

## 두 금속 Constrained Geometry Complexes을 이용한 에틸렌과 스티렌 공중합 연구; 다리결합 길이의 영향

윤근병 · 배상근\* · 이철우\*\* · 노석균\*\*\* · 이동호†

경북대학교 고분자공학과, \* 한국생산기술연구원, \*\* (주)삼성전자 LCD 총괄, \*\*\*영남대학교 화학공학부

(2006년 6월 20일 접수, 2006년 9월 7일 채택)

### Studies on Ethylene and Styrene Copolymerizations with Dinuclear Constrained Geometry Complexes; Effects of Length of Bridge

Keun-byoung Yoon, Sang-geun Bae\*, Chul-woo Lee\*\*, Seok Kyun Noh\*\*\*, and Dong-ho Lee†

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702–701, Korea

\*Korea Institute of Industrial Technology, Chungnam 330–825, Korea

\*\*Samsung Electronics Co., Ltd., LCD Business, Chungnam 330–300, Korea

\*\*\*School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan 712–749, Korea

(Received June 20, 2006; accepted September 7, 2006)

**초록 :** 인덴과 메틸인덴 리간드를 가지고 폴리메틸렌 다리결합으로 구성된 두 금속 CGC(constrained geometry complexes) 촉매를 합성하여 에틸렌과 스티렌 공중합을 행하였다. 촉매 구조에 따른 공중합 활성과 공중합체의 구조 및 열적 성질을 조사하였다. 12-메틸렌 및 9-메틸렌 다리결합을 가진 촉매의 활성은 상업용 CGC 촉매와 6-메틸렌 다리결합을 가진 촉매의 활성보다 4배 이상 높게 나타났는데, 이는 6-메틸렌 다리결합은 입체적으로 중심 금속간은 인접한 거리에 위치하게 되어 입체장애에 의해 촉매활성이 감소하게 된다. 다리결합의 길이가 긴 두 금속 촉매를 사용하여 제조한 공중합체의 스티렌 함량이 6~45 mol%로 나타났으며, 단량체 공급비([Styrene]/[Ethylene])가 5.0 이상에서는 다리결합의 길이가 긴 촉매로 얻은 공중합체의  $T_m$ 이 관찰되지 않는 비결정의 공중합체가 생성되었으며, 스티렌의 함량이 증가할수록 공중합체의  $T_m$ 은 급격히 감소하여 스티렌 함량이 약 11 mol% 이상에서는 결정성이 없는 랜덤 공중합체가 생성되었다. C-NMR로 공중합체의 미세구조를 분석한 결과 스티렌 블록이 존재하지 않는 랜덤 공중합체임을 확인할 수 있었다.

**Abstract :** The new dinuclear CGC (constrained geometry complexes) with indenyl and methyl substituted indenyl and polymethylene bridge have been synthesized, and the copolymerization of ethylene and styrene has been studied in the presence of methylaluminoxane. The activity of 12-methylene and 9-methylene bridged dinuclear CGC were 4 times higher than that of 6-methylene bridged dinuclear CGC. This result might be understood by the implication that the steric effect rather than the electronic effect may play a major role to direct the polymerization behavior of the dinuclear CGC. The dinuclear CGCs are very efficient to incorporate styrene in backbone. The styrene contents in the formed copolymers ranged from 6 to 45 mol% according to the polymerization conditions. The melting temperature of copolymers disappeared at high content of styrene (about 11 mol%). There is no styrene-styrene diblock sequence in copolymers. This result indicates that the dinuclear CGC are very effective to generate random copolymer of ethylene and styrene.

