

플라스틱 제조의 새로운 화학 도구

- 메탈로센 촉매라고 불리우는 작은 분자기계가 플라스틱 산업생산에 혁명을 불러 일으키고 있다.

이 동 호 · 홍 성 철 역

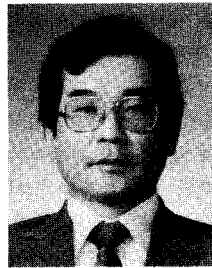
중세의 연금술사는 납을 황금으로 바꾸기 위하여 노력했었으나, 그것이 헛된 것이었음을 이제는 누구나 알고 있다. 오늘날에도 우리는 값싼 원료를 고가의 제품으로 바꾸는 방법을 찾기 위하여 노력하고 있다. 중세 연금술사가 주문과 약초로 마법을 걸었다면, 현대판 마법의 약은 바로 촉매라고 불리우는 물질이다. 촉매는 새로운 화학반응을 일으키거나 혹은 너무 느려서 경제적인 가치가 없는 화학반응의 속도를 높이는 역할을 하며, 이 현대판 마법이 우리 사회에 끼친 영향은 실로 막대하다.

촉매는 여러가지 중요한 역할 중에서 특히 현대사회에서 없어서는 안되는 몇몇 중요한 플라스틱의 개발을 가능하게 하였다. 플라스틱은 단량체라고 불리우는 작은 유기 물질들을 서로 묶어 긴 사슬로 된 고분자라는 물질로 얻어지는 것이다. 이 물질은 현대사회의 너무나 큰 부분을 차지하고 있어서 플라스틱이 없는 사회는 상상하기조차 힘들다. 플라스틱은 빛, 물 및 부식에 대한 저항성 등 여러가지 우수한 성질들을 가지고 있다. 개발자들은 이를 이용하여 수도관, 비닐봉지, 머리빗, 섬유, 식품과 약의 포장재 등을 만들었으며, 오늘날 플라스틱 산업은 석유화학 산업계의 중요한 축을 형성하고 있다.

이렇게 널리 보급되어 있음에도 불구하고 1950년대 이래 촉매로 합성된 고분자들은 그 구조적 특징이나 사슬의 길이 등이 거의 조절되지 못하였다. 특수한 용도를 목적으로 정밀하게 제어된 물리적 성질을 지닌 고분자들을 얻기 위하여는 고분자 중합반응을 제어할 수 있는 촉매를 사용하여야 한다. 예를 들어 기어에 사용되는 고분자는 매우 우수한 내구성을 가져야 하며 파이프에 사용되는 고분자는 고온에서도 견디어야 한다. 그러나 이러한 고분자의 제조는 촉매에 대한 확실한 이해 없이는 불

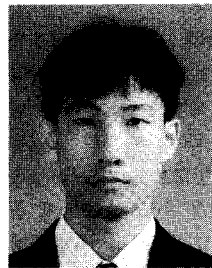
가능한 일이다.

지난 20여년 동안에 고분자 중합반응을 보다 완벽하게 제어할 수 있는 새로운 촉매에 대한 중요한 연구가 진행되어 왔으며, 이러한 결과로 얻어진 것이 바로 메탈로센 촉매이다. 이 메탈로센 촉매로 이미 수억 파운드의 고성능 플라스틱이 제조되고 있으며, 따라서 머지않아 메탈로센 촉매로 합성된 고성능 플라스틱 제품을 우리 주위에서 흔히 볼 수 있게 될 것이다.



이동호

1975 서울대학교 응용화학과 (공학박사)
1976~ 경북대학교 고분자공학과 교수
현재



홍성철

1996 서울대학교 공업화학과 (공학박사)
1997~ 일본 북육선단과학기술대학원
1998 K. Soga 교수연구실 (Postdoctorate)

New Chemical Tools to Create Plastics(by John A. Ewen, *Scientific American*, p. 86-91, May, 1997)

(Translated with Permission, Copyright ©1997 by Scientific American, Inc. All Rights Reserved)

경북대학교 고분자공학과(Dong-ho Lee, Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea)

북육선단과학기술대학원(Sung Chul Hong, Prof. K. Soga's Laboratory, JAIST, Ishikawa, Japan)

고분자를 합성하기 위한 촉매의 역사는 1950년대 중반까지 거슬러 올라가며, Karl Ziegler와 Giulio Natta가 에틸렌과 프로필렌으로 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 합성하는 방법을 개발한 것이 그 시작이다. 이 위대한 연구업적으로 Ziegler와 Natta는 1963년 노벨 화학상을 공동수상하였고, 그들이 개발한 이 간단한 플라스틱이 오늘날에도 석유화학 산업계의 근간을 이루고 있다. 에틸렌과 프로필렌은 탄소와 수소로 이루어진 간단한 화합물로서 석유화학산업에서 막대한 양이 싼 값으로 생산되고 있다. 에틸렌은 두개의 탄소원자로, 프로필렌은 세개의 탄소원자로 이루어져 있으며, 둘 다 탄소와 탄소 사이에 반응성이 큰 이중결합을 가지고 있다. Ziegler-Natta 촉매는 이 이중결합을 공격할 수 있는 금속원자를 포함한 고체와 액체성분으로 구성된다. 촉매의 금속원자는 이중결합을 공격하여 이온에 있는 다른 단량체의 탄소원자와 단일결합을 형성하게 함으로써 점차적으로 긴 사슬의 고분자를 생성한다.

