

균일계 티타늄 촉매에 의한 폴리에틸렌 왁스의 제조

최 병 렬

호남석유화학(주) 대덕연구소
(1997년 7월 10일 접수, 1997년 9월 8일 채택)

Preparation of Polyethylene Wax Using Homogeneous Titanium-based Catalyst

Byung-Ryul Choi

Daeduk Research Institute, Honam Petrochemical Co., Taejeon, 305-343, Korea

(Received July 10, 1997, Accepted September 8, 1997)

요약 : 균일계 티타늄 촉매를 이용한 결정성 폴리에틸렌 왁스의 중합에서 중합온도, 중합 시간, 공촉매, 수소분압, 공단량체 등의 중합인자가 촉매성능과 폴리에틸렌 왁스의 물성(분자량, 분자량 분포, 밀도, 결정화도 등)에 미치는 영향을 조사하였다. $(C_2H_5)_3Al$, $(i-C_4H_9)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, 수소분압은 촉매의 활성과 생성 폴리에틸렌 왁스의 물성을 영향을 주고, 이러한 중합인자의 조합에 의해 다양한 물성을 갖는 결정성 폴리에틸렌 왁스를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 부텐-1과의 공중합에 의해 0.91 g/cc까지의 저밀도형 왁스를 얻을 수 있었다.

Abstract : In the polymerization of ethylene to produce crystalline polyethylene wax using the homogeneous titanium-based catalyst, the effects of various parameters such as cocatalyst, temperature, pressure, comonomer and time on the performance of catalyst and the properties of polyethylene wax were investigated. The properties of polyethylene wax obtained were characterized in terms of molecular weight, molecular weight distribution, crystallinity, density and morphology. Among the polymerization features with a series of mixed cocatalyst systems of $(C_2H_5)_3Al$, $(i-C_4H_9)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$ and $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, it turned out that the combination of $(C_2H_5)_3Al$ and wax were affected by the polymerization parameters, i.e. time, temperature and hydrogen partial pressure. The various kinds of crystalline polyethylene wax could be obtained by careful control of these parameters. Also we could obtain low density polyethylene wax which has density down to 0.91 g/cc by use of 1-butene as a comonomer.

1. 서 론

폴리올레핀 왁스는 범용 폴리올레핀과 유사한 물리·화학적 특성을 가지며, 천연 왁스 등에 비해 고용점, 내열성, 내약품성이 우수하고 상용성이 뛰어난 특징이 있어, 플라스틱 및 고무 가공에 있어서 가공 조제, 수지 착색 및 안료 분산제, 파라핀 왁스 개질제, 인쇄 잉크 첨가제, 도료 첨가제, 핫멜트 접착제, 섬유 처리제 등의 용도로 사용된다[1].

통상 폴리에틸렌 왁스는 수평균분자량이 500~10,000의 범위에 있는 에틸렌의 저중합체로 Ziegler-Natta 촉매에 의한 고온, 중저압 하에서의 중합, 폴리에틸렌의 열분해, 라디칼 촉매에 의한 고온 고압 중합, 폴리에틸렌 공정의 부생 저분자량체의 분리 등에 의해 제조된다[1]. 폴리에틸렌 왁스는 중합에서 얻어진 일반형과 일반형을 변형한 산화형, 산변성형으로 나누어

진다. 또한 탄소수가 3개 이상을 갖는 알파-올레핀의 왁스상 물질은 고분자량의 물질을 열분해하여 제조한다. 예를 들면 분자량이 적고 경질로서 용점이 높은 폴리프로필렌 왁스는 고분자량의 결정성 폴리프로필렌을 고온에서 열분해에 의해서만 제조가 가능하고, 중합에 의해 직접 제조하는 방법은 아직 알려져 있지 않다[2]. 그 이유는 중합 정지제인 수소의 사용량 증가만으로 저분자량 중합체는 얻을 수 있지만, 이 경우 결정성 왁스와는 다른 유상 혹은 고무상의 중합체가 생산된다[3]. 열분해에 의한 폴리에틸렌 왁스의 제조 방법은 조작이 번잡하다는 단점이 있을 뿐만 아니라 생성되는 왁스는 이중결합이 많으므로 열 안정성에 문제가 있으며, 공정 부산물로 부터 정제된 왁스는 고분자 물질 등이 함유되어 품질의 불균일성이 문제점으로 지적되고 있다.

폴리에틸렌 왁스와 같은 저분자량체의 중합기구는 Fig. 1에

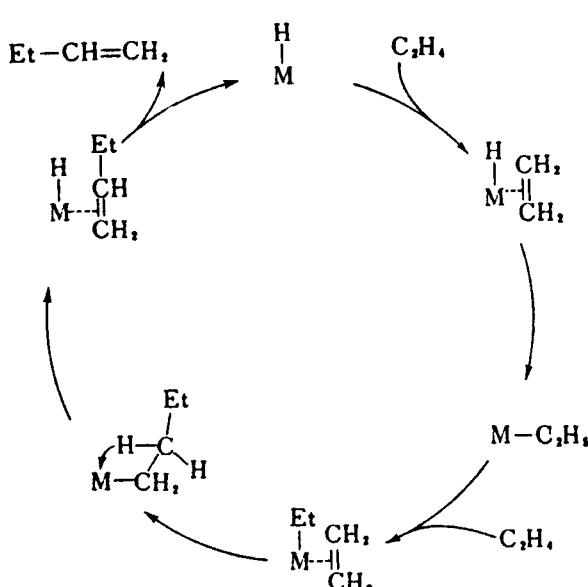


Fig. 1. Reaction scheme of ethylene oligomerization.

