

## 이핵 CGC의 구조적인 특성과 에틸렌/1-헥센의 공중합 거동과의 관계

까오환투이미 · 웬티레닝 · 웬티레탄 · 노석균<sup>†</sup>

영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부

(2011년 1월 18일 접수, 2011년 5월 20일 수정, 2011년 5월 24일 채택)

### Relation of Structural Features of Dinuclear Constrained Geometry Catalysts with Copolymerization Properties of Ethylene and 1-Hexene

Cao Phan Thuy My, Nguyen Thi Le Nhon, Nguyen Thi Le Thanh, and Seok Kyun Noh<sup>†</sup>

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,

214-1 Daedong, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received January 18, 2011; Revised May 20, 2011; Accepted May 24, 2011)

**초록:** Para-xylene의 기본 구조로 연결된 4개의 이핵 CGC를 활용하여 에틸렌과 1-헥센의 공중합특성을 조사하여 중합촉매의 구조적인 특징이 중합에 미치는 영향을 조사하였다. 4가지의 이핵 constrained geometry catalyst(CGC) 중에서 3가지는 모두 para-xylene 다리로 연결되어 있으나 벤젠고리 부분에 각각 다른 치환체가 결합된 것으로서 치환체는 수소(Catalyst 1), isopropyl(Catalyst 2), *n*-hexyl(Catalyst 3)이고, *n*-octyl(Catalyst 4)인 화합물이었다. 이핵 메탈로센 4가지와 Dow 촉매를 사용하여 에틸렌과 1-헥센을 공중합시켜 다른 치환체를 가진 다리리간드의 구조적인 특성변화가 촉매의 중합특성과 이로부터 생성되는 공중합체의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 실험 결과 다리리간드의 특성에 따라 분명한 경향성과 차이점이 발견되었다. 중합활성은 치환체의 크기가 가장 작은 수소에서 가장 높았으며, isopropyl에서 가장 낮았으며 그 차이는 최대 3배 이상이었다. 반면 분자량은 치환체가 isopropyl인 촉매에서 생성된 공중합체가 가장 컸고, *n*-hexyl과 1-octyl 치환체 화합물에서 가장 작은 분자량의 공중합체가 생성되었으며 그 차이는 6배에 달하였다. 이핵 CGC의 공중합 특성은 치환체가 긴 알킬기인 *n*-hexyl 및 1-octyl 화합물이 가장 우수하여 동일한 조건에서 1-헥센을 가장 많이 함유하여 40% 이상의 1-헥센을 포함하는 에틸렌 공중합체를 제조할 수 있었다. 이러한 연구 결과는 촉매구조 변화에 의한 고분자 미세구조 조절이라는 고분자 합성의 가장 어려운 부분이 xylene 다리를 가진 이핵 CGC의 치환체를 조절함으로써 가능함을 보여주는 결과이다.

**Abstract:** Effects of structural features of 4 dinuclear constrained geometry catalysts having para-xylene derivative bridge (DCGC) on copolymerization of ethylene and 1-hexene were investigated. The bridges of three catalysts have para-xylene backbone with a different substituent at benzene ring. The substituents were hydrogen (Catalyst 1), isopropyl (Catalyst 2), *n*-hexyl (Catalyst 3) and 1-octyl (Catalyst 4). It was found that Catalyst 1 having hydrogen as a substituent exhibited the greatest activity among the four dinuclear CGCs. On the other hand, Catalyst 2 containing isopropyl as a substituent showed the smallest activity. Very interestingly, Catalyst 2 was able to produce about 6 times higher molecular weight polymer than Catalyst 3 and 4. Catalyst 3 and 4 having a long alkyl chain substituent revealed the biggest comonomer response to generate polyethylene copolymer containing more than 40% 1-hexene contents. These results suggest that the control of the substituent of para-xylene bridge of dinuclear CGC can provide a proper method to adjust the microstructure of polyethylene copolymers.

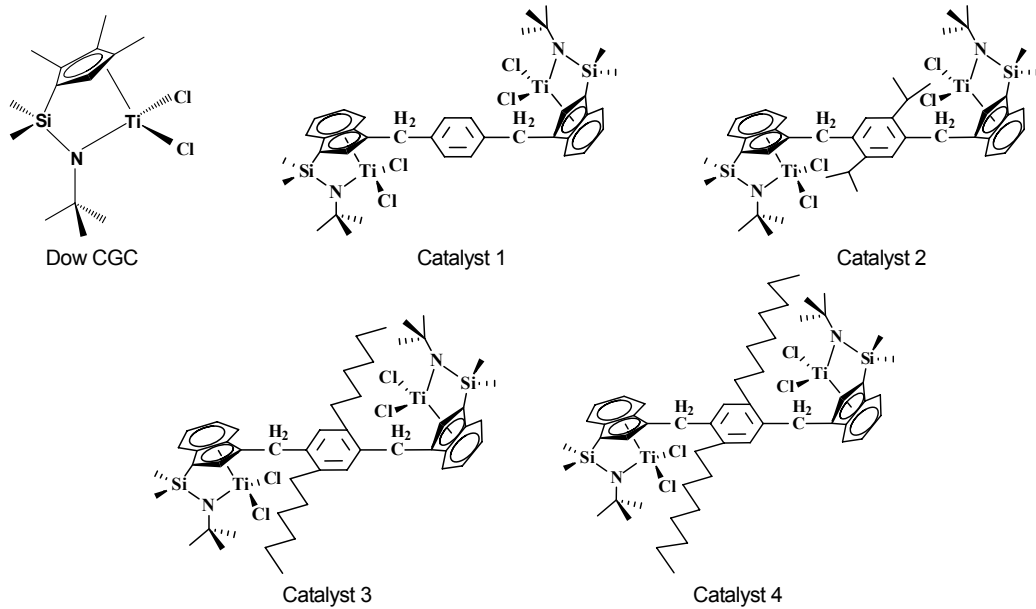
**Keywords:** metallocene, dinuclear CGC, ethylene/1-hexene copolymerization, bridge substituent effect, microstructure control of polymer.

## 서 론

고분자의 중합특성과 이로부터 생성되는 고분자물질의 특성을 관련시키는 일은 중요한 연구 대상의 하나이다. 고분자제조 방법의 발전으로 인해 최근에는 원하는 특성을 가지는 물질을 마음대로 고안하여 제조할 수

있는 제조 방법을 개발하는 것이 가장 주목받는 주제가 되었다. 대표적인 예로서 폴리올레핀 분야에서는 전이금속을 활용한 폴리올레핀 제조 방법으로서 Kaminsky가 발견한 메탈로센 화합물을 촉매로 사용하는 메탈로센 중합(metallocene polymerization)과<sup>1,2</sup> Brookhart에 의해 개발된 비메탈로센 화합물을 촉매로 사용하는 비메탈로센 중합(non-metallocene polymerization)<sup>3</sup>이 있다. 일반적인 올레핀 외에 산소나 질소 등을 가진 소위 헤테로원소를 가진 올레핀의 특성을 조절하는 중합방법

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sknoh@ynu.ac.kr



**Scheme 1.** Structure of Dow CGC and xylyl bridged dinuclear CGCs with different substituents.

에는 조절된 라디칼 중합(controlled radical polymerization)이<sup>4</sup> 있으며 라디칼의 생성방법에 따라 nitroxide-mediated polymerization (NMP),<sup>5</sup> atom transfer radical polymerization (ATRP) 과<sup>6,7</sup> reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT)<sup>8</sup> 등으로 분류된다. 이 중에서 폴리올레핀은 산업에서 차지하는 중요성으로 인해 세계적인 석유화학회사들이 경쟁적인 연구를 진행하여 현재 미국, 유럽과 일본에서 사업화에 성공하였으며 국내에서도 메탈로센을 이용한 제품이 다양하게 생산되고 있고 중국에서도 활발한 연구가 진행되고 있다. 앞으로 석유화학산업의 경쟁이 격화됨에 따라 우수한 제품에 의한 시장 확보를 위해 메탈로센 기술에 의한 폴리올레핀 생산량은 더욱 증가할 것으로 예상되고 있다.

