



메탈로센 촉매를 이용한 삼원공중합에 스티렌계 단량체가 미치는 영향

김태완 · 윤귀림 · 김형중* · 김동현†

한국생산기술연구원 용복합연구부

*공주대학교 신소재공학부 고분자전공

접수일(2013년 1월 14일), 수정일(2013년 1월 23일), 게재확정일(2013년 1월 25일)

Effects of Styrenic Monomers on the Metallocene Catalyzed Terpolymerization

Tae Wan Kim, Gwi Lim Yoon, Hyung Joung Kim*, and Dong Hyun Kim†

Covergent Technology R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan-si, Republic of Korea

*Major in polymer science & Engineering, Kongju national University, Cheonan-si, Republic of Korea

(Received January 14, 2013, Revised January 23, 2013, Accepted January 25, 2013)

요약 : 본 연구에서는 메탈로센 촉매, 공촉매 시스템을 이용한 에틸렌, 1-헥센, 스티렌계 단량체가 포함된 삼원공중합체를 합성하였다. 본 연구에서 비교 및 분석을 위하여 사용한 스티렌계 단량체들로는 스티렌, *p*-methylstyrene, 4-*tert*-butylstyrene 이다. ¹³C NMR과 ¹H NMR을 이용하여 삼원공중합체의 구조를 분석하였고 조성을 확인하였다. 삼원공중합체의 촉매활성도, 수율, 분자량을 비교하였고 삼원공중합체에 삽입된 스티렌계 단량체에 따른 유리전이온도, 결정화도 및 열적특성을 DMA, WAXS 및 TGA 등을 이용하여 분석하였다.

ABSTRACT : In this study, we synthesized a terpolymer consisting of ethylene, 1-hexene, and styrenic monomer using a metallocene catalyst and cocatalyst system. The styrenic monomers employed as the third monomer were styrene, *p*-methylstyrene, and 4-*tert*-butylstyrene. The structure and composition of the terpolymers were characterized using ¹³C NMR and ¹H NMR. Catalytic activity, polymer yield, molecular weight and molecular weight distribution of the terpolymers were analyzed. We also determined the glass transition temperature(Tg), crystallinity and thermal properties of the terpolymers by DMA, WAXS and TGA.

Keywords : terpolymerization, ethylene, 1-hexene, styrenic monomer, metallocene catalyst

I. 서 론

메탈로센 촉매는 시클로펜타디에닐(Cyclopentadienyl, Cp)기와 인덴닐(Indenyl, Ind)기 등이 주기율표상의 그룹 IV의 전이 금속과 리간드 결합하여 형성된 유기금속 착물을 일컫는다. 불균일성인 Ziegler-Natta 촉매계에서는 전이 금속 일부만이 활성점으로 작용하는데 반하여, 균일성인 메탈로센 촉매에서는 대부분의 전이 금속이 중합에 참가하여 더 높은 중합활성을 나타낸다. 또한, Ziegler-Natta 촉매는 다양한 활성점을 가지나, 메탈로센 촉매는 단일 활성점을 가지고 있어 분자량 분포가 좁은 중합체나 조성이 보다 균일한 공중합체를 제조할 수 있다.¹

또한, 친환경자동차, 건축, 산업소재, 가전, 생활용품, 스포츠용품, 의료용품 등 산업전반에 있어 다양한 용도로의 적용이 가능하다는 장점이 있다.

1950년대에 이르러 처음으로 Cp₂TiCl₂가 Et₃Al 혹은 Et₂AlCl

공촉매와 함께 올레핀 중합이 가능한 촉매인 것으로 보고되었으며 1980년 Kaminsky와 Sinn에 의해 biscyclopentadienylzirconium dichloride(Cp₂ZrCl₂)가 공촉매인 methylaluminoxane (MAO)의 존재 하에서 에틸렌과 프로필렌 중합에 대해 높은 활성도가 보인다고 발표되었다.

메탈로센 촉매의 이용 가능성과 공중합 조건에 따른 촉매활성도, 중합체의 구조 및 조성, 중합체의 물성 변화는 그 동안 많은 연구그룹에 의하여 검토되어 왔으나 대다수의 연구가 에틸렌 또는 프로필렌과 고급 α-올레핀, 디엔모노머, 사이클로올레핀, 스티렌 등과의 이원공중합체에 관한 것이었고 관능성기를 가지는 제 3 단량체에 의한 삼원공중합체 특성연구는 많지 않다.^{2,6}

