

메탈로센 화합물인 [(TMSD)Cp₂]ZrCl₂ 촉매와 [(*n*-Bu)₂Cp₂]ZrCl₂ 촉매를 이용한 고품질의 폴리에틸렌 왁스 제조

김지윤 · 윤석영 · 양영도 · 노석균[†]

영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부

(2008년 7월 3일 접수, 2008년 8월 5일 수정, 2008년 8월 25일 채택)

Production of Polyethylene Wax via Metallocene Catalysts [(TMSD)Cp₂]ZrCl₂ and [(*n*-Bu)₂Cp₂]ZrCl₂ in the Presence of Hydrogen Gas as a Chain Transfer Reagent

Ji Yoon Kim, Seok Young Yoon, Young-do Yang, and Seok Kyun Noh[†]

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,

214-1 Daedong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received July 3, 2008; Revised August 5, 2008; Accepted August 25, 2008)

초록: 메탈로센 [(TMSD)Cp₂]ZrCl₂, 촉매 1과 Exxon 촉매인 [(*n*-Bu)₂Cp₂]ZrCl₂, 촉매 2를 사용하여 폴리에틸렌 왁스를 제조하였다. 분자량을 조절하기 위하여 수소를 연쇄이동제로 사용하였다. 실험결과 수소의 주입량이 증가할수록 중합활성의 감소, 생성된 폴리에틸렌 왁스의 분자량과 분자량 분포의 감소, 그리고 폴리에틸렌 왁스의 융점 저하가 관찰되었다. 수소의 주입으로 폴리에틸렌의 분자량은 1500, 융점은 60 °C까지 조절이 가능하였다. 수소의 양을 조절함으로써 메탈로센을 통해 분자량분포가 좁고 융점이 낮은 고품질의 폴리에틸렌 왁스의 제조가 가능하였다. 본 연구실에서 개발된 촉매 1은 알려진 가장 우수한 메탈로센인 촉매 2와 폴리에틸렌 왁스 제조에서 경쟁이 가능한 유사한 특성을 보였다.

Abstract: Polyethylene has been prepared via metallocene catalysts [(TMSD)Cp₂]ZrCl₂, 1, and [(*n*-Bu)₂Cp₂]ZrCl₂, 2, in the presence of hydrogen as a chain transfer reagent. Increase of hydrogen flow to the polymerization reactor resulted in the drop of catalytic activity, reduction of molecular weight of polyethylene, getting narrow of molecular weight distribution of polyethylene, and melting point of the polyethylene wax. It should be noticed that it was possible to control molecular weight down to 1500 and melting temperature to 60 °C of polyethylene wax using the catalyst 1 that has been developed by authors as well as the catalyst 2 from Exxon.

Keywords: metallocene, polyethylene wax, hydrogen as a chain transfer reagent, molecular weight control.

서 론

폴리에틸렌 왁스는 폴리프로필렌 왁스와 함께 대표되는 폴리올레핀계 왁스의 하나로써 평균분자량이 일반적으로 300~10000 범위에 속하는 저중합도의 에틸렌 중합체이다. 폴리에틸렌 왁스는 에틸렌을 중합시키거나 고분자량의 폴리에틸렌을 열분해하는 두 가지 방법에 의하여 제조된다. 열분해에 의한 왁스 제조는 반응기내의 불균일한 온도 분포로 인해 열분해가 지나치게 진행되거나 혹은 충분한 열분해가 진행되지 못한 상태에서 일어난다. 따라서 얻어지는 열분해 생성물은 불균일하고 반응의 제어가 어려워 균일한 특성을 가진 왁스제품을 얻기가 어렵고 많은 경우에 왁스 내에 다량의 오일 상의 저중합체 물질이나 탄화된 입자가 포함되어 있어 황색의 착색이 일어나기 쉬운 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선시키기 위해 다양

한 연구가 진행되고 있지만 무엇보다도 반응조건을 조절하기 힘든 근원적인 어려움을 가지고 있다.¹⁻³

열분해에 의한 왁스 제조의 문제점을 개선할 수 있는 가장 좋은 방법 중의 하나로 에틸렌을 저중합도로 중합하는 것이며, 중합도를 조절하기 위해 가장 널리 이용되는 연쇄이동제(chain-transfer agent)는 수소이다. 수소의 주입에 의한 폴리에틸렌의 중합도 조절은 Ziegler-Natta 촉매 중합에서 Vangdenberg와 Natta가 처음으로 보고 하였으며,^{4,5} 그 이후 Kaminsky와 Luker가 메탈로센 중합인 Cp₂ZrCl₂/MAO 시스템에도 성공적으로 적용하였다.^{6,7} 실험 결과에 의하면 생성되는 폴리에틸렌의 분자량은 반응기내에 투입되는 수소의 양에 의존된다. 이는 수소가 에틸렌 중합에서 매우 효과적인 연쇄이동제로 작용함을 말하는 것이며, Ziegler-Natta 촉매보다는 메탈로센 촉매 시스템에서 수소의 분자량 조절이 보다 효과적이었다.^{8,9} 에틸렌 기체 상태에서 Ziegler-Natta 촉매를 사용하고, 연쇄이동제인 수소를 사용하여 폴리에틸렌 왁스를 제조할 경우 원하지 않는 상당량의 에틸렌 올

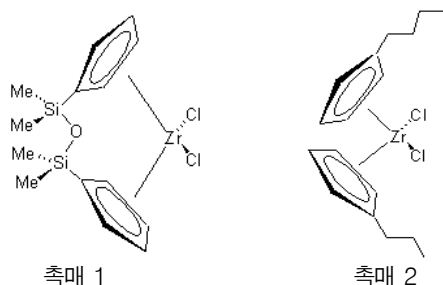
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sknoh@ynu.ac.kr

