

# Metallocene 촉매를 이용한 sPS 중합

이 동 호 · 윤 근 병

## 1. 서 론

Metallocene 촉매는 독일 Hamburg 대학의 W. Kaminsky 교수에 의해 에틸렌 중합촉매<sup>1</sup>로써의 연구가 시작된 이래 눈부신 발전을 거듭하여, 현재에는 프로필렌의 이소탁틱<sup>2</sup> 및 신디오택틱<sup>3</sup> 중합이 가능하게 되어 그 공업화가 주목 받고 있다.

이러한 중합촉매의 개발 방향은 여러 총설<sup>4</sup>에서 찾아 볼 수 있으며, 본 총설에서는 대표적 비닐단위체인 스티렌의 신디오택틱 중합에 사용되는 metallocene 촉매계의 종류와 그 중합특성, 생성된 syndiotactic polystyrene (sPS)의 성질 등을 자세히 살펴보고자 한다. 현재 일본의 Idemitsu 및 미국의 Dow 등에서 sPS의 공업적 생산을 추진하고 있다.<sup>5</sup>

## 2. Metallocene 균일계 촉매

비닐단위체인 스티렌은 중합에 의해 페닐기의 배치가 다른 3가지 형태의 중합체 즉 atactic, isotactic, syndiotactic polystyrene (aPS, iPS, sPS)이 가능하다. Ziegler-Natta 촉매에 의한 올레핀 및 스티렌의 중합에서 얻어지는 중합체는 주로 isotactic 구조이며, syndiotactic 중합체의 제조가 용이하지 못하였다.

Metallocene과 공촉매인 methylaluminumoxane (MAO)로 구성된 균일계 촉매에 의한 스티렌의 신디오택틱 중합은 일본의 Idemitsu에 있는 Ishihara의 연구<sup>6</sup>를 시작으로 하여 발전되었으며, 촉매로 사용될 수 있는 티탄 화합물의 종류를 표 1에 주었다.

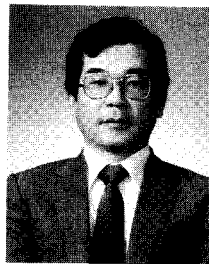
표 1에서 알 수 있듯이 sPS를 제조하기 위해서는 티탄 화합물이 가장 적합하다. 티탄 화합물의 리간드 종류 및 원자비에 따라 촉매활성은  $TiBr_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti(OMe)_4$ ,  $Ti$

$(OEt)_4$ ,  $CpTiClH$ ,  $CpTiCl_3$ ,  $(Me_5Cp)TiCl_3$  (즉  $Cp^*TiCl_3$ ) 순으로 증가한다.<sup>7</sup>

이 중에서  $CpTiCl_3$ ,  $(Me_5Cp)TiCl_3$  등이 비교적 큰 활성을 가지며, 최근에는 Indenyltitanium trichloride [ $(Ind)TiCl_3$ ]가  $CpTiCl_3$ 에 비해 보다 높은 활성과 입체규칙성을 가진다고 보고되었다.<sup>8</sup>

또한 cyclopentadienyl (Cp) 리간드를 가진 티탄 화합물이라도 Cp 리간드의 치환기에 따라 촉매활성이 달라지는 것을 표 2에서 알 수 있다. Cp 리간드의 치환기가 electron donor 기인 경우에 활성이 증가하는데, 이는 electron releasing 치환기에 의해 촉매활성점이 안정화되기 때문으로 활성점의 cation mechanism을 뒷받침하고 있다.<sup>9</sup>

티탄 화합물의 리간드 종류 뿐 만 아니라 ancillary 리간



이동호

1975 서울대, 공학박사  
1978~ 카나다 Queen's Univ. 및 미국  
1980 CUNY, 연구원  
1986 일본 동경공대, 객원교수  
1976~ 경북대학교 고분자공학과, 교수  
현재



윤근병

1992 경북대, 공학사  
1994 경북대, 공학석사  
1994 경북대, 박사과정

### Syndiotactic Polymerization of Styrene with Metallocene Catalysts

경북대학교 공과대학 고분자공학과 (Dong-ho Lee and Keun-byoung Yoon, Department of Polymer Science, Engineering College, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea)

표 1. Polymerization of Styrene Using Various Metal Compounds with Methylaluminoxane(MAO)

Catalyst	mmol	[Al] mmol	Conversion wt%	Stereospecificity
TiCl <sub>4</sub>	0.05	40	4.1	Syndiotactic
TiBr <sub>4</sub>	0.05	40	2.1	Syndiotactic
Ti(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0.05	40	3.8	Syndiotactic
Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0.05	40	9.5	Syndiotactic
CpTiCl <sub>3</sub>	0.05	30	99.2	Syndiotactic
(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> CpTiCl <sub>3</sub>	0.05	45	100.0	Syndiotactic
Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	0.05	30	1.0	Syndiotactic
((CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cp) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	0.05	30	2.0	Syndiotactic
Ti(η-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	0.05	25	5.4	Syndiotactic
Ti(η-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.05	25	5.7	Syndiotactic
Ti(η-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.05	25	6.0	Syndiotactic
Ti(acac) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.01	40	0.4	Syndiotactic
ZrCl <sub>4</sub>	0.05	40	0.4	Atactic
Zr(O-n-Bu) <sub>4</sub>	0.01	8	0.1	Atactic
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.05	40	1.3	Atactic
Zr(η-C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>	0.05	28	3.2	Syndiotactic
Zr(CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0.2	16	2.0	Syndiotactic
Cp <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.02	40	1.4	Atactic
Cp <sub>2</sub> VCl <sub>2</sub>	0.05	40	0.7	Atactic
Co(acac) <sub>3</sub>	0.02	10	1.8	Atactic
Ni(acac) <sub>2</sub>	0.25	20	80.8	Atactic

