



메탈로센 촉매를 이용한 관능성 Poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene)의 제조

김동현

한국생산기술연구원 그린공정소재연구그룹
접수일(2011년 9월 29일), 수정일(2011년 11월 23일), 게재확정일(2011년 11월 30일)

Preparation of Reactive Poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene) using Metallocene Catalysts

Dong Hyun Kim

Green Process and Material R&D Group,
Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan-si 331-825, Korea

(Received September 29, 2011, Revised November 23, 2011, Accepted November 30, 2011)

요약 : 다리 구조 또는 비다리 구조의 메탈로센 촉매를 이용하여 새로운 구조의 poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene) 삼원공중합체를 제조하였다. 다리구조의 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ 촉매가 비다리구조의 Cp₂ZrCl₂ 촉매보다 상대적으로 양호한 결과를 보여 주었다. 특히 조촉매/촉매 몰비가 3000일 때 촉매활성도는 8000(kg of polymer/mol·h)이 넘는 매우 높은 수준의 활성도를 보여주었다. 또한, 중합 시간에 따라 중량 평균 분자량이 일정수준까지 점차 증가하는 경향을 나타내었고, 중합시간이 50분일 때 무정형 상태를 나타내었다. 삼원공중합체의 중량평균 분자량은 110,000~200,000, 밀도는 0.85~0.89 g/cm³ 수준이었다. 또한, 삼원 공중합체의 열적 성질과 구조를 확인하였다.

ABSTRACT : In this study, we prepared poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene) using bridged *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ or unbridged Cp₂ZrCl₂ metallocene catalysts. Bridged *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ catalyst showed relatively good results compared with unbridged one. When cocatalyst/catalyst molar ratio was 3000, catalytic activity indicated more than 8000(kg of polymer/mol·h) which was very remarkable value. As a polymerization time increased, the weight-average molecular weight of the terpolymer gradually increased to some degree. In the case of a polymerization time of 50 minutes, the state of the terpolymer became amorphous. The range of the weight-average molecular weight and the densities of the terpolymer was 110,000~200,000 and 0.85~0.89 g/cm³, respectively. The thermal properties and the structure of the terpolymer were also identified.

Keywords : 삼원공중합체, 메탈로센, 배위, 에틸렌, 1-헥센, 디비닐벤젠, Terpolymer, Metallocene, Coordination, Ethylene, 1-Hexene, Divinylbenzene

I. 서 론

메탈로센 촉매는 시클로펜타디에닐(Cyclopentadienyl, Cp)기와 인덴닐(Indenyl, Ind)기 등이 주기율표상의 그룹 IV의 전이 금속과 리간드 결합하여 형성된 유기금속 착물을 일컫는다. 불균일성인 Ziegler-Natta 촉매계에서는 전이 금속 일부만이 활성점으로 작용하는데 반하여, 균일성인 메탈로센 촉매에서는 대부분의 전이 금속이 중합에 참가하여 더 높은 중합 활성을 나타낸다. 또한, Ziegler-Natta 촉매는 다양한 활성점을 가지나, 메탈로센 촉매는 단일 활성점을 가지고 있어 분자량

분포가 좁은 중합체나 조성이 보다 균일한 공중합체를 제조할 수 있다.¹

1950년대에 이르러 처음으로 Cp₂TiCl₂가 Et₃Al 혹은 Et₂AlCl 조촉매와 함께 올레핀 중합이 가능한 촉매인 것으로 보고되었으며^{2,3} 1980년 Kaminsky와 Sinn에 의해 biscyclopentadienylzirconium dichloride(Cp₂ZrCl₂)가 조촉매인 methylaluminoxane(MAO)의 존재 하에서 에틸렌과 프로필렌 중합에 대해 높은 활성도가 보인다고 발표되었다.⁴

메탈로센 촉매의 이용 가능성과 공중합 조건에 따른 촉매 활성도, 중합체의 구조 및 조성, 중합체의 물성 변화는 그동안 많은 연구그룹에 의하여 검토되어졌으나 대다수의 연구가 에틸렌 또는 프로필렌과 고급 α -올레핀, 디엔모노머, 사이클로올레핀, 스티렌 등과의 이원공중합체에 관한 것이었고 삼원공

* 대표저자 E-mail: dhkim@kitech.re.kr

중합체에 대한 연구는 많지 않다.⁵⁻¹¹

종래의 연구에서 제 3의 단량체로 divinylbenzene(DVB)를 적용한 선형구조의 삼원공중합체의 합성은 매우 난이도가 높고 어렵다고 알려져 있으며, 특히 촉매의 종류에 좌우되는 경향을 보여주었다. 즉, small open active site를 지닌 비다리 구조의 Cp₂ZrCl₂ 촉매를 적용한 경우는 도입할 수 있는 DVB의 함량이 매우 미량이었고, large open reactive site의 [C₅Me₄(SiMe₂NtBu)]TiCl₂ 촉매를 사용할 경우 가교 구조나 가지 구조의 삼원공중합체가 주로 합성된다는 연구결과가 있다.¹²

