

메탈로센 촉매를 이용한 에틸렌과 시클로올레핀의 공중합 : III. α -올레핀 첨가의 영향

이동호[†] · 이조훈 · 김현준* · 김우식 · 민경은 · 박이순 · 서관호 · 강인규
경북대학교 공과대학 고분자공학과, *삼성종합화학연구소
(2001년 4월 17일 접수)

Copolymerization of Ethylene and Cycloolefin with Metallocene Catalyst : III. Effect of α -Olefin Addition

Dong-ho Lee[†], Jo-hoon Lee, Hyun-joon Kim*, Woo-sik Kim,
Kyung-eun Min, Lee-soon Park, Kwan-ho Seo, and Inn-kyu Kang
Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea
*R&D Center, Samsung General Chemical, Ltd., Taejeon, Korea
[†]e-mail : leedh@knu.ac.kr
(Received April 17, 2001)

요약: rac -Et(Ind)₂ZrCl₂, rac -Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, rac -Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂, (n -BuCp)₂ZrCl₂ 등의 메탈로센 촉매와 공촉매인 개질 메틸알루미늄옥산(MMAO)을 이용한 에틸렌과 노르보르넨의 공중합에서 1-헥센(H), 1-옥텐 및 1-데센 등과 같은 α -올레핀을 제3단량체로 첨가할 때, 중합조건, 촉매의 구조 및 α -올레핀의 종류와 첨가량이 촉매 활성, 생성 중합체의 열적 성질 및 조성 등에 미치는 영향을 조사하였다. α -올레핀의 첨가량에 따른 촉매 활성 및 중합체의 열적 성질의 변화는 촉매구조 뿐만 아니라 α -올레핀의 구조에도 의존하였다. rac -Et(Ind)₂ZrCl₂/MMAO계에서 촉매 활성이 높았고 중합체의 T_g 제어가 용이하였으며, 제3단량체로 H를 첨가한 경우에 가장 높은 촉매 활성의 증가를 확인하였다.

ABSTRACT: For copolymerization of ethylene and norbornene initiated by various metallocene catalysts such as rac -Et(Ind)₂ZrCl₂, rac -Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, rac -Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂ and (n -BuCp)₂ZrCl₂ with modified methylaluminoxane(MMAO) cocatalyst, the α -olefins such as 1-hexene(H), 1-octene and 1-decene were added as a 3rd monomer. In this situation, the effects of the polymerization condition, the catalyst structure as well as the structure and the amount of added α -olefin on the catalyst activity as well as the properties and structure of polymer were examined. As results, it was found that the catalyst activity and thermal property of polymer depended on not only catalyst structure but also α -olefin structure. For rac -Et(Ind)₂ZrCl₂/MMAO catalyst system, it was possible to get high activity and controllable T_g of polymer. Among α -olefins, H as a 3rd monomer exhibited the maximum enhancement in catalyst activity.

Keywords: metallocene, ethylene, norbornene, cycloolefin copolymer, α -olefin.

서 론

메탈로센 촉매와 중합조건의 변화에 따른 에틸렌 (E)과 노르보르넨 (N)의 공중합에 대해 연구한 결과, rac -Et(Ind)₂ZrCl₂/MMAO 촉매계가 E/N 공중합체 (COC)의 제조에 적합하다는 것을 알았다.¹ 그러나, 공중합시 N 등의 시클로올레핀 공단량체의 공급비가 증가함에 따라 촉매 활성이 뚜렷히 감소하였으며, 특히 COC의 개질을 위해 비닐노르보르넨이 사용될 경우에 촉매 활성이 매우 급격하게 감소하는 어려움이 있었다.²

한편, Ziegler-Natta 촉매를 사용한 올레핀의 중합체에 소량의 공단량체를 도입하면 중합 속도가 증가하는 현상이 보고되어 있다.³⁻⁶ 이러한 중합속도의 향상 원인은 아직 명확하게 규명되지 못하였으나 가능한 이유로 단량체 확산제한 (monomer diffusion limitation) 개념을 들 수 있는데, 높은 결정화도를 가지는 중합체의 경우에 공단량체의 조성이 증가함에 따라 촉매 활성점 주위를 둘러싸고 있는 성장 고분자막의 높은 결정성이 파괴됨으로써 중합 활성점으로서의 단량체 확산 속도가 증가하기 때문으로 설명하고 있다.^{3,4} 따라서 이러한 현상은 “공단량체 효과 (comonomer effect)⁵ 또는 필터 효과 (filter effect)”로⁶ 불리어지고 있다. 또한 본 연구실에서 올레핀의 공중합체에 적당한 제3단량체를 첨가하면 촉매 활성 및 공단량체의 함량이 증가될 수도 있다는 것을 밝혀내었다.^{7,8}

