

메탈로센 촉매를 이용한 에틸렌과 시클로올레핀의 공중합 :

I. 촉매의 영향

이동호[†] · 정희경 · 김우식 · 민정은 · 박이순 · 서관호 · 강인규 · 노석균*

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *영남대학교 공과대학 화학공학 및 공업화학부

(2000년 3월 3일 접수)

Copolymerization of Ethylene and Cycloolefin with Metallocene Catalyst :

I. Effect of Catalyst

Dong-ho Lee[†], Hee-kyung Jung, Woo-sik Kim, Kyung-eun Min, Lee-soon Park,

Kwan-ho Seo, Inn-kyu Kang, and Seok-kyun Noh*

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

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

[†]e-mail : leedh@knu.ac.kr

(Received March 3, 2000)

요약: 다양한 종류의 메탈로센 촉매와 공촉매인 개질-MAO(MMAO)을 이용한 에틸렌(E)과 노르보르넨(N)의 공중합에서 중합조건이 촉매 활성 및 공중합체의 구조와 성질 등에 미치는 영향을 조사하였다. 즉 C₂-대칭구조를 가지는 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂ 및 C_s-대칭구조를 가지는 *iPr*(FluCp)ZrCl₂, 그리고 constrained geometry catalyst (CGC)와 이중다리(di-bridged) 지르코노센 등의 다양한 메탈로센 촉매를 사용하여 [N]/[E] 공급비에 따른 촉매 활성, 공중합체(COC)의 열적 성질 및 N 함량을 조사하였다. *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂를 촉매로 사용한 경우에 공촉매의 몰비, 중합 온도 및 공촉매 종류 등의 중합조건을 조사한 결과 [Al]/[Zr]=3000, 40 °C, MMAO 공촉매 등이 적합하였다. [N]/[E] 공급비가 증가됨에 따라 COC내의 N 함량이 증가하는 일반적인 경향을 보였으나, 촉매 활성은 사용된 메탈로센 촉매의 구조에 따라 달랐다. 즉 [N]/[E]가 증가할수록 C₂-대칭구조의 촉매 활성은 감소하였으나 C_s-대칭구조의 경우에는 증가하였다. 촉매활성과 N함량 등을 고려해 보면 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MMAO계에서 비교적 높은 촉매 활성과 COC의 T_g 제어가 용이한 결과를 얻을 수 있었다. 촉매종류에 따른 단량체 반응성비를 Kelen-Tüdös 방법으로 구하였다.

ABSTRACT: The copolymerization of ethylene(E) and norbornene(N) was examined by using various metallocene catalysts and modified-MAO(MMAO) cocatalyst. For C₂-symmetry catalysts such as *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂ and C_s-symmetrical *iPr*(FluCp)ZrCl₂ as well as CGC and di-bridged zirconocene, the effects of catalyst structure and [N]/[E] feed ratio on catalyst activity, thermal property and [N] content of copolymer (COC) was investigated. For *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ catalyst of a constant [N]/[E] feed ratio, the appropriate conditions of [Al]/[Zr] mole ratio, polymerization temperature and cocatalyst structure were found to be 3000, 40 °C, MMAO cocatalyst, respectively. As [N]/[E] feed ratio increased, the incorporation of norbornene to copolymer increased while the activity of catalyst decreased except for *iPr*(FluCp)ZrCl₂. With consideration of catalyst activity as well as N content, it was found that *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MMAO system exhibited relatively high activity and controllable T_g. Monomer reactivity ratio was determined by Kelen-Tüdös method.

Keywords: metallocene, ethylene, norbornene, copolymer, cycloolefin.

서 론

메탈로센 촉매를 이용한 시클로올레핀의 단독중합 및 공중합에서는 Ziegler-Natta 촉매에 의한 경우와는 달리 고리의 개환이 이루어지지 않으며, 에틸렌과의 공중합체는 비결정성 수지로서 시클로올레핀 공중합체 (cycloolefin copolymer, COC)라고¹⁻⁵ 불리운다. COC에 대한 연구는 Mitsui Sekka와 Hoechst를 중심으로⁶ *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, iPr(Ind)₂ZrCl₂, iPr(FluCp)ZrCl₂, Cp₂Zr-Cl₂ 등과 같은 다양한 메탈로센 촉매를 이용하여 시클로부텐, 시클로펜텐, 노르보르넨, 디메타노옥타히드로나프탈렌,⁷ 페닐노르보르넨,^{7,8} 비닐노르보르넨^{9,10} 등의 시클로올레핀 단독중합¹¹ 뿐만 아니라 에틸렌 또는 α-올레핀과의¹² 공중합에 관한 연구가 이루어지고 있으며, 최근에 Mitsui Sekka와 Hoechst에서 [TOPAS], [APEL] 등의 상표로 상업화가 진행되고 있다.¹³