본 연구에서는 *racemic*-bisindenylzirconium dichloride 메탈로센 촉매와, 일반적인 공촉매인 methylaluminoxane보다 취급 위험성이 적어 안전하고 단가가 낮은 tetrakis pentafluorophenylborate 공촉매를 이용하여 중합하였고, 에틸렌, 고급 알파 올레핀 외에 제 3 단량체를 바꾸어 가면서 삼원공중합을 하였다. 적용된 제 3 단량체로는 스티렌, *p*-methylstyrene, 4-*tert*-butylstyrene 등의 스

† Corresponding Author. E-mail: dhkim@kitech.re.kr

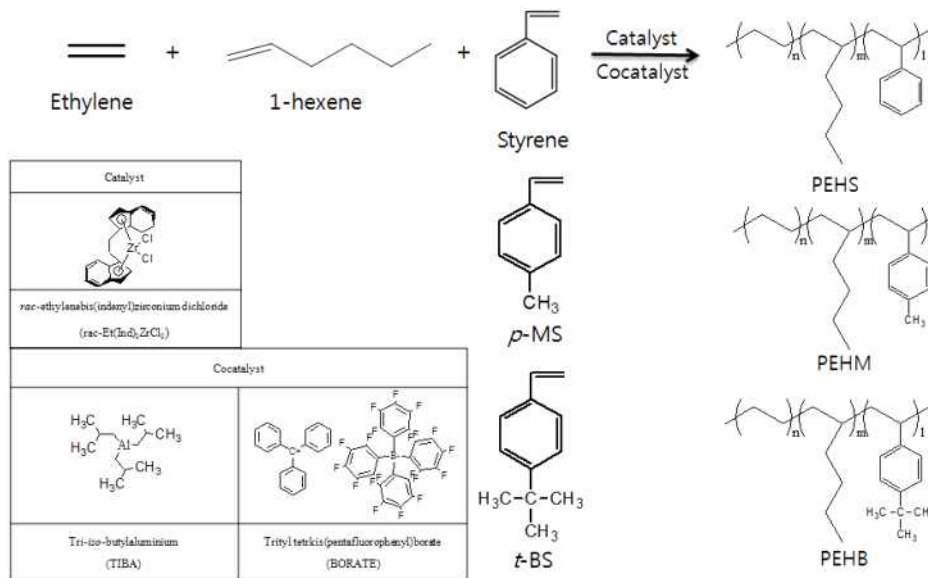


Figure 1. Synthetic scheme of the terpolymers.

터렌계 단량체를 사용하였다. 스티렌계 말단에 methyl기의 수가 변화할 때 삼원공중합에 미치는 여러 가지 영향을 관찰하였다.

II. 실험

1. 시약 및 장비

모든 중합 및 정제 과정은 질소 분위기 하에서 기본적으로 행하여 졌으며, 수분에 민감한 촉매를 다룰 때 수분과 공기가 차단된 글로브 박스를 사용하였고, 반응계에는 molecular sieve(4Å)와 산화망가니즈(II) 컬럼을 통과시켜 수분과 산소를 제거한 고순도의 질소가스(대성가스)를 투입하였다.

용매는 톨루엔(SAMCHUN, 99.5%), n-hexane(SAMCHUN, 99.5%)을 사용하였는데 Na/benzophenone을 넣은 후 증류장치를 이용하여 정제를 하였다. 삼원공중합체의 구성 단량체로는 에틸렌(대명가스), 1-헥센(Aldrich 97%), 스티렌(Aldrich, 97%), p-methylstyrene(Alfa Aesar, 98%, p-MS) 그리고 4-*tert*-butylstyrene(AlfaAesar, 98%, t-BS)을 사용하였다. 스티렌계 단량체는 5% NaOH 염기성 수용액을 이용한 세척을 통해 단량체에 함유되어 있는 중합금지제를 제거한 뒤, 감압 증류하여 사용하였다. 촉매로 사용된 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂는 Aldrich에서, 공촉매인 tri-*iso*-butylaluminumoxane(Tosho, 이하 TIBA)는 Tosho사에서, trityl tetrakis(pentafluorophenyl) borate(이하 BORATE)는 ACROS에서 각각 구입하였다. 분자량 및 분자량 분포도를 측정하기 위해 Polymer Laboratories사의 PL-GPC210모델인 High-Temperature Gel Permeation Chromatography(HT-GPC)를