메탈로센 중합은 사업화에 이를 만큼 성공한 측면이 있으나 아직도 기술적인 측면에서는 발전되어야 할 점이 많아서 아직도 미성숙한 분야라고 볼 수 있다. 왜냐하면 메탈로센 중합의 궁극적인 목적은 첫째는 폴리올레핀의 물성인 분자량, 분자량분포, 공중합 특성, 입체구조 조절 등을 분자의 미세구조 측면에서 제어하는 것이며, 두 번째는 중합 가능한 단량체를 올레핀을 넘어서 이중결합을 가진 모든 올레핀 종류를 메탈로센 중합 시스템을 사용하여 중합시키는 것이다. 하지만 지난 30년간의 발전에도 불구하고 메탈로센 중합은 아직은 이러한 수준에는 이르지 못하였으며 이를 이루기 위해서는 기술적으로 더욱 발전되어야 할 분야이다.

본 연구실에서는 새로운 메탈로센으로서 두 개의 메탈로센이 다리형으로 연결된 이핵메탈로센을 고안하여 합성하고 이를 활용하여 올레핀과 스티렌을 중합시키는 연구를 하였다.<sup>9-12</sup> 메탈로센 중합 시스템의 핵심 기술은 중합 촉매로 사용되는 메탈로센 화합물의 구조를 조절하여 촉매의 중합 특성과 고분자의 물성을 동시에 조절하는 것이다. 이핵메탈로센은 일반 메탈로센 두 개를 다리간으로 연결시킨 화합물이므로 일반 메탈로센과 비교하여 다리간도가 존재하는 것이 차이점이다. 따라서 이핵메탈로센이 일반 메탈로센과 다른 특성은 다리간도의 구조적인 특성이 중합에 영향을 줌으로써 제조되는 고분자의 물성이 조절될 수 있는 것이다.<sup>13-15</sup> 지금까지의 연구에 의하면 이핵메탈로센에 존재하는 다

리리간드의 길이와 유연성이 촉매의 중합활성과 생성되는 고분자의 분자량에 다양하게 영향을 미치는 것으로 드러났다.<sup>11,12</sup> 이는 다리리간드의 길이가 변함에 따라 두 개의 메탈로센에 의해 생성된 양이온성의 활성점의 거리가 변하게 되고 이에 따라 양이온의 전기적 입체적 특성이 다른 영향을 주기 때문으로 이해되었다. 일반적으로 두 활성점의 거리가 멀어지면 활성은 증가하지만 생성되는 고분자의 분자량은 감소하고 입체규칙성은 향상된다. 반면 메탈로센 중합에서 가장 중요한 에틸렌의 공중합 특성은 대부분의 이핵메탈로센에서 향상되었으며 이유 중의 하나로는 두 개의 활성점이 상호작용하여 생성되는 활성점의 전자부족현상이 심해지는 현상인 nucleation effect가 제안되었다.<sup>16,17</sup>

본 연구에서는 다리리간드의 길이와 치환체가 다른 4가지의 이핵메탈로센을 활용하여 에틸렌과 1-헥센을 공중합시켜 다리리간드의 치환체의 영향을 관찰하였다(Scheme 1). 다리리간드의 치환체를 변경시키기 위해 *para*-xylylene (Catalyst 1) 과 다리리간드에 치환체로서 *iso*-propyl (Catalyst 2), *n*-hexyl (Catalyst 3) 과 *n*-octyl (Catalyst 4) 을 가진 메탈로센을 제조하여 중합을 적용하였다.

## 실 험

**재료.** 모든 실험은 물과 산소를 제거하고 질소분위기 하에서 진행되었으며, 질소는 액화질소를 기화시키고 CaSO<sub>4</sub> 컬럼을 통과시켜 수분을 제거한 후에 사용하였다. 물과 산소에 민감한 화합물들은 Glove Box (Mbraun-Unilab) 및 Schlenk Line을 통해 사용되었다. 실험에 사용된 용매인 tetrahydrofuran (THF), diethyl ether, 헥산, 톨루엔, 펜탄은 나트륨과 벤조페논으로 증류한 후에 사용하였으며, dichloro methane은 CaH<sub>2</sub>로 증류하여 사용하였다. Zirconium (IV) chloride (ZrCl<sub>4</sub>, Aldrich Co. USA), sodium cyclopentadienide (CpNa, 2.0 M solution in THF, Aldrich Co. USA)는 더 이상 정제하지 않고 구입한 상태로 사용되었다. 촉매 제조에 사용된 1,4-dichlorobenzene,  $\alpha,\alpha$ -dichloro-*p*-xylene, titanium chloride (Aldrich Co. USA),

1,4-bis(2-chloroethyl)benzene(TCI Tokyo Chemical Industry), *n*-BuLi(2.5 M solution in hexane, Aldrich Co. USA), indene(Aldrich Co. USA), dichlorodimethylsilane과 *tert*-butylamine(Aldrich Co. USA)은 구입하여 정제 없이 사용하였다. 중합에 사용된 Dow 촉매와  $TiCl_3(THF)_3$ 는 문헌에 보고된 대로 제조하여 사용하였으며<sup>18,19</sup> 중합에 투입된 공촉매는 methyl aluminoxane(MAO, type4, 4.2 wt% Al in toluene, Albermarle Co. USA)를 사용하였고, 에틸렌(초고순도 99.99%, MS 중합가스)과 수소는 oxy-purge 컬럼을 통과시킨 후에 사용하였다. 중합체를 분리하는 데에 사용되었던 메탄올과 염산은 별도의 정제 없이 사용하였다. 화합물과 고분자의 분석에는 IR(JASCO FTIR-5300), NMR(Bruker DPX-300 FTNMR), DSC(Perkin-Elmer/Pyris 6), GPC(Waters 150C), TGA(TA Instrument Inc., USA/TGA 2050)와 EA1112(FISONS Instrument, Italy)를 사용하였다.

**중합.** 중합은 상압 하에서 400 mL 유리반응기를 사용하여 진행되었다. 중합온도 조절은 순환항온조를 이용하여 일정하게 유지하였다. 반응기에 정해진 양의 스티렌을 포함한 톨루엔 용액을 채우고 공촉매인 MAO를 첨가하고 에틸렌을 통과시켜 포화용액을 만든다. 에틸렌의 농도를 포화농도로 유지하기 위해 에틸렌을 계속 용액 속에 흘리면서 촉매를 투입하여 중합을 진행시킨다. 정해진 중합 시간 후에 HCl을 함유한 메탄올을 첨가하면 생성된 공중합체가 용액 중에서 고체화되고 이를 걸러서 건조하고 무게를 측정한다.