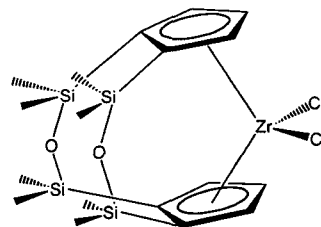
이러한 COC는 고분자의 주사슬에 큰 부피의 고리 구조를 가져 높은 유리전이온도를 가지며, 폴리올레핀 수지로서의 특징인 열안정성, 내광성, 내약품성 등의 화학적 성질과 비결정수지로서의 특징인 기계 특성, 용융특성, 치수정밀성 등의 물리적 성질을 가지고 있다.¹³ 또한, 낮은 복굴절을 가져 폴리카보네이트 및 ABS수지의 대용과 투명성과 저흡습성을 살린 광학재료로서 컴팩트 디스크, 렌즈 등과 광섬유 등으로 응용개발이 진행되고 있으며,^{13,14} 또한 공중합체 내에 존재할 수 있는 이중결합을 사용한 가교, 각종 극성기의 도입 등에 의한 도장성, 접착성, 인쇄성이 개선된 비결정성을 갖는 개질 고분자로의 개발이 이루어지고 있다.^{9,10} 그러나 COC의 제조 조건 및 구조와 성질간의 관계 등에 대한 상세한 자료가 부족하다.

따라서, 본 연구에서는 E과 N의 공중합에서 이미 상품화된 메탈로센 촉매뿐만 아니라 새로운 구조의 이중다리 지르코노센 촉매의^{15,16} 이용 가능성과 공중합 조건에 따른 촉매 활성, 중합체의 구조 및 조성, 중합체의 성질 등의 변화를 조사 연구함으로써, 현재까지 국내에서는 초기 연구단계에 머물러 있는 특수 고분자 소재인 COC에 대한 최적의 중합조건과 공업화에 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

실 험

시 약. 촉매로 사용된 *rac*-ethylenebis(indenyl) zirconium dichloride (*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂; Aldrich, 99%), isopropylidene(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride (iPr(FluCp)ZrCl₂; Boulder Scientific Company, 99%), dimethylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride (Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂; Strem, 99%), dimehtylsilylenebis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride (Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂; Strem, 99%), dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl) (N-tert-butylamido)titanium dichloride (Me₂Si(Me₄Cp)(N-*t*-butyl)TiCl₂; CGC; Dow)^{17,18} 등은 입수한 그대로 사용하였고, Scheme 1에 나타낸 disiloxane dibridged bis(cyclopentadienyl) zirconium dichloride (DBZC)는 합성하여¹⁶ 사용하였다. 공 촉매로는 개질-methyl aluminoxane (MMAO; Type 4, Akzo, Al=7.8 wt%)와 triiso-butylaluminum (TIBA; Tosoh Akzo Co., Al=15 wt%) 및 triphenylcarbenium tetrakis(penta-fluorophenyl borate (PFPB; (C₆H₅)₃C⁺B⁻(C₆F₅)₄; Tosoh Akzo Co.) 등의 일정량을 톨루엔에 녹여 사용하였다.

단량체인 에틸렌 (E)은 대한유화공업(주)에서 입수하여 수분 제거를 하기 위해 P₂O₅와 CaSO₄를 채운 컬럼을 통과시켜 사용하였고, 노르보르넨 (N; TCI, 99%)은 톨루엔에 용해한 후 molecular sieve로 건조하여 사용하였다. 촉매의 농도 조절과 용제로 사용된 톨루엔 (Duksan Chem. Co.)은 나트륨/벤조페논을 이용하여 8시간 이상 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. 그리고 비용매인 메탄올 (Duksan Chem. Co.)은 공업용을 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.



Scheme 1

공중합 및 촉매 활성. 공중합 반응에는 400 mL 유리반응기를 사용하였으며, 반응기 온도는 항온조를 사용하여 일정하게 유지하였다. E 분위기 하에서 용액 총부피를 100 mL로 하여 마그네틱바를 이용하여 교반하면서 톨루엔, N 단량체와 공촉매인 MMAO 그리고 촉매의 순으로 주입하여 중합을 개시하였다. 일정시간이 지난 뒤 메탄올과 염산의 혼합액을 넣어 중합을 종료시킨 후 0.2 N HCl-메탄올 용액으로 중합체를 침전시켰다. 생성된 중합체를 60 °C에서 진공 건조시켜 얻은 중합체의 무게를 중합시간과 넣어준 촉매의 양으로 나누어 촉매 활성 (Kg-polymer/mol-Zr·h)을 구하였다.

공중합체의 분석.