본 연구에서는 다리 구조 또는 비다리 구조의 메탈로센 촉매, 즉 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂, 또는 Cp₂ZrCl₂를 이용하여 촉매 활성도가 높으면서 분자량이 높고 분자량 분포도가 비교적 좁은 선형 구조의 삼원공중합체 합성을 시도하였고, 이를 위해 조촉매/촉매 몰비, 중합시간 등을 변화시켜가면서 삼원공중합체의 촉매활성도, 분자량, 분자량 분포도, 밀도 및 구조를 분석하였고 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m)을 측정하여 삼원공중합체의 열적성질을 확인하였다.

II. 실험

1. 시약 및 장비

모든 중합 및 정제 과정은 질소 분위기 하에서 기본적으로 행하여 졌으며, 수분에 민감한 촉매를 다룰 때 수분과 공기가 차단 된 글로브 박스를 사용하였다. 반응계에는 molecular sieve(4Å)와 산화망가니즈(II) 컬럼을 통과시켜 수분과 산소를 제거한 고순도의 질소가스(대명가스)를 투입하였다.

삼원공중합체의 구성 단량체로는 에틸렌(대명가스), 1-hexene(Aldrich 97%), divinylbenzene(Aldrich, Alpha 80%, DVB)을 사용하였다. DVB는 5% NaOH 염기성 수용액을 이용한 세척을 통해 단량체에 함유되어 있는 중합금지제를 제거한 뒤, 감압 증류하여 사용하였다.¹³

용매는 톨루엔(SAMCHUN, 99.5%), n-hexane(SAMCHUN, 99.5%)을 사용하였는데 Na/benzophenone을 넣은 후 증류장치를 이용하여 정제를 하였다. 메탈로센 촉매는 Aldrich사의 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂와 Cp₂ZrCl₂ 촉매를 구입하여 사용하였고, 촉매를 활성화시키기 위한 조촉매로는 trimethylaluminum(Tosho, TMAO)를 이용하였다.

분자량 및 분자량 분포도를 측정하기 위해 Polymer Laboratories사의 PL-GPC210모델인 High-Temperature Gel Permeation Chromatography(HT-GPC)를 사용하였으며, 이 때 용매는 1,2,4-trichlorobenzene(TCB)를 사용하였고 유속은 1 cm³/min로 하여 140 °C에서 측정하였다.

비중 측정기는 ALFA MIRAGE사의 MD-300S 모델을 이용하였으며 1 g 미만의 시편을 5번씩 측정하여 평균치를 g/cm³ 단위로 나타내었다.

삼원공중합체의 구조를 파악하기 위해 Bruker사의 AVANCE 500 MHz모델인 ¹H NMR(500 MHz)을 사용하였고, 50 °C에서 CDCl₃ 용매에 poly(ethylene-ter-1-hexene-ter-divinylbenzene) 삼원공중합체를 용해시켜 분석하였다.

삼원공중합체의 열적거동 특성을 알아보기 위해 PERKIN ELMER사의 DSC(TAC7)를 이용하여 T_g와 T_m을 측정하였다. -50 °C~150 °C의 온도범위에서 온도를 10 °C/min 간격으로 승온시키면서 측정하였으며, 시료의 양은 약 10 mg으로 한 시편 당 두 번씩 정밀하게 분석하였다.

2. 중합 및 정제 방법

중합과정은 다음과 같다. 50 °C의 300 mL 반응기에 톨루엔 100 mL를 넣고 고급 α-올레핀인 1-hexene을 주입한 뒤 DVB를 투입한다. 단량체들이 충분히 잘 섞이도록 200 rpm으로 10분간 교반 후 조촉매인 TMAO를 주입하고 촉매를 넣는다. 이어서 에틸렌 가스를 59.6 psi로 투입시키면서 중합을 실시한다.

중합이 완료되면 메탄올/HCl수용액에 석출 시킨 뒤 진공오븐에서 8시간 동안 건조시킨 후, 속싯 장치(Stripper)를 이용하여 n-hexane으로 추출하고 건조시킴으로써 n-hexane에 완전히 녹는 정제된 비가교 형태의 삼원공중합체를 최종적으로 얻을 수 있었다.