표 2. Polymerization Activities of Substituted Cyclopentadienyltitanium trimethoxide

Complex	Activity (Kg sPS/mg Ti)
CpTi(OMe) <sub>3</sub>	10
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> CpTi(OMe) <sub>3</sub>	25
Me <sub>4</sub> CpTi(OMe) <sub>3</sub>	130
Me <sub>3</sub> SiMe <sub>4</sub> CpTi(OMe) <sub>3</sub>	135
Cp*Ti(OMe) <sub>3</sub>	200
EtMe <sub>4</sub> CpTi(OMe) <sub>3</sub>	210

드의 종류에 따라서도 활성이 달라진다.<sup>9</sup> 즉 (Me<sub>5</sub>Cp)TiX<sub>3</sub>-MAO 촉매계를 이용한 스티렌의 중합에서 ancillary 리간드 X의 종류를 달리하여 중합한 결과를 표 3에 나타내었다.

Electron withdrawing 기인 Cl과 iso-C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>기 및 bulky tert-butoxide기를 가진 경우는 활성이 낮았으나 methoxy, isopropoxide, phenoxide 및 p-methylphenoxide기가 존재하는 촉매의 활성은 훨씬 컸는데, 이는 ancillary 리간드가 활성점의 생성속도에 영향을 주기 때문이다. 그러나 sPS의 분자량과 녹는점은 X의 종류에 관계없이 거의 비슷하였다.

지르코늄 화합물을 이용하여도 sPS가 얻어지지만 티탄 화합물에 비해 그 촉매활성과 입체규칙성이 낮는데,<sup>10</sup> 이는 티탄에 비해 지르코늄의 electrophilicity가 작고 이온 반경이 크기 때문이다.

티탄 화합물의 종류와 중합온도가 sPS의 분자량에 미치

표 3. Conversion and sPS Melting for Various Metallocenes

Metallocene	Percent conversion	Melting point(°C)
Cp*Ti(OMe) <sub>3</sub>	55	270
Cp*TiCl <sub>3</sub>	25	269
Cp*Ti(O-t-Bu) <sub>3</sub>	6	270
Cp*Ti(O-i-Pr) <sub>3</sub>	55	271
Cp*Ti(O-i-C <sub>3</sub> HF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	2	270
Cp*Ti(OPh) <sub>3</sub>	54	270
Cp*Ti(O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	49	270

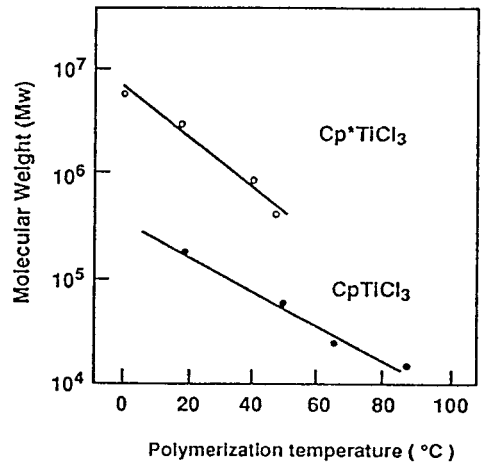


그림 1. Effect of polymerization temperature on molecular weight.

는 영향을 그림 1에 나타내었다.

CpTiCl<sub>3</sub>에 비해 (Me<sub>5</sub>Cp)TiCl<sub>3</sub>를 사용한 경우의 분자량이 훨씬 크게 나타났다. 이는 electron releasing 치환기에 의한 촉매활성점의 안정화 및 β-수소에 의한 chain transfer 반응이 지연되기 때문이다. 그리고 중합온도를 감소 시킴에 따라 sPS의 분자량은 증가하였다. 또한 CpTiCl<sub>3</sub>/MAO 촉매계에서 중합온도가 증가할수록 sPS의 Tm이 낮아지는데, 이는 입체규칙성이 감소하기 때문이다.<sup>9</sup>

CpTiCl<sub>3</sub>-MAO 촉매계를 사용한 스티렌의 중합에서 [MAO]/[Ti] 몰비가 증가할수록 촉매활성은 증가한다.<sup>11</sup> 티탄의 산화수를 ESR로 분석하여 보면, [MAO]/[Ti] 몰비가 증가할수록 Ti<sup>+3</sup>가 많아지는데, 이러한 사실로 MAO가 환원제로 작용하여 Ti<sup>+4</sup>를 Ti<sup>+3</sup>로 환원시키며 Ti<sup>+3</sup>만이 sPS 생성의 활성점이라는 것을 알았다. 공촉매인 MAO의 환원력이 약하기 때문에 촉매활성을 증가시키기 위해서는 많은 양의 MAO가 필요하며, 따라서 triisobutylaluminum(TIBA)을 첨가하면 촉매활성이 증가하나<sup>12</sup> 과량의 TIBA 사용시에는 활성이 감소하였다.

