

결정성 폴리스티렌의 제조 및 성질 III. 공중합

이 동 호[†]·윤 근 병·이 태 영·노 석 균*

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *영남대학교 공과대학 화학공학 및 공업화학부
(1997년 1월 24일 접수)

Preparation and Properties of Crystalline Polystyrene III. Copolymerization

Dong-ho Lee[†], Keun-byoung Yoon, Tae-young Lee, and Seok Kyun Noh*

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea

*School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

(Received January 24, 1997)

요 약: Mononuclear half-titanocene인 $CpTiCl_3$, $IndTiCl_3$ 및 Cp^*TiCl_3 그리고 siloxane-bridged dinuclear half-titanocene인 $Cl_3Ti-CpSi(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2Cp-TiCl_3$ 등과 modified methylaluminumoxane 공촉매를 이용한 스티렌과 에틸렌, *p*-메틸스티렌 및 비닐나프탈렌 등과의 공중합에서 각 촉매에 따른 중합거동과 생성 중합체의 성질을 조사하였다. 스티렌과 에틸렌의 공중합에서는 주로 단독중합체의 혼합물이 생성되고 극히 소량의 공중합체를 얻을 수 있었다. 따라서 이들 촉매는 스티렌과 에틸렌의 공중합에 비효과적이었다. 스티렌과 *p*-메틸스티렌의 공중합에서는 *p*-메틸스티렌의 양이 증가됨에 따라 촉매활성이 향상되었고, 공중합체의 녹는점 (T_m)과 초기분해온도 (T_{di})는 감소하였다. 그리고 *p*-메틸스티렌의 양에 따라 공중합체의 T_m 과 T_{di} 의 차이를 조절할 수 있었다. 스티렌과 비닐나프탈렌의 공중합에서는 소량의 비닐나프탈렌 첨가로 촉매활성 및 공중합체의 T_m 이 크게 감소하였다.

ABSTRACT: With mononuclear half-titanocenes such as $CpTiCl_3$, $IndTiCl_3$, Cp^*TiCl_3 and a siloxane-bridged dinuclear half-titanocene, $Cl_3Ti-CpSi(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2Cp-TiCl_3$ cocatalyzed by modified methylaluminumoxane, the copolymerization of styrene (St) with ethylene (E), *p*-methylstyrene (PMS) and vinyl naphthalene (VN) was carried out, and copolymerization behavior as well as properties of the obtained polymer were examined for each catalyst. In copolymerization of St and E, the mixture of homopolymers, syndiotactic polystyrene and polyethylene, was obtained mainly with a less amount of copolymer, which intimated that these titanocenes are unsuitable for St/E copolymer preparation. By copolymerization of St with PMS, the copolymer was prepared with a enhanced catalyst activity. The melting temperature (T_m) and initial decomposition temperature (T_{di}) of copolymer decreased and the difference of T_m and T_{di} could be controlled with the amount of added PMS. For copolymerization of St and VN, the catalyst activity and T_m of copolymer decreased drastically even with a small amount of VN.

Keywords: styrene copolymerization, mononuclear and dinuclear titanocenes, catalyst activity, transition temperature.

서 론

전보에서는^{1,2} 신디오택틱 폴리스티렌 (sPS)의 제조에 사용될 수 있는 대표적인 half-titanocene인 cyclopentadienyltitanium trichloride (CpTiCl₃), indenyltitanium trichloride (IndTiCl₃)와 pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride (Cp*TiCl₃) 등을 이용한 스티렌의 중합에서 촉매의 구조 및 농도, 스티렌의 농도, 중합온도, 촉매와 공촉매인 modified methylaluminoxane (MMAO)의 농도비 등이 촉매활성, 중합체의 입체규칙성, 분자량 및 분자량분포 등에 미치는 영향을 조사하였다.

그리고 새로운 구조의 trisiloxane-bridged dinuclear titanocene을 개발하고 이 촉매가 sPS의 제조에 이용될 수 있다는 것을 알았다.³

그러나 sPS의 녹는점이 너무 높고 또 초기분해온도가 낮아 가공이 용이하지 않으므로 중합체의 개질이 요구된다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 mononuclear 및 dinuclear half-titanocene 촉매를 사용하여 스티렌과 다른 비닐단량체를 공중합을 하였다. 공중합시 사용한 half-titanocene의 종류, 공단량체의 종류 및 양, 중합조건 등에 따른 중합체의 수율, 중합체의 구조 및 조성, 중합체의 성질 등을 조사하였다.