이러한 반응에 의하여 폴리에틸렌은 지그재그형의 탄소원자촉과 이 탄소원자를 둘러싸고 있는 수소원자로 이루어진 구조를 갖는다. 폴리프로필렌은 이 탄소원자촉에 하나 걸러 하나씩, 하나의 탄소원자와 세개의 수소원자로 이루어진 메틸기가 붙어있는 구조를 가지며, 폴리에틸렌에 비하여 단단하기 때문에 용도가 매우 넓다.

일반적으로 폴리에틸렌은 탄소원자촉에 “결가지”를 가질 수 있으며, 결가지의 조절은 폴리에틸렌의 가공면에서 아주 중요하다. 결가지가 없는 폴리에틸렌은 잘 부서지는 반면에, 결가지를 가지면 폴리에틸렌의 미세결정들이 서로 묶여짐에 따라 잘 찢어지지 않는 성질을 갖게 된다. Ziegler-Natta 촉매는 결가지의 형성을 효과적으로 제어하지 못하기 때문에 찢김에 강한 폴리에틸렌을 만들지 못한다.

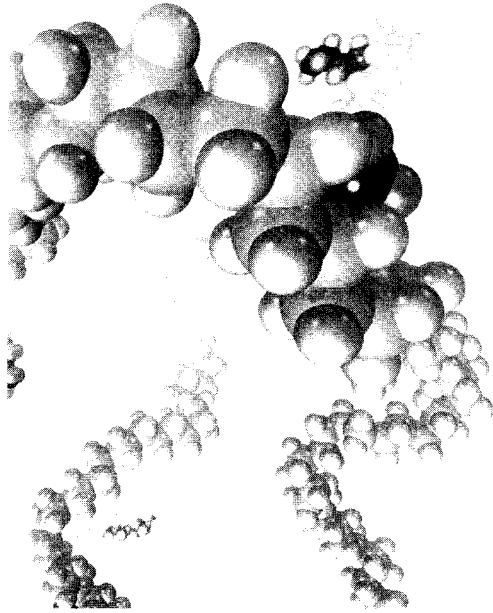
폴리프로필렌은, 폴리에틸렌과 달리, 사슬촉에 탄소원자가 하나씩 붙어 있어서 중합시 탄소원자의 위치를 어떻게 제어하느냐 하는 것이 중요한 문제가 된다. 누구나 한 두번쯤은 이사를 할 때 책을 쌓아 묶어 본 경험이 있을 것이다. 이때에 책 등을 모두 같은 방향으로 가도록 쌓을 수도 있고 불규칙적으로 아무렇게 쌓을 수도 있으며 책 등이 한번씩 서로 엇갈리도록 쌓을 수도 있을 것이나, 어떻게 쌓느냐에 따라서 그 안정성은 크게 다를 것이다. 마찬가지로 폴리프로필렌의 경우에서 지그재그형의 탄소원자 사슬촉에 하나 걸러 하나씩 붙어있는 메틸기를 어떤 방향으로 배열하느냐에 따라서 그 성질이 달라지게 된다. 따라서 고성능의 폴리프로필렌을 합성하기 위해서는 이러한 프로필렌의 배열을 정밀히 조절하는 것이 매우 중요하다.

내가 촉매와 인연을 갖게 된 것은 Houston 근처에서 자리 잡고있는 Exxon사의 장기연구그룹에 촉매전문가로 참가하게 된 1980년으로 거슬러 올라간다. 촉매는 마치 기계처럼 움직이며, 따라서 보다 나은 촉매를 설계하기 위하여는 촉매가 과연 어떻게 움직이는가에 대한 이해가 절실했다. Ziegler-Natta 촉매에 대한 지금까지의 연구는 주로 시행착오의 반복에 의한 개선 뿐으로, 그 어느 누구도 금속원자를 둘러싸고 있는 촉매 내의 구조를 알지 못하였다. 그러나 이 촉매 내의 구조가 그 촉매의 작용과 나아가서 합성된 고분자의 성질을 결정함에 따라 나의 첫 목표는 Ziegler-Natta 촉매의 작용기구를 이해하는 것으로 정해졌다.

촉매의 구조와 대칭성의 미묘한 제어는 그 촉매로 제조된 고분자에 엄청난 영향을 미친다. 이는 자연이 효소를 사용하여 생체내의 헤아릴 수 없을 정도로 많은 복잡한 물질들을 합성해 내는 것과 같은 원리이다. 오늘날의 화학자들은 비록 큰 분자물질에 대해서는 어렵다고 할지라도, 작은 물질의 합성을 정밀히 제어하는 것은 어느 정도 가능하다. 따라서 잘 제어되어 있고 안정하며 단 하나의 활성점만을 가지는 작은 분자물질들을 합성하기로 하였으며, 이 물질이 합성해낸 고분자의 구조를 조사함으로써 그 분자물질의 작용기구를 알 수 있을 것으로 생각하였다.

