

폴리메틸렌 다리를 가진 Dinuclear Half-Titanocene 합성과 이에 의한 스티렌 중합 연구

태원태 · 김상현 · 노석균* · 김태학* · 이동호*

영남대학교 응용화학공학과, *경북대학교 고분자공학과
(1999년 9월 20일 접수)

Preparation of Polymethylene-bridged Half-Titanocenes and Investigation of Their Styrene Polymerization Properties

Wontae Tae, Sanghyun Kim, Seok Kyun Noh[†], Taehak Kim*, and Dong-Ho Lee*

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University,

214-1 Daedong, Kyongsan 712-749, Korea

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

[†]e-mail : sknoh@ynutc.yeungnam.ac.kr

(Received September 20, 1999)

요약: 폴리메틸렌 다리를 가진 3가지 dinuclear half-titanocene $[(CH_2)_n(C_5H_4)_2][TiCl_3]_2$ ($n=5$ (10), 7(11), 9(12))을 합성하고 이들의 중합특성을 조사하였다. 이들은 해당되는 리간드의 리튬염을 trimethyltin chloride와 미리 반응시켜 얻은 distannyl기가 치환된 리간드를 $TiCl_4$ 와 반응시키는 경로를 통해 합성될 수 있었다. 합성된 화합물들은 IR, 1H NMR, ^{13}C NMR과 질량분석기를 통해 구조와 조성을 규명하였다. 합성된 dinuclear half-titanocene의 중합특성을 조사하기 위해 조촉매 MMAO 존재 하에서 스티렌의 중합실험을 진행하였으며, 그 결과 (i) 합성된 세 가지의 촉매는 모두 SPS를 제조하는데 성공적인 촉매였으며, (ii) 촉매 중에서는 $CpTiCl_3$ 사이가 가장 긴 다리리간드로 연결된 화합물 12가 활성면에서는 가장 높았으나 생성된 고분자의 분자량은 가장 낮게 나타났다. 이런 결과들은 다리리간드인 polymethylene이 미치는 전기적 및 입체적 영향으로 설명될 수 있다. 다리의 길이가 길어지면 polymethylene이 가지는 전자주개 특성이 활성점을 안정화시켜 활성을 향상시키며, 다리의 길이가 길어지면 두 활성점 사이의 거리가 멀어져 활성점 사이에 작용하는 입체적인 영향을 감소시켜 정지반응인 β -H 제거가 잘 일어나 생성되는 syndiotactic polystyrene의 분자량이 감소하게 된다.

ABSTRACT: The polymethylene-bridged dinuclear half-titanocenes $[(CH_2)_n(C_5H_4)_2][TiCl_3]_2$ ($n=5$ (10), 7(11), 9(12)) have been synthesized by treating the distannylated derivatives of the ligands with two equivalents of $TiCl_4$ in toluene. All complexes are characterized by IR, 1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectrometry. In order to examine the catalytic properties of the dinuclear complexes styrene polymerization has been conducted in the presence of MMAO. From the polymerization experiments it was found that (i) all the prepared complexes 10-12 produced syndiotactic polystyrenes, (ii) the complex 12 holding the longest bridging ligand exhibited the highest activity but produced a polymer having the smallest molecular weight among the polymethylene-bridged dinuclear half-titanocenes. This behavior was attributed to the influence of electron-donating caused by the polymethylene bridge between two active centers as well as the effect of steric congestion around metal center caused by the proximal distance between two active sites.

Keywords: half-titanocene, styrene polymerization, dinuclear, syndiotactic polystyrene, metallocene.

서 론

메탈로센화합물에 의한 고분자 제조기술은 새로운 구조를 가진 고분자물질을 생성할 수 있고, 생성되는 고분자의 물성을 조절할 수 있다는 장점으로 인해 최근 많은 주목을 받고 있다.¹⁻⁴ 지난 20년간 여러 종류의 메탈로센화합물이 합성되었으며, 이들을 이용한 중합과 중합된 고분자의 물성을 조사하는 연구가 집중적으로 수행되어 메탈로센의 전기적 입체적 특성이 중합과 생성되는 고분자의 특성에 미치는 영향에 대한 많은 이해가 이루어지고 있다.⁵⁻⁷ 메탈로센연구에서 가장 핵심적인 과제는 새로운 구조를 가진 메탈로센화합물의 합성, 메탈로센화합물을 기존 중합공정에 이용하기 위한 메탈로센의 효과적인 불균일화 방법의 확립, 그리고 조촉매인 methylaluminumoxane (MAO)의 효율적인 합성과 대체 조촉매의 고안 등의 세 가지로 볼 수 있다. 이중 새로운 메탈로센의 합성은 가장 많은 연구가 수행되었으나 독립적인 기술을 확보하기 위해서는 여전히 가장 중요한 과제이다.