여러가지 ansa-metallocene을 이용한 프로필렌과 스티렌의 중합에서 촉매종류와 생성 중합체의 입체규칙성과의 관

표 4. Relationships between the Catalysts and the Stereoregularities of the Polypropylene and Polystyrene Products

Catalysts	Stereoregularity	
	PP	PS
	Atactic	Syndiotactic [rrrr]=1.0
	Atactic	Syndiotactic [rrrr]=1.0
	Isotactic [mm]=0.57	Syndiotactic [rrrr]=1.0
	Atactic [mm]=0.19	Atactic
	Isotactic [mm]=0.52	Atactic
	Isotactic	Atactic
	Isotactic [m]=0.96	Atactic

계를 조사하여, 표 4에 나타내었다.

표에서 보듯이 titanocene계 촉매로는 aPP와 sPS가 생성되고, chiral metallocene을 이용하면 iPP와 aPS가 얻어진다. 그러나 새로운 chiral titanocene인 diphenylmethylene-bridged indenyl cyclopentadienyl titanium dichloride를 사용한 경우에는 특이하게 iPP와 sPS를 얻을 수 있었는데, 이 결과는 한가지 촉매로 단량체의 종류에 따라 입체규칙성이 다른 중합체를 얻은 최초의 발견이다. 즉 같은 촉매에 있어서 두가지 형태의 삽입반응이 진행될 수 있어, 스티렌의 syndiospecific 중합 메커니즘이 올레핀의 isospecific 중합 메커니즘과 다른 것을 알 수 있다.<sup>13</sup>

중합 메커니즘에서 촉매금속과 탄소결합 사이에 일어나는 스티렌의 삽입에 대해서는 많은 연구가 진행되어 있다.<sup>14</sup> 스티렌의 위치선택적 삽입은 두가지 방법으로 진행된다.<sup>15</sup>  $Ti(CH_2Ph)_4$ -MAO 촉매계와  $Al(^{13}C_2H_5)_3$  공존하의 스티렌 중합을 행하여 중합체의 말단구조를  $^{13}C$ -NMR로 검토한다. 결과, 말단구조에  $-CH(Ph)-CH_2-^{13}CH_2-CH_3$ 에 대응하는 좁은 공명선 만이 관찰되었다. 이 사실로 부터 티탄과 탄소사이의 스티렌 삽입은 고위치선택적으로 2,1-

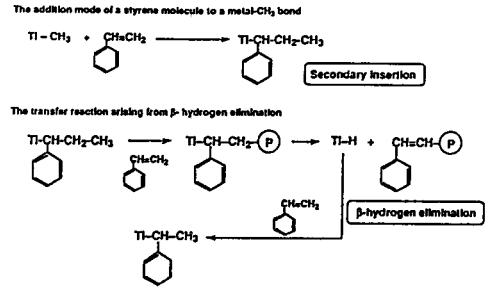


그림 2. The mechanism of syndiospecific polymerization of styrene.

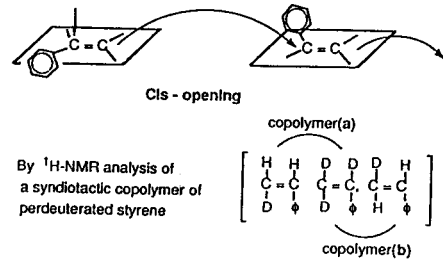


그림 3. The mode of addition of the growing chain end to the double bond of styrene.

부가가 진행되고, 다음에 계속되는 단량체의 삽입은 고입체특이적(high syndiospecific)으로 진행된다고 결론지었다.<sup>16</sup>

한편 메탄올로 중합을 종료하여 얻은 중합체를 gas chromatography로 분석한 결과, 말단이 n-프로필벤젠과 에틸벤젠으로 되어 있는 것을 확인하였다. 말단에 n-프로필벤젠이 있는 것은 스티렌의 삽입이 2,1-부가로 일어나기 때문이고, 말단에 에틸벤젠이 존재하는 것은 sPS의 연쇄 이동이 성장사슬의  $\beta$ -수소제거에 의해 일어나고 새로이 형성된 금속-수소 결합사이로 스티렌의 삽입이 고위치선택적으로 2,1-부가로 일어나기 때문이다.<sup>16</sup> 이와같은 중합기구를 그림 2에 나타내었다.

또한 그림 3에 나타낸 중수소화 스티렌을 사용한 실험에서 부가반응은 cis opening에 의해 진행된다는 것이 확인되었다.<sup>17</sup>

### 3. 스티렌 유도체의 신디오택틱 중합

$CpTiCl_3$ /MAO 촉매계를 이용하여 벤젠고리에 치환기를 가진 스티렌 유도체를 중합한 결과,<sup>7,18</sup> 그림 4에서와 같이 촉매활성은 m-chlorostyrene, p-chlorostyrene, p-fluorostyrene, styrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, p-t-butylstyrene 순으로 증가하였다.

