

다리리간드의 구조가 이핵 CGC의 중합 특성과 생성된 에틸렌/스티렌 공중합체에 미치는 영향

팜나탄 · 뉴엔티두휴엔 · 웅티레탄 · 노석균[†]

영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부

(2010년 9월 27일 접수, 2010년 11월 9일 수정, 2010년 11월 12일 채택)

Effects of Structure of the Bridge on Polymerization Behavior of Dinuclear Constrained Geometry Catalysts and Properties of Ethylene-Styrene Copolymers

Nhat Thanh Pham, Thi Dieu Huyen Nguyen, Nguyen Thi Le Thanh, and Seok Kyun Noh[†]

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,

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

(Received September 27, 2010; Revised November 9, 2010; Accepted November 12, 2010)

초록: 굵은 특성을 가진 다리리 연결된 이핵 CGC 6개의 공중합특성을 조사하였다. 6개의 화합물 중에서 3개는 길이가 다른 para-phenyl (Catalyst 1), para-xylyl (Catalyst 2), para-diethylene phenyl (Catalyst 6) 다리를 가진 화합물이며, 나머지 3개는 다리리간드는 para-xylyl 다리 기본구조를 가졌으나 치환체가 isopropyl (Catalyst 3), *n*-hexyl (Catalyst 4), *n*-octyl (Catalyst 5)인 화합물이었다. 이핵메탈로센 6가지와 Dow 촉매를 사용하여 에틸렌과 스티렌을 공중합시켜 다리리간드의 특성변화가 촉매의 중합특성과 이로부터 생성되는 공중합체의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 실험 결과 다리리간드의 길이가 증가함에 따라 촉매의 중합활성이 4배까지 향상되었으며 이로부터 생성되는 공중합체의 분자량도 증가하였다. 또한 para-xylyl 리간드의 치환체가 isopropyl에서 *n*-hexyl 및 *n*-octyl로 변함에 따라 중합활성은 증가하였으나 이로부터 생성되는 분자량은 감소하였다. 본 연구 결과는 촉매구조 변화에 의한 고분자 미세구조 조절이라는 고분자 합성의 가장 어려운 부분이 이핵메탈로센을 활용하여 어느 정도 현실화될 수 있음을 보여주는 결과이다.

Abstract: Polymerization properties of six dinuclear constrained geometry catalysts (DCGC) were investigated. The different length bridges of three catalysts were para-phenyl (Catalyst 1), para-xylyl (Catalyst 2), and para-diethylene phenyl (Catalyst 6). The other three DCGC have the same para-xylyl bridge with the different substituents at the phenyl ring of the bridge. The selected substituents were isopropyl (Catalyst 3), *n*-hexyl (Catalyst 4), and *n*-octyl (Catalyst 5). It was found that the longer catalyst not only exhibited a greater activity but also prepared a higher molecular weight copolymer. The catalyst 3 having a bulky isopropyl substituent revealed the lower activity but formed the highest molecular weight polymer comparing with the other alkyl substituted DCGCs. These results were able to be understood on the basis of the electronic and steric characteristics of the bridge. This study confirms that the control of the bridge structure of DCGC may contribute to control the microstructure of polymers.

Keywords: metallocene, dinuclear CGC, ethylene/styrene copolymerization, copolymer sequence, bridge effect.

서 론

고분자를 제조하는 중합특성과 고분자물질의 특성을 관련시키는 일은 언제나 고분자제조에서 중요한 연구 대상의 하나이다. 특히 오늘날은 정해진 특성을 가지는 물질을 임의로 제조할 수 있는 방법을 개발하는 것이 고분자 제조 분야에서 가장 주목받고 있다. 폴리올레핀 분야에서는 전이금속을 활용한 폴리올레핀 제조 방법으로서 메탈로

센 화합물을 촉매로 사용하는 메탈로센 중합(metallocene polymerization)과^{1,2} 비메탈로센 화합물을 촉매로 사용하는 비메탈로센 중합(non-metallocene polymerization)이³ 있으며, 산소나 질소 등을 가진 소위 헤테로원소를 가진 올레핀은 조절된 라디칼 중합(controlled radical polymerization)이⁴ 있으며 라디칼의 생성방법에 따라 nitroxide-mediated polymerization(NMP),⁵ atom transfer radical polymerization(ATRP)과^{6,7} reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization(RAFT) 등으로⁸ 분류된다. 이 중에서 메탈로센에 의해 제조된 폴리올레핀은 1980년 알려

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sknoh@ynu.ac.kr

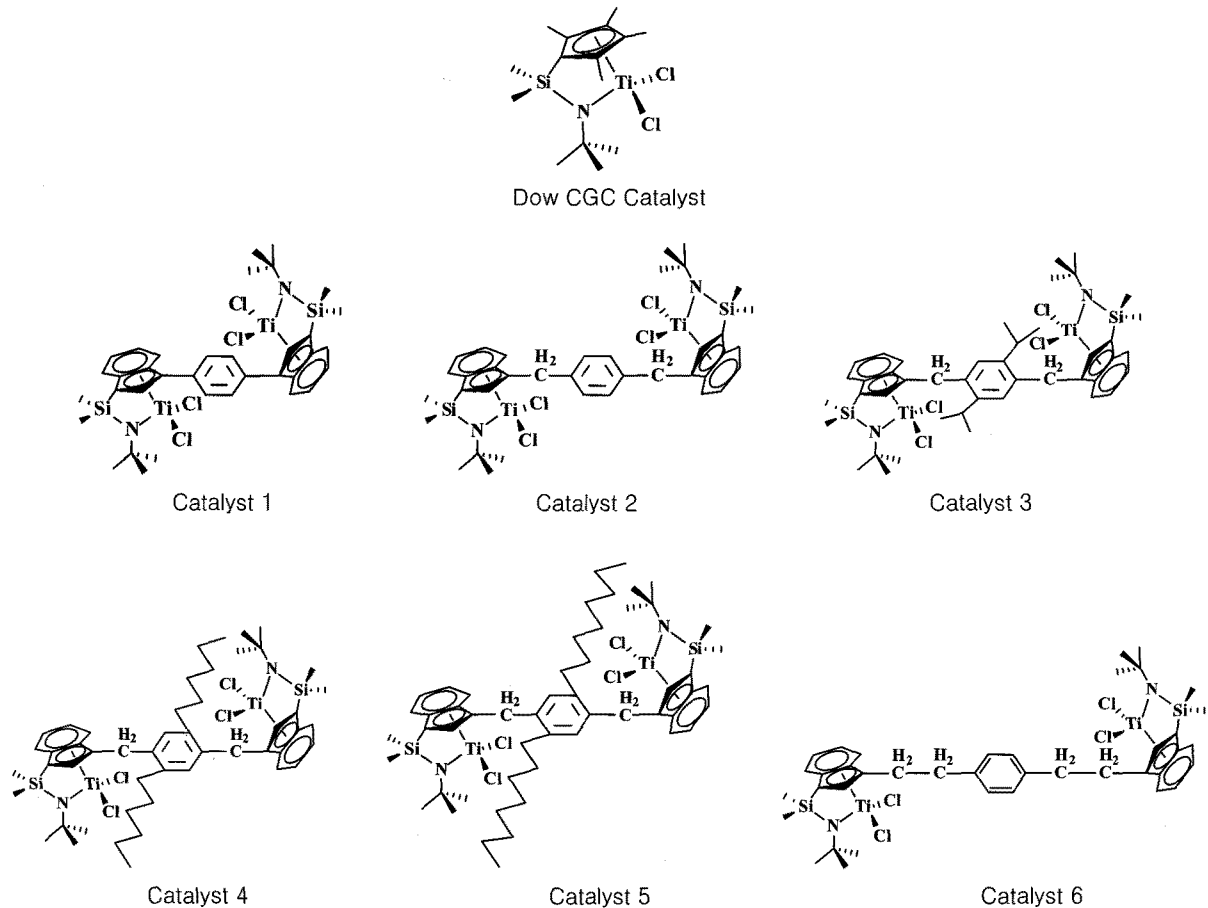
졌으며 폴리올레핀이 산업에서 차지하는 중요성으로 인해 세계적인 석유화학회사들이 경쟁적인 연구를 진행하여 현재 미국, 유럽과 일본에서 사업화에 성공하였으며 국내에서도 메탈로센을 이용한 제품이 다양하게 생산되고 있고 중국에서도 활발한 연구가 진행되고 있다. 앞으로 석유화학산업의 경쟁이 격화됨에 따라 우수한 제품에 의한 시장 확보를 위해 메탈로센 기술에 의한 폴리올레핀 생산량은 더욱 증가할 것으로 예상되고 있다.

메탈로센 중합은 사업화에 이를 만큼 성공한 측면이 있으나 아직도 기술적인 측면에서는 발전되어야 할 점이 더욱 많은 아직도 미성숙한 분야라고 볼 수 있다. 왜냐하면 메탈로센 중합의 궁극적인 목적은 폴리올레핀의 물성인 분자량, 분자량분포, 공중합 특성, 입체구조 조절 등을 분자의 미세구조 측면에서 제어하는 것과 중합 가능한 단량체를 올레핀을 넘어서 모든 이중결합을 가진 올레핀을 메탈로센을 사용하여 중합시키는 것이다. 지난 30년간의 발전에도 불구하고 메탈로센 중합은 아직은 이러한 측면에서 더욱 발전되어야 할 분야이다.

