

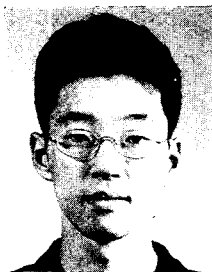
# 전이금속 촉매중합을 통한 기능성 폴리올레핀의 합성

한철중 · 변두진 · 이몽섭 · 김상울

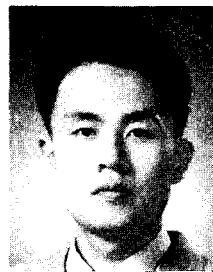
## 1. 서 론

폴리에틸렌과 폴리프로필렌으로 대표되는 폴리올레핀 수지는 대표적인 범용 수지로 전체 플라스틱 생산량의 50% 이상을 차지할 정도로 광범위한 용도에 사용되고 있는 중요한 고분자 소재 중의 하나이다. 이러한 폴리올레핀 수지는 1950년대 Ziegler-Natta 촉매가 발견된 이래 비약적인 발전을 거듭하여 왔으며 특히 1980년 Kaminsky와 Sinn이 메탈로센 촉매계를 발표함으로써 큰 전환을 맞게 되었

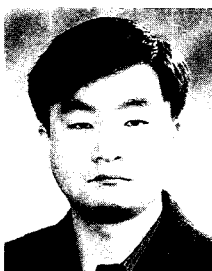
다. 요약하면, 촉매의 구조와 고분자 생성물의 물성 및 구조와의 관계가 확인되면서 “맞춤형 고분자(tailor-made polymer)”의 합성이 가능하게 되었고, 촉매의 구조를 적절히 고안함으로써 새로운 물성의 고분자 생산이 가능하다는 것이 입증되었다. 그러나, 이러한 메탈로센 촉매를 사용하여 합성되는 폴리올레핀은 비록 구조가 정밀하게 제어되어 물리적 특성에 변화를 줄 수는 있다 하더라도 기본적인 원소 구성이 탄소 및 수소로 제한되어 있는 관계로 화학적 특성에 변화를 주기에는 어려움이 있다.<sup>1-4</sup>



**한철중**  
1995 한국과학기술원 화학과(학사)  
1997 한국과학기술원 화학과(석사)  
1997~ 한국과학기술원 화학과  
현재 박사과정



**이몽섭**  
1999 인하대학교 화학과(학사)  
2001 한국과학기술원 화학과(석사)  
2001~ 한국과학기술원 화학과  
현재 박사과정



**변두진**  
1985 아주대학교 화학공학과(학사)  
1993 충남대학교 고분자공학과(석사)  
1999 한국과학기술원 화학과(박사)  
1985~ 한국화학연구원 신뢰성평가센터  
현재 선임연구원



**김상울**  
1979 서울대학교 공업화학과(학사)  
1982 한국과학기술원 화학과(석사)  
1989 Rensseler Polytechnic Institute 화학과(박사)  
1990 IBM Almaden 연구소 (방문연구원)  
1993 JAIST(방문연구원)  
1994 LG화학 중앙연구소 (선임연구원)  
1994~ 한국과학기술원 화학과 부교수  
현재

### Synthesis of Functionalized Polyolefin by Transition Metal Catalysts

한국과학기술원 기능성 고분자 신소재 연구센터, 화학과 & 분자과학사업단(BK21) (Chul Jong Han, Doo Jin Byun, Mong Sup Lee, and Sang Youl Kim, Center for Advanced Functional Polymers, Department of Chemistry and School of Molecular Science(BK21), KAIST, 373-1, Kusung-Dong, Yuseong-Gu, Taejon 305-701, Korea)