이러한 나의 생각에 가장 큰 영향을 끼친 것은 Ziegler-Natta 촉매에 대한 Piet Cossee의 이론이다. Cossee는 1960년대에 성장 중인 고분자 사슬과 단량체가 촉매의 중심금속원자에 동시에 일시적인 결합을 형성한다고 제안하였다. 성장사슬말단은 단량체에 전기적으로 끌리게 되어 결국 단량체 쪽으로 이동하게 되며, 결과적으로 단량체는 성장사슬에 삽입결합하여 성장사슬은 더욱 자라게 된다. 사슬이 이동해 간 빈 위치에는 새로운 단량체가 결합하여 다시 사슬의 이동반응이 일어나게 되고, 이러한 연속적인 반응의 결과로 고분자 사슬은 계속 성장하게 된다고 제안하였다.

영국의 노벨상 수상자인 Geoffrey Wilkinson의 연구실에서 일하던 John Birmingham에 의하여 1953년에 처음으로 합성된 메탈로센이라는 분자물질로부터 나의 일을 시작하기로 하였다. 종래의 Ziegler-Natta 촉매와 마찬가지로 메탈로센 촉매는 중심금속을 가지고 있는데, 그 중심금속은 한 분자 내에 하나씩 있으며 보통 지르코늄 또는 티탄이다. 금속원자는 다섯 개의 탄소원자로 구성된 두 개의 오각 탄소고리와 또 다른 두 개의 단일 탄소원자에 연결되어 있다. 탄소원자로 구성된 고리가 매우 중요한 역할을 하는데, 이 탄소고리는 마치 조개처럼 입체적으로 금속원자를 둘러싸고 금속원자에 전기적인 영향을 주어서 그 중심금속이 단량체의 탄소-탄소 이중결합



폴리프로필렌의 3형태

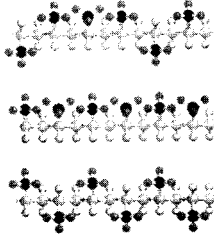


그림 1. 주요 현대 플라스틱으로 메탈로센으로도 만들 수 있는 폴리에틸렌(위쪽)과 폴리프로필렌(아래쪽의 3 형태)이 있다. 탄소원자축에 결합된 곁가지 탄소원자의 불규칙한 배열(위)은 구조적으로 약한 성질을 나타내나 이소타틱(중간)과 신디오타틱(아래) 폴리프로필렌은 유용한 성질을 가지고 있다.

을 공격하기 쉽게 한다.

이미 1957년에 Natta와 David Breslow, Norman Newburg 등의 연구 결과로부터 티탄 메탈로센이 에틸렌의 중합에서 촉매역할을 한다는 것을 알고 있었다. 그러나 그 중합반응은 너무 느려서 공업적으로는 전혀 관심을 끌지 못하였다. 그러나 1976년에 Hamburg 대학의 Hansberg Sinn과 Walter Kaminsky는 아주 작은 양의 물이 첨가되면 메탈로센의 중합반응이 놀라울 정도로 빨라진다는 것을 발견하였다.

소련 과학아카데미의 F. Dyachovskii와 A. K. Shilova 그리고 A. E. Shilov가 1967년에 보고한 내용을 떠올렸는데, 그들은 메탈로센의 중심금속은 양전하를 띠고 있으며 전통적인 Ziegler-Natta 촉매와 기본적으로 같은 방법으로 작용한다고 보고하였다. 이들의 결과로부

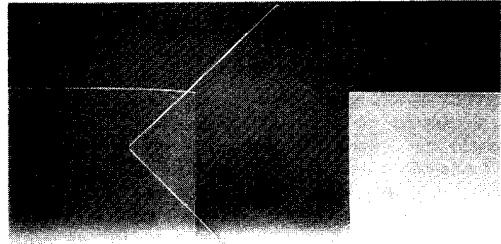


그림 2. 신디오타틱 폴리프로필렌(위쪽 사진의 왼쪽과 중간)은 보통의 이소타틱 폴리프로필렌(오른쪽)에 비하여 특히 투명성이 뛰어나다. 메탈로센으로 제조된 폴리에틸렌(아래쪽 사진)은 이미 상업화되어 있으며 기존의 촉매로 얻은 것에 비하여 찢김강도가 훨씬 크다.

터 메탈로센도 어떤 특정한 조건이 만족된다면 공업적으로도 응용 가능하다는 확신을 가지게 되었다.

메탈로센을 연구하게 된 또 다른 이유는 메탈로센 내의 두 개의 오각 탄소고리가 10개의 수소원자를 가지고 있다는 것이었다. 이들 수소원자를 다른 원자나 치환체로 바꿈으로써 메탈로센의 성질을 다양하게 바꿀 수 있을 것으로 생각하였는데, 이는 실제로 폭발적인 잠재력을 가진 분야였다. 그리고 또 한가지 놀라운 사실은 그때까지 누구도 이 분야에 대하여 체계적인 연구를 하지 않았다는 점이었다.