최근 본 연구실을 중심으로 오랫동안 새로운 메탈로센으로서 두 개의 메탈로센이 다리로 결합된 이핵메탈로센을 고안 및 합성하고 이를 에틸렌의 중합에 적용하는 연구를 진행하여 왔다.⁹⁻¹³ 메탈로센 중합은 촉매로 사용되는 메탈로센 화합물의 구조를 조절하여 중합 특성을 조절함으로써 원하는 물성을 가진 고분자를 제조하는 것이 핵심 기술이다. 따라서 메탈로센 중합에서 가장 중요한 기술은 메탈로센 화합물

의 구조를 조절하는 것과 이에 의해 생성되는 고분자의 특성과의 관계를 조사하는 것이다. 이핵메탈로센은 일반 메탈로센 두 개를 다리 리간드로 연결시킨 화합물이므로 일반 메탈로센과는 다리리간드가 존재하는 것이 구별되는 점이며, 따라서 이핵메탈로센의 특성은 다리리간드의 특성이 중합에 관여하는 수준이 고분자 물성조절에 가장 중요한 요인이다.¹⁴⁻¹⁶ 지금까지의 연구에 따르면 다리리간드의 길이와 유연성에 따라 촉매의 중합활성과 생성되는 고분자의 분자량이 다양하게 영향을 받는 것으로 나타났다.^{11,12} 이러한 영향은 다리리간드의 길이에 따라 두 개의 메탈로센에 의해 생성된 양이온성의 활성점의 정해진 거리에 따라 활성점의 전기적 입체적 특성이 영향을 받기 때문으로 이해되었다. 일반적으로 두 활성점의 거리가 멀어지면 활성은 증가하지만 생성되는 고분자의 분자량은 감소하고 입체규칙성은 향상되는 특징을 보였다. 반면 메탈로센 중합에서 가장 중요한 에틸렌의 공중합 특성은 대부분의 이핵메탈로센에서 향상되었으며 이유는 두 개의 활성점이 상호작용하여 생성되는 활성점의 전자부족현상이 심해지는 현상인 nucleation effect로 설명되었다.^{17,18}

본 연구에서는 다리리간드의 길이와 치환체가 다른 6가지의 이핵메탈로센을 활용하여 에틸렌과 스티렌을 공중합시켜 다리리간드의 길이와 치환체의 영향을 동시에 관찰하였다(Scheme 1). 다리리간드의 길이를 변경시키기 위해 phenyl(Catalyst 1), xylyl(Catalyst 2), diethylene phenyl(Catalyst 6) 다리를 가진 화합물을 제조하였고,



Scheme 1. Structure of Dow CGC and Dinuclear CGCs having Six Types of Bridging Ligand.

다리리간드의 치환체를 구별하기 위해 *xylyl* 다리에 *isopropyl*(Catalyst 3), *n*-*hexyl*(Catalyst 4), *n*-*octyl*(Catalyst 5)을 가진 메탈로센을 제조하여 중합을 적용하였다.

실 험

재료. 모든 실험은 물과 산소를 제거하고 질소분위기 하에서 진행되었으며, 질소는 액화질소를 기화시키고 CaSO₄ 컬럼을 통과시켜 수분을 제거한 후에 사용하였다. 물과 산소에 민감한 화합물들은 Glove Box(Mbraun-Unilab) 및 Schlenk Line을 통해 사용되었다. 실험에 사용된 용매인 tetrahydrofuran(THF), diethyl ether, 헥산, 톨루엔, 펜탄은 나트륨과 벤조페논으로 증류한 후에 사용하였으며, dichloromethane은 CaH₂로 증류하여 사용하였다. Zirconium(IV) chloride (ZrCl₄, Aldrich Co. USA), sodium cyclopentadienide(CpNa, 2.0 M solution in THF, Aldrich Co. USA)은 더 이상 정제하지 않고 구입한 상태로 사용되었다. 촉매 제조에 사용된 1,4-dichlorobenzene, α,α -dichloro-*p*-xylene, titanium chloride(Aldrich Co. USA), 1,4-bis(2-chloroethyl)benzene(TCI Tokyo Chemical Industry), *n*-BuLi(2.5 M solution in hexane, Aldrich Co. USA), indene(Aldrich Co. USA), dichlorodimethylsilane과 *tert*-butylamine(Aldrich Co. USA)은 구입하여 정제 없이 사용하였다. 중합에 사용된 Dow 촉매와 TiCl₃(THF)₃는 문헌에 보고된 대로 제조하여 사용하였으며^{19,20} 중합에 투입된 공촉매는 methyl aluminoxane(MAO, type4, 4.2 wt% Al in toluene, Albermarle Co. USA)를 사용하였고, 에틸렌(초순도 99.99%, MS 중합가스)과 수소는 oxy-purge 컬럼을 통과시킨 후에 사용하였다. 중합체를 분리하는 데에 사용되었던 메탄올과 염산은 별도의 정제 없이 사용하였다. 화합물과 고분자의 분석에는 IR(JASCO FT/IR-5300), NMR(Bruker DPX-300 FT-NMR), DSC(Perkin-Elmer/Pyris 6), GPC(Waters 150C), TGA(TA Instrument Inc., USA/TGA 2050)와 EA1112(FISONS Instrument, Italy)를 사용하였다.

중합. 중합은 상압 하에서 400 mL 유리반응기를 사용하여 진행되었다. 중합온도 조절은 순환항온조를 이용하여 일정하게 유지하였다. 반응기에 정해진 양의 스티렌을 포함한 톨루엔 용액을 채우고 공촉매인 MAO를 첨가하고 에틸렌을 통과시켜 포화용액을 만든다. 에틸렌의 농도를 포화농도로 유지하기 위해 에틸렌을 계속 용액 속에 흘리면서 촉매를 주입하여 중합을 진행시킨다. 정해진 중합시간 후에 HCl을 함유한 메탄올을 첨가하면 생성된 공중합체가 용액 중에서 고체화되고 이를 걸러서 건조하고 무게를 측정한다.

중합체 분석. 중합체 용점은 DSC(differential scanning calorimeter, Perkin-Elmer/Pyris 6)를 이용하여 질소가류 하에서 측정하였다. 측정조건은 시료를 20 °C에서 1분간 유지시킨 후에 10 °C/min 속도로 300 °C까지 가열한 후에 다시 20 °C까지 가열할 때와 동일한 속도로 냉각시킨다. 다시 동일한 조건으로 가열하면서 *T_m*(°C)을 측정하였다. 원소분석은 EA1112를 사용하였다. 공중합체에 포함된 스티렌의 함량은 ¹H NMR을 사용하여 문헌에 보고된 내용을 참조하여 계산되었다.^{21,22} 공중합체의 분자량은 ASTM-4020에 따라서 고분자를 decahydronaphthalene에 녹여서 Ubbelohde-type 점도계를 사용하여 135 °C에서 측정하였다.

[Ti(η^5 - η^1 -C₉H₅Si(CH₃)₂N^tBu)Cl₂)₂(C₆H₄)] Catalyst 1의 합성. 화합물 TiCl₃(THF)₃ (1.38 g, 3.75 mmol)를 25 mL의 THF (25 mL)에 녹인 용액을 -78 °C에서 [(^tBu)Si(CH₃)₂(C₉H₅)₂(C₆H₄)]Li₄ (1 g, 1.7 mmol) THF 용액에 서서히 첨가한다. 첨가 후에 반응기의 온도를 상온으로 올리면 용액의 색이 갈색에서 검은 색으로 변하며 이후 3시간 정도 반응을 지속시킨다. 이후 AgCl(0.54 g, 3.75 mmol)을 첨가하면 은경반응이 빠르게 진행되는 것이 관찰된다. 약 1시간 동안 반응 후에 용매를 제거하고 톨루엔을 첨가한 후에 톨루엔에 녹은 부분을 여과를 통해 분리한다. 톨루엔을 제거하고 남은 고체를 톨루엔과 헥산의 혼합용액으로 재결정을 진행하고 분리된 고체를 헥산으로 씻어내면 짙은 노란색의 최종물질이 30.1%의 수율로 얻어진다.

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 7.72(t, 2H, C₉H₅), 7.40(t, 2H, C₉H₅), 7.28(d, 2H, C₉H₅), 7.22(d, 2H, C₉H₅), 7.14(s, 4H, C₆H₄), 6.57(s, 2H, C₉H₅), 1.17(s, 18H, *t*-Bu), 0.92(d, 6H, Si-CH₃), 0.70(d, 6H, Si-CH₃). ¹³C NMR(75.46 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 138.00(C₆H₄), 136.07(C₉H₅), 134.87(C₉H₅), 129.23(C₉H₅), 128.36(C₉H₅), 127.53(C₉H₅), 125.42(C₉H₅), 120.06(C₆H₄), 98.52(C₉H₅), 63.44(C, *t*-Bu), 32.4(CH₃, *t*-Bu), 3.56(Si-CH₃), 1.13(Si-CH₃). High-resolution mass spectrum: [P⁺]C₃₆H₄₄N₂Ti₂Cl₄Si₂, m/z=800(M⁺), 763(M⁺-Cl), 728(M⁺-Cl₂), 689(M⁺-Cl₃).