본 연구에서는 이상과 같이 단량체를 추가로 첨가하여 중합속도를 향상시킬 수 있는 연구결과를 E과 반응성이 낮은 N의 공중합에 적용하여 보고자 한다. 즉 올레핀의 고입체규칙성 중합 특성을 가지는 rac -Et(Ind)₂ZrCl₂, rac -Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, rac -Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂ 등의 *ansa*-메탈로센 촉매와 bent-메탈로센인 (*n*-BuCp)₂ZrCl₂를 중합촉매로 한 E과 N의 공중합에 1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센 등과 같은 α -올레핀을 제3단량체로 첨가하여 촉매 활성과 중합체의 성질 및 조성의 변화를 조사하고, 더불어 일정한 E과 N의 공급비에서 사용되는 α -올레핀의 구조 및 첨가량 등의 영향도 함께 조사하였다.

실 험

시 약. 촉매인 bis(*n*-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride ((*n*-BuCp)₂ZrCl₂, Strem, 미국, 99%)는 구입한 것을 그대로 사용하였다. 제3단량체인 1-헥센 (TCl, 일본, 99%), 1-옥텐 (TCl, 일본, 99%) 및 1-데센 (Kanto Chem. Co., 일본, 99%) 등의 α -올레핀은 CaH₂ (Junsei Chem. Co., 일본) 하에서 하루동안 건조시킨 후 감압증류하여 사용하였으며, 그 외의 시약은 전보와¹ 같이 처리사용하였다.

중합 방법 및 중합체의 분석. 중합 방법, 촉매 활성의 계산, 중합체의 미세구조 및 조성 그리고 열적 성질 등의 실험방법은 전보에서¹ 언급하였다.

결과 및 고찰

rac -Et(Ind)₂ZrCl₂, rac -Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, rac -Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂, (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ 등의 메탈로센 촉매와 개질 메틸알루미늄옥산 (MMAO) 공촉매를 이용한 에틸렌 (E)과 노르보르넨 (N)의 공중합에 1-헥센 (H), 1-옥텐 (O) 및 1-데센 (D) 등과 같은 α -올레핀을 제3단량체로 첨가하여 실험을 행하였다.

중합 조건. rac -Et(Ind)₂ZrCl₂를 촉매로 사용한 E/N 공중합에 α -올레핀인 H를 일정량 첨가한 조건에서, 공촉매와 촉매의 몰비([Al]/[Zr]), 중합온도 등이 촉매 활성, 중합체의 열적 성질 및 조성 등에 미치는 영향을 조사하였다.

먼저 최적의 공촉매/촉매 몰비를 선정하기 위하여 [Al]/[Zr]몰비를 변화시키면서 촉매 활성과 중합체의 열적 성질을 조사하였는데, 중합온도는 40 °C로 고정하였다. 이때 단량체의 공급비는 [N]/[E]=2.5, [H]/[E]=0.4로 유지하였고, 그 중합 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 의하면 공촉매의 공급량이 증가될수록 촉매 활성의 증가를 볼 수 있었으나, 생성 중합체의 유리전이온도 (*T*_g)는 감소하였고 녹는점 (*T*_m)은 약간 증가하는 경향을 나타냈다.

일반적으로 메탈로센 촉매에 의한 올레핀 중합에서 촉매 활성점의 높은 운동성과 낮은 입체 장애 그리고 높은 친전자성 등으로 활성점이 비활성되며, 이러한 bimetallic deactivation으로 인한 Zr-CH₂-CH₂-Zr

Table 1. Effect of Polymerization Condition on E/N Copolymerization Initiated by *ansa*-Metallocene Catalysts and MMAO Cocatalyst with Addition of 1-Hexene

catalyst	[Al]/[Zr]	T_p (°C) ^a	activity ^b	T_g (°C)	T_m (°C)
<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	1000	40	1056	60.1	118.3
	3000	40	2898	52.2	125.2
	5000	40	3102	12.1	128.7
<i>rac</i> -Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	3000	10	40	60.7	n.d. ^c
	3000	40	360	91.6	n.d.
	3000	70	780	34.4	n.d.

Polymerization conditions: [Zr] = 3.5×10^{-6} mol/L, [N]/[E] = 2.5, [H]/[E] = 0.4, 1 atm, 1 h.

^a Polymerization temperature. ^b Activity: Kg polymer/(mol-Zr·h·atm). ^c Not detected.

종의 생성이 가속화되어 초기 중합활성이 유지될 수가 없으나, 공촉매인 MMAO의 공급비가 증가함으로써 양이온 활성점의 짝이온인 MAO⁺가 보다 안정화되어 중합활성이 증가한다고 보고되고 있다.⁹ 또한 많은 양의 MMAO에 의해 중합활성점 주위의 입체적 환경이 복잡해져 입체적으로 큰 장애를 가지는 N의 삽입반응에는 불리하게 작용하게 되고, 결과적으로 T_g 가 감소하는 경향을 나타내는 것으로 이해되었다.