이론으로부터 현실로

고압반응기에서 몇 밀리그램 정도의 지르코늄 메탈로센이 몇 백그램의 플라스틱을 한시간 안에 만들어 낸다는 사실을 확인하였다. 그러나 보다 실용적인 촉매를 만들어 내기 위하여는 좀 더 많은 기술개선이 필요하였다. 내가 생각한 방법은 우선 중심금속을 둘러싸고 있는 탄소고리에 치환기를 붙임으로써 활성점 주위의 복잡성을 바꾸는 것이었다. 실제로 많은 화학반응은 활성점의 주위에 얼마나 많

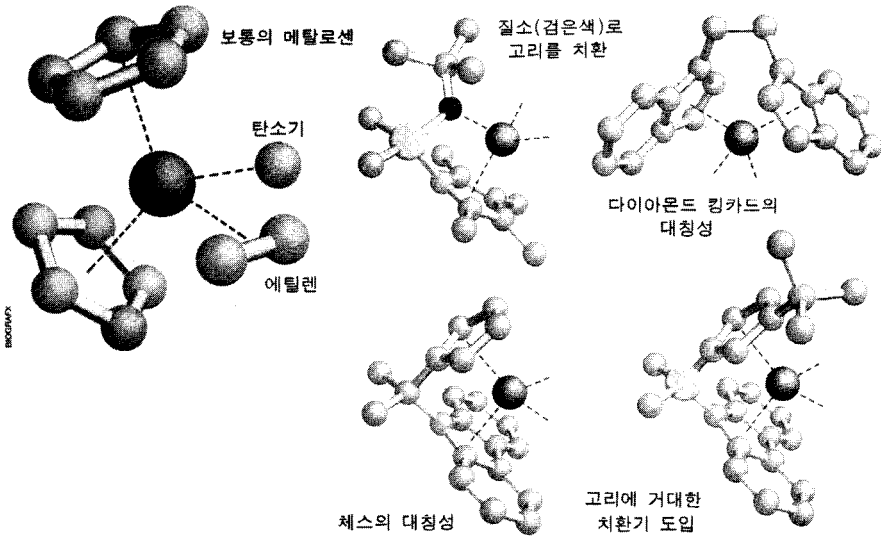


그림 3. 활성화된 메탈로센(위)의 중심원자(검은색)에 에틸렌 분자와 중합반응을 개시할 탄소기가 결합되어 있다(수소원자는 생략). 두개의 오각 탄소고리 중의 하나를 질소로 바꾼 메탈로센은 고온에서도 높은 활성을 보여준다. 다이아몬드 킹 카드 모양의 분자는 회전 대칭성을 가지고 있어 이소탁틱 고분자를 합성한다. 체스판과 같은 거울 대칭성을 가지고 있는 메탈로센은 신디오택틱 고분자를 합성한다. 탄소고리의 한 쪽에만 큰 치환기를 붙인 메탈로센도 이소탁틱 고분자를 만든다.

은 공간적인 여유가 있나 하는 것에 초점이 맞추어져 있다.

폴리에틸렌의 중합으로부터 시작하기로 하고, 우선 오각 탄소고리의 수소를 하나씩 탄화수소기로 바꾸어 나감에 따라 점차로 그 경향성이 드러나기 시작했다. 탄소고리에 전자를 주는 기를 치환시키기에 따라 촉매의 에틸렌 단량체에 대한 반응성이 점점 커져 갔고 이에 따라 얻어진 고분자 사슬의 길이도 점점 길어져 갔다. 그러나 너무 많은 치환기를 가지게 되면 탄소고리가 너무 복잡하게 되고 그 결과로 촉매활성은 감소하였고 고분자 사슬의 길이가 작아졌다. 이 결과는 종래에는 불가능했던 고분자 성질의 직접적인 제어가 가능하다는 것을 의미하였다. 실제로 오늘날 메탈로센 촉매에 의하여 아주 작은 분자량으로부터 아주 큰 분자량까지 다양한 종류의 고분자를 만들어 낼 수 있다.

두 개의 오각 탄소고리에 있는 10개의 수소를 모두 하나의 탄소기로 바꾸어 보았는데, 이 촉매는 에틸렌과 프로필렌의 혼합물에서 에틸렌에 대한 반응성이 프로필렌에 대한 반응성보다 250배나 컸다. 이는 물론 프로필렌 분자가 에틸렌 분자보다 크기 때문이었지만, 이 사실은 탄소고리에 많이 치환된 메탈로센은 작은 단량체에 대해 보다 높은 선호도를 가진다는 것을 의미하였다. 이는 매우 중요한 사실을 시사해 주었다. 즉, 탄소고리에 치환기가 많은 메탈로센은 프로필렌이나 그보다 큰 단량체의 존재 하에서도 긴 사슬의 결정성 폴리에틸렌을 만들어 낼 수 있다는 것이다. 이는 실제로 보다 많이 치환된 메탈로센과 적게 치환된 메탈로센의 혼합물을 사용함으로써 단일 반응기 안에서 동시에 몇 개의 다른 잘 제어된 반응을

일으킬 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 단 한번의 반응에 의하여 결정성 폴리에틸렌과 곁가지를 가지고 있는 고분자의 블렌드물을 제조할 수 있다.

다음으로 보다 어려운 실험에 도전하기로 하여, 탄소고리와 탄소고리 사이를 실리콘 원자로 묶어보았다. 이렇게 두 고리 사이에 다리를 놓게 되면 두 고리 사이가 벌어져서 마치 조개껍질을 여는 것과 같은 형상이 된다. 그 영향은 대단하여 이렇게 개질된 메탈로센은 프로필렌이나 보다 큰 단량체에 대한 반응성이 훨씬 증가하였다. 이 촉매(또는 이와 닮은 촉매)는 실제로 오늘날 큰 단량체를 고분자에 곁가지로 도입하고자 할 때 사용되고 있다.