사용하였으며, 이 때 용매는 1,2,4-trichlorobenzene(TCB)를 사용하였고 유속은 1 cm³/min로 하여 140 °C에서 측정하였다. 삼원공중합체의 구조 및 조성을 파악하기 위해 Bruker사의 AVANCE 500 MHz모델인 ¹H NMR 및 ¹³C NMR(400, 500 MHz)을 사용하였고, 60 °C에서 CDCl₃ 용매에 poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-styrenic monomer) 삼원공중합체를 용해시켜 분석하였다. 삼원공중합체의 열적 성질은 Seiko 사의 Exstar 6000 모델의 DMA를 이용하여 Tg와 tan δ를 측정하였고 -60 °C~60 °C 온도범위에서 2 °C/min로 승온시키며 분석하였다. 삼원공중합체의 내열 특성을 확인하기 위해 PERKIN ELMER사의 TGA Q500 V6.2 Build 187 모델을 이용하여 측정하였다. 0-700 °C의 온도범위에서 20 °C/min 간격으로 승온시키면서 측정하였으며, 질소 분위기에서 정밀하게 측정하였다. 삼원공중합체의 결정화도는 Rigaku사의 D/MAX-2200V모델인 Wide-angle X-ray Scattering(WAXS)를 이용하여 분석하였으며 Cu(40 kV, 40 mA), 2θ 기준으로 3-40.0° 범위에서 2°/min로 측정하였다.

2. 중합 및 정제방법

중합과정은 다음과 같다. 50 °C의 300 mL 반응기에 일정량의 Toluene 용매를 넣고 1-헥센을 주입한 뒤 스티렌계 단량체를 투입한다. 단량체 투입을 완료한 후 공촉매인 TIBA를 주입하고 지르코늄계 촉매를 넣는다. 촉매를 투입한 후 빠른 시간 내에 BORATE 공촉매를 넣은 다음 에틸렌 가스를 4 atm으로 투입시키면서 중합을 실시한다. 중합이 완료되면 메탄올/HCl 수용액에 석출 시킨 뒤 진공오븐에서 8시간 동안 건조시킨

후, 속실텍 장치를 이용하여 n-hexane으로 추출하고 건조시킴으로써 n-hexane에 완전히 녹는 정제된 비가교 형태의 삼원공중합체를 최종적으로 얻을 수 있었다. 위와 같은 방법으로 각각의 스티렌계 단량체 종류에 따라 poly(ethylene-ter-1-hexene-ter-styrene)(PEHS), Poly(ethylene-ter-1-hexene-ter-p-MS)(PEHM), poly(ethylene-ter-1-hexene-ter-t-BStyrene)(PEHB) 삼원공중합체를 제조하였다.

3. 중합 활성도 측정방법

삼원공중합체의 최종 수율(kg)을 촉매의 몰(μmol)과 시간(hr)으로 나누어 계산하게 되면 중합활성도를 측정할 수 있다.

$$\text{중합 활성도(Catalytic Activity)} = \frac{\text{kg of polymer}}{\text{mol} \times \text{hr}} \quad (1)$$

III. 결과 및 고찰

지르코늄계 메탈로센 촉매인 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매와 공촉매인 TIBA 및 BORATE를 이용하여 에틸렌, 1-헥센 및 스티렌계 단량체로 구성된 삼원공중합체를 제조하는 합성 과정을 Figure 1에 나타내었다. 스티렌계 단량체로는 스티렌, *para*-methylstyrene(이하, *p*-MS), *tertiary*-butylstyrene(이하, *t*-BS)를 이용하였다. 이 때, 에틸렌, 헥센 및 스티렌의 삼원공중합체를 PEHS, 에틸렌, 1-헥센 및 *p*-MS의 삼원공중합체를 PEHM, 에틸렌, 1-헥센 및 *t*-BS의 삼원공중합체를 PEHB로 각각 명명하였다. 본 연구에서 사용한 C₂ symmetry촉매인 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 메

탈로센 촉매는 지르코노센 촉매에 있는 전자가 풍부한 인데닐 리간드에 의해 중합 활성점의 전자밀도를 높여 양이온적 성질의 중심 전이금속을 더욱 안정화시키기 때문에 높은 촉매 활성도를 얻을 수 있다. 중합시 영향을 미치는 단량체 투입량, 촉매 함량, 공촉매/촉매 몰비, 중합 시간과 온도 등의 모든 중합인자를 동일하게 유지한 채 스티렌계 단량체인 스티렌, *p*-MS, *t*-BS를 각각 투입하여 삼원공중합을 실시하고, 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

분자량은 PEHM이 298,000으로 가장 높게 나왔으며, PEHS와 PEHB는 287,000의 비슷한 분자량이 측정되었다. 분자량 분포도는 PEHM이 2.4로 높게 나타났고, PEHB가 2.2로 낮게 나타났는데 특별한 경향성을 보이지는 않았다.