적절한 공촉매/촉매 공급비인 [Al]/[Zr]=3000의 조건에서 중합온도에 대한 영향을 조사하였는데, 이때 *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 촉매를 사용하였고 실험 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 의하면 중합온도가 높아질수록 촉매활성은 증가하는 경향을 보였으며, 40 °C에서 최대의 T_g 의 값을 나타내었으나 T_m 은 분석범위 내에서는 관측되지 않았다. 이와 같은 중합온도에 따른 촉매 활성 및 중합체의 열적 성질의 변화는 각 단량체의 입체 환경보다는 활성화 에너지의 차이에 기인하는 것이다.¹⁰ 다른 단량체에 비해 낮은 활성화에너지를 가지는 E는 중합온도가 높아짐에 따라 중합이 빨라지게 될 것이나, 부피가 큰 N의 촉매 활성은 상대적으로 낮아지게 되는 것으로 이해하였다. 따라서, 10 °C에 비해 70 °C의 중합 온도에서 높은 촉매 활성을 보이고 있으나, 중합체의 T_g 가 N의 함량에 비례함으로¹¹ T_g 의 감소로부터 N의 함량이 감소한다는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 메탈로센 촉매를 이용한 E/N 공중합에서 α -올레핀의 첨가 효과에 대한 실험은

40 °C, [Al]/[Zr]=3000의 조건에서 행하였다.

촉매 구조. 촉매 활성 및 중합체의 열적 성질 등은 중합촉매의 중심금속에 가장 큰 영향을 미치는 리간드의 전기적, 입체적 환경 등의 촉매 구조에 좌우된다. 따라서 메탈로센 촉매 구조 및 α -올레핀인 H의 첨가량 변화에 따른 촉매 활성을 조사하여 Figure 1(a)에 나타내었다.

Figure 1(a)에서 볼 수 있듯이, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂의 촉매 활성이 다른 촉매에 비해 특히 우수하였고, H의 첨가량이 증가할수록 촉매 활성이 증가하는 경향을 보였다. 이같은 결과는 H의 함량이 증가함에 따라 E 사슬에 의한 높은 미세 결정영역이 파괴될 뿐만 아니라 N의 π -결합과 촉매 활성점간의 부가반응이 억제되어 촉매 활성점 주위에서 단량체의 확산속도가 E 단독중합이나 E/N의 공중합체에 비해서 훨씬 증가됨으로써, 전체적으로 촉매 활성의 증가를 나타내는 제3단량체 효과가^{7,8} 작용하는 것으로 이해되었다.

rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 촉매의 경우에는 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매를 이용한 결과에 비해 전체적으로 촉매 활성이 매우 낮은 경향을 나타내었는데, 이 경우의 두 촉매는 동일한 인덴 리간드가 사용되었으며 중심금속과 인덴 리간드 사이의 촉매각 또한 거의 동일하였다.¹² 따라서 앞의 두 촉매의 활성 차이는 두 인덴 리간드를 연결하는 다리 리간드의 영향에 기인하는 것으로 생각되었다. 즉 -C-C- 결합을 가진 에틸렌 다리 리간드는 강직한 -Si-C- 결합을 가진 디메틸실릴 다리 리간드에 비하여 보다 유연한 인덴 리간드의 운동을 가능하게 하고, 따라서 N과 같은 단량체의 중합시에 보다 큰 단량체 배위공간을 제공함으로써 N의 중합에 유리한 환경을 제공한다고 판단되었다.

rac-Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂의 촉매 활성은 *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂의 것보다 낮았고, H의 공급비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 시클로펜타디엔 리간드가 상대적으로 전자가 풍부한 인덴 리간드의 경우에 비해 양이온적 성질을 가지는 중심금속의 전자밀도를 낮추어 중심금속의 안정성을 감소시키고 이로 인해 촉매 활성이 작아지는 것으로 이해되었다.¹²