**Keywords :** ethylene/styrene copolymerization, dinuclear CGC, methylaluminoxane, polymethylene bridge.

## 서 론

메탈로센 촉매를 이용한  $\alpha$ -olefin 중합 기술은 촉매의 구조를 조절함으로써 고분자의 특성을 조절할 수 있는 tailor made polymer synthesis가 가능하다는 점으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1-6</sup>

메탈로센 촉매의 종류는 리간드와 중심금속 그리고 다리결합에 의해 구분되어질 수 있다. 이러한 구조를 변화시킴으로써 메탈로센의 전자적, 입체적 환경을 제어하여 생성되는 고분자의 구조를 조절할 수 있다. 즉, 메탈로센은 리간드, 치환기, 다리결합 및 중심금속의 종류를 변화시킴에 따라 다양한 형태의 폴리머 합성 및 생성 고분자의 물성 조절이 가능하다.<sup>4-6</sup>

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: leedh@knu.ac.kr

Mülhaupt가 처음으로 phenylene 다리결합으로 된 dinuclear bent-zirconocene을 합성했고 프로필렌 중합을 시행했다.<sup>7</sup> 두 금속 촉매는 bridge로 연결된 두 지르코늄 중심 금속 상의 상호 작용에 의한 electron-withdrawing 효과로 대응하는 단 금속 촉매보다 폴리프로필렌의 분자량 감소가 나타나는 것을 발견했다. 가장 중요한 점은 두 금속 메탈로센 촉매의 활성점이 상호 작용한다는 것이다.

$R_2Si(C_5R'_4)(R''N)MX_2$  ( $M=Ti, Zr, Hf$ ;  $X=Cl, Me, R, R', R''=alkyl$ ) 구조로 된 constrained geometry catalyst(CGC)는 에틸렌,  $\alpha$ -올레핀, 스티렌 공중합이 가능하다는 결과가 발표되면서 다양한 구조의 CGC 합성과 중합 특성, 구조와의 상관관계를 규명하기 위해 연구가 진행되고 있다.<sup>8-11</sup>

CGC로 중합가능한 에틸렌/스티렌 공중합체(ethylene/styrene interpolymer, ESD)는 저가의 단량체를 활용한 새로운 공중합체로서, 범용 폴리에틸렌이 갖고 있는 저비중, 저유전특성, 내수분해성, 성형가공성, 내용매성 등의 장점과 폴리스티렌의 저유전 특성, 외관특성, 고강성 등을 함께 보유하면서 공중합체 내의 에틸렌/스티렌의 비율을 조절하여 결정성 수지와 무정형 수지의 장점만을 취할 수 있는 신규 첨단 엔지니어링 플라스틱의 일종이다. 이러한 특성을 활용, 포장재, 내구성 상품, 케이블, 의료용기구, 자동차 부품, 일반 탄성체, 가스켓 등으로서도 용도전개가 활발히 진행 중에 있어서 향후 소재의 고부가가치의 일익을 담당하리라 본다.

현재 ESI에 대한 연구는 일본의 Sumitomo, Mitsui Toatu, Idemitsu 등의 3개사가 개발에 박차를 가하고 있다.

본 연구에서는 기존의 CGC 촉매에 tetramethylcyclopentadiene기 대신에 인덴(indene)기와 메틸인덴(methylindene)기를 사용한 CGC계 촉매에 6개, 9개, 12개의 메틸렌 간격자로 연결시킨 구조의 dinuclear CGC계 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조한 촉매 및 CGC 촉매와 공촉매로 methylaluminoxane(MAO)를 사용하여 에틸렌과 스티렌 공중합을 행하였다. 이 때 메탈로센 촉매구조, 중합조건 및 공단량체의 농도에 따른 공중합체의 촉매활성과 열적성질 및 공단량체의 함량 변화를 고찰하였다.

## 실 험

**시약.** 모든 실험은 질소 분위기 하에서 수행되었으며, Schlenk line과 Golve Box(CA model HE-493)에서 보관하여 사용하였다. 용매인 tetrahydrofuran(THF), 디에틸 에테르, 헥산, 톨루엔은 나트륨/벤조페논을 이용하여 단순 증류하여 사용하였으며, 1,6-dibromohexane, 1,9-dibromononane, 1,12-dibromododecane, dichlorodimethylsilane(Aldrich Co. USA :  $SiMe_2Cl_2$ )은  $P_2O_5$ 를 사용해 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 사용하였다. 그리고 비용매인 메탄올(Duksan Chem. Co., 99%)은 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

