

## 폴리메틸렌 다리로 연결된 양이온 이핵 CGC를 이용한 에틸렌과 1-헥센의 공중합

비안펑링 · 당황단웨이 · 류원석\* · 이동호\*\* · 노석균† · 김용만\*\*\*

영남대학교 디스플레이화학공학부, \*영남대학교 섬유소재학부, \*\*경북대학교 고분자공학과, \*\*\*한화그룹중합연구소  
(2007년 7월 4일 접수, 2007년 9월 6일 채택)

### Copolymerization of Ethylene and 1-Hexene via Polymethylene Bridge Cationic Dinuclear Constrained Geometry Catalysts

Feng Ling Bian, Dang Hoang Dan Que, Won Seok Lyoo\*, Dong-ho Lee\*\*, Seok Kyun Noh†, and Yong Man Kim\*\*\*

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,  
214-1 Daedong, Gyeongsan, Gyeongbook 712-749, Korea

\*School of Textiles, Yeungnam University,  
214-1 Daedong, Gyeongsan, Gyeongbook 712-749, Korea

\*\*Department of Polymer Science and Engineering,  
Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

\*\*\*PE Research Center, 6 Shinsungdong, Yusunggu, Daejeon 305-345, Korea  
(Received July 4, 2007; Accepted September 6, 2007)

**초록 :** 길이가 다른 폴리메틸렌 다리로 연결된 이핵 CGC(constrained geometry catalyst)  $[Zr(\eta^5-\eta^1-C_9H_5-SiMe_2NCMe_3)_2[(CH_2)_n] [n=6(4), 9(5), 12(6)]$ 를 2 당량의 MeLi과 대응되는 염소화합물을 반응시켜 합성하고 이들의 구조를 확인하였다. 합성된 이핵메탈로센의 중합 특성을 에틸렌과 1-hexene의 공중합을 통해 조사하였다. 이때에 사용된 조촉매로는 일반 조촉매  $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^- (B_1)$ 과  $B(C_6F_5)_3 (B_3)$  그리고 이핵조촉매  $Ph_3C^+[(C_6F_5)_3B-C_6F_4-B(C_6F_5)_3]^{2-} (B_2)$ 을 이용하였다. 중합 결과 촉매의 활성은 이핵메탈로센에서는 다리길이가 길수록 크게 나타났으며, 조촉매에서는 이핵조촉매가 가장 낮은 활성을 보였다. 조촉매의 특성은 공중합체에 존재하는 가지의 함량에서 잘 나타났다. 이핵조촉매( $B_2$ )를 사용하면 가장 가지수가 작은 고분자가 생성되었고, 조촉매  $B_3$ 에서 가장 많은 가지를 가진 공중합체가 생성되었다.

**Abstract :** We have prepared the dinuclear half-sandwich CGC(constrained geometry catalyst) with polymethylene bridge  $[Zr((\eta^5-\eta^1-C_9H_5SiMe_2NCMe_3)_2[(CH_2)_n] [n=6(4), 9(5), 12(6)]$  by treating 2 equivalents of MeLi with the corresponding dichlorides compounds. To study the catalytic behavior of the dinuclear catalysts we conducted copolymerization of ethylene and 1-hexene in the presence of three kinds of boron cocatalysts,  $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^- (B_1)$ ,  $B(C_6F_5)_3 (B_3)$ , and  $Ph_3C^+[(C_6F_5)_3B-C_6F_4-B(C_6F_5)_3]^{2-} (B_2)$ . It turned out that all active species formed by the combination of three dinuclear CGCs with three cocatalyst were very efficient catalysts for the polymerization of olefins. The activities increase as the bridge length of the dinuclear CGCs increases. At the same time the dinuclear cocatalyst exhibited the lowest activity among three cocatalysts. The prime observation is that the dinuclear cocatalyst gave rise to the formation of the copolymers with the least branches on the polyethylene backbone.

**Keywords :** constrained geometry catalyst, ethylene copolymerization, cationic dinuclear metallocene.

### 서 론

에틸렌공중합체 중에서 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE)은 산업적인 측면과 학문적인 측면 양면에서 모두 중요한 물질이다.<sup>1</sup> 폴리에틸렌공중합체는 폴리에틸렌의 물성을 조절하는 중요한 수단일 뿐만 아니라 에틸렌과 함께 중합에 도입되는 단량체의 특성에 따라 중

합과 생성되는 LLDPE의 특성이 다양하게 변화하기 때문이다.<sup>1,2</sup> 생성되는 LLDPE의 특성은 순전히 중합 시에 도입되는 공단량체의 구조와 생성된 LLDPE에 존재하는 공단량체의 비율에 의존한다.<sup>3,4</sup> 공중합에서 에틸렌과 함께 도입되는 공단량체인 알파올레핀의 구조는 LLDPE에서 존재하는 가지(short chain branch)의 길이를 결정한다. 즉, 1-hexene을 사용하면 가지의 길이는 n-butyl 가지가 되고 1-butene을 사용하면 ethyl 가지가 생성된다. 여기서 중요한 점은 중합 시에 도입될 수 있는 공단량체의 비율이며, 이는 전적으로

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

중합에 사용되는 촉매시스템에 의존된다. LLDPE 제조에 가장 널리 사용되고 있는 지글러나타 촉매시스템은 높은 활성과 우수한 입체규칙성을 가진 고분자의 제조가 가능하지만 많은 양의 공단량체를 폴리에틸렌 주사슬에 도입시키는 데에 한계를 가지고 있으며, 이것이 바로 지글러나타 중합시스템의 가장 큰 약점이다.<sup>4</sup> 이러한 약점은 부피가 큰 공단량체인 1-hexene이나 1-octene을 중합시킬 때에 더욱 극명하게 나타난다. 일반적으로 길이가 긴 가지(butyl 길 이상)의 가지)를 가진 LLDPE는 충격강도와 투명성이 매우 우수하며, 이의 제조를 위해서는 1-hexene이나 이보다 긴 공단량체의 중합을 자유롭게 조절할 수 있는 중합시스템의 개발이 요구된다.

최근 새로운 중합시스템으로 많은 주목을 받은 메탈로센 중합시스템은 지글러나타 중합시스템에 비하여 월등한 공중합 특성을 나타내었다.<sup>5-9</sup> 다시 말하면 메탈로센중합 촉매를 사용하면 1-hexene이나 그 이상의 부피를 가진 화합물이 에틸렌과 공중합을 자유롭게 진행하여 많은 양의 가지를 에틸렌주사슬에 도입하는 데에 어려움이 없다. 메탈로센촉매의 우수한 공중합 특성으로 말미암아 Dow와 Exxon은 공단량체의 함량이 매우 높은 LLDPE를 다양하게 제조하여 시장에 내놓고 있으며, 이러한 종류의 제품들은 기존의 지글러나타 중합으로는 제조되지 못하는 제품들이다.<sup>4,10</sup> 더구나 메탈로센 촉매는 메탈로센을 구성하는 리간드의 기적 입체적 특성에 따라 촉매의 활성이 민감하게 영향을 받는 특징이 있으므로 촉매특성의 변화에 의한 고분자구조와 물성의 조절이라는 고분자구조 제어중합(precision polymerization)을 실질적으로 이룰 수 있는 중합시스템이다. 메탈로센을 이용한 LLDPE 제조에서 1-hexene과 에틸렌의 공중합으로 제조된 LLDPE는 물성이 뛰어난 것은 물론 제조와 제품의 경제적인 면에서도 장점이 있으므로 집중적인 관심의 대상이다. 지금까지 알려진 중합시스템 중에서 Dow가 개발한 CGC 중합촉매계가 LLDPE 제조에 가장 우수한 시스템으로 평가된다.<sup>10</sup> 이것은 촉매의 활성점이 부피가 큰 알파올레핀의 배위와 중합에 매우 유리한 전기적 입체적 특성을 가지고 있기 때문이다.