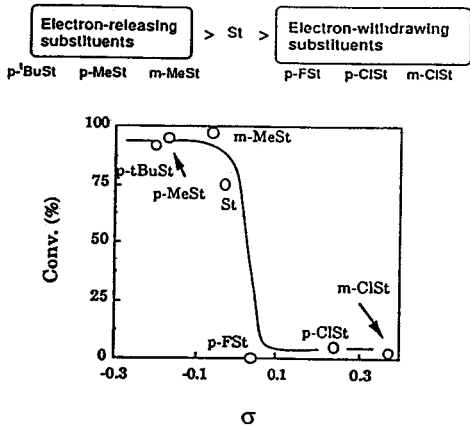


그림 4. Relation between the Hammett  $\sigma$  value for each substituent and reactivities in polymerization.

반응성과 Hammett의 치환기 정수  $\sigma$  값의 관계에서 알 수 있듯이, 벤젠고리의 치환기가 electron releasing기인 유도체의 반응성은 스티렌보다도 높은 반면에, electron withdrawing기를 가진 유도체의 반응성은 아주 낮았다. 이러한 사실은 스티렌의 입체규칙성 중합의 촉매활성점이 cationic 티탄인 것을 입증하고 있다.

위의 스티렌 유도체에서 얻은 중합체의 입체구조를  $^{13}\text{C}$ -NMR로 조사하여 모두 신디오택트 구조를 가진다는 것을 확인하였다.<sup>18</sup> 아울러 스티렌 유도체에 있어서도 이소택트 중합체에 비해 신디오택트 중합체의 Tm과 결정화도가 모두 높았다.<sup>18</sup>

#### 4. 불균일계 촉매

$\text{TiCl}_3$ 나 마그네슘 담지 Ti 촉매를 사용하여 스티렌을 중합하면 iPS와 sPS가 동시에 생성되며, 일반적으로  $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$  몰비가 증가할수록 sPS의 양이 증가한다.<sup>19</sup> 이러한 마그네슘 담지촉매로 두가지 입체구조를 가진 중합체가 생성되는 것은 두가지 활성점이 존재하여 스티렌이 각각 다른 활성점에서 성장하기 때문이다.<sup>20</sup> 이를 증명하기 위해 마그네슘 담지 Ti 촉매를 MAO와 반응시킨 후에 얻은 용액 부분과 고체부분으로 각각 스티렌을 중합하였는데, 이때, 고체부분으로 얻은 폴리머는 iPS이었고, 용액부분으로 얻은 것은 sPS이었다. 즉 마그네슘 담지 Ti 촉매와 MAO가 반응하여 일부 Ti가 담지체로부터 분리되어 가용성 촉매활성점이 생성된다. 할로겐 원소를 가진 불균일계 촉매는 isotactic 중합체를 생성시키고, 그 활성은  $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$  몰비에 의존한다. 한편 할로겐 원소가 없는 균일계 촉매로는 isotactic 중합체를 얻을 수 없다.

한편  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 를 실리카에 직접 담지시키거나 또는 실

리카를 MAO로 전처리한 후에  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 를 담지시켜 제조한 촉매로 스티렌을 중합하면 sPS가 생성되었다.<sup>21</sup> 균일계 촉매와 같이 MAO를 공촉매로 사용하였지만 그 양을 크게 줄일 수 있었고 syndiotacticity도 거의 100%에 가깝게 증가하였다. 또한  $\text{CpTiCl}_3$  및  $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{TiCl}_3$ 를 알루미늄에 담지한 촉매에서는 일반적인 알킬알루미늄을 공촉매로 사용하여도 sPS가 얻어질 수 있다는 것을 발견하였다. 이계에 있어서는 iPS와 aPS도 생성되지만, 담체인 알루미늄을  $\text{AlMe}_3$ 로 처리하고 난 후에  $\text{CpTiCl}_3$  및  $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{TiCl}_3$ 를 담지함으로써 신디오 선택성은 증대시킬 수 있다.<sup>22</sup>

#### 5. 올레핀, 디엔과의 공중합

sPS 제조에 이용될 수 있는 티탄 화합물로 스티렌과 에틸렌, 스티렌과 디엔 등의 공중합도 행하였다.

$\text{CpTiCl}_3$ -MAO,  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ -MAO 및  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ -MAO 촉매계로 에틸렌과 스티렌의 공중합을 행한 결과,  $\text{CpTiCl}_3$ -MAO 촉매계에 대해서만 공중합체가 얻어진다고 하였다.<sup>23</sup> 이때 공중합체의 구조는  $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$  비에 의존하여, 그 비가 작은 경우에만 random 공중합체가 생성된다.