리고머가 생성되고, 생성된 올리고머에 의해 분자량 분포도가 넓은 폴리에틸렌 왁스를 생성하게 되는 문제점이 발견된다. 이런 문제점은 메탈로센 중합 시스템에서는 억제 가능하다고 보고되어 있다.¹⁷ Ziegler-Natta 촉매나 메탈로센 촉매에 의한 α -olefin 중합은 대부분 β -H elimination을 통해 중합이 중지되어 말단에 비닐(CH₂=CHR), 비닐리덴(CH₂=CRR), 혹은 비닐렌(RCH=CHR) 등의 불포화기를 포함하고 있다.^{10,11} 하지만 폴리에틸렌의 분자량을 조절하기 위해서 연쇄이동제인 수소를 사용하면 중합체 말단에 불포화 결합기가 형성되는 것도 피할 수 있어 보다 안정된 왁스의 제조에 가장 효과적인 방법으로 인식되어지고 있다.¹²

메탈로센 화합물을 이용한 중합은 메탈로센 화합물의 구조를 변화 시킴으로써 이로부터 생산되는 고분자의 물성 조절이 매우 효과적으로 성취될 수 있다는 점으로 많은 주목을 받아왔다. 메탈로센 중합의 이러한 특징은 중합 시에 전기적, 입체적 특성이 동일한 단일활성점에 의해 중합이 진행되기 때문으로 이해되고 있다.¹³⁻¹⁵ 폴리에틸렌 왁스는 범용 왁스와 달리 좁은 분자량 분포와 높은 결정화도가 요구되며, 이러한 관점에서 메탈로센 촉매를 폴리에틸렌 왁스 제조에 이용한다는 것은 매우 바람직한 대안이 될 수 있을 것으로 기대된다.¹⁶

본 연구에서는 두 가지의 메탈로센 촉매와 연쇄이동제인 수소를 이용하여 기상 중합 반응기내에서 폴리에틸렌 왁스를 제조하였고, 중합 조건과 촉매구조가 미치는 영향을 조사하였다.

본 연구에서는 대표적인 메탈로센 촉매인 Exxon 촉매와 본 연구실에서 개발한 tetramethyldisiloxane 다리로 연결된 ansa-metallocene를 이용하여^{17,18} 폴리에틸렌 왁스를 제조하였다. 실험을 통하여 연쇄이동제인 수소와 촉매구조가 폴리에틸렌 왁스 제조에 미치는 영향과 반응 조건인 용매와 온도, [Al]/[Zr] 몰비를 변화시켜 이에 따른 분자량과 분자량 분포도, 중합 활성, 용융점의 변화를 관찰하였다.



Scheme 1.

실험

재료. 모든 실험은 물과 산소를 제거하여 질소분위기 하에서 수행되었으며, 질소는 액화질소를 기화시켜 CaSO₄ 컬럼을 통과시켜 수분을 제거한 후 사용하였으며, 물과 산소에 민감한 시약과 화합물들은 Glove box(Mbraun-Unilab) 및 Schlenk line에서 보관하여 사용하였다. 실험에 사용된 용매인 tetrahydrofuran(THF), diethyl ether, 헥산, 톨루엔, 펜탄은 나트륨과 벤조페논으로 증류한 후에 사용하였으며, dichloro methane은 CaH₂로 증류하여 사용하였다. Zirconium(IV) chloride(Aldrich Co. USA:ZrCl₄), sodium cyclopentadienide(2.0 M solution in THF, Aldrich Co. USA:CpNa),

1,3-dichloro-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(97%)은 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. Sodium hydride(60% dispersion in mineral oil, Aldrich Co.)는 헥산으로 mineral oil를 제거한 후 사용하였다. 중합에 이용된 촉매 중 촉매 1은 문헌의 방법대로 제조하여 사용하였고,¹⁷ 촉매 1과 비교하기 위하여 사용된 촉매는 Exxon 촉매인 [(*n*-Bu)₂Cp₂]ZrCl₂(Aldrich Co. USA)를 사용하였다. 중합에 사용된 공촉매는 methyl aluminoxane(type 4, 4.1 wt% Al in toluene, Albemarle Co. USA)을 사용하였으며, 중합에 사용된 에틸렌(초고순도 99.99 %, MS 중합가스)과 수소는 oxy-purge column를 통과시켜 사용하였으며, 중합체를 얻는데 이용된 용매인 메탄올과 염산(HCl)은 별도 정제 없이 사용하였다. 기체주입량은 유량계를 통해 필요한 양을 조절하였다. 화합물과 중합체 분석에는 IR(JASCO FT/IR-5300), NMR(Bruker DPX-300 FT-NMR), DSC(Perkin-Elmer/Pyris 6)와 GPC(Waters 150C), Thermogravimetry(TA Instrument Inc., U.S.A/TGA 2050)를 사용하였다.

중합. 중합실험은 상압 하에서 300 mL 유리반응기를 사용하여 진행되었다. 중합온도 조절은 순환 항온조를 이용하여 일정하게 유지하였다. 중합에 사용될 에틸렌과 수소는 일정 비율로 혼합조에서 섞은 후에 반응기로 도입된다. 우선 반응기와 혼합조를 감압과 가열을 반복하면서 수분과 공기를 완전히 제거한다. 질소 하에서 일정량의 용매인 톨루엔을 반응기에 넣고 조촉매인 MAO를 주입한 후에 10분 정도 교반시켜 반응기내의 불순물을 제거한다. 동시에 에틸렌과 수소를 실험에 필요한 양만큼 유량계를 사용하여 혼합조에 채운다. 반응기로 통하는 질소 밸브를 잠그고 혼합조로 연결된 밸브를 열어 혼합된 기체를 5분여 동안 반응기로 주입시켜 포화용액을 만든 후에 주사기를 이용하여 용매에 녹인 촉매를 반응기에 첨가하면 중합이 시작된다. 중합이 진행되는 동안 단량체인 에틸렌 일정량(295 mL/min)과 연쇄이동제인 수소의 정해진 양(0, 44.5, 92.5, 150, 227 mL/min)이 실험에 따라 반응기에 지속적으로 주입된다. 중합온도 70 °C와 [Al]/[Zr]비가 5000일 때에는 수소를 사용하지 않거나, 수소의 유량이 92.5 mL/min 이하에서는 중합이 진행되는 동안 중합체 생성이 육안으로 관찰이 가능하지만 더 높은 수소 유량에서는 중합체 생성이 육안으로 관찰이 되지 않았다. 중합 온도가 60 °C인 경우에는 수소의 유량이 227 mL/min의 경우에만 중합체 생성이 육안으로 관찰되지 않았다. [Al]/[Zr]비가 3000인 경우에는 모든 수소 유량에서 중합체 생성이 육안으로 확인될 수 있었다. 촉매를 넣은 시간부터 일정한 시간이 지난 후 메탄올을 반응기에 넣어 중합을 종료시켰고, 1% 가량의 HCl이 함유된 메탄올을 이용하여 중합체를 침전시켰다. 생성된 중합체를 여과하여 진공오븐 온도를 50 °C로 조절하여 24시간 동안 건조시킨 후에 중합체의 무게를 측정하고 중합시간과 사용된 촉매의 농도를 이용하여 중합활성을 구하였다(Kg-polymer/mol-Zr · hr · atm).