3. 중합 활성도 측정방법

삼원공중합체의 최종 수율(kg)을 촉매의 몰(μmol)과 시간(hr)으로 나누어 계산하게 되면 중합활성도를 측정할 수 있다.

$$\text{중합 활성도(Catalytic Activity)} = \frac{\text{kg of polymer}}{\text{mol} \times \text{hr}} \quad (1)$$

4. 실험 내용

다리 구조 또는 비다리 구조의 메탈로센 촉매와 조촉매인 TMAO를 이용하여 에틸렌, 1-hexene 및 DVB로 구성된 삼원공중합체를 제조하는 합성 과정을 Figure 1에 나타내었다.

4.1 촉매 종류

다리 구조로서 C₂ 대칭구조의 ansa metallocene 촉매인 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂와 비다리 구조인 Cp₂ZrCl₂ 촉매의 구조를 Figure 2에 나타내었다. 이 메탈로센 촉매는 전이금속과 결합하고 있는 리간드 구조에 따라 입체 규칙성이 나타나며 이번 연구에서 사용한 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂는 C₂ symmetry 촉매로써 생성된 고분자 구조가 isotactic을 나타내며 Cp₂ZrCl₂는 Cs sym-

metry 형태로 인해 atatic 구조를 띤 생성물을 얻을 수 있다. 모노머 투입량, 촉매 함량, 조촉매/촉매 몰비, 중합 시간과 온도 등의 모든 합성 조건을 동일하게 유지한 채 다리 구조와 비다리 구조 촉매를 각각 투입하여 삼원공중합을 실시하고, 이 외에 에틸렌 단독중합을 다리구조 촉매를 이용하여 진행하

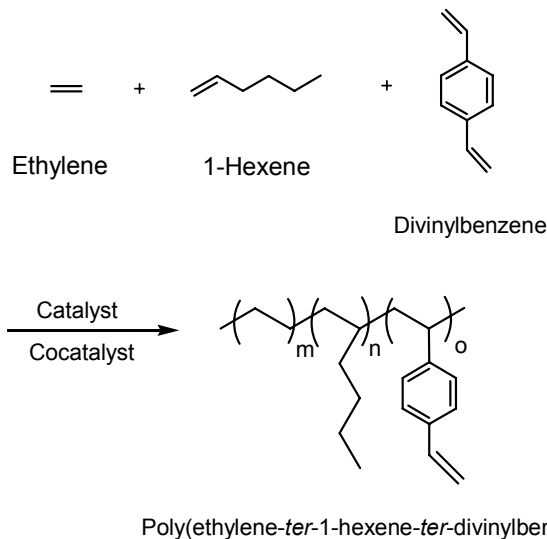


Figure 1. The synthetic scheme of the poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene).

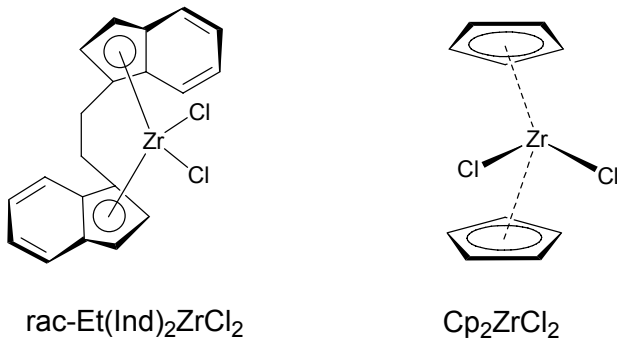


Figure 2. The structure of the metallocene catalysts.

였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

그 결과 다리 구조 촉매를 이용한 삼원공중합체(Run 1)가 비다리 구조 촉매를 적용한 삼원공중합체(Run 2) 보다 촉매활성도는 25배 이상, 분자량 측면에서는 거의 3배 가량 더 높은 수준을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

이것은 다리 구조의 촉매가 비다리 구조의 촉매에 비해 공단량체를 이용한 공중합 실험에서 더 효율적이며, 다리 구조 촉매에 포함되어 있는 인데닐기의 풍부한 전자가 전자 주게 치환 효과로 메탈로센 촉매의 중심 금속 원자가 중합을 쉽게 진행하게끔 보조하기 때문이다.

그리고, 동일한 다리 구조의 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ 촉매를 적용한 경우, 에틸렌 단독의 폴리에틸렌을 합성한 실험(Run 3) 보다 삼원공중합체를 합성한 실험(Run 1)의 촉매 활성도가 높이나왔다. 이는 소위 “공단량체 효과(comonomer effect)”로 볼 수 있다. 공단량체 효과는 공단량체에 의한 새로운 활성점의 형성 또는 활동을 중단한 휴면 사이트의 활성화 또는 반응계 내에서 활성점으로의 단량체 확산을 도와주는 공중합체의 용해도 증가에 기인한다고 알려져 왔다.¹⁴

4.2 조촉매/촉매 몰비

Figure 3는 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂를 이용하여 단량체와 공단량체의 투입 농도, 촉매 함량, 중합 시간 및 온도는 동일하게 유지한 합성조건 하에서 조촉매인 TMAO와 촉매의 투입 몰비를 1000에서 5000까지 변화시키면서 합성한 삼원공중합체의 촉매활성도 및 중량평균 분자량 변화를 나타내었다.