또한 2,2'-Thiobis-(4-methyl-6-t-butylphenyl) titanium diisopropoxide-MAO촉매계를 이용한 스티렌과 에틸렌의 공중합에서 alternating 공중합체가 얻어지나, 스티렌 농도가 낮은 경우에는 고립된 스티렌 단위를 포함한 PE가, 높은 경우에는 스티렌 단독중합체가 생성된다고 하였다. 이러한 결과로 이 촉매계에서는 적어도 2개의 중합활성종이 존재하여 alternating 공중합체는 sPS를 만드는 활성종과는 다른 활성종으로 부터 생성되는 것이라고 추정하였다.<sup>24</sup>

$\text{CpTiCl}_3$ -MAO 촉매계를 이용한 conjugated diene인 이소프렌과 부타디엔의 단독중합 및 스티렌과의 공중합에 대한 연구도 보고되어 있다. 즉 단독중합의 반응성은 이소프렌, 스티렌, 부타디엔의 순으로 증가하며, 스티렌과 부타

표 5. The Properties of Three Types of Polystyrenes

	Atactic PS	Isotactic PS 1955 G. Natta	Syndiotactic PS 1985 N. Ishihara
	Amorphous	Crystalline	Crystalline
Crystallization rate	-	Slow	Fast
Tg(°C)	100	99	100
Tm(°C)	-	240	270

디엔의 반응성비의 곱( $r_1 \times r_2$ )이 1.6으로 random 공중합체가 생성된다고 하였다. 또한 이소프렌과 스티렌의 공중합에서는  $r_1 \times r_2$ 가 2.3으로 역시 random 공중합체가 얻어지지만, 중합활성은 극히 낮다. 이는 촉매활성점에서 이소프렌과 티탄과의  $\pi$ -dienyl coordination이 스티렌과의 coordination에 비해 강하기 때문이며, 따라서 소량의 이소프렌이 첨가되어도 활성은 급격히 감소한다.<sup>25</sup>

Random 공중합체에서 스티렌의 phenyl기는 syndiotactic 입체배치를 가지고 있으며, 이소프렌은 cis-1,4 구조인 것을 <sup>13</sup>C-NMR로 확인하였다.<sup>26</sup>

## 6. 구조 및 성질

sPS는 입체규칙적인 구조를 가진 결정성 고분자로 뚜렷한 녹는점( $T_m$ )을 가지고 있으며, 표 5에 주었듯이 sPS의  $T_m$ 은 iPS보다 30°C가량 더 높다.

PS에서 methylene기나 페닐기의 C<sub>1</sub> 탄소의 NMR 피이크로 중합체의 배치(conformation)을 확인할 수 있으며, 그림 5의 C-NMR 스펙트럼에 주었듯이 특히 페닐기의 C<sub>1</sub> 탄소는 PS의 입체규칙성을 나타내는 척도이다.

aPS는 여러 배치를 나타내는 5개의 피이크를 보이며, iPS는 낮은 자장에서 mmmm pentad를 나타내는 단일 피이크를 가지는 반면에, sPS는 높은 자장에서 rrrr pentad를 나타내는 단일 피이크를 가지고 있다.

세가지 PS가 가지는 methine 및 methylene기의 H-NMR 스펙트럼을 그림 6에 주었다.

aPS는 하나의 넓은 methylene기의 시그널을 가지나, iPS의 methylene기의 두 수소는 nonequivalent하므로 8개의 피이크를 나타낸다. 그러나 sPS의 methylene 수소는 triplet로 나타나서, methylene기의 두 수소가 equivalent하고 따라서 syndiotactic 구조인 것을 알 수 있다.<sup>7</sup>

sPS는 조건에 따라 all trans chain conformation을 가지는  $\alpha$ ,  $\beta$  form과 TTGG helical chain conformation을 가진  $\gamma$ ,  $\delta$  form 등의 네가지 결정 형태를 가질 수 있으며,  $\alpha$ ,  $\beta$  form은 perfect한  $\alpha'$ ,  $\beta'$  form과 defect가 존재하는  $\alpha''$ ,  $\beta''$  form으로 나누어 진다.<sup>28,29</sup>  $\alpha$  form은 hexagonal의 결정격자를 가지며  $\beta$  form은 orthorhombic의 결정 격자를 가지고 있다.<sup>30,31,32</sup> sPS를 용매 존재하에서 결정화시키면  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\beta''$  form의 결정이 생성되며, 용융 상태에서 냉각 결정화시키면  $\alpha''$ ,  $\beta'$  form이 얻어지고, 용융 상태에서 열이력을 없앤 후 급냉하여 amorphous 상태에서 승온 결정화시키면  $\alpha'$  form이 생성된다.<sup>28</sup>

sPS를 o-dichlorobenzene(ODCB)에 녹이고 100°C 이하에서 casting하거나 비용매에 침전시키면 용매가 polymer chain 내에 존재하여 complex를 만들어  $\delta$  form의 결정을 형성한다.  $\delta$  form을 승온시키면 100°C에서 용매가 빠져

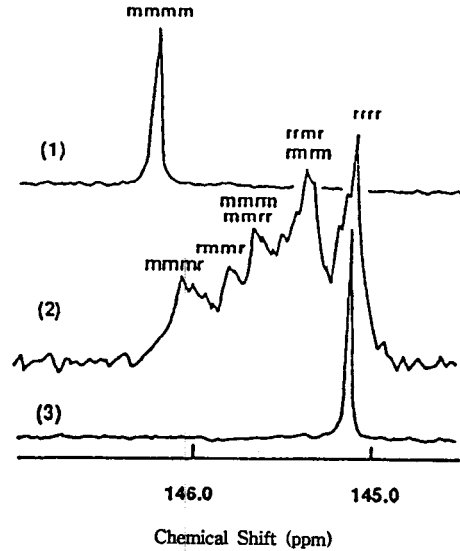


그림 5. C-NMR spectra of the phenyl C<sub>1</sub> region of three forms of polystyrene: (1) isotactic, (2) atactic and (3) syndiotactic.