메탈로센의 구조적인 특성을 다양화시켜 중합특성과 제조되는 고분자의 특성을 다양하게 조절하는 방법의 하나로서 두개의 메탈로센이 다리리간드로 연결된 이핵메탈로센(dinuclear metallocene)을 사용하는 방법이 본 연구실을 중심으로 개발되었다.<sup>11-14</sup> 최근에는 미국의 Marks 교수가 에틸렌다리로 연결된 양이온 CGC 중합시스템을 사용하여 보다 효과적인 공중합시스템의 연구결과를 보고하였다.<sup>15,16</sup> 그의 연구에 의하면 에틸렌으로 연결된 이핵 CGC와 벤젠고리로 연결된 이핵 붕소 공촉매를 사용하면 양이온 특성을 가진 두개의 활성점이 적당한 거리로 분리되어 서로에게 영향을 미치게 되는 활성점을 구성하게 되어 한 개의 독립적인 활성점만 존재하는 일반적인 CGC에 비해 공단량체의 배위(coordination)와 사슬이동(migratory insertion)이 보다 유리하게 되기 때문에 공단량체인 1-hexene의 함량이 더 높은 LLDPE의 제조가 가능하다는 것이다. 이와 같이 이핵 CGC와 이핵 조촉매의 조합으로 생성된 활성점에 의한 중합효과 상승을 nuclearity effect에 의한 것으로 설명하였다.<sup>16</sup> 전술한 바와 같이 본 연구실에서는 다양한 구조의 이핵메탈로센 화합물을 제조하고 이들의 중합결과를 보고하여 왔다. 본 논문은 길이가 다른 3가지 폴리메틸렌으로 연결된 이핵 CGC를 제조하고 이들을 3가지의 붕소 조촉매를 사용하여 양이온을 가진 이핵

CGC 활성점을 생성시키고 이를 이용하여 에틸렌과 1-hexene을 공중합시켜 그 결과를 연구한 내용이다. 본 연구에서는 다리 길이가 다른 양이온 CGC 촉매의 중합특성 비교, 중합에 미치는 구조가 다른 3가지 붕소 조촉매의 영향, 그리고 Marks가 언급한 이핵 CGC의 nuclearity effect의 존재유무 등을 조사하였다.

## 실 험

**시약 및 분석법.** 모든 실험은 물과 산소가 제거된 질소분위기나 진공 하에서 수행되었으며, 물과 산소에 민감한 화합물들은 glove box에서 보관하여 사용하였다. 실험에 사용된 용매인 THF, 에테르, 헥산, 톨루엔은 sodium/benzophenone 중에서 증류하였고, 1,6-dibromohexane, 1,9-dibromononane, 1,12-dibromododecane, indene은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>나 CaH<sub>2</sub> 중에서 증류함으로써 물을 완전히 제거한 후에 사용되었다. Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>과 1,2-difluorebenzene은 Aldrich사에서 수입하여 CaH<sub>2</sub> 중에서 증류하여 사용하였으며 *t*-butylamine은 Aldrich사에서 구입하여 KOH 중에서 증류하여 사용하였다. Methylmagnesium bromide는 TCI에서 구입하였고, *n*-BuLi은 Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다. ZrCl<sub>4</sub>는 Aldrich사에서 구입하여 승화과정을 통해 정제하여 사용하였다. 에틸렌(Matheson, polymerization grade)은 MnO가 충전된 산소제거용 칼럼과 수분제거용 칼럼(Davison 4 Å molecular sieve)을 통과시킨 후에 사용하였다. 1-Hexene은 Na 중에서 건조한 후에 진공 하에서 증류하여 사용하였다. [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(**B**<sub>1</sub>)과 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(**B**<sub>3</sub>)는 TCI에서 구입하여 그대로 사용하였고, 이핵 조촉매 Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B]<sup>-</sup>CPh<sub>3</sub>(**B**<sub>2</sub>)와 3 종류의 이핵메탈로센 화합물[Zr( $\eta^5$ :  $\eta^1$ -C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>SiMe<sub>2</sub>NCMe<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] (n=6, 9, 12)은 문헌에 보고된 경로를 통해 합성하여 사용하였다.<sup>16</sup> Aldrich 중합에 사용된 공촉매인 MMAO(type 4, 6.4 wt% Al, Akzo, USA)는 더 이상의 정제과정을 거치지 않고 구입한 대로 사용하였다. 고분자 미세구조분석과 합성된 메탈로센의 구조분석은 NMR(Bruker DPX-300 FT-NMR)을 사용하였다. 합성된 공중합체의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 1,1,2,2-tetrachloroethylene-d<sub>2</sub>와 1,2,4-trichlorobenzene(0.1 M Cr(acac)<sub>3</sub> 함유 용액)을 부피비 1:1로 혼합한 용매를 사용하여 120 °C에서 측정하였다(Pulse interval 5.2초, Data acquisition time 0.8초). 고분자는 10 wt%까지 녹여서 사용하였다. 원소분석기는 EA1108(FISON Instrument, Italy)를 사용하였고, 고분자의 용점(T<sub>m</sub>)과 유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 DSC(Pyris 6 DSC, Perkin-Elmer)를 이용하였다[heating from 30 to 200 °C(10 °C/min); cooling from 200 to 0 °C(10 °C/min)]. 공중합체의 분자량은 Waters GPC(Alliance GPC 2000)를 사용하여 145 °C에서 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 측정되었다(Strygel HT 3,4,5; flow rate of 1.0 mL/min). 분자량은 폴리스티렌 표준시료를 보정하는 표준 분자량 측정 방법에 의해 계산 되었다.

[Zr( $\eta^5$ :  $\eta^1$ -C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>SiMe<sub>2</sub>NCMe<sub>3</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], **4**, 합성. 글로브박스 안에서 0.625 g(0.7 mmol)의 [Zr( $\eta^5$ :  $\eta^1$ -C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>SiMe<sub>2</sub>NCMe<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], **1**,을 40 mL의 Et<sub>2</sub>O (diethyl ether)에 녹이고, 이 용액에 3.5 mL(3.5 mmol)의 MeMgBr(1.0 M THF 용액)을 상온에서 한 방울씩 첨가한다. 3시간 동안 반응시킨 후에 용매를 감

압 하에서 제거하고 헥산으로 남아있는 고체물질을 추출한다. 용액을 여과하여 감압 하에서 용매를 제거하면 0.49 g의 노란 결정성 고체가 86%의 수율로 얻어진다. <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>): δ 7.59(d,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.45(d,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.10(t,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 6.95(t,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 6.26(s,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 2.80(m,4H,CH<sub>2</sub>), 1.61(m,4H,CH<sub>2</sub>), 1.34(s,18H,t-butyl), 1.25(m,4H,CH<sub>2</sub>), 0.64(s,6H,Si-CH<sub>3</sub>), 0.46(s,6H,Si-CH<sub>3</sub>), 0.20(s,6H,Zr-CH<sub>3</sub>), -0.71(s,6H,Zr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(75MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>): δ 133.7(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 130.0(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 126.1(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 125.4(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 124.7(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 124.2(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 123.6(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 86.1(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 55.4(tert-C of t-butyl), 40.5(Zr-CH<sub>3</sub>), 39.0(Zr-CH<sub>3</sub>), 34.3(CH<sub>3</sub> of t-butyl), 30.8(CH<sub>2</sub>), 29.6(CH<sub>2</sub>), 28.1(CH<sub>2</sub>), 4.5(Si-CH<sub>3</sub>), 2.8(Si-CH<sub>3</sub>). Anal. Calcd. for C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>: C, 59.20%; H, 7.95%; N, 3.45%. Found: C, 58.98%; H, 8.20%; N, 2.87%.