중합체 분석. 중합체의 용점은 DSC(differential scanning calorimeter, DSC, Perkin-Elmer/Pyris 6)를 이용하여 질소 분위기 하에서 측정하였다. 측정 조건은 시료를 0 °C에서 1분 동안 유지시킨 후에 10 °C/min 속도로 200 °C까지 가열한 후에 200 °C에서 0 °C까지 10 °C/min 속도로 냉각시킨다. 다시 시료를 0 °C에서 200 °C까지 10 °C/min 속도로 다시 가열시키면서 T_m(°C)을 측정하였다.

Table 1. Results of Ethylene Polymerization by the Catalyst 1^a

[Al]/[Zr]	T_p (°C) ^b	Solvent	Hydrogen (ml/min)	Activity ($\times 10^{-3}$) ^c	T_m (°C)	$M_w (\times 10^{-4})$	M_w/M_n
5000	70	Toluene	0	10.01	136	10.71	2.87
			44.5	8.43	123	0.62	2.22
			92.5	3.80	117	0.50	1.94
			150	2.94	104	0.29	1.66
			227	1.90	61	0.28	1.39
3000	70	Toluene	0	8.89	135	11.37	2.90
			44.5	7.43	125	0.75	2.44
			92.5	4.64	120	0.42	2.04
			150	2.00	105	0.28	1.76
			227	1.64	101	0.23	1.61
5000	60	Toluene	44.5	9.71	125	0.83	2.54
			92.5	8.60	121	0.54	2.22
			150	7.24	115	0.32	1.83
			227	3.94	113	0.30	1.82
5000	70	Chlorobenzene	44.5	8.54	126	0.85	2.76
			92.5	7.10	119	0.42	2.03
			150	5.57	102	0.37	2.22
			227	3.81	101	0.29	1.93

^aPolymerization condition : Ethylene flow=295 mL/min, Solvent=Toluene, Reaction time=2 hour, [catalyst]= 3.5×10^{-6} mol/L. ^b T_p (°C) = polymerization temperature. ^cActivity=Kg-Polymer/mol. of [Zr] · h · atm.

분자량(M_w) 및 분자량 분포(M_w/M_n)는 1,2,4-trichlorobenzene 으로 중합체를 녹인 후 GPC(gel permeation chromatography, GPC, Waters 150 C)를 이용하여 컬럼 온도를 140 °C로 유지하면서 0.92 mL/min로 용매를 흘려보내면서 측정하였다.

결과 및 토론

수소의 유량 변화에 대한 영향. 두 가지 메탈로센 화합물을 사용하여 폴리에틸렌 왁스 제조를 여러 가지 중합조건에서 시도하였다. Table 1은 합성한 화합물인 [(TMDS)Cp₂]ZrCl₂, **촉매 1**, 촉매를 사용하여 폴리에틸렌 왁스를 제조한 중합 내용이며 Table 2는 Exxon촉매인 [(n-Bu)₂Cp₂]ZrCl₂, **촉매 2**, 촉매를 이용하여 폴리에틸렌 왁스를 제조한 결과이다. 모두 공촉매인 MAO와 함께 수소의 유량을 변화시켜 폴리에틸렌 왁스 제조 실험을 진행하였다. 실험 결과 [(TMDS)Cp₂]ZrCl₂ 촉매와 Exxon 촉매 모두 수소의 유량이 증가할수록 몇 가지의 뚜렷한 효과와 경향성을 나타내었다. 중합시스템에 수소량이 증가할수록 첫째, 촉매의 중합 활성 감소, 둘째, 생성된 폴리에틸렌의 분자량과 분자량 분포 감소, 셋째, 생성된 폴리에틸렌의 용점 감소가 관찰되었다. 촉매 활성 감소의 정도는 촉매의 종류나 수소 유량에 따라 일정한 연관성을 가지지 않고 반응 조건에 다양하게 변화하였다. 예로서 **촉매 1**의 경우에는 조촉매 비 5000과 중합온도 70 °C에서 수소의 유량이 44.5 mL/min에서 90 mL/min으로 증가할 때 활성이 급격하게 감소하고 그 이상부터는 비교적 완만하게 감소하였으나 다른 조건에서는 그렇지 않았다. 수소의 첨가에 의한 촉매활성의 감소는 예견된 결과이다. 반응계에 첨가된 수소는 전자가 부족한 양