새로운 메탈로센으로서 두 개의 메탈로센이 연결된 dinuclear metallocene을 촉매로 이용하는 연구는 1993년 Mülhaupt의 연구를 시작으로 최근까지 많은 연구가 수행되었다.⁸⁻¹⁰ 하지만 보고된 대부분의 연구는 주로 한 가지 종류의 다리리간드를 가진 dinuclear metallocene을 합성하고 이들의 특성을 연구하는 것이었으나, 본 연구실에서는 연결다리의 길이와 구조가 다른 몇 가지 시리즈의 dinuclear metallocene을 합성하여 다리리간드의 특성과 dinuclear metallocene의 특성과의 상관관계를 찾으려는 연구를 수행하여 왔다.¹¹⁻¹⁸ 일반적인 메탈로센(mononuclear metallocene)과 비교하여 dinuclear metallocene이 중합촉매로서 가지는 가장 매력적인 점은 일반 메탈로센은 리간드와 중심금속이라는 두 가지 요소를 잘 조합하여 촉매특성을 조절할 수 있으나, dinuclear metallocene은 리간드와 중심금속외에 촉매특성에 영향을 미치는 요소로서 두 개의 메탈로센을 연결시키는 다리리간드가 존재한다는 점이다. 이는 dinuclear metallocene에 존재하는 다리리간드의 특성을 조절함으로써 전체적인 메탈로센의 특성을 mononuclear metallocene보다 더욱 다양하게 조절할 수 있을 가능성이 있을 것으로 기대되기 때문이

다. 실제로 본 연구실에서 수행한 연구결과는 이와 같은 아이디어가 적용됨을 알 수 있었다. 예로써 Kaminsky 형의 촉매 두 개가 polysiloxane과 polymethylene으로 연결된 dinuclear metallocene의 중합특성을 조사한 결과에 의하면 다리리간드의 길이가 길어지면 촉매의 활성이 점차로 증가하였으나 중합으로 생성되는 고분자의 분자량은 오히려 감소하는 것으로 나타나 다리리간드의 종류와 길이에 따라 dinuclear metallocene의 중합특성이 다양하게 변화하는 것을 보여주었다.^{11,12}

본 논문에서는 dinuclear metallocene 연구의 일환으로서 syndiotactic polystyrene (SPS)를 제조하는 half-titanocene이 여러가지 길이의 polymethylene 다리로 연결된 dinuclear half-titanocene을 합성하고 이들의 중합결과를 조사하여 다리리간드가 촉매 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

시약 및 분석법. 모든 실험은 물과 산소가 제거된 질소분위기 하에서 수행되었으며, 물과 산소에 민감한 시약과 화합물들은 glove box (CA model HE-493)에서 보관하여 사용하였다. 실험에 사용된 용매인 THF, 에테르, 헥산, 톨루엔은 sodium/benzophenone중에서 증류하여 사용하였으며, 1,5-dibromopentane, 1,7-dibromoheptane, 1,9-dibromononane은 P₂O₅로 증류한 후 사용하였다. Sodium cyclopentadienylide (2 M solution in THF, Aldrich Co. USA : CpNa), n-BuLi (2.5 M solution in hexane, Aldrich Co. USA), trimethyltin chloride (Aldrich Co. USA : SnMe₃Cl), titanium (IV) chloride (Aldrich Co. USA : TiCl₄)는 별도의 정제없이 사용하였다. 중합에 도입된 공촉매로는 modified methylaluminumoxane (type4, 11.6% Al in toluene, Akzo U.S.A)를 사용하였으며, 스티렌 (Junsei Chem. Co.)은 NaOH로 정제하여 사용하였다. 분석에는 IR (JASCO FT/IR-5300), NMR (Bruker DPX-300 FT-NMR), 질량분석 (VG-Autospec Ultima E)과 GPC (Waters 150-CV)를 사용하였다.

Pentamethylenediylbis (cyclopentadienyltitanium trichloride) (10, PMDT)의 합성. Dilithium 1,5-

dicyclopentadienylpentane (1.07 g, 5.04 mmol)/에테르 (50 mL)를 0 °C 중탕에 담고 trimethyltin chloride (2.21 g, 11.1 mmol)/에테르 (10 mL)를 적가하면 서서히 상온으로 올라가면서 노란색 현탁액이 형성된다. 6시간 반응시킨 후 LiCl를 celite하에서 여과하여 제거하고 감압하에서 에테르를 제거하면 노란색 오일의 distannylated 1,5-dicyclopentadienylpentane이 80% 수율 (2.12 g, 4.03 mmol)로 얻어진다. 합성된 trimethyltin 화합물/톨루엔 (50 mL)을 0 °C 중탕에 담고 TiCl₄ (0.975 mL, 8.86 mmol)를 적가한다. 반응즉시 흑갈색 용액이 형성되고 상온으로 승온시킨 후 4시간 후에 검은색 고체를 celite하에서 여과하여 제거하고 톨루엔을 감압하에서 제거한다. 에테르를 부가하고 교반후에 에테르에 녹지않는 고체를 celite하에서 여과하여 제거한다. 에테르를 감압하에서 제거하고 헥산을 부가한 후 여과하면 노란색 고체가 얻어진다 (노란색 고체 0.408 g, 20%). mp 87~89 °C. IR (KBr, Cm⁻¹): 3099, 2934, 1485, 1464, 841, 777. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ 6.93 (t, 4H, C₅H₄), 6.82 (t, 4H, C₅H₄), 2.86 (t, 4H, CH₂), 1.72 (t, 4H, CH₂), 1.46 (m, 2H, CH₂). ¹³C-NMR (75.46 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ 145.0, 124.1, 123.4, 32.1, 29.8, 29.4. EI / MS : 504 (M⁺).