실 험

시 약. Mononuclear half-titanocene 촉매 및 modified methylaluminoxane (MMAO) 공촉매는 전보와^{1,2} 같으며, 스티렌 유도체인 *p*-methylstyrene (Kanto Chem. Co., Japan)은 CaH₂의 존재 하에서 건조한 후에 감압증류하였다. 비닐나프탈렌 (Aldrich Chem. Co., U.S.A.)은 건조 후 톨루엔에 녹여 사용하였다. 에틸렌 (99.5%, 중합급, 대한유화)은 입수한 그대로 사용하였다.

촉매제조. Dinuclear titanocene 촉매인 hexamethyltrisiloxanediylbis(cyclopentadienyltitanium trichloride) (TSDT)는 다음과 같은 방법으로 제조하였다.^{3,4} 1,5-Dichlohexamethyltrisiloxane과 cyclopentadienylsodium을 -78 °C에서 반응시키고 이것을 TIOEt로 처리한 후 TiCl₄와 반응시켜 dinuclear

titanocene 촉매인 TSDT을 얻었다.

중합 및 촉매활성. 질소 분위기 하에서 유리 반응기에 용제인 톨루엔, 스티렌, 공단량체, 공촉매인 MMAO 그리고 촉매의 순으로 넣어 중합을 개시하였다. 일정시간이 지난 뒤 메탄올과 염산의 혼합액을 넣어 중합을 종료시킨 후 0.2 N HCl-메탄올 용액으로 중합체를 침전시켰다. 생성된 중합체를 진공건조시킨 후 중합체의 무게를 중합 시간과 촉매의 농도로 나누어 촉매활성 (Kg-Polymer/molTi-hr)을 구하였다.

중합체 분석. 중합체의 열적 성질은 DSC (Du Pont TA 2000)와 TGA (Du Pont TA 951)로 조사하였다. 20 °C/min로 가열하면서 녹는점 (T_m)을 측정하였으며, 300 °C에서 1분간 용융시킨 후 20 °C/min로 냉각시키면서 결정화온도 (T_c)를 측정하였다. TGA의 경우에는 질소 분위기 하에서 30 °C/min로 700 °C까지 가열하면서 중합체의 분해가 시작하는 온도를 초기분해온도 (T_{di})로 구하였다. 신디오택틱 폴리스티렌 (sPS)의 입체규칙성 (syndiotactic index; S.I.)은 methylethylketone으로 10시간 동안 추출하여 불용부분의 무게 %로 구하였다. 중합체의 미세구조 및 공중합체 조성은 ¹³C-NMR (Varian Unity 300, 74.5 MHz)로 측정하였으며, 135 °C에서 1,2,4-trichlorobenzene/benzene-d₆를 용매로 사용하여 스펙트럼을 얻었다. Racemic triads[rr]은 페닐 탄소 (C₁)의 피이크 면적으로 구하였다.⁵

결과 및 고찰

스티렌과 에틸렌의 공중합. 스티렌 (St)과 에틸렌 (E)의 단독중합이 가능한 mononuclear half-titanocene인 CpTiCl₃, IndTiCl₃ 및 Cp*TiCl₃ 그리고 dinuclear half-titanocene인 Cl₃Ti-CpSi(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-O-Si-(CH₃)₂Cp-TiCl₃(TSDT) 등과 modified methylaluminoxane (MMAO) 공촉매를 사용한 St과 E의 공중합에서, 중합조건에 따른 촉매 거동 및 중합체의 구조와 성질 등의 변화에 대해 조사하였다. St과 E의 공중합체를 생성하는 것으로 알려진 constrained geometry catalyst (CGC, dimethylsilyl(*t*-butylamido)tetramethylcyclopentadienyltitanium dichloride) 촉매의^{6,7} 중합결과도 살펴보았다.

예상했던 바와 같이,^{8,9} mononuclear titanocene에 의해 생성된 중합체에서 두 개씩의 T_m 과 T_c 를 관측할 수 있었으며, 이들의 값은 단독중합체인 스티오타틱 폴리스티렌 (sPS) 및 폴리에틸렌 (PE)의 값보다 약간 낮았다. Dinuclear TSDT에 대해서도 유사한 결과를 얻었다. 그러나 CGC 촉매로 얻은 중합체는 하나씩의 T_m 과 T_c 만을 가진 공중합체임을 확인하였다.¹⁰

생성된 중합체의 ¹³C-NMR 분석결과에 의하여, Cp*TiCl₃ 및 TSDT에 의한 St과 E과의 공중합에서는 sPS와 PE 단독중합체의 혼합물만이 생성되며 St과 E의 공중합체는 거의 생성되지 않았다. 그 반면에 CpTiCl₃ 및 IndTiCl₃를 사용한 경우에는 sPS 및 PE 뿐만 아니라 각각 7 mol% 및 14 mol%의 공중합체가 얻어졌다.¹⁰

Dinuclear titanocene인 TSDT 촉매를 사용한 St과 E의 공중합에서 공촉매인 MMAO의 양, 중합온도 등의 변화에 따른 중합거동 및 중합체의 성질 등을 조사하였다.