[Ti(η^5 - η^1 -C₉H₅Si(CH₃)₂N^tBu)Cl₂)₂(CH₂(C₆H₄)CH₂)] Catalyst 2의 합성. 본 화합물은 Catalyst 1을 제조하는 방법과 같은 과정으로 진행되었으며, 단지 tetralithium 염으로 [(^tBu)Si(CH₃)₂(C₉H₅)₂(CH₂(C₆H₄)CH₂)]Li₄(1g, 1.62 mmol)를 사용하였다. 재결정을 통해 생성물은 짙은 노란색의 고체로서 32%의 수율로 얻어진다.

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 7.71(d, 2H, C₉H₅), 7.58(d, 2H, C₉H₅), 7.38(t, 2H, C₉H₅), 7.28(t, 2H, C₉H₅), 7.10(s, 4H, C₆H₄), 6.35(s, 2H, C₉H₅), 4.35(q, 4H, CH₂), 1.35(s, 18H, *t*-Bu), 0.86(d, 6H, Si-CH₃), 0.63(d, 6H, Si-CH₃). ¹³C NMR(75.46 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 138.01(C₆H₄), 136.38(C₉H₅), 135.18(C₉H₅), 129.19(C₉H₅), 128.90(C₉H₅), 128.38(C₉H₅), 128.08(C₉H₅), 124.75(C₆H₄), 97.43(C₉H₅), 63.48(C, *t*-Bu), 34.80(CH₂), 32.54(CH₃, *t*-Bu), 3.52(Si-CH₃), 1.22(Si-CH₃). High-resolution mass spectrum: [P⁺]C₃₈H₄₈N₂Ti₂Cl₄Si₂, m/z=828(M⁺), 790(M⁺-Cl), 758(M⁺-Cl₂), 720(M⁺-Cl₃).

[Ti(η^5 - η^1 -C₉H₅Si(CH₃)₂N^tBu)Cl₂)₂(CH₂{(C₃H₇)₂(C₆H₂)}CH₂)] Catalyst 3의 합성. 본 화합물은 Catalyst 1을 제조하는 방법과 같은 과정으로 진행되었으며, 단지 tetralithium 염으로 [(^tBu)Si(CH₃)₂(C₉H₅)₂CH₂{(C₃H₇)₂(C₆H₂)}CH₂)]Li₄(1 g, 1.62 mmol)를 사용하였다. 재결정을 통해 생성물은 짙은 적갈색의 고체로서 40%의 수율로 얻어진다.

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 7.70(d, 2H, C₉H₅), 7.69(d, 2H, C₉H₅), 7.34(t, 2H, C₉H₅), 7.23(t, 2H, C₉H₅), 7.08(s, 2H, C₆H₂), 6.26(s, 2H, C₉H₅), 4.42(q, 4H, CH₂), 3.08(m, 2H, CH), 1.14(s, 18H, *t*-Bu), 1.01(d, 12H, CH₃), 0.87(s, 6H, Si-CH₃), 0.58(s, 6H, Si-CH₃).

¹³C NMR(75.46 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 138.04(C, C₆H₂),

137.53(C, C₆H₂), 135.90(C, C₉H₅), 135.36(C, C₉H₅), 134.75(C, C₉H₅), 129.21(CH, C₉H₅), 128.86(CH, C₉H₅), 128.40(CH, C₉H₅), 128.29(CH, C₉H₅), 127.46(CH, C₉H₅), 124.79(2CH, C₆H₂), 97.47(C, C₉H₅), 63.48(C, *t*-Bu), 32.58(CH₃, *t*-Bu), 32.17(CH₂), 28.92(CH, *i*-C₃H₇), 23.89(CH₃, *i*-C₃H₇), 3.52(Si-CH₃), 1.16(Si-CH₃).

EA 분석: C₄₄H₆₀Cl₄N₂Si₂Ti₂ (910.68): Calcd. C 58.03; N 3.08; H 6.64; Found C: 57.99; N: 2.86; H: 7.14.

**[Ti(η^5 - η^1 -C₉H₅Si(CH₃)₂N^tBu)Cl₂]₂[CH₂{(C₆H₁₃)₂(C₆H₂)}CH₂]
Catalyst 4의 합성. 본 화합물은 Catalyst 1을 제조하는 방법과 같은 과정으로 진행되었으며, 단지 tetralithium 염으로 [(N^tBu)Si(CH₃)₂(C₉H₆)]₂CH₂{(C₆H₁₃)₂(C₆H₂)}CH₂ Li₄(1g, 1.62 mmol)를 사용하였다. 재결정을 통해 생성물은 짙은 적갈색의 고체로서 47%의 수율로 얻어진다.**

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 7.73(d, 2H, C₉H₅), 7.59(d, 2H, C₉H₅), 7.38(t, 2H, C₉H₅), 7.25(t, 2H, C₉H₅), 6.85(s, 2H, C₆H₂), 6.28(s, 2H, C₉H₅), 4.37(q, 4H, CH₂), 2.48(t, 4H, CH₂), 1.47(m, 4H, CH₂), 1.35(s, 18H, *t*-Bu), 1.15(m, 12H, (CH₂)₃), 0.89(s, 6H, Si-CH₃), 0.86(m, 6H, CH₃), 0.61(s, 6H, Si-CH₃).

¹³C NMR(75.46 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 138.70(C, C₆H₂), 137.46(C, C₆H₂), 135.89(C, C₉H₅), 135.74(C, C₉H₅), 135.53(C, C₉H₅), 130.94(CH, C₉H₅), 128.98(CH, C₉H₅), 128.37(CH, C₉H₅), 128.16(CH, C₉H₅), 127.96(CH, C₉H₅), 124.78(CH, C₆H₂), 97.60(C, C₉H₅), 63.52(C, *t*-Bu), 32.64(CH₃, *t*-Bu), 31.91(CH₂), 30.99(CH₂, *n*-C₆H₁₃), 29.37((CH₂)₃, *n*-C₆H₁₃), 22.83(CH₂, *n*-C₆H₁₃), 14.36(CH₃, *n*-C₆H₁₃), 3.59(Si-CH₃), 1.24(Si-CH₃).

EA 분석: C₅₀H₇₂Cl₄N₂Si₂Ti₂ (994.84): Calcd. C 60.37; N 2.82; H 7.29; Found C 60.34; N 2.78; H 7.31.

**[Ti(η^5 - η^1 -C₉H₅Si(CH₃)₂N^tBu)Cl₂]₂[CH₂{(C₆H₁₃)₂(C₆H₂)}CH₂]
Catalyst 5의 합성. 본 화합물은 Catalyst 1을 제조하는 방법과 같은 과정으로 진행되었으며, 단지 tetralithium 염으로 [(N^tBu)Si(CH₃)₂(C₉H₆)]₂CH₂{(C₆H₁₇)₂(C₆H₂)}CH₂ Li₄를 사용하였다. 재결정을 통해 생성물은 짙은 적갈색의 고체로서 48%의 수율로 얻어진다.**

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 7.71(d, 2H, C₉H₅), 7.58(d, 2H, C₉H₅), 7.34(t, 2H, C₉H₅), 7.25(t, 2H, C₉H₅), 6.85(s, 2H, C₆H₂), 6.28(s, 2H, C₉H₅), 4.36(q, 4H, CH₂), 2.46(t, 4H, CH₂), 1.33(m, 4H, CH₂), 1.34(s, 18H, *t*-Bu), 1.14(m, 20H, (CH₂)₅), 0.87(s, 6H, Si-CH₃), 0.85(m, 6H, CH₃), 0.59(s, 6H, Si-CH₃).

¹³C NMR(75.46 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 138.71(C, C₆H₂), 137.44(C, C₆H₂), 135.72(C, C₉H₅), 135.52(C, C₉H₅), 135.50(C, C₉H₅), 130.96(CH, C₉H₅), 128.96(CH, C₉H₅), 128.37(CH, C₉H₅), 128.34(CH, C₉H₅), 128.15(CH, C₉H₅), 124.76(CH, C₆H₂), 97.58(C, C₉H₅), 63.51(C, *t*-Bu), 32.63(CH₃, *t*-Bu), 32.12(CH₂), 31.05(CH₂, *n*-C₈H₁₇), 29.67((CH₂)₅, *n*-C₈H₁₇), 22.88(CH₂, *n*-C₈H₁₇), 14.36(CH₃, *n*-C₈H₁₇), 3.58(Si-CH₃), 1.25(Si-CH₃).

EA 분석: C₅₄H₈₀Cl₄N₂Si₂Ti₂ (1050.94): Calcd. C 61.71; N 2.67; H 7.67; Found C 61.68; N 2.69; H 7.62.