전이금속의 알킬화제이면서, 비배위 음이온으로서 중합의 중심인 전이 금속의 양이온을 안정화시키는 조촉매인 TMAO의 촉매 대비 몰비가 1000에서 3000까지 늘어날수록 촉매 활성도도 역시 증가하며, 조촉매/촉매 몰비가 특히 3000인 경우에는 촉매 활성도가 8000이 넘는 매우 높은 수치를 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이는 조촉매인 TMAO의 양이 증가함에 따라 TMAO와 결합하는 메탈로센 촉매의 수가 많아지고 이에 반응 활성점이 많아지면서 활성도도 증가하기 때문이라고 생각된다. 또한, TMAO가 촉매를 넣기 전 반응기 내의 불순물이나 미량의 수분을 제거하는데도 효과가 있기 때문이다.

그러나, 조촉매/촉매의 몰비가 4000와 5000의 경우 촉매활

Table 1. Results of Polymerization using Different Metallocene Catalysts

Run No. ^a	Monomer feed (mol/L)		Al/Zr molar ratio	Activity ^d	M _w	M _n	MWD
	1-Hexene	DVB					
1 ^b	0.4	0.8	3000	1840	169,125	73,532	2.3
2 ^c	0.4	0.8	3000	72	58,200	24,250	2.4
3 ^b	-	-	3000	1240	-	-	-

^a Ethylene = 59.6psi, 50°C, 60min, 300mL stainless autoclave

^b *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ = 1μmol, ^c Cp₂ZrCl₂ = 1μmol, ^d Kg of polymer/mol·h.

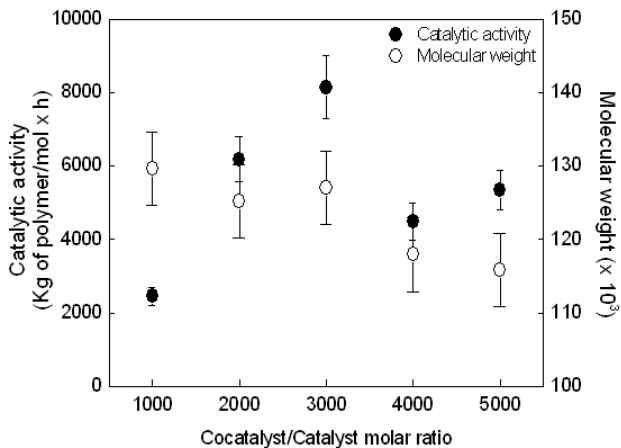


Figure 3. The catalytic activity and weight-average molecular weight of the terpolymer as a function of cocatalyst/catalyst molar ratio. Polymerization conditions: ethylene = 59.6psi, 1-hexene = 0.8mol/L, DVB = 0.15mol/L, *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ = 1 μ mol, 50 $^{\circ}$ C, 20min.

성도가 오히려 급격히 떨어지게 되는데 이는 조촉매의 양이 증가할수록 조촉매에 존재하는 미량의 trimethylaluminium (TMA)가 또한 동시에 증가하는데, 적절한 수준의 TMA는 촉매의 알킬화 반응을 촉진하고, 반응계의 불순물을 제거하여 활성도를 증가시키지만, 과량의 TMA는 메탈로센 촉매와 상호작용을 일으켜, 촉매와 강하게 결합하면서 미반응 화합물을 생성하기 때문에 오히려 촉매의 활성을 방해한다.

중량 평균 분자량의 경우 조촉매/촉매 몰비를 증가시킬수록 점차적으로 감소하는 경향을 보여서 몰비가 1000일 때 분자량이 129,660이었고 5000일 때는 분자량이 115,826으로 줄어들었다. 일반적으로 메탈로센 중합반응에서는 다음 2가지 이유로 분자량이 감소하는 현상을 나타낸다. 즉, β -수소 제거 반응과 조촉매의 알킬화 반응에 따른 사슬전이 현상을 들 수 있는데, 조촉매/촉매 몰비 변화의 경우에는 조촉매인 TMA에 의한 알킬화 반응으로 인해 사슬 전이가 일어나면서 고분자 사슬이 쉽게 끊어지게 되어 분자량이 감소하는 것으로 보인다.

결론적으로 조촉매/촉매 몰비가 3000일 때가 가장 적절한 중합 조건이라고 판단할 수 있다.

