

균일계 올레핀 중합 촉매의 연구 동향

최 홍 기 · 이 철 규* · 우 성 일

1. 서 론

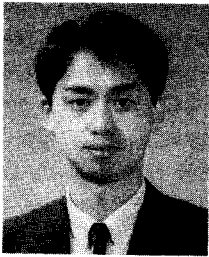
지글러-나타 촉매가 발명된 이후로 올레핀 중합의 활성을 증가시키고 중합체의 물성을 개선시키기 위한 연구가 활발히 진행되어왔다. 균일계 촉매는 불균일계 촉매보다 용이하게 촉매의 구조적 특성을 변화시킴으로써 활성 및 입체규칙성을 증가시킨 중합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 중합체의 물리적 특성을 다양하게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 올레핀 중합 연구 분야에 있어서 세계적인 관심의 대상이 되고 있다. 특히, 4족 금속(Ti, Zr, Hf)을 포함하는 메탈로센과 MAO(methylaluminoxane)는 균일 촉매계에서 관심이 집중되고 있는 촉매로 불균일 촉매계보다 촉매의 분자 구조적 특성과 촉매의 활성점 그리고 고분자 사슬의 성장 메커니즘에 대한 체계적인 연구가 많이 이루어지고 있으며, MAO성분을 포함하지 않

은 단일 촉매계 및 유사한 전자구조를 가진 다른 금속 촉매계의 개발도 활발히 연구되고 있다.

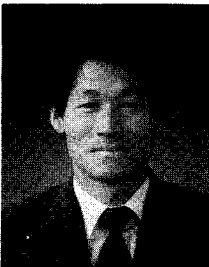
본 총설에서는 많은 연구 결과로부터 보고된 문헌을 바탕으로 균일계 촉매의 구조와 중합체의 구조 및 특성과의 관계, 공촉매인 MAO가 중합 촉매계에서 나타내는 기능 및 영향, 입체구조적인 특성을 가지는 폴리프로필렌에 있어서 촉매 구조에 대한 중합체의 미세구조 관계에 대하여 논술하고자 한다.

2. 올레핀 중합 현황

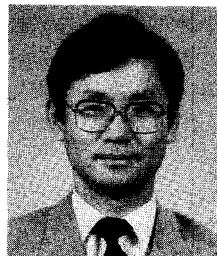
Breslow 등은¹ Cp₂TiCl₂가 균일 지글러-나타 촉매로 작용함을 보고하였으며, 이 촉매계를 이용한 에틸렌의 중합에 있어서 mechanism을 연구하였고, Kaminsky 등은² Cp₂TiCl₂와 MAO를 촉매로 올레핀을 중합하였을때, 20°C에서 폴리에틸렌이 9.3×10⁶ g-PE/mol-Ti·hr atm, 70°C에서 Cp₂ZrCl₂/MAO 촉매를 사용하였을때 9×10⁷g-PE/mol-Ti·hr·atm으로 초고활성을 나타내었으나 프로필렌 중합에서는 단지 atactic한 폴리프로필렌만을 중합하는 것으로 보



최홍기
1986 연세대 화공과(공학사)
1989 한국과학기술원 화공과(공학석사)
1993. 2~한국과학기술원 화공과 현재 (공학박사)



이철규
1981 충북대 과학(화학)교육과(이학사)
1986 충남대 화학과(이학석사)
1991 충남대 화학과(이학박사)
1992~ 한국과학기술원 응용과학연구소(Post Doc.) 현재



우성일
1973 서울대 화공과(학사)
1975 한국과학원 화공과(석사)
1975~ KIST 고분자연구실 연구원
1978
1978~ U. of Wisconsin-Madison 화공
1983 과(박사)
1983~ 3M Co.(Post Doc.)
1985
1989 동경공대 교환교수
1990 Fritz-Haber Inst.(훔볼트 교환교수)
1985~ 한국과학기술원 화공과 교수 현재

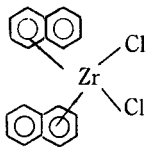
The Research Trends in Homogeneous Catalysts for Olefin Polymerization

한국과학기술원 화공과, *한국과학기술원 응용과학연구소 화공과(Hong Ki Choi, Chul Kyu Lee*, Seong Ihl Woo, Department of Chemical Engineering in Korea Advanced Institute of Science and Technology, *Applied Science Research Institute in Korea Advanced Institute of Science and Technology)

고하였다.

Ewen 등은 Cp_2TiPh_2 를 사용하여 $-85^{\circ}C \sim 0^{\circ}C$ 의 온도에서 프로필렌 중합을 하면 achiral 활성종을 가짐에도 불구하고, stereoblock 형태의 isotactic PP가 생성됨을 보고하였으며, 이 촉매계에 의한 프로필렌의 isotactic 중합이 사슬 말단규제(chain end control)에 의해 진행됨을 시사하고 있다.³

Brintzinger 등은 광학활성을 가지는 ansa compound인 $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ 와 $rac-Et(IndH_4)_2ZrCl_2$ 를 합성하였고,⁴ Kaminsky와⁵ Ewen⁶ 등은 $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ 와 $Et(IndH_4)_2ZrCl_2/MAO$ 가 입체선택적 프로필렌의 중합에 활성을 나타냄을 발표하였다. 밝혀진 $Et(Ind)_2ZrCl_2$ 의 분자구조를 다음에 나타내었다.



이와같이 촉매가 입체 선택성을 나타내는 것은 광학활성을 가진 ansa-indenyl 리간드가 Zr 금속 이온에 결합함으로써 Re 또는 Si의 enantiotopic face가 생기고, vinyl monomer가 Re 또는 Si 면을 선택적으로 배위하고 삽입되는 enantiomorphic site control에 의해 입체 화학적 작용이 일어나기 때문이다.

Woo 등은 유기금속 화합물 촉매계에서 공촉매로 사용되는 MAO(methylaluminoxane)를 H_2O 와 TMA(trimethylaluminum)를 직접 반응시켰다. 합성된 공촉매, MAO와 Cp_2ZrCl_2 촉매계에 있어서 에틸렌 중합의 활성화 에너지는 5.9 ± 0.7 kcal/mol이었으며, 합성한 $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ 촉매와 MAO를 함께 사용하여 프로필렌 중합의 활성화 에너지는 11.6 ± 0.4 kcal/mol임을 보고하였다. 또한 생성된 폴리프로필렌의 미세구조는 중합조건에서 단량체의 압력이 높을수록 입체규칙성과 위치 불규칙성이 더 높으며, 고압 중합에 의해 생성된 폴리프로필렌에서는 비닐리덴, n-프로필 및 이소 부틸 사슬 말단기가 나타나는 것으로 보고하고 있다.⁷⁻⁹