이온성의 활성점(Scheme 2, **3, 5, 6**)에 배위하는 역할을 한다. 이는 수소가 촉매 활성점에 배위하는 반응계내의 에틸렌과 경쟁하는 관계가 됨을 말한다(Scheme 2, **7과 8**). 즉, 수소의 첨가는 에틸렌과 촉매 활성점과의 배위 빈도를 감소시켜 전체적으로 중합반응을 지연시키는 결과를 초래하여 활성을 낮추게 된다. 따라서 수소의 첨가로 활성이 감소한다는 것은 첨가된 수소가 활성점과 작용하는 일종의 미약한 촉매독의 기능을 하고 있음을 보여준다. 두번째로 수소의 첨가로 생성되는 폴리에틸렌의 분자량이 현저하게 감소하였으며, 반응 조건에 따른 분자량 감소 정도는 다르게 나타났다. 특히 **촉매 2**에서는 수소를 전혀 주입하지 않았을 때와 44.5 mL/min을 주입하기 시작했을 때에 생성된 폴리에틸렌의 분자량은 100배 이상의 차이를 보였지만 **촉매 1**의 경우에는 동일한 조건에서 15배 정도가 감소하여 큰 차이를 보였다. 이것은 활성점에 배위한 수소가 사슬이동제(chain transfer reagent)로서의 역할을 수행하고 있음을 나타내는 것이며, 촉매활성의 정도가 클수록 사슬이동반응의 빈도가 증가하여 생성되는 폴리에틸렌의 분자량은 더욱 감소하게 된다.¹⁹ **촉매 1**의 수소가 첨가되지 않은 경우 분자량이 107100이었는데 수소가 첨가되면서 6000으로 감소하였고, 최하 2800까지 감소하여 38배 감소하였다. **촉매 2**의 경우는 분자량 감소가 더욱 심하여 654100에서 1500까지 423배나 감소하였다. 수소의 첨가로 나타난 촉매활성 감소 정도가 1/5 수준이란 점을 감안한다면 이에 동반된 분자량의 감소는 엄청난 것이다. 이것은 메탈로센 중합에서 수소는 매우 효과적인 연쇄이동제로서 폴리에틸렌의 분자량조절에 매우 효과적으로 응용될 수 있음을 보여준다.²⁰ 활성점에 배워된 수소는 수소와 수소의 결합이 끊어져 수소원자의 형태로 분리되어 하나의 수소는 촉매의 중심금속

Table 2. Results of Ethylene Polymerization by the Catalyst 2^a

[Al]/[Zr]	<i>T_p</i> (°C) ^b	Solvent	Hydrogen (mL/min)	Activity (×10 ⁻³) ^c	<i>T_m</i> (°C)	<i>M_w</i> (×10 ⁻⁴)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
5000	70	Toluene	0	13.50	134	65.41	2.97
			44.5	11.29	123	0.53	2.15
			92.5	5.67	118	0.37	1.96
			150	2.39	103	0.25	1.68
			227	1.34	72	0.15	1.36
3000	70	Toluene	0	11.29	136	66.50	2.98
			44.5	7.11	125	0.79	2.44
			92.5	4.43	120	0.49	2.09
			150	3.57	103	0.26	1.71
			227	1.28	101	0.24	1.65
5000	60	Toluene	44.5	12.61	127	0.94	2.57
			92.5	9.26	122	0.52	2.30
			150	5.63	115	0.30	1.80
			227	4.20	113	0.26	1.71
5000	70	Chlorobenzene	44.5	11.44	126	0.85	2.68
			92.5	9.54	119	0.39	2.06
			150	7.24	103	0.28	1.79
			227	6.57	102	0.21	1.61

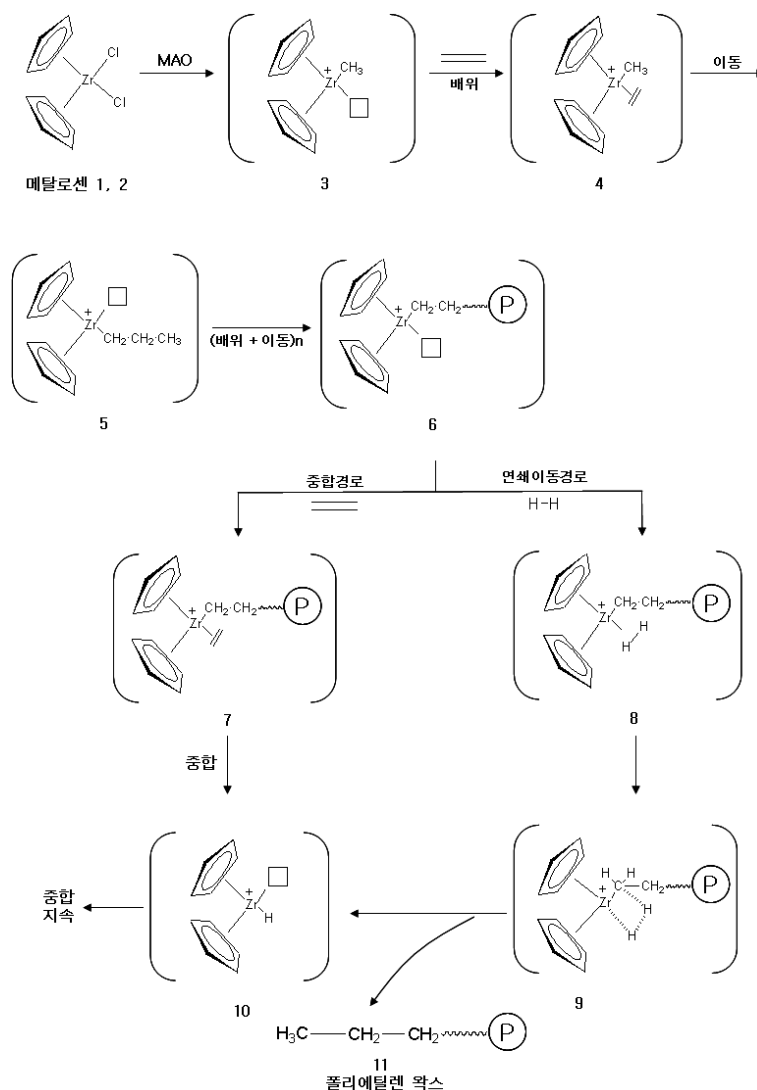
^aPolymerization condition : Ethylene flow = 295 mL/min, Solvent = Toluene, Reaction time = 2 hour, [catalyst] = 3.5×10^{-6} mol/L. ^b*T_p* (°C) = Polymerization temperature. ^cActivity = Kg-Polymer/mol. of [Zr] · h · atm.