[Ti(η^5 - η^1 -C₉H₅Si(CH₃)₂N^tBu)Cl₂]₂[(CH₂)₂(C₆H₄)(CH₂)₂]

Catalyst 6의 합성. 본 화합물은 Catalyst 1을 제조하는 방법과 같은 과정으로 진행되었으며, 단지 tetralithium 염으로 [(N^tBu)Si(CH₃)₂(C₉H₆)]₂[(CH₂)₂(C₆H₄)(CH₂)₂] Li₄를 사용하였다. 재결정을 통해 생성물은 짙은 노란색의 고체로서 35%의 수율로 얻어진다.

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 7.71(d, 2H, C₉H₅), 7.55(d, 2H, C₉H₅), 7.41(t, 2H, C₉H₅), 7.28(t, 2H, C₉H₅), 7.16(s, 4H, C₆H₄), 6.30(s, 2H, C₉H₅), 3.33(m, 4H, CH₂-C₆H₄), 3.03(m, 4H, CH₂-C₉H₅), 1.36(s, 18H, *t*-Bu), 0.92(d, 6H, Si-CH₃), 0.66(d, 6H, Si-CH₃).

¹³C NMR(75.46 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm): 138.92(C₆H₄), 135.77(C₉H₅), 135.00(C₉H₅), 129.06(C₉H₅), 128.42(C₉H₅), 127.91(C₉H₅), 127.42(C₉H₅), 124.43(C₆H₄), 96.83(C₉H₅), 63.11(C, *t*-Bu), 35.67(CH₂), 32.23(CH₃, *t*-Bu), 31.37(CH₂), 3.42(Si-CH₃), 1.11(Si-CH₃). High-resolution mass spectrum: [P⁺] C₄₀H₅₂N₂Ti₂Cl₄Si₂, m/z=852(M⁺), 815(M⁺-Cl), 786(M⁺-Cl₂), 711(M⁺-Cl₃).

결과 및 토론

중합은 중합온도 40 °C, 에틸렌과 스티렌의 공중합에서는 스티렌의 농도 0.4 mol/L에서 진행하였고 결과는 Table 1에 표시하였다. 실험의 비교를 위해 Dow 촉매를 여섯 가지 이핵메탈로센과 함께 중합에 도입하였다.

촉매 활성. 중합 활성은 촉매 특성의 가장 기본적인 요소로서 중요하다. 왜냐하면 아무리 우수한 특성을 가지고 있어도 활성이 지나치게 낮으면 촉매로서의 의미와 가치가 현저하게 감소하게 되기 때문이다. 표에 나타난 바와 같이 중합에 도입된 7가지 촉매의 활성은 특성에 따라 다양하게 나타났다. 활성의 순서는 Catalyst 1 < Dow 촉매 < Catalyst 3 < Catalyst 4 ~ Catalyst 5 < Catalyst 2 < Catalyst 6 이다. 가장 낮은 Catalyst 1의 활성은 92.3 Kg Polymer/[Ti].h.atm 이고 가장 높은 Catalyst 6의 활성은 394.8 Kg Polymer/[Ti].h.atm 으로서 4.3배의 차이가 났다.

촉매 활성에서 나타난 다리리간드의 길이와 치환체의 영향을 살펴 보자. 길이 효과를 보기 위하여 다리리간드가 phenyl(Catalyst 1), xylyl(Catalyst 2), diethylene phenyl(Catalyst 6)인 촉매의 활성

Table 1. Results of Ethylene-Styrene Copolymerization with Six Dinuclear CGCs

Catalyst	Activity ^a	M_v (x10 ⁻⁴) ^b	S(mol %) ^c
Catalyst 1 ^d	92.3	8.7	11.3
Catalyst 2 ^d	293.1	34.2	14.2
Catalyst 3	192	67	16.2
Catalyst 4	277.6	23.8	17.9
Catalyst 5	280.3	12.8	18.3
Catalyst 6 ^d	394.8	46.1	16.6
Dow Catalyst	190.6	4.5	9.5

^aActivity=Kg polymer/[Ti] · h · atm. ^b M_v =viscosity average molecular weight. ^cS=styrene contents in copolymer. ^dThese were borrowed from the other paper.

은 각각 92.3, 293.1, 394.8 Kg Polymer/[Ti].h.atm으로서 비율은 1:3.2:4.3이다. 활성은 다리리간드가 phenyl인 경우에는 현저하게 낮았으나 다리길이가 xylyl에서 diethylene로 길어지면 활성은 3배, 4배 이상 증가하였다. Phenyl에서 xylyl의 변화로 인한 활성 증가는 급격하였으나 xylyl에서 diethylene phenyl로의 변화는 상대적으로 작게 나타났다. 재미있는 점은 Catalyst 1의 활성은 본 실험에서 적용된 7가지 촉매 중에서 가장 낮은 활성을 보인 것임과 동시에 이핵 촉매 중에서 유일하게 Dow 촉매의 활성보다 낮은 활성을 보였다는 점이다. 반면 Catalyst 6의 활성은 최고의 활성을 보였다. 이것은 이핵메탈로센에서의 활성은 다리리간드의 길이 즉, 두 활성점 사이의 거리가 매우 중요함을 보여주는 것이다.

촉매활성에서 나타난 치환체의 효과는 다리리간드가 동일한 길이인 xylyl의 기본구조를 가지면서 벤젠고리에 두 개의 치환체를 가진 Catalyst 2(치환체 없음), Catalyst 3(치환체는 isopropyl), Catalyst 4(치환체는 n-hexyl), Catalyst 5(치환체는 n-octyl)의 활성에서 나타난다. 활성은 Catalyst 3(192 Kg Polymer/[Ti].h.atm) < Catalyst 4(277.6 Kg Polymer/[Ti].h.atm) < Catalyst 5(280.3 Kg Polymer/[Ti] · h · atm) < Catalyst 2(293.1 Kg Polymer/[Ti].h.atm)의 순서로 증가하여 다리리간드에 결합된 치환체의 효과가 분명하게 관찰되었다. 우선 가장 높은 활성은 치환체가 없을 때에 나타났으며 치환체의 구조에 상관없이 치환체가 존재하는 촉매들은 모두 치환체가 없는 Catalyst 2보다 낮은 활성을 보였다. 치환체 중에서는 부피가 큰 isopropyl를 가진 촉매의 활성이 가장 낮았다. 길이가 긴 치환체인 n-hexyl과 n-octyl을 가진 촉매는 isopropyl 치환체를 가진 촉매보다는 훨씬 높은 활성을 나타낸 반면 치환체가 없는 촉매와는 유사한 활성을 보였다. 즉, 중합 활성에 나타난 다리리간드의 치환체 효과는 두 종류로 분류될 수 있다. 치환체의 길이가 짧고 부피가 큰 isopropyl을 치환체로 가진 Catalyst 3은 낮은 활성을 보였고, 치환체의 구조가 길이가 긴 n-hexyl과 n-octyl을 가진 Catalyst 4, 5는 치환체가 없는 Catalyst 2와 유사하게 높은 활성을 보였다.

전체적으로 활성은 이핵메탈로센의 구조에 따라 4개의 그룹으로 분류할 수 있다. 1그룹은 활성이 가장 낮은 다리리간드가 phenyl인 Catalyst 1이고, 2그룹은 활성이 두 번째로 낮은 isopropyl 치환체를 가진 xylyl 다리리간드인 Catalyst 3이다. 재미있는 것은 Catalyst 3의 활성은 본 연구의 기준 촉매인 Dow 촉매와 활성이 유사하다는 것이다. 3그룹은 치환체가 없거나 혹은 치환체가 긴 구조의 n-hexyl과 n-octyl을 가진 xylyl 다리리간드인 Catalyst 2, 4, 5이며, 마지막 4그룹은 활성이 가장 높은 다리리간드가 diethylene phenyl인 Catalyst 6이다. 각 그룹별 활성을 비교하면 1그룹 : 2그룹 : 3그룹 : 4그룹 = 1 : 2.2 : 3.2 : 4.3으로 그룹이 변화할 때마다 활성이 배씩, 즉 100%씩 증가하였다.