미세구조 및 조성: E/N 공중합체의 미세구조 및 조성은 120 °C에서 1,1,2,2-tetrachloroethane (C₂H₄Cl₄)/dimethylsulfoxide (DMSO)-d₆(volume ratio 4/1)를 용매로¹⁹ 사용하여 ¹³C-NMR (Bruker 500 MHz) 스펙트럼을 통해 구하였다. 사용된 촉매의 종류와는 무관하게 공중합체의 유리전이온도 (T_g)와 N의 함량은 서로 비례한다고 알려져 있으며,²⁰ 따라서 공중합체의 T_g를 구하여 N 함량을 측정할 수 있었다.

실험적으로 얻어진 자료를 동등하게 취급하지 않아 조건에 따라 다른 결과를 얻을 수 있는 Fineman-Ross법에²¹ 비하여 임의의 양수를 도입함으로써 모든 자료의 값을 균등하게 취급하여 보다 높은 정확성을 가지는 Kelen-Tüdös법을²² 이용하여 단량체 반응성비를 구하였다.

열적 성질: 생성된 공중합체의 열적 성질을 DSC (Du Pont TA 2000)로 조사하였으며, 이때 가열과 냉각속도는 20 °C/min로 하였으며 -50~200 °C 범위로 second run의 값을 취하여 T_g와 녹는점 (T_m)을 측정하였다.

결정 구조: 공중합체의 결정성을 조사하기 위해 X-선 회절계 (XRD, Phillips X-Pert)를 이용하였으며, CuK, α-Ni filtered radiation을 사용하여 2θ=5°~50°, step angle=0.02°로 측정하였다.

결과 및 고찰

중합 조건. 가장 대표적인 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MMAO 촉매계를 이용한 E와 N의 공중합에서 아래

Table 1. Effect of [Al]/[Zr] Mole Ratio on Feed Mole Ratio in Ethylene/Norbornene Copolymerization with *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ and MMAO Cocatalyst

[Al]/[Zr]	activity ^a	N content (mol%) ^b	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
1000	2310	32	71.4	117.2	0.9
3000	2520	28	52.2	125.0	3.3
6000	2910	27	48.4	128.0	6.3

Polymerization conditions: [Zr]=1.9 × 10⁻⁵ mol/L, [N]/[E]=2.5, 40 °C, 1atm, 1 h.

^a Activity : kg-polymer/mol Zr-hr-atm. ^b Estimated by T_g.²⁰

의 중합조건에 따른 공중합 거동을 조사하였다.

[Al]/[Zr] 몰비: 우선 공촉매와 촉매의 몰비 즉, [Al]/[Zr]의 몰비에 따른 촉매 활성, 공중합체의 열적 성질, 조성 등의 변화를 조사하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 볼 수 있듯이 [Al]/[Zr] 몰비가 증가함에 따라 촉매 활성은 증가하였다. 또한 [Al]/[Zr] 몰비가 증가함에 따라 공중합체의 T_m과 녹음열 (ΔH_m)이 증가하였다. T_g와 N 함량은 낮은 [Al]/[Zr] 몰비의 조건에서 가장 높게 나타났다. 촉매 활성과 적절한 N 함량을 가지는 [Al]/[Zr]=3000의 조건을 선정하였다. 이 같은 경향은 Bergström 등이²³⁻²⁵ 보고한 COC 제조 조건에서도 동일한 결과를 보고하였다.

중합 온도: 중합 온도를 달리하면서 촉매 활성, 공중합체의 열적 성질, 조성 등을 조사하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 볼 수 있듯이 중합 온도가 증가함에 따라 E 단독중합 및 공중합에서의 촉매 활성은 증가하였으나, 그 변화정도는 달랐다. E의 단독중합에서는 70 °C에서의 촉매 활성이 10 °C에 비해 2배 정도 더 높았으나 E와 N의 공중합의 경우에는 약 1.5배 밖에 증가하지 않았다. 중합 온도가 증가함에 따라 공중합체의 T_g는 낮아졌고 T_g와 직접적으로 비례하는 N 함량²⁰ 또한 감소하였다. 그러나 중합 온도에 따라 T_m 및 녹음열 (ΔH_m)은 증가하였다. 이 같은 경향은 중합 온도가 증가함에 따라 E의 상대적인 반응성이 증가하여 촉매 활성은 증가하였으나, 공중합체의 N의 함량이 줄어들어 상대적으로 E분질의 길이가 증가하기 때문에²³ T_m 및 ΔH_m이 증가한 것으

Table 2. Effect of Polymerization Temperature on Ethylene/Norbornene Copolymerization with *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ and MMAO Cocatalyst

[N]/[E]	temp. (°C)	activity ^a	N content (mol %) ^b	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
ethylene only	10	2120	0	-	132.8	122.4
2.5	10	2220	31	67.0	113.0	0.9
ethylene only	40	2421	0	-	134.0	128.8
2.5	40	2520	28	52.2	125.0	3.3
ethylene only	70	4200	0	-	128.5	127.5
2.5	70	3630	26	49.8	128.3	10.6

Polymerization conditions: [Zr]=1.9×10⁻⁵ mol/L, [Al]/[Zr]=3000, 1atm, 1h.
^a activity : Kg-polymer/mol Zr-hr-atm. ^b estimated by T_g.²⁰

로 생각된다.