Figure 4는 Figure 3과 마찬가지로 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂를 이용하여 단량체와 공단량체의 투입농도, 촉매 함량, 중합 시간 및 온도가 동일한 합성조건 하에서 조촉매인 TMA와 촉매의 투입 몰비를 1000에서 5000까지 변화시키면서 합성한 삼원공중합체의 밀도 변화를 분석한 결과를 나타낸 것이다.

삼원공중합체의 밀도는 0.85~0.89로 일반적인 저밀도 폴리에틸렌 보다 낮은 수준이었다. 이는 삼원공중합체의 구성 성분인 1-hexene이 보유하고 있는 긴 곁가지 사슬에 크게 기인하는데 1-hexene이 도입됨에 따라 곁가지에 의해 라멜라 결정영역이 감소하고 상대적으로 곁가지의 비결정성 영역이 증가함에 기인한다. 이는 결정화를 시작할 수 있는 최소 라멜라인

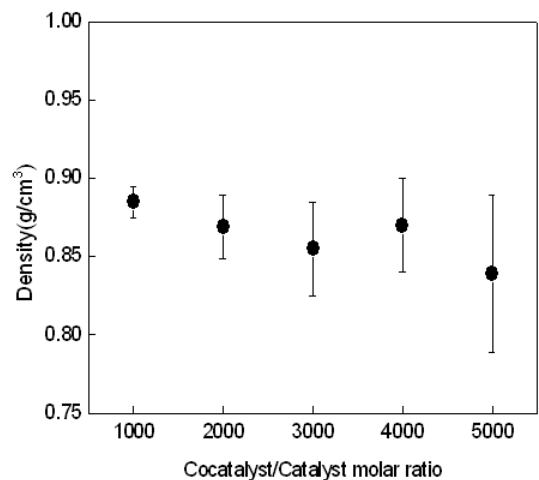


Figure 4. The changes of the densities of the terpolymer according to the cocatalyst/catalyst molar ratio. Polymerization conditions: ethylene = 59.6psi, 1-hexene = 0.8mol/L, DVB = 0.15mol/L, *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ = 1 μ mol, 50 $^{\circ}$ C, 20min.

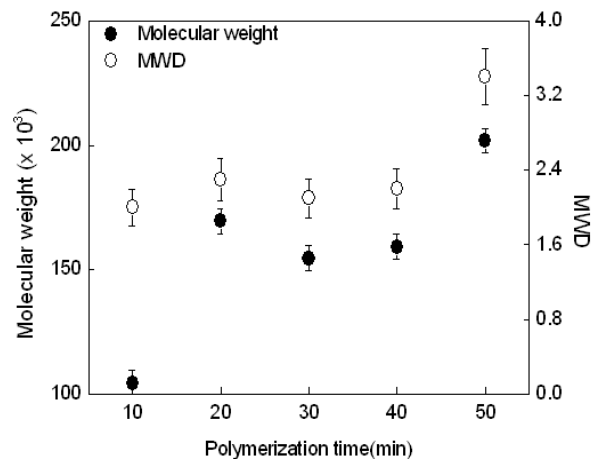


Figure 5. The changes of the weight-average molecular weight and the MWD of the terpolymer as a function of a polymerization time. Polymerization conditions: ethylene = 59.6psi, 1-hexene = 0.8mol/L, DVB = 0.15mol/L, *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ = 1 μ mol, Al/Zr = 3000, 50 $^{\circ}$ C.

embryo 성장에 걸리는 induction time과 곁가지 사슬의 길이와 밀접한 관계 때문인데, 곁가지가 많아질수록 그리고 길어질수록 induction time은 길어진다. 따라서, 공단량체로 사용한 1-hexene으로 인해 induction time이 기존의 저밀도 폴리에틸렌 보다 길어지고 이에 따라 결정화도가 떨어지기 때문이다.¹⁵ 조촉매/촉매 몰비가 증가함에 따라 밀도는 점차 낮아지는 경향을 보여주었는데, 이에 대해서는 심도 있는 연구가 필요하다.

4.3 중합시간

Figure 5에서는 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂를 이용하여 단량체와 공단

량체의 투입농도, 촉매함량, 조촉매/촉매 몰비 및 중합온도는 동일하게 유지하면서도, 중합시간을 10분에서 50분까지 변화시키면서 합성한 삼원공중합체의 중량 평균 분자량의 변화를 나타내었다.

중합시간이 20분 일 때부터 분자량이 급격히 증가하였고, 중합시간이 50분일 때 분자량이 200,000 이상까지 도달하였다. 반면에 분자량 분포도는 반응시간이 10분에서 40분까지는 2.0~2.4 수준의 좁은 분포도를 보이다가, 중합시간이 50분일 때 갑자기 3.2 이상의 큰 증가현상을 보여준다. 이는 Figure 6의 DSC에 의한 열분석에 의해서도 관련된 현상을 확인할 수 있다.