도시한 에틸렌의 이합체화 반응기구로 해석하면 다음과 같다. 금속-수소화물(또는 금속-알킬)에 에틸렌이 배위삽입하면 에틸착물이 되고 또 한번 에틸렌이 배위삽입하면 부틸착물이 생성된다. 부틸착물의 단계에서 β -이탈반응이 일어나면 부텐과 금속 하이드라이드가 생성된다. 부틸착물이 β -이탈반응을 일으키지 않고 다시 에틸렌 삽입반응이 진행하면 에틸렌이 삼량체화 이상의 저중합체가 얻어진다. 중합도가 낮아 분자량이 1,000미만이면 합성 윤활유 계열의 액상 물질이 얻어지고, 1,000에서 10,000 정도의 분자량을 갖는 경우에는 폴리에틸렌 왁스가 생성된다.

중합이 완료되는 사슬정지반응은 대개 폴리올레핀 중합의 정지반응과 같이 β -이탈반응으로 폴리머 사슬 끝에 불포화그룹과 금속-수소화물 또는 금속-알킬 중간체를 생성하거나, 분자 수소의 삽입으로 폴리머 사슬 끝에 포화그룹과 금속-수소화물 또는 금속-알킬 중간체를 생성하여 이루어진다고 알려져 있다[4].

현재 중합형 폴리에틸렌 왁스를 생산하는 업체는 삼정석유화학, Hoechst 2개사가 있다. 이들 업체는 Ziegler-Natta촉매를 사용하여 제조하는 것으로 알려져 있다. 그러나 중합형 왁스 제조시 인자에 관한 문현으로는 이들 회사의 초기에 발표한 소수의 특허[5, 6, 7]가 전부인 실정이다. 또한 이들 문현에 의하면 폴리에틸렌 왁스 제조용 촉매로는 $TiCl_4$ 등의 균일계 촉매나 $MgCl_2$ 에 티타늄 화합물을 담지시킨 촉매 등이 사용되지만 통상의 폴리에틸렌 제조 때보다 과량의 수소를 사용하여 고온, 고압 하에서 중합을 실시함으로 활성을 낮은 것으로 보고되고 있다[7]. 이들 중에서 노르말-데칸을 용매로 사용하여 수소분압 15 atm, 전압 30 atm, 200 °C 부근의 조건에서 중합을 실시하였을 때 약 20~32 kg-wax/mmol-Ti, hr의 비교적 높은 활성을 갖는 것으로 보고되고 있으나[6] 비점이 높은 테칸의 사용으로 전조가 어렵고 완제품에 악취가 발생하는 문제점이 지적되고 있다. 또한 최근에는 Cp_2ZrCl_2/MAO 촉매계를 사용한 왁스 제조가 일부 기업체를 중심으로 연구가 진행되어 왔

으나 활성을 11 kg-wax/mmol-Zr, hr이하로 보고되고 있고, 아직 실용화은 되지 못하고 있다[8, 9].

따라서 본 연구에서는 문현[10]에 제시된 균일계 티타늄 촉매 [$Ti(O-C_4H_9)_4/MgCl_2$ -2-ethyl hexyl alcohol-silane complex solution]를 제조하여 노르말-헥산을 사용하여 비교적 온화한 조건 하에서 상업화 가능한 활성을 발휘할 수 있는 적정 공촉매의 선정과 반응인자에 따른 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약

질소[대성산소사, 99.999%]는 분자체(molecular sieve)층을 통과시켜 수분을 제거하여 사용하였고, 수소[대성산소사, 99.999%]는 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 용매로 사용한 노르말-헥산[유공(주)]은 분자체층을 통과시켜 수분을 10 ppm 이하로 조절하여 사용하였다. 단량체인 에틸렌과 공단량체인 부텐-1은 상업화 공정(Honam Petrochemical Co.)에서 채취하여 정제없이 사용하였다.

2.2. 중합

4 L 반응기(Unico Co.)를 이용하여 구성한 Fig. 2의 중합시스템에 노르말-헥산 2 L를 채운 뒤 주촉매와 공촉매인 알킬알루미늄을 부가시키고 50분간 교반한 후 반응온도까지 승온하였다. 그 후 수소 일정량을 주입하고 단량체인 에틸렌을 실험조건인 전압에 맞추어 주입하면서 일정시간(30분~120분)동안 중합을 실시한 후 실온으로 냉각하고 여과, 건조하여 분석하였다. 공중합시 공단량체는 촉매를 주입 후에 주입하였다.

2.3. 분석

침입도(penetration)는 ASTM D1321-86에 따라 시료를 용융하여 시험편을 만들어 항온조에서 아닐링(annealing)한 후 penetrometer(STANHOPE-SETA, Model 17500)을 이용하여 100 g 하중의 침을 수직으로 5초간 진입시켜 들어간 깊이를 측정하여 10배수로 표시하였다.

연화점은 Softening Point Tester(STANHOPE-SETA, Model 21003-2)을 이용하여 ASTM 3954-94에 따라 환구법으로 측정하였다. 측정 방법은 규정의 환에 시료를 넣고 수용액 중에 수평이 되게 한 후 시료의 중앙에 구(구경 8/3 in, 3.5 ± 0.05 g)를 놓고 온도를 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 상승시켜 시료가 연화되어 퍼진 환태의 저판에 구가 접촉할 때의 온도를 측정하였다.

생성된 폴리에틸렌 왁스의 조성과 구조분석은 $^{13}\text{C-NMR}$ (Bruker, DRX 400, 400MHz)과 FTIR(Perkin-Elmer, 1760X)로 측정하였다. 또한 폴리머 중에 함유되어 있는 촉매잔사 등의 회분함량은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy; Noran Co., model Voyager II)를 이용하여 측정하였다.

폴리에틸렌 왁스의 결정 분석은 결정화 속도 측정기(Kodaki사, MK-701)로 용융시킨 후 재결정화시키면서 편광 현미경으로 관찰하였고, 열적특성은 DSC(Dupont, model 2000)을 이용하여 분석하였다.