MMAO의 양이 촉매활성과 생성중합체의 성질에 미치는 영향을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

MMAO의 양이 증가됨에 따라 촉매활성은 증가하였지만, 중합체의 전이온도와 녹음열 (ΔH_f)은 거의 변화가 없었다.

중합온도에 따른 촉매활성과 생성중합체의 성질을 조사하여 Table 2에 나타내었다.

중합온도 증가에 따라 촉매활성은 증가하였으며, 생성중합체의 전이온도는 감소하였다. 특히 중합온도를 증가시키면 따라 PE 영역의 ΔH_f 는 급격히 감소하였으며, 반면에 sPS 영역의 ΔH_f 는 조금 증가하였다.

이처럼 dinuclear titanocene인 TSDT 촉매에 의한 St과 E의 공중합에서 중합조건이 변화되더라도 거의 단일중합체만이 얻어졌다.

위의 결과들을 종합해 보면, mononuclear 및 dinuclear titanocene을 이용한 St과 E의 공중합에서는 sPS와 PE 단독중합체가 주로 생성되고 소량의 공중합체만을 얻을 수 있었다. 따라서 half-titanocene은 St의 E의 공중합에 비효과적이며, CGC만이 St/E 공중합체를 제조하였다.

스티렌과 *p*-Methylstyrene의 공중합. CpTiCl₃, Cp*TiCl₃ 및 TSDT와 MMAO 공촉매를 사용하여

Table 1. Effect of MMAO Amount on Catalyst Activity for Copolymerization of Styrene (St) and Ethylene (E) with TSDT and Produced Polymer Properties

[Al]/[Ti] activity	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)
500	6.4	131 257 115 220 106 8	8
1000	7.2	130 255 115 218 103 11	11
2000	8.8	131 254 115 218 105 8	8

Polymerization conditions : [Ti] = 3.4×10^{-6} mol/L, [E]/[St] = 0.61/0.35 (mol/L/mol/L), 40 °C, 3h.

Activity : Kg-Polymer/mol Ti-hr-atm.

Table 2. Effect of Temperature on Catalyst Activity for Copolymerization of Styrene (St) and Ethylene (E) with TSDT and Produced Polymer Properties

temp. (°C)	activity	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)
25	4.9	128 n.d	113 n.d	128 n.d
40	7.2	130 255 115 218 113 11	11	
55	16.9	130 251 114 217 71 11	11	
70	18.9	126 242 112 205 16 19	19	

Polymerization conditions : [Ti] = 3.4×10^{-6} mol/L,

[Al]/[Ti] = 1000, [E]/[St] = 0.61/0.35 (mol/L/mol/L), 3h.

Activity : Kg-Polymer/mol Ti-hr-atm, n.d. : not detected.

St과 St유도체인 *p*-methylstyrene (PMS)의 공중합을 시도하였으며, 이때 공단량체의 공급비에 다른 공중합체의 수율 및 조성, 공중합체의 성질 등의 변화를 살펴보았다.

CpTiCl₃-MMAO 촉매계를 사용한 St과 PMS의 공중합에서 단량체의 공급비 변화에 따른 촉매활성, 공중합체의 열적 성질, 조성 등을 조사하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 볼 수 있듯이, PMS의 농도가 증가할수록 촉매활성은 급격히 증가하였고, 공중합체는 하나의 전이온도를 나타내고 공중합체의 T_m 은 감소하였다.

PMS의 농도가 증가할수록 촉매활성이 증가하였는데, 이는 St의 반응성보다 PMS의 반응성이 상대적으로 크기 때문이다.¹¹⁻¹³ PMS의 반응성이 큰 것은 전자를 밀어주는 메틸기가 para-위치에 치환됨으로써 중심금속과의 배위를 안정화시키기 때문이다. PMS의 함량에 따라 공중합체의 T_m 이 감소하는 것은 PMS 단위가 결점으로 작용하여 정돈된 St 분질의 평균길이가 감소하기 때문으로 생각되었다.¹⁴ 따라

Table 3. Copolymerization of Styrene (St) and *p*-Methylstyrene (PMS) with CpTiCl₃-MMAO Catalyst System

St (mol/L)	PMS (mol/L)	Act. ^a	T _m (°C)	T _c (°C)	T _d (°C)	PMS (mol%) ^b	S.I. (wt%)
0.52	0.00	39.4	258	222	390	0.0	91.7
0.87	0.08	75.8	219	166	367	13.2	55.1
0.70	0.15	78.1	191	n.d.	358	25.6	ca. 0
0.00	0.46	130.4	174 ^c	n.d.	342	100.0	41.8

Polymerization conditions : [Ti]=3.08×10⁻⁶ mol/L,

[Al]/[Ti]=1000, 40 °C, 3h, n.d. : not detected.