Spaleck 등은 metallocene의 cyclopentadienyl 고리와 리간드의 키랄성 그리고 대칭 등을 달리하여 합성한 촉매의 구조와 MAO를 같이 사용하여 중합한 폴리프로필렌의 미세구조와의 관계를 연구하였다.¹⁰ 여러가지 metallocene 촉매의 분자구조를 변형시킨 촉매와 MAO를 같이 사용하여 중합한 폴리프로필렌의 미세구조를 ^{13}C NMR로 분석한 결과로부터 높은 입체 규칙성을 가지는 중합체를 제조하기 위하여, 촉매는 C_2 대칭을 가져야 한다고 발표하였고, 리간드 사이의 bridge를 짧게 만든 촉매 및 C_2 대칭을 가지지 않는 키랄성 분자구조를 가지는 촉매는 새로운 구조를 가진

“isoblock” 중합체를 만들며, 촉매의 리간드 사이의 bridge를 변화하면 키랄성을 잃기도 한다고 발표하였다. Fluorenyl 형태의 촉매에 리간드를 치환한 키랄성 분자구조로 부터는 “Syndio-isoblock”의 미세구조를 가진 중합체를 얻었고, meso 화합물로 부터는 입체규칙성이 낮은 중합체를 얻었다고 발표하였다.¹⁰ 따라서, C_2 대칭을 가지는 ansa-metallocene이 isospecific 폴리프로필렌 중합 촉매로 활발히 연구되어지고 있다.

Chien 등은 입체장애적인 관점에서 대칭을 가지지 않는 rac -[ethylidene(1- η^5 -tetramethylcyclopentadienyl)((1- η^5 -indenyl) dichlorotitanium)]/MAO 촉매와 rac -[anti-ethylidene(1- η^5 -tetramethylcyclopentadienyl)(1- η^5 -indenyl) dimethyltitanium]/MAO 촉매로 중합한 중합체의 분석 및 속도론적인 연구를 하였다. 중합한 폴리프로필렌의 조성은 입체 규칙성의 배열이 변할아 일어난 결정형의 “Stereoblock” 폴리프로필렌과 열가소성 탄성 중합체의 특성을 가지는 무정형의 폴리프로필렌으로 이루어진 것으로 부터 고분자가 두가지 상태로 성장하는 two-state mechanism으로 진행함을 발표하였다.¹¹

Kaminsky 등은 isotactic 폴리프로필렌 중합에 높은 활성을 나타내는 $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ 와 $rac-Et(IndH_4)_2ZrCl_2/MAO$ 촉매를 사용하여 cyclobutene, cyclopentene, norbornene과 같은 cyclic olefin을 중합하였다. Polycyclopentene의 녹는점은 $395^{\circ}C$, polycyclobutene의 녹는점은 $485^{\circ}C$, polynorbornene의 녹는점은 $600^{\circ}C$ 이상으로 매우 높으며, 분해온도는 그 이상이다. Polycyclopentene은 고리의 열림이 없이 중합되고 높은 결정성을 가지며, 보통의 hydrocarbon에 녹지 않는다. 이중결합에의 반응에 의한 가능한 네가지의 이성질체의 구조를 그림 1에 나타내었다. 이중결합의 파괴는 trans나 cis형태로 일어나 두가지의 threo 및 erythro 이성질체를 각각 형성하며, 그 중에서 threo-di-syndiotactic 형태는 광학활성을 나타낼 것

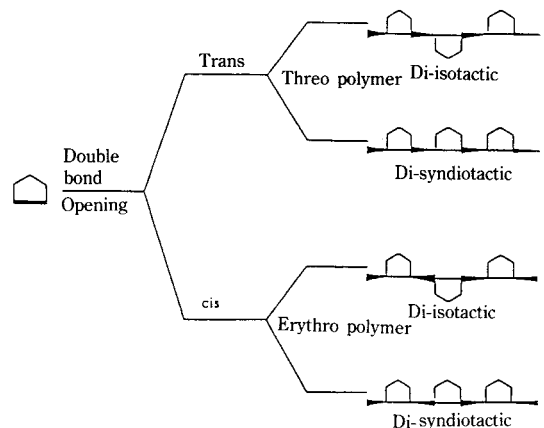


그림 1. 폴리사이클로펜텐의 구조.

이다.¹²

균일 촉매계에 의하여 nonconjugated diene인 1,5-hexadiene을 중합하면 촉매의 종류에 따라 중합체의 입체선택성과 분자량 그리고 미세구조 등이 다른 중합체가 얻어진다. 키랄성을 가지지 않는 Cp₂ZrCl₂/MAO 촉매에 의한 중합반응에서는 1,5-hexadiene이 diastereoselective cyclopolymerization하여 atactic이고 trans형태의 poly(methylene-1,3-cyclopentane)을 얻었고, Cp*₂MX₂/MAO (Cp* = η⁵-C₅Me₅) 촉매계에 의한 중합반응에서는 atactic이며, cis형태의 중합체를 얻었다. 그러나, 광학활성촉매인 rac-Et(Ind)₂ZrCl₂, rac-Et(IndH₄)₂ZrCl₂ 등에 의하여는 enantioselective cyclopolymerization이 일어나 main-chain의 입체화학적 특성이 키랄성을 나타내는 특이한 racemo-diisotactic한 구조를 나타낸다. 만들어질 수 있는 가능한 네가지 구조를 그림 2에 나타내었다.¹³

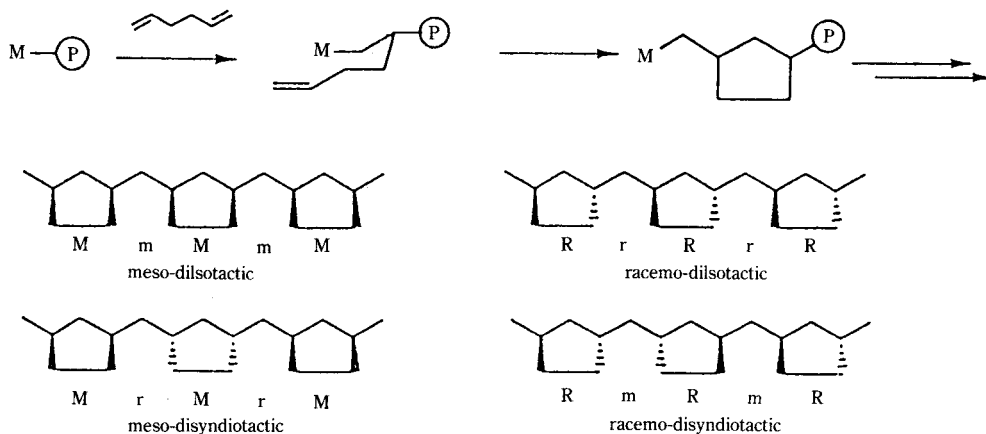


그림 2. 1,5-hexadiene의 중합체인 poly(methylene-1,3-cyclopentane)의 구조.