과 결합하여 Zr-H (Scheme 2, 10)를 생성하게 된다. 생성된 Zr-H 종은 다시 에틸렌중합을 위한 활성점으로 사용된다. 반면 나머지 하나의 수소는 중심금속과 결합된 methylene 탄소로 이동하여 methyl을 생성하면서 중심금속으로부터 유리되어 말단기가 포화된 폴리에틸렌을 생성한다. 이렇게 생성된 폴리에틸렌은 수소가 없을 때에 β-H 제거반응으로 생성된 폴리에틸렌보다 분자량이 훨씬 감소된 폴리에틸렌이 된다. 이때에 수소와 활성점과의 접촉빈도가 증가하면 이에 따라 중심금속으로부터 유리되는 폴리에틸렌의 수도 증가하게 되고 결과적으로 분자량이 매우 낮은 폴리에틸렌의 생성이 가능하게 된다. 세 번째로 수소의 증가로 생성된 폴리에틸렌의 용점의 감소는 분자량의 감소와 밀접하게 연관되어 있을 것으로 생각된다. 이것은 분자량이 감소함에 따라 생성된 폴리에틸렌의 용점도 지속적으로 감소하여 10만 이상의 분자량에서 136 °C를 나타내었으나 수소첨가로 생성된 분자량이 3000 이하의 폴리에틸렌은 용점이 60–70 °C까지 낮아져 쉽게 녹는 왁스로서도 충분히 사용될 수 있는 수준까지 폴리에틸렌이 제조됨을 알 수 있었다.²¹ 하지만 분자량 감소와 이에 따른 용점의 감소가 일정한 비율로 진행되는 것은 아닌 것으로 나타났다. 이는 폴리에틸렌의 용점이 단지 분자량에만 의존하지 않기 때문으로 이해하였다. 수소의 유량이 증가될수록 분자량과 중합 활성, 용융점(*T_m*)이 감소하면서 분자량 분포(*M_w*/*M_n*)도 2.9 수준에서 1.5 수준으로 감소함이 관찰되었다. 이 결과는 수소를 사슬이동제로 사용한 경우 중합 활성이 감소하는 반면 분자량 분포도는 증가하는 연구결과와는 상반되는 결과이다.²² 수소 유량의 증가와 생성된 분자량분포와의 상관관계는 중합에 사용된 촉매의 특성에 의존되는 것으로 이해된다. 메탈로센 촉매가 단일활성점을 가진 촉매로 분류되지만 중합 환경 내에서 모든 활성점의 전기적 입체적 특성이 엄밀한 의미

에서 완전하게 일치한다고 보기는 어려우며 약간의 특성차이가 있다. 단지 이 차이가 기존의 Ziegler-Natta 촉매에 비해서는 현저하게 작다는 것이다. 수소의 존재 하에서 생성된 폴리에틸렌 왁스의 분자량분포가 수소가 없을 때에 생성된 폴리에틸렌의 분자량분포보다 좁게 나타났다는 것은 수소가 배위된 후의 촉매활성점 사이의 전기적 입체적 특성 차이가 수소가 결합하기 전의 촉매활성점의 특성 차이보다 작음을 의미한다. 즉, 수소의 존재로 말미암아 촉매활성점의 중합 특성이 유사해짐으로써 이로부터 생성된 폴리에틸렌의 특성도 유사해진 것으로 이해된다. 요약하면 수소의 유량을 44.5 mL/min부터 227 mL/min까지 조절함으로써 생성되는 폴리에틸렌의 분자량을 2000에서 6000 수준으로 조절할 수 있었으며, 이때 생성된 폴리에틸렌의 용점은 60–70 °C까지 낮아지고 분자량 분포도 1.5 수준까지 좁아져 균일한 폴리에틸렌 왁스의 제조에 본 연구에 사용된 메탈로센 촉매의 적용이 가능함을 보여주었다.

중합조건의 효과. 일반적으로 메탈로센을 이용한 중합에서 중요한 중합조건은 조촉매의 양, 반응온도 및 용매이다. 본 실험에서도 3가지의 조건이 폴리에틸렌 왁스의 제조에 미치는 영향을 조사하였다.

조촉매로는 MAO(methylaluminumoxane)를 사용하였으며, 촉매와 비교하여 3000배와 5000배로 실험을 진행하였다. 조촉매의 양이 3000에서 5000으로 증가함에 따라 주입된 수소의 양에 상관없이 대부분 중합 활성이 증가하였으나 증가비율은 크지 않았다. 조촉매의 양이 증가함에 따라 활성이 증가하는 현상은 일반적인 것이며, 본 실험 결과 수소양의 주입이 조촉매가 중합에 미치는 일반적인 경향을 변화시키지 못하는 것으로 드러났다. 조촉매의 양이 증가하면 생성되는 고분자의 분자량이 감소하였다. 예로서 **촉매 1**의 경우 수소 주입이 없을 때에는 조촉매의 양이 3000에서 5000으로 증가하면



Scheme 2.

분자량은 113700에서 107000으로 감소하였고, 수소주입량이 44.5 mL/min에서는 조촉매의 양이 증가함에 따라 분자량이 7500에서 6200으로 감소하였다. 하지만 수소주입량이 커지면 이러한 경향성이 맞지 않는 경우가 발견되기도 하였다. 조촉매가 미치는 영향으로 가장 흥미로운 발견은 수소의 주입량이 가장 큰 227 mL/min에서 생성된 폴리에틸렌 왁스의 융점이다. 두 촉매 모두에서 조촉매의 양이 3000일 때에 생성된 폴리에틸렌 왁스의 분자량은 2300과 2400이고, 융점은 모두 101 °C였으나 조촉매의 양이 5000에서는 분자량은 1800과 1500이었고, 융점은 60 °C와 72 °C였다. 이것은 분자량이 매우 낮은 폴리에틸렌 왁스, 즉, 분자량이 2000 이하인 폴리에틸렌 왁스를 제조하기 위해서는 수소주입 만으로는 한계가 있으며, 어느 정도의 조촉매 사용이 필요하다는 결과이다. 이는 매우 낮은 분자량의 폴리에틸렌 왁스는 연쇄이동제로서 수소와 조촉매가 협동으로 사용되는 경우에 보다 용이하게 제조될 수 있음을 보여주는 것이다. 이러한 결과의 설명은 MAO의 역할과 관계가 있을 것으로 이해된다. MAO는 조촉매로서의 역할뿐 아니라 반응계 내의 불순물을

제거하는 역할을 가지고 있으며, 실제로 주입되는 MAO의 대부분은 여기에 사용된다. 따라서 조촉매와 촉매의 비가 3000에서는 불순물의 제거에 많은 양의 MAO가 사용되어 실제 반응계 내에는 MAO가 거의 남아있지 않을 수 있다. 이 경우에는 반응계 내에 사슬이동제로서 수소만이 존재하게 된다. 반면, MAO의 양이 증가하면 반응계 내의 불순물을 제거하고도 MAO가 남아있게 되고 이것들이 수소와 함께 중합의 사슬이동제로 작용하게 되므로 생성되는 폴리에틸렌 왁스의 분자량을 더욱 낮출 수 있게 된다.