이러한 결과는 이핵메탈로센에서 다리리간드의 특성이 활성에 미치는 영향을 보다 자세하게 보여주는 것으로 몇 가지 관점에서 중요하다. 첫째, 활성에 가장 큰 영향을 주는 것은 다리리간드의 길이이다. 1그룹의 다리리간드는 길이가 가장 짧은 phenyl(6.5 Å)이고, 2그룹과 3그룹의 다리리간드는 두 번째로 긴 xylyl(7.9 Å)이며, 4그룹의 다리리간드는 길이가 가장 긴 diethylene phenyl(9.3 Å)이다. 즉, 다리리간드의 길이가 phenyl에서 xylyl과 diethylene phenyl로 길어짐에 따라 활성은 증가하였으며 xylyl 다리리간드의 치환체가 변함

에 따라 활성이 변하지만 어떠한 경우에도 xylyl 다리리간드를 가진 2그룹과 3그룹의 이핵메탈로센의 활성은 1그룹과 4그룹의 활성 사이에 존재하였다. 두 번째는 다리리간드의 치환체를 활용하여 촉매의 활성을 상당한 수준에서 조절할 수 있다는 것이다. 2그룹과 3그룹은 모두 동일한 길이를 가진 xylyl 다리 구조를 가지고 있고 다만 치환체가 다르지만 촉매들의 활성은 192 Kg Polymer/[Ti] · h · atm에서 293.1 Kg Polymer/[Ti] · h · atm까지 변화하였다. 이는 다리리간드의 특성을 조절함으로써 촉매의 중합활성을 상당한 범위에서 조절할 수 있음을 보여주는 것이다. 세 번째는 다리리간드의 치환체의 구조에 따라 촉매의 특성이 다양하게 조절된다는 것이다. 2그룹 촉매인 Catalyst 3은 다리리간드의 치환체가 isopropyl로서 길이는 짧지만 부피가 큰 반면 3그룹 촉매인 Catalyst 4와 5는 치환체가 n-hexyl과 n-octyl로서 길이는 isopropyl에 비해 3, 4배 길지만 부피가 크지는 않은 특성을 보인다. 또한 Catalyst 2는 치환체가 수소로서 치환체가 없는 촉매이다. 활성의 결과는 치환체가 isopropyl인 경우에 가장 낮은 활성을 보였고, 치환체가 n-hexyl과 n-octyl인 경우는 isopropyl에 비해 두배나 높은 활성을 나타내었다. 매우 흥미있는 점은 치환체가 없는 경우는 긴 치환체를 가진 경우와 유사한 활성을 보인 것이다. 이것은 부피가 큰 치환체는 촉매의 활성을 낮추지만 길이가 어느 정도 긴 치환체는 치환체가 없는 것과 비슷한 효과를 나타낸다는 것을 보여준다.

다리리간드와 다리리간드의 치환체가 중합 활성에 미치는 영향의 원인은 입체적인 관점과 전기적인 관점에서 살펴볼 수 있다. 우선 다리리간드의 길이가 촉매의 활성점에 미치는 입체적 및 전기적인 영향은 무엇인가? 첫째 입체적인 효과를 살펴보자. 다리리간드가 phenyl인 경우에는 두 개의 활성점이 단량체의 배위를 심각하게 방해할 수 있는 가까운 거리에 놓이게 되지만 xylyl이 되면 이러한 방해 효과는 현저하게 약해지고 diethylene phenyl이 되면 상대 활성점에 의한 방해는 거의 사라지게 되는 것으로 이해된다. 스티렌의 길이가 5.6 Å인 점과 phenyl의 길이는 6.5 Å, xylyl의 길이는 7.9 Å, diethylene phenyl의 길이는 9.4 Å인 점을 비교하면 다리리간드에 의한 단량체 배위의 방해 수준을 이해할 수 있다.²³ 다리리간드의 길이가 단량체의 길이와 유사한 phenyl 다리의 경우에는 단량체가 활성점에 배위하는 속도에 직접적인 영향을 주어 중합속도의 저하는 심해지며, 다리의 길이가 단량체의 2배 정도인 diethylene phenyl의 경우에는 입체적인 방해에 의한 단량체의 배위속도 저하는 무시할 수준으로 사라진다. 반면 다리리간드가 xylyl인 경우에는 어느 정도의 방해가 존재하며 입체방해의 정도는 다리리간드에 존재하는 치환체 등의 다른 요소에 의해 결정된다. 두 번째는 전기적인 영향이다. 다리리간드의 길이가 phenyl, xylyl, 그리고 diethylene phenyl로 변화하면 methylene이 하나씩 추가되면서 길이가 증가한다. 추가된 methylene은 기본적으로 전자 밀도를 증가시키는 데에 기여할 것이며, 이것이 바로 다리리간드의 변화에 의한 전기적인 영향이 된다. 일반적으로 전자밀도의 증가는 전자가 부족한 활성점의 안정성을 향상시켜 촉매의 중합활성을 향상시키는 결과를 낳게 된다. 다리리간드의 길이가 1그룹에서 4그룹으로 길어지면서 나타나는 입체효과는 양 활성점 사이의 입체방해가 감소하여 활성이 증가하게 된다. 또한 다리길이가 1그룹에서 4그룹으로 길어지면서 나타나는 전기적인 효과는 활성점의 전자밀도의 향상에 의한 활성점의 안정성을 향상시켜 전체적으로 중합

활성을 증가시키는 것으로 이해된다. 이제 다리리간드의 치환체가 활성에 미치는 영향을 2그룹과 3그룹에 속한 4개의 이핵메탈로센을 통해 살펴보자. 첫째는 치환체에 의한 입체적인 영향이다. 다리리간드 xylyl에 결합된 치환체의 위치는 치환체가 활성점과 직접 접촉할 수 있는 위치임을 알 수 있으며, 접촉의 정도는 치환체의 구조적인 특성에 달려있다. 4가지 촉매의 치환체는 isopropyl, n-hexyl, n-octyl이며 Catalyst 2는 기준 촉매로서 치환체가 수소로서 치환체가 없는 경우이다. 치환체가 활성점과 효과적으로 접촉할 수 있는 경우에는 활성점의 빈 배위 자리를 놓고 치환체와 단량체가 경쟁하게 되어 전체적으로 단량체의 배위가 방해받게 되어 촉매의 중합활성이 낮아질 것이다. 반면 치환체가 없는 경우에는 치환체에 의한 방해는 사라진다. 중합 결과 isopropyl이 치환체를 가진 Catalyst 3의 활성은 치환체가 없는 Catalyst 2의 활성에 비해 현저하게 낮았다. 이로부터 탄소 2개의 길이와 부피가 큰 isopropyl은 활성점과 효과적으로 접촉할 수 있음을 보여줌을 알 수 있다. 반면 치환체가 n-hexyl과 n-octyl인 Catalyst 4와 5의 활성은 277.6과 280.3 Kg Polymer/[Ti] · h · atm.로서 유사한 값을 보였고, 이는 치환체가 없는 Catalyst 2의 활성 293.1 Kg Polymer/[Ti] · h · atm.과도 유사하였다. 이는 길이가 긴 치환체의 효과는 치환체가 없는 효과와 유사함을 나타낸다. 그렇다면 왜 길이가 긴 치환체는 치환체가 없는 경우와 유사할 수 있는가? 치환체의 길이가 길어져 다리리간드와 활성점 사이의 거리보다 길어지면 치환체가 더 이상 활성점과 다리리간드 사이에 존재할 수 없게 되기 때문으로 이해된다. 즉, 치환체의 길이가 다리리간드와 활성점 사이의 거리보다 길어지면 치환체는 활성점과는 상관없는 위치에 자리 잡을 수밖에 없고 이로 인해 치환체가 활성점에 미치는 효과는 매우 미세하게 나타날 수밖에 없다. 이는 Catalyst 4와 5의 활성이 치환체가 없는 Catalyst 2의 활성보다 미세하게 낮으면서 유사한 실험 결과와 잘 일치한다. 두 번째로 치환체의 전기적인 효과를 살펴보자. 전기적인 영향은 치환체가 기본적으로 모두 전자를 제공하는 alkyl이다. 치환체가 n-hexyl인 촉매의 활성과 n-octyl인 촉매의 활성의 차이는 2.7 Kg Polymer/[Ti] · h · atm.로서 무시할 수 있는 수준이며, 이들의 활성이 치환체가 없는 Catalyst 2의 활성보다 낮은 것으로 보아 다리리간드에 존재하는 치환체의 전기적인 영향이 활성에 끼치는 영향은 무시할 수준인 것으로 이해된다.

공중합체의 분자량. 6개의 이핵메탈로센과 Dow 촉매를 사용하여 제조된 에틸렌과 스티렌 공중합체의 분자량은 사용된 촉매에 따라 현저한 차이를 나타내었다. 전체적으로 가장 큰 분자량을 가진 고분자는 isopropyl 치환체가 결합된 xylyl 다리리간드를 가진 Catalyst 3으로부터 생성된 공중합체였으며, 가장 작은 분자량을 가진 공중합체는 phenyl 다리리간드를 가진 Catalyst 1에서 생성되었다. 7가지 촉매로부터 생성된 공중합체의 분자량은 670000 g/mol(Catalyst 3) > 461000 g/mol (Catalyst 6) > 342000 g/mol(Catalyst 2) > 238000 g/mol (Catalyst 4) > 128000 g/mol(Catalyst 5) > 87000 g/mol (Catalyst 1) > 44600 g/mol(Dow 촉매)으로 감소하였다. 이것을 비율로 표시하면 전체 7가지 촉매로는 15 : 10 : 8 : 5 : 3 : 2 : 1이고, 6개 이핵메탈로센 끼리만의 비율은 8 : 5 : 4 : 3 : 1.5 : 1로 나타났다. 이러한 촉매구조 변화에 따른 생성 고분자의 분자량의 변화를 촉매활성의 변화와 비교하면 두 가지 점에서 뚜렷한 차이점을 볼 수 있다. 첫째는 이핵메탈로센으로 생성된 모든 공중합

체의 분자량은 일반 메탈로센인 Dow 촉매로 제조된 공중합체의 분자량보다 최소한 2배 이상 크게 나타났다. 이는 활성의 경우에는 Dow 촉매보다 낮은 활성을 보인 촉매가 한 종류(Catalyst 1)가 존재하였다. 두 번째는 촉매의 활성에서 가장 낮은 활성과 가장 높은 활성과의 비가 4배 정도였으나 이로부터 생성된 공중합체 분자량의 차이는 15배에 이르렀다. 즉, 촉매의 특성에 따라 생성된 공중합체의 분자량의 변화 정도가 활성 변화 정도보다 훨씬 심한 것이다. 일반적으로 중합을 통해 조절하기 가장 어려운 요소가 생성되는 고분자의 분자량 조절인데, 본 실험 결과는 이핵메탈로센의 다리리간드를 변화시킴으로 생성되는 고분자의 분자량을 15배의 범위까지 조절이 가능함을 보여주고 있다.