표 1. rac-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO와 rac-Et(Ind)₂Zr(CH₃)₂/Ph₃C⁺B(C₆F₅)₄⁻ 촉매계에 의한 중합 결과^a

run no	catalyst		cocatalyst		T _p	A ^b × 10 ⁻⁶	IY ^c (%)	T _m (°C)		[η] dL/g	M _w × 10 ⁻⁴
	Zr	conc. (μM)	comd	conc. (mM)				t-PP ^d	i-PP ^d		
1	Et(Ind) ₂ Zr(CH ₃) ₂	75	Ph ₃ C ⁺ B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	0.075	20	8.5	36.9	128.8	141.4	0.32	2.4
2	Et(Ind) ₂ Zr(CH ₃) ₂	75	Ph ₃ C ⁺ B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	0.075	0	6.7	88.4	142.4	147.2	0.66	5.9
3	Et(Ind) ₂ Zr(CH ₃) ₂	75	Ph ₃ C ⁺ B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	0.075	-20	21	93.6	152.9	153.8	1.11	11
4	Et(Ind) ₂ Zr(CH ₃) ₂	100	Ph ₃ C ⁺ B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	0.100	-55	(>10) ^f	96.3	161.1	160.8	1.45	16
5	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	125	MAO	312	20	1.4	59.6	134.8		0.31	2.4
6	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	125	MAO	312	0	0.09	76.0	141.5		0.66	5.9
						0.15 ^{5d}	74.4 ^{5c}	143 ^{5c}	144 ^{5c}	0.74 ^{5c}	12 ^{h,5c}
7	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	50	MAO	312	-20	0.033	75.0	146.8		0.75	7.0
						0.031 ^{5d}	75.3 ^{5c}	147 ^{5c}	149 ^{5c}	0.92 ^{5c}	14.2
8	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	50	MAO	312	-55	0.0023 ^{5d}	86.2 ^{5d}	152 ^{5d}			
								154 ^{5d}			

^a toluene = 50mL, P(C₃H₆) = 1.68 Torr except in runs 4 and 8, where 50 mL of C₃H₆ was metered in.

^b ln(g of PP)/(mol of Zr)[C₃H₆h]⁻¹. ^c Weight percent of PP insoluble in refluxing n-heptane.

^d t-PP is total polypropylene; i-PP is isotactic polypropylene. ^e log M_w = 1.25 × (log[η] + 4) ^h M_w by light scattering.

최근 Jordan 등은 R₃NH, Ag, K, Cp₂Fe, Bph₄ 등의 염과 metallocene alkyl 유도체를 반응시켜 여러가지 "cationic" metallocene alkyl을 합성하였으며, 이러한 유기금속 화합물들은 에틸렌의 중합반응에 촉매활성을 나타내지만, 프로필렌의 중합반응에서는 활성을 나타내지 못하거나 atactic한 중합체를 생성한다고 발표하였다.¹⁴

Chien 등은 LiB(C₆F₅)₄와 triphenylmethyl chloride를 혼합하여 triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl) borate를 합성하고, rac-Et(Ind)₂ZrCl₂로부터 제조한 rac-Et(Ind)₂Zr(CH₃)₂와 반응시켜 [Et(Ind)₂Zr(CH₃)⁺B(C₆F₅)₄⁻]를 합성하였다.¹⁵

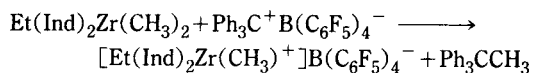


표 1에서 알 수 있듯이 [Et(Ind)₂Zr(CH₃)⁺B(C₆F₅)₄⁻]

과 $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 촉매계로 20°C 에서 중합한 폴리프로필렌의 활성에 있어서 $[\text{Et(Ind)}_2\text{Zr(CH}_3\text{)}^+]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 촉매계는 $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 촉매계보다 6배 정도의 높은 활성을 나타내고, 두 촉매계에 있어서 모두 전형적인 입체규칙성 폴리프로필렌보다 *n*-heptane insoluble(IY), 녹는점(T_m), 분자량(M_w)은 낮은 값을 나타내었다. 특이할 만한 사실은 $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{Zr(CH}_3\text{)}^+]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 촉매계에서는 -20°C 의 저온에서 중합할 때 가장 높은 활성도를 나타내었으며, -55°C 에서 중합한 폴리프로필렌의 입체규칙성은 MAO를 사용한 촉매계의 86.2%보다 더 높은 96.3%이고 T_m 이 152°C 보다 높은 161.1°C 로써 더욱 높은 stereoselectivity를 나타내는 것이다.

Jeske 등은 IVB의 양이온 착물($[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+$, $\text{M}=\text{Ti, Zr, Hf}$)과 비슷한 전자구조를 갖는 $(\text{Cp}^*\text{LnH})_2$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Lu}$, $\text{Cp}^*=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)를 합성 분리하여 톨루엔 중에서 에틸렌 중합을 행한 결과, 높은 활성을 가지고 있다고 보고하였다.¹⁶

Isopropylidene(cyclopentadienyl-1-fluorenyl) hafnium dichloride/MAO는 syndiospecific 프로필렌을 중합할 수 있는 촉매이고, tetrabenzyl titanium/MAO는 syndiospecific styrene을 중합할 수 있는 촉매이다. isopropylidene(cyclopentadienyl)(9-fluorenyl) zirconium dichloride/MAO 촉매는 프로필렌 뿐만 아니라 1-부텐과 같은 선형 α -올레핀이나 4-metal-1-pentene과 같은 β -branched α -올레핀의 syndiotactic 중합에 활성을 나타낸다. Ewen 등은 Hf 또는 Zr 착물인 $i\text{-Pr[FluCp]MCl}_2$ 와 MAO 촉매계로 상온 근처의 중합온도에서 규칙성이 높은 syndiotactic PP를 얻을 수 있으며, Hf 착물을 사용하여 25°C 에서 프로필렌을 중합하면 $[\text{rrr}]=0.86$ 의 syndiotactic PP가 얻어지고, $[\text{i-Pr(CpFlu)ZrMe}]^+$ 양이온 촉매로 중합한 폴리프로필렌은 $i\text{-Pr(CpFlu)ZrMe}_2/\text{MAO}$ 로 중합한 폴리프로필렌보다 isotactic 배열을 많이 포함하고 있기 때문에 낮은 용점을 갖는 것으로 보고하고 있다.^{17,18}