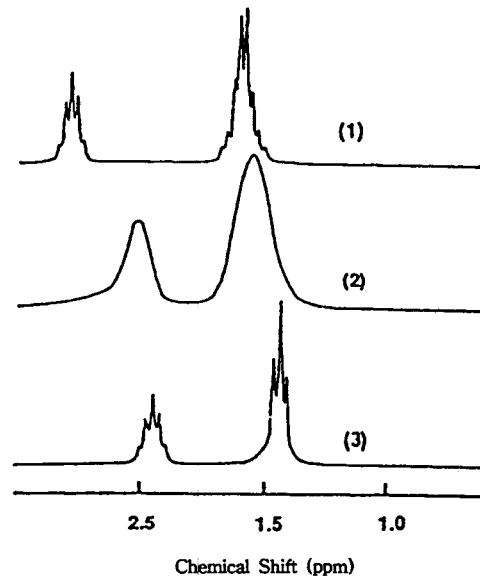


그림 6. H-NMR spectra of main chain protons of three forms of polystyrene: (1) isotactic, (2) atactic and (3) syndiotactic.

나오면서 decomplexation이 되고  $\gamma$  form으로 전이가 일어나는데, 이때 chain conformation은 변하지 않아 TTGG의 helix구조는 그대로 유지된다.  $\gamma$  form을 승온시키면 190°C에서 all trans conformation을 가지는  $\alpha$  form으로 전이가 일어난다. ODCB에 용해된 sPS를 140°C이상에서 고온 casting하면  $\beta$  form의 perfect한  $\beta''$  form의 결정이 얻어진

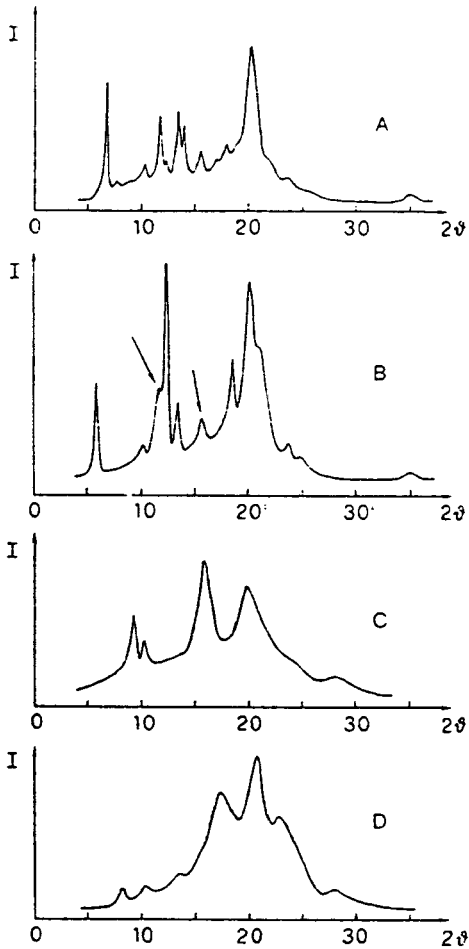


그림 7. X-ray diffraction patterns of the four crystalline forms of syndiotactic polystyrene : (A)  $\alpha'$  form, (B)  $\beta'$  form, (C)  $\gamma$  form and (D)  $\delta$  form.

다.

반면에  $\alpha'$ ,  $\beta'$  form은 용융 상태에서 냉각 결정화시키면 얻어진다. 용융 상태에서 충분히 열이력을 없앤후 급냉하고 amorphous 상태에서 승온 결정화하면  $\alpha'$  form이 생성된다.

이들 결정형의 X-선 회절 스펙트라를 그림 7에 주었다.

그림 7의 (A)에서 hexagonal 형태를 이루는  $\alpha'$  form 결정은  $2\theta=6.7^\circ$ ,  $11.7^\circ$ 에서 특성 피이크가 나타나고, (B)의 orthorhombic 형태의  $\beta'$  form 결정은  $2\theta=6.1^\circ$ ,  $12.3^\circ$ 에서 피이크를 볼 수 있다. (C)와 (D)의  $\gamma$ ,  $\delta$  form 결정은 같은 helix TTGG를 가지나  $\gamma$  form 결정은  $2\theta=9.1^\circ$ ,  $16.0^\circ$ 에서,  $\delta$  form 결정은  $2\theta=8.2^\circ$ ,  $16.8^\circ$ 에서 각각 특성 피이크가 나타난다.<sup>28</sup>