메탈로센 중합으로부터 제조되는 고분자의 분자량은 중합의 정지단계인 β -H 제거과정의 용이성과 가장 깊은 관련성을 가지고 있다. β -H 제거과정이 쉽게 진행되면 작은 분자량을 가진 고분자가 생성되고 반대로 어렵게 진행되면 높은 분자량을 가진 고분자가 생성된다. 따라서 이핵메탈로센의 다리리간드 변화와 이로부터 생성되는 고분자의 분자량과의 상관성은 정지반응인 β -H 제거과정의 관점에서 이해되어야 한다. 첫째, 고분자의 분자량 변화와 이핵메탈로센의 다리리간드의 길이가 미치는 영향과의 관계를 살펴보자. 다리리간드가 phenyl (1그룹, Catalyst 1), xylyl(3그룹, Catalyst 2), 그리고 diethylene phenyl(4그룹, Catalyst 6)로 길어짐에 따라 이로부터 생성된 공중합체의 분자량은 87000, 342000, 461000 g/mol로 각각 4배와 5배로 크게 증가하였다. 이것은 다리길이의 증가가 생성 고분자의 분자량 증가와 직결됨을 보여주는 것이며, 이는 다리리간드의 변화에 따른 촉매 활성 변화와 동일한 경향이다. 다리의 길이가 길어지면 이핵메탈로센의 활성점의 거리와 이에 결합된 고분자사슬의 거리도 멀어지게 되어 서로가 서로에게 미치는 입체적인 방해는 감소하면서 전체적으로 중합에 관련된 요소들의 자유도가 증가하게 된다. 이와 같은 자유도의 증가가 생성되는 분자량의 변화에 어떠한 영향을 줄지 예측하는 것은 쉽지 않다. 다만 phenyl 다리를 가진 촉매가 다른 것에 비해 현저하게 짧은 고분자를 생성하는 것으로 보아 짧은 다리를 가진 이핵메탈로센의 활성점의 좁은 공간이 오히려 β -H 제거과정을 진행하기에 용이하게 활성점과 자라나는 고분자사슬이 서로 근접한 위치를 차지하면서 중합이 진행되는 것으로 해석할 수 있다. 다리의 길이가 길어지면 활성점 주변의 공간이 커지게 되고, 이에 따라 활성점에서 자라나는 고분자체인의 자유도가 증가하게 된다. 향상된 자유도는 활성점의 입체적인 압박을 느슨하게 만들면서 활성점과 β -탄소와의 접근성이 점차 감소하여 β -H 제거과정의 기회를 감소시키고 이에 따라 생성되는 고분자의 분자량이 늘어나게 될 것이다. 두 번째는 다리길이의 증가로 인한 전기적인 영향이다. 촉매 활성에서 언급하였듯이 다리길이가 phenyl, xylyl, diethylene phenyl로 증가하는 것은 phenyl 구조에 methylene(CH₂)이 하나씩 추가되는 것이고, methylene은 전자를 공급하는 특성을 가지고 있다. 따라서 다리길이의 증가는 활성점의 전자밀도를 향상시켜 안정화시키는 효과를 줄 수 있고 이는 곧 이로부터 생성되는 고분자의 분자량을 증가시키는 결과를 초래하게 될 것이다. 이러한 설명은 실험결과와 잘 일치한다.

다리길이가 phenyl에서 xylyl로 늘어나는 단계에서는 이로부터 생성되는 분자량은 4배가 향상되지만 다리길이가 phenyl에서 diethylene phenyl로 늘어나는 단계에서는 5배가 늘어나 결국 다리길이가

xylyl에서 diethylene phenyl로 늘어나는 과정에서는 상대적으로 분자량의 증가가 완만함을 알 수 있다. Phenyl에서 xylyl로의 변화와 xylyl에서 diethylene phenyl의 변화는 모두 다리의 para 방향으로 한 개씩의 methylene이 추가된다는 점에서 동일한 변화이지만 이들이 미치는 영향은 첫째 단계인 phenyl에서 xylyl로의 변화에서 훨씬 크게 나타났다. 이로부터 다리길이의 변화에 따른 분자량의 변화는 전기적인 영향보다는 입체적인 영향이 더 크게 작용하는 것으로 이해되며 특히 첫째 단계인 phenyl에서 xylyl의 변화에서 나타나는 큰 분자량 증가는 절대적으로 입체적인 효과에 기인된 것으로 이해된다. 왜냐하면 전기적인 영향은 methylene이 첨가될 때마다 일정한 수준의 전자밀도 증가가 일어날 것이며 이로 인한 분자량의 증가 효과도 일정할 것으로 예상되기 때문이다. 이러한 측면에서 다리리간드가 xylyl에서 diethylene phenyl로 변화될 때에 나타나는 분자량의 변화는 전기적인 영향으로 이해할 수 있을 것이다. 왜냐하면 xylyl 다리리간드부터는 활성점에 미치는 입체적인 효과는 미약하기 때문이다. 요약하면 다리길이의 촉매로부터 생성되는 고분자의 분자량과의 관계는 다리리간드가 phenyl에서 xylyl로 길어질 때에는 촉매의 활성점 주변의 입체적인 혼잡이 현저하게 감소되므로 입체적인 영향이 주된 요소가 되고 다리리간드가 xylyl에서 diethylene phenyl로 길어질 때에는 이미 입체적인 혼잡이 사라진 상태이므로 methylene의 추가로 나타난 전기적인 영향이 고분자의 분자량을 향상시키는 주된 요소가 된다.

두 번째로 다리리간드의 치환체와 이핵메탈로센에 의해 생성되는 분자량과의 관계를 살펴보자. 다리리간드를 xylyl로 정해놓고 치환체를 isopropyl, n-hexyl, n-octyl로 변화시키면 이로부터 생성되는 분자량은 128000 g/mol(3그룹, Catalyst 5) < 238000 g/mol(3그룹, Catalyst 4) < 342000 g/mol(3그룹, Catalyst 2) < 670000 g/mol(2그룹, Catalyst 3)으로 증가하며 증가비율은 1 : 2 : 3 : 5로 증가하였다. 동일한 다리리간드의 치환체의 변화에서 나타난 중합활성의 증가는 Catalyst 3 < Catalyst 4 < Catalyst 5 < Catalyst 2였으며, 증가 비는 1 : 1.45 : 1.46 : 1.53이다. 이러한 결과로부터 이핵메탈로센의 치환체의 구조와 생성되는 고분자의 분자량과의 상관성에 몇 가지의 주목할 점이 존재함을 알 수 있다. 첫째는 다리리간드의 치환체의 변화로 유발되는 촉매활성 변화와 생성되는 공중합체의 분자량 변화는 완전히 다른 것을 보여준다. 활성은 치환체가 isopropyl인 Catalyst 3의 활성이 가장 낮고 나머지 3가지의 촉매 Catalyst 2, 4, 5의 활성은 실질적으로 동일하게 나타났지만 이로부터 제조된 공중합체의 분자량은 치환체에 따라 큰 차이를 보이기 때문이다. 특히 거의 동일한 활성을 나타내는 이핵메탈로센인 Catalyst 2, 4, 5로부터 생성된 공중합체의 분자량은 2배 이상의 차이를 나타냈다. 이는 생성되는 고분자의 분자량은 매우 작은 촉매구조의 변화에도 민감하게 변화하지만 촉매의 중합활성은 촉매구조의 변화에 상대적으로 둔감함을 보여주는 것이다. 이는 메탈로센 중합에서 촉매구조에 의한 생성 고분자의 분자량 조절이 실질적으로 가능함을 보여주는 매우 중요한 결과이다. 두 번째는 각각의 다리리간드의 치환체와 분자량과의 관계이다. 생성된 공중합체의 분자량은 다리리간드의 치환체로 표현하면 n-octyl < n-hexyl < H, 치환체 없음 < isopropyl이고, 비율은 1 < 2 < 3 < 5이다. Xylyl 다리리간드의 치환체를 n-octyl에서 n-hexyl로 변화시키거나 치환체를 없애면 이로부터 초래되는 중

합 활성은 거의 변화가 없지만 이로부터 생성되는 공중합체의 분자량은 2배, 3배로 크게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 치환체를 isopropyl을 사용하면 활성은 30% 감소하지만 분자량이 5배나 증가한 고분자를 얻을 수 있음을 보여준다. 분자량의 미세조절이 가능함을 보여주는 중요한 결과이다.