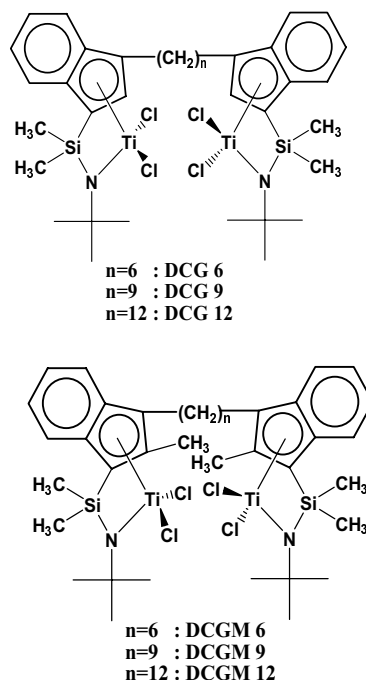
Indene(TCI Tokyo Kasei JAP)과 2-methylindene(Aldrich Co. USA)은  $LiAlH_4$ 를 사용하여 수분을 제거한 뒤 단순 증류하여 사용하였으며, *tert*-butyl amine(Sigma Co. USA)은 수산화나트륨을 이용하여 증류하여 사용하였다. Titanium(III) chloride

tetrahydrofuran complex(1:3) ( $TiCl_3(THF)_3$ )은 합성하여 사용하였다.<sup>12</sup> *n*-BuLi(2.5 M solution in hexane, Aldrich Co. USA)는 별도의 정제없이 사용하였다.

공촉매로 modified methylaluminoxane(MMAO; Type 4, Akzo, Al=7.8 wt%)은 톨루엔을 1 : 1로 묽혀 사용하였다. 단량체인 에틸렌(순도 99.5%)은 대한유화공업(주)에서 입수하여 수분 제거를 위해  $P_2O_5$ 와  $CaSO_4$ 를 채운 컬럼을 통과시켜 사용하였고, 공단량체로 쓰인 스티렌(Junsei Chem. Co., 99.5%)은 수산화나트륨 수용액으로 세척하고 무수황산 마그네슘으로 처리해 질소 분위기 하에서  $CaH_2$  존재 하에 12시간 동안 건조시킨 후 감압 증류하여 사용하였다.

**촉매 제조.** 인덴 및 메틸인덴을 리간드로 가지는 두 금속 CGC인  $(CH_2)_6$ bis [ $(Me_2Si(Ind)(N-tert-butyl)TiCl_2)$ ] (DCG 6),  $(CH_2)_9$ bis [ $(Me_2Si(Ind)(N-tert-butyl)TiCl_2)$ ] (DCG 9),  $(CH_2)_{12}$ bis [ $(Me_2Si(Ind)(N-tert-butyl)TiCl_2)$ ] (DCG 12),  $(CH_2)_6$ bis [ $(Me_2Si(MeInd)(N-tert-butyl)TiCl_2)$ ] (DCGM 6),  $(CH_2)_9$ bis [ $(Me_2Si(MeInd)(N-tert-butyl)TiCl_2)$ ] (DCGM 9) 및  $(CH_2)_{12}$ bis [ $(Me_2Si(MeInd)(N-tert-butyl)TiCl_2)$ ] (DCGM 12)는 전보와<sup>13,14</sup> 동일한 방법으로 합성하였으며 촉매 구조를 Scheme 1에 나타내었다.

**중합** 중합은 400 mL 유리반응기를 사용하여 반응기 내부의 수분과 공기를 제거하기 위하여 감압과 건조된 질소의 충전과정을 3회 반복하였다. 반응기의 온도는 항온조를 사용하여 일정하게 유지하였다. 에틸렌 분위기하에서 총 100 mL의 용액이 되도록 톨루엔, 스티렌 단량체와 공촉매인 MMAO 그리고 촉매의 순으로 각각 일정량을 주입하여 중합을 개시하였다. 일정 시간이 지난 뒤 메탄올과 염산의 혼합액을 넣어 중합을 종료시킨 후 0.2 N HCl-메탄



Scheme 1. Structure of dinuclear CGCs.

을 용액으로 중합체를 침전시켰다. 생성된 중합체를 60 °C에서 48 시간 동안 진공건조 하였다.