Heptamethylenediylbis (cyclopentadienyltitanium trichloride) (**11**, HMDT)의 합성. Dilithium 1,7-dicyclopentadienylheptane (0.648 g, 2.70 mmol)/에테르 (50 mL)를 0 °C 중탕에 담고 trimethyltin chloride (1.18 g, 5.92 mmol)/에테르 (10 mL)를 적가하면 서서히 상온으로 올라가면서 노란색 현탁액이 형성된다. 6시간 반응시킨 후 LiCl를 celite하에서 여과하여 제거하고 감압하에서 에테르를 제거하면 노란색 오일의 distannylated 1,7-dicyclopentadienylheptane이 80% 수율 (1.19 g, 2.15 mmol)로 얻어진다. 합성된 trimethyltin 화합물/톨루엔 (50 mL)을 0 °C 중탕에 담고 TiCl₄ (0.519 mL, 4.73 mmol)를 적가한다. 반응즉시 흑갈색 용액이 형성되고 상온으로 승온시킨 후 4시간 후에 검은색 고체를 celite하에서 여과하여 제거하고 톨루엔을 감압하에서 제거한다. 에테르를 부가하고 교반후에 에테르에 녹지않는 고체를 celite하에서 여과하여 제거한다. 에테르를 감

압하에서 제거하고 헥산을 부가하고 교반후 헥산에 녹은 부분을 기울여 따르면 갈색 오일이 얻어진다 (갈색 오일 0.46 g, 40%). IR (Cm⁻¹): 3107, 2932, 1487, 1460, 802. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ 6.92 (t, 4H, C₅H₄), 6.82 (t, 4H, C₅H₄), 2.84 (t, 4H, CH₂), 1.66 (tt, 4H, CH₂), 1.37 (m, 6H, CH₂). ¹³C-NMR (75.46 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ 145.6, 124.1, 123.6, 32.2, 30.1, 29.6, 29.3. EI/MS : 532 (M⁺).

Nonamethylenediylbis (cyclopentadienyltitanium trichloride) (**12**, NMDT)의 합성. Dilithium 1,9-dicyclopentadienylnonane (1.88 g, 7.01 mmol)/에테르 (50 mL)를 0 °C 중탕에 담고 trimethyltin chloride (3.07 g, 15.4 mmol)/에테르 (10 mL)를 적가하면 서서히 상온으로 올라가면서 노란색 현탁액이 형성된다. 6시간 반응시킨 후 LiCl를 celite하에서 여과하여 제거하고 감압하에서 에테르를 제거하면 노란색 오일의 distannylated 1,9-dicyclopentadienylnonane이 80% 수율 (3.26 g, 5.60 mmol)로 얻어진다. 합성된 trimethyltin 화합물/톨루엔 (50 mL)을 0 °C 중탕에 담고 TiCl₄ (1.35 mL, 12.3 mmol)를 적가한다. 반응즉시 흑갈색 용액이 형성되고 상온으로 승온시킨 후 4시간후에 검은색 고체를 celite하에서 여과하여 제거하고 톨루엔을 감압하에서 제거한다. 에테르를 부가하고 교반후에 에테르에 녹지않는 고체를 celite하에서 여과하여 제거한다. 에테르를 감압하에서 제거하고 헥산을 부가하고 교반후 헥산에 녹은 부분을 기울여 따르면 갈색 오일이 얻어진다 (갈색 오일 1.26 g, 40%). IR (Cm⁻¹): 3107, 2928, 1487, 1462, 829, 781. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ 6.92 (t, 4H, C₅H₄), 6.83 (t, 4H, C₅H₄), 2.83 (t, 4H, CH₂), 1.64 (tt, 4H, CH₂), 1.31 (m, 10H, CH₂). ¹³C-NMR (75.46 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ 145.8, 124.1, 123.6, 32.3, 30.2, 29.7, 29.7, 29.6. EI/MS : 560 (M⁺).

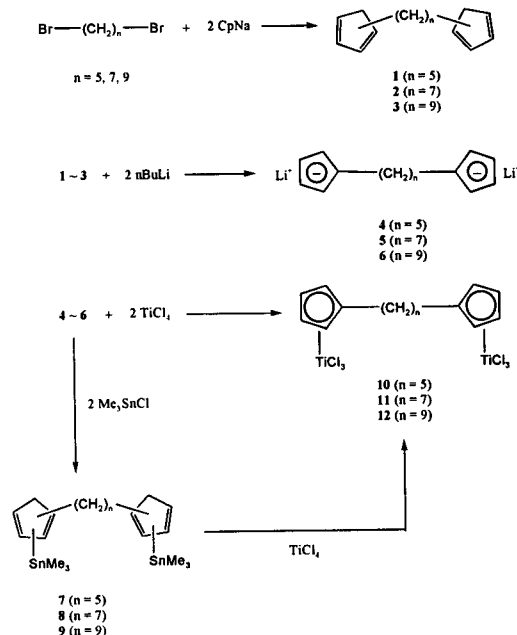
중합. 스티렌 중합은 400 mL 유리반응기를 사용하여 반응기 내부의 수분과 공기를 제거하기 위하여 감압과 건조된 질소의 충전과정을 3회 이상 반복하였으며 중합온도는 순환항온조를 이용하여 일정하게 유지하였다. 중합은 유리반응기에 톨루엔, 스티렌, MMAO, 촉매 순으로 주입하여 행하였고 일정시간

(스티렌 중합: 2시간)이 지난 후 소량의 염산이 함유된 메탄올을 넣고 중합체를 침전시켜 중합을 종료하였다. 생성된 중합체는 60 °C에서 48시간 동안 감압하에 건조시킨 후 얻은 중합체의 무게를 중합시간과 넣어준 촉매의 농도로 나누어 촉매활성 (Kg-Polymer/[Ti]×h×atm)을 구하였다. 중합체의 열적 성질은 시차주사열량계를 이용하여 20 °C/min로 가열하면서 녹는점을 측정하였다.