이제 메탈로센이 아주 유용한 성질을 가지고 있다는 것은 매우 분명한 사실이지만 아직까지도 몇몇의 기술적인 문제들이 남아있다. 촉매가 특정한 담체에 담지되지 않으면 마치 먼지같은 고분자가 생성되어 서로 엉겨붙고 아무 것이나 달라붙는다. 그러나 이 문제는 불과 몇년 전에 아주 우연한 방법으로 해결되었다. 1990년에 Dow Chemical사의 James C. Stevens는 탄소고리 중의 하나가 질소원자로 치환된 티탄 메탈로센 촉매를 시험하고 있었다. 이 촉매는 비교적 높은 온도에서 빠른 속도로 폴리에틸렌을 생성하기 때문에 Dow사에서는 이를 실제로 플라스틱 생산에 사용하고 있었다(보통의 경우 섭씨 50도 내지는 70도이지만, 다우사는 섭씨 120도 이상의 고온에서 반응을 시킨다). 이러한 Dow사의 공정에서 고분자는 녹아있는 상태이므로 위에서 언급한 문제는 발생하지 않았다.

Dow사는 이 촉매를 재빨리 도입하였는데, 이 촉매의

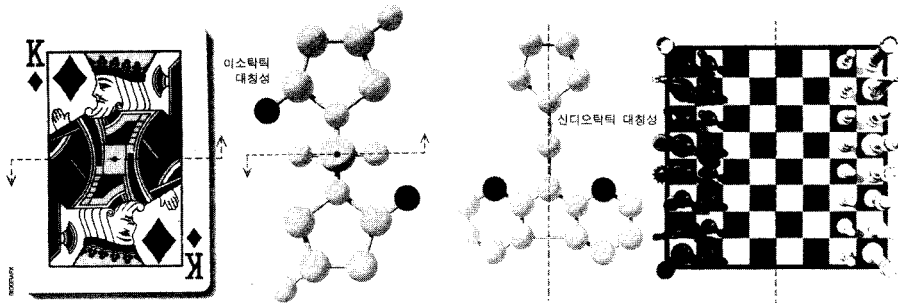


그림 4. 마치 조개 같은 구조를 가진 메탈로센 촉매를 퍼서 평면적으로 보였으며, 촉매의 중심금속은 나타내지 않았다. 왼쪽에 있는 분자는 카드와 같이 회전 대칭성을 가지고 있어서 왼쪽에서 보든 오른쪽에서 보든 같으며, 이러한 대칭성에 의하여 단량체는 고분자 사슬에 항상 같은 배향으로 삽입되어 이소탁틱 폴리프로필렌이 생성된다. 반대로 오른쪽에 있는 분자는 체스판과 같이 거울 대칭성을 가지고 있어서, 성장 고분자 사슬이 왼쪽 또는 오른쪽으로 이동함에 따라 단량체의 결합 배향이 번갈아 가며 바뀌게 되어 신디오택틱 폴리프로필렌이 얻어진다. 검은색으로 표시된 원자가 고분자 사슬의 정지반응을 억제하는데 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀졌다.

또 다른 특징 중의 하나는 다른 보통의 메탈로센과는 달리 열려 있는 구조를 가지고 있으므로 아주 빠른 중합이 가능하다는 것이다. 이에 따라 중합 중에 있는 사슬의 중간에 별도의 고분자 사슬이 걸가지로 삽입된 특별한 구조의 폴리에틸렌을 얻을 수 있는 것이다. 이러한 폴리에틸렌은 유연성이 큰 관계로 전기케이블의 절연체로서 최적의 품질을 가지게 된다.

다른 여러 종류의 메탈로센도 다양한 종류의 공정에서 폴리에틸렌을 중합하는데 쓰이고 있다. 메탈로센에 의하여 합성된 이들 폴리에틸렌은 종래의 Ziegler-Natta 촉매에 의하여 합성된 폴리에틸렌에 비하여 놀랍도록 우수하면서도 균일한 성질을 보여주고 있다. 고분자 제조자들은 특정 용도에 최적의 사슬길이와 걸가지 함량을 가진 폴리에틸렌을 제조할 수 있게 된 것이다.

대칭성의 마력

1982년부터 폴리프로필렌을 제조하는 일에 뛰어들었는데, 폴리프로필렌은 단량체가 삽입될 때 서로 다른 두 개의 거울대칭성이 존재하기 때문에 폴리에틸렌보다 더 어려운 과제였다. 앞에서 언급한 바와 같이 폴리프로필렌은 탄소와 탄소의 지그재그축에 메틸기가 붙어있는 구조로 되어있다. 이 메틸기가 폴리프로필렌 사슬내에서 같은 방향으로 배열되어 있는 것을 이소탁틱 폴리프로필렌이라고 부르며, 이소탁틱 폴리프로필렌은 단량체들이 불규칙적으로 배열되어 있는 것에 비하여 더 잘 쌓여질 수 있기 때문에 결정성이 크고 단단하다.