¹H NMR을 이용한 삼원공중합체의 조성을 보면 에틸렌, 1-헥센, 스티렌계 단량체의 조성비가 각각 PEHS의 경우 87.1, 12.7, 0.2 %, PEHM의 경우 89.7, 9.5, 0.8 %, PEHB의 경우 87.2, 11.7, 1.1 %로 분석되었다. 스티렌계 단량체의 조성을 비교해 보면 *t*-BS가 가장 많이 들어갔으며 스티렌이 가장 낮은 것을 알 수 있다.

Figure 2를 보면 스티렌 말단에 methyl기의 수가 늘어날수록 촉매활성도가 감소하는 것을 볼 수 있으며 methyl기가 많은 *t*-BS의 촉매활성도가 가장 낮은 것을 볼 수 있다. 이는 말단에 메틸기가 늘어남에 따라 분자구조가 커지게 되고 입체 방해가 크게 발생함에 따라 메탈로센 촉매 중합이 방해 받기 때문에 발생한 현상으로 파악된다.

Figure 3은 상기의 삼원공중합체들에 대한 ¹H NMR 스펙트럼으로서 스티렌 단량체가 달리 투입된 삼원공중합체들의 조성 및 합성 여부를 확인할 수 있다.

Table 1. Summary of the terpolymerization of ethylene, 1-hexene, and styrenic monomer

Name ^a	Monomer (mol/L)			Yield (g)		Catalytic activity ^d	Mw ^e (x10 ⁻³)	Mn ^e (x10 ⁻³)	MWD ^e	Composition ^f				
	E ^b	H ^c	Styrenic monomer	Before soxhlet	After soxhlet (soluble in n-hexane)					E ^b	H ^c	Styrenic monomer		
PEHS			Styrene	0.4	12.1	9.2	7384	287	125	2.3	87.1	12.7	Styrene	0.2
PEHM	0.4	0.8	<i>p</i> -MS	0.4	10.3	5.2	4320	298	124	2.4	89.7	9.5	<i>p</i> -MS	0.8
PEHB			<i>t</i> -BS	0.4	10.2	2.7	2160	287	130	2.2	87.2	11.7	<i>t</i> -BS	1.1

^a Polymerization conditions: catalyst = 2.5 μmol , [B]/[Zr] = 1.5, [Al]/[Zr] = 500, 50 °C, 30 min.

^b Ethylene.

^c 1-hexene.

^d Catalytic activity = kg of polymer/(mol of catalyst·h).

^e Determined by gel permeation chromatography.

^f Determined by ¹H NMR.

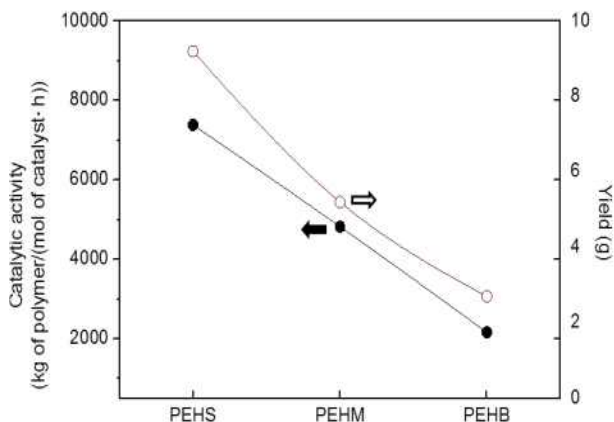


Figure 2. The catalytic activity and polymer yield of the terpolymers as a function of styrenic monomer.

Figure 3의 (a)는 PEHS에 대한 ¹H NMR 스펙트럼이다. 1-헥센의 CH₃ 기에 해당하는 특성 피크가 0-1 ppm에서, 에틸렌의 CH₂ 기에 해당하는 특성 피크가 1-2 ppm 에서, 스티렌의 방향족 CH기에 해당하는 특성 피크가 6.5-7.5 ppm 사이에서 나타나는 것으로서 PEHS 삼원공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

(b)는 PEHM에 대한 ¹H NMR 스펙트럼이다. 1-헥센의 CH₃ 기에 해당하는 특성 피크가 0-1 ppm에서, 에틸렌의 CH₂ 기에 해당하는 특성 피크가 1-2 ppm 에서, 방향족 CH기에 해당하는 특성 피크가 6.5-7.5 ppm 사이에서 나타나는 것으로서 PEHS와 유사한 특성 피크가 나타나지만 *p*-MS의 말단 CH₃ 특성 피크가 2-2.5 ppm에서 나타나는 차이점을 알 수 있고 이를 통해 PEHM 삼원공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

(c)는 PEHB에 대한 ¹H NMR 스펙트럼으로서 PEHS, PEHM 삼원공중합체와 거의 유사한 특성 피크가 나타난다. 다만, CH 특성 피크가 broad하게 나타나는데 이는 *tert*-butyl기의 수소들이 서로 영향을 주어 이러한 현상이 나타나는 것으로 이해된다.