Figure 6는 DSC를 이용하여 단량체와 공단량체의 투입농도, 촉매함량, 조촉매/촉매 몰비 및 중합온도는 동일하게 유지하면서도, 중합시간을 달리하면서 합성한 삼원공중합체의 T_g 와 T_m 을 측정된 결과를 나타내었다.

Figure 6에서 나타난 바와 같이 중합시간별 삼원공중합체의 T_g 는 $-22\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -25\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_m 은 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 수준이었다. 중합시간이 변화되더라도 T_g 와 T_m 은 거의 큰 차이를 나타내지 않고 비슷한 수준의 수치를 보여주었다. 이를 통해 Figure 5에 나타난 바와 같이 중합시간이 20분 이상부터는 일정한 수준의 분자량을 지닌 삼원공중합체가 합성되며 동시에 삼원공중합체의 조성비도 비슷하다는 사실을 추정할 수 있었다.

T_m 의 경우, 기존의 일반적인 저밀도 폴리에틸렌 보다 낮은 수준인데, 이는 앞서 설명한 결정화도의 감소에 기인한다고 볼 수 있다. 즉, 공단량체의 도입에 따른 라멜라 결정 두께의 저하는 삼원공중합체의 녹는점 감소로 이어진다고 볼 수 있다.

특히 반응시간이 경과함에 따라 점차적으로 결정화도가 줄

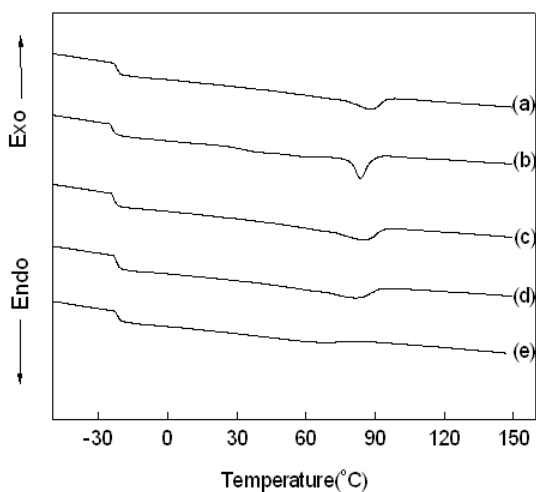


Figure 6. The DSC thermograms for the terpolymer according to a polymerization time: (a) 10min, (b) 20min, (c) 30min, (d) 40min, (e) 50min. Polymerization conditions: ethylene = 59.6psi, 1-hexene = 0.8mol/L, DVB = 0.15mol/L, *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ = 1 μ mol, Al/Zr = 3000, 50 $^{\circ}$ C.

어다가 50분이 되면 T_m 피크가 완전히 사라지는 즉, 삼원공중합체가 무정형 상태가 됨을 확인할 수 있었다. 이는 앞서의 분자량 분포도가 갑자기 증가하는 현상과도 관계가 있으리라고 판단된다.

4.4 구조분석

rac-Et[Ind]₂ZrCl₂를 이용하여 합성한 삼원공중합체의 구조를 확인하기 위해 ¹H NMR을 이용하였으며, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 삼원공중합체의 조성비는 에틸렌, 1-hexene 및 DVB가 각각 80%, 17% 및 3%로 분석되었다. 이는 삼원공중합체에서 주사슬이 되는 에틸렌이 가장 많이 함유된 것을 확인할 수 있으며, 그 다음으로 고급 α -올레핀인 1-hexene이 삼원공중합체 내에 많이 도입된 것을 확인할 수 있었다. 제 3 단량체인 DVB는 C2 symmetry 촉매인 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂와의 입체 장애로 인해 상대적으로 낮은 비율이 도입되었다. 1~2.5 ppm 까지는 에틸렌과 1-hexene의 CH, CH₂, CH₃ 피크가 매우 강하게 나타나며 1.47 ppm에서는 1-hexene에 의한 α -수소 피크값이 나타났다. 또한, 상당히 많은 양의 CH, CH₂, CH₃기가 삼원공중합체 내에 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 5.18 ppm과 5.61 ppm에서는 비닐기 피크가 나타나며 이것은 DVB 말단기에 포함되어있는 이중결합에 해당하는 것으로 파악된다. 6.63 ppm에서의 피크는 1-hexene 말단기에 의한 것으로 판단되었으며, 7.08 ppm과 7.22 ppm에서는 방향족 피크로 DVB의 벤젠기인해 스핀-스핀 갈라짐(Spin-spin splitting)이 관찰되었다. 그 외, 7.3 ppm에서 보이는 피크는 용매로 쓰이는 CDCl₃에 의한 피크로 판단된다. 상기의 분석결과를 토대로 DVB가 도입된 삼원공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

III. 결 론

본 연구를 통해 바깥 전자가 풍부한 다리구조의 메탈로센 촉매를 이용할 경우 더 효율적인 삼원공중합체를 합성할 수 있음을 알 수 있었고 ¹H NMR을 통해 삼원공중합체인 poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene)의 구조를 확인할 수 있었다.