폴리머의 모폴로지는 gold ion sputtering 방법에 의해 SEM (ISI Co., model SX-30A)으로 관찰하였고, 입도분석은 Malvern

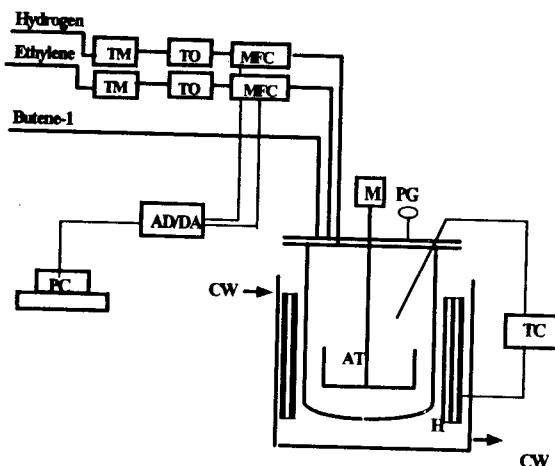


Fig. 2. The apparatus for polymerization of batch reaction system AD/DA : Analog-Digital converter, AT : Agitator, H : Heater, M : Motor, MFC : Mass Flow Controller, PG : Press. Gauge, TC : Temp. Controller, TM : Trap of Moisture, TO : Trap of Oxygen, PR : Press. Regulator.

Instruments사의 Particle Sizer 2600을 이용하여 laser diffraction방법으로 측정하였다.

분자량 및 분자량 분포는 GPC(Waters, GPC-150)로 용매는 1,2,4-trichlorobenzene을 사용하여 140 °C에서 1 mL/min의 유량으로 측정하였다.

겉보기 밀도(g/cc)는 ASTM D 1895에 따라 측정하였고, 용융점도는 Brookfield사 Model DV-III을 이용하여 ASTM D2669-87에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공촉매의 영향

올레핀 중합에서 공촉매의 영향은 오래전부터 규명되어 Gate등은[11] 알킬 알루미늄의 농도가 증가할수록 중합속도는 증가하지만 적정 농도 이상이면 수분과 같은 괴독 물질을 제거하는 역할을 하기 때문에 더 이상의 중합속도 증가에는 기여하지 않아 중합속도는 일정하게 유지된다고 보고하였다. 또한 Tait[12]는 알킬 알루미늄의 일정한 농도 이상에서는 활성점에 단량체와 경쟁적으로 흡착되어 중합속도의 증가가 더 이상 없으며, 연쇄 이동제로 작용하여 오히려 중합속도와 수율이 감소한다고 보고하였다.

폴리에틸렌 왁스 제조에서 알킬 알루미늄의 역할을 검토하기 위하여 공촉매로 할로겐을 함유하지 않는 $(C_2H_5)_3Al$, $(i-C_4H_9)_3Al$ 과 할로겐을 함유하는 $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 4종을 선정하여 중합을 실시한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 1~5와 같이 4종의 공촉매를 단독으로 사용하였을 때에 활성은 2 kg-wax / mmol-Ti로 아주 낮았고 분자량 분포는 21 이상으로 상당히 넓었다. 그러나 혼합 공촉매인 Table 1의 6~20 경우에는 단독으로 사용한 것에 비하여 활성의 상승효과가 있었다. 혼합 공촉매를 사용한 경우에도 양쪽 모두

Cl를 포함하지 않는 $(C_2H_5)_3Al/(i-C_4H_9)_3Al$ 의 혼합 공촉매와 양쪽 모두 Cl를 함유한 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3/(C_2H_5)_2AlCl$ 인 경우에는 활성이 비교적 낮았다.

또한 한쪽은 Cl를 함유하고 다른 한쪽은 Cl를 함유하지 않은 $(i-C_4H_9)_3Al/(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, $(i-C_4H_9)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 계 중에서 $(i-C_4H_9)_3Al/(C_2H_5)_2AlCl$ 혼합 공촉매를 제외한 $(i-C_4H_9)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, $(C_2H_5)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 혼합 공촉매의 활성은 상당히 높았다. 이러한 결과로부터 Cl은 활성점 형성에 주요한 역할하지만 적정 Cl함량이 활성점 형성에 유리함을 추정할 수 있었다. 또한 이러한 결과는 Cl를 함유한 공촉매 중에서 $(C_2H_5)_2AlCl$ 보다는 올리고머화 반응에 주로 이용되는 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 가 왁스 제조에도 유용한 공촉매임을 알 수 있었다. $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 를 공유한 $(i-C_4H_9)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 와 $(C_2H_5)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 혼합 공촉매를 비교하면 에틸기를 함유한 $(C_2H_5)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 계의 활성이 우수하였다. 이는 단량체인 에틸렌의 삽입성장에 동질의 에틸기를 갖는 $(C_2H_5)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 가 중합기구상 유리하기 때문인 것으로 추정되었다.

또한 Table 1의 10, 15~20에서 100 °C, 전압 30 atm, 60분, 전압에 대한 수소 분압비를 77%로 고정하고 $(C_2H_5)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 몰비를 변화시킴에 따라 활성과 생성 왁스의 분자량의 변화의 폭이 심하였는데, 주어진 조건 하에서는 19조건인 $(C_2H_5)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 몰비가 2/1일 때에 활성, 분자량, 분자량 분포면에서 양호하였는데, 이때 Cl / Al 몰비는 1, Cl / Ti 몰비는 600이었다. Table 1의 21~37처럼 $(C_2H_5)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 몰비, 시간, 온도, 전압에 대한 수소분압비를 다양하게 변화시킨 결과 접착성의 올리고머류가 생성되어 반응기 내벽에 부착되는 문제점과 여과가 곤란하여 촉매의 활성 및 생성된 왁스 물성의 측정에서 다소 문제점이 있었지만 높은 활성을 나타내었고, 분자량도 1,330부터 28,110까지 다양하게 생성되었다.

그리고 $(C_2H_5)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 공촉매계를 사용하였을 때 폴리에틸렌 제조 온도인 80 °C에서도 높은 수율의 왁스가 생성됨을 알 수 있다.