고품질 이소탁틱 폴리프로필렌을 제조한다는 것은 99% 이상의 확률로 단량체가 한 쪽으로 배향하도록 하는 것으로 요약된다. Salerno 대학의 Adolpho Zambelli가 수행한 연구로부터 이러한 조건을 만족시키기에는 두가지 방

법이 있다는 것을 알고 있었다. 그 중 하나는 “사슬말단 규제”라고 불리는 방법으로 몇몇 촉매가 영하 30도 내지 영하 80도의 저온에서 보여주는 거동이다. 이러한 저온에서는 촉매에 배위되어 있는 고분자 사슬의 이동속도가 느려지고 따라서 어느 정도 길이의 이상적인 단량체 배열이 가능하게 된다. 그러나 이 제어 방법은 반응 도중에 오류가 많이 일어나서 메탈로센에 적용시켜본 결과 입체조절이 되어 있는 구간의 길이가 너무 짧았다. 이에 따라 얻어진 고분자는 너무 유연하고 저온에서 녹기 때문에 상품화하기에는 어려웠다.

프로필렌 단량체의 입체배향을 제어하는 두번째 방법은 촉매 자체의 입체대칭성을 조절함으로써 단량체가 원하는 방향으로만 삽입되도록 하는 것이다. 이는 마치 자물쇠의 열쇠와 같은 원리이다. 구조와 방향이 맞는 열쇠가 아니고는 자물쇠를 열 수 없다. 이 두번째 방법에 눈을 들었을 때 Cossee의 “back-skip”이라고 불리는 이론에 주목하였다. 앞에서 설명한 바와 같이 촉매의 중심금속에는 두 개의 반응장소가 있어서 각각 성장사슬과 단량체가 배위하고 그 후 성장사슬이 이동하며 단량체 삽입이 일어나 사슬이 성장하게 된다. 그러나 문제는 각 반응장소에 단량체가 배위될지라도 그 배향이 두 개의 반응장소가 항상 같은 지는 알 수 없다는 것이다. 그러나 Ziegler-Natta 촉매로 합성된 폴리프로필렌은 이소탁틱형이다. Cossee는 직관적으로 성장사슬이 이동하여 단량체가 삽입되고 난 후에 비어 있는 반응장소에 새로운 단량체가 삽입되기 전에 성장사슬이 아주 빠른 속도로 원래의 자리로 되돌아가면 단량체는 항상 같은 방향으로만 배향되고 따라서 이소탁틱 폴리프로필렌의 제조가 가능하다고 생각하였다.

그러나 Cossee의 이러한 “back-skip” 이론이 메탈로센에서도 적용되는가 하는 것은 확실치 않았다. 따라서 메탈로센의 경우에 이소탁틱 폴리프로필렌을 제조하기 위하여는 어느 반응 장소에서 보아도 단량체가 같은 배향

을 가지도록 하는 것이 중요하였다. 이 구조는 카드놀이를 할 때 책상의 어느 쪽에서 보아도 같은 모양을 하고 있는 다이아몬드 킹 카드의 구조와 같은 것이다. 이렇게 하면 "back-skip"이 실제로 일어나는 지의 여부에 관계없이 단량체는 항상 같은 방향으로 배향하게 된다. 그러나 메탈로센에는 또 하나의 복잡한 문제가 있었는데, 메탈로센의 탄소고리는 빨리 회전하고 서로 위치를 바꾸기 때문에 두 개의 고리를 다리로 묶어서 구조를 단단하게 해야 했다.

독일 Konstanz 대학의 유기금속화학자인 Hans Brintzinger는 이 조건을 만족시키는 티탄 메탈로센을 합성하였다. 두 개의 탄소고리를 두 개의 탄소원자로 구성된 다리로 묶었고 고리에 유기치환체를 붙여서 어느 쪽에서 보아도 동일한 입체구조를 가지도록 하였다. 이때에 얻어지는 고분자는 Cossee의 "back-skip"이론에 관계없이 이소타틱의 구조를 가지게 된다.

성공의 가능성은 작다고 생각했지만 승부는 그 때부터였다. 지금까지도 틀루엔 용매를 넣은 유리반응기 안에서 소용돌이치고 있는, 메탈로센으로 중합된 최초의 결정성 이소타틱 폴리프로필렌을 보던 기쁨을 잊을 수 없다. Mialn의 Paolo Corradini의 연구진은 계산을 통하여 개질된 두 개의 탄소고리가 동시에 작용하여 성장사슬을 그들로부터 멀어지게 하기 때문에 프로필렌 단량체는 이소타틱 고분자를 형성하기 쉬운 배향을 가지고 반응장소에 들어간다고 보고하였다. 이렇게 되면 성장사슬과의 삽입 반응을 거쳐 이소타틱 폴리프로필렌은 중합하게 된다. 나중에 카드의 대칭성을 가지고 있지 않은 메탈로센으로 프로필렌을 중합하여 보았는데, 이 경우에는 두 개의 탄소고리는 더 이상 동시에 단량체의 배향을 제어할 수 없기 때문에, 기대했던 대로 얻어진 고분자 안의 단량체는 불규칙적으로 배향하고 있었다.

그러나 Brintzinger의 메탈로센에 의하여 얻어진 폴리프로필렌은 Ziegler-Natta 촉매에 의하여 얻어진 기존의 이소타틱 폴리프로필렌과 경쟁하기에는 너무 많은 삽입 오류를 가지고 있었다. 그래서 Brintzinger의 것보다 더 큰 치환기를 가진 메탈로센을 사용하여 보다 더 개선된 폴리프로필렌을 얻었다. 그러나 이 경우에는 사용하는 티탄 메탈로센이 사용온도에서 빨리 활성을 잃는 문제를 지니고 있었다.