bent-메탈로센 촉매는 리간드의 자유로운 운동으로 인해 부피가 큰 공단량체과의 공중합에서 *ansa*-

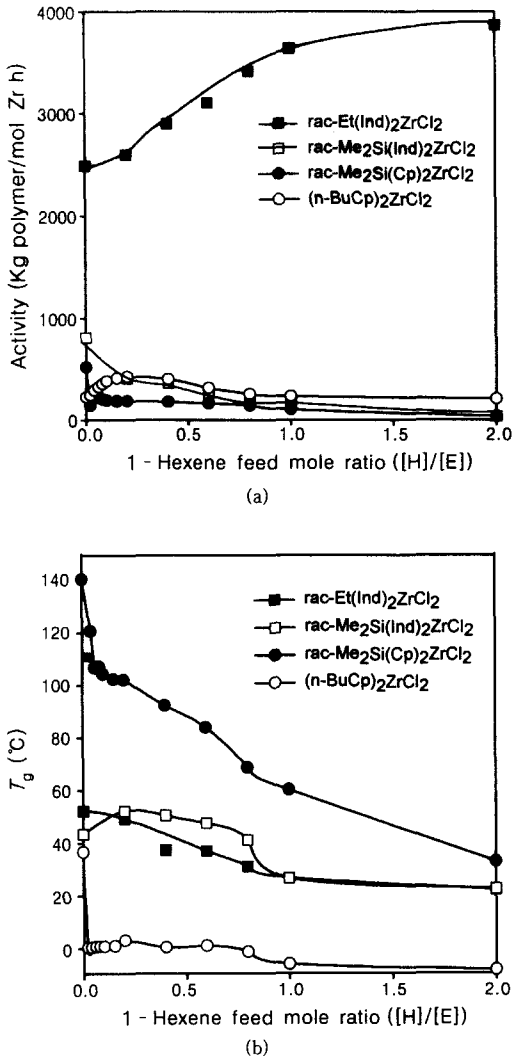


Figure 1. Effects of 1-hexene feed mole ratio on (a) catalyst activity and (b) T_g of polymer for E/N copolymerization initiated by various metallocene catalysts with addition of 1-hexene as a 3rd monomer.

메탈로센 촉매계에 비해 불리하다는 사실이 Quijada¹³ 등에 의해 알려져 있다. 그러나 사용한 (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매는 시클로펜타디엔 리간드에 *n*-부틸기가 치환되어 중심금속에 보다 높은 전자밀도를 제공할 수 있으며 두 부틸기의 상호작용에 의해 더 넓은 단량체 배위 공간을 제공할 것으로 기대되었지만, 앞서 언급한 *ansa*-메탈로센 촉매계에 비해 낮은 촉매 활

Table 2. E/N Copolymerization Initiated by Various Metallocenes and MMAO Cocatalyst with Addition of 1-Hexene

catalyst	feed mole ratio [E]/[H]/[N]	T_m (°C)	polymer composition [E]/[H]/[N](mol%) ^a
<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	1.0/0.0/2.5	125.2	78.0/0.0/22.0
	1.0/0.2/2.5	119.8	
	1.0/0.4/2.5	117.1	76.8/2.8/20.4
	1.0/0.8/2.5	115.1	77.1/5.4/17.5
<i>rac</i> -Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	1.0/0.0/2.5	n.d. ^b	86.8/0.0/13.2
	1.0/0.2/2.5	n.d.	73.6/3.2/23.2
	1.0/0.4/2.5	n.d.	68.4/6.7/24.9
	1.0/0.8/2.5	n.d.	
<i>rac</i> -Me ₂ Si(Cp) ₂ ZrCl ₂	1.0/0.0/2.5	n.d.	47.0/0.0/53.0
	1.0/0.2/2.5	n.d.	57.6/1.7/40.7
	1.0/0.4/2.5	n.d.	56.5/4.9/38.6
	1.0/0.8/2.5	n.d.	54.5/6.9/38.6
<i>(n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	1.0/0.0/2.5	130.2	84.0/0.0/16.0
	1.0/0.2/2.5	58.6	83.2/0.6/16.2
	1.0/0.4/2.5	55.7	83.4/1.3/15.3
	1.0/0.8/2.5	54.1	81.8/2.6/15.6

Polymerization conditions: [Zr]=3.5 × 10⁻⁶ mol/L, [Al]/[Zr]=3000, [N]/[E]=2.5, 40 °C, 1 h.

^a Characterized by ¹³C-NMR. ^b n.d. = Not detected.

성을 나타내었다.

생성 중합체의 T_g 변화를 Figure 1(b)에 나타내었고, 중합체의 T_m 및 조성을 구하여 Table 2에 주었다.

Figure 1(b)에서 알 수 있듯이, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매를 사용한 경우에 H의 첨가량이 증가할수록 제조된 중합체의 T_g 와 T_m 등 열적 성질은 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Table 2의 중합체 조성에 기인한다고 생각되었다. 즉 N의 공급량이 일정한 조건에서 H의 첨가량이 증가함에 따라 H 함량은 증가하고 N의 함량은 감소하였으며, 따라서 N 함량의 감소에 따라 T_g 는 감소하였고 H 함량이 증가함으로써 T_m 은 감소하는 결과가 나타났다.