결과 및 고찰

Dinuclear Half-titanocene의 합성. 메탈로센 중합 촉매를 메탈로센의 구조를 기준으로 분류하면 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫째는 두 개의 Cp를 가진 bent-metallocene으로 소위 Kaminsky 형의 화합물이며, 주로 polyolefin을 제조하는 촉매들이다.^{1,2} 두 번째 종류는 한 개의 Cp를 가진 half-metallocene으로서 SPS를 제조하는데 이용되는 것이며,¹⁶⁻¹⁸ 마지막으로 Cp를 가지지 않은 non-metallocene 화합물로서 최근에 많은 주목을 받고있는 Brookhart 형의 촉매 등이 이에 속한다.^{19,20} 본 연구에서 조사된 메탈로센은 half-titanocene인 CpTiCl₃ 두 개가 polymethylene, [- (CH₂)_n-]으로 연결된 것으로서 n이 5, 7, 9인 화합물이며, SPS제조에 이용될 수 있는 촉매이다.

3가지 화합물은 동일한 방법을 통해 합성될 수 있으며, 자세한 경로는 Scheme 1에 표시되어 있다. CpNa를 해당하는 dibromide와 반응시키면 말단에 Cp가 치환된 polymethylene 리간드, **1-3**가 생성된다. 생성된 리간드의 ¹H NMR은 여러 가지 이성질체가 혼합되어 존재함을 보여주는데, 이는 polymethylene이 Cp 고리에 결합되는 위치가 다른 화합물이 동시에 생성되었기 때문이다. 이들 이성질체들을 염기로 처리하면 모두 같은 음이온을 생성하므로 더 이상의 분리정제과정은 필요하지 않았다. 생성된 dimetallic 염을 직접 TiCl₄와 반응시키면 목적한 dinuclear metallocene, **10-12**를 만들 수 있었으나 수율(10%)이 매우 낮다. 하지만 dimetallic 염을 trimethyltin chloride로 처리하여 trimethyltin이 결합된 리간드 (**7,8,9**)를 합성하고, 이를 TiCl₄와 반응시키면 비교적 높은 수율(40%)로 dinuclear half-



Scheme 1

metallocene을 얻을 수 있었다.²¹

생성된 화합물은 수소 및 탄소 NMR과 질량분석으로 구조가 규명되었다. 합성된 세 가지 dinuclear half-titanocene은 추가된 CH₂기 외에는 구조가 기본적으로 같으며, 이들의 수소 및 탄소 NMR은 이러한 구조적인 특징을 잘 보여주고 있다. 우선 Cp 고리에 존재하는 8개의 수소는 두 쌍의 pseudotriplet으로 6.93과 6.82 ppm에서 나타난다. 결합 다리인 polymethylene의 수소는 Cp 고리에 결합된 methylene 수소가 triplet으로 2.86 (화합물 **10**), 2.84 (화합물 **11**), 2.83 (화합물 **12**) ppm에서, 그 다음 methylene 수소는 1.72(**10**), 1.66(**11**), 1.64(**12**) ppm에서 나타나며, Cp로부터 3번째 이상 떨어진 중앙의 methylene 수소들은 더 분리되지 않고 1.46 (**10**), 1.37(**11**), 1.31(**12**) ppm에서 겹쳐서 나타나게 되는데, methylene 길이가 길어짐에 따라 화학적 이동이 고자장쪽으로 조금씩 이동하는 경향을 보였다. 이것은 methylene의 수가 증가함에 전자밀도가 증가하기 때문으로 설명된다. 합성된 dinuclear half-titanocene의 구조는 탄소 NMR에서도 잘 보여진다. Cp고리의 5개 탄소는 3개의 resonance로 145, 124, 123 ppm에서 나타나며, 다리리간드와 결

합된 bridgehead 탄소의 화학적 이동은 가장 작은 피크로 나타나는 145 ppm의 것으로 쉽게 구별된다. 일반적으로 dinuclear metallocene의 경우에는 탄소 NMR에서 bridgehead 탄소가 가장 낮은 위치에서 나타나는 반면 ansa-metallocene에서는 bridgehead 탄소가 가장 높은 자기장에서 나타나므로 bridgehead 탄소의 화학적 이동의 상대적인 위치는 생성된 화합물이 ansa 형태의 배위구조인지 dinuclear 형태 인지를 확인하는데 매우 유용하게 사용된다.^{22,23} 본 실험에서 합성된 화합물의 탄소 NMR은 모두 bridgehead 탄소의 화학적 이동이 가장 낮은 위치에 나타나 분리된 화합물이 dinuclear half-titanocene의 구조를 가짐을 알 수 있었다. Dinuclear half-titanocene의 생성은 질량분석을 통해 더욱 분명하게 확인되었다. 화합물 **10**, **11**, **12**의 질량분석 스펙트럼은 모두 각각의 molecular ion인 질량 504, 532, 560에 해당되는 피크를 명확하게 보여 주었다.