조촉매/촉매 몰비의 최적 조건을 확인하기 위해 조촉매/촉매 몰비를 달리하면서 중합을 실시하였으며 몰비가 3000일 때 가장 높은 촉매 활성도를 얻을 수 있었다. 또한 몰비가 1000~3000까지는 촉매 활성도가 꾸준히 증가하는 것을 확인하였고 4000 이상일 경우는 조촉매에 미량으로 포함되어 있는 TMA에 의해 촉매 활성이 방해된다는 사실을 확인할 수 있었다. 이 외에도 조촉매/촉매 투입 몰비를 변화시킨 삼원공중합체의 경우, 기존 저밀도 폴리에틸렌 대비 밀도가 상당히 낮은 공중합체임을 확인할 수 있었다.

중합시간 변화에 따른 중량 평균 분자량의 변화를 확인한

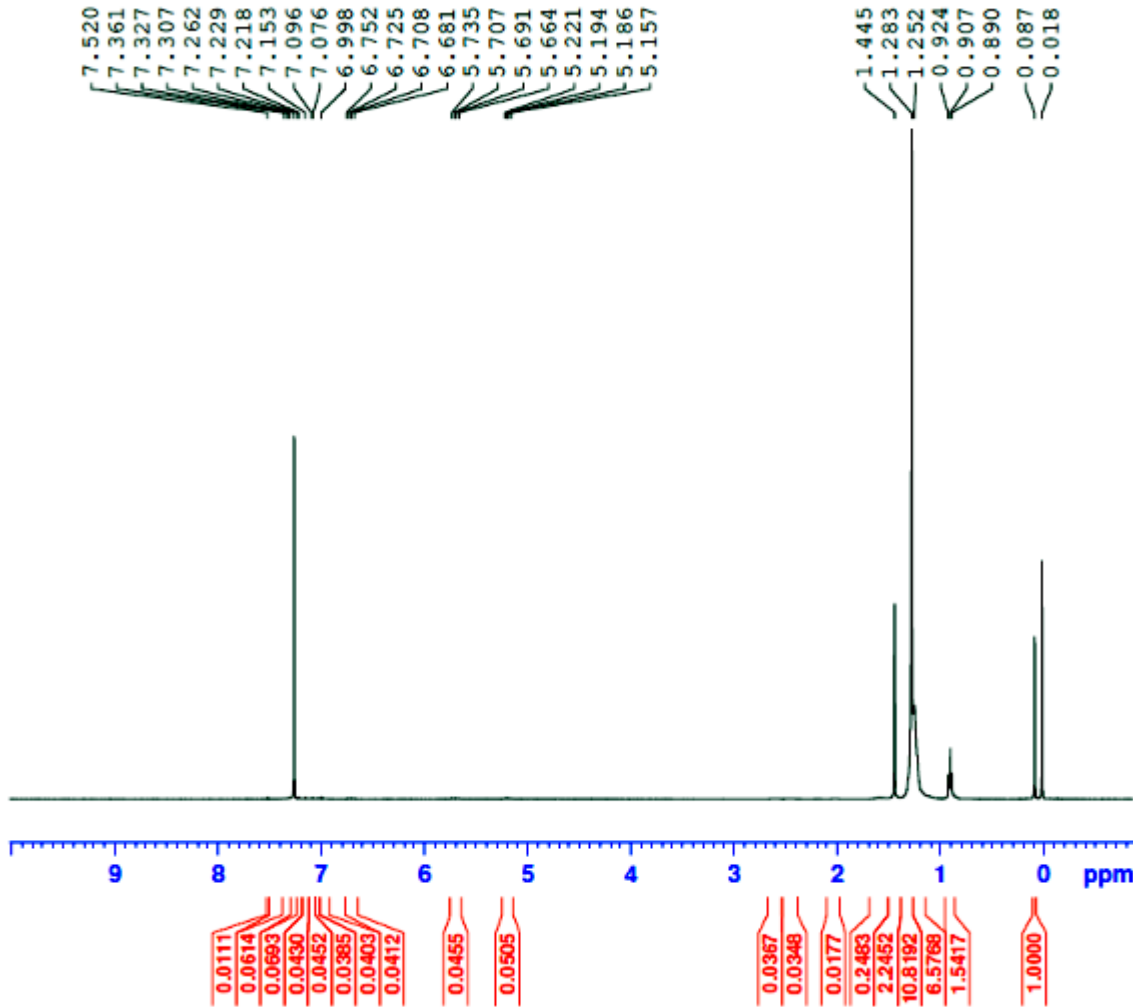


Figure 7. The ^1H NMR spectra of the terpolymer. Polymerization conditions: ethylene = 59.6psi, 1-hexene = 0.8mol/L, DVB = 0.4mol/L, *rac*-Et[Ind] $_2$ ZrCl $_2$ = 1 μ mol, Al/Zr = 3000, 50 $^\circ$ C, 20min