**중합체 분석.** 중합체 용점은 DSC(differential scanning calorimeter, Perkin-Elmer/Pyris 6)를 이용하여 질소기류 하에서 측정하였다. 측정조건은 시료를 20 °C에서 1분간 유지시킨 후에 10 °C/min 속도로 300 °C까지 가열한 후에 다시 20 °C까지 가열할 때와 동일한 속도로 냉각시킨다. 다시 동일한 조건으로 가열하면서  $T_m$ (°C)을 측정하였다. 원소분석은 EA1112를 사용하였다. 공중합체의 분자량은 ASTM-4020에 따라서 고분자를 decahydronaphthalene에 녹여서 Ubbelohde-type 점도계를 사용하여 135 °C에서 측정하였다. 또한 분자량과 분자량분포 측정을 위해 170 °C에서 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 하여 GPC(Waters 150C)를 사용하였다.

**[ $\{Ti(\eta^5-\eta^1-C_9H_5Si(CH_3)_2N^tBu)Cl_2\}_2[CH_2(C_6H_4)CH_2]$ ], Catalyst 1의 합성.** 리간드 화합물 [ $\{(NHtBu)(CH_3)_2Si(C_9H_6)(CH_2)\}_2(C_6H_4)$ ]의 헥산 용액에 *n*-BuLi 4당량을 -78 °C에서 첨가한 후에 서서히 상온으로 온도를 올린 후에 60 °C에서 12시간 이상 가열한다. 반응 후 상온에서 여과하고 용액에 녹지 않는 고체를 헥산으로 씻은 후에 건조하면 리간드의 tetralithium 염인 [ $\{(N^tBu)Si(CH_3)_2(C_9H_6)\}_2CH_2\{(C_3H_7)_2(C_6H_2)\}CH_2$ ]Li<sub>4</sub>가 94%의 수율로 얻어진다. -78 °C에서 tetralithium 염(1 g, 1.62 mmol)을  $TiCl_3(THF)_3$ (1.31 g, 3.56 mmol)을 THF 25 mL에 녹인 용액에 서서히 첨가시킨다. 용액의 색은 즉시 갈색에서 검은 색으로 변화하며 이 상태에서 3시간 정도 더 반응을 진행한다. 그 후에 AgCl(0.5 g, 3.56 mmol)을 첨가하면 즉시 은경반응이 일어난다. 1시간 정도 반응시킨 후에 용매를 제거하고 톨루엔을 첨가하고 여과한다. 톨루엔에 녹지 않는 물질을 여과를 통해 제거하고 남은 톨루엔 용액에서 용매를 제거한다. 남은 검은 색의 고체물질을 톨루엔과 헥산의 혼합용액으로 재결정시킨다. 재결정을 통해 생성물은 짙은 적갈색의 고체로서 40%의 수율로 얻어진다.

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ, ppm) : 7.71 (d, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>),

7.58 (d, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.38 (t, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.28 (t, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.10 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.35 (s, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 4.35 (q, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (s, 18H, *t*-Bu), 0.86 (d, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.63 (d, 6H, Si-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR(75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ, ppm) : 138.01 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136.38 (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 135.18 (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 129.19 (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.90 (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.38 (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.08 (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 124.75 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 97.43 (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 63.48 (C, *t*-Bu), 34.80 (CH<sub>2</sub>), 32.54 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu), 3.52 (Si-CH<sub>3</sub>), 1.22 (Si-CH<sub>3</sub>). High-resolution mass spectrum : [P<sup>+</sup>] C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>, m/z = 828 (M<sup>+</sup>), 790 (M<sup>+</sup> - Cl), 758 (M<sup>+</sup> - Cl<sub>2</sub>), 720 (M<sup>+</sup> - Cl<sub>3</sub>).

**[ $Ti(\eta^5-\eta^1-C_9H_5Si(CH_3)_2N^tBu)Cl_2$ ]<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>{(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}CH<sub>2</sub>], Catalyst 2의 합성.** 본 화합물은 Catalyst 1을 제조하는 방법과 같은 과정으로 진행되었으며, 단지 tetralithium 염으로 [ $\{(N^tBu)Si(CH_3)_2(C_9H_6)\}_2CH_2\{(C_3H_7)_2(C_6H_2)\}CH_2$ ]Li<sub>4</sub>(1g, 1.62 mmol)를 사용하였다. 재결정을 통해 생성물은 짙은 적갈색의 고체로서 40%의 수율로 얻어진다.

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ, ppm) : 7.70 (d, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.69 (d, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.34 (t, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.23 (t, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.08 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 6.26 (s, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 4.42 (q, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.08 (m, 2H, CH), 1.14 (s, 18H, *t*-Bu), 1.01 (d, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.58 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR(75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ, ppm) : 138.04 (C, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 137.53 (C, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 135.90 (C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 135.36 (C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 134.75 (C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 129.21 (CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.86 (CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.40 (CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.29 (CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 127.46 (CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 124.79 (2CH, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 97.47 (C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 63.48 (C, *t*-Bu), 32.58 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu), 32.17 (CH<sub>2</sub>), 28.92 (CH, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 23.89 (CH<sub>3</sub>, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 3.52 (Si-CH<sub>3</sub>), 1.16 (Si-CH<sub>3</sub>).

EA 분석 : C<sub>44</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(910.68) : Calcd. C 58.03; N 3.08; H 6.64; Found C : 57.99; N : 2.86; H : 7.14.

**[ $Ti(\eta^5-\eta^1-C_9H_5Si(CH_3)_2N^tBu)Cl_2$ ]<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>{(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}CH<sub>2</sub>], Catalyst 3의 합성.** 본 화합물은 Catalyst 1을 제조하는 방법과 같은 과정으로 진행되었으며, 단지 tetralithium 염으로 [ $\{(N^tBu)Si(CH_3)_2(C_9H_6)\}_2CH_2\{(C_6H_{13})_2(C_6H_2)\}CH_2$ ]Li<sub>4</sub>(1 g, 1.62 mmol)를 사용하였다. 재결정을 통해 생성물은 짙은 적갈색의 고체로서 47%의 수율로 얻어진다.

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ, ppm) : 7.73 (d, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.59 (d, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.38 (t, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.25 (t, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 6.85 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 6.28 (s, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 4.37 (q, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.48 (t, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (s, 18H, *t*-Bu), 1.15 (m, 12H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 0.89 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.86 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.61 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR(75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ, ppm) : 138.70 (C, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 137.46 (C, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 135.89 (C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 135.74 (C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 135.53 (C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 130.94 (CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.98 (CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.37 (CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.16 (CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 127.96 (CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 124.78 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 97.60 (C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 63.52 (C, *t*-Bu), 32.64 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu), 31.91 (CH<sub>2</sub>), 30.99 (CH<sub>2</sub>, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 29.37 ((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 22.83 (CH<sub>2</sub>, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 14.36 (CH<sub>3</sub>, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 3.59 (Si-CH<sub>3</sub>), 1.24 (Si-CH<sub>3</sub>).

EA 분석 : C<sub>50</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(994.84) : Calcd. C 60.37; N 2.82; H 7.29 ; Found C 60.34; N 2.78; H 7.31.

$[Ti(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_9\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{n}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]_2[\text{CH}_2\{(\text{C}_8\text{H}_{17})_2(\text{C}_6\text{H}_2)\}\text{CH}_2]$ ,  
**Catalyst 4의 합성.** 본 화합물은 **Catalyst 1**을 제조하는 방법과 같은 과정으로 진행되었으며, 단지 tetralithium 염으로  $[(\text{N}^t\text{Bu})\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_5)]_2\text{CH}_2\{(\text{C}_8\text{H}_{17})_2(\text{C}_6\text{H}_2)\}\text{CH}_2$  Li<sub>4</sub>를 사용하였다. 재결정을 통해 생성물은 짙은 적갈색의 고체로서 48%의 수율로 얻어진다.