중합체의 조성에 가장 영향을 미치는 인자로 중합 활성점과 단량체 사이의 입체장애가 가장 지배적일 것으로, 에틸렌 다리 리간드의 유연성에 기인하는 인덴 리간드의 진동운동과 1-헥센에 의해 중합 활성점 주위의 입체적 환경이 더욱 복잡해짐으로써 입체 장애가 매우 큰 N의 중합에는 불리하게 작용할 것이다.

rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 촉매로 얻은 중합체의 T_g

는 소량의 H 첨가로 증가하였으나 H의 첨가량이 증가함에 따라 다시 감소하는 경향을 보였고, DSC 분석 범위내에서 T_m 은 관측되지 않았다. $[H]/[E]=0.2$ 에서 생성된 중합체의 N 함량이 E/N 공중합체의 것에 비해 10 wt% 가량 증가하였음을 Table 2에서 확인할 수 있다. 즉 E/N 공중합체에 소량의 H를 첨가함으로써 중합체내의 N 함량을 증가시킬 수 있었으며, 따라서 중합체의 T_g 가 크게 증가하였다. 그러나, H의 첨가량을 어느 정도 이상 더 증가시키더라도 N 함량의 큰 변화를 관측할 수 없었으며, 오히려 중합체내 H의 함량이 크게 증가함에 따라 중합체의 T_g 가 감소하였다.

rac-Me₂Si(Cp)₂ZrCl₂ 촉매로 제조된 중합체의 T_g 는 전체적으로 어느 촉매를 사용한 경우보다 훨씬 높았는데, 이것은 중합체의 높은 N 함량에 기인됨을 Table 2에서 알았다. 이러한 결과는 중합체의 N 함량이 중심금속의 전기적 영향보다는 중합 활성점 주위의 입체 환경에 의해 더 크게 영향을 받고 있음을 나타낸 것이다.

(*n*-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매의 경우에는 H의 첨가량이 증가함에 따라 T_g 가 감소함을 보였으며 T_m 도 크게 떨어졌다. Table 2에서 볼 수 있듯이, 중합체내의 E 함량이 아주 높았고, H의 첨가량이 증가할 때에 N의 조성은 16 wt% 정도로 크게 변하지 않았으나 H 함량이 증가하게 되어, 결과적으로 열적 성질이 낮아지게 되었다.

α -Olefin 종류. *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂를 사용한 E/N 공중합에 H, O 및 D 등과 같은 α -olefin을 제3단량체로 첨가할 경우에 α -올레핀의 구조와 첨가량에 따른 촉매 활성과 생성 중합체의 T_g 및 T_m 의 변화를 조사하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었으며, 중합체의 조성도 구하여 Table 3에 주었다.

Figure 2의 (a)에서 알 수 있듯이 촉매 활성은 α -올레핀의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, 그 경향은 α -올레핀의 구조에 따라 달랐다. 즉 동일한 α -올레핀 첨가량에 있어서 촉매 활성은 H>O>D 순으로 감소하였다.

Figure 2의 (b)를 보면, α -올레핀의 첨가량이 증가함에 따라 생성 중합체의 T_g 는 뚜렷하게 감소하였다. 이러한 T_g 의 감소 경향은 첨가한 α -올레핀 구조에 따라 달라서, α -올레핀의 치환된 알킬기의 길이가

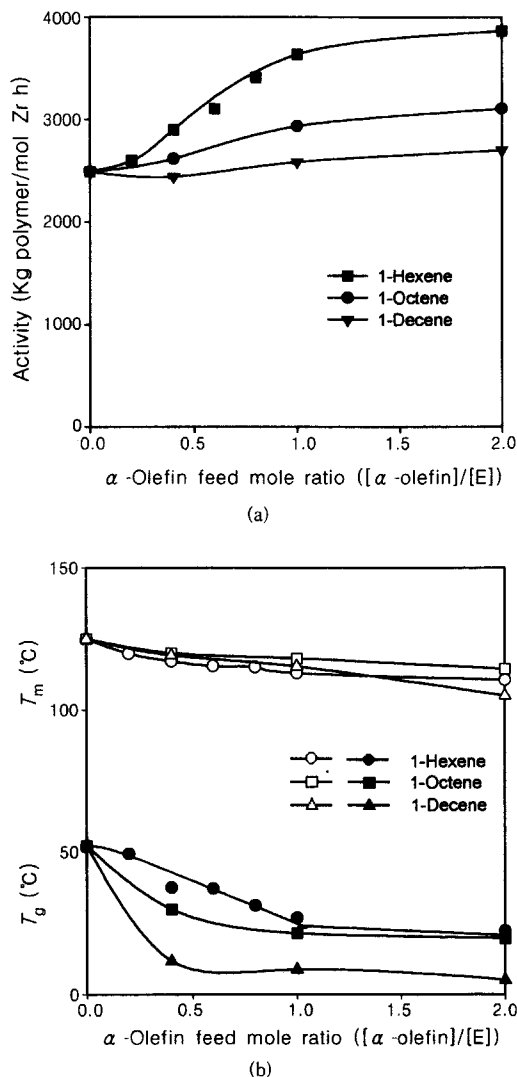


Figure 2. Effect of α -olefin structure on (a) catalyst activity and (b) T_g and T_m of polymer for E/N copolymerization initiated by *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ and MMAO cocatalyst with addition of various α -olefins as 3rd monomer.