Dinuclear Half-titanocene의 Styrene 중합. 본 실험에서 제조된 세 가지 촉매의 활성점은 기본적으로 전형적인 SPS 제조촉매인 CpTiCl₃의 구조를 가지고 있으나 이들이 서로 다른 길이의 polymethylene으로 연결된 구조이다. 따라서 이들은 SPS제조 촉매의 특성을 가질 것으로 기대되며 실제로 여러 가지 조건에서 제조된 polystyrene의 T_m은 260 °C 이상으로 나타나 SPS가 생성되었음을 알 수 있었다. 실험 결과 (Table 2-5)는 본 실험에서 만들어진 dinuclear metallocene의 특성 및 다리리간드의 영향을 조사하기 위하여 다른 half-metallocene 및 dinuclear metallocene의 실험 결과와도 비교하였다.

촉매구조의 영향. 촉매가 PMDT(**10**), HMDT (**11**), NMDT(**12**)로 변환에 따라 촉매의 활성은 중합조건에 상관없이 증가하고 있다. 이는 CpTiCl₃ 사이의 간격이 넓어질수록 촉매활성이 증가함을 나타내는 것이며, 특히 9개의 methylene기를 다리리간드로 가진 화합물 **12**는 다른 촉매에 비해 높은 활성을 보이고 있다. 이와 같이 다리의 길이가 길어짐에 따라 촉매활성이 올라가는 경향은 dinuclear metallocene에서 일반적으로 관찰되는 결과이다. 합성된 SPS의 입체규칙성을 나타내는 syndiotactic index (SI)는 촉매가 **10**에서 **12**로 변화함에 따라 조금씩 낮아지는 경향을 보여 dinuclear metallocene에 존재하는 두

Table 1. Summary of ¹H- and ¹³C-NMR Data^a

compound	assignment	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
[(C ₅ H ₄) ₂ (CH ₂) ₃](TiCl ₃) ₂ PMDT, 10	C ₅ H ₄	6.93 (t, 2.7)	145.0 ^b
		6.82 (t, 2.7)	124.1
	CH ₂	2.86 (t, 7.8)	32.1
		1.72 (tt, 7.8)	29.8
		1.46 (m)	29.4
[(C ₅ H ₄) ₂ (CH ₂) ₇](TiCl ₃) ₂ HMDT, 11	C ₅ H ₄	6.92 (t, 2.7)	145.6 ^b
		6.82 (t, 2.7)	124.1
	CH ₂	2.84 (t, 7.8)	32.2
		1.66 (tt, 7.8)	30.1
		1.37 (m)	29.6
			29.3
[(C ₅ H ₄) ₂ (CH ₂) ₉](TiCl ₃) ₂ NMDT, 12	C ₅ H ₄	6.92 (t, 2.7)	145.8 ^b
		6.83 (t, 2.7)	124.1
	CH ₂	2.83 (t, 7.8)	32.3
		1.64 (tt, 7.8)	30.2
		1.31 (m)	29.7
			29.7
			29.6

^a Chemical shifts are in ppm and solvent is CDCl₃.

^b Resonance assigned to bridgehead carbon.

활성점의 간격이 넓어질수록 생성되는 고분자의 입체규칙성은 감소하였다. 생성되는 고분자의 분자량은 다리리간드의 길이가 가장 짧은 촉매 **10**에서 제조된 것이 가장 작았으며, 다리리간드의 길이가 가장 긴 촉매 **12**로부터 제조된 것이 가장 크게 나타났다. 이와 같은 결과들은 dinuclear half-titanocene에서 다리리간드가 촉매의 중합특성에 많은 영향을 미침을 보여주는 것이며, 이는 Kaminsky형의 metallocene이 두 개 연결된 dinuclear metallocene에서도 알려진 결과로써 다리리간드의 입체적 전기적인 특성에 기인된 결과로 이해할 수 있다.^{11,12}

실험에서 나타난 결과들은 polymethylene 다리를 가진 half-metallocene이 중합계에서 보이는 전기적 입체적인 특성에 의한 것이며, 그림에 표시된 바와 같이 크게 3가지의 요소로 설명된다. 첫째는 polymethylene 다리리간드가 촉매 특성에 기여하는 전기적인 영향으로써 -CH₂-이 가지는 전자주개 특성이며, 길이가 길어짐에 따라 전자주개 효과는 커진다. 중합촉매의 활성점은 일반적으로 전자가 부족한

Table 2. Polymerization of Styrene Initiated with PMDT and MMAO Cocatalyst

temp. (°C)	[Al]/[Ti]	[styrene]	activity	SI (wt%)	T_m (°C)
40	1000	0.35	7.3	93	263
	2000	0.35	19.2	87	262
	1000	1.04	14.1	94	266
	2000	1.04	29.4	90	265
70	1000	0.35	58.8	66	247
	2000	0.35	14.7	60	246
	1000	1.04	16.6	67	260
	2000	1.04	52.1	73	261

Polymerization condition : [Ti]= 3.0×10^{-5} mol/L, 2 h 100 mL.
Activity : Kg-PS/mol·Ti·h, Styrene concentration : mol/L.