**공중합체 구조 분석.** 공중합체의 미세구조 및 조성은  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR(Varian, Unity INOVA 500 MHz)로 측정하였으며, 에틸렌과 스티렌 공중합체는 120 °C에서 1,1,2,2-tetrachloro-ethane( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_4$ )/dimethylsulfoxide(DMSO)- $\text{D}_6$ (volume ratio 4/1)로 용매로 사용하여 측정하였다.

**열적성질.** 중합체의 열적성질은 differential scanning calorimeter(DSC, Dupont TA 2000, 시차주사열량계)를 이용하여 측정하였다. 20 °C/min로 가열하면서 유리전이온도( $T_g$ )와 녹는점( $T_m$ )을 측정하였으며, 200 °C에서 1분간 용융시킨 후 20 °C/min로 냉각시키면서 결정화온도( $T_c$ )를 측정하였다. 생성된 중합체의 열이력을 고려하기 위해 위의 과정을 2회 반복하여 second run값을 취하였다

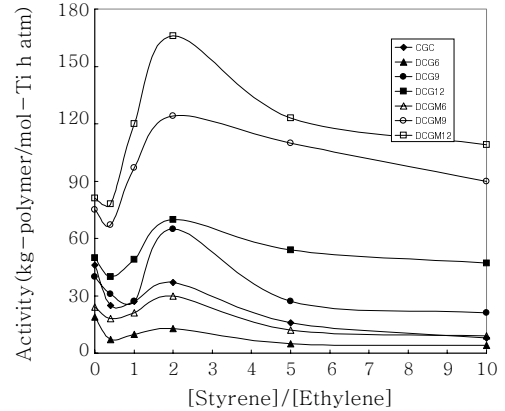
## 결과 및 토론

**촉매활성.** CGC(constrained geometry catalyst)는 MAO(methylaluminoxane)와 활성화되어 에틸렌과 스티렌의 공중합에서 우수한 활성을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다.<sup>15-18</sup> CGC 촉매와 합성한 두 금속 CGC계 촉매를 이용한 에틸렌과 스티렌의 공중합에서 스티렌의 공급비 및 중합온도에 따른 촉매 활성을 Figures 1과 2에 나타내었다.

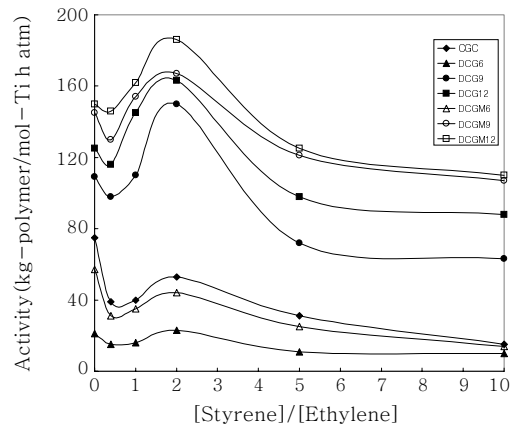
Figures 1과 2에서 보듯이 촉매활성은 중합온도와 스티렌의 공급비에 관계없이 다리결합의 길이가 길어질수록 증가하였으며, 에틸렌의 단독중합에서도 같은 결과를 나타내었다. 12-메틸렌 다리결합을 가진 DCGM12와 DCG12 촉매의 활성은 상업용 CGC 촉매와 6-메틸렌 다리결합을 가진 DCGM6 및 DCG6 촉매의 활성보다 4배 이상 높은 결과를 나타내었다. 하지만 9-메틸렌 다리결합과 12-메틸렌 다리결합을 가진 촉매의 활성차는 크게 나타나지 않았는데, 이는 사슬이 긴 메틸렌 그룹의 결합에 의해 전자가 부족한 활성점을 안정화시켜 줌으로써 중합속도를 증가시켜주기 때문이다.<sup>19,20</sup> 이러한 사실로 두 금속 CGC 촉매의 활성에 다리결합의 길이가 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 촉매활성 증가 현상은 폴리메틸렌과 폴리실록산 다리결합을 가진 bent-metalocene 촉매의 결과와도 일치하였다.<sup>21</sup>