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ, ppm) : 7.71(d, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.58(d, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.34(t, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.25(t, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 6.85(s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 6.28(s, 2H, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 4.36(q, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.46(t, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.33(m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.34(s, 18H, *t*-Bu), 1.14(m, 20H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 0.87(s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.85(m, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.59(s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR(75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ, ppm) : 138.71(C, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 137.44(C, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 135.72(C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 135.52(C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 135.50(C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 130.96(CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.96(CH, CC<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.37(CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.34(CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 128.15(CH, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 124.76(CH, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 97.58(C, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 63.51(C, *t*-Bu), 32.63(CH<sub>3</sub>, *t*-Bu), 32.12(CH<sub>2</sub>), 31.05(CH<sub>2</sub>, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 29.67((CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 22.88(CH<sub>2</sub>, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 14.36(CH<sub>3</sub>, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 3.58(Si-CH<sub>3</sub>), 1.25(Si-CH<sub>3</sub>).

EA 분석: C<sub>54</sub>H<sub>80</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> (1050.94) : Calcd. C 61.71; N 2.67; H 7.67 ; Found C 61.68; N 2.69 ; H 7.62.

## 결과 및 토론

에틸렌과 1-헥센의 공중합은 중합온도 30, 40, 50 °C와 1-헥센의 농도 0.2와 0.4 mol/L에서 진행되었다. 다만 40 °C 중합에서는 추가적으로 0.8 mol/L에서도 실험을 수행하였으며 결과는 Table 1, 2, 3에 표시하였다. 실험의 비교를 위해 Dow 촉매를 이핵메탈로센과 함께 40 °C 중합에 도입하였다.

**촉매활성.** 중합 활성은 촉매 특성의 가장 기본적으로 중요한 요소이다. 왜냐하면 아무리 우수한 특성을 가지고 있어도 활성이 지나치게 낮으면 촉매로서의 실질적인 사용 가치가 없기 때문이다. Table 1에 나타난 바와 같이 중합에 도입된 5가지 촉매의 활성은 중합 조건에 따라 다양하게 변하였다. 하지만 활성의 순서는 거의 일정하게 나타났으며 Catalyst 1 > Catalyst 3~Catalyst 4 > Catalyst 2 > Dow 촉매이다. 중합온도 40 °C, 1-헥센 농도 0.8 mol/L 중합에서 가장 높은 Catalyst 1의 활성은 751 Kg Polymer/[Ti].h.atm이고 가장 높은 Dow 촉매의 활성은 386 Kg Polymer/[Ti].h.atm으로서 약 2 배의 차이가 났다. 촉매의 활성은 중합온도와 1-헥센의 농도가 증가할수록 향상되는 일반적인 경향을 보였다. 중합온도가 30 °C에서 50 °C로 올라가면 대부분의 촉매에서 활성은 3배 정도 증가하였다. 최고의 활성은 중합온도 50 °C와 1-헥센 농도 0.8 mol/L에서 1670 Kg Polymer/[Ti].h.atm이었다. 반면 1-헥센의 농도의 증가로 인한 활성 증가 효과는 온도 효과에 비해 미미하였다.

촉매활성에서 나타난 치환체의 효과를 집중적으로 살펴보자. 활성이 가장 큰 Catalyst 1은 치환체가 수소 즉, 치환체가 없는 xylene 다리를 가진 이핵촉매이고 가장 낮은 활성을 보인 Catalyst 2는 치환체가 isopropyl인 촉매이다. 치환체로서 수소와 isopropyl의 전기적 입체적 특성은 매우 다르다. 전기적으로 수소는 거의 영향이 없으나 isopropyl은 전자를 주는 특성을 가지고 있으므로 전자가 부족한 활성점을 안정화시키게 되고 이것은 결과적으로 촉매의 활성을 향상시키는 효과를 초래할 것으로 예측된다. 따라서 전기적으로는 알킬기 치환체를 가진 Catalyst 2, 3, 4가 수소 치환체를 가진 Catalyst 1에 비해 활성 증가의 효과가 큰 것으로 이해된다. 하지만 모든 중합조건에서 활성은 Catalyst 1 > Catalyst 3~Catalyst 4 > Catalyst 2로서 나타나 치환체의 전기적 효과로 예상되는 활성의 순서와는 배치되었다. 이로써 본 연구에서 적용된 이핵메탈로센들의 활성은 전기적인 영향보다는 입체적인 요소가 훨씬 크게 작용되었음을 알 수 있다.

치환체에 따른 입체적인 요소는 치환체의 크기가 가장 중요하다. 수

**Table 1. Results of Ethylene/1-Hexene Copolymerization at 40 °C**

Cat. <sup>a</sup>	[C <sub>6</sub> ] <sup>b</sup>	A <sup>c</sup>	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH	Pol-C <sub>6</sub> <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> <sup>e</sup>	MWD <sup>e</sup>	M <sub>v</sub> <sup>f</sup>
Dow	0.2	327	122.4	110.0	27.9	17.0	149500	2.22	130000
	0.4	348	119.0	102.5	6.10	20.1	120700	2.17	39600
	0.8	386	-	-	-	30.2	-	-	16300
Catalyst 1	0.2	479	120.0	108.1	9.7	19.0	-	-	82900
	0.4	687	-	-	-	31.6	52400	3.05	28800
	0.8	751	-	-	-	34.0	-	-	14500
Catalyst 2	0.2	302	122.2	111.0	5.7	18.0	-	-	174000
	0.4	386	-	-	-	29.1	55700	6.36	29700
	0.8	457	-	-	-	37.1	-	-	19900
Catalyst 3	0.2	381	120.1	110.3	1.8	24.3	54000	5.98	36400
	0.4	421	-	-	-	31.6	35000	2.82	23400
	0.8	570	-	-	-	43.7	-	-	12700
Catalyst 4	0.2	309	120.5	110.8	1.4	27.1	36900	4.69	25300
	0.4	389	-	-	-	32.0	25300	2.97	12300
	0.8	501	-	-	-	43.8	-	-	10400

<sup>a</sup>Cat=Catalyst, Catalyst concentration [Ti] = 10<sup>-6</sup> mol/L. <sup>b</sup>[C<sub>6</sub>] = Concentration of 1-hexene, mol/L. <sup>c</sup>A=activity (Kg Polymer/[Ti] · h · atm). <sup>d</sup>Poly-C<sub>6</sub>=1-hexene contents in copolymer, mol%. <sup>e</sup>M<sub>w</sub>(molecular weight) and MWD(molecular weight distribution) measured by GPC. <sup>f</sup>M<sub>v</sub>=Viscosity average molecular weight.