공촉매: 공촉매로 사용되는 MAO는 전이금속의 알킬화제인 동시에 비배위 음이온종으로 중합 중심인 양이온을 안정화시키는 역할을²³ 하는 것으로 알려져 있으나, 적절한 촉매 활성을 가지게 하기 위해서는 과량이 요구되고 구조 및 역할의 불확실, 합성의 낮은 재현성 등의 많은 문제점으로 MAO를 대체할 수 있는 공촉매 또는 MAO를 사용하지 않고도 중합이 가능한 촉매에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과로 유기 붕소화합물을 비배위 음이온으로 사용함으로써 높은 활성을 가지는 올레핀 중합이 가능하게 되었고,²⁷ 이러한 비배위 음이온 화합물을 공촉매로 사용할 경우에는 촉매를 먼저 알킬화시켜 사용하여야 한다.²⁷

따라서 TIBA를 알킬화제로 사용하고 공촉매로 PFPB를 이용한 N과 E의 공중합에서 촉매 활성, 공중합체의 열적 성질, 조성 등을 조사하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3의 결과에서 알 수 있듯이 N의 공급비가 증가할수록 촉매 활성은 감소하였다. [N]/[E]=5.0의 조건에서 PFPB를 이용한 경우의 촉매 활성(254 kg polymer/mol-Zr·hr)은 Table 4에 나타낸 MMAO계의 촉매 활성(2450 kg polymer/mol-Zr·hr)에 비하여 1/10정도로 아주 낮았다. 공중합체의 T_g도 PFPB로 얻은 것이 MMAO의 경우 보다 약 30 °C 낮게 나타났고, 더불어 N 함량에서도 PFPB가 낮았다. 따라서 공촉매로 MMAO를 이용하는 것이 E과 N 공중합에 보다 효과적임을 확인하였다.

Table 3. Effect of Norbornene Feed Mole Ratio on Ethylene/Norbornene Copolymerization with *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ and PFPB Cocatalyst

[N]/[E]	activity ^a	N content (mol %) ^b	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
ethylene only	2421	0	-	128.9	128.8
2.5	448	21	23.2	n.d. ^c	-
5.0	294	31	61.8	n.d.	-
7.5	177	38	87.6	n.d.	-

Polymerization conditions: [Zr] = 1.9×10⁻⁵ mol/L, [Al]/[Zr] = 300, 40 °C, 1h [PFPB]/[Zr]=1.2, [TIBA]=5.3×10⁻⁴ mol/L.
^a activity : Kg-polymer/mol Zr-hr-atm. ^b estimated by T_g.²⁰
^c n.d. = not detected.

이상의 결과로부터 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂을 촉매로 사용한 E와 N의 공중합에 적합한 중합조건으로 40 °C, [Al]/[Zr]=3000 및 MMAO 공촉매를 선택하였다.

메탈로센 촉매의 구조. 앞서 선정한 중합조건에서 메탈로센 촉매 구조 및 N 공급비에 따른 중합 결과를 Table 4에 나타내었다.

촉매 활성. C₂-대칭구조를 가지는 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂ 등의 촉매 활성은 [N]/[E]가 증가할수록 E 단독중합의 경우에 비해 감소하는 경향을 보였으며, 특히 Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂을 촉매로 사용한 경우에 그 감소폭이 두드러졌다. 또한 동일한 다리결합을 가진 Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂와 Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂의 촉매 활성을 비교해 보면 전자의 경우가 더 큰 값을 나타내었다. 이런 경향은 시클로펜타디에닐 리간드에 비해 상대적으로 전자가 풍부한 인데닐 리간드가 중합 활성점의 전자밀도를 높여 양이온적 성질을 가지는 중심금속을 더욱 안정화시키기 때문이라고 알려져 있다.²⁹

rac-Et(Ind)₂ZrCl₂을 이용한 N의 단독중합에서는 24시간동안 반응시켰으나 중합체를 거의 얻을 수 없었다.