길수록 T_g 의 감소폭은 더 컸다. 생성 중합체의 T_m 도 α -올레핀의 첨가량이 증가함에 따라 낮아졌으나, 그 감소폭은 크지 않았다.

생성 중합체의 조성을 나타낸 Table 3를 보면, α -올레핀 함량은 크게 다르지 않았으나 α -올레핀의 치환 알킬기가 클수록 N 함량은 적어졌고, 따라서 중

Table 3. E/N Copolymerization Initiated by *ansa*-Metalloocene Catalysts and MMAO Cocatalyst with Addition of α -Olefin

catalyst	α -olefin	feed mole ratio	polymer composition
		[E]/[α]/[N]	[E]/[α]/[N](mol%) ^a
<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	none	1.0/0.0/2.5	78.0/0.0/22.0
	1-hexene	1.0/0.4/2.5	76.8/2.8/20.4
		1.0/0.8/2.5	77.1/5.4/17.5
	1-octene	1.0/0.4/2.5	79.6/2.7/17.7
	1-decene	1.0/0.4/2.5	80.1/3.6/16.3
<i>rac</i> -Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	none	1.0/0.0/2.5	86.8/0.0/13.2
	1-hexene	1.0/0.2/2.5	73.6/3.2/23.2
		1.0/0.4/2.5	68.4/6.7/24.9
	1-octene	1.0/0.4/2.5	77.3/2.2/20.5
	1-decene	1.0/0.4/2.5	79.0/1.6/19.4

Polymerization conditions : [Zr]=3.5 × 10⁻⁶ mol, [Al]/[Zr]=3000, [N]/[E]=2.5, 40 °C, 1 h.

^a Characterized by ¹³C-NMR.

합체의 T_g 가 감소하였다.

또한 *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 촉매를 사용한 경우의 실험 결과를 Figure 3에 주었으며, 중합체의 조성은 Table 3에 나타내었다.

Figure 3의 (a)에서 알 수 있듯이 촉매 활성은 α -올레핀의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, 그 감소폭은 H < O < D 순으로 뚜렷하였다.

Figure 3의 (b)를 보면, α -올레핀의 첨가량이 증가함에 따라 생성 중합체의 T_g 는 감소하는 경향을 보였는데, 이러한 경향은 첨가한 α -올레핀 구조에 따라 달라서 α -올레핀의 치환된 알킬기의 길이가 길수록 T_g 가 감소하는 경향이 뚜렷하였으며, 생성 중합체의 T_m 는 관찰되지 않았다.

생성 중합체의 조성을 나타낸 Table 3를 보면, α -올레핀의 치환 알킬기가 클수록 α -올레핀 뿐만 아니라 N의 함량이 적어졌고, 따라서 중합체의 T_g 가 감소하였다.

이상의 결과로 α -올레핀의 구조 및 첨가량이 E/N 공중합에 미치는 영향은 사용된 메탈로센 중합촉매의 구조에 크게 의존한다는 것을 알았다.

중합체의 미세구조 및 조성. ¹³C-NMR을 사용한 McKnight 등의¹⁵ 방법으로 중합체의 미세구조 분질과 조성을 구하였다.

대표적으로 [E]/[H]/[N]=1.0/0.4/2.5의 조건에서 제조한 중합체의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 Figure 4

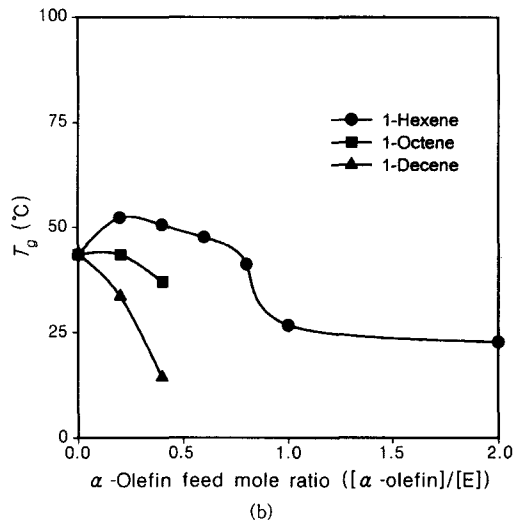
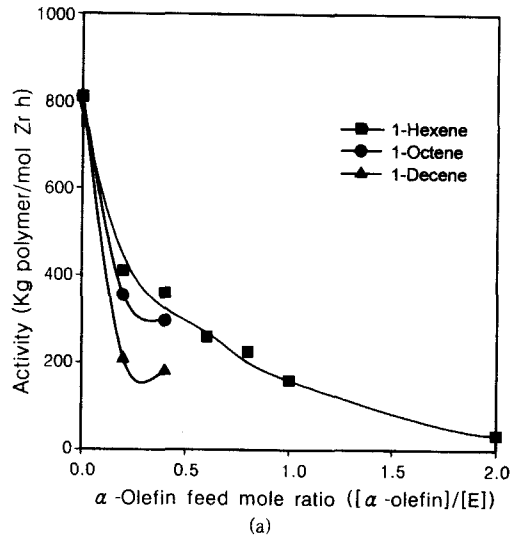