[Zr(η<sup>5</sup>: η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>SiMe<sub>2</sub>NCMe<sub>3</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>], **5**, 합성. 글로브박스 안에서 0.7 g (0.75 mmol)의 [Zr(η<sup>5</sup>: η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>SiMe<sub>2</sub>NCMe<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>], **2**,을 40 mL의 Et<sub>2</sub>O(diethyl ether)에 녹이고, 이 용액에 3.75 mL(3.75 mmol)의 MeMgBr(1.0 M THF 용액)을 상온에서 한 방울씩 첨가한다. 3시간 동안 반응시킨 후에 용매를 감압 하에서 제거하고 헥산으로 남아있는 고체물질을 추출한다. 용액을 여과하여 감압 하에서 용매를 제거하면 0.56 g의 노란 결정성 고체가 88%의 수율로 얻어진다. <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>): δ 7.60(d,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.47(d,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.09(t,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 6.95(t,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 6.29(s,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 2.82(m,4H,CH<sub>2</sub>), 1.67(m,4H,CH<sub>2</sub>), 1.34(s,18H,t-butyl), 1.25(m,10H,CH<sub>2</sub>), 0.64(s,6H,Si-CH<sub>3</sub>), 0.46(s,6H,Si-CH<sub>3</sub>), 0.22(s,6H,Zr-CH<sub>3</sub>), -0.70(s,6H,Zr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>): δ 133.7(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 130.1(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 126.1(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 125.4(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 124.7(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 124.3(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 123.7(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 86.0(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 55.4(tert-C of t-butyl), 40.5(Zr-CH<sub>3</sub>), 39.0(Zr-CH<sub>3</sub>), 34.3(CH<sub>3</sub> of t-butyl), 31.0(CH<sub>2</sub>), 29.9(CH<sub>2</sub>), 28.3(CH<sub>2</sub>), 4.5(Si-CH<sub>3</sub>), 2.8(Si-CH<sub>3</sub>). Anal. Calcd. for C<sub>43</sub>H<sub>70</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>: C, 60.50%; H, 8.26%; N, 3.28%. Found: C, 60.24%; H, 8.57%; N, 2.67%.

[Zr(η<sup>5</sup>: η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>SiMe<sub>2</sub>NCMe<sub>3</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>], **6**, 합성. 글로브박스 안에서 0.69 g(0.71 mmol)의 [Zr(η<sup>5</sup>: η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>SiMe<sub>2</sub>NCMe<sub>3</sub>-Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>], **3**,을 40 mL의 Et<sub>2</sub>O(diethyl ether)에 녹이고, 이 용액에 3.55 mL(3.55mmol)의 MeMgBr(1.0M THF 용액)을 상온에서 한 방울씩 첨가한다. 3시간 동안 반응시킨 후에 용매를 감압 하에서 제거하고 헥산으로 남아있는 고체물질을 추출한다. 용액을 여과하여 감압 하에서 용매를 제거하면 0.53 g의 노란 결정성 고체가 84%의 수율로 얻어진다. <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>): δ 7.60(d,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.48(d,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 7.09(t,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 6.95(t,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 6.28(s,2H,C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 2.85(m,4H,CH<sub>2</sub>), 1.69(m,4H,CH<sub>2</sub>), 1.34(s,18H,t-butyl), 1.27(m,16H,CH<sub>2</sub>), 0.64(s,6H,Si-CH<sub>3</sub>), 0.45(s,6H,Si-CH<sub>3</sub>), 0.21(s,6H,Zr-CH<sub>3</sub>), -0.71(s,6H,Zr-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>): δ 133.7(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 130.0(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 126.1(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 125.4(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 124.7(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 124.3(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 123.6(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 86.0(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>), 55.4(tert-C of t-butyl), 40.5(Zr-CH<sub>3</sub>), 39.0(Zr-CH<sub>3</sub>), 34.3(CH<sub>3</sub> of t-butyl), 31.0(CH<sub>2</sub>), 29.6

(CH<sub>2</sub>), 29.9(CH<sub>2</sub>), 28.3(CH<sub>2</sub>), 4.6(Si-CH<sub>3</sub>), 2.8(Si-CH<sub>3</sub>). Anal. Calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>: C, 61.68%; H, 8.55%; N, 3.13%. Found: C, 61.97%; H, 8.96%; N, 2.57%.

**중합.** 중합은 100 mL 유리 반응기를 사용하였다. 에틸렌 중합의 경우에는 50 mL의 건조된 톨루엔을 반응기에 넣고 freeze-thaw 과정을 3번 반복하여 용매내의 가스를 완전히 제거한다. 상압 하에서 정제된 에틸렌을 포화시키고 온도를 중합 온도로 맞춘다. 촉매 성분의 용액은 분리된 플라스크에서 건조된 1,2-difluorobenzene 1.5 mL와 촉매 및 조촉매를 혼합하여 생성된다. 촉매성분 용액은 생성되는 즉시 반응기에 주입시키고 중합을 시작한다. 일정한 중합 시간이 지난 후에 25 mL의 acidified methanol을 첨가함으로써 반응을 중지시킨다. 200 mL의 methanol을 넣은 후에 생성된 폴리메틸렌을 여과하여 분리하고 진공오븐(60 °C)에서 하루 동안 건조시킨다. 에틸렌과 1-hexene의 공중합은 에틸렌 중합과 유사하게 진행되었다. 다른 점은 건조된 톨루엔을 플라스크에 주입한 후에 1-hexene을 넣고 다른 과정은 에틸렌의 중합과 동일한 과정을 통해 진행되었다.

결과 및 토론

본 연구에서 사용된 3종의 이핵메탈로센 **4**, **5**, **6**과 3종의 조촉매 **B**<sub>1</sub>, **B**<sub>2</sub>, **B**<sub>3</sub>의 구조는 Figure 1에 표시하였으며, 이들을 이용하여 수행된 에틸렌의 중합과 공중합 결과는 Tables 1과 2에 각각 나타내었다. 중합 온도는 30 °C였으며 자세한 중합 조건은 실험부분에 나타내었다.

**이핵 양이온 촉매 성분 생성.** 본 실험에서 사용된 이핵메탈로센은 알려진 이핵메탈로센의 지르코늄에 결합된 염소를 메틸기로 변형시켜 제조하며 기본적으로 중심금속은 지르코늄이며 CGC(constrained geometry catalyst) 구조를 가지고 있어서 에틸렌의 공중합에 좋은 촉매이다. 조촉매로 붕소를 가진 화합물을 사용하므로 촉매가 붕소 조촉매와 반응하여 양이온형의 활성점을 생성하기 위해서는 반드시 중심금속에 dimethyl기가 존재하여야 한다(Figure 2). 중심 금속에 dimethyl 기의 도입은 dichloride 화합물을 Grignard 시약과 반응시키면 용이하게 이루어진다. Dichloride 형태의 이핵메탈로센 **1-3**에 4당량의 MeMgBr을 Et<sub>2</sub>O(diethyl ether)에서 반응시키면 폴리메틸렌 다리길이에 상관없이 85% 이상의 수율로 dimethyl이 치환된 화합물 **4**, **5**, **6**이 얻어진다. 생성된 화합물은 수소와 탄소 NMR을 이용하여 편리하게 확인된다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 dichloride 화합

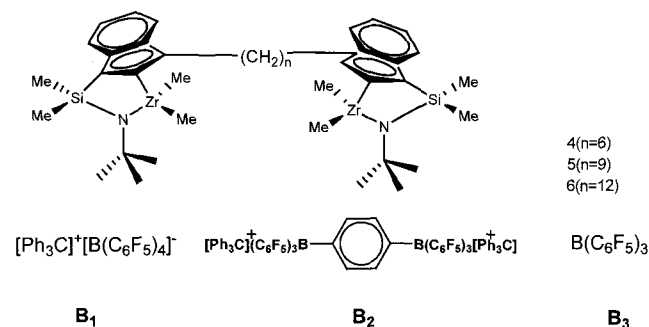


Figure 1. Structure of dinuclear metallocene catalysts and boron based cocatalysts.