3.2. 중합 시간에 따른 영향

프로필렌 중합과 에틸렌 중합 등의 올레핀 중합에서는 중합시간에 따른 분자량의 추이는 중합초기에 급격히 분자량이 증가한 후 일정한 값을 갖는 것으로 보고되고 있다[13, 14]. 또한 분자량 분포에 관하여 diffusion theory, chemical theory 등의 이론이 발표되고 있고, 단량체 농도, 촉매농도, 중합온도, Al / Ti 몰비에 따라 분자량 분포의 차이가 발생하는 것으로 보고되고 있지만, 이를 인자들에 의한 분자량 분포의 경향은 매우 복잡한 결과들이 보고되고 있다[15, 16].

고온, 고압에서 이루어지는 왁스 중합에서 중합시간에 따른 분자량의 거동, 특히 수평균분자량의 변화와 분자량 분포를 조사하여 Table 2에 나타내었다. 중합시간이 길어지면 활성은 기대한 대로 증가하였지만, 수평균분자량은 60분까지는 완만하게 증가하여 범용적으로 사용되는 왁스의 분자량인 5,000미만이 되지만 120분이 되면 분자량이 13,110으로 왁스의 분자량 범위를 벗어났다. 또한 분자량 분포는 30분 이내에서는 5이상으로 분자량 분포가 넓었으나 60분, 120분에서 얻은 왁스의 분자량

Table 1. Effects of Cocatalyst on Catalytic Performance

Div	Catalyst mmol/L	Cocat.1 mmol/L	Cocat.2 mmol/L	P _{H₂} atm	P _{EL} atm	P _{total} atm	P _{H₂} / P _{total} %	Temp °C	Time min	Activity*	Mn	MWD
1	0.01	-	3 (EASC)	20	10	30	77	100	60	2	6770	31.0
2	0.02	-	3 (EASC)	20	10	30	77	100	60	1	9080	21.4
3	0.01	-	3 (TIBA)	20	10	30	77	100	60	0.5	2000	41.3
4	0.02	-	3 (DEAC)	20	10	30	77	100	60	<0.5	-	-
5	0.01	-	3 (TEA)	20	10	30	77	100	60	<0.5	-	-
6	0.02	-	5 (DEAC)	20	10	30	77	100	60	<0.5	-	-
7	0.02	2 (TEA)	2 (TIBA)	20	10	30	77	100	60	1	9840	8.4
8	0.02	2 (TEA)	2 (DEAC)	20	10	30	77	100	60	11	3960	8.6
9	0.01	2 (EASC)	2 (DEAC)	20	10	30	77	100	60	5	24760	11.4
10	0.02	2 (EASC)	2 (TIBA)	20	10	30	77	100	60	9.5	9670	9.7
11	0.02	2 (TIBA)	2 (DEAC)	20	10	30	77	100	60	<0.025	-	-
12	0.01	2 (TEA)	2 (EASC)	20	10	30	77	100	60	30	12670	4.0
13	0.02	2 (TIBA)	2 (DEAC)	20	10	30	77	100	60	<0.025	-	-
14	0.02	2 (DEAC)	2 (EASC)	20	10	30	77	100	60	4	7070	17.6
15	0.01	2.5 (TEA)	0.5 (EASC)	20	10	30	77	100	60	18	10000	3.8
16	0.01	1.5 (TEA)	1.5 (EASC)	20	10	30	77	100	60	25	15020	5.8
17	0.01	1 (TEA)	2 (EASC)	20	10	30	77	100	60	12	13760	5.2
18	0.01	2 (TEA)	1.5 (EASC)	20	10	30	77	100	60	13	24940	9.5
19	0.01	2 (TEA)	1 (EASC)	20	10	30	77	100	60	26	4300	5.1
20	0.01	3 (TEA)	1 (EASC)	20	10	30	77	100	60	20	4120	7.3
21	0.01	0.5 (TEA)	0.5 (EASC)	19	11	30	63	80	90	28	22430	6.6
22	0.01	1 (TEA)	1 (EASC)	20	10	30	67	85	120	42	18480	5.6
23	0.01	2 (TEA)	2 (EASC)	26	4	30	87	110	80	40	28110	4.4
24	0.01	2 (TEA)	2 (EASC)	22	8	30	73	80	70	36	23740	5.3
25	0.01	3 (TEA)	3 (EASC)	18	12	30	60	80	30	15	6810	5.6
26	0.01	3 (TEA)	3 (EASC)	22	8	30	73	80	30	25	9600	4.5
27	0.01	3 (TEA)	3 (EASC)	24	6	30	80	80	30	20	7180	5.4
28	0.01	3 (TEA)	3 (EASC)	22	8	30	73	80	120	20	21490	4.7
29	0.01	3 (TEA)	3 (EASC)	24	6	30	80	80	120	15	17000	6.3
30	0.01	3 (TEA)	3 (EASC)	26	4	30	87	80	120	10	15630	5.3
31	0.01	3 (TEA)	3 (EASC)	24	6	30	80	95	100	38	8080	5.8
32	0.1	10 (TEA)	10 (EASC)	15	15	30	50	130	30	30	7083	7.2
33	0.1	10 (TEA)	10 (EASC)	15	15	30	50	135	30	10	6617	6.3
34	0.04	10 (TEA)	10 (EASC)	20	10	30	67	105	65	25	6520	4.2
35	0.01	10 (TEA)	10 (EASC)	21	9	30	70	80	40	10	8740	4.0
36	0.01	10 (TEA)	10 (EASC)	22	8	30	73	100	24	25	1330	2.4
37	0.01	10 (TEA)	10 (EASC)	24	6	30	80	80	30	20	4520	4.8

Remarks

1. Activity* : kg-wax/mmol-Ti.
2. TEA : (C₂H₅)₃Al, TIBA : (i-C₄H₉)₂Al, DEAC : (C₂H₅)₂AlCl, EASC : (C₂H₅)₃Al₂Cl₃

분포는 4.3을 나타내었다. 따라서 활성, 분자량, 분자량 분포를 고려할 때에 왁스 제조에 적당한 중합시간은 60분 이내임을 알 수 있었다.

3.3. 중합 온도에 따른 영향

일반적으로 고분자량체는 저온, 저압의 온화한 중합 조건에서, 저분자량체는 고온, 고압의 가혹한 조건에서 중합이 이루어진다.