그러던 중 Exxon사는 프로필렌 중합용 메탈로센의 연구에 더 이상의 관심이 없음을 표명하였고, 이 회사를 1984년에 떠났다. Exxon사에서 허가를 얻은 후 나의 일을 그 해 하반기에 발표하였고 그 논문은 수 많은 과학적인 관심을 불러 일으켰으며, 1985년에 Fina Oil and Chemical사에 입사하였다.

5년 후, 메탈로센은 촉매화학계 최대의 핫-이슈로 떠올랐지만, 그 때에 이미 우리는 메탈로센 촉매에 의한 폴리프로필렌의 상업화에 상당히 근접해 있었다. Exxon사

는 메탈로센에 대한 나의 연구 거의 전부를 소유하기 위하여 소송을 제기하였으며, 그 소송과 명예훼손에 대한 나의 역소송은 거의 5년간을 끌어 1995년 배심원들은 나의 정당성을 지지하였다. Exxon사의 연구자들이 Exxon사의 주장을 익명으로 복사하여 전세계 과학자들에게 보낸 죄로 유죄를 선고 받았다. 소송 때 나를 도와준 이들 과학자들에게 항상 감사한 마음을 가지고 있다.

거울대칭성 분자

Fina사에서는 Mike Elder, Larry Jones 등과 함께 자그마한 메탈로센 연구그룹을 만들었다. 이렇게 우리는 메탈로센 폴리프로필렌의 상업적인 생산을 위한 전세계적인 연구에 동참하게 된 것이다.

1985년에 Kaminsky와 Brintzinger는 더 나은 이소타틱 폴리프로필렌을 중합하기 위하여, Brintzinger형 지르코늄 메탈로센의 연구를 시작하였다. 이전에 내가 연구한 것도 Brintzinger형이었지만 그 때에는 중심금속이 티탄이었다. 지르코늄 화합물은 높은 활성을 보였지만 아직도 고분자 사슬의 길이는 실용화에 필요한 길이의 10분의 1정도에 불과하였다. 합성된 고분자는 잘 깨어지는 약성형이었고 매우 낮은 용점을 가지고 있었다. 지르코늄 중심금속을 하프늄으로 바꾸어 보았지만 높은 용점의 고분자를 얻는 데는 실패하였다.

그러나 우리는 결국 더욱 단단한 구조의 메탈로센을 이용하여 고분자의 용점을 올리는데 성공하였다. 메탈로센의 두 개의 오각 탄소고리를 실리콘 원자로 연결하였고 각 탄소고리에는 실리콘 다리의 반대쪽으로 큰 치환기를 붙임으로써 단량체의 결합시 방향의 오류를 일으킬 수 있는 공간을 최소화하였다. 현재 상업적인 메탈로센은 모두 이러한 우리의 연구를 바탕으로 하고 있다.

1987년에 Cossee의 사슬이동(두 반응장소 사이를 성장사슬이 반복적으로 이동하는 것) 즉 "back-skip" 이론이나 Dyachovskii의 메탈로센 중심금속 양전하 이론에 대한 엄밀한 조사를 시작하였다. 만약 메탈로센 반응장에서 실제로 사슬의 이동이 일어난다면 폴리프로필렌 사슬 내의 단량체의 방향을 서로 엇갈리게 배열하는 것이 가능할 것이며, 신디오타틱으로 불리워지는 이러한 배열은 맑은 유용한 성질을 나타낸다. 이소타틱형에 비하여 신디오타틱형은 충격에 더 강하며, 더 투명하고, 여러가지 화학물질에 더 안정하며, 음식이나 의약기구의 소독에 쓰이는 감마선에 의한 분해에도 더 강하다.

그 당시에 이러한 형태의 고분자는 실험실에서 아주 소량만이 생산가능했다. 그러나 메탈로센의 두 개의 반응장이 거울에서 마주보고 있는 것과 같은 대칭성을 갖는다면 신디오타틱형의 폴리프로필렌을 대량 생산하는 것이 가

능하다고 생각되었다. 이것은 마치 경기시작 전의 체스판과 같은 대칭성을 갖는 것으로, 백마 쪽의 여왕마는 왕의 왼쪽에 있지만, 흑마 쪽에서는 그 반대이다.

특별한 근거가 없이 나의 육감을 쫓아, 오각 탄소고리의 양쪽에 육각 탄소고리가 붙어있는 화학물질을 선택하였다. 이 화합물의 가운데 오각 탄소고리와 또 하나의 오각 탄소고리는 다리를 통하여 연결되었다. 이 실험은 Dyachovskii나 Cossee의 이론을 뒷받침하는 최초의 것이었다. 즉, 양전하를 띤 금속원자에서의 사슬이동은 이 메탈로센이 신디오탁틱 폴리프로필렌의 중합을 가능하게 하는 것이다. 몇몇 노련한 화학자들은 처음에는 이 사실을 믿으려 하지 않았으나, 신디오탁틱 폴리프로필렌의 중합을 가능하게 하는 것은 체스판의 대칭성을 가지고 있는 촉매의 구조와 성장 고분자 사슬의 이동 이외에는 아무 것도 없다. 두 개의 반응장에 서로 다른 배향을 가진 단량체가 결합되고 성장사슬의 왕복운동에 의하여 사슬 내에 삽입됨에 의하여 단량체의 배향이 한 번씩 번갈아 바뀌는 고분자가 생성되는 것이다.