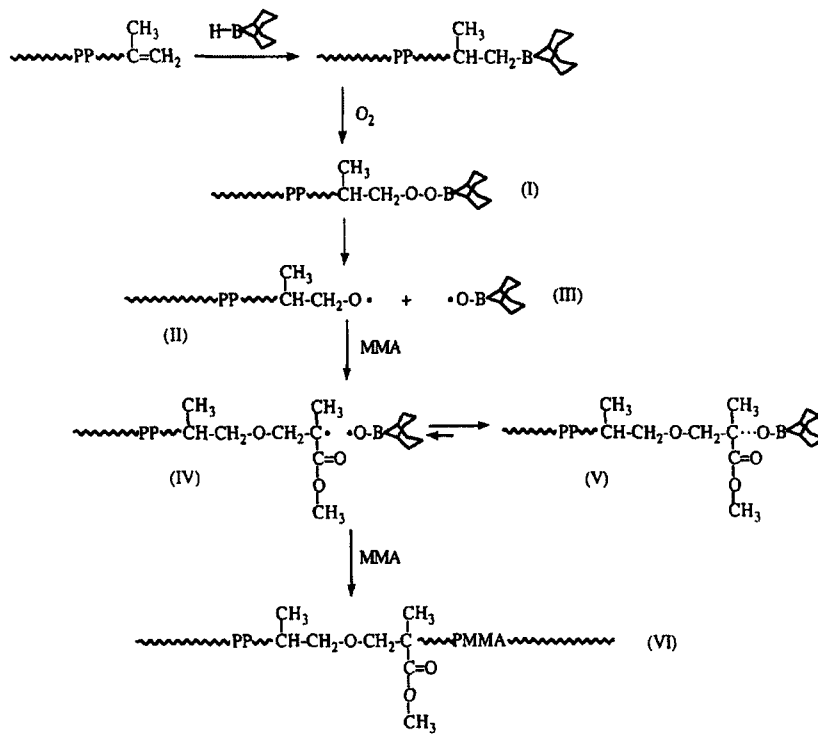


그림 2. Hydro-boration에 뒤이은 radical copolymerization을 이용한 PP-b-PMMA의 합성 메카니즘.

관능화된 폴리올레핀을 합성할 수 있고, 이후 말단 관능기를 이용하여 블록 공중합체를 합성할 수 있다. 특히 9-BBN을 이용한 hydro-boration 반응은  $O_2$ 를 불어넣어 탄소-붕소 결합을 C-O-O-B의 peroxy 결합으로 변환하고 이 결합으로부터 생성된 stable radical인 \*O-BBN을 각종 라디칼 개시제로 사용할 수 있어 손쉽게 in-situ로 블록 공중합체를 합성할 수 있다(그림 2).

그러나 위와 같은 반응들은 고분자 반응을 이용하는 관계로 반응 조건이 불균일하여 오랜 반응 시간이 필요하고 완벽히 반응을 이루어 내기는 어렵다는 점과, 말단기에만 관능성기가 도입된다는 한계점을 가지고 있다.

### 2.2 관능기와 이중 결합 사이에 긴 알킬 사슬을 갖는 단량체의 사용

관능기를 갖는 단량체들의 올레핀과의 공중합은 그 동안 여러 차례 시도되어 왔다. 그러나 중합을 진행시키는 활성화된 전이금속 촉매는 매우 electrophilic하고 헤테로 원자에 큰 친화력을 갖고 있어 관능기와 반응, 촉매 능력을 상실한다는 사실 때문에 성공적이지 못했다. 이러한 상황을 극복하기

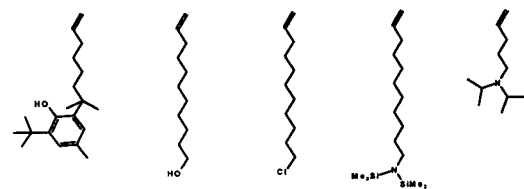


그림 3. 관능기와 이중 결합 사이에 긴 알킬 사슬을 갖는 단량체들.

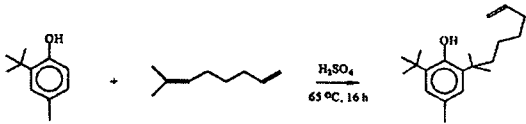
위한 한 가지 방법으로써 중합에 참여하는 이중 결합 부분과 촉매독으로 작용할 수 있는 관능기 부분이 긴 알킬 사슬에 의해 분리되어 있는 단량체를 중합에 사용하는 방법이 제시되었으며 이러한 방법으로 기능성 폴리올레핀을 합성할 수 있었던 대표적인 단량체들은 다음과 같다(그림 3).<sup>8-13</sup>

Hydroxy group을 갖는 폴리올레핀은 소수성인 폴리올레핀 사슬 내에 친수성을 도입하고 gas barrier efficiency를 높이고자 많은 연구가 진행되었다. P. Aaltonen group은<sup>9</sup>  $\omega$ -undecene-1-ol 단량체를 직접 사용하여  $(n\text{-butCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  촉매로 ethylene과 공중합하였다. 그러나 중합시  $\omega$ -undecene-1-ol 농도가 증가하면 중합 활성이 급격하게 감소하