^a Activity : Kg-Polymer/mol Ti-hr.

^b Composition of PMS determine by ¹³C NMR.

^c First heating scan for MEK-insoluble fraction.

서 25.6 mol% PMS를 함유한 공중합체의 T_m은 191 °C이었으며, PMS 25.6 mol% 이상의 공중합체는 T_m을 나타내지 않았다.

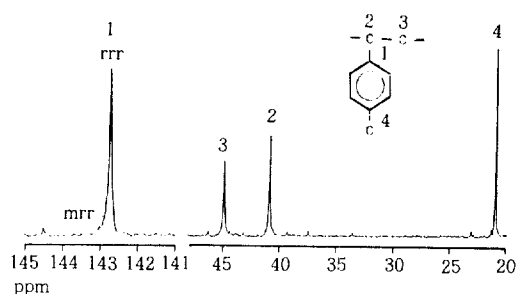
Poly(*p*-methylstyrene) (PPMS)의 T_m은 sPS보다 약 90 °C 정도 낮았으며, 냉각시에는 결정을 형성하지 못하여 second heating scan에서는 T_m이 관찰되지 않았다. 따라서 PPMS는 안정한 α 또는 β형의 결정을 형성하지 못하며, first heating에서만 관찰되는 흡열피크는 γ와 δ형의 결정에 의한 것으로¹⁴⁻¹⁶ 생각되었다.

생성된 PPSM의 미세구조를 조사하기 위하여 얻은 ¹³C NMR spectrum을 Fig. 1에 나타내었다.

21.0 ppm에서 페닐기에 치환된 메틸기 (-CH₃), 40.8 ppm에서 주쇄에 메틸기 (-CH-), 44.8 ppm에서 주쇄의 메틸렌기 (-CH₂), 142.7 ppm 부근에서 페닐기의 C₁탄소가 각각 관찰되었다.¹² 페닐기의 C₁탄소 피이크로⁵ 구한 racemic triads [rrr]은 0.94로 sPS의 0.89보다 높았는데, 이는 벤젠고리에 전자를 밀어주는 메틸 치환기에 의해서 삽입되는 단량체의 배위를 안정화시키기 때문으로¹¹⁻¹³ 생각되었다.

Cp*TiCl₃-MMAO 촉매계를 사용한 공중합에서 공단량체 공급비의 변화에 따른 촉매활성, 공중합체의 열적 성질, 조성 및 입체규칙성을 조사하여 Table 4에 나타내었다.

St의 단독중합과² 마찬가지로 St과 PMS의 공중합에서도 Cp*TiCl₃는 CpTiCl₃보다 훨씬 큰 촉매활성을 나타내었으며, PMS의 농도가 증가할수록 촉매활성 증가하고 공중합체의 T_m은 감소하였다. 또한 공중합

**Figure 1.** ¹³C-NMR spectra of PPMS obtained with CpTiCl₃.**Table 4. Copolymerization of Styrene (St) and *p*-Methylstyrene (PMS) with Cp*TiCl₃-MMAO Catalyst System**

St (mol/L)	PMS (mol/L)	Act. ^a	T _m (°C)	T _c (°C)	T _d (°C)	PMS (mol%) ^b	S.I. (wt%)
0.70	0.00	167.5	270	236	402	0.0	95.6
0.61	0.08	239.8	234	190	390	-	94.6
0.52	0.15	284.1	216	209	380	17.0	31.0
0.47	0.19	303.3	n.d.	n.d.	369	42.2	-
0.00	0.61	507.1	184 ^c	n.d.	361	100.0	96.4

Polymerization conditions : [Ti]=5.5×10⁻⁶ mol/L,

[A]/[Ti]=1000, 70 °C, 3h, n.d. : not detected.

^a Activity : Kg-Polymer/mol Ti-hr.

^b Composition of PMS determine by ¹³C NMR.

^c First heating scan for MEK-insoluble fraction.

체 내의 PMS의 함량이 17.0 mol% 이상에서는 T_m이 관찰되지 않았다.

공중합체의 열안정성을 알아보기 위하여 초기분해 온도 (T_d)를 TGA 분석으로 구하였으며, 조성이 다른 공중합체의 TGA 곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 공중합체의 PMS 함량이 증가할수록 T_m과 마찬가지로 T_d도 감소하였다. 하지만 T_m의 감소 폭에 비해 T_d의 감소 폭이 적어서 T_m과 T_d 사이의 온도차이 (ΔT)가 sPS 단독중합체의 경우 (ΔT=132)보다 공중합체의 경우 (ΔT=150~164)에 더 크다는 것을 알았다. 그리고 TGA의 미분곡선을 보면, 공중합체에 PMS가 함유될수록 미분곡선이 넓어졌는데, 이는 PMS가 공중합체 내에 함유됨에 따라 중합체의 열분해가 지연되기 때문으로 생각되었다.