이 촉매는 또한 상업적으로 생산되고 있는 폴리프로필렌과 거의 같은 사슬길이를 가진 폴리프로필렌을 중합할 수 있는 최초의 지르코늄 메탈로센이었다. 사슬길이를 길게 할 수 있는 문제의 핵심은, 나중에 알게 된 것이지만, 개질된 오각 탄소고리안의 특정한 위치에 위치하는 두 개의 탄소원자가 사슬성장의 정지를 억제하는 것이었다. 기존의 지르코늄 메탈로센에 의하여 합성된 고분자는 사슬 길이가 짧아 실용화에는 많은 문제가 있었으나 이 문제는 이렇게 하여 우연치 않게 해결되었다. 신디오탁틱 폴리프로필렌은 수혈통이나 무균복 등 의료용 용도를 비롯하여 여러 산업분야에서 높은 가격으로 사용되고 있다.

우리가 행한 또 하나의 실험이 Cossee의 이론을 더욱 명확히 증명해 주었다. 만약 신디오탁틱 폴리프로필렌 중합 메탈로센 주위에 단량체가 부족하게 되면 생성되는 고분자의 녹는점이 감소하게 된다. 이 현상은 이 조건하에서는 몇몇 삽입반응에 오류가 발생하기 때문으로 판명되었다. 즉, 반응장에 새로운 단량체가 결합하기 전에 성장사슬이 원래의 자리로 돌아오게 되면("back-skip"하게 되면), 다음 단계의 단량체 삽입시에는 반대 배향이 아닌 같은 배향을 가지게 된다. 이 삽입오류에 의한 불규칙성이 결정구조를 방해하여 녹는점이 낮아지게 되는 것이다.

여러 연구자들이 그 후에도 이 촉매를 계속적으로 변형시키고 있지만, 우리도 또 하나의 새로운 변형된 촉매를 설계하였다. 한 쪽의 두 개의 반응장 중 하나에는 단량체가 항상 같은 방향으로 결합하지만 또 하나의 반응장에는 불규칙적인 배향을 갖도록 한 것이다. 이 촉매로는 예상했던 대로 단량체 배열의 절반 정도가 흐트러진 헤미소탁틱(hemi-isotactic) 폴리프로필렌이 얻어졌다. 촉매의

또 다른 변형 중의 하나는 촉매의 한 쪽에 매우 큰 치환체를 붙이는 것이다. 이렇게 하면 사슬이동에 의하여 그 위치에 있게 된 성장사슬이 입체장애에 의하여 원래의 위치로 재빨리 돌아가게 되고, 얻어진 고분자는 예상과 같이 이소탁틱 구조를 가졌다. 30년전 Cossee는 Ziegler-Natta 촉매에 의한 이소탁틱 폴리프로필렌의 중합을 설명하기 위하여 "back-skip" 이론을 제안하였지만 오늘날 우리는 그의 이론을 바탕으로 하여 명확한 구조를 갖는 촉매를 제조함으로써 동일한 사슬 길이와 녹는점을 갖는 이소탁틱 물질을 제조할 수 있게 된 것이다.

Exxon사는 Ziegler-Natta 촉매의 비밀을 풀라고 나를 고용했지만 아무런 비밀도 발견하지 못했다. 대부분의 의문들은 이미 Zambelli, Cossee 또는 Dyachovskii와 그의 동료들에 의하여 해결되었다. 나는 다만 그들의 이론에 기초를 하여 새로운 촉매를 만들고, 그것을 사용하여 그들의 선견지명을 증명한 것에 지나지 않는다. 그러나 분명한 것은 바로 이 촉매가 지금 40년의 역사를 가진 플라스틱 산업계를 뒤흔드는 새로운 고분자들을 만들어 내고 있다는 것이다.

관 련 문 헌

1. J. A. Ewen, "Ligand Effects on Metallocene Catalyzed Ziegler-Natta Polymerizations", in "Catalytic Polymerization of Olefins", Edited by Tominaga Keii and Kazuo Soga, (Proceedings of the International Symposium on Future Aspects of Olefin Polymerization, 1985), p. 271~292, Elsevier Science, New York, 1986.
2. Richard F. Jordan, *Advances in Organometallic Chemistry*, 32, 325 (1991).
3. J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspelslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, and K. Robinson, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Symposia*, 48-49, 253 (1991).
4. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, and R. M. Waymouth, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34, 1143 (1995).

저자소개: John A. Ewen

1979년 Tulane University에서 화학전공으로 박사학위 취득. 1980~1984년에 Texas주 Baytown에 있는 Exxon Chemical Co.에서 촉매화학자로 근무. 이듬해 Texas주 Deer Park에 있는 Fina Oil and Chemical로 옮겨 지르코늄 촉매와 폴리프로필렌에 대해 연구. 1991년 Houston에 공업 촉매에 대한 컨설턴트 회사인 Catalyst Research Corporation을 설립.