Zambelli 등은 $\text{Cp}^*\text{Ti(CH}_3)_3$ ($\text{Cp}^*=\eta^5\text{-pentamethyl cyclopentadienyl}$)과 같은 titanium의 monocyclopentadienyl 유도체에 대하여 cationic 특성을 직접 나타낼 수 있는 tris(pentafluoro phenyl) boron, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 와 N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate를 공촉매로 하여 styrene을 중합하였으며,^{19,20} 최근 $\text{Cp}^*\text{Ti(CH}_3)_3$ 와 같은 titanium의 monocyclopentadienyl 유도체와 triethylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate염을 여러시간 aging하고 solvent를 증발시키면 $[\text{Cp}^*\text{Ti(CH}_3)_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 가 되며, styrene의 syndiotactic 중합반응을 일으키는 양이온성 촉매화합물이 된다고 발표하였다.²¹

Soga 등은 입체규칙성이 서로 다른 $\text{rac-Et[IndH}_4\text{]}_2\text{ZrCl}_2/$

MAO(isospecific); $i\text{-Pr(Cp)(Flu)ZrCl}_2/\text{MAO}$ (syndiospecific); $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (aspecific) 촉매계를 사용하여, 상압 40°C 에서 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/1-헥센, 프로필렌/1-헥센의 공중합을 수행하였다.²² 생성된 공중합체의 ^{13}C NMR 분석 결과 다음 순서대로 고차 올레핀의 조성이 감소한다: $i\text{-Pr(Cp)(Flu)ZrCl}_2/\text{MAO} > \text{rac-Et[IndH}_4\text{]}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO} > \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

또한, 입체규칙성은 공중합에서도 유지되며, poly(propene-co-1-hexene)은 통계적으로 random한 공중합체이지만, poly(ethylene-co-propene)과 poly(ethylene-co-1-hexene)은 촉매의 입체규칙성에 다소 alternating 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 에틸렌/프로필렌 공중합체 및 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원 중합체는 상업적으로 중요한 탄성중합체이다. 뛰어난 물성을 가지는 탄성중합체를 제조하기 위해 모노머의 균일한 random분포, 큰 분자량, 좁은 분자량 분포 등이 요구된다.

Chien 등은 stereorigid chiral ansa metallocene($\text{rac-Et[Ind]}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{rac-Et[Ind]}_2\text{ZrMe}_2$, $\text{rac-Et[IndH}_4\text{]}_2\text{ZrCl}_2$) 촉매계와 nonrigid $[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, Cp_2MCl_2 ($\text{M}=\text{Ti, Zr, Hf}$) 등은 촉매계로 에틸렌/프로필렌을 공중합한 결과 stereorigid 촉매들이 nonrigid 촉매보다 우수한 공중합 성능을 나타내고,²³ $\text{rac-Et[Ind]}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{rac-Et[IndH}_4\text{]}_2\text{ZrCl}_2$ 촉매로 제조한 에틸렌/프로필렌 공중합체는 comonomer의 조성이 feed의 조성과 거의 유사하고, feed에서 에틸렌 양이 증가하면 분자량도 증가하며, comonomer의 random incorporation 및 좁은 분자량 분포 등의 성질을 가진다고 보고하였다. 그리고, $\text{rac-Et[Ind]}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 촉매계를 이용하여 에틸렌과 프로필렌의 공중합을 수행할 때, Zr의 약 80%가 활성을 나타내는 것으로 radiolabeling 방법에 의해서 밝혀졌다.²⁴ 공중합체의 분자량은 Lewis base의 첨가와 $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ 의 비율이 감소함에 따라서 약간 증가하지만, 촉매 활성이 감소하며, 공중합체속에서의 에틸렌 함량을 증가시킨다. 또한, 중합 온도를 0°C 까지 감소시키면 분자량은 2배로 증가하지만, 중합 활성은 10배 정도 감소하며 공중합체 속의 에틸렌 함량이 증가한다.

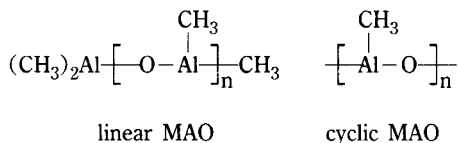
중합에서 MAO의 농도를 감소시키고, 유동층 중합공정에서도 촉매를 사용할 수 있게 하기 위해서 Chien 등은 MAO와 $\text{rac-Et[Ind]}_2\text{ZrCl}_2$ 를 SiO_2 에 담지시켰다.²⁵ 이 촉매는 실제적으로 random 공중합 거동을 갖는 에틸렌/프로필렌 공중합체를 중합한다. 또한, MAO 대신에 *i*-butylaluminum, tri-*i*-butylaluminum 및 trimethylaluminum을 사용하여 활성화시킨 담지촉매는 중합 활성이 낮으며, 에틸렌 함유량과 결정화도가 매우 높은 공중합체를 중합한다.

Chien 등은 $\text{rac-Et[IndH}_4\text{]}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 촉매계를 이용하여 에틸렌/프로필렌/에틸리덴노보넨의 삼원중합을 수행

하였다.²⁶ 중합에서 에틸리덴 노보넨의 존재는 중합속도를 감소시키고 삼원중합으로부터 생성된 EPDM은 3~22 wt %의 에틸리덴 노보넨을 포함하며, 좁은 분자량 분포를 가진다고 보고하였다. *rac*-Et[IndH₄]₂ZrCl₂/MAO 촉매계는 프로필렌, 다른 α-올레핀 및 cyclopentene과 같은 cyclic alkene 등을 중합할 수 있다. polycyclopentene의 경우 420°C 이상의 녹는점을 가지는 고결정성 중합체이며, 일반적인 hydrocarbon에 용해되지 않으며, 중합도중에 모노머인 cyclopentene이 개환반응을 하지 않는다. 또한, polycycloalkene은 에틸렌이나 다른 α-올레핀과 공중합하면 낮은 용점의 공중합체를 얻을 수 있다.²⁷

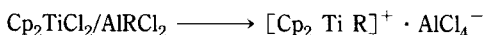
3. MAO의 기능

여러가지 균일계 촉매와 MAO의 합성은 이상적인 올레핀 중합 촉매의 설계에 있어서 신기원을 이루었다. MAO는 linear와 cyclic 형태의 oligomer이며, 보고된 분자구조를(n=2~20) 다음에 나타내었다.^{5,12}



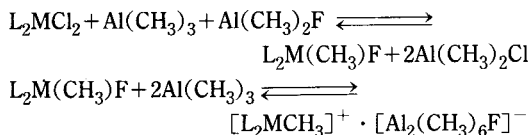
MAO는 반응계에 존재하는 불순물을 제거시키고, 전이원소 촉매성분을 알킬화 및 이온화시키며, 생성된 양이온 형태의 metallocene alkyl 및 상대이온을 안정화시키는 등과 같이 매우 복잡하고 다양한 역할을 한다. 또한, ansa-metallocene 촉매는 ZrCH₂CH₂-Zr species로 되어 촉매 활성이 저하되기 때문에 최대활성을 나타내기 위해서는 초과량의 MAO가 필요하다.²⁵

Breslow 등은 Cp₂TiCl₂가 RAiCl₂와 반응하여 Metallocene 양이온을 합성하는 분광학적인 연구 결과로부터 에틸렌중합에 활성을 나타내는 양이온성 metallocene 촉매의 합성메카니즘을 입증하였다.^{1,28,29} TMA와 같은 간단한 alkylaluminum을 metallocene 화합물과 함께 올레핀중합의 촉매로 사용하면 TMA가 metallocene 양이온을 만들기 위해 약한 Lewis acid이기 때문에 활성이 작으며 alkyl aluminum chloride는 cation을 만들 수 있을 것이나, 만들어진 anion이 불안정하기 때문에 역반응이 일어나 termination과 deactivation을 일으켜 활성이 낮아지는 것으로 설명하고 있다.