물에서는 나타나지 않는 지르코늄에 결합된 methyl의 수소가 0.2와 -0.71 ppm에서 singlet으로 관찰되고,  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼에서는 methyl의 탄소가 39.0과 40.5 ppm에서 보여진다. 지르코늄에 결합된 methyl의 수소핵은 매우 높은 자장에서 관찰되는 것이 일반적인 특징이다. 본 실험에서 사용된 3가지의 촉매는 원소분석에 의해서 그 조성이 확인되었다. 합성된 이핵 구조를 가진 촉매 4-6은 초촉매 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>와 반응시키면 즉각적으로 양이온을 가진 촉매를 형성한다.

**Table 1. Results of Ethylene Homopolymerization by the Catalysts 4, 5, and 6 with Cocatalysts B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, and B<sub>3</sub><sup>a</sup>**

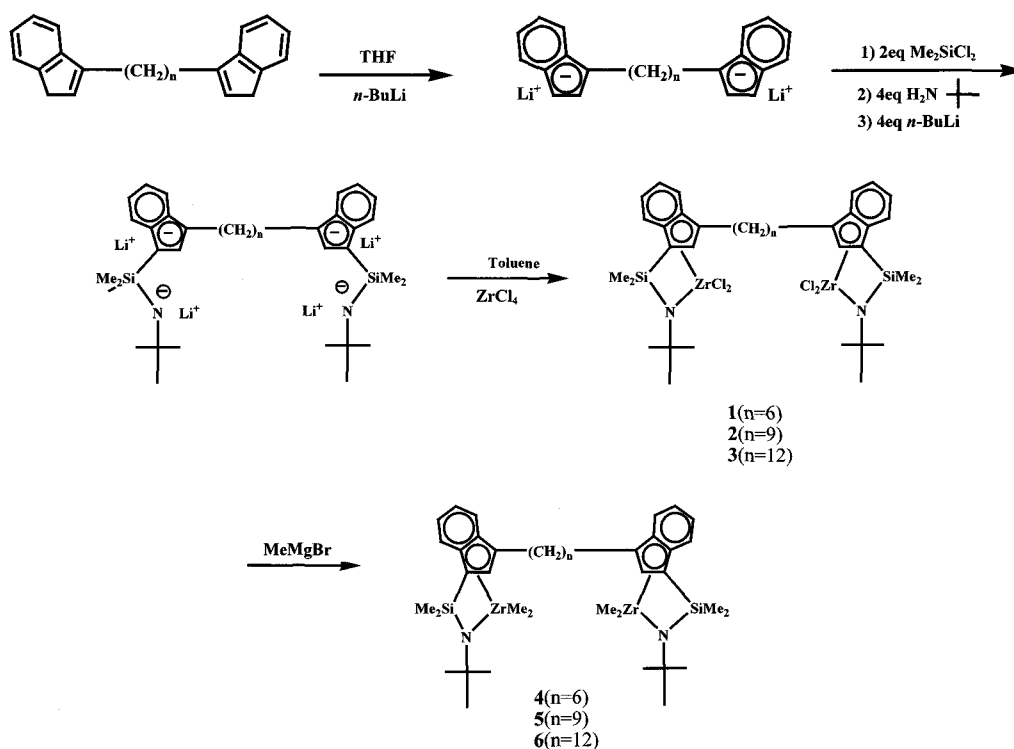
Precursor	Cocatalyst <sup>b</sup>	Activity <sup>c</sup>	$T_m$ (°C)	$M_w$ ( $\times 10^{-4}$ )
4	B <sub>1</sub>	309	135.9	63.9
	B <sub>2</sub>	141	132.7	36.5
	B <sub>3</sub>	226	125.6	40.1
5	B <sub>1</sub>	346	137.2	56.5
	B <sub>2</sub>	154	131.6	56.1
	B <sub>3</sub>	248	128.3	57.4
6	B <sub>1</sub>	373	136.1	41.5
	B <sub>2</sub>	173	134.2	56.0
	B <sub>3</sub>	266	126.7	51.8
Marks' Cat. (Zr <sub>2</sub> ) <sup>16</sup>	B <sub>1f</sub> <sup>d</sup>	87	NA	0.076
	B <sub>2e</sub> <sup>e</sup>	67	NA	0.12

<sup>a</sup>Polymerization conditions: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=1 atm, Toluene=50 mL,  $t$ =15 min, [precursor]=15  $\mu\text{mol}$ :  $T_p$ =30 °C. <sup>b</sup>B<sub>1</sub> 30  $\mu\text{mol}$ , B<sub>2</sub> 15  $\mu\text{mol}$ , B<sub>3</sub> 30  $\mu\text{mol}$ . <sup>c</sup>Activity: Kg-Polymer/mol cationic metallocene  $\cdot$  h  $\cdot$  atm. <sup>d</sup>Polymerization conditions: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=1 atm, Toluene=100 mL,  $T_p$ =24 °C, [precursor]=5  $\mu\text{mol}$ , B<sub>1</sub> 10  $\mu\text{mol}$ ,  $t$ =1.25 h. <sup>e</sup>Polymerization conditions: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=1 atm, Toluene=100 mL,  $T_p$ =24 °C, [precursor]=5  $\mu\text{mol}$ , B<sub>2</sub> 5  $\mu\text{mol}$ ,  $t$ =10 min.

**Table 2. Results of Ethylene-1-hexene Copolymerization by the Catalysts 4, 5, and 6 with Cocatalysts B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, and B<sub>3</sub><sup>a</sup>**

Precursor	Cocatalyst <sup>b</sup>	Concentration of hexene (M)	Activity <sup>c</sup>	$T_m$ (°C)	$M_w$ ( $\times 10^{-4}$ ) <sup>d</sup>
4	B <sub>1</sub>	0.8	325	113.3	17.2
		1.2	322	111.2	13.8
	B <sub>2</sub>	0.8	154	115.7	22.2
		1.2	157	113.4	13.3
	B <sub>3</sub>	0.8	248	111.1	18.6
		1.2	261	109.3	14.9
5	B <sub>1</sub>	0.8	352	117.2	16.0
		1.2	373	115.3	14.5
	B <sub>2</sub>	0.8	173	115.9	12.3
		1.2	184	115.4	18.6
	B <sub>3</sub>	0.8	285	116.7	14.7
		1.2	293	113.4	19.8
6	B <sub>1</sub>	0.8	389	115.8	20.9
		1.2	392	110.9	12.7
	B <sub>2</sub>	0.8	189	113.9	16.2
		1.2	224	113.7	12.6
	B <sub>3</sub>	0.8	294	112.2	15.9
		1.2	309	110.6	13.6
Marks' <sup>e</sup> Cat (Zr <sub>2</sub> ) <sup>16</sup>	B <sub>1f</sub> <sup>f</sup>	0.8	131	NA	0.084
	B <sub>2g</sub> <sup>g</sup>	0.8	87	NA	0.11

<sup>a</sup>Polymerization conditions: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=1 atm, Toluene=50 mL,  $t$ =15 min, [precursor]=15  $\mu\text{mol}$ :  $T_p$ =30 °C. <sup>b</sup>B<sub>1</sub> 30  $\mu\text{mol}$ , B<sub>2</sub> 15  $\mu\text{mol}$ , B<sub>3</sub> 30  $\mu\text{mol}$ . <sup>c</sup>Activity: Kg-Polymer/mol cationic metallocene  $\cdot$  h  $\cdot$  atm. <sup>d</sup>By GPC vs polystyrene standards, broad MWD. <sup>e</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=1 atm, Toluene=100 mL,  $T_p$ =24 °C, [precursor]=5  $\mu\text{mol}$ , B<sub>1</sub> 10  $\mu\text{mol}$ ,  $t$ =0.75 h. <sup>f</sup>B<sub>2</sub> 5  $\mu\text{mol}$ ,  $t$ =1.25 h.