반응온도의 영향을 조사하기 위해 60 °C와 70 °C에서 실험을 진행하였다. 실험 결과 반응온도의 저하는 촉매활성의 저하, 생성된 폴리에틸렌의 분자량 및 분자량 분포의 증가의 효과를 나타내었다. 이것은 매우 일반적인 경향으로서 반응의 온도가 낮아지면 중합의 반응속도가 낮아져 활성이 감소한다. 또한, 중합의 정지반응 속도가 감소하여 생성되는 고분자의 분자량이 증가하게 되며, 중합활성점의 특성이 높은 온도에서 보다 잘 드러나 생성되는 고분자의 분자량분포가 넓어지게 된다. 따라서 낮은 폴리에틸렌 왁스의 제조를 위해서는

일정한 수준 이상의 반응온도가 요구된다.

반응의 용매를 톨루엔에서 chlorobenzene으로 바꾸어 중합을 진행하였다. 용매로 chlorobenzene을 사용하였을 때에 나타나는 가장 큰 변화는 촉매의 활성이었다. 특히 수소의 주입량이 증가함에 따라 톨루엔에서는 촉매의 활성이 현저하게 감소하였다. 예로서 수소유량을 44.5 mL/min에서 227 mL/min으로 증가시키면 촉매의 활성은 **촉매 1**의 경우 8.43에서 1.90 Kg-polymer/mol of Zr.h.atm으로 4.4배나 저하하였고, **촉매 2**의 경우 11.29에서 1.34 Kg-polymer/mol of Zr. h. atm으로 8.4배나 감소하였다. 하지만 chlorobenzene에서는 동일한 조건에서 **촉매 1**은 8.54에서 3.81 Kg-polymer/mol of Zr.h.atm로 2.2배 감소하고 **촉매 2**는 11.44에서 6.57 Kg-polymer/mol of Zr.h.atm로 1.7배 감소하는 데에 그쳤다. 이것은 수소의 주입량이 많은 반응조건에서 극성용매인 chlorobenzene이 촉매의 활성을 유지시키는 데에 매우 효과적으로 사용될 수 있음을 보여준다. 특히 용매의 변화에 따라 제조되는 폴리에틸렌 왁스의 분자량은 큰 변화를 보이지 않고 있음도 중요한 결과이다. 한 가지 부정적인 측면은 chlorobenzene의 사용에서 생성된 폴리에틸렌 왁스의 용점이 톨루엔에서 제조된 물질보다 높다는 것이다. 극성용매에서 촉매의 활성이 향상되는 것은 촉매의 활성점이 양이온을 띠는 극성종이기 때문으로 설명된다. 불안정하고 양이온의 특성을 가진 촉매활성점이 극성용매에서 용매의 극성과의 상호작용으로 안정화된다. 이러한 안정화는 두 가지 측면에서 촉매의 활성을 향상시키는 데에 기여할 수 있다. 첫째는 안정화된 활성점은 보다 오래 동안 반응을 지속할 수 있으므로 실제로 반응기내에서 활성점의 수를 증가시키는 효과를 가져온다. 둘째는 용매화 효과로서 극성용매가 양이온 특성을 가진 활성점을 둘러싸게 되는 현상이다. 극성용매에 둘러싸인 활성점은 그렇지 않은 활성점에 비해 양이온과 음이온의 거리가 멀어지게 된다. 거리가 멀어진 이온들은 서로에게 미치는 영향력이 감소하여 단량체의 배위와 이동이 보다 빠르게 진행된다. 이 두 가지 효과에 의해 극성용매에서는 활성이 증가하게 되는 것이다. 중요한 점은 수소의 증가로 낮은 분자량의 폴리에틸렌은 얻을 수 있으나 촉매의 활성 감소를 감수하여야 하지만 극성용매를 사용함으로써 어느 정도의 촉매활성 감소효과를 만회할 수 있다는 점이다.

촉매구조의 효과. 본 연구에서는 두 종류의 메탈로센 촉매를 사용하였다. **촉매 1**은 tetramethylsiloxane 다리로 두개의 cyclopentadienyl이 연결된 일종의 ansa-metallocene이며, 본 연구실에서 합성되고 중합이 연구된 물질이며, **촉매 2**는 Exxon 촉매로 알려진 물질로서 대표적인 에틸렌중합 촉매이며 이미 여러 가지 조성을 가진 폴리에틸렌 공중합체 제조에 투입되고 있는 촉매이다. 본 연구실에서 개발한 **촉매 1**은 에틸렌 중합에서 활성은 뛰어나지만 제조되는 고분자의 분자량이 낮은 약점을 가지고 있다.²² 따라서 수소를 주입하여 폴리에틸렌 왁스를 제조하는 데에는 적합한 촉매로 평가되어 본 실험에 사용된 것이다. 두 화합물은 구조가 완전히 다르고 수소 없이 에틸렌을 중합시키면 **촉매 1**보다는 **촉매 2**에서 5배 이상 높은 분자량을 가진 폴리에틸렌이 생성되었다. 수소를 주입한 에틸렌 중합 실험에서는 두 촉매의 특성이 매우 유사하였다. 촉매의 활성과 제조되는 폴리에틸렌의 왁스의 분자량이 공히 유사한 특징을 나타내었다. 이것은 사실 예상외의 결과이다. **촉매 2**는 **촉매 1**에 비해 수소 주입이 없을 때에는 훨씬 분자량이 높은 폴리에틸렌을 생성하므로 수소의 주입