Table 3에 온도 변화에 따른 왁스의 생성 활성, 분자량, 분자량 분포를 나타내었다. 활성은 온도가 상승함에 따라 급격하게 감소하였다. 이는 고온에서 촉매의 열 안정성이 저하하는

Table 2. Effects of Polymerization Time on Catalytic Performance

Division	1	2	3	4	5
Catalyst (mmol/L)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cocat.1 (mmol/L)	2	2	2	2	2
Cocat.2 (mmol/L)	1	1	1	1	1
P _{H₂} (atm)	20	20	20	20	20
P _{EL} (atm)	6	6	6	6	6
P _{total} (atm)	26	26	26	26	26
Temp. (°C)	100	100	100	100	100
Time (min)	10	20	30	60	120
Activity (kg-wax/mmol-Ti)	3	5	6	12	30
Mn	2450	3611	3804	4150	13110
MWD	7.8	5.2	5.4	4.3	4.3

Table 3. Effects of Polymerization Temperature on Catalytic Performance

Div	Catalyst mmol/L	Cocat.1 mmol/L	Cocat.2 mmol/L	P _{H₂} atm	P _{EL} atm	P _{total} atm
1	0.01	2	1	20	6	26
2	0.01	2	1	20	6	26
3	0.01	2	1	20	6	26
4	0.01	2	1	20	6	26
5	0.01	2	1	20	6	26

Div	P _{H₂} / P _{total} %	Temp °C	Time min	Activity*	Mn	MWD
1	77	80	60	25	7140	6.2
2	77	100	60	19	4150	4.6
3	77	120	60	15	5930	4.6
4	77	140	60	12	2370	5.5
5	77	160	60	10	1880	6.5

Remarks

1. Activity* : kg-wax/mmol-Ti.

것에 기인하는 것으로 추정된다. 또한 수소/에틸렌비 등 다른 중합 조건이 일정할 때 중합온도가 증가함에 따라 분자량이 감소하다가 120°C 이후에는 급격히 분자량 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 수소 농도와 온도가 증가함에 따라 수소의 반응성이 증대되어 사슬이동이 쉽게 일어나 사슬성장 반응속도 보다 사슬이동 반응속도가 더 큰 폭으로 증가하여 분자량이 감소되는 것으로 판단되었다.

또한 분자량 분포는 폴리에틸렌 제조 온도인 80°C에서는 넓은 분자량 분포(6.2)를 나타내다가 온도가 상승함에 따라 좁아지기 시작하여 100°C와 120°C에서 가장 좁은 분자량 분포(4.2)를 보였다. 그러나 왁스의 융점 이상인 140°C 이상에서는 다

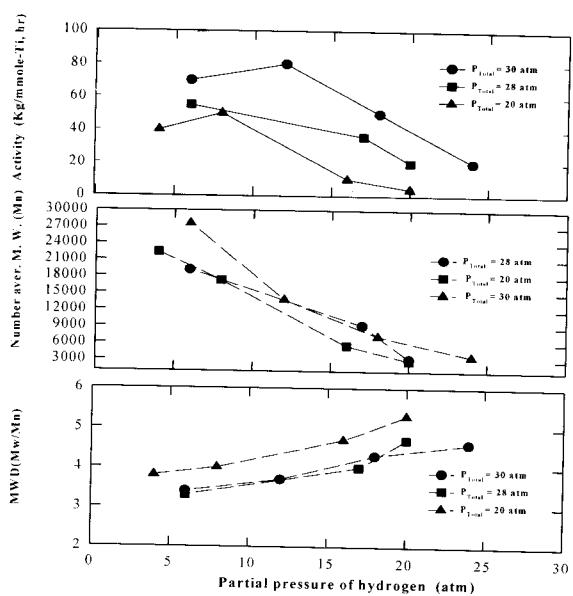


Fig. 3. Effects of partial pressure of hydrogen.
polym. conditions : Ti = 0.01 mmole, Cocat. 1 / Cocat. 2 mole ratio = 2/1 time = 1 hr, temp = 100°C, P_{total} = 30 atm.

시 넓은 분자량 분포(5.5 이상)를 나타내었다. 즉 슬리리 상태의 중합조건에서는 단량체의 확산저항으로 폴리에틸렌과 유사한 넓은 분자량 분포를 나타내는 것으로 판단할 수 있지만, 온도가 상승함에 따라 100°C와 120°C에서 가장 좁은 분자량 분포를 나타낸 후 다시 분자량 분포가 넓어지는 현상은 온도 등에 의한 활성증의 상태 전이에 의한 것으로 추정된다.

3.4. 수소와 에틸렌 비에 따른 영향

Table 4와 Fig. 3에 수소와 에틸렌 비에 따른 왁스의 생성 활성과 분자량 및 분자량 분포를 나타내었다. Fig. 3에서 활성과 수평균분자량은 전압에 관계없이 수소분압이 증가하면 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 수소농도가 증가함에 따라 수소의 반응성이 증대되어 사슬이동이 쉽게 일어나 사슬성장 반응속도보다 사슬이동 반응속도가 더 큰 폭으로 증가하여 분자량이 감소하는 것으로 판단된다. 또한 분자량 조절을 위해 사용하는 중합 정지제인 수소의 농도에 따른 분자량 분포에 관한 연구 결과로는 폴리에틸렌의 중합에서 Gordon등은[16] 수소 농도가 증가함에 따라 분자량 분포가 감소하는 것으로 보고하였고, Talyor등[17]과 Berger등은[18] 분자량 분포에 영향을 미치지 않는 것으로 보고하였다. 그러나 저중합체인 폴리에틸렌 왁스 제조에서는 앞에서 선정한 최적 공축매인 $(C_2H_5)_2Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 조건 하에서 수소분압에 따른 영향을 Fig. 3에 정리하였다. 수소분압이 증가함에 따라 촉매의 활성은 급격히 줄어드는 경향을 나타내는데, 이는 단량체 농도 감소에 따른 영향과 과량의 수소가 존재할 때 에틸렌의 수소화 반응에 의한 부반응물인 에탄의 생성율이 높아지기 때문인 것으로 판단된다. 또한 전압에 관계없이 수소분압이 증가하면 분자량 분포가 넓어지는 경향을 보였다. 이러한 사실은 촉매의 활성점에 따른 수소의 반응성의 차이와 높은 중합 온도에서 수소에 의한 사슬이동 반응이 빠르다는 사실을 간접적으로 시