6-메틸렌 다리결합을 가진 촉매(DCG6, DCGM6)의 활성은 크게 감소하였는데, 이는 메틸렌 다리결합의 전자기여 효과보다 활성점의 입체 장애 효과가 크게 작용하였기 때문이다. 6-메틸렌 다리결합은 선형적으로 배열되어 두 중심 금속간의 거리가 충분한 것이 아니라, 시클로헥실의 안정한 chair 형태와 비슷한 공간적 재배열이 일어나서 두 중심 금속은 equatorial과 axial 위치에 존재할 수 있다. 그러므로 중심금속 간은 인접한 거리에 위치하게 되어 입체장애에 의해 촉매활성이 감소하게 된다.<sup>14</sup>

두 금속 촉매의 리간드로 인덴기와 메틸인덴기를 사용한 촉매의 활성은 메틸인덴기가 높게 나타났는데, 메틸 치환기가 입체적인 방해로 유발하는 인자로 작용을 할 수 있지만 메틸렌 다리결합과 활성점에 전자 공여해 줌으로써 활성점을 안정화시키는 역할을 하기 때문이다.



**Figure 1.** Effect of styrene feed mole ratio on catalytic activity of E/S copolymerization ( $[\text{Ti}] = 2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 2000$ , 2 h, 1 atm, 40 °C).



**Figure 2.** Effect of styrene feed mole ratio on catalytic activity of E/S copolymerization ( $[\text{Ti}] = 2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 2000$ , 2 h, 1 atm, 70 °C).

Figures 1과 2에서 보듯이 중합온도와 촉매의 구조에 관계없이 스티렌 공급비가 촉매활성에 중요한 인자로 작용하고 있다. 모든 촉매에서  $[\text{Styrene}]/[\text{Ethylene}] = 2.0$  일 때 촉매활성이 가장 높았으나, 스티렌을 소량 첨가한 경우( $[\text{Styrene}]/[\text{Ethylene}] = 0.4$ )는 에틸렌 단독중합보다 낮은 활성을 나타내었다. 이 같은 결과는 스티렌과 에틸렌의 공급비가 0.4까지는 중합 활성점에 입체적 방해를 주어 에틸렌 단량체가 중합 활성점에 접근하기 어렵게 하기 때문에 감소하는 것으로 판단되며, 활성이 증가하는 부분인  $[\text{Styrene}]/[\text{Ethylene}] = 0.4$ 에서 2.0까지는 공단량체인 스티렌의 공급비가 소량 증가함에 따라 활성점의 증가에 의해 중합활성이 증가하는 공단량체 효과(comonomer effect)에 의한 것으로 공단량체의 부가시에 중합활성이 증가하는 positive effect와 중합활성이 감소하는 negative effect가 작용한 것으로 판단된다.<sup>17,22,23</sup>

$[\text{Styrene}]/[\text{Ethylene}] = 2.0$  이상에서는 촉매활성이 감소하였는데, 이는 스티렌의 농도가 증가할수록 스티렌의 페닐의  $\pi$ -전자에 의한 스티렌의 부가적인 배위가 일어나 촉매활성점이 비활성화되기 때문이다.<sup>24,25</sup>

중합온도가 증가할수록 모든 촉매의 촉매활성은 증가하였다. 메

틸렌 다리결합의 길이가 탄소 9개 이상에서는 상업용 CGC보다 우수한 촉매활성을 나타내었으며, 리간드로 사용한 인덴기와 메틸 인덴기는 테트라메틸 시클로펜타디엔기보다 우수한 활성을 나타내었다. 이상의 촉매활성 비교에서 인덴기를 가진 두 금속 CGC 촉매가 에틸렌과 스티렌의 공중합에 유용한 촉매임을 확인하였다.

**스티렌 함량 및 열적성질.** CGC 촉매와 합성한 두 금속 촉매로 얻은 에틸렌/스티렌 공중합체의 스티렌 함량과 열적성질을 조사하여 Tables 1과 2에 나타내었다.

공단량체인 스티렌의 공급비가 증가할수록 생성되는 공중합체내의 스티렌 함량도 증가함을 알 수 있다. CGC 촉매의 경우 40 °C가 70 °C보다 함량이 높게 나타났고 그 외 모든 촉매들은 중합온도에 관계없이 유사한 함량 분포를 보여주었다.