Table 3. Polymerization of Styrene Initiated with HMDT and MMAO Cocatalyst

temp. (°C)	[Al]/[Ti]	[styrene]	activity	SI (wt%)	T_m (°C)
40	1000	0.35	11.4	85	260
	2000	0.35	40.2	82	259
	1000	1.04	12.8	92	264
	2000	1.04	34.7	88	264
70	1000	0.35	7.4	63	247
	2000	0.35	20.1	61	245
	1000	1.04	18.6	71	257
	2000	1.04	59.7	79	258

Polymerization condition : [Ti]= 3.0×10^{-5} mol/L, 2 h 100 mL.
Activity : Kg-PS/mol·Ti·h, Styrene concentration : mol/L.

Table 4. Polymerization of Styrene Initiated with NMDT and MMAO Cocatalyst

temp. (°C)	[Al]/[Ti]	[styrene]	activity	SI (wt%)	T_m (°C)
40	1000	0.35	57	87	262
	2000	0.35	242	76	254
	1000	1.04	24	94	266
	2000	1.04	55	91	264
70	1000	0.35	76	54	245
	2000	0.35	114	52	237
	1000	1.04	28	83	260
	2000	1.04	95	91	260

Polymerization condition : [Ti]= 3.0×10^{-5} mol/L, 2 h 100 mL.
Activity : Kg-PS/mol·Ti·h, Styrene concentration : mol/L.

양이온의 특성을 띠므로 다리리간드가 활성점에 전자 밀도를 향상시켜 주면 활성점이 안정화되어 촉매 활성 증가의 효과가 나타난다. 또한 촉매 활성점의 전자 밀도 증가는 활성점에 배위된 단량체가 고분자쇄로 삽입되고 난 후에 생성되는 전자가 매우 부족한 불포화

Table 5. Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of the Selected SPS Prepared by the Various Dinuclear Catalyst

catalyst	polymerization temp. (°C)	[styrene]	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n
PMDT	40	1.04	101	2.8
		0.35	21	1.5
	70	1.04	54	2.1
		0.35	31	1.7
HMDT	40	1.04	117	2.4
		0.35	61	2.2
	70	1.04	130	2.8
		0.35	22	1.6
NMDT	40	1.04	70	2.2

Polymerization condition : [Ti]= 3.0×10^{-5} mol/L, 2 h 100 mL.
[Al]/[Ti]=2000, Styrene concentration : mol/L.

된 활성점 (unsaturated active site)의 안정성을 향상시켜 정지반응인 β -H 제거가 억제되어 생성되는 고분자의 분자량이 증가되는 효과도 가져올 것으로 예상되며, 이러한 예상은 본 실험에서 관찰된 결과와 일치된다. 두 번째는 dinuclear metallocene에 존재하는 두 활성점의 상호작용에 의한 전기적인 영향으로써 전자끌개 효과이다. 두 개의 활성점이 서로 가까이 존재하면 전자가 부족한 상대 활성점의 특성이 서로에게 영향을 미쳐 전술한 다리리간드의 효과와는 반대로 전자끌개 효과에 의한 활성감소와 분자량 감소가 나타날 것이다. 이러한 효과는 두 활성점의 거리와 밀접하게 연결되어 있으므로 입체적인 효과와도 상관성이 많다. 서로의 활성점이 멀리 떨어져 있으면 활성점에 의한 전자끌개 효과는 감소하게 되어 촉매 특성에 별 영향을 미치지 않을 것이나, 활성점이 서로 가까이 존재하면 많은 영향이 미칠 것이다. 이러한 효과는 본 실험에서 관찰된 결과와 잘 일치하고 있다. 세 번째 촉매의 중합특성을 나타내는 매우 중요한 요소로서 dinuclear metallocene에서 나타나는 입체적인 효과이다. 촉매가 가지는 입체적인 특징으로 인해 활성점 주위의 공간이 작아지면 단량체의 배위가 어려워져 중합속도가 저하되지만 입체규칙성이 향상되고 중합 종결단계인 β -H 제거가 억제되어 분자량이 증가되는 결과를 가져온다. 반면 두 활성점의 거리가 멀어지면 입체적인 효과는 점차로 감소할 것이다.

본 실험실에서 합성된 3가지 dinuclear metallocene의 실험결과와 전술한 메탈로센의 3가지 전기적 입체적 효과를 관련시키면 다음과 같이 설명될 수 있다. 리간드의 길이가 길어질수록 전기적인 전자주게 효과가 증가하며, 두 활성점 사이의 공간이 커져서 입체적인 방해는 감소할 것으로 짐작된다. 이는 다리의 길이가 증가함에 전기적인 영향에 의한 활성 증가, 입체규칙성 감소, 분자량 증가의 효과를 가져올 것이며, 입체적인 영향에 의한 활성증가, 입체규칙성 감소, 분자량 감소의 효과를 가져올 것으로 예상된다. 이러한 예상은 실험결과 나타난 dinuclear half-titanocene의 활성 및 입체규칙성 결과와는 잘 일치하고 있다. 하지만 제조된 SPS의 분자량은 다리 길이가 증가함에 따라 증가하여 촉매의 전기적인 영향과는 일치하지만 입체적인 효과와는 상반되고 있다. 다리의 길이가 길어지면 β -H 제거가 용이해져 분자량이 줄어드는 과가 기대되기 때문이다. 실험결과를 바탕으로 본다면 분자량을 결정하는 전기적 및 입체적 효과의 상반된 영향에서 분자량을 향상시키는 전기적인 효과가 분자량을 감소시키는 입체적인 효과보다 크게 작용하여 결과적으로 분자량을 향상시키는 것으로 해석할 수 있다.