Table 4. Effects of Partial Pressure of Hydrogen on Catalytic Performance

Div	Catalyst mmol/L	Cocat.1 mmol/L	Cocat.2 mmol/L	P _{H₂} atm	P _{EL} atm	P _{total} atm	P _{H₂} / P _{total} %	Temp °C	Time min	Activity*	Mn	MWD
1	0.01	2	1	24	6	30	77	100	60	20	3616	4.6
2	0.01	2	1	20	8	28	71	100	60	20	3189	4.7
3	0.01	2	1	20	10	30	67	105	50	26	6430	4.1
4	0.01	2	1	19	5	24	79	100	60	25	6106	4.9
5	0.01	2	1	18	12	30	60	100	60	50	7265	4.3
6	0.01	2	1	17	11	28	61	100	60	36	9213	4.0
7	0.01	2	1	16	4	20	80	100	60	40	8250	6.2
8	0.01	2	1	16	4	20	80	100	60	10	5524	4.7
9	0.01	2	1	14	10	24	58	100	60	55	9151	5.1
10	0.01	2	1	14	10	24	42	100	60	35	12563	4.1
11	0.01	2	1	12	8	20	60	100	60	40	8070	5.5
12	0.01	2	1	12	18	20	40	100	60	80	13798	3.7
13	0.01	2	1	11	17	28	39	100	60	55	20490	3.3
14	0.01	2	1	10	14	24	42	100	60	55	11026	5.2
15	0.01	2	1	8	12	20	40	100	60	50	17230	4.0
16	0.01	2	1	6	22	28	20	100	60	55	19110	3.3
17	0.01	2	1	6	24	30	42	100	60	70	27535	3.4
18	0.01	2	1	5	19	21	21	100	60	30	13790	3.7
19	0.01	2	1	4	16	20	20	100	60	40	22350	3.8

Remarks

1. Activity* : kg-wax/mmol-Ti.

사하고 있다.

Table 4의 1~19에서 전압에 대한 수소분압비가 약 40% 이하일 때는 수평균분자량이 10,000이상임을 알 수 있었다. 또한 Table 4의 6, 11의 경우 비교적 온화한 중합조건인 100 °C, 30 atm 이하에서 50 kg-wax / mmol-Ti, hr 정도의 고활성을 나타내었다.

3.5. 공중합

에틸렌과 부텐-1의 공중합으로 저밀도형의 왁스를 생성시키기 위하여 부텐-1의 함량을 변화시키면서 중합한 결과를 Table 5에 나타내었다. 부텐-1의 함량에 따른 활성, 분자량 분포, 분자량 등은 특별한 경향을 찾을 수 없었다. 이러한 경향은 동종 중합에 비하여 공중합인 경우에는 에틸렌 및 부텐-1의 올리고 머화에 의한 오일성분의 생성과 비정형의 점성물질 등이 다양 생성되어 생성 왁스의 여과, 건조과정에서 이러한 물질이 충분히 제거되지 못하여 왁스 중에 함유된 것에 기인한 것으로 추정된다. 공중합 실험 중 발생한 현상으로는 60 cc의 부텐-1을 주입한 경우에 왁스 입자를 여과, 분리한 노르말 헥산 중에 오

일성 성분이 많이 함유되어 있어 수첨 후 분리하여 분석한 결과 수평균분자량이 350인 점성 물질임을 알 수 있었다. 이는 중합시 기대하지 못한 조건 하에서 에틸렌, 부텐-1이 활성종인 티타늄과 공촉매에 의해 폴리알파올레핀 형태의 중합이 이루어진 것으로 추정되며 폴리알파올레핀 생성 가능성은 문헌[21]에서 추정할 수 있었고, 이러한 부반응물이 생성됨에 따라 활성이 낮았다. 또한 150 cc를 첨가한 경우 분자량 분포가 22.9로 아주 넓게 나타난 경우는 점성물질이 여과과정에서 완전히 제거되지 않은 결과이다.

30 cc 이상을 주입하여도 밀도는 0.91 g/cc 이하로 떨어지지 않아 사용한 촉매의 공중합성에 의한 저밀도의 한계는 0.91 g/cc인 것으로 판단되었고, Fig. 4의 ¹³C NMR분석에서 Table 5의 1 조건에서 얻은 밀도 0.95 g/cc의 동종 중합체는 가지가 없는 반면에 5조건, 즉 부텐-1을 100 cc 주입하여 얻은 0.91 g/cc의 공중합 왁스는 폴리머 중에 부텐-1 함량이 2~3 mol % 정도 포함되어 다양한 가지가 존재함을 알 수 있다.

3.6. 중합 왁스의 물성

중합에서 얻은 결정성 폴리에틸렌 왁스의 대표적 물성을 Table 6에는 나타내었다. 수평균분자량 3,189를 갖는 폴리에틸

Table 5. Results of Copolymerization^{*1}

Div	Butene-1 cc ^{*2}	Activity kg-wax/ mmol-Ti	Density g/cc	Mn	MWD	Butene-1 %
1	0	16.4	0.95	3580	4.8	
2	30	21.0	0.91	6090	4.5	
3	60	15.0	0.91	3370	4.0	
4	80	6.0	0.91	1610	6.6	
5	100	10.0	0.91	1870	5.9	2.03
6	100	40.0	0.91	3250	6.1	3.12
7	150	29.0	0.91	1020	22.9	

Remarks

^{*1}: Polymerization conditions : Ti = 0.01 mmol/L,Cocat. 1 = 2 mmol/L, Cocat. 2 = 1 mmol/L, P_{H₂} = 20 atm, P_{EL} = 6 atm, P_{total} = 26 atm, temp. = 100 °C, time = 1 hr^{*2}: Amount of comonomer at polymerization^{*3}: Butene-1 content in the polymer obtained.