sPS의 네가지 결정형은 그림 8에 주어진 바와 같이 IR

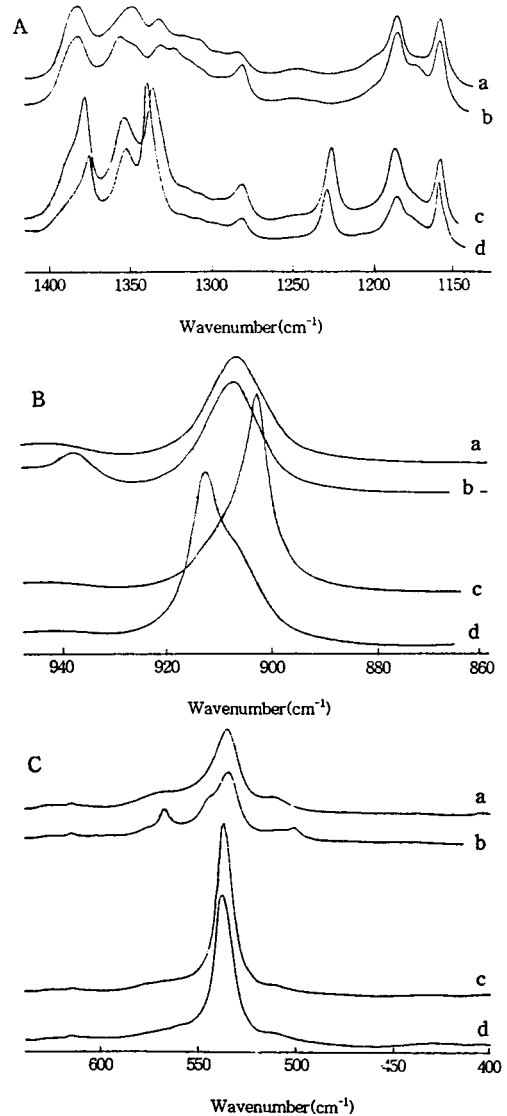


그림 8. Expanded IR spectra of syndiotactic polystyrene samples in three different regions (A)  $1100\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , (B)  $860\sim 940\text{ cm}^{-1}$ , (C)  $400\sim 650\text{ cm}^{-1}$ ; (a) amorphous, (b)  $\delta$  form, (c)  $\alpha'$  form and (d)  $\beta'$  form.

스펙트럼을 통해서도 구별할 수 있다.

$\alpha$ ,  $\beta$  form에서는  $1222\text{ cm}^{-1}$ 에 long trans sequence가 나타나는 반면에  $\gamma$ ,  $\beta$  form에서는 나타나지 않는다. 그리고 (B)의  $860\sim 940\text{ cm}^{-1}$  영역에서는  $\alpha$ ,  $\beta$  form은 각각  $902$ 와  $911\text{ cm}^{-1}$ 에 피이크가 나타나지만,  $\delta$  form 결정은  $505$ ,  $538$ ,  $548$ ,  $571\text{ cm}^{-1}$ 에  $\text{TTG}^+\text{G}^+$  helical 구조에 의해 피이크가 나타나는 것을 볼 수 있다.<sup>33,34</sup>

iPS의 결정화속도가 너무 느려 공업적 생산에 문제가 될 수 있으나, sPS의 결정화 속도는 그림 9에 주었듯이 아주

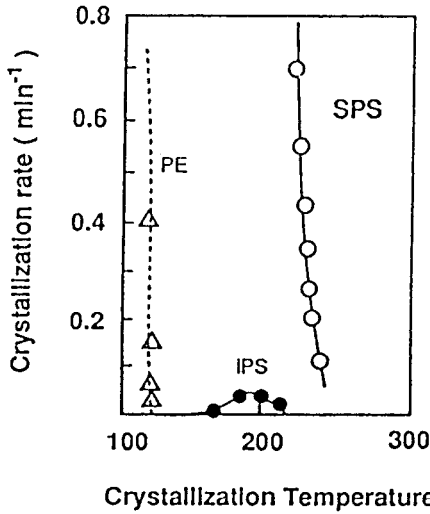


그림 9. Crystallization rate with temperature for syndiotactic polystyrene

표 6. Summary of Physical Properties for sPS Products

Property	Neat resin	sPS		PET
		10% glass filled	30% glass filled	30% glass filled
Specific gravity	1.01	1.09	1.26	1.55
Tensile Strength(MPa)	35.3	71.6	118	152
Tensile Elongation(%)	20.0	3.1	2.5	2.5
Flexural Strength(MPa)	63.7	115	185	196
Flexural Modulus(MPa)	2550	4000	9020	9810
Izod Impact(KJ/m <sup>2</sup> )	10.0	8.8	10.8	8
DTUL 1.82 MPa(°C)	95	130	251	245
0.45 MPa(°C)	110	262	269	250
Dielectric const(1 MHz)	2.6	2.8	2.9	3.5
Dielectric loss tangent (1 MHz)	<0.001	<0.001	<0.001	0.007

빨라 정밀부품의 가공면에서 유리한 점도 있다.

sPS와 녹는점이 비슷한 polyethylene terephthalate (PET)의 물리적 성질과 sPS의 성질을 비교하여 표 6에 나타내었다.