Figure 3. Effect of α -olefin structure on (a) catalyst activity and (b) T_g and T_m of polymer for E/N copolymerization initiated by *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ and MMAO cocatalyst with addition of various α -olefins as 3rd monomer.

에 나타내었다.

Figure 4에서 N의 -CH-인 C₁, C₂의 피이크를 각각 47~49 ppm, 41 ppm에서, N의 -CH₂-인 C₃와 H의 -CH₂-, E의 -CH₂- 피이크를 30 ppm, N의 -CH₂-인 C₄의 피이크를 33 ppm에서, H의 α , β , γ 탄소의 피이크를 23, 27, 34 ppm, CH₃-의 피이크를

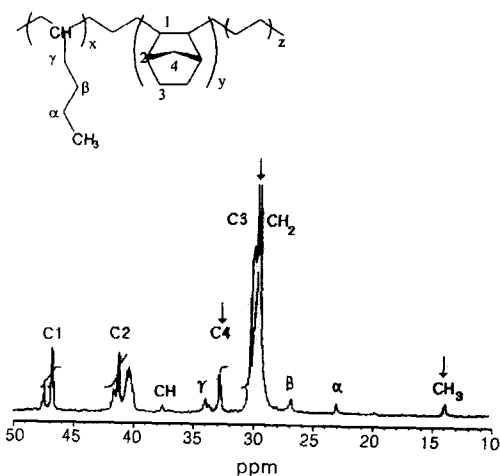


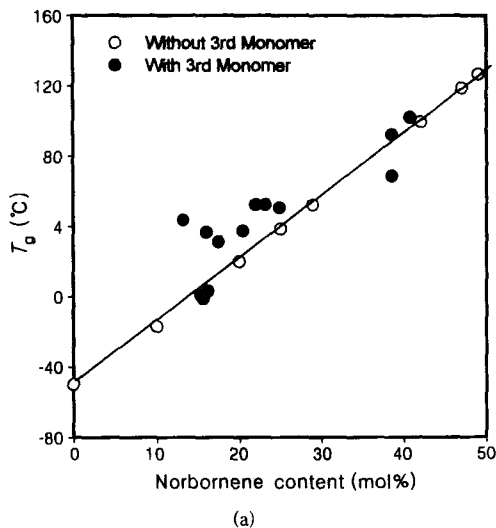
Figure 4. ^{13}C -NMR spectrum of polymer obtained for E/N copolymerization initiated by *rac*-Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ and MMAO cocatalyst with addition of 1-hexene as 3rd monomer ($[\text{H}]/[\text{E}]=0.4$).

14 ppm에서 확인하였다. 그리고 $-\text{CH}_2-$ 피이크, C $_4$ 의 피이크, CH $_3$ -의 피이크의 상대적인 크기로부터 중합체의 조성을 구할 수 있었다.

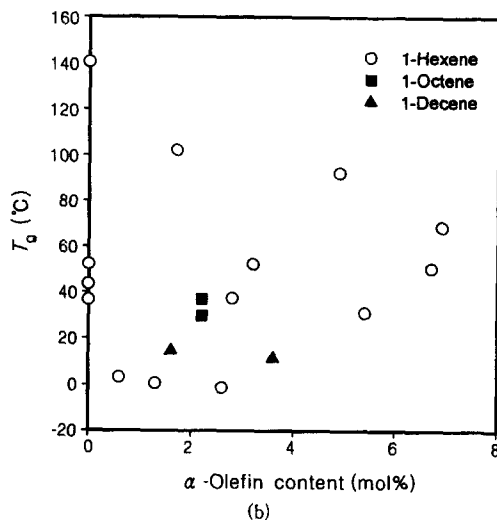
또한 C $_1$ 의 피이크 splitting에 의해 N분절을 block sequence unit (BL, 49 ppm), alternating sequence unit (ALT, 48 ppm), isolated sequence unit (ISO, 47 ppm) 등으로 구분할¹⁵ 수 있었으며, 피이크의 상대적 크기로 각 분절의 분포를 구할 수 있었다. *rac*-Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ 로 얻은 중합체가 *rac*-Me $_2$ Si(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ 의 경우보다 ISO/ALT 분절비가 높았으며, 결과적으로 중합체의 주사슬에 E의 미세 결정이 형성됨으로써 T_m 이 관측되었다.^{1,15}