메틸렌 다리결합의 길이가 6인 DCG6와 DCGM6로 제조한 공중합체의 스티렌 함량은 상업용 CGC 촉매의 경우보다 낮았으나,

다리결합의 길이가 긴 DCG9, DCGM9, DCG12 및 DCGM12의 경우는 스티렌 함량이 25 mol% 이상 높게 나타났으며, 최대 44.8 mol%까지 증가하였다.

이와 같은 결과는 촉매 구조에 기인한 것으로 다리결합의 길이가 6인 촉매는 전자 기여 효과보다 입체적 장애 효과가 더 크게 작용을 했기 때문이라 판단되며, 다리결합의 길이가 9와 12인 촉매들은 입체적 방해 효과를 감소시킬 수 있는 전기적 효과가 크게 작용하여 스티렌 함량이 높게 나타났다.

[Styrene]/[Ethylene]=5.0 이상에서는 다리결합의 길이가 9와 12인 촉매로 얻은 공중합체의  $T_m$ 이 관찰되지 않는 비결정의 공중합체가 생성되었으며,  $T_g$ 도 관찰되었다. 스티렌의 함량이 증가할수록 공중합체의  $T_m$ 은 급격히 감소하여 스티렌 함량이 약 12 mol% 이상에서는 결정성이 없는 랜덤 공중합체가 생성되었으며,

**Table 1. Styrene Contents and Thermal Properties of Ethylene/Styrene Copolymers Obtained with Various Catalysts at 40 °C**

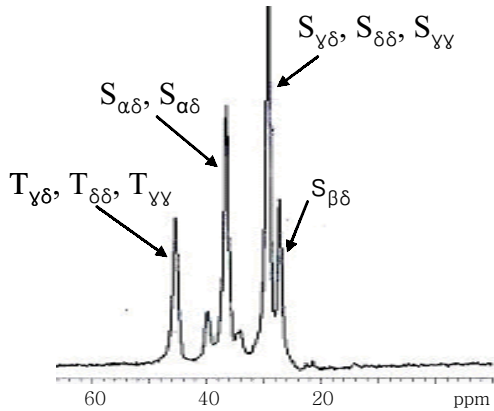
Catalyst	[S]/[E]	Styrene (mol%)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
CGC	0.0	—	n.d.	130.3
	1.0	5.1	n.d.	101.2
	2.0	8.5	n.d.	85.6
	5.0	22.3	-13.1	n.d.
	10.0	31.8	-7.2	n.d.
DCG6	0.0	—	n.d.	135.8
	1.0	6.3	n.d.	95.7
	2.0	7.9	n.d.	82.5
	5.0	12.8	-12.2	n.d.
	10.0	19.8	-7.1	n.d.
DCG9	0.0	—	n.d.	130.1
	1.0	6.4	n.d.	86.2
	2.0	11.8	n.d.	66.3
	5.0	27.1	-21.2	n.d.
	10.0	39.2	-8.2	n.d.
DCG12	0.0	—	n.d.	132.9
	1.0	6.9	n.d.	103.2
	2.0	12.1	n.d.	79.8
	5.0	28.5	-18.3	n.d.
	10.0	41.3	-7.8	n.d.
DCGM6	0.0	—	n.d.	132.3
	1.0	6.7	n.d.	93.7
	2.0	7.5	n.d.	74.6
	5.0	13.1	-18.9	n.d.
	10.0	20.8	-8.2	n.d.
DCGM9	0.0	—	n.d.	132.4
	1.0	6.2	n.d.	107.6
	2.0	11.7	n.d.	91.1
	5.0	30.8	-12.6	n.d.
	10.0	40.5	-5.5	n.d.
DCGM12	0.0	—	n.d.	130.4
	1.0	7.8	n.d.	95.8
	2.0	13.6	n.d.	73.2
	5.0	31.2	-15.2	n.d.
	10.0	42.5	-6.3	n.d.