**Table 2. Results of Ethylene/1-Hexene Copolymerization at 30 °C**

Cat. <sup>a</sup>	[C <sub>6</sub> ] <sup>b</sup>	A <sup>c</sup>	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH	Pol-C <sub>6</sub> <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> <sup>e</sup>	MWD <sup>e</sup>	M <sub>v</sub> <sup>f</sup>
Catalyst 1	0.2	446	121.1	108.1	10.6	18.0	—	—	74400
	0.4	463	119.9	107.6	4.12	24.1	46100	2.96	50700
Catalyst 2	0.2	243	122.4	112.2	12.8	17.9	127500	7.92	101000
	0.4	246	120.4	109.8	6.8	24.0	46900	5.26	67000
Catalyst 3	0.2	235	122.4	111.2	5.5	22.1	66400	7.02	37400
	0.4	256	120.9	111.0	4.2	24.3	55000	5.85	31900
Catalyst 4	0.2	221	122.0	111.5	5.7	22.2	69200	7.34	50700
	0.4	250	120.9	111.7	3.1	24.6	64900	5.96	34900

<sup>a</sup>Cat=Catalyst, Catalyst concentration [Ti] = 10<sup>-6</sup> mol/L. <sup>b</sup>[C<sub>6</sub>] = Concentration of 1-hexene, mol/L. <sup>c</sup>A=Activity (Kg Polymer/[Ti] · h · atm). <sup>d</sup>Poly-C<sub>6</sub>=1-hexene contents in copolymer, mol%. <sup>e</sup>M<sub>w</sub> (molecular weight) and MWD (molecular weight distribution) measured by GPC. <sup>f</sup>M<sub>v</sub> = Viscosity average molecular weight.

**Table 3. Results of Ethylene/1-Hexene Copolymerization at 50 °C**

Cat. <sup>a</sup>	[C <sub>6</sub> ] <sup>b</sup>	A <sup>c</sup>	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH	Pol-C <sub>6</sub> <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> <sup>e</sup>	MWD <sup>e</sup>	M <sub>v</sub> <sup>f</sup>
Catalyst 1	0.2	1511	120.0	108.6	3.6	14.1	31300	4.75	21900
	0.4	1670	—	—	—	24.3	25700	2.74	12500
Catalyst 2	0.2	615	121.5	110.8	3.6	15.6	54900	4.81	32100
	0.4	618	—	—	—	24.3	25700	2.74	12500
Catalyst 3	0.2	626	120.9	110.9	1.1	18	28000	4.01	19800
	0.4	739	—	—	—	29.1	17400	2.54	6550
Catalyst 4	0.2	641	120.7	110.3	0.9	18	23800	3.86	19100
	0.4	758	—	—	—	29.6	18200	2.90	9830

<sup>a</sup>Cat=Catalyst, Catalyst concentration [Ti] = 10<sup>-6</sup> mol/L. <sup>b</sup>[C<sub>6</sub>] = Concentration of 1-hexene, mol/L. <sup>c</sup>A=Activity (Kg Polymer/[Ti] · h · atm). <sup>d</sup>Poly-C<sub>6</sub>=1-hexene contents in copolymer, mol%. <sup>e</sup>M<sub>w</sub> (molecular weight) and MWD (molecular weight distribution) measured by GPC. <sup>f</sup>M<sub>v</sub> = Viscosity average molecular weight.

소는 크기가 작아서 입체적인 영향은 무시할 만하다. 반면 isopropyl, *n*-hexyl, *n*-octyl은 상당한 부피를 가지고 있으므로 입체적인 영향이 크게 나타날 것이다. Isopropyl은 길이는 짧고 부피가 크며, *n*-hexyl과 *n*-octyl은 길이가 긴 구조를 가지고 있어서 서로 다른 입체적인 특성을 가지고 중합에 영향을 미칠 것이다. 입체적인 효과에서 가장 중요한 것은 치환체와 활성점과의 상호작용의 정도가 된다. 만약 치환체의 부피가 활성점까지 접근할 경우에는 활성점에서 진행되는 중합 반응에 직접적인 영향을 줄 수 있다. Isopropyl기가 활성점에 가까이 존재하면 단량체가 활성점에 배위하는 것을 방해하게 되어 전체적으로 중합속도를 늦출 것이며 이는 곧 촉매의 활성을 저하시키게 된다. 실험 결과 나타난 Catalyst 2의 낮은 활성으로 볼 때에 isopropyl 치환체가 실제로 중합 활성점과 강한 상호작용을 하는 것으로 이해된다. Catalyst 1과 2의 활성 차이는 2, 3배 정도인데 이것이 치환체의 효과로부터 이핵메탈로센의 활성을 조절할 수 있는 수준이 될 것이다. 치환체가 긴 알킬기인 Catalyst 3과 4의 활성은 반응 조건에 상관없이 유사하며 Catalyst 1의 활성보다는 낮고 Catalyst 2의 활성보다는 높다. 이로부터 두 가지의 치환체 효과를 알 수 있다. 첫째는 긴 알킬기인 hexyl과 octyl기가 촉매 특성에 미치는 효과는 유사하다는 것이다. Hexyl과 octyl은 비록 두 개의 탄소길이의 차이가 있으나 이들이 촉매 활성점과 상호작용하는 방법과 수준은 비슷함을 뜻하며, 이는 긴 알킬기의 경우 어느 정도의 범위 안에서는 큰 차이가 없음을 말한다. 둘째는 긴 알킬기가 활성점과 상호작용하는 효과는 수소보다는 크지만 isopropyl보다는 작게 나타났다. 즉, 긴 알킬기는 긴 길이로 인해 활성점과 직접적인 접촉을 할 수 없

지만 어느 정도의 상호작용은 할 수 있고 이로 인해 단량체의 배위를 어느 정도 방해하여 촉매의 활성을 저하시킨다. 이핵메탈로센의 다리리간드에 결합된 치환체의 효과에서 관찰된 중합 활성의 차이는 이핵메탈로센에서 다리리간드의 치환체를 변화시켜 촉매 활성을 매우 미세한 범위에서 조절할 수 있음을 보여준다는 점에서 매우 중요하다. 이것은 중합에 필요한 특성과 이로부터 생성되는 고분자의 특성이 이핵메탈로센의 다리리간드의 치환체를 조절하여 가능함을 시사하고 있다.

또 한 가지 중요한 것은 본 실험에서 제조된 모든 이핵메탈로센의 활성은 일반 메탈로센의 대표인 Dow 촉매의 활성보다 크다는 점이다. 현재 에틸렌 공중합 촉매로서 가장 좋은 메탈로센으로 알려진 Dow 촉매보다 치환체의 종류에 상관없이 모든 이핵메탈로센의 활성이 우수하다는 것은 촉매의 상업적인 적용을 고려할 때에 매우 중요한 결과이다. 이핵메탈로센으로서 일반 메탈로센이 가지지 못한 중합특성을 유지하면서 활성도 우수하다면 본 연구에서 제조된 촉매의 실용적인 가치는 매우 크기 때문이다.