C_s-대칭구조인 iPr(FluCp)ZrCl₂의 경우에는 E의 단독중합에 비해 [N]/[E] 공급비가 증가함에 따라 촉매 활성이 큰 폭으로 증가하였으며 [N]/[E]가 7.5이상에서 거의 일정하였다. CGC의 경우에는 E의 단독중합에 비해 공중합에 대한 촉매 활성이 소폭 감소하였으나, [N]/[E] 공급비에 따른 큰 변화가 나타나지 않았다. 입체장애가 큰 시클로올레핀 단량체의 중

Table 4. Copolymerization of Ethylene/Norbornene Copolymerization with Various Metallocene and MMAO Cocatalyst

catalyst	[N]/[E]	activity ^a	N content (mol %) ^b	T ₂ (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	ethylene only	2421	0	-	134.8	128.8
	2.5	2520	29	52.2	125.0	3.2
	5.0	2450	42	99.6	n.d. ^d	-
	7.5	1780	47(46.2) ^e	118.6	n.d.	-
	10.0	360	49	126.6	n.d.	-
	20.0	178	59	163.1	n.d.	-
	norbornene only ^c	trace	-	-	-	-
iPr(FluCp)ZrCl ₂	ethylene only	1029	0	-	132.0	129.1
	2.5	1380	44	108.3	n.d.	-
	7.5	2729	50(48.3) ^e	129.5	n.d.	-
	20.0	2737	54	144.8	n.d.	-
Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	ethylene only	1500	0	-	131.0	126.8
	2.5	1486	23	30.8	n.d.	-
	5.0	230	38	84.7	n.d.	-
	7.5	137	43	106.2	n.d.	-
	10.0	23	49	125.5	n.d.	-
	20.0	17	53	142.8	n.d.	-
Me ₂ Si(Cp) ₂ ZrCl ₂	ethylene only	1088	0	-	131.0	133.1
	2.5	518	53	140.3	n.d.	-
	5.0	159	63	178.0	n.d.	-
	7.5	53	64	183.4	n.d.	-
CGC	ethylene only	1233	0	-	134.2	128.4
	2.5	710	21	24.2	n.d.	-
	5.0	708	29	52.6	n.d.	-
	7.5	700	34(34.1) ^e	72.4	n.d.	-
	20.0	553	43	103.4	n.d.	-
DBZC	ethylene only	1237	0	-	134.7	163.9
	2.5	33	22	28.5	127.2	0.6
	5.0	8	24	35.8	127.7	1.3
	7.5	3	34	70.0	126.7	0.9

Polymerization conditions: [Zr] = 1.9 × 10⁻⁵ mol/L, [Al]/[Zr]=3000, 40 °C, 1atm, 1 h.

^a Activity : Kg-polymer/mol Zr-hr-atm. ^b Estimated by T_g. ^c [N]=0.2 mol/L, 24 h. ^d n.d.=not detected. ^e estimated by ¹³C-NMR.

함에 충분한 공간을 가진 중합활성점을 만들 수 있다고 추정되는¹⁶ DBZC의 경우에는 [N]/[E] 공급비가 증가됨에 따라 E의 단독중합에 비해 급격히 감소한 촉매 활성이 나타났다.

열적 성질: Table 4에서 알 수 있듯이 공중합체의 T_g는 [N]/[E] 공급비가 높아질수록 증가하였으나, 그 경향은 촉매구조에 따라 약간 달랐다. 즉, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂로 얻은 공중합체의 경우에는 [N]/[E] 공급비의 증가에 따른 T_g 변화를 Figure 1에 나타내었는데 50~160 °C의 넓은 범위를 가졌다. Me₂Si-

(Ind)₂ZrCl₂를 촉매로 이용한 경우의 T_g는 [N]/[E]=2.5일 때 30 °C 정도에서 [N]/[E]=20에서 142 °C로 높아졌으나, 다리구조가 다른 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂의 경우에 비해 약 20 °C정도 낮은 T_g를 나타냈다. Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂ 촉매로 얻은 공중합체의 T_g는 동일한 다리결합을 가지나 리간드가 다른 Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂에 비해 낮은 [N]/[E] 공급비에서도 매우 높았다. Cs-대칭구조인 iPr(FluCp)ZrCl₂의 경우에는 [N]/[E] 공급비의 증가에 따라 T_g가 급격히 증가하여 108~144 °C의 값을 나타내었다. CGC에

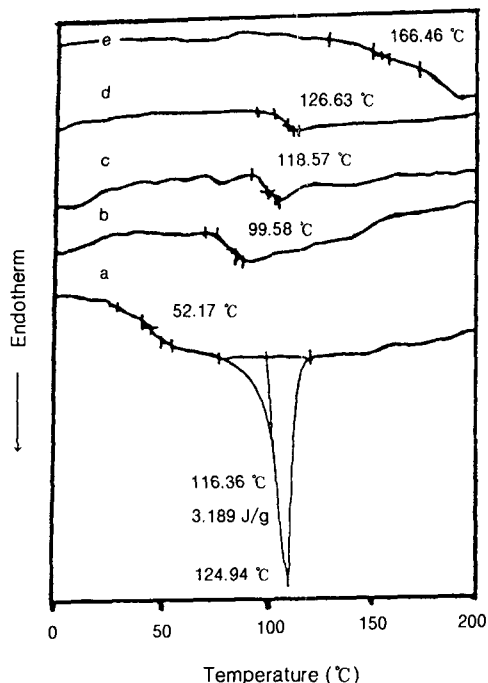


Figure 1. DSC thermograms of ethylene/norbornene copolymer made with *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ and MMAO cocatalyst; [N] (mol%)=(a) 29, (b) 42, (c) 47, (d) 49, and (e) 59.