Polymerization conditions : [Ti]= $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, [Al]/[Ti]=2000, 2 h, 1 atm.

**Table 2. Styrene Contents and Thermal Properties of Ethylene/Styrene Copolymers Obtained with Various Catalysts at 70 °C**

Catalyst	[S]/[E]	Styrene (mol%)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
CGC	0.0	—	n.d.	132.9
	1.0	5.4	n.d.	101.6
	2.0	7.4	n.d.	86.1
	5.0	20.2	-17.1	n.d.
	10.0	29.7	-8.0	n.d.
DCG6	0.0	—	n.d.	126.3
	1.0	5.8	n.d.	99.4
	2.0	7.5	n.d.	76.8
	5.0	11.5	-14.0	n.d.
	10.0	19.2	-9.2	n.d.
DCG9	0.0	—	n.d.	128.2
	1.0	8.4	n.d.	91.3
	2.0	11.3	n.d.	65.9
	5.0	27.0	-18.5	n.d.
	10.0	38.8	-8.2	n.d.
DCG12	0.0	—	n.d.	130.4
	1.0	6.4	n.d.	108.0
	2.0	11.8	n.d.	79.7
	5.0	28.1	-19.5	n.d.
	10.0	40.9	-8.6	n.d.
DCGM6	0.0	—	n.d.	129.7
	1.0	6.8	n.d.	96.8
	2.0	7.9	n.d.	77.7
	5.0	13.4	-18.5	n.d.
	10.0	21.6	-10.7	n.d.
DCGM9	0.0	—	n.d.	129.0
	1.0	7.2	n.d.	99.9
	2.0	11.9	n.d.	75.9
	5.0	28.2	-15.6	n.d.
	10.0	41.4	-8.7	n.d.
DCGM12	0.0	—	n.d.	130.7
	1.0	6.8	n.d.	111.3
	2.0	13.2	n.d.	89.9
	5.0	30.5	-19.4	n.d.
	10.0	44.8	-8.0	n.d.

Polymerization conditions : [Ti]= $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, [Al]/[Ti]=2000, 2 h, 1 atm.



**Figure 3.**  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of poly(ethylene-co-styrene) (methylene and methane region).

$T_g$ 는 서서히 증가하여 스티렌의 함량이 40 mol% 이상에서는 약  $-7\text{ }^\circ\text{C}$ 를 나타내었다.

**공중합체 구조** 스티렌의 함량과 랜덤 공중합체의 생성을 확인하기 위하여  $^{13}\text{C}$ -NMR을 이용하여 공중합체의 구조 분석을 행하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에 DCGM12 촉매를 사용하여 제조한 스티렌 함량이 31.2 mol%인 에틸렌/스티렌 공중합체의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼을 나타내었다. 29.7 ppm에 나타나는 피크는 폴리에틸렌 시퀀스이며, 27.5, 37.1, 46.1 ppm에 나타나는 피크는 EESEE 시퀀스의  $S_{\beta\delta}$ ,  $S_{\alpha\delta}$ , 및  $T_{\delta\delta}$  피크이다.<sup>14</sup> 또한 41~43 ppm에 나타나는  $T_{\beta\beta}$ 와  $S_{\alpha\beta}$  피크가 존재하지 않는 것으로 스티렌 디블록이 존재하지 않는 랜덤 공중합체임을 확인할 수 있었다.<sup>14</sup>