**공중합체의 분자량과 분포.** 4개의 이핵메탈로센과 Dow 촉매를 사용하여 제조된 에틸렌과 1-헥센의 공중합체의 분자량은 사용된 촉매와 중합 조건에 따라 현저한 차이를 나타냈다. 한 가지 지적할 사항은 총 31가지 조건에서 제조된 공중합체 중 8가지의 시료의 분자량은 GPC에 의해 측정될 수 없었다. 왜냐하면 용매에 녹인 고분자가 필터를 통과하지 않았기 때문이다. 따라서 전체적인 고분자의 분자량을 비교하기 위해서 점도를 사용한 분자량을 함께 측정하여 Table 1, 2, 3에 표시하였다. 제조된 공중합체의 분자량과 관련하여 두 가지를 지적하고자 한다. 첫

제는 밀도가 낮고 용해도가 높은 공중합체들이 GPC로 분자량이 잘 측정되지 않는다는 것이다. 현재로서는 정확한 이유를 알 수 없으나 지속적으로 그리고 반복적인 측정에도 불구하고 GPC로 분자량 측정이 되지 않는 시료들은 일관되게 동일한 결과를 보였다. 둘째는  $M_w$ 와  $M_n$ 와의 현저한 분자량 차이이다. 이론적으로는 두 분자량 차이가 지나치게 크지 않지만 표에서 보듯이 어떤 경우에는 3배 정도의 차이를 보였고 이것에 대한 정확한 이해는 현재로서는 되지 않고 있다. 분자량측정과 관련된 두 가지 특이한 현상은 아마도 본 실험에서 제조된 공중합체의 분자구조적인 특성으로 짐작된다. 이를 자세히 이해하기 위해서는 본 실험에서 제조된 고분자의 분자구조에 대한 자세한 이해가 전제되어야 할 것이며 현재 이를 위한 연구가 진행되고 있다.

우선 촉매의 구조가 제조된 공중합체의 분자량에 미치는 영향을 살펴보자. 5가지 촉매를 사용한 실험(Table 1)에서 제조된 공중합체의 분자량은 Catalyst 2 > Dow 촉매 > Catalyst 1 > Catalyst 3 > Catalyst 4의 순서로 감소하였다. 4가지 이핵메탈로센의 비교실험은 중합온도 30 °C와 50 °C에서 실시되었고 Catalyst 2 > Catalyst 1 > Catalyst 3 ~ Catalyst 4의 순서를 나타내 중합온도와 상관없이 촉매의 효과는 일관성 있는 결과를 보였다. 40 °C 중합에서 최대 분자량은 1-핵센 농도 0.2 mol/L에서 Catalyst 2로 제조된 174000 g/mol이었으며, 동일한 조건에서 가장 낮은 분자량은 Catalyst 4로 제조된 25300 g/mol로서 최대분자량의 1/7에 불과하였다. 이러한 결과는 이핵메탈로센의 다리리간드에 결합된 치환체의 구조를 변화시킴으로 이로부터 생성되는 고분자의 분자량을 최대 7배까지 조절할 수 있음을 말한다.

생성된 공중합체의 분자량은 촉매구조는 물론 중합온도와 공단량체인 1-핵센의 농도에 의해서도 변화된다. Catalyst 1을 사용하면 중합온도가 30 °C에서 40, 50 °C로 상승함에 따라 1-핵센 농도 0.4 mol/L에서 50700 > 28800 > 12500 g/mol로 줄어들었다. 중합온도가 상승하면 생성되는 고분자의 분자량이 감소하는 것은 일반적인 경향이다. 하지만 본 실험에서는 40 °C 중합에서 제조된 공중합체의 분자량이 30 °C에서 생성된 것보다 높은 분자량을 나타낸 경우가 Catalyst 1과 2의 경우에서 발견되었다. 이에 대한 정확한 이유는 알 수 없으나 상당한 공중합체에서 GPC 분자량이 측정되지 않는 것과 관련된 공중합체의 분자구조적인 특징으로 짐작된다. 현재 GPC에서 측정되지 않는 공중합체들의 구조적인 특성에 대한 연구는 진행 중에 있다. 중합온도와 함께 공단량체인 1-핵센의 농도가 생성되는 공중합체의 분자량 변화에 중요한 요인이었다. Table 2에 나타나듯이 Catalyst 2의 경우에 중합온도 40 °C에서 1-핵센의 농도를 0.2 mol/L에서 0.4, 0.8 mol/L로 2, 4배로 증가시키면 이로부터 생성되는 공중합체의 분자량은 174000에서 29800, 19900 g/mol로 6배, 9배 수준으로 현저하게 감소하였다. 반면 중합온도가 30 °C에서는 1-핵센의 농도가 2배 증가하면 생성되는 공중합체의 분자량은 30% 정도 감소하는 수준이었다. 이러한 결과들을 종합하면 에틸렌과 1-핵센의 공중합에서 본 실험에서 사용한 촉매와 중합조건에서 생성되는 공중합체의 분자량은 최소 6550에서 174000 g/mol까지 변화시킬 수 있었다. 이것은 본 실험 조건을 이용하여 분자량이 수천에서 수십만 단위의 에틸렌 공중합체 분자량의 조절이 가능함을 보여주는 것이다.

메탈로센 중합에서 분자량의 조절의 가장 핵심적인 단계는  $\beta$ -H 제거 단계이다.  $\beta$ -H 제거 단계는 중합이 진행되면서 활성점인 중심금속에서  $\beta$  위치에 있는 탄소에 결합된 수소가 중심금속으로 이동하면서

말단기에 vinyl기가 존재하는 고분자가 생성되는 메탈로센 중합의 가장 중요한 중합 종결 메커니즘이다.  $\beta$ -H 제거 단계가 쉽게 발생하면 길이가 짧은 고분자가 생성되는 반면,  $\beta$ -H 제거 단계가 잘 일어나지 않으면 고분자량을 가진 고분자가 생성된다.  $\beta$ -H 제거 단계의 용이성은 전자가 부족한 활성점과  $\beta$  위치에 결합된 수소와의 상호작용에 의존한다. 양방간의 상호작용이 자주 일어나면  $\beta$ -H 제거 단계는 쉽게 진행되어 작은 분자량의 고분자가 제조된다. Catalyst 2는 xylyl 다리리간드에 isopropyl이 결합된 것인데, 높은 분자량을 가진 분자량이 생성되는 것으로 보아 isopropyl기가 활성점에 가까이 존재하기에 적합한 길이와 부피를 가진 것으로 이해된다. 즉, isopropyl기가 활성점과 빈번한 상호작용을 하게 되면 전술한 바와 같이 중합속도는 감소하게 되지만 이로부터 생성되는 고분자의 분자량은 증가하게 된다. 왜냐하면 isopropyl기와 활성점의 용이한 상호작용은 상대적으로  $\beta$ -탄소에 존재하는 수소가 활성점과의 상호작용을 할 수 있는 기회를 감소시키고 이는 다시  $\beta$ -H 제거반응의 기회를 감소시켜 고분자량을 가진 고분자가 생성된다. 반면 Catalyst 3과 4의 다리리간드에 존재하는 *n*-hexyl과 *n*-octyl의 긴 알킬기는 작은 분자량의 공중합체를 제조하였다. 이것은 알킬기의 길이가 지나치게 길어서 활성점과의 상호작용이 일어날 수 없게 되기 때문이다. 즉, 긴 알킬기는 활성점과는 다른 평면에 항상 존재하게 되는 반면  $\beta$  탄소의 수소는 활성점에 보다 쉽게 접근할 수 있게 되어 작은 분자량을 가진 공중합체를 생성하게 되는 것으로 이해된다. Catalyst 1은 다리리간드에 치환체가 없기 때문에 중간 정도의  $\beta$ -H 제거 단계가 진행되어 중간 정도의 분자량을 가진 고분자가 생성된다. 결국 xylyl 다리리간드에 결합된 치환체는 치환체의 전기적 입체적 특성에 따라 활성점과의 상호작용이 영향을 받아서 활성과 생성되는 고분자의 분자량을 조절하는 기능을 가지게 된다. 이러한 결과는 다시 한번 이핵메탈로센이 일반 메탈로센보다 다양한 기능을 가질 수 있음을 보여주며 이러한 다양성은 바로 다리리간드의 특성변화에 의해 조절될 수 있음을 나타내는 것이다.