후에도 이러한 경향성은 유지될 것이란 일반적인 예측을 벗어나 두 촉매 모두 유사한 분자량 조절성능을 보였다. 결국 수소의 존재 하에서는 수소가 없을 때에 나타나는 촉매의 특성이 사라진다는 의미이기도 하다. 이것을 자세히 조사하기 위해서는 많은 실험이 필요할 것이다. 수소가 존재하게 되면 수소가 활성점에 배위하게 되는데, 수소의 존재 하에서 촉매의 특성이 유사하다는 것은 수소가 배위된 촉매의 활성점끼리의 전기적 특성은 촉매의 원래적인 특성에 크게 영향을 받지 않고 대개의 활성점들이 비슷한 전기적인 특성을 보이는 것으로 이해된다. 이것에 대한 자세한 설명은 어렵지만 다음과 같은 해석이 가능할 것이다. 촉매에 수소가 배위하여 수소의 결합이 끊어지고 잘려진 수소가 촉매 중심금속과 탄소로 이동하게 됨으로써 저분자량의 폴리에틸렌이 생성된다(Scheme 2, 6, 8, 9, 11). 이때에 수소가 배위되어 수소결합이 분리되는 과정에서 촉매중심금속의 전자부족 정도가 수소결합을 분리시키는 데에 영향을 줄 것이며, 일반적으로 전자부족 수준이 클수록 수소분자의 결합 분리가 용이하게 진행되지만 이어지는 반응은 고려되어야 한다. 즉, 촉매의 전자밀도가 매우 작아지면 수소의 배위는 용이하여 지지만 중심금속에 결합된 수소가 금속과 강하게 결합되어 수소결합이 끊어지는 속도는 지연되는 효과가 나타날 것이다. 반면 전자밀도가 상대적으로 큰 활성점은 수소의 배위속도는 늦어지나 일단 배위된 수소결합의 분리는 상대적으로 용이하게 진행될 수 있을 것으로 보인다. 본 실험 결과 수소의 주입 하에서는 **촉매 1**과 **촉매 2**의 활성이 유사해 짐은 물론 이로부터 생성된 폴리에틸렌 왁스의 분자량도 유사해진다는 것은 두 촉매 사이의 전기적 특성에 따른 수소의 배위단계와 배위된 수소의 결합이 분리되는 단계가 절묘하게 서로 상쇄되어 결과적으로 유사한 특성을 보이는 것으로 해석된다. 이러한 결과는 두 가지 점에서 중요성을 보여주고 있다. 첫째는 본 연구실에서 개발된 촉매가 폴리에틸렌 왁스의 제조에 충분한 경쟁력이 있다는 점이다. 두 번째는 수소의 존재 하에서 나타나는 촉매의 전기적인 특성과 폴리에틸렌의 제조 능력은 수소가 없을 때에 나타나는 특성과는 완전히 다르며, 최적의 조건을 구하기 위해서는 반드시 실험을 통해서 검증되어야 함을 보여주는 것이다.

생성된 폴리에틸렌 왁스의 분석. **촉매 1**과 **촉매 2**에 의해 제조된 폴리에틸렌 왁스의 구조를 확인하기 위해 제조된 중합체의 무게를 정량한 후 FT-IR과 FT-NMR을 측정하였다. 사용된 시료는 시판되고 있는 대표적인 폴리에틸렌 왁스와 본 실험을 통해 **촉매 1**과 **촉매 2**를 이용하여 제조한 폴리에틸렌 왁스 등 총 3종이었다. 폴리에틸렌 왁스 3종의 FT-IR 스펙트럼은 완전하게 일치하였으며, 피크는 3개로서 폴리에틸렌의 전형적인 모습을 나타내었다. 탄소와 수소의 스트레칭에 의한 피크가 2915 cm⁻¹와 2848 cm⁻¹에서 2개로 나타났고, methylene(CH₂)기의 밴딩 영역 피크가 1465 cm⁻¹에서 나타났으며, 여러 개의 methylene이 결합되어 있음을 나타내는 피크가 718 cm⁻¹에서 분명하게 보였다. 폴리에틸렌 왁스의 구조 확인은 생성된 폴리에틸렌 왁스의 ¹H-NMR 스펙트럼을 통해서 더욱 확실하게 증명되었다. 폴리에틸렌 왁스의 주사슬을 형성하는 (CH₂)_n의 수소들이 1.3 ppm 강하고 큰 한 개 피크로 나타났고, 0.9 ppm에서 보이는 triplet은 폴리에틸렌 왁스의 말단기에 존재하는 CH₃기에서 기인된 것으로 쉽게 해석된다. 생성된 폴리에틸렌이 만약 β-H elimination에 의해 생성되었다면 비닐(CH₂=CHR), 비닐리덴(CH₂=CRR), 혹은 비닐렌(RCH=CHR) 등의 불포화된기가 고분자의 말단에 존재하게 되

며, 이 경우에는 4.6~5.4 ppm에서 피크를 볼 수 있다. 하지만 본 실험에서 사용된 3종의 폴리에틸렌 왁스는 어느 시료도 이 범위에서 피크를 전혀 볼 수 없었다.²³ 이는 중합에 주입된 수소가 중합의 연쇄이동제로 작용함으로써 고분자 말단이 모두 포화된 폴리에틸렌이 생성되었음을 말한다.²⁴ ¹H-NMR 스펙트럼 상으로 본 연구에서 생성된 폴리에틸렌 왁스에 불포화기가 거의 없는 것으로 드러났으나 스펙트럼을 확대하여 폴리에틸렌 왁스에 존재하는 불포화기의 비율을 알려진 방법에 의하여 계산하여²⁵ 보았으며, 그 결과 본 실험에서 생성된 폴리에틸렌 왁스 경우에는 두 촉매 경우 모두 3~6% 정도의 불포화도를 함유하고 있었다.