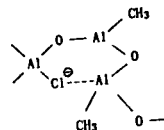
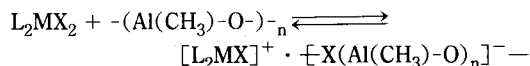


Zambelli 등은 MAO를 사용하지 않는 촉매계로서 균일계 4족 metallocene dichloride(L₂MCl₂)에 TMA와 Al(CH₃)₂F의 혼합물을 공촉매로 사용하면 프로필렌 중합에

서 MAO에 상응할만한 입체선택성을 가진다고 보고하였다.³⁰



metallocene 양이온의 형성은 M-F의 높은 이온성 결합 때문에 생기며, 촉매활성은 Al₂(CH₃)₆F 음이온의 안정도에 의하여 영향을 받는다. MAO에 이와같은 가정을 도입하면 할로젠을 포함하는 MAO 음이온은 다음에 나타난 바와같이 electron deficient bond로 안정화되며, ethyl aluminumoxane이나 탄소수를 더 많이 포함하는 alkyl aluminum의 aluminumoxane이 MAO보다 공촉매의 능력이 낮은 것은 Lewis acidity가 작아서 약한 Al-Cl...Al 결합이 생기기 때문인 것으로 설명하였다.²



Giannini 등은 올레핀 중합에서 균일 촉매 성분인 dicyclopentadienyl zirconium dichloride(Cp₂ZrCl₂)와 methylaluminumoxane(MAO) 사이에 일어나는 반응에 대한 ¹H NMR 연구로부터 MAO에 존재하는 Al₂(CH₃)₆에 의하여 Cp₂ZrCl₂는 monoalkylate되고, MAO에 존재하는 trimethyl aluminum이 zirconocene dichloride를 알킬화시키는 활성종임을 발표하였다.^{31,32} 그림 3은 MAO의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 δ_{max} = -0.26 ppm에서는 [-O-Al(CH₃)-]의 메틸기의 수소가 broad하게 나타나며, δ = -0.36 ppm에 유리된 Al₂(CH₃)₆가 sharp singlet로 나타난다.³³

상온에서 Cp₂ZrCl₂ 촉매에 여러가지 비율로 MAO를 가할 때 ¹H NMR 스펙트럼의 변화를 그림 4에 나타내었다. Cp₂ZrCl₂와 MAO의 반응 과정에서 모두 적은 양의 methane(δ = 0.17 ppm)의 존재가 확인되었다.^{34,35} Cp₂ZrCl₂용액인 (a)에 고체의 MAO를 가하여 [Al]/[Zr] ≅ 1이 되게 한 (b)에서는 출발물질인 Cp₂ZrCl₂의 chemical shift인 δ = 5.87 이외에 두개의 새로운 singlet가 δ = 5.74와 δ = 0.36 ppm에 나타났다. 이것은 Cp₂ZrCH₃Cl의 cyclopentadienyl과 메틸의 peak일 것이다. (c)에는 [Al]/[Zr] ≅ 5의 조건일 때 δ_{max} = -0.11 ppm에 MAO의 메틸 peak가 나타났으며, sharp TMA의 peak는 나타나지 않았다. (d)에는 [Al]/[Zr] ≅ 7의 조건에서 다음 반응식에 나타난 Al

$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ peak가 $\delta = -30$ ppm에 나타났다.³⁶

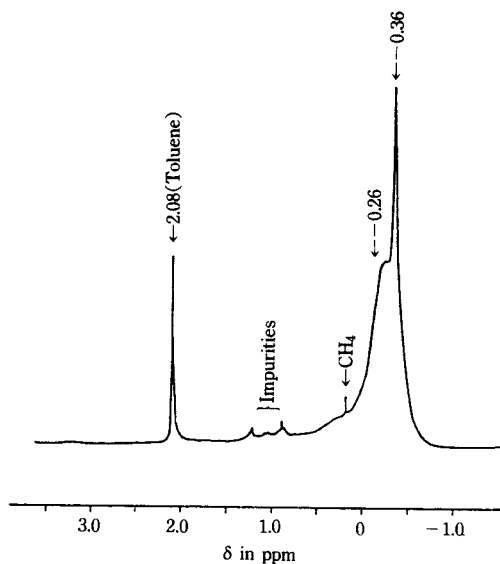
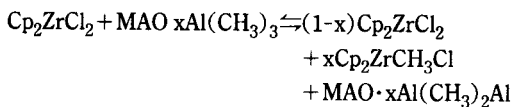


그림 3. MAO의 ^1H NMR 스펙트럼.

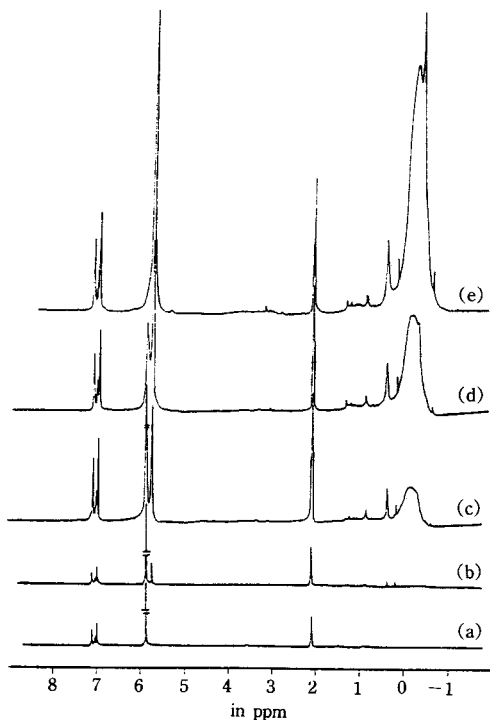


그림 4. Cp_2ZrCl_2 촉매에 MAO를 가할 때 일어나는 ^1H NMR 스펙트럼의 변화.