생성 중합체의 T_g 가 그 조성에 의존하므로, 중합체의 T_g 변화를 ^{13}C -NMR로 구한 N 함량 및 α -올레핀 함량에 대해 도시하여 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5의 (a)에 나타낸 바와 같이, E/N 공중합에서 얻은 결과처럼¹¹ 생성 중합체의 T_g 가 중합체의 N 함량에 비례함을 확인할 수 있었다. 이에 반해, 생성 중합체의 α -올레핀 함량에 대해 중합체의 T_g 변화를 도시한 Figure 5의 (b)에서는 뚜렷한 상관관계를 보기 어려웠다. 이러한 결과로 생성 중합체의 T_g 를 좌우하는 주된 인자는 중합체 내의 N 함량이라는 것을 재차 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 5. Effect of (a) N content and (b) α -olefin content on T_g of polymer obtained for E/N copolymerization initiated by various metallocene catalysts and MMAO cocatalyst with addition of various α -olefins as 3rd monomer.

결론

다양한 구조의 메탈로센 촉매를 이용한 에틸렌 (E)과 노르보르넨 (N)의 공중합체에 1-헥센 (H), 1-옥텐 (O) 및 1-데센 (D) 등과 같은 α -올레핀을 제3단량체로 첨가할 때에 촉매 구조, 중합조건, α -올

레핀의 구조 및 첨가량 등이 촉매 활성, 생성 중합체의 열적 성질 및 조성 등에 미치는 영향을 조사하였다. 촉매 활성은 촉매와 단량체 사이의 입체적, 전기적 환경에 의한 영향에 지배적으로 좌우되어, 단량체와 중합활성점 사이에 형성되는 π -부가 반응의 안정성과 단량체의 충분한 배위공간이 필요하였다. 따라서 보다 강력하게 중합 활성점과 π -결합의 킬레이트를 형성하는 N 단량체의 공급량이 증가할수록 촉매 활성이 감소함을 확인할 수 있었으며, 또한 생성 중합체내의 N 함량은 중합 활성점의 입체 장애가 작은 촉매일수록 큰 값을 나타내었다. 첨가된 α -올레핀의 구조에 따른 중합거동은 촉매 구조에 따라 달랐다. 예를 들면, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매에 있어서 α -올레핀 중에서 치환 알킬기가 상대적으로 짧은 H를 제 3단량체로 첨가 사용되었을 경우에 가장 높은 촉매 활성을 나타내었으며, 치환 알킬기가 긴 O나 D가 첨가되면 촉매 활성의 증가폭이 작게 나타났다.

감사의 글: 본 연구의 일부는 한국과학재단 산학협력연구과제 (97-2-10-02-01-3)로 지원되었음.

참 고 문 헌

1. D. H. Lee, H. K. Jung, W. S. Kim, K. E. Min, L. S. Park, K. H. Seo, I. K. Kang, and S. K. Noh, *Polymer (Korea)*, **24**, 445 (2000).
2. D. H. Lee, H. K. Jung, Y. Y. Choi, H. J. Kim, W. S. Kim, K. E. Min, L. S. Park, K. H. Seo, and I. K. Kang, *Polymer (Korea)*, **24**, 751 (2000).
3. K. Soga, H. Yanagihara, and D. H. Lee, *Makromol. Chem.*, **190**, 995 (1989).
4. K. Soga, M. Ohgizawa, T. Shiono, and D. H. Lee, *Macromolecules*, **24**, 1699 (1991).
5. J. C. W. Chien and T. Nozaki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 227 (1993).
6. C. Przybyla, B. Tesche, and G. Fink, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 328 (1999).
7. D. H. Lee, D. H. Lee, and K. Soga, *Polymer(Korea)*, **20**, 427 (1996).
8. K. K. Kang, T. Shiono, Y. T. Jeong, and D. H. Lee, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A35**, 1003 (1998).
9. M. R. Ribeiro, A. Deffieux, and M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1224 (1997).
10. F. G. Sernetz and R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2549 (1997).
11. W. Kaminsky and M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.*, **127**, 177 (1997).
12. D. H. Lee, K. B. Yoon, and S. K. Noh, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 427 (1997).
13. R. Quijada, Jairton Dupont, M. S. L. Miranda, R. B. Scipioni, and G. B. Galland, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3991 (1995).
14. W. Kaminsky, R. Engehausen, and J. Kopf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2273 (1995).
15. A. L. McKnight and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **32**, 2816 (1999).