공중합체의 스티렌의 함량과 배열. 촉매구조의 변화가 공중합 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 7가지 촉매로부터 생성된 에틸렌과 스티렌의 공중합체의 스티렌의 함량과 이들의 배열이 Table 1과 2에 표시하였다. Table 1에 표시한 바와 같이 공중합체 내의 스티렌 함량을 사용된 촉매로 나타내면 Dow 촉매(9.5 mol%) < Catalyst 1(11.3 mol%) < Catalyst 2(14.2 mol%) < Catalyst 3(16.2 mol%), Catalyst 6(16.5 mol%) < Catalyst 4(17.9 mol%), Catalyst 5(18.3 mol%)의 순서로 증가하였으며, 비율로는 1 : 1.2 : 1.5 : 1.7 : 1.7 : 1.9 : 1.9이다. 이러한 결과는 몇 가지 점에서 매우 흥미 있는 결과이다. 첫째는 6가지 이핵메탈로센의 공중합 특성은 일반 메탈로센인 Dow 촉매보다 우수하였다. 동일한 조건의 공중합에서 생성된 공중합체에 포함된 스티렌의 함량은 Dow 촉매에서 가장 낮게 나타났기 때문이다. 두 번째는 중합활성이나 고분자의 분자량과 마찬가지로 이핵메탈로센의 다리리간드의 구조가 변화함에 따라 이들의 공중합 특성도 다양하게 변화하였다. 이핵메탈로센의 다리리간드의 변화에 따른 공중합체 내의 스티렌의 함량 변화는 7가지 촉매 전체를 통해 최저 9.5 mol%에서 최대 18.3 mol%의 범위에 포함되었다. 이것은 다리리간드 변화에 따른 중합 활성이나 생성되는 고분자의 분자량의 변화와 비교하여 매우 작은 것이다. 이러한 결과는 이핵메탈로센의 다리리간드 변화에 따른 공중합 특성은 중합 활성이나 생성고분자의 분자량에 비해 민감도가 매우 낮음을 의미하는 것이다. 세 번째는 이핵메탈로센 중에서 공중합 반응성은 n-hexyl과 n-octyl 치환체를 가진 xylyl 다리리간드 촉매인 Catalyst 4와 5가 가장 우수하였다. 반면 우수한 활성과 높은 분자량을 가진 촉매인 Catalyst 2와 6은 중간 정도의 공중합 특성을 나타내었다. 하지만 그 차이는 그리 크지 않았다.

다리리간드의 길이와 치환체의 효과를 공중합체 내의 스티렌 함량과의 관계에서도 몇 가지의 중요한 경향성을 볼 수 있다. 첫째, 다리리간드의 길이는 공중합 특성에도 상당한 영향을 미쳤다. 다리리간드가 phenyl, xylyl, diethylene phenyl로 길어짐에 따라 공중합체 내의 스티렌의 양은 11.3, 14.2, 16.5 mol%로 증가하여 다리길이가 길어짐에 따라 스티렌의 함량은 최대 5.2 mol% 증가하였다. 이것은 중합 활성이나 생성되는 고분자의 분자량의 변화와 동일한 경향성을 보이는 것이다. 다리리간드의 길이가 길어지면 활성점 주위의 공간이 넓어져 부피가 큰 스티렌의 접근이 쉬워지기 때문으로 이해된다. 한 가지 주목할 점은 다리리간드가 phenyl에서 xylyl로 변화할 때에 스티렌의 함량은 2.9 mol% 향상되었고, xylyl에서 diethylene phenyl로 변화할 때에는 2.3 mol%가 증가하였다. 이는 중합활성이나 생성되는 고분자의 분자량의 변화 경향과는 매우 다른 것이다. 활성이나 고분자의 분자량은 phenyl에서 xylyl로의 변화에서 훨씬 큰 증가를 보였기 때문이다. 이는 상대적으로 다리리간드의 길이가 공중합 특성에 미치는 영향이 크지 않는 것에 기인한다. 둘째, 다리리간드의 치환체에 따른 공중합 특성의 변화도 길이의 변화와 유사한 경향과 정도를 보였다. 치환체에 따른 공중합 특성은 Catalyst 2(14.2 mol%, 치환체 없음) < Catalyst 3(16.2 mol%, isopropyl) < Catalyst 4(17.9

mol%, n-hexyl) < Catalyst 5(18.3 mol%, n-octyl)의 순서로 증가하였다. 다리리간드의 치환체의 변화에서 나타난 스티렌 함량은 최대 4.1 mol%로서 길이의 변화에서 나타난 5.2 mol% 스티렌 함량 증가 보다 작았다. 하지만 전체적으로 치환체를 가진 xylyl 다리리간드의 공중합 특성이 phenyl 다리리간드나 diethylene phenyl 다리리간드의 공중합 특성보다 우수하였다.

공중합체의 스티렌 함량과 함께 공중합체 내에 존재하는 스티렌의 배열이 공중합체의 특성을 나타내는 데에 매우 중요한 요소이다. 본 연구에서 생성된 공중합체 내에 존재하는 스티렌의 배열을 함량에 따라 분리하여 Table 2와 3에 표시하였다. Table 2는 스티렌의 함량에 따른 β 배열 변화를 나타낸 것으로 공중합체 내의 스티렌 함량이 17 mol% 이하, 18~26 mol%, 그리고 30~33 mol%의 3가지로 분류하여 표시하였다. Table 3은 중합에 사용된 촉매에 따라 생성된 공중합체의 배열을 비교하여 표시한 것이다.

Table 2에 의하면 공중합체의 함량에 따른 스티렌의 배열은 일반적인 예측과 일치하는 경향을 보였다. 즉, 스티렌의 함량이 17 mol% 이하로 낮은 경우에는 head-to-head 중합을 통해 생성되는 SES 배열을 나타내는 S_{ββ}의 chemical shift가 25.1 ppm에서 관찰되지 않았으며, 동시에 head-to-tail 중합의 SES 배열을 표시하는 S_{αβ}의

chemical shift도 34.0 및 34.6 ppm에서 관찰되지 않았다. 이는 낮은 스티렌 함량의 공중합체는 스티렌이 랜덤으로 잘 분포된 것을 나타내는 것이다. 공중합체 내의 스티렌 함량이 증가하여 26 mol%까지의 공중합체에서는 S_{ββ}에 기인된 chemical shift 25.1 ppm은 관찰되지만 S_{αβ} chemical shift는 34.0 및 34.6 ppm에서 관찰되지 않았다. 반면 공중합에서 스티렌의 함량이 30% 이상이 되면 SES 배열을 나타내는 모든 chemical shift가 관찰되었다. 이것은 스티렌의 함량이 증가함에 따라 SES 배열이 생성되기 시작하는 것을 말한다. 스티렌의 함량이 30 mol%를 초과하게 되면 34.0과 34.6 ppm의 피크도 관찰되어 공중합체 내에 SES 배열에서 스티렌이 head-to-tail이 아니라 head-to-head로도 생성되는 것을 보여준다. 결국 공중합체 내의 스티렌 함량이 지나치게 커지면 중합의 규칙성도 저하되는 것을 알 수 있다.

이핵메탈로센의 다리리간드의 변화에 기인된 촉매구조에 따른 공중합체의 배열은 기본적으로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다(Table 3). 하지만 Dow 촉매와 이핵메탈로센과는 어느 정도의 차이가 있는 것으로 보인다. Table 3의 Catalyst 5와 Dow 촉매를 사용하여 제조된 공중합체에서 관찰된 chemical shift는 동일하였으나 각 chemical shift의 비율은 상당히 다르게 관찰되었다. Dow 촉매로 제조된 공중

Table 2. Variation of β Sequence According to Styrene Contents in Copolymers Calculated by ¹³C NMR

Styrene content > 30%				Styrene content=18~26%				Styrene content=11~17%			
Peak	Carbon type	Sequence	Chemical shift (ppm)	Peak	Carbon type	Sequence	Chemical shift (ppm)	Peak	Carbon type	Sequence	Chemical shift (ppm)
1	S _{ββ}	SES	25.1	1	S _{ββ}	SES	25.1	-	-	-	-
2	S _{βδ}	SEES, SEE _{n≥1}	27.2	2	S _{βδ}	SEES, SEE _{n≥1}	27.2	1	S _{βδ}	SEES, SEE _{n≥1}	27.2
3	S _{γδ} +S _{δδ} +S _{γγ}	SEES, SEE _{n≥1}	29.4	3	S _{γδ} +S _{δδ} +S _{γγ}	SEES, SEE _{n≥1}	29.4	2	S _{γδ} +S _{δδ} +S _{γγ}	SEES, SEE _{n≥1}	29.4
4	S _{αβ}	SES	34.6, 34.0	-	-	-	-	-	-	-	-
5	S _{αγ} +S _{αδ}	SES, SEES, SEE _{n≥1}	36.6	4	S _{αγ} +S _{αδ}	SES, SEES, SEE _{n≥1}	36.6	3	S _{αδ}	SEES, SEE _{n≥1}	36.6
6	T _{δδ} +T _{γδ}	SEE _{n≥1} , SES, SEES	45.6	5	T _{δδ}	SEE _{n≥1} , SES, SEES	45.6	4	T _{δδ}	SEES, SEE _{n≥1}	45.6

Table 3. Sequences of Ethylene-Styrene Copolymers Generated by the Dinuclear CGCs and Dow CGC

Peak	Carbon type	Sequence	Chemical shift (ppm)	Area of the resonances						
				Cat. 1	Cat. 2	Cat. 3	Cat. 4	Cat. 5	Cat. 6	Dow CGC
1	S _{ββ}	SES	25.1	7.47	4.98	6.40	7.23	5.45	4.92	4.8
2	S _{βδ}	SEES, SEE _{n≥1}	27.2	13.03	15.96	14.15	10.04	15	15.98	14.32
3	S _{γδ} +S _{δδ} +S _{γγ}	SEES, SEE _{n≥1}	29.4	32.91	30.31	25.74	20.88	31.67	30.32	50.72
4	S _{αβ}	SES	34.6, 34.0	-	5.12	6.08	7.63	4.70	5.02	-
5	S _{αγ} +S _{αδ}	SES, SEES, SEE _{n≥1}	36.6	30.5	26.94	28.10	32.73	26.51	26.98	20.53
6	T _{δδ} +T _{γδ}	SEE _{n≥1} , SES, SEES	45.6	16.54	16.69	19.53	21.49	16.67	16.78	9.63

Polymerization conditions: polymerization temperature: 70 °C, Polymerization time: 2 h, toluene: 100 mL, ethylene pressure: 1 atm, [Ti] = 2.10⁻⁵ mol/L, [Al]/[Ti]=4000, [S]=1.3 mol/L.

