfer Reagent", *Polym. Korea*, Vol.32, No.6, pp. 566–572, (2008).
6. T. Cuenca, A. Padilla, P. Royo, M. Parra-Hake, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, "Low Oxidation Dinuclear Titanium Complexes with the Bridging .mu.-(Dimethylsilyl)biscyclopentadienyl Ligand. Crystal Structure of [Ti(eta-5-C5H5)]<sub>2</sub>(.mu.-Cl)<sub>2</sub>.mu.-Me2Si



- (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]", *Organometallics*, Vol.14, No.2 pp. 848–854, (1995).
7. M. Salaiques, J. Goin, *CEH Product review waxes.*, SRI international, (1991).
  8. K. Ziegler, "A Forty Years' Stroll through the Realms of Organometallic Chemistry", *Adv. Organomet. Chem*, Vol.6, pp. 1–17, (1968).
  9. D. Singh, R. P. Merrill, "Molecular Weight Distribution of Polyethylene Produced by Ziegler–Natta Catalysts", *Macromolecules*, Vol.4, No.5 pp. 599–604, (1971).
  10. S. K. Noh, G. G. Byun, C. S. Lee, D. H. Lee, K. B. Yoon, K. S. Kang, "Synthesis, characterization, and reactivities of the polysiloxane-bridged binuclear metallocenes tetramethyldisiloxanediylbis(cyclopentadienyl titanium trichloride) and hexamethyltrisiloxanediylbis(cyclopentadienyl titanium trichloride)", *Organomet. Chem*, Vol.518, Issues 1–2, pp. 1–6, (1996).
  11. H. Shin, W. Kaminsky, "Ziegler–Natta Catalysis", *Adv. Organomet. Chem*, Vol.18, pp. 99–149, (1980).
  12. V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, "Advances in Non–Metallocene Olefin Polymerization Catalysis", *Chem. Rev*, Vol.103, No.1, pp. 283–316, (2003).
  13. S. D. Ittel, L. K. Johnson, "Late–Metal Catalysts for Ethylene Homo– and Copolymerization", *Chem. Rev*, Vol.100, No.4, pp. 1169–1204, (2000).
  14. M. F. Finlayson, R. F. Guerra, C. C. Garrison, M. J. Guest, B. W. Kolthammer, S. M. Ueligger, D. R. Parikh, "Ultra–low molecular weight ethylene polymers", *US Pat.*, 6335410, (2002).
  15. W. Kaminsky, R. Steiger, "Polymerization of olefins with homogeneous zirconocene/ alumoxane catalysts", *Polyhedron*, Vol.7, Issues 22–23, pp. 2375–2381, (1988).