결 론

본 연구에서는 2종의 메탈로센을 이용하여 폴리에틸렌 왁스를 제조하였다. 이것을 위해서 실제 Ziegler-Natta 촉매중합에서 분자량 조절제로 사용하고 있는 수소분자를 메탈로센 중합에서도 주입하여 그 효과를 관찰하였다. 실험결과 수소는 메탈로센중합에서도 폴리에틸렌의 분자량 조절에 탁월한 효능을 보였다. 수소의 양이 반응계 내에 증대될수록 촉매의 구조에 상관없이 낮은 분자량의 폴리에틸렌이 생성되었으며, 분자량의 단위는 6000~1500의 범위로 감소시킬 수 있었다. 수소의 주입량이 증가함에 따라 나타나는 가장 큰 약점은 촉매의 중합활성이 저하하는 것이다. 수소의 첨가로 인한 촉매활성의 감소를 줄이기 위해서는 극성용매인 chlorobenzene의 사용이 매우 효과적인 것으로 나타났다. 극성용매의 사용으로 인한 활성의 증대효과는 수소를 주입하지 않았을 때에는 미미하였으나 수소의 주입량이 증가할수록 극성용매의 사용이 효과적이었다. 생성되는 폴리에틸렌 왁스의 분자량을 조절하는 데에는 조촉매의 사용도 도움이 되었다. 조촉매를 어느 정도 이상 사용하여야만 반응계 내의 불순물을 완전히 제거할 수 있어서 촉매의 활성을 효율적으로 관리할 수 있음은 물론 분자량의 추가적인 감소효과도 나타났다. 이것은 조촉매인 MAO가 수소와 함께 중합의 사슬이동제로서의 기능을 가지기 때문으로 이해된다. 본 실험을 통해 가장 중요한 발견은 본 연구에서 사용된 두 가지의 촉매가 그 구조적인 형태가 완전히 다름에도 불구하고 수소를 사용하여 폴리에틸렌 왁스를 제조하는 데에는 두 촉매 모두 효과적으로 이용될 수 있다는 것이다. **촉매 1**과 **촉매 2**는 활성은 유사하지만 수소가 없을 때에 생성되는 폴리에틸렌의 분자량은 현저하게 다르다. **촉매 2**로부터는 분자량 650000의 고분자를 얻을 수 있으며 이것은 **촉매 1**로부터 생성된 폴리에틸렌 분자량의 5배에 달한다. 하지만 수소를 반응계에 주입하면 두 촉매로부터 생성되는 폴리에틸렌 왁스의 분자량은 비슷하였다. 수소의 주입으로 나타나는 이러한 엄청난 변화는 분명하게 설명될 수 없지만 촉매의 전기적인 특성과 이에 의해 진행되는 수소의 배위와 이동반응 메커니즘과 연관된 것으로 해석되었다. 즉, 수소가 존재하지 않으면 촉매활성점은 오로지 단량체인 에틸렌 분자의 전자와만 작용하지만 수소가 존재하면 촉매의 활성점이 에틸렌과 작용함과 동시에 수소와도 작용하게 되는 것이다. 따라서 기본적인 중합반응의 에너지 프로파일이 변화하여 두 촉매 사이에 존재하였던 전기적인 특성이 서로 상쇄되는 효과를 가져오는 것으로 이해된다. 중요한 점은 본 연구실에서 개발된 **촉매 1**이 지금까지 알려진 가장 우수한 에틸렌 중합촉매인 **촉매 2**와 비교하여 폴리에틸렌

왁스의 제조에 조금도 열등하지 않다는 점일 것이다.

감사의 글: 본 연구는 2007학년도 영남대학교 학술연구조성비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. H. Choi, *J. KICHe*, **39**, 667 (2001).
2. W. Y. Lee, *J. KICHe*, **27**, 489 (1989).
3. K. H. Choi, Kor. Pat. 0000286 (2001).
4. E. I. Vandenberg, US Patent 3051690, to Hercules Powder Co., C. A. No. 53:13660g (1962).
5. G. Natta, *Chim. Ind.*, **41**, 519 (1959).
6. W. Kaminsky and H. Luker, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 225 (1984).
7. J. Dutschke, W. Kaminsky, and H. Luker, *Polymer Reaction Engineering*, K. H. Reichert and W. Geiseler, Eds., Hanser Publishers, Munich, p. 209 (1983).
8. James C. W. Chien and Bor-ping Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 15 (1990).
9. S. S. Reddy and S. Sivram, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 309 (1995).
10. J. C. Randall and S. P. Rudker, *Macromolecules*, **27**, 2120 (1994).
11. M. Michelotti, A. Altomare, F. Ciardelli, and P. Ferrarini, *Polymer*, **37**, 5011 (1996).
12. M. Chang, U.S. Patent 4914253 (1990).
13. V. C. Gibson and S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **103**, 283 (2003).
14. S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000).
15. A. Al-Hymidi, J. C. Garrison, M. Mohammed, W. J. Youngs, and S. Collins, *Polyhedron*, **24**, 1234 (2005).
16. Tomas Cuenca, Ana Pascal, Pascal Royo, and M. Parra-Hake, *Organometallics*, **14**, 848 (1995).
17. S. K. Noh, G. G. Byun, C. S. Lee, D. H. Lee, K. B. Yoon, and K. S. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **518**, 1 (1996).
18. Rieger, G. Jany, R. Fawzi, and Steimann, *Organometallics*, **13**, 647 (1994).
19. V. Busico, R. Cipullo, and A. Boriello, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **16**, 269 (1995).
20. S. K. Noh, S. Kim, J. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, H. B. Lee, S. W. Lee, and W. S. Huh, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3717 (1997).
21. R. Schubbe, K. Angermund, G. Fink, and R. Goddard, *Macromol. Chem. Phys.*, **96**, 467 (1990).
22. J. H. Jung, S. K. Noh, H. B. Lee, S. K. Park, D. H. Lee, and K. S. Kang, *Polymer (Korea)*, **23**, 189 (1999).
23. T. SawaguChi, T. Ikemura, and M. Seno, *Macromolecules*, **28**, 7973 (1995).
24. D. K. Shin, Kor. Pat. 0067267 (2000).
25. Ratio of formation of Unsaturated end group(%) = $[(A1/2) \times 100] / (A1/2) + \{(A2/3) - (A1/2)/2\}$. A1=Area of unsaturated bond between 4.6~5.4 ppm, A2=Area of methyl group at 0.9 ppm.