며 생성된 공중합체의 GPC profile이 bimodal 해져, 비록 긴 알킬 사슬로 분리되어 있는 OH group 이라도 촉매와 반응하여 촉매 활성점이 비활성화되었다.  $\omega$ -undecene-1-chlororide 올레핀으로  $\omega$ -undecene-benzoate 단량체를 합성하여 기능성 폴리올레핀을 합성한 A. Deffieux group은<sup>8</sup> *rac*-Et-(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO 촉매계를 사용하여  $\omega$ -undecene-benzoate의 단일 중합을 보내는데 성공, 관능기가 적절히 보호되고 이중 결합과 관능기 사이가 long alkyl spacer로 분리되어 있다면 관능기를 갖는 단량체도 전이금속 촉매에 의해 중합될 수 있음을 보여주었다. 단량체 말단의 aliphatic OH기가 촉매 활성점을 비활성화시키는 것을 피하기 위해 phenolic OH기를 도입하는 연구는 H. Nasman group에<sup>10</sup> 의해 시도되었다. 이중 결합과 phenol 사이에 long alkyl spacer와 benzene 링을 도입한 단량체를 합성하고 이를 *rac*-1,1'-(dimethylsilylene)bis( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]ZrCl<sub>2</sub>/MAO 촉매로 propylene과 공중합하여 공중합체 함량이 1~5 wt.%에 달하는 PP를 합성하였다(그림 4).

그러나 긴 알킬 사슬을 갖는 단량체들은 상대적으로 다른 관능성 단량체들에 비해 높은 활성을 갖는

**A Convenient Method for the Preparation of 6-tert-Butyl-2-(1,1-dimethylhept-6-enyl)-4-methylphenol**



**Copolymerization of Propylene and 6-tert-Butyl-2-(1,1-dimethylhept-6-enyl)-4-methylphenol**

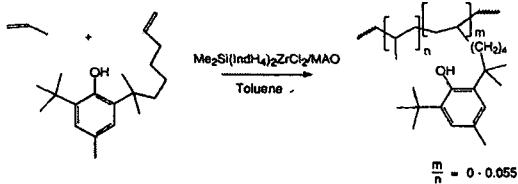


그림 4. 6-tert-Butyl-2-(1,1-dimethylhept-6-enyl)-4-methylphenol의 합성과 PP 공중합.

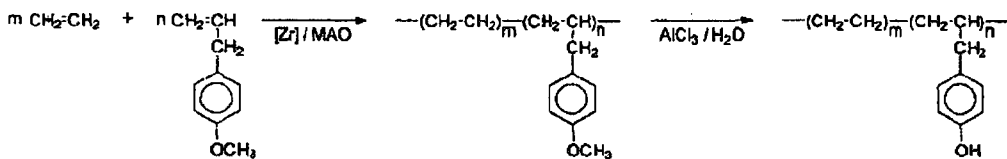


그림 5. Allylphenol과 ethylene의 공중합을 이용한 phenol group을 갖는 PE 합성.

데 비해, 가격이 비싼 문제점이 있다. 또한 긴 알킬 사슬로 관능기와 이중 결합이 분리되어 있더라도 관능기를 어느 정도 protection시켜 주어야 촉매가 심하게 비활성화되는 것을 막을 수 있기에 관능기 부분을 입체적으로 커다란 group(iso-propyl group이나 *t*-butyl group)으로 보호하거나 화학적으로 안정하게 (trimethyl silane group) 만들어 주어야 하는 문제점 또한 가지고 있다. 아울러 폴리올레핀 내에 긴 알킬 사슬이 가지 구조로 들어가게 되면서 고분자의 물성에 영향을 주는 점도 지적되고 있다. 최근 S. Y. Kim group은 이중 결합과 phenyl methoxy group 사이에 methylene bridge만을 갖는 allylphenol 단량체를 이용하여 *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO 촉매를 사용, ethylene과 공중합하여 기능성 폴리올레핀을 합성하였다. 이렇게 합성된 Et-co-allylphenol 공중합체는 AlCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O로 가수분해 하면 phenol group을 갖는 기능성 폴리올레핀으로 변환된다(그림 5).<sup>11</sup>