**Figure 2.** Preparation and structure of cationic dinuclear CGC.

양이온화합물은 분리할 만큼 안정하지 못하여 반응 중에 *in situ* 로 생성되어 바로 주위에 있는 올레핀과 중합을 진행한다. 양이온 형성의 증거는 이핵촉매와 조촉매를 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>(혹은 C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>)에서 혼합하여 NMR 관내에서 반응시키면서 바로 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 측정하면 용매에 잘 녹지 않는 양이온화합물의 생성과 함께 Ph<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>의 생성이 관찰된다. 양이온 형의 촉매화합물은 분리하여 정제할 만큼 안정성이 없으므로 실제 중합에서는 양이온을 잘 용해시키는 1,2-difluorebenzene을 용매로 사용하여 노란색의 양이온 활성촉매의 생성을 확인한 후에 중합용기에 도입하여 사용한다.

**에틸렌과 1-Hexene 중합.** 세 종류의 촉매와 세 종류의 조촉매를 이용하여 에틸렌의 중합과 에틸렌과 1-hexene의 공중합이 아홉 세트로 진행되었으며, 중합 온도 30 °C였고, 공중합의 경우에는 1-hexene의 농도를 0.8 M과 1.2 M의 두 가지 조건을 사용하였다.

**촉매 활성.** 폴리메틸렌 다리길이가 다른 세 가지 양이온 이핵촉매의 중합 활성을 살펴보면 조촉매의 종류와 중합 조건의 변화에 관계없이 4 < 5 < 6의 순서, 즉, 다리길이가 길어질수록 양이온 이핵 CGC의 활성이 증가하였다. 예로서, 에틸렌 중합에서 조촉매 B<sub>1</sub>을 사용하면 활성이 309(촉매 4), 346(촉매 5), 373(촉매 6) Kg-Polymer/mol.[Zr].h.atm으로 증가하였으며, 1-hexene의 공중합에서도 323(촉매 4), 352(촉매 5), 389(촉매 6) Kg-Polymer/mol.[Zr].h.atm으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 동일한 조건에서 조촉매를 B<sub>2</sub>를 사용하여도 이러한 경향은 시종 일관 유지되었다. 이것은 양이온 이핵 CGC의 활성이 두개 활성점을 연결하는 폴리메틸렌의 다리길이가 길어질수록 증가하는 것을 보여준다. 이핵메탈로센에서 다리길이가 촉매의 활성에 중요한 영향을 미치는 것은 이미 여러 차례에 걸쳐 확인된 결과이지만 본 연구결과는 이러한 추세가 양이온 이핵메탈로센에서도 변함없이 유지되고 있음을 보여주는 것이다.<sup>13,14</sup> 조촉매를 붕소 조촉매를 사용하지 않고 MAO를 사용하여도 생성되는 활성점은 양이온의 특성을 가지므로 다른 종류의 조촉매를 사용하여도 촉매의 활성 경향이 일치하는 것은 그리 놀라운 사실이 아닐 것이다. 다리길이가 길어짐에 따라 활성이 증가하는 것은 다리간드를 통해 연결된 두 개의 메탈로센의 입체적인 상호작용이 다리 길이가 늘어남에 따라 감소하는 것이 가장 중요한 원인일 것으로 생각된다. 본 연구에서 적용된 촉매의 활성에서 중요한 점은 촉매의 구조에 상관없이 본 실험에서 관찰된 활성이 Marks의 에틸렌다리를 가진 이핵촉매 활성보다 5배 정도 높았다. 이 결과는 이핵메탈로센에서 두 개 촉매 활성점을 연결하는 다리길이가 촉매특성에 중대한 요소임을 확인시키는 결과이다.

다음은 촉매활성과 중합에 사용된 세 종류의 조촉매와의 상관성이 다. 실험 결과 중합에 적용된 조건에 상관없이 촉매활성에 미치는 조촉매의 영향은 일관되고 분명한 경향성이 관찰되었다. 동일한 촉매를 사용할 경우에 촉매의 활성은 항상 B<sub>1</sub> > B<sub>3</sub> > B<sub>2</sub> 로 감소하였다. 예로서 촉매 6을 사용하면 조촉매에 따라 활성은 373(B<sub>1</sub>), 266(B<sub>3</sub>), 173(B<sub>2</sub>) Kg-Polymer/mol.[Zr].h.atm 로 조촉매의 변화에 따라 30% 정도의 큰 폭으로 감소하였으며, 촉매 4와 5에서도 일관되면서도 활성이 조촉매에 따라 일정한 비율로 감소하는 매우 흥미로운 결과가 관찰되었다. 이는 두 개의 붕소가 연결된 이핵조촉매인 B<sub>2</sub>에서 가장 낮은 활성을 보인 반면 tetrakis(pentafluorophenyl) 음이온을 가진 조촉매 B<sub>1</sub>이 가장 높은 활성을 유발시킴을 의미한다. 두 개의

붕소가 연결된 이핵조촉매에서 상대적으로 낮은 활성을 나타내는 것은 Marks의 중합결과와 일치하는 결과이다. Marks의 설명에 의하면 길이가 비슷한 이핵촉매와 이핵조촉매가 서로 반응하게 되면 일종의 고리형태를 가진 활성점이 형성되어 활성점의 입체적인 크기가 어느 정도 제한된다.<sup>16</sup> 따라서 중합은 제한된 부피를 가진 활성점에 적합한 형태로 배위와 이동삽입 과정이 진행되므로 자연히 제한된 부피를 가지지 않은 일반 활성점의 중합속도에 비해 저하된 활성을 나타내게 되는 것이다. 하지만 본 실험에서는 이핵촉매와 이핵조촉매의 길이가 유사하지 않고 상당한 차이를 나타낸다. 즉, 이핵메탈로센은 6개에서 12개의 메틸렌으로 연결된 다리를 가지지만 이핵조촉매는 벤젠링을 사이에 두고 두 boron이 연결되어 있는 구조로서 두 화합물이 고리모양의 활성점을 가지기 위해서는 이핵메탈로센의 다리리간드가 휘어지는 구조를 가져야만 할 것이고, 휘어지는 정도는 다리길이가 길어질수록 심해질 것이다. 현 시점에서 본 실험에서 생성되는 활성점의 구조를 확인하는 것은 매우 어려운 것으로 판단하고 있으며, 활성점의 구조에 관한 추가적인 설명은 nuclearity effect를 논할 때에 언급될 것이다. 이핵메탈로센의 중합에서 조촉매가 촉매 활성에 미치는 영향은 이핵메탈로센의 다리길이에 상관없이 B<sub>1</sub>이나 B<sub>3</sub>와 같은 일반적인 조촉매가 B<sub>2</sub>와 같은 이핵조촉매보다 더 효과적인 것으로 관찰되었다.

마지막으로 촉매활성에 영향을 주는 요소는 에틸렌만의 중합과 에틸렌과 1-hexene의 공중합에서의 활성 차이이다. Tables 1과 2를 비교하면 동일한 중합조건에서 예외 없이 공중합의 활성이 동일 중합 활성보다 높게 나타났으며 그 차이는 상대적으로 크지 않았다. 예로서 가장 높은 활성은 촉매 6과 조촉매 B<sub>1</sub>에서 나타나는데, 에틸렌 동일중합과 1-hexene과의 공중합에서 각각 373과 392 Kg-Polymer/mol.[Zr].h.atm으로 약 20 Kg-Polymer/mol.[Zr].h.atm, 차이(5%)를 보였다. 반면 가장 낮은 활성은 촉매 4와 조촉매 B<sub>2</sub>에서 관찰되는데, 각각 141과 154 Kg-Polymer/mol.[Zr].h.atm로서 13 Kg-Polymer/mol.[Zr].h.atm, 차이(9%)를 보였다. 또한, 공중합에서 도입되는 공단량체인 1-hexene의 양이 0.8 M에서 1.2 M로 증가하면 활성은 대체로 증가하는 일관된 경향을 보였으나 그 차이는 매우 작아서 공단량체의 농도 변화는 중합활성에 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 공중합에서 동일중합보다 높은 활성을 나타내는 것은 메탈로센과 지글러나타 중합에서 관찰되는 일반적인 현상이다. 요약하면 양이온 이핵 메탈로센과 구조가 다른 조촉매를 사용한 중합에서 촉매활성은 이핵메탈로센의 다리길이가 긴 촉매일수록 활성이 크고, 조촉매는 반대로 두개의 조촉매가 연결된 이핵조촉매에서 가장 낮은 활성을 나타내었으며, 동일중합에서 보다 공중합에서 높은 활성을 보였다. 추가적으로 본 실험에서 관찰된 촉매활성은 Marks가 보고한 중합 활성보다 수 배 이상 향상된 특징이 나타났다. 이는 Marks의 촉매에서는 활성점을 연결하는 다리리간드로 두 개의 메틸렌을 사용하였으나 본 실험에서는 여섯 개에서 열두 개의 메틸렌을 다리리간드로 사용한 것에 기인된 것으로 이해할 수 있으며, 이는 이핵메탈로센에서 촉매의 중합활성은 다리리간드의 특성이 매우 중요함을 확인시키는 중요한 결과로 이해된다.