대해서는 [N]/[E] 공급비의 증가에 따른 T_g 의 증가폭이 그다지 크지 않았다. 하나의 다리 결합을 가지는 안사-메탈로센 촉매에 동일한 종류의 다리 결합을 하나 더 연결시킴으로써 중심금속과 리간드 사이의 각을 보다 크게 할 수 있으며,³⁰ 따라서 입체장애가 큰 공단량체인 N이 참여한 공중합에서의 가능성을 조사하기 위해 사용한 이중다리 지르코노센인 DBZC의 경우에는 [N]/[E] 공급비에 따라 T_g 가 28~70 °C를 함께 가질 수 있으나, T_m 은 127 °C 근처로 거의 일정하였다. 일반적으로 낮은 N 함량의 공중합체에서는 T_g 와 T_m 이 함께 나타날 수 있으나, DBZC와 같이 T_g 의 증가에도 불구하고 T_m 이 거의 일정한 사실에 대해서는 명확하게 규명하지 못하였다.

공중합체의 조성 및 미세구조: E와 N의 공중합체에 대한 ¹³C-NMR 분석은 Roth³¹ 등에 의해 공중합체 내에 E의 메틸렌 (-CH₂-)과 N의 메틸기 (-CH-)에 대한 것이 보고된 후, 여러 사람들의 연구결과에 의해 보완되었다.^{4,32,33} 최근에는 Mcknight 등에¹⁹ 의해

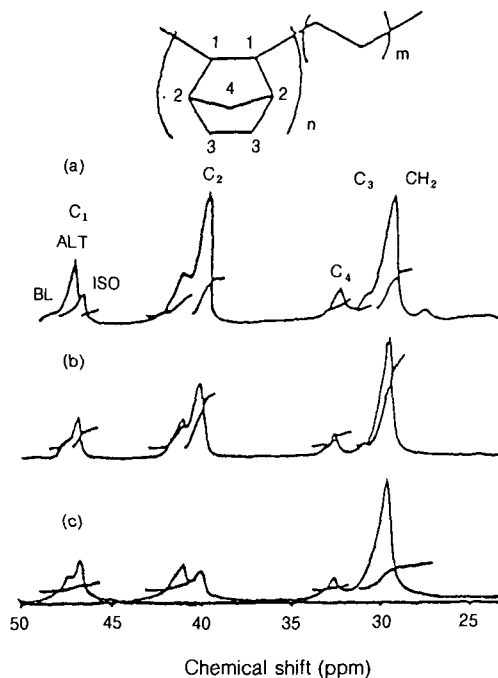


Figure 2. ¹³C-NMR spectra of ethylene/norbornene copolymers made with various metallocene and MMAO cocatalyst at constant [N]/[E]=7.5; (a) Et(Ind)₂ZrCl₂, (b) iPr(FluCp)ZrCl₂, and (c) CGC.

N 함량 변화에 따른 공중합체의 미세구조 분절에 대한 방법이 제시되었다.

서로 다른 촉매로 [N]/[E]의 공급비가 7.5인 조건에서 제조한 공중합체의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었으며, N의 -CH-인 C₁, C₂의 피이크를 각각 47~49 ppm, 41 ppm에서, N의 -CH₂-인 C₃와 E의 -CH₂- 피이크를 30 ppm, N의 -CH₂-인 C₄의 피이크를 33 ppm에서 확인하였으며,¹⁹ 각 피이크의 상대적인 크기로부터 생성 공중합체의 N의 함량을 구한 결과¹⁹ *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂의 경우 46.2 mol%, iPr(FluCp)ZrCl₂는 48.3 mol%, 그리고 CGC는 34.1 mol%의 값을 얻었다. ¹³C-NMR로 구한 공중합체의 N 함량은 T_g 와 N 함량과의 검량선으로부터²⁰ 구해진 결과와 비교하여 보면 Table 4에서 알 수 있듯이 거의 동일함을 확인하였다.