**2.3 Protected Functional Group을 갖는 단량체와 올레핀과의 공중합**

Protected functional group을 갖는 단량체를 중합 후, protection을 제거하여 관능기를 갖는 폴리올레핀을 합성하는 방법은 protection해 주는 물질이 촉매독으로 작용해서는 안된다는 제약 때문에 protection시키고 난 뒤 Lewis 산으로 작용하는 3족 B, Al 원소를 주로 protecting agent로 사용하여 이루어졌다(그림 6(a), 그림 6(b)).<sup>14,15</sup>

이렇게 protected 관능기는 전이금속 촉매에 촉매독으로 작용하지 않고 중합을 보낼 수 있다는 장점을 가짐과 동시에 9-BBN의 경우에는 O<sub>2</sub>로 산화시킨 peroxy borane이 stable radical initiator로서 작용하여 손쉽게 그라프트 공중합체를 합성할 수 있다고 보고되어 있다. 합성된 polypropylene과 poly( $\epsilon$ -caprolactone)의 그라프트 공중합체의 경우, 섞이지 않아 상 분리되어 있는 PP와 PVC의 혼합물에 10% 첨가하면 분리되어 있는 두 고분자가 서로 miscible하게 만드는 것을 광학 현미경 사진을 통하

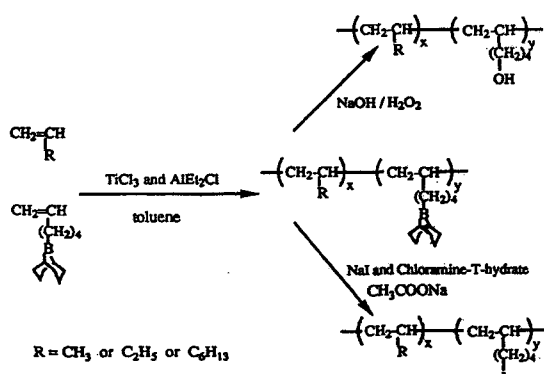


그림 6(a). 9-BBN protected 1,5-hexadiene을 이용한 관능기를 갖는 폴리올레핀 합성.

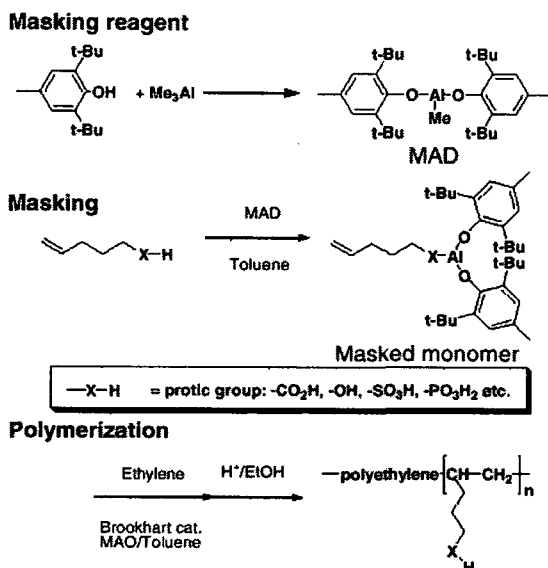


그림 6(b). MAD protected 단량체를 이용한 관능기를 갖는 폴리올레핀 합성.

여 확인할 수 있다.<sup>14</sup> 그러나 borane이나 aluminium으로 protected 단량체는 그 자체로 air sensitive하여 합성 및 취급이 용이하지 않다는 문제점을 지니고 있다.

#### 2.4 Coordination Polymerization of Olefins with Chain Transfer Agents

지금까지 언급한 방법들은 모두 관능기를 갖는 폴리올레핀을 합성하기 위해 중합계에 관능기를 반응 종료 후 도입하거나, 혹은 공중합하는 방법들이었다. 이러한 방법들은 고분자 반응을 이용하거나 중합 시스템 내에 촉매독으로 작용할 수 있는 헤테로 원자