따라서 공급되는 PMS의 양을 조절함으로써 T_m을 조절할 수 있고 T_d와의 온도차이도 조절할 수 있

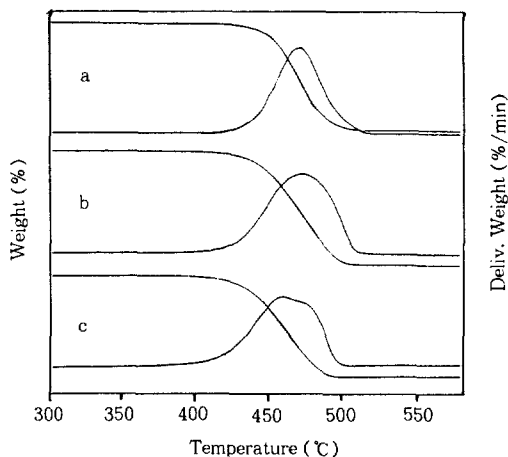


Figure 2. TGA thermograms of (a) sPS, (b) copolymer with 17.0 mol% of PMS, and (c) copolymer with 42.2 mol% of PMS.

Table 5. Copolymerization of Styrene (St) and *p*-Methylstyrene (PMS) with TSDT-MMAO Catalyst System

St (mol/L)	PMS (mol/L)	Act. ^a	T_m (°C)	T_c (°C)	T_{di} (°C)	PMS (mol%) ^b	S.I. (wt%)
0.70	0.00	17.2 ^c	265	233	402	0.0	93.2
0.65	0.04	10.5	226	185	381	8.9	87.7
0.61	0.08	11.1	207	n.d.	366	23.5	19.8
0.52	0.15	11.7	n.d.	n.d.	-	-	ca.0
0.44	0.23	15.5	n.d.	n.d.	368	53.9	ca.0
0.35	0.30	17.3	n.d.	n.d.	-	-	ca.0
0.00	0.61	41.4	180 ^d	n.d.	360	100.0	94.0

Polymerization condition : [Ti] = 3.37×10^{-6} mol/L,

Al/Ti = 1000, 40 °C, 3h, n.d. : not detected.

^a Activity : Kg-Polymer/mol Ti-hr.

^b Composition of PMS determine by ¹³C NMR.

^c Polymerization time, 4h.

^d First heating scan for MEK-insoluble fraction.

으며, 공중합체의 열안정성과 생성량도 증가시킬 수 있음을 알았다.

TSDT-MMAO 촉매계를 이용한 St과 PMS의 공중합 결과를 Table 5에 나타내었다.

TSDT-MMAO 촉매계에 의한 St과 PMS의 공중합에서는 촉매활성이 mononuclear 촉매계에 비해 낮으나, 전체적인 공중합 거동은 유사하였다. 공중합체내 PMS의 함량이 23.5 mol%일 때 T_m 은 207 °C 까지 감소하였고 그 이상에서는 T_m 이 관찰되지 않았

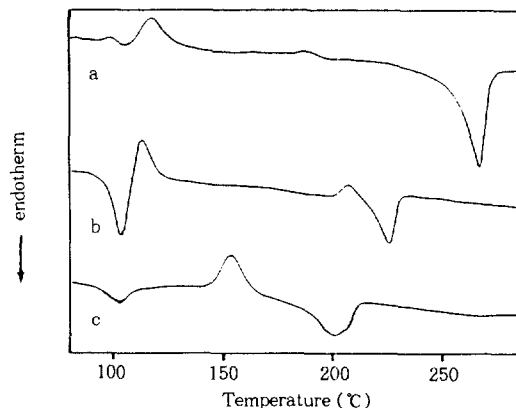


Figure 3. DSC thermograms of (a) sPS, (b) copolymer with 8.9 mol% of PMS, and (c) copolymer with 23.5 mol% of PMS.

다. T_m 과 T_{di} 의 간격도 sPS 단독중합체 ($\Delta T = 137$)에 비해 다소 넓어지는 것 ($\Delta T = 160$)을 볼 수 있었다.