비록 전체 31가지 시료 중에서 8가지 시료의 분자량은 GPC로 측정되지 않아 분자량분포를 알 수 없었으나 나머지 시료들의 분자량분포를 통해 각 촉매들의 특성에 의한 공중합체의 분자량분포 영향을 짐작할 수 있었다. 첫째는 우선 Table 1로부터 이핵메탈로센과 일반 메탈로센인 Dow 촉매로부터 생성된 공중합체의 분자량분포가 확연하게 다른 것을 알 수 있다. Dow 촉매에서 제조된 공중합체의 분자량분포는 2.17과 2.22였으나 이핵메탈로센에서 만들어진 공중합체의 분자량분포는 2.82~6.36으로서 넓게 나타났다. 이것은 이핵메탈로센이 일반 메탈로센에 비해 더 넓은 분자량분포를 가진 고분자를 생성하는 것을 보여준다. 아마도 일반 메탈로센은 동일한 특성을 가진 활성점을 생성하는 소위 single site catalyst의 특징을 보여 좁은 분자량분포를 가진 공중합체가 제조된다. 반면 이핵메탈로센은 비록 두 개의 동일한 구조를 가진 메탈로센이 다리리간드를 통해 연결되었지만 두 개의 메탈로센이 특성이 정확하게 동일한 활성점을 생성하지 않고 다소나마 다른 특성을 가진 활성점을 생성하고 이들은 각자 다른 분자량을 가진 공중합체를 생성하여 전체적으로 분자량분포가 넓은 공중합체를 제조하는 것으로 이해된다. 이로부터 분자량분포가 넓은 고분자의 제조에 이핵메탈로센이 유용하게 활용될 수 있음을 알 수 있다. 둘째는 이핵 메탈로센 중에서도 다리리간드의 특성에 따라 분자량은 물론 분자량분포가 다른 공중합체를 제조할 수 있다는 것이다. 중합온도 40 °C, 1-핵센 농도 0.4 mol/L에서 제

조된 공중합체의 분자량분포는 촉매에 따라 6.36(Catalyst 2) > 3.05(Catalyst 1) > 2.97(Catalyst 4) > 2.82(Catalyst 3) > 2.17(Dow 촉매)의 순서로 좁아지는 현상을 보였다. 이러한 경향은 중합온도 50 °C, 1-헥센 농도 0.2 mol/L에서도 나타났으나 분자량분포가 2.54~4.81 사이로 그 차이는 상대적으로 작았다. 중요한 점은 이러한 촉매 특성에 따른 분자량분포의 감소 경향은 촉매 특성에 따른 분자량의 감소 경향과 일치된다는 점이다. 반면 중합온도 30 °C에서 제조된 공중합체들은 촉매 특성에 따라 분자량분포의 차이가 미미하였고 Catalyst 1을 제외한다면 전체적으로 매우 넓은 분자량분포(5.26~7.92)를 가진 공중합체가 생성되었다.

메탈로센 중합에서 생성되는 고분자의 분자량분포는 중합계에서 생성되는 활성점의 균일성과 일치된다. 즉, 균일한 전기적 입체적 특성을 가진 활성점이 생성되면 분자량분포가 좁은 고분자가 생성되지만 전기적 입체적 특성이 다른 활성점들이 생성되면 각 활성점의 특성에 따라 다른 분자량을 가진 고분자가 제조되어 결국 전체적으로 분자량분포가 넓은 고분자를 제조하게 된다. 본 실험 결과에 의하면 구조가 다른 치환체를 가진 다리리간드로 연결된 이핵메탈로센은 치환체의 특성에 따라 다른 특성을 가진 활성점이 만들어져 분자량분포가 넓은 공중합체를 생성함을 보여준다. 고분자제조에서 가장 어려운 기술이 바로 생성되는 고분자의 분자량분포를 조절하는 것이다. 하지만 본 연구 결과는 이핵메탈로센의 다리리간드의 특성을 조절하여 이로부터 생성되는 공중합체의 분자량분포를 좁은 2 정도에서 매우 넓은 8 정도까지 조절할 수 있음을 보여주고 있다. 메탈로센 촉매의 구조 변화에 의한 고분자 특성 변화의 맞춤형 제조가 이핵메탈로센의 다리리간드 조절에 의해 실현될 수 있음을 말하는 것이다.

**공중합체 내의 가지 함량.** 폴리올레핀의 공중합에서 가장 중요한 요소 중의 하나가 바로 공중합체 내의 공단량체 함량을 조절하는 기술, 즉, 공중합체 내의 가지수와 분포를 조절하는 기술이다. 왜냐하면 공중합체의 특성은 바로 공중합체 내에 존재하는 가지수에 따라 결정되기 때문이다. 기존의 지글러나타 촉매로는 공단량체의 함량이 10%인 공중합체를 제조하는 것도 어렵지만 메탈로센 촉매로는 공단량체의 함량을 50%까지도 증가시킬 수 있으며, 이것이 두 중합 시스템의 가장 중요한 차이점이라고 할 수 있다.

본 실험에서는 사용된 5가지 촉매를 사용하여 공중합체 내의 1-헥센의 함량 조절이 가능한지를 조사하였다. 실험 결과 다음과 같은 특징이 나타났다. 첫째, 모든 이핵메탈로센은 일반 메탈로센인 Dow 촉매보다 높은 함량의 1-헥센을 가진 공중합체를 제조할 수 있었다. Table 1을 보면 Dow 촉매로는 1-헥센의 농도를 0.2에서 0.8 mol/L로 상승시키면 공중합체 내의 1-헥센의 함량이 17%에서 30.2%까지 증가하였다. 반면 이핵메탈로센은 동일한 조건에서 이핵메탈로센의 종류에 따라 1-헥센의 함량이 최소 19%에서 최대 43.8%까지 포함된 공중합체를 제조할 수 있었다. 이 결과는 이핵메탈로센의 공단량체와의 반응성이 Dow 촉매에 비해 뛰어남을 보여주는 것이다. 둘째, 이핵메탈로센은 그 구조에 따라 공중합 특성이 두 가지 그룹으로 구별되었으며, 가장 공중합 특성이 우수한 촉매는 Catalyst 3과 4로서 모두 긴 일직 그룹이 다리리간드에 치환된 촉매들이다. 이들은 1-헥센의 농도가 0.2, 0.4, 0.8 mol/L로 상승함에 따라 이로부터 생성되는 공중합체 내의 1-헥센의 함량은 Catalyst 3의 경우 24.3, 31.6, 43.7%로 증가하였으며, Catalyst 4의 경우 27.1, 32.0, 43.8%로 증가하였다. 두 촉매 사이의 차이는 미미하