또한 E/N 공중합체의 미세구조를 C₁의 피이크 splitting에 의해 구할 수 있으며, N분절을 block sequence unit (BL, 49 ppm), alternating sequence

Table 5. Norbornene/Ethylene Reactivity Ratios for Various Metallocene and MMAO Cocatalyst

catalysts	r_N	r_E	$r_N r_E$
<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	0.04	3.7	0.15
iPr(FluCp)ZrCl ₂	0.01	2.7	0.03
Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	0.02	4.3	0.09
Me ₂ Si(Cp) ₂ ZrCl ₂	0.13	0.3	0.04
CGC	0.00	7.1	0.00

Polymerization conditions: [Zr]= 1.9×10^{-5} mol/L, [Al]/[Zr]=3000, 40 °C, 1atm, 1 h.

unit (ALT, 48 ppm), isolated sequence unit (ISO, 47 ppm) 등으로 구분할 수 있었다.^{19,23} 피이크의 상대값으로 구한 각 분절의 분포는 사용된 촉매 구조에 따라 달랐다. 즉, N 함량이 비슷한 공중합체 (Figure 2의 a와 b)에 있어서, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂로 얻은 공중합체의 BL은 6.2%, ALT는 72.4%, ISO는 21.3%의 분포를 가지나, iPr(FluCp)ZrCl₂의 경우에는 각각 5.6%, 35.7%, 58.7%의 분포를 나타낸다. 또한 CGC로 제조하여 N함량이 적은 공중합체 (Figure 2의 c)는 각각 0%, 37.9%, 62.1%의 분절 분포를 가지고 있었다.

반응성비: 촉매 종류에 따른 E와 N의 단량체 반응성비를 구하여 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 알 수 있듯이 사용된 촉매의 구조에 관계없이 r_E 값이 r_N 값보다 더 크게 나타났으며, 이것은 E의 반응성이 N에 비해 크다는 것을 의미하고 있다. 그러나, 일정한 [N]/[E] 공급비에서 다른 촉매에 비해 상대적으로 높은 N 함량을 보였던 Me₂Si-(Cp)₂ZrCl₂의 경우에는 r_N 이 0.13으로 N에 대한 반응성이 상대적으로 높았다. 반면에 CGC촉매에 있어서는 r_N 이 거의 0에 가까워, E와 N의 교대 공중합에 더욱 유리한 특성을 보였다.¹⁹

결정 구조: 생성된 공중합체의 결정에 대한 자세한 정보를 얻고자 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂로 얻은 공중합체의 XRD결과를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. [N]=29 mol%인 공중합체의 경우에는 $2\theta=21.5, 23.9^\circ$ 에서 E의 결정영역에 의한 피이크가 확인되었으며, 피이크의 면적비로 구한 결과 약 12%의 결정화도가 얻어졌다. 그러나 N 함량이 증가함에 따라 E의 결정영역에 의한 피이크가 사라져 생성된 공중합체가 비결정성임을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 DSC에 의한 열분석 결과에서도 볼 수 있었다. 즉,

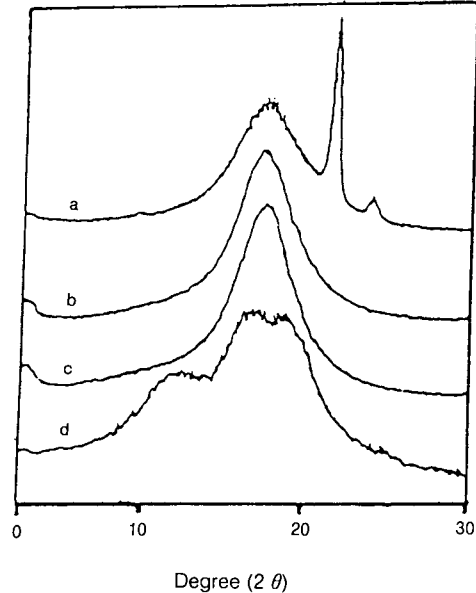


Figure 3. X-ray diffractogram of ethylene/norbornene copolymer made with *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ and MMAO cocatalyst; [N] (mol%)=(a) 29, (b) 42, (c) 47, and (d) 59.

낮은 N 함량의 공중합체에 있어서는 E 사슬의 미세 결정에 의한 T_m 을 125.0 °C에서 확인할 수 있었으나 ΔH_m 이 매우 낮았다. 그러나, N 함량이 59 mol%인 공중합체는 $2\theta=11.3^\circ$ 의 위치에서 N 블락에 의한 피이크가¹⁹ 나타났으나, 피이크의 형태가 넓어 결정에 의한 피이크로 볼 수 없다고³⁴ 보고하고 있으며, 또한 DSC의 측정범위에서도 더 이상 T_m 을 확인할 수 없었다.