**분자량.** 생성된 고분자의 분자량과 사용된 이핵메탈로센 및 조촉매의 특성과의 상관관계는 활성과는 달리 뚜렷한 경향성을 보이지 않았다. 일반적으로는 다리길이가 짧은 이핵메탈로센에서 높은 분자량의 고분자가 생성된다. 이는 다리길이가 짧으면 두 개의 활성점이 서

로에게 입체적인 방해를 하여 중합의 정지반응인  $\beta$ -H 제거반응이 느리게 진행되기 때문으로 설명된다. 본 실험 결과 에틸렌의 동일 중합에서는 일정한 경향성이 나타나지 않았다(Table 1). 다리길이 가 짧은 촉매 4는 조촉매를 B<sub>1</sub>을 사용한 경우에는 촉매 5와 6에 비해 높은 분자량(639000 g/mol)을 가진 폴리에틸렌을 생성하였으나 조촉매가 B<sub>2</sub>와 B<sub>3</sub>에서는 오히려 촉매 4에서 가장 낮은 분자량(364000, 401000 g/mol)을 가진 폴리에틸렌이 생성되었다. 마찬가지로 에틸렌과 1-hexene의 공중합에서도 경향성을 찾기가 어려웠다. 하지만 에틸렌의 동일중합에서 생성된 폴리에틸렌의 분자량이 에틸렌과 1-hexene의 공중합에서 생성된 고분자의 분자량보다 2~3배 크게 나타났다. 이는 공단량체의 이동삽입으로 생성된 분자 사슬은  $\beta$ -H가 3급 탄소에 결합된 구조를 가지므로  $\beta$ -H 제거반응이 보다 용이하게 진행되기 때문으로 이해된다. 촉매의 경우와 마찬가지로 조촉매 종류의 변화에 따른 생성 고분자의 분자량 변화에도 일정한 경향성이 없는 것으로 나타났다. 이는 Marks의 결과와는 다른 결과이다. 보고에 따르면 이핵조촉매를 사용하여 제조된 고분자의 분자량이 항상 일반 조촉매에서 제조된 고분자의 분자량보다 크게 나타났다. 이는 이핵조촉매에서 생성된 활성점의 구조와 일반 조촉매에서 생성된 활성점의 구조가 다르기 때문으로 설명된다. 그렇다면 본 실험에서 사용된 이핵조촉매는 일반 조촉매로부터 생성된 활성점의 구조와 동일한 형태의 활성점을 생성하기 때문에 조촉매의 구조 변화가 생성되는 고분자의 분자량에 영향을 미치지 않는 것으로 이해될 수 있을 것이다.

**공단량체의 함량.** 공중합체의 특성은 분자량이나 분자량 분포 외에도 중합체 내의 단량체의 비율과 연결 상태가 매우 중요하다. 동일한 분자량을 가지고 있더라도 공중합체 내에 존재하는 단량체의 양과 연결 상태에 따라 그 성질은 매우 다르며, 이는 고분자의 미세구조가 다르기 때문으로 해석된다. 본 연구에서 생성된 고분자의 각 단량체 양을 조사하기 위하여 고분자의 용점과 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼을 측정하였다. 에틸렌 동일중합에서 생성된 고분자의 용점은 두 가지의 특성을 나타낸다. 첫째는 촉매의 구조에 따라서는 고분자의 용점에 차이가 없다는 것이다. 즉, 촉매 4, 5, 6에서 생성된 고분자는 동일한 조촉매를 사용하였다면 매우 유사한 용점을 나타내었다. 두 번째는 생성된 고분자의 용점은 중합에 사용된 조촉매의 특성에 민감하게 반응하였다. 예로서, 사용된 촉매의 구조에 상관없이 생성된 고분자의 용점은 조촉매의 구조에 따라 B<sub>1</sub> > B<sub>2</sub> > B<sub>3</sub>로 나타났다. 예로서, 촉매 4를 사용하고 조촉매 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>를 사용하여 제조된 폴리에틸렌의 용점은 135.9, 132.7, 125.6 °C로 각각 관찰되었으며, 촉매 5와 6을 사용한 경우에도 유사한 용점과 경향성을 보였다. 이는 생성된 고분자의 미세구조가 촉매보다는 오히려 조촉매의 특성에 민감하게 좌우됨을 보여주는 중요한 결과이다. 특히 조촉매 B<sub>3</sub>에서 공히 130 °C보다 낮은 용점의 고분자가 생성된다는 것은 이 조촉매에서 생성된 폴리에틸렌이 가장 많은 가지를 가지고 있음을 말하는 것이다. 이 결과는 촉매의 구조는 촉매의 활성에 주된 영향을 미치지만 조촉매는 생성되는 고분자의 미세구조에 영향을 주는 중요한 요소임을 보여주는 것이다. 에틸렌의 동일중합과는 달리 공중합에서는 조촉매의 특성이 생성되는 고분자의 용점에 미치는 영향이 상대적으로 미약하게 나타났다. 전반적으로 동일중합과 마찬가지로 B<sub>1</sub>에서 가장 높은 용점을 보이는 고분자가 생성되고 B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>의 순서로 용점이 낮아지는 고

분자가 생성되는 경향성은 인정되지만 용점의 차이가 워낙 작아서 큰 의미를 부여하기 어렵다. 공중합의 경우에는 이미 상당한 수준의 공단량체가 고분자 주사슬에 포함되어 있으므로 조촉매에 의한 공중합 차이는 상대적으로 미약하였다. 이는 공중합에서는 반응기 내에 존재하는 두 단량체의 비율이 조촉매의 구조적인 영향보다 공중합체의 미세구조를 결정하는 데에 더 중요한 영향을 주기 때문으로 설명된다.

<sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼을 이용하여 생성된 공중합체에 존재하는 가지의 수, 즉, 공단량체의 함량을 조사하였다. Figure 3은 촉매 4와 조촉매 3 가지를 사용하여 제조된 공중합체의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼이다. 나타난 바와 같이 생성된 세 가지 공중합체에 존재하는 가지의 수는 다르지만 이들 공중합체의 가지 분포는 동일하게 기본적인 불규칙 분포임을 알 수 있다. 조촉매를 변화시키면서 제조된 공중합체에 존재하는 가지수를 계산하여 Figure 4에 나타내었다. 실험에 의하면 조촉

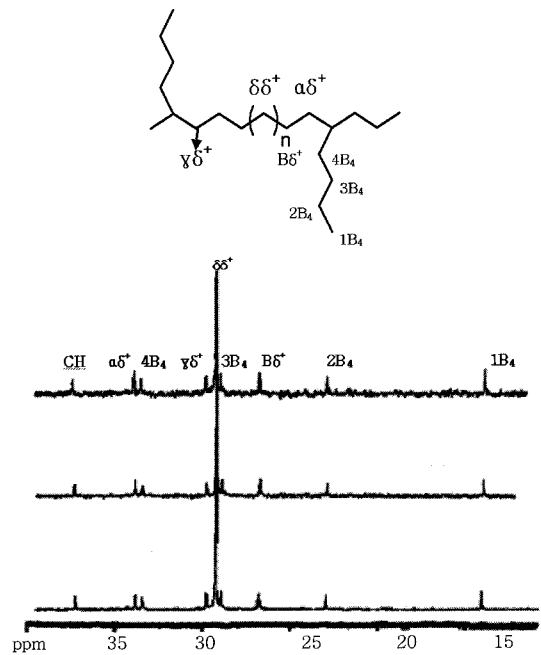


Figure 3. <sup>13</sup>C-NMR results of ethylene/1-hexene(0.8 M) copolymers by precursor [Zr(( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>2</sub>NCMe<sub>3</sub>)Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ((CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>)] [n=6] with various cocatalysts.