PMS의 함량이 다른 공중합체의 1차승은 DSC곡선을 Fig. 3에 나타내었다.

sPS 단독중합체 (곡선 a)와 PMS 8.9 mol%의 공중합체 (곡선 b)는 전형적인 δ -형이었으며 90-130 °C에서 다소 복잡한 거동을 보였다. 즉 100 °C 부근에서 나타난 유리전이온도에 뒤이어 δ -형이 γ -형으로 재결정화하는 발열 피이크¹⁷(sPS는 119 °C : PMS 8.9 mol% 공중합체는 113 °C)를 볼 수 있었다. 또 189 °C (곡선 a)와 208 °C (곡선 b)에서 $\gamma \rightarrow \alpha$ 전이의 발열 피이크도¹⁸ 관찰할 수 있었다. 하지만, PMS 23.5 mol%의 공중합체 (곡선 c)의 경우에는 155 °C 부근에서 $\gamma \rightarrow \alpha$ 전이의 발열 피이크만이¹⁷ 관찰되었고, δ -형이 γ -형으로 재결정화하는 발열 피이크를 관찰하기 어려웠다. 따라서 공단량체인 PMS의 도입은 sPS의 δ 형태의 결정성을 불안정화시켜서 23.5 mol% PMS의 도입시에는 δ 형의 결정이 생성되지 않았다.

공중합체의 미세구조를 조사하기 위하여, $CpTiCl_3$, Cp^*TiCl_3 및 TSDT로 제조한 공중합체의 ¹³C NMR 스펙트럼을 얻어, Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 St 단위의 페닐 탄소 (C_5)의 피이크와 PMS 단위의 페닐 탄소 (C_6)에 해당하는 피이크가 각각 145~146 ppm과 142~143 ppm에 doublet로

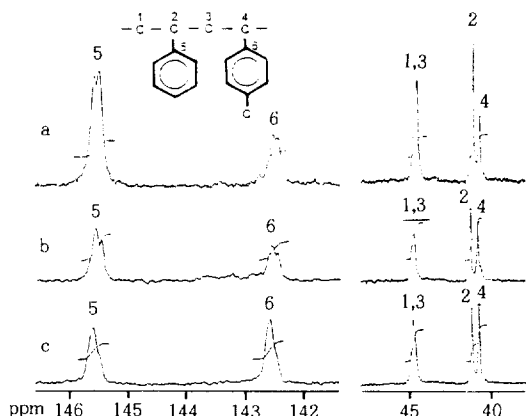


Figure 4. ^{13}C -NMR spectra of poly(St-co-PMS) obtained with (a) CpTiCl_3 , (b) Cp^*TiCl_3 , and (c) TSDT. PMS contents : (a) 25.6, (b) 42.2, and (c) 53.9 mol%.

나타나며 단독중합체의 것 (Fig. 1)보다 broad하였다. St 단위의 C_5 피이크가 sPS 단독중합체의 경우에는 145.7 ppm에서 sharp하게 나타나지만,¹⁵ 공중합체에서는 St 단위에 결합된 PMS 단위의 영향으로 145.8 ppm으로 이동하였다. 따라서 공중합체의 C_5 피이크가 doublet로 나타나게 되며, 공중합체의 PMS 함량이 증가함에 따라 145.8 ppm의 피이크가 상대적으로 커지게 되었다.

마찬가지로 PMS 단위의 C_6 피이크가 PPMS 단독중합체의 경우에는 142.7 ppm에서 sharp하게 나타나나 (Fig. 1), 공중합체에서는 PMS 단위에 결합된 St 단위의 영향으로 142.5 ppm으로 이동하게 되어 공중합체의 C_6 피이크가 doublet로 나타나게 되고 공중합체의 PMS 함량에 따라 142.7 ppm의 피이크가 상대적으로 커졌다.

주쇄의 메틸렌기 ($-\text{CH}_2-$) 탄소 피이크는 sPS 및 PPMS 단독중합체의 경우에 각각 44.7^{1,19} 및 44.8 ppm에서 나타나서 공중합체의 경우에는 거의 겹쳐서 broad한 피이크를 볼 수 있었다.

반면에 주쇄의 메틴기 ($-\text{CH}-$) 탄소 피이크는 sPS 및 PPMS 단독중합체의 경우에 41.2^{1,19} 및 40.8 ppm에서 각각 나타나는데, 공중합체에 있어서도 같은 영역에서 관찰되었고 공중합체의 PMS의 함량이 증가할수록 40.8 ppm의 피이크가 증가하였다.