세 종류의 삼원공중합체의 구조를 좀 더 확인하기 위하여 ¹³C NMR을 이용하여 분석하였으며 이를 Figure 4에 나타내었다.⁷⁻¹⁰

스티렌계 단량체의 방향족 CH 특성 피크가 공통적으로 125-130 ppm에서 나타나는 것으로 세 종류의 삼원공중합체 내에 스티렌계 단량체가 성공적으로 삽입되었음을 확인할 수 있다. 또한 각각의 스티렌계 단량체의 특성 피크들을 살펴보면, 말단에 메틸기가 있는 *p*-MS가 삽입된 PEHM의 경우 21 ppm과 45 ppm에서, 마찬가지로 말단에 메틸기가 있는 *t*-BS이 삽입된 PEHB의 경우 31 ppm에서 CH₃ 특성 피크들을 확인할 수 있다.

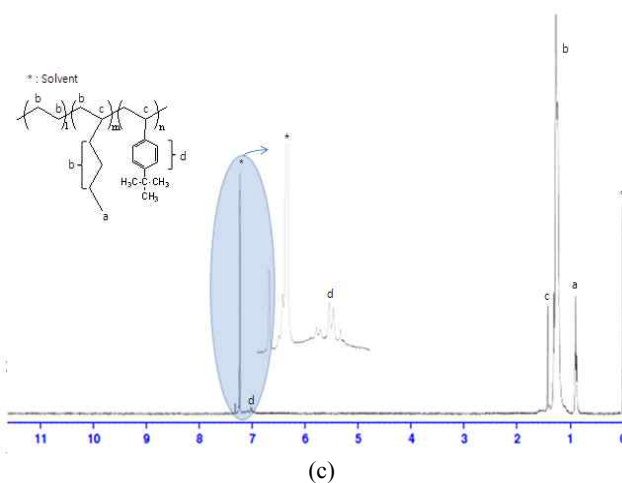
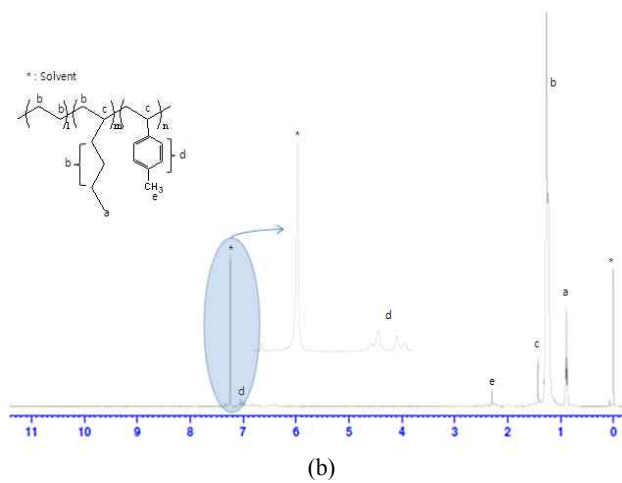
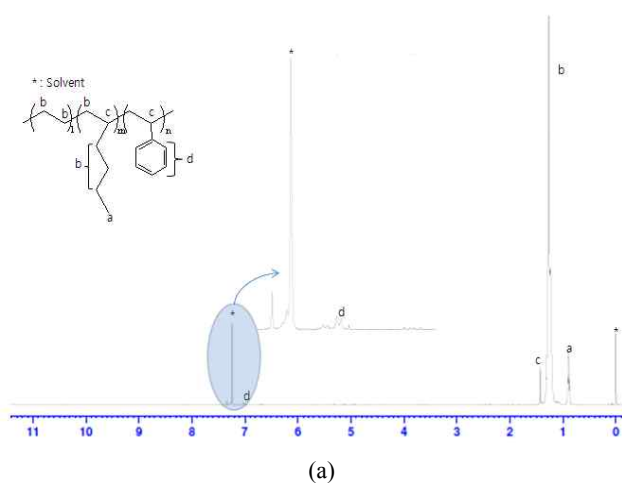


Figure 3. ¹H NMR spectra of (a) PEHS, (b) PEHM, and (c) PEHB.