여 거의 동등한 수준의 공중합 특성을 가진 것으로 평가되며 이들은 Dow 촉매에 비해 동일한 중합조건에서 작게는 7%, 크게는 14%가 큰 공단량체 함량을 가진 공중합체를 제조하였다. 이것은 실용적인 면에서 매우 중요한 특성이다. 왜냐하면 본 실험에서 사용된 Catalyst 3이나 4를 에틸렌과 1-헥센의 공중합에 투입한다면 동일한 1-헥센 함량을 가진 공중합체를 Dow 촉매보다는 낮은 농도의 공단량체가 존재하는 중합조건에서 제조할 수 있는 것을 말하며, 이것은 곧 폴리올레핀을 보다 높은 생산성의 조건에서 생산할 수 있는 막대한 장점을 제공하기 때문이다. 세 번째로 Catalyst 1과 2, 즉, 다리리간드의 치환체가 없거나 isopropyl인 촉매들은 동일한 공단량체 농도에서 Dow 촉매보다는 높은 함량을 가진 공중합체를 제조하지만 Catalyst 3이나 4보다는 낮은 함량을 가진 공중합체를 제조하여 중간정도의 공중합 특성을 보인다. Catalyst 1과 2는 동일한 조건에서 공단량체의 함량을 14%에서 37%를 가진 공중합체를 제조할 수 있었다. 이것은 Dow 촉매의 17%~30.2%보다는 높지만 Catalyst 3과 4의 18%~43.8%에 비해서는 작은 값이다. 이러한 결과는 본 실험에서 제조된 다리리간드의 구조가 다른 이핵메탈로센은 분자량과 분자량분포는 물론 공중합체 내의 공단량체의 함량을 조절하는 데에도 탁월한 특성을 가지고 있음을 나타내는 것이다. 특히 가장 낮은 분자량을 가진 공중합체를 생성하는 특성을 가진 Catalyst 3과 4가 1-헥센을 가장 많이 함유하는 공중합체를 제조할 수 있다는 것은 매우 흥미로운 결과이다.

## 결론

본 연구에서는 이핵 메탈로센의 다리리간드의 특성이 에틸렌과 1-헥센의 공중합에 미치는 영향을 조사하였다. 구체적으로는 두 개의 CGC 촉매가 4가지의 치환체-수소, isopropyl, *n*-hexyl, *n*-octyl이 결합된 xylyl 다리로 연결된 4가지의 촉매를 사용하여 이들의 공중합 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 중요한 결과들이 관찰되었다.

1) 본 연구에서 도입된 4가지의 이핵메탈로센은 에틸렌과 1-헥센의 공중합에서 대표적인 일반 메탈로센인 Dow 촉매에 비해 활성이 높았으며, 다양한 분자량을 가진 공중합체와 넓은 분자량 분포를 가진 공중합체를 생산할 수 있었으며, 공중합 특성이 우수하여 14%에서 44%까지의 가지수를 포함하는 공중합체를 제조할 수 있는 등 모든 중합특성이 우수하였다.

2) 이핵메탈로센의 활성은 Catalyst 1 > Catalyst 3 > Catalyst 4 > Catalyst 2 > Dow 촉매의 순서로 감소하였다. 이를 이핵메탈로센의 다리리간드로 나타내면 xylyl 다리 > *n*-hexyl이 결합된 xylyl 다리 > *n*-octyl이 결합된 다리 > isopropyl이 결합된 다리의 순서로 활성이 감소한 것이다. 이것은 이핵메탈로센의 다리리간드의 특성을 변화시킴으로 촉매의 중합활성을 조절할 수 있음을 보여주는 것이다.

3) 4가지 이핵메탈로센에서 제조된 에틸렌과 1-헥센 공중합체의 분자량은 Catalyst 2 > Catalyst 1 > Catalyst 3~Catalyst 4로 나타났다. 즉, isopropyl이 결합된 xylyl 다리리간드가  $\beta$ -H 제거반응을 가장 효율적으로 방해하여 고분자량을 가진 고분자가 제조되며 이것은 isopropyl기의 길이와 부피가 전자가 부족한 활성점과 가장 효과적으로 상호작용을 하기 때문으로 이해되었다.

4) 모든 이핵 메탈로센에서 제조된 공중합체의 분자량분포는 일반 메탈로센에서 제조된 공중합체의 분자량분포보다 훨씬 넓은 2.8~7.92였

다. 이것은 다리리간드로 연결된 동일한 화학적 구조의 CGC가 중합계에서는 서로 다른 특성을 가진 활성점을 생성하기 때문으로 설명된다.

5) 공중합체에 함유된 공단량체의 함량 즉, 가지수도 이핵메탈로센의 구조에 따라 다양하게 나타났다. 공중합체에 포함된 가지수는 촉매에 따라 Catalyst 3~Catalyst 4 > Catalyst 1~2 > Dow 촉매의 순서로 감소하였다.

요약하면 이핵메탈로센의 다리리간드의 기본적인 구조를 xylyl로 하고 이에 결합된 치환체를 isopropyl, *n*-hexyl, *n*-octyl로 변화시키면 중합활성, 제조된 고분자의 분자량과 분자량분포 그리고 공중합체 내에 함유된 가지수 등을 다양하게 조절할 수 있었다. 고분자의 분자량과 분자량분포 및 공중합 특성을 조절할 수 있다는 것은 곧 이핵메탈로센을 사용하여 고분자의 미세한 구조를 정밀하게 조절할 수 있음을 뜻하는 것으로서 매우 의미있는 결과이다. 특히 다리리간드의 특성에 따라 활성은 Catalyst 1이 가장 크고, 가장 높은 분자량을 가진 고분자는 Catalyst 2에 의해 제조되었으며, 가지수가 가장 많은 공중합체는 Catalyst 3과 4에 의해 생성되었다. 이러한 결과는 원하는 중합 특성과 구조를 가진 고분자를 정하고 이에 가장 적합한 중합시스템을 선정하는 tailor-made polymer synthesis system이 이핵 메탈로센을 활용함으로써 가능할 수 있음을 보여주는 것이다. 향후 더욱 다양한 구조를 가진 이핵메탈로센의 합성과 이를 이용하여 다양한 고분자를 제조하는 실험을 통해 정밀 구조제어 고분자제조는 더욱 구체적인 합성 방법으로 개발될 것이다.

**감사의 글:** 본 연구는 2009년도 영남대학교 학술연구구조성비 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- H. Braunschweig and F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 2691 (2006).
- A. S. Rodrigues and J. F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 2137 (2008).
- L. K. Johnson, S. D. Ittel, and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000).
- K. Matyjaszewski and J. H. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
- C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001).
- R. Poli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 5058 (2006).
- K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J. S. Wang, *Macromolecules*, **28**, 2093 (1995).
- M. N. Nguyen, C. Bressy, and A. Margaillan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5680 (2005).
- N. T. B. Linh, N. T. D. Huyen, S. K. Noh, W. S. Lyoo, S. S. Han, and D. H. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 3438 (2009).
- S. K. Noh, W. Jung, H. Oh, Y. R. Lee, and W. S. Lyoo, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 5000 (2006).
- S. K. Noh, S. Kim, J. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, H. B. Lee, and S. W. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3717 (1997).
- S. K. Noh, M. Lee, D. H. Kum, K. Kim, W. S. Lyoo, and D. H. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1712 (2004).
- X. H. Xiao, B. C. Zhu, X. T. Zhao, Y. A. Wang, and J. Q. Sun, *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 2432 (2007).
- X. H. Xiao, J. Q. Sun, X. Lia, H. F. Li, and Y. G. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **267**, 86 (2007).
- J. Q. Sun, Y. Nie, H. Ren, X. H. Xiao, Z. Z. Cheng, and H. B. Schumann, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2980 (2008).
- N. Guo, C. L. Stern, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2246 (2008).
- A. Motta, I. L. Fragala, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3974 (2009).
- J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, and S. Lai, *Eur. Pat Appl.*, Ep. 416 (1991).
- J. P. Fackler, *Inorganic Syntheses*, A Wiley Interscience Publication, New York, p. XXI.135 (1982).