공중합체의 PMS 조성은 St 단위의 C_5 및 PMS의 C_6 탄소의 피이크 면적비로 구하였으며,¹² 주쇄에

있는 메틴 탄소의 피이크 면적비로도 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

sPS 및 PPMS 단독중합체의 입체규칙성, racemic triads [rr]은 페닐 탄소 (C_5 및 C_6) 또는 $-\text{CH}_2-$ 탄소 피이크로 구할 수 있다.¹⁹ 그러나 Fig. 4에 주어진 공중합체의 스펙트럼에서 두 피이크가 broad하여 [rr]을 구하기 어려웠다. 그러나 43.3 ppm에서 나타나는 meso sequence는¹⁹ 거의 관찰되지 않아 cosyndiotactic을 가진다고 생각할 수 있었다.^{12,13}

TSDT으로 얻은 St과 PMS의 공중합 조성 (Table 5)에서 St (M_1)과 PMS(M_2)의 반응성비를 Fineman-Ross법으로 구한 결과 $r_1 = k_{11}/k_{12} = 0.57$, $r_2 = k_{22}/k_{21} = 2.81$ 이었다. $r_1 \times r_2$ 의 값은 1.60으로 공중합체의 구조가 거의 random한 것을 알았으며, 이것으로 PMS의 함량을 증가시키에 따라 공중합체의 T_m 이 감소하는 것을 이해할 수 있었다. 또한 위의 결과를 TiBz_4 ($r_1 = 0.55$, $r_2 = 2.4$, $r_1 r_2 = 1.3$)¹², CpTiCl_3 ($r_1 = 0.49$, $r_2 = 1.5$, $r_1 r_2 = 0.74$)²⁰ 등의 경우와 비교하여, TSDT 촉매는 두 단량체에 대해 TiBz_4 촉매와 비슷한 반응성을 보이거나 CpTiCl_3 촉매에 비해서는 St보다는 PMS에 대해 반응성이 더 크다는 것을 알았다.

이상의 결과를 종합해 볼 때, St과 PMS의 공중합에서 PMS의 양을 증가시키에 따라 중합활성이 증가되고 공중합체의 T_m 을 낮출 수 있었고 초기분해온도 (T_{di})와의 차이를 조절할 수 있었다. 또한 8.9 mol% 정도의 PMS를 함유하는 공중합체는 sPS와 비슷한 결정거동을 보였다. 따라서 sPS와 유사한 물성을 가질 것으로 예상되었다. PMS 함량이 23.5 mol%인 공중합체는 다소 불안정한 결정거동을 보였으며, 그 이상에서는 결정을 형성하지 않았다.

스티렌과 비닐나프탈렌의 공중합. Cp^*TiCl_3 및 TSDT 촉매를 사용한 St과 비닐나프탈렌 (VN)과의 공중합에서 VN의 공급비에 따른 촉매활성과 공중합체의 성질 등을 조사하였다.

Cp^*TiCl_3 -MMAO 촉매계에서 공단량체의 공급비에 따른 중합 결과를 Table 6에 나타내었다.

VN의 첨가량이 2.1×10^{-3} mol/L에서는 촉매활성과 공중합체의 T_m 이 약간 감소하였으나, 그 이상에서는 급격히 감소하였다. VN은 St의 페닐기에 비해 bulky한 나프탈렌기를 가지므로 반응성이 낮은 것으

Table 6. Copolymerization of Styrene (St) and Vinyl Naphthalene (VN) with Cp*TiCl₃-MMAO Catalyst System

St (mol/L)	VN (mol/L × 10 ³)	time (hr)	activity	T _m (°C)	T _d (°C)
0.70	0.0	1.5	196.2	270	402
0.65	2.1	1.5	189.3	267	386
0.60	4.2	2.5	131.7	264	388
0.52	8.4	4.0	72.1	254	378
0.43	12.6	6.0	35.0	244	371

Polymerization conditions : [Al]/[Ti]=1000, 70 °C,

[Ti]=5.5 × 10⁻⁶ mol/L.

Activity : Kg-Polymer/mol Ti-hr.

Table 7. Copolymerization of Styrene (St) and Vinyl Naphthalene (VN) with TSDT-MMAO Catalyst System

St (mol/L)	VN(mol/L × 10 ³)	activity	T _m (°C)
0.70	0.0	14.73	266
0.70	4.2	0.18	256
0.70	8.4	0.16	251
0.70	12.6	0.17	235
0.70	16.8	0.17	230
0.00	210.0	0.03	n.d

Polymerization Conditions : [Al]/[Ti]=1000, 40 °C

[Ti]=3.4 × 10⁻⁶ mol/L, 23h.

Activity : Kg-PS/mol Ti-hr. n.d : not detected.

로 생각되며, 공중합 체내에 작은 양의 VN이 존재하더라도 St 부분이 이룬 결정영역의 파괴 정도가 크기 때문에 T_m이 낮아졌다. T_m과 T_d와의 온도차이는 모든 중합체에서 ΔT≃120~130 °C로 큰 변화가 없었다.

TSDT-MMAO 촉매제로 St 양을 고정시키고 VN의 양을 변화시키면서 공중합한 경우에 촉매활성, 공중합체의 열적 성질을 조사하여 Table 7에 나타내었다.

TSDT-MMAO 촉매제에서는 소량의 VN이 첨가됨에 따라 촉매활성과 T_m이 크게 낮아졌으며, VN을 16.8 × 10⁻³ mol/L 첨가한 경우에는 T_m이 230 °C이었다.