스티렌계 단량체의 치환기가 삼원공중합체의 열적 성질에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 DMA를 이용하여 T_g 와 $\tan \delta$ 값을 측정하였으며, $\tan \delta$ 는 아래와 같은 수식으로 구할 수 있다.

$$\tan \delta = \frac{\text{Loss modulus}}{\text{Storage modulus}} \quad (2)$$

Figure 5는 삼원공중합체인 PEHS, PEHM 및 PEHB의 T_g 값 변화를 나타낸 결과이다. 이 때, DMA 측정값에서 $\tan \delta$ 가 가장 높은 수치에 해당하는 온도가 T_g 이며, PEHS, PEHM 및 PEHB 삼원공중합체의 T_g 는 각각 -35°C , -32°C 및 -29°C 이다. 제 3 단량체인 스티렌계 단량체의 치환기가 커질수록 T_g 가 올라간다는 사실을 알 수 있다. 이는 물질 고유의 특성으로 치환기가 bulky할수록 삼원공중합체의 유리전이온도를 높여 준다는 사실을 확인할 수 있다.

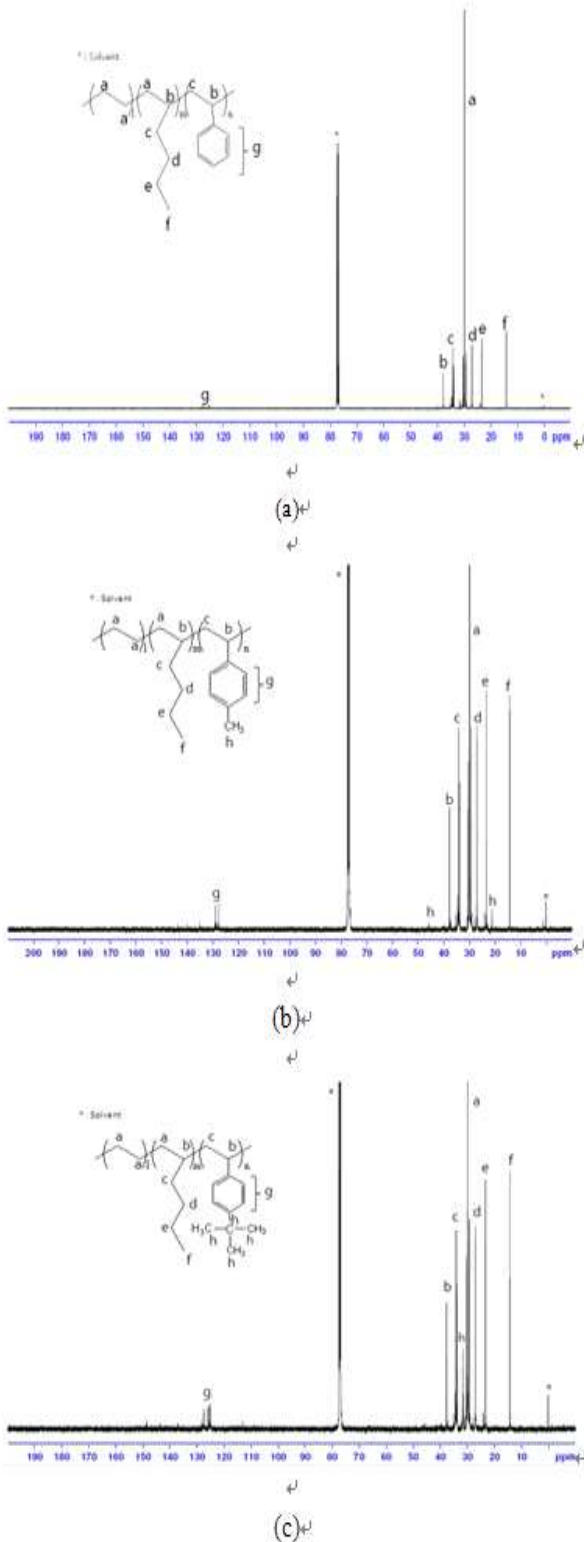


Figure 4. ^{13}C NMR spectra of (a) PEHS, (b) PEHM, and (c) PEHB.

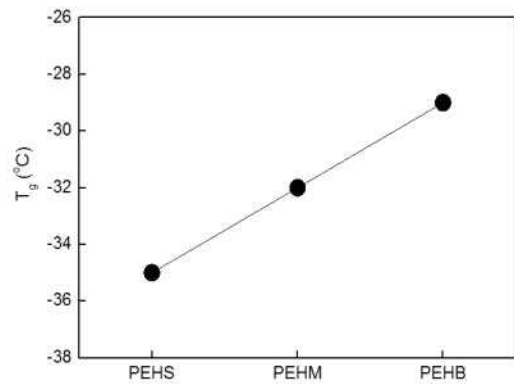


Figure 5. The changes of the T_g according to the terpolymers.