## 결 론

인텐과 메틸인텐기를 리간드로 가지고 6-, 9- 및 12-메틸렌을 다리결합으로 구성된 두 금속 CGC(constrained geometry complexes) 촉매를 합성하여 에틸렌과 스티렌 공중합을 행하였다. 12-메틸렌 및 9-메틸렌 다리결합을 가진 촉매의 활성은 상업용 CGC 촉매와 6-메틸렌 다리결합을 가진 촉매의 활성보다 4배 이상 높게 나타났는데, 이는 사슬이 긴 메틸렌 그룹의 결합에 의해 전자가 부족한 활성점을 안정화시켜 좁으므로 중합 속도를 증가시켜주기 때문이다. 6-메틸렌 다리결합은 선형적으로 배열되어 두 중심 금속간의 거리가 충분한 것이 아니라, 시클로헥실의 안정한 chair 형태와 비슷한 공간적 재배열이 일어나서 두 중심 금속은 equatorial과 axial 위치에 존재할 수 있다. 그러므로 중심 금속간은 인접한 거리에 위치하게 되어 입체장애에 의해 촉매활성이 감소하게 된다. 다리결합의 길이가 긴 DCG9, DCGM9, DCG12 및 DCGM12 촉매를 사용하여 제조한 공중합체의 스티렌 함량이 6~45 mol%로 나타났으며, 단량체 공급비([Styrene]/[Ethylene])가 5.0 이상에서는 용융점이 관찰되지 않는 비결정의 공중합체가 생성되었다. 스티렌의 함량이 증가할수록 공중합체의  $T_m$ 은 급격히 감소하여 스티렌 함량이 약 12 mol% 이상에서는 결정성이 없는 랜덤 공중합체가 생성되었다. C-NMR로 공중합체의 미세 구조를 분석한 결과 대부분이 EESEE 시퀀스 구조를 이루고 있으며, 스티렌

블록이 존재하지 않는 랜덤 공중합체임을 확인할 수 있었다.

메틸인텐기를 리간드로 가지며 9-메틸 이상의 다리결합을 가지는 두 금속 CGC 촉매는 에틸렌과 스티렌의 랜덤 공중합 제조에 유용한 촉매임을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. J. Schneier and W. Kaminsky, *Metallocene-Based Polyolefins*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
2. H. Fraueniath, H. Keul, and H. Hcker, *Macromolecules*, **34**, 14 (2001).
3. A. Togni and R. L. Halterman, *Metallocenes—Volume 1 & 2*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
4. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, and R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995).
5. *Proceedings of Metallocene'95*, April 26–27, Brussels, Belgium, 1995.
6. T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, and D. A. Bansleben, *Science*, **287**, 460 (2000).
7. S. Jüngling, R. Mülhaupt, and H. Plenio, *J. Organomet. Chem.*, **460**, 191 (1993).
8. A. L. McKnight and R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **98**, 2587 (1998).
9. J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. McKnight, and S. Lai, *Eur. Pat. Appl.* 0416815A2 (1991).
10. J. C. Stevens and D. R. Neithamer, *Eur. Pat. Appl.* 418044A2 (1991).
11. F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, F. Amor, T. Eberle, and J. Okuda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **35**, 2549 (1997).
12. L. E. Manzer, *Inorg.*, **21**, 135 (1982).
13. S. K. Noh, M. J. Lee, D. H. Kum, K. S. Kim, W. S. Lyoo, and D. H. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **42**, 1712 (2004).
14. S. K. Noh, W. L. Jiang, and D. H. Lee, *Macromol. Res.*, **12**, 100 (2004).
15. A. L. McKnight and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **32**, 2816 (1999).
16. F. Amor and J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, **520**, 245 (1996).
17. K. Nomura, H. Okamura, T. Komatsu, and N. Naga, *Macromolecules*, **35**, 5388 (2002).
18. L. Caporaso, L. Izzo, I. Sisti, and L. Oliva, *Macromolecules*, **35**, 4866 (2002).
19. K. Soga, H. T. Ban, T. Uozumi, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **128**, 273 (1998).
20. S. K. Noh, J. Kim, J. Jung, C. S. Ra, D. H. Lee, H. B. Lee, S. W. Lee, and W. S. Huh, *J. Organomet. Chem.*, **580**, 90 (1999).
21. S. K. Noh, S. Kim, J. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, H. B. Lee, S. W. Lee, and W. S. Huh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **35**, 3717 (1997).
22. F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, F. Amor, T. Eberle, and J. Okuda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **35**, 1571 (1997).
23. K. Nomura, T. Komatsu, and Y. Imanishi, *Macromolecules*, **33**, 8122 (2000).
24. T. Arai, T. Ohtsu, and S. Suzuki, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 327 (1998).
25. G. Xu, *Macromolecules*, **31**, 2395 (1998).