결론

다양한 종류의 메탈로센 촉매와 개질-MAO (MMAO)을 이용한 에틸렌 (E)과 노르보르넨 (N)의 공중합에서 중합 조건이 촉매 활성화, 공중합체의 구조와 성질 등에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂를 촉매로 사용하여 일정한 [N]/[E]에서 공중합할 때에는 [Al]/[Zr] 몰비, 중합 온도 및 공촉매 등이 3000, 40 °C, MMAO 공촉매인 경우가 적합하였다. 촉매 종류에 따른 공중합의 촉매 활성화는 [N]/[E] 공급비가 증가함에 따라

C₂-대칭구조를 가지는 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂ 등은 감소하는 경향을 보였으나, C_s-대칭구조인 iPr(FluCp)ZrCl₂의 경우는 크게 증가하여 [N]/[E]가 7.5이상에서는 거의 일정하게 되었다. CGC 촉매의 경우는 [N]/[E] 공급비의 증가에 따라 촉매 활성이 크게 변하지 않았으며, 안사-메탈로센 촉매에 비해 동일한 종류의 다리 결합을 하나 더 연결시켜 얻은 이중다리 지르코노센인 DBZC는 아주 낮은 촉매 활성과 N 함량을 나타내었다.

감사의 글: 이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단 학술연구조성비에 의해 지원되었음.

참 고 문 헌

- H. Sinn and W. Kaminsky *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
- W. Kaminsky and R. Spiedhl, *Makromol. Chem.*, **190**, 515 (1989).
- W. Kaminsky and N. Möller-Lindenhof, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **99**, 103 (1990).
- W. Kaminsky, A. Bark, and M. Arndt, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **47**, 83 (1991).
- W. Kaminsky and A. Noll, *Polym. Bull.*, **31**, 175 (1993).
- M. Sekka, Eur. Pat. 283, 164 (1987); Hoechst AG. Eur. Pat. 304,671 and 503,422 (1987); Hoechst AG. US. Pat. 5,204,429 (1987); Hoechst AG. German Pat. 3,835,044 (1988).
- W. Kaminsky and A. Noll, in "Ziegler Catalysts", eds. by G. Fink, R. Mülhaupt, and H. H. Brintzinger, p. 149, Springer Verlag, Berlin, 1995.
- C. H. Bergström, P.G. Strack, and J. V. Seppälä, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 385 (1998).
- S. Marathe and S. Sivaram, *Macromolecules*, **27**, 1083 (1994).
- H. Lasarvov and T. Pakkanen, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 356 (1999).
- M. Arndt, R. Engehausen, W. Kaminsky, and K. Zournis, *J. Molecular Catalysis*, **191**, 171 (1995).
- O. Henshcke, F. Köller, and M. Arnold, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 617 (1997).
- Hoechst/Mitsui extend COC deal, *Asian Chemical News*, January 30, 23 (1995).
- M. Arndt, I. Beulich, and W. Kaminsky, *Proceedings of MetCon'96*, Catalyst Consultant Inc., Houston, Tx, 1996.
- K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, and H. J. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **520**, 171 (1996).
- S.-K. Noh, J.-H. Jung, D.-H. Lee, S.-K. Park, and H.-J. Kim, *J. Organomet. Chem.*, **592**, 147 (2000).
- Dow, Eur. Pat. 0416815A2 (1990) and 0514828A1 (1992).
- D. D. Devor, F. J. Timmers, D. L. Hasha, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A. Deck, and C. L. Stern, *Organometallics*, **14**, 3132 (1995).
- A. L. Mcknight and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **32**, 2816 (1999).
- W. Kaminsky and M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.*, **127**, 177 (1997).
- M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
- T. Kelen and F. Tüdös, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1**, 487 (1974).
- C. H. Bergström, T. L. J. Väänänen, and J. V. Seppälä, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1071 (1997).
- P. Pietikänen and J. V. Seppälä, *Macromolecules*, **27**, 1325 (1994).
- N. Herfert, P. Montag, and G. Finck, *Macromol. Chem.*, **194**, 3167 (1993).
- C. Sishta, R. Hathoron, and T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 122 (1992).
- D. Hedden, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1648 (1988); R. F. Jordan, W. E. La Pointe, N. C. Baenziger, and G. D. Hinch, *Organometallics*, **8**, 1539 (1990).
- J. C. W. Chien, W. Song, and M. D. Rausch, *Macromolecules*, **26**, 3239 (1993).
- W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zournis, W. Spaleck, and J. Rohrmann, *Makromol. Chem.*, **193**, 1643 (1992).
- B. Dorer, M. H. Prosenc, U. Rief, and H. H. Brintzinger, *Organometallics*, **13**, 3868 (1994).
- H. Roth, U. Meyer, J. P. Koinzer, and G. Wiegand, *Plaste Kautsch.*, **32**, 291 (1985).
- W. Kaminsky, M. Arndt, and A. Bark, *Polym. Prepr.*, **32**, 467 (1990).
- P. Montag, D. Ruchatz, and G. Fink, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **49**, 582 (1996).
- T. Risch, A. J. Waddon, L. C. Dickinson, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **31**, 1871 (1998).