(e)에는 $[\text{Al}]/[\text{Zr}] \geq 15$ 의 조건일때 알킬화 반응이 완결되어 출발물질은 없어졌으며, -0.33 ppm에서 나타나는 peak는 MAO에 있는 TMA($\delta = -0.36$ ppm)가 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2$ 의 혼합에 의하여 이동된 것이다. 이러한 결과로부터 MAO에 있는 TMA에 의하여 Cp_2ZrCl_2 는 알킬화되고, TMA가 없는 MAO에 의해서는 알킬화가 일어나지 않을 것으로 생각된다.³⁷

그림 4에 나타난 바와같이 MAO의 양이 많을수록 $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3\text{Cl}$ 의 메틸 그룹의 resonance가 $\delta = 0.36$ 에서 $\delta = 0.43$ ppm으로 이동되었으며, metallocene alkyl cation에서는 더 많은 down field shift가 일어난다.

에틸렌을 가하면서 변화하는 ^1H NMR 스펙트럼을 그림 5에 나타내었다.

그림 5의 (a)에는 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 촉매를 $[\text{Al}]/[\text{Zr}] \geq 15$ 비율로 하여 수시간 숙성하면 monomethyl zirconocene이 존재함을 알 수 있다. 에틸렌을 가하면 $\delta = 0.44$ ppm에서 $\text{Zr}-\text{CH}_3$ peak는 감소하고 alkyl 영역의 peak가 $\delta = 0.92$ ppm과 $\delta = 0.33$ ppm에 나타나며, 이러한 현상은 양이온성의 Zr 촉매에 의한 에틸렌 중합과 마찬가지로 폴리에틸렌의 침전이 일어날 때까지 매우 느리게 일어나며 $\text{Zr}-\text{CH}_3$ 에서 느린 삽입이 일어난다는 것을 알 수 있다.³⁸ 반응의 진행과정에서 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 가 소모되는 것은 지글러-나타 촉매계에서 알킬알루미늄의 chain transfer로 설명할 수 있다.³⁹

Metallocene과 methylaluminumoxane이 상호작용하여 촉매가 활성을 나타내는 메카니즘은 Scheme I에 나타내었

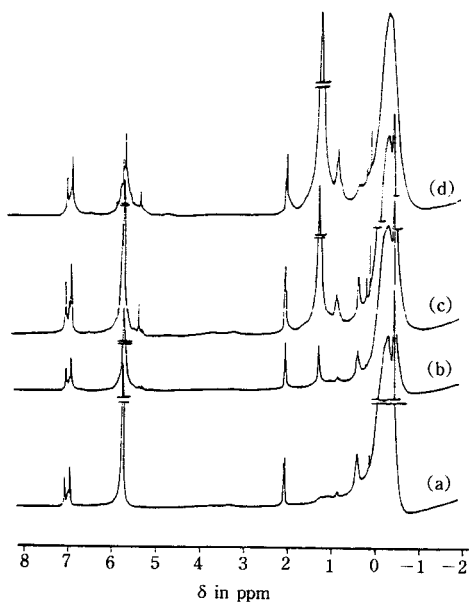


그림 5. $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 에 에틸렌을 가할 때 일어나는 ^1H NMR 스펙트럼의 변화.

Pentad	Shift, ppm
mrrrr	0.000
rrrrr	0.248
rrrrm	0.469
rrrrr	0.771
mrrrr	0.971
rrrrm	
rrrrr	1.170
rrrrr	1.462
rrrrr	1.659
rrrrr	1.843

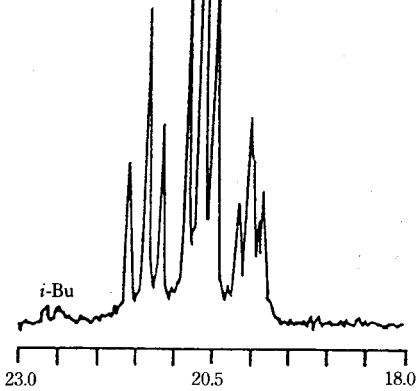


그림 6. -30°C에서 (Me₅Cp)₂ZrCl₂/MAO 촉매로 중합한 atactic 폴리프로필렌의 methyl pentad 영역의 ¹³C NMR 스펙트럼.

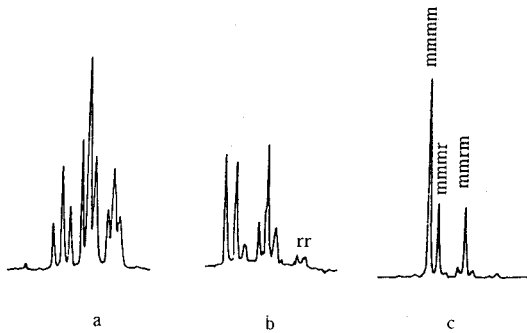


그림 7. 25°C, 0°C, -45°C의 온도에서 Cp₂Ti(Ph)₂/MAO 촉매에 의해 중합된 폴리프로필렌의 methyl pentad 영역의 ¹³C NMR 스펙트럼 : (a) 25°C, (b) 0°C, (c) -45°C.

rol mechanism이라고 보고하였다. 18, 43, 48

그림 8은 -60°C에서 Et(Ind)₂TiCl₂ 입체 이성질체를 촉매로 하여 합성한 폴리프로필렌의 methyl pentad 영역의 ¹³C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Et(Ind)₂TiCl₂를 합성하면 rac과 meso형태의 입체 이성질체가 얻어진다. Et(Ind)₂TiCl₂를 촉매로 -60°C에서 중합한 폴리프로필렌은 methyl triad의 상대적인 intensity로 볼때 56%의 광학활성 rac-Et(Ind)₂TiCl₂와 44%의 광학비활성 meso-Et(Ind)₂TiCl₂에 의하여 제조된 것이며, 63%의 isotactic 폴

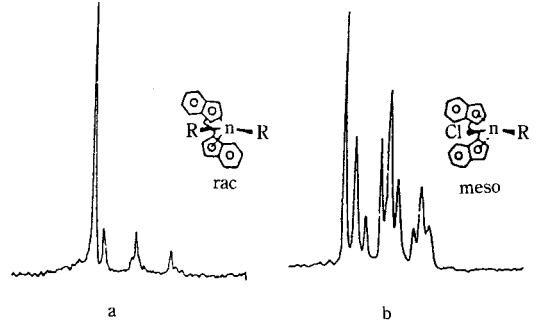
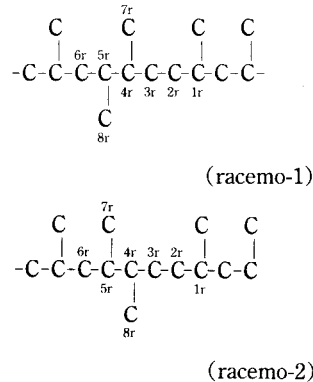


그림 8. -60°C에서 Et(Ind)₂TiCl₂/MAO 촉매로 합성한 폴리프로필렌의 methyl pentad 영역의 ¹³C NMR 스펙트럼 : (a) 랜탄에 용해되지 않는 PP, (b) 랜탄에 용해된 PP.