전기적 특성을 제외하고는 PET에 비해 낮지만 강성, 내열성, 치수안정성 등의 기본적 물성을 가지고 있으며, 고주파영역에서 유전율, 유전손실이 낮아 고주파 관련기기 분야 등의 전자부품 소재로의 이용이 기대된다. 또한 내열성과 내약품성을 가지므로 자동차부품으로의 이용도 가능하다.

## 7. 결 론

이상에서 언급하였듯이, metallocene 촉매로 범용단위

체인 스티렌에서 engineering plastics에 버금가는 성질을 가진 sPS를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 올레핀이나 디엔과의 입체규칙적 공중합체도 얻을 수 있어, 새로운 소재의 개발 및 용도 전개가 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

이러한 관점에서 metallocene 촉매를 사용한 새로운 고분자소재의 개발 및 용도 탐색에 대한 연구가 국내외 학계 및 기업에서도 시급하다고 사료된다.

## 참 고 문 헌

1. W. Kaminsky and H. Sinn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 630 (1976).
2. J. A. Ewen, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, and H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6544 (1987).
3. J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, and J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
4. "Catalytic Olefin Polymerization", T. Keii and K. Soga Eds., Kodansha, Tokyo, 1990.
5. "Transition Metal Catalyzed Polymerization", R. P. Quirk Ed., Cambridge University Press, New York, 1988.
6. 이동호, 이동희, *고분자과학과 기술*, **2**, 453 (1991).
7. 이동호, 이동희, *고분자과학과 기술*, **3**, 475 (1992).
8. N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986).
9. N. Ishihara, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
10. T. E. Ready, R. O. Day, J. C. W. Chien, and M. D. Rausch, *Macromolecules*, **26**, 5822 (1993).
11. T. H. Newman, R. E. Campbell, and M. T. Malanga, Abstracts of the MetCon'93, Catalyst Consultants, Houston, 1993, p. 316.
12. A. Zambelli, L. Oliva, and C. Pellecchia, *Macromolecules*, **22**, 2129 (1989).
13. J.C. W. Chien and Z. Salajka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1253 (1991).
14. European Patent 389939 (1989).
15. N. Ishihara and M. Kuramoto, Proceeding of "Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins", March 10-12, 1994, Kanazawa, Japan.
16. P. Longo, A. Grassi, A. Proto, and P. Amendola, *Macromolecules*, **21**, 21, 24 (1988).
17. A. Zambelli, C. Pellecchia, L. Oliva, P. Longo, and A. Grassi, *Makromol. Chem.*, **192**, 223 (1990).
18. A. Zambelli, P. Longo, C. Pellecchia, and A. Grassi, *Macromolecules*, **20**, 2035 (1987).
19. N. Mitani, N. Ishihara, T. Seimiya, T. Ijitsu, and T. Takyu, *Polymer Preprint(Japan)*, **37**, 1152 (1988).
20. A. Grassi, P. Longo, A. Proto, and A. Zambelli, *Macromolecules*, **22**, 104 (1989).
21. M. Kuramoto, N. Ishihara, and M. Uoi, *Polymer Preprint(Japan)*, **36**, 209 (1987).
22. K. Soga and T. Monoi, *Macromolecules*, **23**, 1558 (1990).
23. K. Soga and H. Nakatani, *Macromolecules*, **23**, 957 (1990).
24. K. Soga, R. Koide, and T. Uozumi, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 511 (1993).
25. P. Longo, A. Grassi, and L. Oliva, *Makromol. Chem.*, **191**, 2387

- (1990).
24. M. Kakugo, T. Miyatake and K. Mizunuma, "Catalytic Olefin Polymerization", T. Keii and K. Soga Eds., Kodansha, Tokyo, 1990, p.517.
  25. A. Zambelli, A. Proto, and L. Oliva, "Metallocenes as Promising Catalysts for New Generation of Polyolefins", K. Soga Ed., CMC, Tokyo, 1993, p.117.
  26. C. Pellecchia, A. Proto, and A. Zambelli, *Macromolecules*, **25**, 4450 (1992).
  27. C. Pellecchia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammemdola, and A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 277 (1987).
  28. G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. D. Rosa, V. Petraccone, and P. Corradini, *Macromolecules*, **23**, 1539 (1990).
  29. Y. K. Wang, J. D. Savage, D. Yang, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **25**, 3659 (1992).
  30. C. D. Rosa, G. Guerra, and V. Petraccone, *Polymer J.*, **23**, 1435 (1991).
  31. Z. Sun and R. L. Miller, *Polymer*, **34**, 1963 (1993).
  32. C. D. Rosa, M. Rapacciuolo, G. Guerra, V. Petraccone, and P. Corradini, *Polymer*, **33**, 1423 (1992).
  33. G. Guerra, P. Musto, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Makromol. Chem.*, **191**, 2111 (1990).
  34. M. Kobayashi, T. Nakaoki, and N. Ishihara, *Macromolecules*, **22**, 4377 (1989).