중합조건의 영향. 중합조건은 촉매의 중합특성에 매우 큰 영향을 미치며, 메탈로센의 중합에서 중요한 중합조건으로는 조촉매인 aluminoxane (MAO)의 양, 중합온도, 단량체의 농도 등이다.

첫째로 조촉매가 중합에 미치는 영향을 보면 Table 2-4에서 나타난 바와 같이 모든 중합에서 [Al]/[Ti]비가 1000에서 2000으로 증가하면 활성이 2배 이상 현저하게 증가하였다. 조촉매의 양이 증가하면 활성이 증가하는 것은 메탈로센 중합에서는 일반적인 경향이다. 조촉매의 양이 생성되는 고분자의 입체규칙성에 미치는 영향을 보면 본 실험에서 사용된 3가지 촉매인 PMDT, HMDT, NMDT에서 공통적으로 두 가지의 경향성이 관찰된다. 첫째는 조촉매의 양이 향상됨에 따라 SI값이 낮아지는 것이다. 예로써 중합온도 40 °C에서 PMDT를 이용하여 중합시 [Al]/[Ti]비를 1000에서 2000으로 변화시키면 얻어지는 SPS의 SI 값은 93%에서 87%로 낮아진다. 이러한 경향은 중합온도가 40 °C인 경우의 모든 실험과 중합온도 70 °C에서 단량체의 농도가 0.35

mol/L일 때 촉매의 종류에 관계없이 나타났다. 두 번째는 조촉매의 양이 증가함에 따라 생성되는 SPS의 입체규칙성이 증가하는 경우이다. 촉매의 구조에 관계없이 단량체의 농도를 1.04 mol/L로 하여 70 °C에서 중합시켜 제조된 고분자의 SI는 [Al]/[Ti]비가 1000에서 2000으로 증가함에 따라 6-8% 정도 (PMDT : 67 → 73, HMDT : 71 → 79, NMDT : 83 → 91) 향상되었다. 이는 입체규칙성에 미치는 조촉매의 영향이 단량체의 농도에 따라 다음을 보여주는 것이다.²⁴

두 번째로 중합에 미치는 반응온도를 보면 이 역시 단량체의 농도에 따라 두 가지의 상반된 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 단량체의 농도가 낮은 경우 (0.35 mol/L)에서는 3가지 촉매가 공통적으로 중합온도가 상승함에 따라 활성과 생성되는 고분자의 분자량이 모두 감소하였다. 반면 단량체의 농도가 1.04 mol/L에서는 중합온도가 상승하면 활성은 증가하고 분자량은 감소하였다. 이와 같은 단량체 농도 변화에서의 반응온도 상승에 따른 활성의 증가는 촉매의 열적인 안정성과 관련되어 설명될 수 있다. 일반적으로 메탈로센 촉매 자체의 열 안정성이 부족하면 온도가 상승함에 따라 촉매의 분해가 가속화되어 활성이 저하되는 결과를 가져온다. 단량체의 농도가 증가하면 촉매활성점 주위에 단량체의 농도가 커지게 되어 결과적으로 촉매활성점의 열 안정성을 향상시키는 효과를 기대할 수 있다. 촉매활성점은 전자가 매우 부족한 상태인 반면 단량체는 중합계 내에서 전자를 가장 풍부하게 가진 물질이므로 단량체 농도를 증가시키면 전자가 풍부한 단량체와 전자가 부족한 촉매활성점 사이의 상호작용이 많아지므로 촉매활성점에 전자가 제공되는 효과가 나타난다. 전자가 부족한 활성점에 전자가 제공되면 촉매의 전자결핍정도가 줄어들게 되며, 이는 곧 촉매의 안정성을 향상시켜 촉매의 중합활성을 상승시킨다. 중합온도가 증가함에 따라 생성되는 고분자의 분자량은 반응조건에 상관없이 감소하고 있다. 이것은 메탈로센 중합에서 나타나는 일반적인 경향으로써 중합온도가 상승하면 정지반응이 급하게 빨라지기 때문으로 이해되고 있다.

반응에 미치는 단량체의 농도는 조촉매의 양과 반응온도에 따라서 다양한 영향을 미친다. 이 외에도 단량체의 농도는 생성되는 고분자의 분자량과 입체규