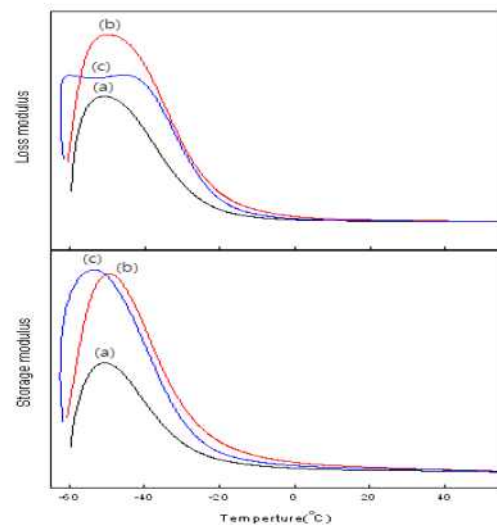


Figure 6. The changes of the storage and loss moduli of the terpolymers by (a) PEHS, (b) PEHM, and (c) PEHB.

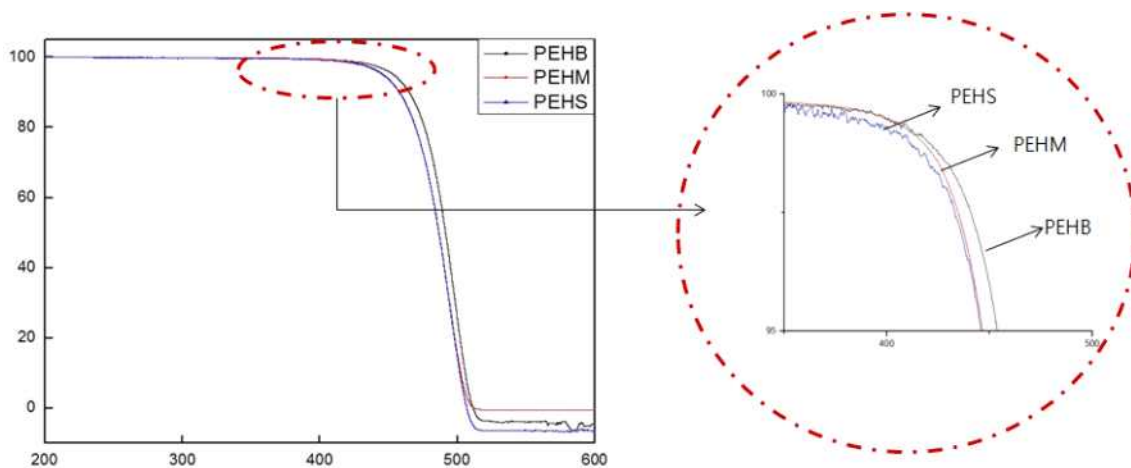


Figure 7. TGA thermograms for the terpolymer according to the styrenic monomer.

Figure 6는 DMA를 이용하여 삼원공중합체들의 loss modulus와 storage modulus를 측정된 결과이다. PEHM이 가장 높은 loss modulus 값을, PEHB가 가장 높은 storage modulus 값을 가진다는 사실을 확인할 수 있었다.

삼원공중합체의 열안정성을 알아보기 위하여 질소상태에서 TGA 측정을 하였으며 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. PEHS, PEHM 및 PEHB 삼원공중합체의 초기분해온도(The initial decomposition temperature, Td)는 각각 395 °C, 392 °C 및 406 °C에서 나타났으며 그 중 제 3단량체가 *t*-BS인 PEHB의 Td가 높게 나타났다. 삼원공중합체는 공통적으로 390-335 °C 범위에서 빠르게 분해되기 시작했으며, 523-533 °C 범위에서 삼원공중합체가 모두 분해된 것을 알 수 있다.

열안정성은 다른 두 삼원공중합체보다 초기분해온도가 높게 나타난 PEHB가 상대적으로 열안정성이 좋은 것을 알 수 있지만, 특별한 경향성은 특별히 나타나지 않았다.

WAXS를 이용하여 PEHS, PEHM 및 PEHB 삼원공중합체들의 결정화도를 측정된 결과를 Figure 8에 나타내었다. 그 결과 모든 삼원공중합체에서 3개의 주요 특성 피크가 나타났는데, 2θ 가 19.5-20°에서 amorphous peak가 확인되었으며, 2θ 가 21.8°와 24.3°에서 crystalline peak가 관측되었다.