결과 중합시간이 경과함에 따라 분자량은 일정수준까지 증가하였다. 중합시간이 20분이 경과한 이후에는 T_g 와 T_m 이 거의 유사한 삼원공중합체가 합성됨을 확인할 수 있었고, 이를 통해 중합시간이 경과해도 삼원공중합체의 조성비가 거의 유사하면서 분자량도 비슷한 삼원공중합체가 합성되었다고 추정할 수 있다. 특히, 중합시간이 50분 일 때 무정형 상태가 된다는 사실을 확인하였다.

본 연구를 통해 합성한 삼원공중합체의 분자량은 110,000~200,000 수준 이었고, 촉매활성도는 반응조건에 따라 8000이상까지 나오는 매우 우수한 결과를 얻었다. 또한, 관능기를 가지는 삼원 공중합체를 합성함으로써 향후에 관능기를 이용한 새로운 기능성 탄성체를 합성 및 연구할 수 있는 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 지원으로 수행되어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. B. Stuart, M. N. Suzanne, and R. T. David, "Coordination Polymers", RSC publishing, Cambridge CB4 0WF, UK (2009).
2. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, and U. Giannini, "A crystallizable organometallic complex containing titanium and aluminum", *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975 (1957).
3. D. S. Breslow and N. R. Newburg, "Bis-(Cyclopentadienyl)-titanium Dichloride-Alkylaluminum Complexes as Soluble Catalysts for the Polymerization of Ethylene", *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **79**, 5072 (1959).
- H. Sinn and W. Kaminsky, "Living Polymers on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts", *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
 - K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, and H. J. Lang, "Untersuchungen von Polymerisations und Metathesereaktionen, Einfach und zweifach dimethylsilylen-verbrückte Metallocendichloride des Ti, Zr und Hf in der Ethen- und Propen-Polymerisation", *J. Organomet. Chem.*, **520**, 171 (1996).
 - S. K. Noh, J. H. Jung, D. H. Lee, S. K. Park, and H. J. Kim, "Copolymerization of Ethylene and Cycloolefin with Metallocene Catalyst: I. Effect of Catalyst", *J. Organomet. Chem.*, **592**, 147 (2000).
 - S. J. Park, W. J. Wang, and S. Zhu, "Continuous solution copolymerization of ethylene with propylene using a constrained geometry catalyst system", *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2203 (2000).
 - W. J. Wang, E. Kolodka, S. Zhu, Archie E. Hamielec, "Continuous solution copolymerization of ethylene and octene with constrained geometry metallocene catalyst", *J. Polym. Sci.: Polymer Chemistry*, **37**, 2949 (1999).
 - N. Naga and Y. Imanishi, "Copolymerization of Ethylene and 1,7-Octadiene, 1, 9-Decadiene with Zirconocene Catalysts", *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2155 (2002).
 - Il. Kim, "Copolymerization of ethylene and 5-vinyl-2-norbornene by stereospecific metallocenes and epoxidation of the resulting copolymer", *Reactive & Functional Polymers*, **49**, 197 (2001).
 - K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H. J. Kim, D. H. Kim, and I. Saeed, "Olefin Polymerization by Half-Titanocenes Containing η^2 -Pyrazolato Ligands-MAO Catalyst Systems", *Macromolecules*, **44**, 1986 (2011).
 - S. Machida, H. Shikuma, T. Tazaki, T. Tatsumi, and S. Kurokawa, U.S. Patent 5,6008,009 (1997).
 - F. Bai, X. Yang, and W. Huang, "Synthesis of Narrow or Monodisperse Poly(divinylbenzene) Microspheres by Distillation-Precipitation Polymerization", *Macromolecules*, **37**, 9746 (2004).
 - M. A. Da Silva and G B Galland, "Synthesis and Characterization of Ethylene-Propylene-1-Pentene Terpolymers", *J. Polym. Sci.: Polymer Chemistry*, **46**, 947 (2008).
 - G. R. Kim, J. W. Han, B. G. Cho, and H. J. Kang, "Crystallization Characteristics of Metallocene Low Density Polyethylene", *Polymer (Korea)*, **25**, 833 (2001).