리프로필렌과 37%의 atactic 폴리프로필렌이 생성되는 것으로 보아서 촉매의 광학활성과 폴리프로필렌의 구조의 비율이 일치하며 rac과 meso 입체 이성질체는 propagation과 termination이 같은 속도로 일어남을 알 수 있다. 그리고, pentane으로 추출한 폴리프로필렌은 methyl pentad 구조와 intensity의 분석으로부터 isotactic microstructure를 가지며, 중합의 입체 특성 메카니즘은 촉매의 광학 활성이 입체 선택성을 조절한다고 보고하였다. 43

Kashiwa 등은 rac-Et(Ind)₂ZrCl₂와 MAO를 촉매로 사용하여 제조한 폴리프로필렌의 ¹³C NMR spectrum을 그림 9에 나타내었다. 그림에서 r과 m은 각각 meso와 racemic을 나타내며, a-d는 사슬 말단기를 나타내고, *은 1,3-삽입된 monomer unit[-(CH₂)₄-]를 나타낸다. 이 ¹³C NMR 분석으로부터 meso와 racemic의 비율이 6 : 4인 것으로 보고하고 있다. 51

meso와 racemic 두가지 형태의 입체불규칙성 단위는 Zambelli, 48 Kashiwa, 52 Ewen⁵³ 등에 의하여 연구되어 왔으며, racemic 형태의 입체화학 배열에서는 다음에 나타낸 두가지 다른형태의 입체 불규칙적인 배열이 연구되어지고 있다.



위의 구조에 있어서 첫번째에 나타낸 racemo-1의 구조의

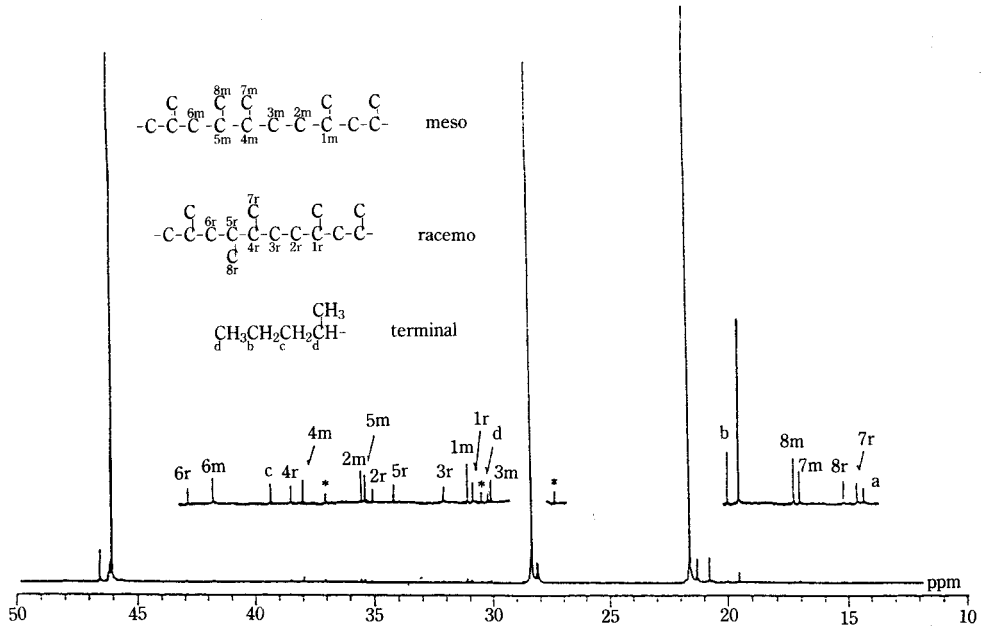


그림 9. rac-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO 촉매로 제조한 PP의 ¹³C NMR 스펙트럼.

특징은 2,1-삽입이 입체특이성에 의하여 생긴 것이고, 두 번째에 나타난 racemo-2의 구조는 2,1-삽입이 비입체 특이성에 의하여 생긴 것이다. 이러한 구조의 연구는 Cheng 등⁵⁴ 의하여 고안된 chemical shift 계산 방법과 편근 이동 측정 방법 그리고 two dimensional NMR 방법에 의한 ¹³C-¹H의 chemical shift 상관관계 등의 세가지 연구 방법 등에 의하여 이루어지고 있으며, 탄소 사슬의 입체구조 연구에 있어서 가장 결정적인 방법은 two dimensional NMR spectroscopy에 의한 방법이다.⁵¹ Kashiwa 등은 위치불규칙한 racemic 구조를 예측하기 위하여 가능한 구조에 대하여 chemical shift를 계산하고 실험하였으며, 이때 얻어진 작은 peak들은 meso 또는 racemic형의 위치불규칙구조, 중합체의 사슬 말단기 그리고 1,3-enchainment에 의해서 생긴 것이고, racemic 형태중에서 위에서 언급한 racemo-1이 더 가능한 구조임을 발표하였다.⁵¹

톨루엔 용액상에서 rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ 유도체와 MAO 촉매계를 사용하여 상업용 폴리프로필렌에 상응할만한 meso-meso 배열을 가지는 입체규칙성 폴리프로필렌을 만들 수 있으나, 낮은 녹는점을 가지는 것은 중합체 사슬에 존재하는 2,1-삽입과 1,3-삽입으로 인하여 생긴 입체불규칙성단위에 기인한 것으로 설명할 수 있다.⁵⁵

5. 결 언

지금까지 살펴본 바와 같이 4족 전이 금속(Ti, Zr, Hf)

을 포함하는 유기 금속 화합물 촉매는 여러가지 α -올레핀이나 cycloolefin의 단일 중합 및 공중합을 고효율으로 중합체의 물리적 특성을 조절할 수 있는 촉매로 널리 연구되고 있다. 특히 racemic 형태의 C₂ 대칭성을 가지는 rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매는 enantimorphic site control에 의한 입체 화학 조절 작용으로 isotactic한 α -올레핀 중합체와 높은 용점의 cycloolefin 중합체의 제조 그리고 α -올레핀과 cycloolefin의 공중합체를 제조할 수 있다. i-Pr(CpFlu)ZrCl₂는 C_s 대칭성을 가진 촉매로 two-site control에 의한 입체 화학 조절 작용으로 syndiotactic한 올레핀의 중합체를 제조할 수 있는 대표적인 촉매이다. MAO는 linear와 cyclic 형태의 복잡한 oligomer 구조를 가진 공촉매로 촉매에 활성점을 만들어 주고 촉매의 활성을 유지시켜주는 공촉매이며, 이 MAO를 사용하지 않는 촉매계에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