칙성에 영향을 미친다. Table에 나타난 바와 같이 단량체의 농도가 증가하면 생성되는 고분자의 분자량과 SI 값이 증가한다. 단량체의 농도가 중합에 미치는 결과는 매우 복잡하고 실험에 따른 재현성이 부족하여 조직적이고 정량적인 연구가 드물다. 최근 Resconi는 프로필렌 중합에서의 단량체 농도가 중합에 미치는 영향을 비교적 자세하게 연구하였으며, 그의 결과는 본 실험에서 관찰된 경향과 일치한다.²⁴ 이에 의하면 단량체의 농도가 증가하면 활성점에 단량체가 배위되는 시간이 빨라져 활성점의 배위자리가 불포화된 상태로 존재하는 시간이 상대적으로 짧아지므로 불포화된 상태에서 진행되는 고분자주쇄 입체구조의 이성질화가 일어나는 기회가 감소하게 되어 입체규칙성이 큰 고분자가 생성되는 것으로 이해되었다. 또한, 단량체의 농도 증가에 따라 생성되는 고분자의 분자량이 증가하는 것은 반응계 내에 단량체의 농도가 커지면 활성점에 단량체가 배위되는 속도가 빨라져서 중합 성장속도가 증가되기 때문으로 설명된다. 이때 단량체의 농도가 증가함에 따라 메탈로센 중합에서 정지반응의 중요한 메카니즘 중의 하나인 단량체로의 사슬이동 속도도 빨라질 것으로 기대된다. 하지만 전체적으로 성장속도의 향상정도가 정지속도의 향상정도보다 크므로 생성되는 고분자의 분자량을 증가시키는 것으로 이해된다.

결 론

길이가 다른 polymethylene 다리를 가진 3가지 half-titanocene PMDT(**10**), HMDT(**11**), NMDT(**12**)을 합성하고 이들의 스티렌 중합특성을 조사하였다. 이들은 모두 trimethyletin이 치환된 전구체화합물을 합성하여 이를 $TiCl_4$ 와 반응시켜 얻어졌으며, 수율은 약 40-50% 정도였다. 합성된 화합물들은 수소와 탄소 NMR 및 질량분석을 통해 구조가 확인되었다. 합성된 화합물의 중합촉매 특성을 조사하기 위해 여러 가지 반응조건에서 스티렌 중합이 수행되었다. 중합결과 촉매활성은 길이가 가장 긴 polymethylene으로 연결된 dinuclear half-titanocene인 NMDT가 가장 높았으며, 다리의 길이가 짧아질수록 활성은 감소하였다. 또한, 조촉매의 양이 증가할수록 활성이 증가하는 전형적인 메탈로센 중합의 경향을

보였다. 반면 생성된 고분자의 입체규칙성 정도를 표시하는 SI값은 길이가 짧은 다리간드로 연결된 PMDT로부터 생성된 고분자가 가장 크게 나타났다. 단량체의 농도가 중합에 미치는 영향을 보면 단량체의 농도가 증가함에 따라 생성되는 고분자의 분자량과 입체규칙성이 향상되었다. 이와 같은 dinuclear half-titanocene의 중합특성 및 생성된 고분자의 특성은 중합시 생성된 촉매활성점의 전기적 입체적인 영향에 기인되는 것으로 이해하였으며, 이러한 이해는 실험결과와 잘 일치하였다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 학술진흥재단 첨단공학(신소재 분야)연구의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. M. Thaylor, *Chem. Eng. News*, **73**, 15 (1995).
2. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, and R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995).
3. P. C. M hring and N. J. Covile, *J. Organomet. Chem.*, **479**, 1 (1994).
4. A. D. Horton, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 158 (1994).
5. U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jungling, R. M. Ihaupt, and F. Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994).
6. M. K. Leclerc and H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9024 (1996).
7. W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrman, and A. Winter, *New J. Chem.*, **14**, 499 (1990).
8. S. Jüngling, R. Mülhaupt, and H. Plenio, *J. Organomet. Chem.*, **460**, 191 (1993).
9. T. U. Shioda, M. L. H. Green, J. Haggitt, and X. Yan, *J. Organomet. Chem.*, **518**, 155 (1996).
10. Y. Corey, J. L. Huhmann, and N. P. Rath, *Inorg. Chem.*, **34**, 3203 (1995).
11. S. K. Noh, J. Kim, J. Jung, C. S. Ra, D. H. Lee, H. B. Lee, S. W. Lee, and W. S. Huh, *J. Organomet. Chem.*, **580**, 90 (1999).
12. 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).
13. S. K. Noh, S. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, and H. B.

폴리메틸렌 다리를 가진 Dinuclear Half-Titanocene 합성과 이에 의한 스티렌 중합 연구

- Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **18**, 618 (1997).
14. D. H. Lee, K. B. Yoon, E. H. Lee, S. K. Noh, C. S. Lee, and W. S. Huh, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 325 (1996).
15. 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).
16. D. H. Lee, K. B. Yoon, H. J. Kim, S. S. Woo, and S. K. Noh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2187 (1998).
17. D. H. Lee, K. B. Yoon, S. K. Noh, and S. S. Woo, *Macromol. Symp.*, **118**, 129 (1997).
18. D. H. Lee, K. B. Yoon, S. K. Noh, and S. S. Woo, *Polymer*, **38**, 1481 (1998).
19. C. M. Killian, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *Organometallics*, **16**, 2005 (1997).
20. L. K. Johnson, S. Mecking, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996).
21. L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, O. Sudmeijer, I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, and L. G. Kuz'mina, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2308 (1998).
22. T. Cuenca, A. Padilla, P. Royo, M. Parra-Hake, M. A. Pellinghelli, and A. Tiripicchio, *Organometallics*, **14**, 848 (1995).
23. A. Cana, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, B. Royo, and P. Royo, *Organometallics*, **13**, 1688 (1994).
24. L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonna, H. Rychlicki, and R. Zeigler, *Macromolecules*, **28**, 6667 (1995).