VN의 단독중합은 St 단독중합에 비해 극히 낮은 촉매활성을 보였으며, VN 단독중합체는 T_m을 나타내지 않았다.

결론

Mononuclear titanocene인 CpTiCl₃, IndTiCl₃ 및 Cp*TiCl₃ 그리고 새로운 siloxane-bridged dinuclear titanocene인 hexamethyltrisiloxanediylbis(cyclopentadienyltitanium trichloride), Cl₃Ti-CpSi-(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-O-Si-(CH₃)₂-Cp-TiCl₃ (TSDT)와 modified methylaluminumoxane 공촉매를 이용한 스티렌과 에틸렌, *p*-메틸스티렌 및 비닐나프탈렌 등과의 공중합에서 각 촉매에 따른 중합거동과 얻은 공중합체의 성질을 조사하였다.

Mononuclear 및 dinuclear titanocene을 이용한 스티렌과 에틸렌과의 공중합에서 촉매종류 및 중합조건을 변화시켜도 주로 단독중합체의 혼합물이 생성되고 극히 소량의 공중합체를 얻을 수 있었으며, CGC (dimethylsilyl(*t*-butylimido)tetramethylcyclopentadienyltitanium dichloride)로만 스티렌과 에틸렌의 공중합체를 얻을 수 있었다.

스티렌과 *p*-메틸스티렌과의 공중합에서는 *p*-메틸스티렌의 양을 증가시킴에 따라 촉매활성이 증가하였고, 공중합체의 녹는점 (T_m)이 감소하였다. 그리고 공중합체의 초기분해온도 (T_d)도 감소하였으며, T_m과 T_d와의 온도차이를 조절할 수 있었다. 스티렌과 비닐나프탈렌과의 공중합에서는 소량의 비닐나프탈렌 첨가로 촉매활성 및 공중합체의 T_m이 크게 감소하였다.

감사의 글: 본 연구는 1996년 교육부 학술연구조성비 (신소재)에 의하여 수행되어 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. D.-h. Lee, K.-b. Yoon, E.-h. Lee, and S. K. Noh, *Polymer(Korea)*, **19**, 700 (1995).
2. D.-h. Lee, K.-b. Yoon, E.-h. Lee, S. K. Noh, and S.-y. Koo, *Polymer(Korea)*, **20**, 470 (1996).
3. D.-h. Lee, K.-b. Yoon, E.-h. Lee, S.-k. Noh, G.-g. Byun, and C.-s. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 265 (1995).
4. S. K. Noh, G.-g. Byun, C.-s. Lee, D.-h. Lee, K.-b. Yoon, and K.-s. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **518**, 1 (1996).

5. A. Grassi, P. Longo, A. Prato, and A. Zambelli, *Macromolecules*, **22**, 104 (1989).
6. Eur. Pat. 416815 (1991), Dow Chemical Co., invs. J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, R. K. Rosen, G. W. Knight, and S. Lai, *Chem. Abstr.*, **115**, 93163 (1991).
7. K. W. Swagger, Proceedings of MetCon'95, Catalyst Consultant Inc., Spring House, PA, 1995.
8. P. Longo, A. Grassi, and L. Oliva, *Makromol. Chem.*, **191**, 2387 (1990).
9. L. Oliva, L. Caporaso, C. Pellecchia, and A. Zambelli, *Macromolecules*, **28**, 4665 (1995).
10. D.-h. Lee, K.-b. Yoon, and S.-s. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted, 1997.
11. N. Ishihara, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
12. A. Grassi, P. Longo, A. Proto, and A. Zambelli, *Macromolecules*, **22**, 104 (1989).
13. K. Soga, H. Nakatani, and T. Monoi, *Macromolecules*, **23**, 953 (1990).
14. N. Cardi, R. Po, L. Abbondanza, L. Abis, and G. Conti, *Macromol. Symp.*, **102**, 123 (1996).
15. F. De Canadia, G. Romano, R. Russo, and V. Vittoria, *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 720 (1990).
16. G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. De Rosa, P. Corradini, and V. Peraccone, *Macromolecules*, **23**, 1529 (1990).
17. C. Manfredi, G. Guerra, C. De Rosa, V. Busiro, and P. Corradini, *Macromolecules*, **28**, 6508 (1995).
18. G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. D. Rosa, V. Petraccone, and P. Corradini, *Macromolecules*, **23**, 1539 (1990).
19. P. Longo, A. Proto, and A. Zambelli, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3015 (1995).
20. A. Zambelli, C. Pellecchia, L. Olivia, P. Longo, and A. Grassi, *Makromol. Chem.*, **192**, 223 (1991).