Table 6. Properties of Polyethylene Wax Obtained

Properties	Unit	Method	Sample 1 ^{*1} (Homo)
Mn		GPC	3189
MWD		GPC	4.71
Density	g/cc	ASTM D1505	0.95
Softening point	°C	ASTM E28	127.47
Hardness (Penetration)	mm	ASTM D517	1
Melt viscosity (Brookfield)	centipoise (140°C)	ASTM D1386	5300
Crystallinity	%	DSC	79
Bulk density	g/cc	ASTM D1895	0.20

Remarks

^{*1}: Polymerization conditions : Ti = 0.01 mmol/L,Cocat. 1 = 2 mmol/L, Cocat. 2 = 1 mmol/L, temp. = 100 °C, P_{H₂} = 20 atm, P_{EL} = 6 atm, P_{total} = 26 atm, time = 60 min.

렌 왁스(동종 중합체)의 열적 특성을 DSC로 분석한 결과 연화점은 127.47 °C, 결정화 온도는 114.59 °C였고 용융 열량은 232.5 J/g였다. 일반적인 100% 결정성 고밀도 폴리에틸렌의 용융 열량인 294 J/g와 상대 비교하였을 때 결정화도는 약 79 %였고, 겉보기 밀도를 측정한 결과 0.20 g/cc로 상당히 낮았다. 이를 분석하기 위하여 SEM으로 표면을 관찰한 결과 Fig. 5처럼 다공성의 독특한 형태를 나타내었다. 이러한 형태의 표면은 용점이 낮은 저분자량 폴리머가 용매인 노르말-헥산에 용해되어 있다가 냉각과 건조 과정에서 폴리머의 재결정화 및 용매가 제거되면서 생긴 것으로 추정되었다.

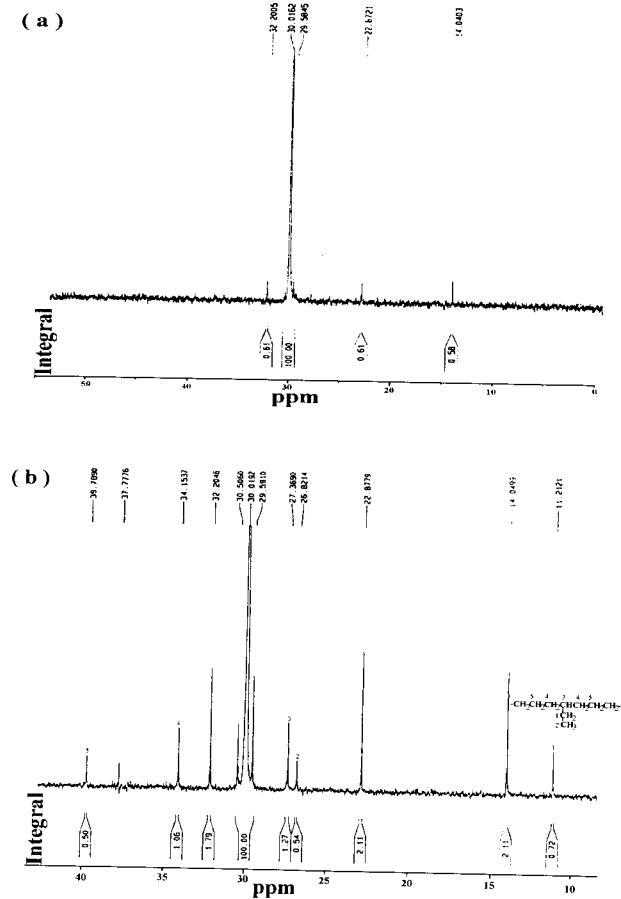


Fig. 4. ¹³C NMR spectra of polyethylene wax obtained.
(a) high density polyethylene wax(Table 5, div. no. 1)
(b) low density polyethylene wax(Table 5, div. no. 6)

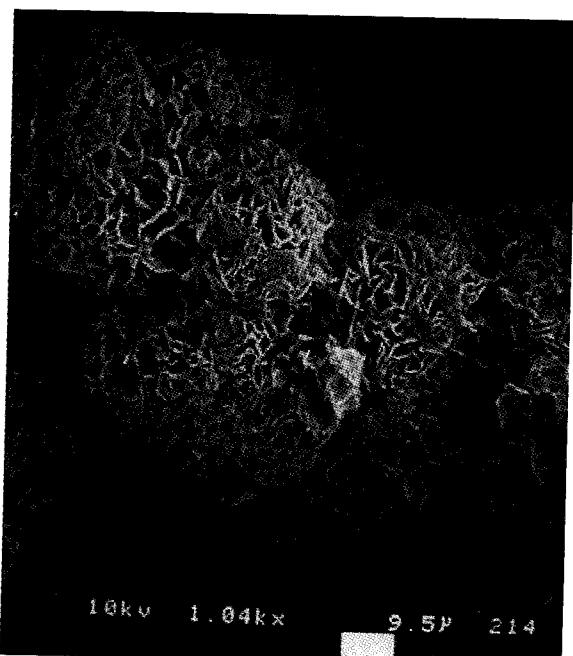


Fig. 5. SEM photographs of polyethylene wax obtained.