합체에서는 29.4 ppm의 피크가 50.7%의 비중을 차지하였으나 Catalyst 5로 제조된 고분자에서는 32.9%에 지나지 않았다. 반면 Catalyst 5로부터 생성된 고분자에서는 36.6 ppm과 45.6 ppm의 피크가 상대적으로 크게 나타났다.

결 론

이핵메탈로센 6가지와 Dow 촉매를 사용하여 에틸렌과 스티렌을 공중합시켜 다리리간드의 특성변화가 촉매의 중합특성과 이로부터 생성되는 공중합체의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 연구 결과 매우 의미 있는 결과들이 관찰되었다.

이핵메탈로센은 다리리간드로 두 개의 메탈로센이 연결된 것으로서 다리리간드의 존재가 일반 메탈로센과는 구별된다. 본 연구를 통해 지금까지 분명하지 않았던 다리리간드의 길이가 이핵메탈로센의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해 다리리간드로는 phenyl, xylyl, diethylene phenyl의 다리리간드를 가진 이핵메탈로센이 사용되었고, 동일한 길이에서 다른 치환체를 가진 다리리간드로서 xylyl 다리에 isopropyl, n-hexyl, n-octyl을 가진 이핵메탈로센을 활용하였다.

중합 결과 중합특성과 이로부터 생성된 고분자의 특성이 다리리간드의 구조변화에 민감하게 의존하여 다리리간드를 활용하여 촉매의 중합특성과 고분자의 미세구조를 조절할 수 있음을 보여주었다.

이핵메탈로센의 활성은 다리리간드가 다른 이핵 촉매를 활성의 수준에 따라 4개 그룹으로 분류할 수 있었다. 1그룹은 phenyl 다리리간드, 2그룹은 isopropyl 치환체를 가진 xylyl 다리리간드, 3그룹은 치환체가 없거나 치환체가 n-hexyl, n-octyl인 다리리간드, 4그룹은 diethylene phenyl 다리리간드를 가진 이핵메탈로센이다. 이들의 중합활성은 1그룹 : 2그룹 : 3그룹 : 4그룹 = 1 : 2 : 3 : 4로 나타나 다리리간드의 특성이 변화할 때마다 활성이 100%씩 향상되는 의미 있는 결과가 나타났다. 다리리간드의 길이가 활성에 가장 중요한 요소였으며, 다리리간드에 결합된 치환체는 isopropyl인 경우에 가장 낮은 활성을 보여 isopropyl 그룹과 활성점 사이에 입체적인 접촉이 강하게 작용되는 것으로 이해하였다.

이핵메탈로센으로부터 생성된 공중합체의 분자량은 Dow 촉매 기준으로 촉매구조에 따라 15배까지 변화하였다. 고분자의 분자량 조절이 고분자의 물성조절에 가장 중요하다는 점을 고려할 때에 이러한 연구결과는 매우 의미있는 것이다. 다리리간드의 길이가 가장 긴 diethylene phenyl 다리를 가진 이핵메탈로센은 활성은 가장 높았고 이로부터 생성되는 공중합체의 분자량도 461000 g/mol에 이르러 Dow 촉매보다 10배나 높았다. 뿐만 아니라 isopropyl 치환체를 가진 이핵메탈로센은 Dow 촉매로 생성된 고분자의 분자량보다 15배나 높은 고분자가 제조되었다. 이로서 이핵메탈로센의 다리리간드를 조절함으로써 생성 고분자의 분자량을 조절하는 것이 가능함을 분명하게 보여주었다. 분자량은 치환체가 있는 촉매는 입체효과에 의해 자라는 고분자 사슬인의 β -H 제거과정이 방해받지 않아 정지반응이 억제되어 높은 분자량을 가진 고분자가 생성되는 것으로 이해되었다. 반면 다리리길이 긴 이핵메탈로센에서는 활성점에 전자밀도를 향상시키는 전기적인 효과에 의한 분자량 상승으로 설명된다.

본 연구에서 사용된 이핵메탈로센은 모두 공중합 특성이 우수하였으며, Dow 촉매와 비교하여 동일한 조건에서 스티렌을 2배 정도까

지 공중합체 내에 함유시킬 수 있는 것으로 드러났다. 특히 흥미있는 점은 긴 알킬그룹인 n-hexyl과 n-octyl 그룹을 가진 xylyl 다리리간드를 포함한 이핵메탈로센이 가장 높은 스티렌 함량을 가진 공중합체를 제조하였다. 반면 다리리간드 길이가 가장 짧은 phenyl 다리를 가진 촉매는 활성점의 좁은 공간으로 말미암아 가장 낮은 공중합 특성을 나타내었다. 공중합체의 배열은 기본적으로 랜덤한 구조를 가졌으며, 스티렌의 함량이 30 mol%를 초과하면 SES 배열이 증가하는 것으로 나타났다.

본 연구 결과는 촉매구조 변화에 의한 고분자 미세구조 조절이라는 고분자 합성의 가장 어려운 부분이 이핵메탈로센을 활용하여 어느 정도 현실화될 수 있음을 보여주었다. 향후 더욱 다양한 구조를 가진 이핵메탈로센이 제조된다면 이로부터 생산되는 폴리올레핀의 미세구조 조절이 더욱 정교하게 조절될 것이며, 이로 인해 소위 polymer architecture 개념에 의한 고분자의 구조와 물성의 설계에 의한 고분자물질 생산에 한발 더 다가갈 수 있을 것이다.

감사의 글: 본 연구는 2008년도 영남대학교 학술연구조성비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. H. Braunschweig and F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 2691 (2006).
2. A. S. Rodrigues and J. F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 2137 (2008).
3. L. K. Johnson, S. D. Ittel, and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000).
4. K. Matyjaszewski and J. H. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
5. C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001).
6. R. Poli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 5058 (2006).
7. K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J. S. Wang, *Macromolecules*, **28**, 2093 (1995).
8. M. N. Nguyen, C. Bressy, and A. Margaillan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5680 (2005).
9. N. T. B. Linh, N. T. D. Huyen, S. K. Noh, W. S. Lyoo, S. S. Han, and D. H. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 3438 (2009).
10. S. K. Noh, W. Jung, H. Oh, Y. R. Lee, and W. S. Lyoo, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 5000 (2006).
11. S. K. Noh, S. Kim, J. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, H. B. Lee, and S. W. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3717 (1997).
12. S. K. Noh, M. Lee, D. H. Kum, K. Kim, W. S. Lyoo, and D. H. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1712 (2004).
13. Y. Zhu, E. Jung, B. W. Lee, B. S. Kim, S. K. Noh, D. H. Lee, W. S. Lyoo, and Y. M. Kim, *Macromol. Res.*, **15**, 430 (2007).
14. N. Guo, C. L. Stern, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2246 (2008).
15. A. Motta, I. L. Fragala, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3974 (2009).

16. X. H. Xiao, B. C. Zhu, X. T. Zhao, Y. A. Wang, and J. Q. Sun, *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 2432 (2007).
17. X. H. Xiao, J. Q. Sun, X. Lia, H. F. Li, and Y. G. Wang, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **267**, 86 (2007).
18. J. Q. Sun, Y. Nie, H. Ren, X. H. Xiao, Z. Z. Cheng, and H. B. Schumann, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2980 (2008).
19. J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, and S. Lai, Eur. Pat. Appl. 0416815A2 (1991).
20. J. P. Fackler, *Inorganic Syntheses*, A Wiley Interscience Publication, New York, XXI, p.135 (1982).
21. K. Son, F. Joge, and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **41**, 9663 (2008).
22. P. M. Lobon, J. O. Barcina, A. G. Martinez, M. T. Exposito, J. F. Vega, and S. J. Martinez, *Macromolecules*, **39**, 7479 (2006).
23. Length of phenyl, para-xylyl, and para-diethylene phenyl were approximated by use of ChemBio 3D Ultra 11.0.