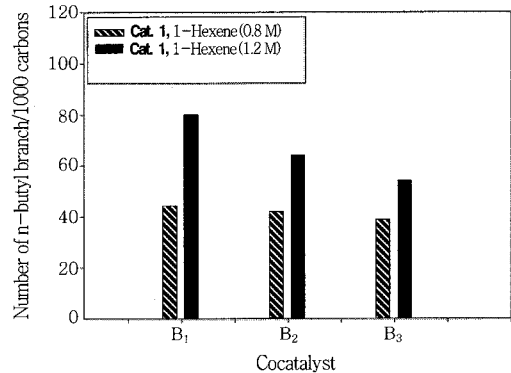
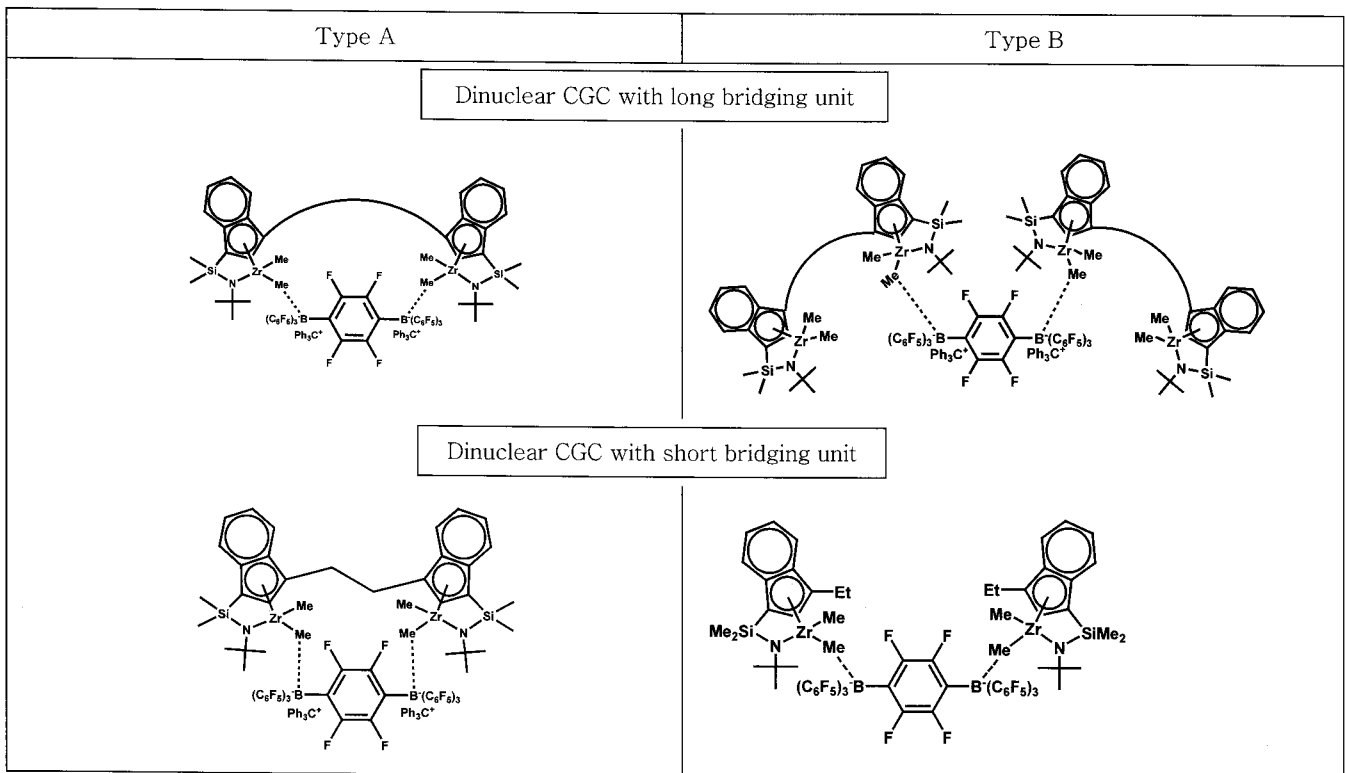


Figure 4. Number of branch of copolymer from the catalyst 1 at T<sub>p</sub> 30 °C (Calculated from <sup>13</sup>C-NMR resonances at chemical shift of  $\delta$  22.83 ppm (n-butyl branch)).

매의 특성이 변함에 따라 생성되는 고분자에 존재하는 가지수가 분명한 경향성을 가지고 변화됨을 알 수 있었다. 첫째, 공중합체에 존재하는 가지수는 공단량체의 농도에 매우 민감하게 작용한다. 그럼에 나타난 바와 같이 1-hexene의 농도가 0.8 M일 때의 가지수는 1.3 M일 때와 비교하여 매우 낮다. 조촉매가 B<sub>3</sub>일 경우에 1-hexene의 농도가 1.2 M일 때에는 가지수가 1000 탄소 당 약 80개의 가지가 존재하지만 농도가 0.8 M이 되면 가지수는 40개 수준으로 낮아진다. 이와 같은 경향은 모든 조촉매에서 공히 나타났다. 둘째, 공중합체에 생성되는 가지수는 공단량체의 농도와 함께 사용되는 조촉매의 특성에 영향을 받는다. 실험 조건에 관계없이 가지수는 B<sub>3</sub> > B<sub>1</sub> > B<sub>2</sub>의 순서를 가진다. 이는 일반적인 조촉매를 사용하였을 때와 비교하여 이핵 조촉매를 사용하였을 때에 더 많은 가지를 가진 공중합체가 생성됨을 말한다.

**활성점의 구조.** 전술한 결과는 두 가지 관점에서 매우 흥미 있는 결과이며, 반응기 내에서 생성된 활성점의 구조와 밀접한 관련이 있다. 첫째, 본 연구의 목적은 조촉매의 특성과 공중합 특성 사이의 연관성을 찾는 것이다. 실험에 의하면 조촉매의 특성은 공중합 특성, 특히 가지수에 매우 중요한 영향을 미치고 있다. 공단량체인 1-hexene의 농도가 1.2 M에서 조촉매가 B<sub>3</sub>에서 B<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>으로 변화함에 따라 생성되는 공중합체에 존재하는 가지수는 10~20% 정도씩 감소하였다. 이는 촉매의 공중합 특성을 조절하기 위해 조촉매의 특성만을 잘 활용하여도 가능함을 보여주는 중요한 결과이다. 둘째, 본 실험에서 나타난 공중합에 미치는 조촉매의 효과는 알려진 Marks의 실험 결과와는 상반된 것이라는 점이다. Marks는 이핵조촉매를 사용하여 일반 조촉매를 사용한 경우보다 높은 수준의 가지수를 가진 공중합체를 제조할 수 있었으며, 이는 바로 nuclearity effect 때문으로 설명하