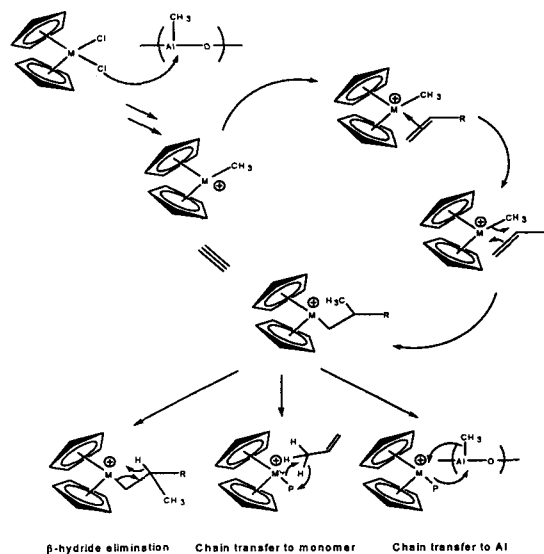


그림 7. Metallocene 촉매를 이용한 폴리올레핀 중합의 catalytic cycle.

를 집어넣는 어려움을 감수해야 하는 문제점을 가지고 있다. 그러나 폴리올레핀 중합 메카니즘 중에서 주요한 termination mode인 chain transfer reaction을 이용하면 손쉽게 폴리올레핀 말단에 관능기를 도입할 수 있다. 전이금속 촉매로부터 폴리올레핀 사슬이 자라나는 과정은 다음과 같은 일련의 반응들을 통하여 이루어진다고 알려져 있다(그림 7).<sup>16</sup>

이때 전이금속 촉매로부터 사슬이 떨어져 나가는 chain termination step은 크게 β-hydride elimination 반응에 의하거나 다른 화학종의 알킬 사슬과 전이금속 촉매의 폴리올레핀 사슬을 서로 교환하는 반응인 chain transfer 반응으로 나누어질 수 있다. 많은 전이금속 촉매는 대부분의 상황에서 β-hydride elimination이 주요 chain termination 반응으로 일어나지만, 특정한 촉매와 조건을 사용하는 경우, chain transfer 반응이 주요 chain termination 반응으로 일어나게 할 수 있다. 이때 사용되는 chain transfer agent로 전이금속 촉매에 촉매독으로 작용하지 않는 alkyl aluminium, alkyl borane 혹은 alkyl silane 등이 보고되어 있다(그림 8).<sup>17-19</sup>

이들 chain transfer agent 들은 촉매와의 농도 비율을 조절함으로써 chain termination 속도를 조절할 수 있어 분자량을 조절할 수 있을 뿐 아니라, 생성된 폴리올레핀의 말단에 reactive functional group을 가지게 해 주어 관능기 도입 및 블록 공중합체 합성의 가능하다. 최근 T. C. Chung group은

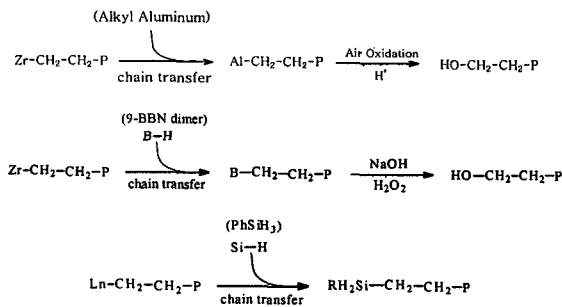


그림 8. End-functionalization에 사용된 chain transfer reactions.

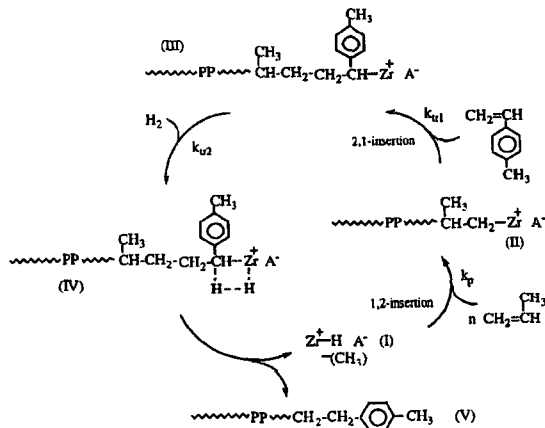


그림 9. 수소와 *p*-methyl styrene를 chain transfer agent로 사용하여 합성한 *p*-methyl phenyl functionalized PO의 catalytic cycle.