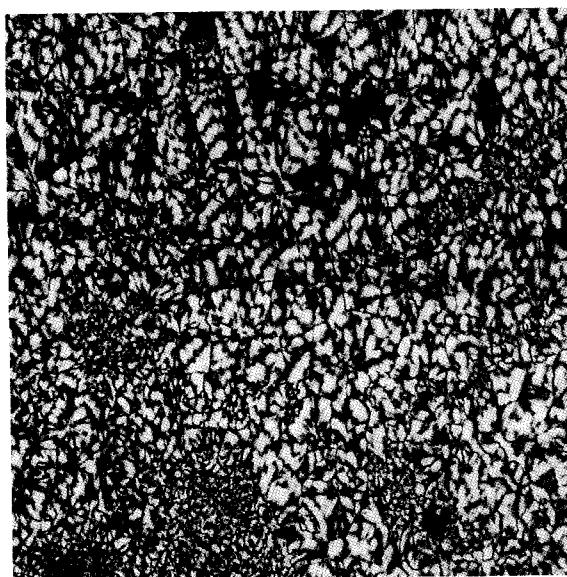
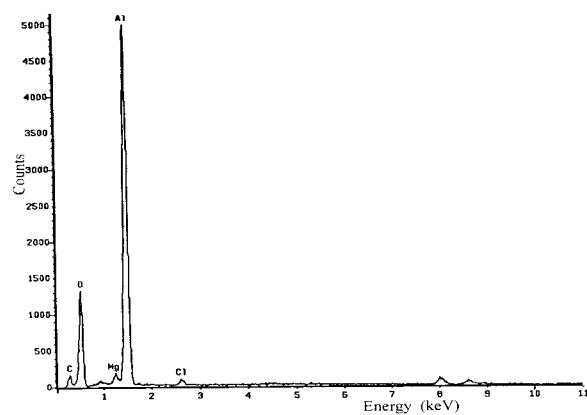


Fig. 6. Photograph of spherulites of polyethylene wax obtained.
(magnification : 200, Crystallization conditions : 135 °C,
9 hrs.).



Livetime : 70.0 Sec.
Technique : Least squares Fit
Elements Present : C(6), O(8), Mg(12), Al(13), Cl(17)

Energy	Intensity	Element
0.271	1004	C Ka
0.523	9839	O Ka
0.925	252	unidentified
1.236	661	Mg Ka
1.495	66356	Al Ka
2.628	1018	Cl Ka
8.039	1284	unidentified
8.631	701	unidentified

Fig. 7. EDS spectra of polyethylene wax obtained.

생성 왁스의 입도를 분석한 결과 평균 입경이 57.35 μm 정도로 다소 미세한 입도 분포를 나타내었다. 또한 생성된 폴리에틸렌 왁스의 결정상태를 관찰하기 위하여 용융시킨 후 135 °C에서 9시간 동안 결정화를 시킨 결과 Fig. 6에서처럼 결정을 확인할 수 있었다.

Fig. 7의 EDS분석에서 생성 왁스 중에는 Mg, Al, Cl이 주성 분인 회분이 1,200 ppm정도 함유되어 있어서, 착색조제 등의

최종 용도로 사용될 때 황변 현상이 일어날 것으로 판단되어 후처리 공정이 필요함을 알 수 있었다.

4. 결 론

균일계 가용성 티타늄 촉매를 사용하여 결정성 폴리에틸렌 왁스 제조에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

공촉매로 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 4종을 선정하여 중합을 실시한 결과 각각 단독으로 사용할 때 보다 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 를 포함한 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 와 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 의 혼합 공촉매일 때에 촉매활성의 상승효과를 나타내었다. 두 혼합 공촉매를 비교하면 중합기구상 단량체인 에틸렌의 삼입성장에 유리한 동질의 에틸기를 갖는 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 가 더 우수한 성능을 나타내어 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 몰비 2/1, 전압 30 atm, 100 °C, 60분, 전압에 대한 수소분압비 60%, 노르말-헥산을 용매로 사용한 온화한 조건에서 수평균분자량 7,265, 분자량 분포 4.3인 왁스가 50 kg-wax/mmol-Ti, hr 생성되었다. 또한 생성된 왁스는 결정성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

중합인자에 따른 촉매의 활성과 왁스의 기본 물성에 미치는 영향은 중합인자가 복합적으로 작용하고, 오일성의 올리고머, 점성물질 등의 영향으로 경향성은 다소 미흡하지만 실험결과는 다음과 같았다. 중합시간이 길어지면 활성과 수평균분자량은 증가하나 분자량 분포는 좁아짐을 알 수 있었고, 중합온도가 증가함에 따라 활성과 수평균분자량은 감소하였다. 또한 수소분압이 증가하면 활성과 수평균분자량이 감소하고 분자량 분포는 넓어지는 경향을 나타내었다.

따라서 적용한 촉매와 선정된 혼합 공촉매계를 이용하여 반응인자에 따른 보완 연구가 이루어지면 상용화가 가능한 결정성 폴리에틸렌 왁스를 얻을 수 있어, 실용화가 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. M. Salaices, J. Goin, CEH Product review waxes, SRI international (1991).
2. U. K. Patent 852,431.
3. 日特公昭 54-40,594.
4. T. E. Nowlin, *Prog. Polym. Sci.*, 11, 29-55 (1985).
5. US Patent 21,700.
6. US Patent 1,329,334.
7. 特公昭59-206,409.
8. 特開平01-203,410.
9. 特開昭61-236,804.
10. 出願番号 96-29,011.
11. B. C. Gates, J. R. Kaitier and G. C. A. Schumit, Chemistry of Catalytic Process, 150 McGraw-Hill, New York 1980.
12. P. J. Tait, Transition Metal Catalyzed Polymerizations, ed., R. P. Quirk, Part A, 115, Harwood Academic, New York 1982.

13. G. Natta, *Adv. Catal.*, **11**, 1 (1959).
14. H. Franz, H. Meyer, and K. H. Reichert, *Polymer*, **22**, 227 (1980).
15. W. L. Yang and C. C. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3763 (1984).
16. J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci.*, Part A, **1**, 1893 (1963).
17. H. Meyer and K. H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.*, **57**, 211 (1977).
18. M. Gordon and R. J. Roe, *Polymer*, **2**, 41 (1961).
19. W. C. Taylor and L. H. Tung, *Polymer Letters*, **1**, 157 (1963).
20. M. N. Berger, G. Boocock and R. N. Harward, *Adv. Catal.*, **19**, 24 (1982).
21. D. L. Temble and M. Ravindranathan, *React. Kinetic. Catal. Lett.*, **52**, 119 (1994).