였다.<sup>16</sup> Nuclearity effect라 함은 이핵메탈로센과 이핵조촉매가 작용하여 형성된 사각형의 구조 내에 두 개의 양이온 활성점이 존재함으로써 발생하는 효과이다. 사각형 구조 내에 두 개의 활성점이 존재함으로써 두 활성점은 서로에게 영향을 줄 수 있는 인접한 거리에 놓여 있게 된다. 전자가 부족한 양이온이 가까이 존재하게 되면 공간을 통해 서로에게 전자를 잡아당기는 효과가 전달된다. 전자를 잡아당기는 효과는 활성점이 상대적으로 전자가 풍부한 공단량체의 배위를 촉진시켜서 공단량체가 많이 함유된 가지가 많은 공중합체가 생성되게 된다. 이러한 현상의 근본적인 원인은 이핵조촉매와 이핵조촉매의 반응으로 두 개의 활성점이 한 공간 내에 인접하게 놓여있기 때문이며, 이를 nuclearity effect로 명명하였다. 이는 이핵조촉매에 비해 일반 조촉매를 사용하여 제조된 공중합체가 상대적으로 작은 수의 가지를 생성하는 것으로 분명하게 설명된다. 하지만 본 실험에서는 이핵조촉매(B<sub>2</sub>)를 사용한 중합에서 오히려 더 작은 가지를 가진 공중합체가 생성되어 알려진 결과와는 반대의 결과를 보였다. 이는 본 실험의 경우에는 활성점의 특성이 nuclearity effect를 가지지 않기 때문으로 이해된다. Scheme 1에 이핵메탈로센과 이핵조촉매의 반응으로 생성 가능한 활성점의 구조를 Marks의 실험과 본 실험의 결과를 비교하여 표시하였다. Marks의 경우에는 ethylene을 다리로 두 개의 활성점이 연결되어 있는 구조이다. 따라서 지르코늄 사이의 거리는 이핵조촉매의 붕소 사이의 거리와 유사하므로 반응하여 사각형의 활성점(Type A)을 생성하기가 비교적 용이하다. 반면 본 실험에서 사용된 이핵메탈로센은 6개 이상의 메틸렌으로 구성되어 있으므로 지르코늄 사이의 거리가 두 붕소 사이의 거리에 비해 훨씬 길어서 구조적인 압박이 많은 사각형이나 고리 구조를 가진 활성점을 형성하기 어려울 것으로 예상된다. 따라서 이핵메탈로센과 이핵조촉매가 각기 구



Scheme 1. Dinuclear cation/anion active ion pairs pathway.

조적인 스트레스가 없는 형태로 반응하는 Type B의 활성점을 자연스럽게 형성할 것으로 예상된다. 이는 다리길이가 긴 이핵메탈로센을 사용한 본 실험에서는 nuclearity effect를 보여줄 정도의 거리에 두 개의 양이온 활성점이 존재하지 못함을 나타내는 것이므로 이에 의한 공중합체의 생성도 어려울 것이다. 결국 긴 다리를 가진 이핵메탈로센과 이핵조촉매로부터 생성된 Type B의 활성점 구조는 기본적으로 일반 조촉매와 이핵메탈로센으로부터 생성된 활성점의 구조와 전기적 입체적 특성이 크게 다르지 않을 것으로 보인다. 중합 결과는 이핵조촉매로부터 생성된 공중합체의 가지수가 일반 조촉매로부터 생성된 공중합체의 가지수에 비해 오히려 작게 나타남으로써 이러한 설명에 일치된 결과를 나타내었다.

## 결 론

지르코늄을 중심금속으로 하고 폴리메틸렌을 다리로 하는 양이온 이핵메탈로센의 중합특성을 조사하였다. 이를 위해 길이가 6, 9, 12 개의 메틸렌으로 구성된 다리리간드를 가진 이핵메탈로센을 제조하고 3가지의 조촉매를 반응시켜 양이온을 가진 촉매를 용액 중에서 생성하여 에틸렌의 중합을 진행하였다. 중합 결과 활성적인 측면에서는 이핵메탈로센의 다리길이가 길어짐에 따라 활성이 향상되는 결과가 관찰되었다. 이는 다리길이가 길어지면 두 활성점 사이의 입체적인 상호작용이 감소함으로써 중합 속도가 빨라지기 때문으로 이해되었다. 활성에 미치는 조촉매의 경향도 분명하게 드러났다. 이핵조촉매를 사용하면 일반 조촉매를 사용한 경우에 비해 낮은 활성을 나타내었다. 생성된 공중합체의 분자량은 중합조건에 따라 민감하게 경향성을 보이지 않았다. 본 연구에서 가장 중심적으로 관심을 기울인 점은 조촉매의 특성에 따른 공중합체의 가지수의 변화이다. 이핵조촉매와 이핵메탈로센을 사용하여 생성된 공중합체는 일반 조촉매를 사용하여 제조된 공중합체에 비해 상대적으로 많은 가지수를 가진 고분자를 제조하는 것으로 알려져 있다. 하지만 본 실험에서는 이러한 결과가 관찰되지 않았다. 다리길이가 다른 3가지 이핵메탈로센과 이핵조촉매에 의해 생성된 에틸렌과 1-hexene의 공중합체는 일반 조촉매를 사용한 중합의 경우보다 오히려 낮은 1-hexene 함량을 가진 공중합체가 생성되었다. 이는 본 실험에서 사용된 폴리메틸렌 다리를 가진 이핵메탈로센과 이핵조촉매가 반응하여 생성된 활성점이 알려진 경우처럼 사각형의 공간에 인접하게 존재함으로써 나타나는 nuclearity effect를 보이지 않기 때문으로 해석된다. 이는 이핵메탈로센에서 다리 길이가 길어지면 짧은 다리를 가진 이핵조촉매와의 일대일 반응에 의해 고리나 사각형 구조를 가진 활성점이 생성되기 어렵기 때문이다. 따라서 일반 조촉매와 이핵조촉매를 사용한 경우에 생성되는 활성점의 전기적 입체적인 특성이 큰 차이가 없게 되므로

이에 의해 생성되는 공중합체의 미세구조에도 큰 차이가 나타나지 않는 것이다. 향후에 고리 구조를 촉매활성점을 생성하여 이들의 전기적 입체적 특성을 조절함으로써 중합특성이 조절되는 촉매의 개발이 지속적으로 시도될 계획이다.

**감사의 글 :** 본 연구는 산업자원부의 중기거점연구(10016450) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. W. J. Kaminsky, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1412 (1998).
2. G. A. Helmut and A. Kopopl, *Chem. Rev.*, **100**, 1205 (2000).
3. P. Starck, A. Malmberg, and B. Lofgren, *J. Appl. Polym. Chem.*, **83**, 1140 (2002).
4. J. Schellenberg, *Adv. Polym. Tech.*, **16**, 135 (1997).
5. C. Carlini, A. D'Alessio, S. Ciaiacopi, P. Riccardo, M. Pracella, A. Maria, R. Galletti, and G. Sbrana, *Polymer*, **48**, 1185 (2007).
6. M. R. Jeffrey, E. C. Anna, and W. C. Geoffrey, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4186 (2006).
7. W. Fan and M. W. Robert, *Macromolecules*, **34**, 8619 (2001).
8. H. Hong, Z. Zhang, T. C. M. Chung, and R. W. Lee, *Polym. Chem.*, **45**, 639 (2007).
9. S. Y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens, and P. W. Chum, U.S. Patent 5,272,236 (1993).
10. W. J. Wang, E. Kolodka, S. Zhu, A. E. Hamielec, and L. K. Kostanski, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2146 (1999).
11. S. K. Noh, S. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, and H. B. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **18**, 618 (1997).
12. S. K. Noh, J. M. Lee, and D. H. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **667**, 53 (2003).
13. S. K. Noh, M. J. Lee, D. H. Kum, K. S. Kim, W. S. Lyoo, and D. H. Lee, *J. Polym. Sci.; Part A*, **42**, 1712 (2004).
14. S. K. Noh, W. L. Jiang, and D. H. Lee, *Macromol. Res.*, **12**, 100 (2004).
15. H. Li, L. Li, and T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Engl.*, **43**, 4937 (2004).
16. L. Li, M. V. Mets, H. Li, M. C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12725 (2002).