H<sub>2</sub>와 *p*-methyl styrene를 chain transfer agent로 사용하여 말단에 *p*-methyl phenyl group을 갖는

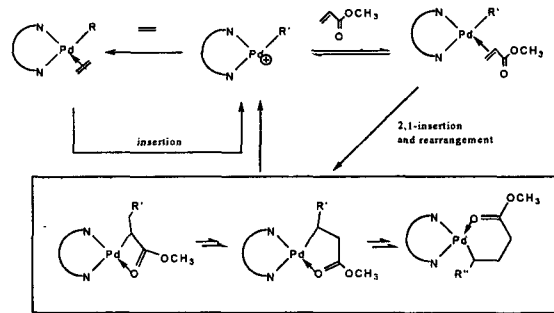


그림 10. Pd 촉매를 이용한 에틸렌과 MA의 공중합 catalytic cycle.

폴리올레핀 합성 방법을 보고하여 주목된다(그림 9).<sup>20</sup> Zr 계열 촉매를 사용하여 styrene을 중합할 경우 styrene이 metal에 2,1-fashion으로 migratory insertion 되기 때문에 Zr-C 주위가 매우 sterically hindered 되어 더 이상 중합이 진행되지 못하는 상황에서, 또 다른 chain transfer agent인 H<sub>2</sub>를 붙여넣으면 중합이 정지된 Zr-Styrene-PO 화학종을 Zr-H 및 *p*-methyl phenyl-PO로 분리할 수 있다고 보고하였다. 이렇게 합성된 *p*-methyl phenyl terminated 폴리올레핀은 말단의 *p*-methyl phenyl group을 이용하여 개질 반응이 가능하며, 블록 공중합체의 합성에 사용될 수 있다.

### 2.5 Late Transition Metal 촉매를 이용한 직접 중합법

전술한 모든 방법들은 전이금속 촉매가 oxophilic하다는 전제 하에, 폴리올레핀에 관능기를 도입해 보고자 하는 시도들이었다. 한편, 최근 촉매 기술의

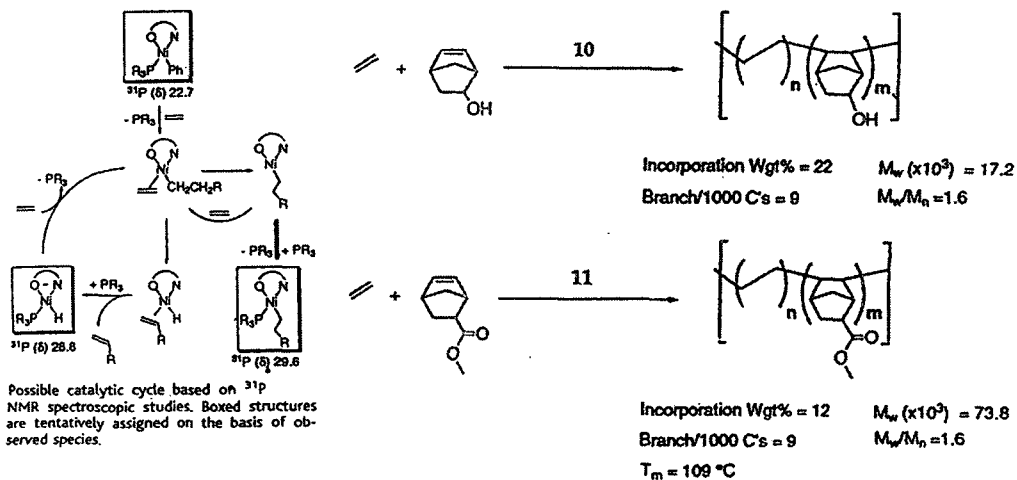


그림 11. Ni 촉매의 중합 메커니즘과 이를 이용한 관능기를 갖는 단량체와의 공중합.