PEHS와 PEHM에서는 결정화 영역에 해당하는 19.5-20°에서의 특성 피크 크기가 비슷하게 관찰되었으며, 치환기에 메틸기가 다수 들어가 있는 *t*-BS이 삽입된 PEHB 삼원공중합체의 경우 결정화 피크가 다른 두 삼원공중합체 대비 작게 나타났으며 동시에 무정역 영역의 피크가 더 크게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 PEHS와 PEHM의 결정화도가 상대적으로 PEHB 대비 낮은 것은 것을 의미한다.

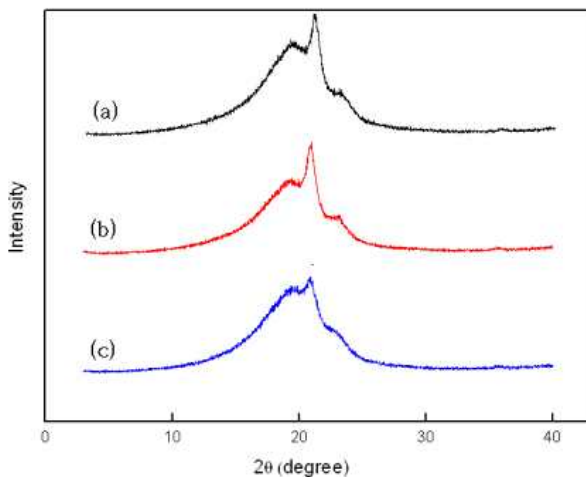


Figure 8. Wide-angle X-ray scattering data for (a) PEHS, (b) PEHM, and (c) PEHB.

IV. 결론

본 연구를 통해 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/Borate/TIBA 메탈로센 시스템을 이용하여 poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-styrenic monomer)삼원공중합체를 합성하여 여러 가지 특성을 비교 분석하였다. 삼원공중합체에 삽입되는 스티렌계 단량체의 메틸 치환체의 수가 증가할수록 촉매 활성도가 떨어졌으며, 분자량과 분자량분포도(MWD)는 비슷하게 나타났다. 합성된 삼원공중합체들의 조성과 구조를 ¹H NMR 및 ¹³C NMR을 이용하여 분석하였다. ¹H NMR을 통해 각각의 삼원공중합체들이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었으며, 특히 PEHB의 *t*-BS의 메틸 치환체의 수소들이 서로 영향을 미쳐 방향족 단량체의 CH peak가 broad하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한, ¹³C NMR을 이용하여 삼원공중합체의 특성 피크들을 확인할 수

있었다. 삼원공중합체의 열적성질을 비교 분석하기 위하여 DMA와 TGA를 이용하였다. DMA 분석결과, PEHB가 가장 높은 Tg를 나타내었으며 TGA 분석을 통해 역시 PEHB가 PEHS 및 PEHM 대비 상대적으로 우수한 열안정성을 가진다는 사실을 알 수 있었다. WAXS 분석 결과 PEHB의 결정화 특성 피크가 가장 작게 나타나 결정화도가 가장 낮음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 PEHB의 메틸 치환기 수가 PEHS 및 PEHM 대비 상대적으로 많음에 따라 삼원공중합체의 결정화를 방해한다는 사실에 기인한다고 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 지원으로 수행되어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Metalorganic catalysts of synthesis and Polymerization :

- Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene investigations, W. Kaminsky, Springer-Verlag : Berlin (1999)
2. R. Marconi, L. Boggioni, A. Ravasio, F. D. Colo, I. Tritto and U. M. Stehling, *Macromolecules*, **44**, 795 (2011)
 3. F. G. Sernetz, R. Mulhaupt, and R. M. Waymouth, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1071 (1996)
 4. G. W. Theaker, C. Morton and P. Scott, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem*, **47**, 3111 (2009)
 5. K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H. J. Kim, D. H. Kim and S. Zhang, *Dalton Trans.*, **40**, 7842 (2011)
 6. D. H. Kim, *Elastomers and Composites.*, **46**, 304 (2011)
 7. G. B. Galland, F. F. Nunes Escher, L. F. Silva, M. M. Camargo Forte, and R. Quijada, *J. App. Polym. Sci*, **104**, 3827 (2007)
 8. M. L. Ferreira, G. B. Galland, D. E. Damiani, and M. A. Villar, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **39**, 2005 (2001)
 9. S. Martinez, M. T. Exposito, J. Ramos, V. Cruz, M. C. Martinez, M. Lopez, A. Munoz and J. Martinez, *J. Polym. Sci. Part A : Polym Chem*, **43**, 711 (2005)
 10. J. C. Randall, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **13**, 889 (1975)