Kaminsky 촉매계의 발명은 올레핀 중합에 있어서 균일계 유기 금속 화합물 촉매 연구 분야로 학계 및 산업계의 관심을 집중시켰으며, 촉매의 분자 구조 및 MAO와의 작용 그리고 중합체의 분석을 통한 활발한 연구는 새로운 촉매의 개발을 가능하게 하고, 올레핀 중합체의 활성이나 입체 규칙성을 높이고, 다양한 특성을 가지는 기능성 고분자의 설계와 중합 공정 개발 등의 산업화의 시도 단계에 이르렀다. 국내에서는 Woo 등이⁵⁶ 세계적인 연구 추세에 발맞추어 MAO와 rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매를 합성함으로써, 새로운 균일계 유기 금속 화합물 촉매의 개발에 대한 충분한 가능성을 시사하였으나, 선진국의 연구수준을 능가하는 새로운

촉매 개발을 위해서는 촉매의 분자구조, MAO의 구조 및 기능, 촉매와 MAO의 상호 작용, 중합 메카니즘, 중합체의 구조분석을 통한 특이성 등의 이론과 실험을 통한 종합적인 연구가 이루어져야 한다.

참 고 문 헌

- W. P. Long and D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1953 (1959).
- H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, and R. Woldt, *Angew. Chem.*, **92**, 396 (1980).
- J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984).
- F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **232**, 233 (1982).
- W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, and F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.*, **97**, 507 (1985).
- J. A. Ewen, "Catalytic Polymerization of Olefins", T. Keii and K. Soga eds., Kodansha Elsevier, Tokyo, p271, 1986.
- H. K. Choi and S. I. Woo, *Polymer Society of Korea, Fall Symp.*, Paper No P2-1 (1991).
- H. K. Choi, C. K. Lee, T. K. Han, D. W. Chung, and S. I. Woo, *The Polymer Society of Korea, Fall Symp.*, Paper No. 1PS-22 (1992).
- T. K. Han, C. K. Lee, H. K. Choi, D. W. Chung, and S. I. Woo, *The Polymer Society of Korea, Fall Symp.*, Paper No. 1P2-12 (1992).
- M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, W. Spaleck, and A. Winter, "Proceedings of International Symposium on Recent Development of Olefin Polymerization Catalysts", T. Keii and K. Soga eds., Kodansha Elsevier, Tokyo, P. 501, 1990.
- J. C. W. Chien, G. H. Llinas, M. D. Rausch, G. Y. Lin, and H. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8569 (1991).
- W. Kaminsky, "Proceedings of International Symposium on Recent Development of Olefin Polymerization Catalysts", T. Keii and K. Soga eds., Kodansha Elsevier, Tokyo, P. 425, 1990.
- L. Resconi, G. W. Coates, A. Mogstad, and R. M. Waymouth, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A28**(11&12), 1225 (1991).
- R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410 (1986).
- J. C. W. Chien, W. M. Tsai, and M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8570 (1991).
- G. Jeske, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091 (1985).
- J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
- J. A. Ewen, Workshop on Present State and Trend in Olefin Polymerization, Como, Italy (1989).
- C. Pellicchia, P. Longo, A. Proto, and A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 265 (1992).
- C. Pellicchia, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 277 (1987).
- European Patent 421659 (1991).
- T. Uozumi and K. Soga, *Makromol. Chem.*, **193**, 823 (1992).
- J. C. W. Chien and D. He, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1585 (1991).
- J. C. W. Chien and D. He, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1595 (1991).
- J. C. W. Chien and D. He, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1603 (1991).
- J. C. W. Chien and D. He, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1609 (1991).
- W. Kaminsky, *Makromol. Chem.*, **190**, 515 (1989).
- R. F. Jordan, P. K. Bradly, and N. C. Baenziger, R. E. L. Poite, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1289 (1990).
- G. G. Hlatky, H. W. Turner, and R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2728 (1986).
- A. Zambelli, P. Longo, and A. Grassi, *Makromol. Chem.*, **190**, 1177 (1989).
- D. Cam and U. Giannini, *Makromol. Chem.*, **193**, 1049 (1992).
- D. Cam, E. Albizzati, and P. Cinquina, *Makromol. Chem.*, **191**, 1641 (1990).
- L. Resconi, S. Bossi, and L. Abis, *Macromolecules*, **23**, 4489 (1990).
- W. Kaminsky, K. Kulper, and S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **3**, 377 (1986).
- W. Kaminsky and R. Steiger, *Polyhedron*, **7**, 2375 (1988).
- A. Zambelli, A. L. Segre, A. Marinangeli, and G. Gatti, *Chim. Ind.(Milan)*, **48**, 1 (1966).
- D. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. G. Lin, S. Dong, and J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2030 (1990).
- M. Bochman, A. J. Jagger, and J. C. Nicholls, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 780 (1990).
- A. Zambelli, P. Ammendola, A. Grassi, P. Longo, and A. Proto, *Macromolecules*, **19**, 2703 (1986).
- J. C. W. Chien, B. Rieger, and R. Sugimoto, "Proceedings of International Symposium on Recent Development of Olefin Polymerization Catalysts", T. Keii and K. Soga eds., Kodansha Elsevier, Tokyo, P. 535, 1990.
- N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi, and M. Moret, *Organometallics*, **9**, 3098 (1990).
- J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspelagh, J. L. Atwood, and S. G. Bott, U. Robinson, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **48/49**, 253-255 (1991).
- G. Natta, I. Pasquon, and A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1488 (1962).
- T. Tsutsui and N. Kashiwa, *Polymer*, **32**, 2671 (1991).
- A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, and F. A. Bovey, *Macromolecules*, **8**, 687 (1975).
- C. Wolfsgruber, G. Zannoni, E. Rigamonti, and A. Zambelli, *Makromol. Chem.*, **176**, 2765 (1975).
- T. Askura, Y. Nishiyama, and Y. Doi, *Macromolecules*, **20**, 616 (1987).
- A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, and R. Mazzocchi, *Macromolecules*, **21**, 617 (1988).
- H. Shnn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1988).
- P. Pino and R. Mulhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 859 (1980).
- A. Mizuno, T. Tsutsui, and N. Kashiwa, *Polymer*, **33**, 254 (1992).
- T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, and N. Kashiwa, *Polymer*, **30**, 1350 (1989).
- H. N. Cheng and J. A. Ewen, *Makromol. Chem.*, **190**, 1931 (1989).
- H. N. Cheng and M. A. Bennett, *Makromol. Chem.*, **188**, 135 (1987).
- K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, and W. Kaminsky, *Makromol. Chem.*, **8**, 305 (1987).
- H. K. Choi, "Ph. D. Thesis", 1993.