발달로 관능기를 갖는  $\alpha$ -올레핀을 직접 공중합할 수 있는 새로운 촉매가 개발되고 있으며, 그 중 가장 대표적인 것으로는 10족 전이금속인 Pd와 Ni을 사용한 촉매이다. Sterically bulky한 diimine을 ligand로 하는 Pd 촉매는 Brookhart group에 의해 연구되었는데<sup>21,22</sup> oxophilicity가 작은 Pd의 특징을 이용, acrylate 단량체와 ethylene 및 propylene간의 공중합을 성공적으로 수행하여 중합에 의한 기능성 폴리올레핀의 합성에 성공하였다(그림 10). 그러나 이후 행해진 여러 종류의 단량체와의 공중합 실험결과 acrylate 이외의 단량체들은 그리 성공적이지 못하다는 것과 branched PE의 공중합체만이 합성 가능한 것으로 보고되어 있다.<sup>23</sup> 최근 Grubbs group이 발표한 Ni의 oxoimine complex는 Brookhart의 Pd 촉매보다 branching은 낮고 촉매 활성은 높은 반면 cationic center를 생성하기 위한 조촉매 없이도 중합이 가능한 것으로 알려져 주목된다. 특히 -OH기를 갖는 단량체와 ethylene간의 공중합을 성공적으로 수행한 것으로 보고되어 다른 관능기를 갖는 단량체와의 공중합 여부가 기대되고 있다(그림 11).<sup>24,25</sup>

### 3. 결 론

전이금속 촉매를 사용하여 합성된 폴리올레핀은 범용성 고분자로 다양한 용도로 사용되고 있으며 recycling이라는 측면에서 다른 고분자 소재들을 대체할 수 있도록 하려는 노력이 기울여지고 있다. 그러나 지금까지의 연구들은 주로 화학 조성은 동일한 상태로 구조만을 변화시켜 물리적 성질을 바꾸는데 초점이 맞추어져 온 관계로, 다른 고분자들과 상용성 등 기존의 폴리올레핀이 지니고 있는 물성의 한계를 근본적으로 개선하는 것은 한계가 있으며 획기적으로 물성을 변화시키기 위해서는 관능기의 도입이 불가피하다.

본 총설에서 소개한 방법들을 사용하여 합성된 관능기를 갖는 폴리올레핀들은 기존의 폴리올레핀과 비교하여 poly(vinyl chloride), polycarbonate 등의 고분자들과 블렌딩시 좋은 물성을 보이는 한편, 폴리올레핀과 다른 고분자와 혼합 시 소량 첨가하여 주더라도 좋은 상용화제로서 작용함이 알려져 있고

기존 폴리올레핀이 갖는 접착력, 염색성, 상용성 등의 문제점을 보완해 주어 폴리올레핀의 활용 영역을 크게 넓혀 줄 것으로 기대된다.

### 참 고 문 헌

1. G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.*, **181**, 243 (1999).
2. V. K. Gupta, *J. Polym. Mater.*, **1**, 97 (1999).
3. H. G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **11**, 1703 (1999).
4. H. C. L. Abbenhuis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1058 (1999).
5. L. S. Boffa and B. M. Novak, *Chem. Rev.*, **100**, 1479 (2000).
6. T. C. Chung, H. L. Lu, and W. Janvikul, *Polymer*, **38**, 1495 (1997).
7. T. Shiono and K. Soga, *Macromolecules*, **25**, 3356 (1992).
8. A. Deffiux *et al.*, *Macromol. Chem. & Phys.*, **198**, 291 (1997).
9. P. Aaltonen and B. Lofgren, *Macromolecules*, **28**, 5353 (1995).
10. C. E. Wilen and J. H. Nasman, *Macromolecules*, **27**, 4051 (1994).
11. D. J. Byun, K. Y. Choi, and S. Y. Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 992 (2001).
12. M. J. Schneider, R. Schafer, and R. Mulhaupt, *Polymer*, **38**, 2455 (1997).
13. R. M. Waymouth *et al.*, *Macromolecules*, **31**, 2019 (1998).
14. D. Rhubright and T. C. Chung, *Macromolecules*, **27**, 1313 (1994).
15. N. Sato *et al.*, *Polymer. Mater. Sci. Eng.*, **84**, 31 (2001).
16. E. Arlman and P. Cossee, *J. Catalysis*, **3**, 99 (1964).
17. D. J. Byun and S. Y. Kim, *Macromolecules*, **33**, 1921 (2000).
18. G. Xu and T. C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6763 (1999).
19. K. Koo, P. F. Fu, and T. J. Marks, *Macromolecules*, **32**, 981 (1999).
20. J. Y. Dong and T. C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.*, ASAP, 10.01021 (2001).
21. L. K. Johnson, S. Mecking, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995).
22. L. K. Johnson, S. Mecking, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996).
23. S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000).
24. R. H. Grubbs *et al.*, *Science*, **287**, 460 (2000).
25. R. H. Grubbs *et al.*, *Organometallics*, **17**, 3149 (1998).