Polymer(Korea) Vol. 24, No. 4, pp 445-452 (2000)

메탈로센 촉매를 이용한 에틸렌과 시클로올레핀의 공중합 : I. 촉매의 영향

이동호† · 정희경 · 김우식 · 민경은 · 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, Yeoungnam University, Kyungsan, Korea*
†*e-mail : leedh@knu.ac.kr*
(Received March 3, 2000)

요 약: 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 C_2-대칭구조를 가지는 *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$, M_2Si(Ind)$_2$ZrCl$_2$, Me_2Si-(Cp)$_2$ZrCl$_2$ 및 C_s-대칭구조를 가지는 iPr(FluCp)ZrCl$_2$, 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)$_2$ZrCl$_2$를 촉매로 사용한 경우에 공촉매의 몰비, 중합 온도 및 공촉매 종류 등의 중합조건을 조사한 결과 [Al]/[Zr]=3000, 40 ℃, 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 C_2-대칭구조의 촉매 활성은 감소하였으나 C_s-대칭구조의 경우에는 증가하였다. 촉매활성과 N함량 등을 고려해 보면 *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$/MMAO계에서 비교적 높은 촉매 활성과 COC의 T_g 제어가 용이한 결과를 얻을 수 있었다. 촉매종류에 따른 단량체의 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 C_2-symmetry catalysts such as *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$, Me_2Si(Ind)$_2$ZrCl$_2$, Me_2Si(Cp)$_2$ZrCl$_2$ and Cs-symmetrical iPr(FluCp)ZrCl$_2$ 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)$_2$ZrCl$_2$ 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 ℃, 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)ZrCl$_2$. With consideration of catalyst activity as well as N content, it was found that *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$/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)라고[1-5] 불리운다. COC에 대한 연구는 Mitsui Sekka와 Hoechst를 중심으로[6] *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$, Me$_2$Si(Ind)$_2$ZrCl$_2$, iPr(Ind)$_2$ZrCl$_2$, iPr(FluCp)ZrCl$_2$, Cp$_2$Zr-Cl$_2$ 등과 같은 다양한 메탈로센 촉매를 이용하여 시클로부텐, 시클로펜텐, 노르보르넨, 디메타노옥타히드로나프탈렌,[7] 페닐노르보르넨,[7,8] 비닐노르보르넨[9,10] 등의 시클로올레핀 단독중합[11] 뿐만 아니라 에틸렌 또는 α-올레핀과의[12] 공중합에 관한 연구가 이루어지고 있으며, 최근에 Mitsui Sekka와 Hoechst에서 [TOPAS], [APEL] 등의 상표로 상업화가 진행되고 있다.[13]

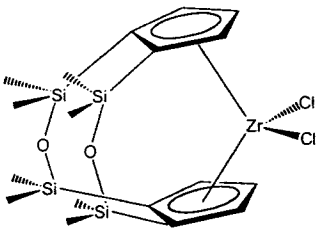
이러한 COC는 고분자의 주사슬에 큰 부피의 고리구조를 가져 높은 유리전이온도를 가지며, 폴리올레핀 수지로서의 특징인 열안정성, 내광성, 내약품성 등의 화학적 성질과 비결정수지로서의 특징인 기계특성, 용융특성, 치수정밀성 등의 물리적 성질을 가지고 있다.[13] 또한, 낮은 복굴절을 가져 폴리카르보네이트 및 ABS수지의 대용과 투명성과 저흡습성을 살린 광학재료로서 컴팩트 디스크, 렌즈 등과 광섬유 등으로 응용개발이 진행되고 있으며,[13,14] 또한 공중합체 내에 존재할 수 있는 이중결합을 사용한 가교, 각종 극성기의 도입 등에 의한 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)$_2$ZrCl$_2$; Aldrich, 99%), isopropylidene(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirconium dichloride (iPr(FluCp)ZrCl$_2$; Boulder Scientific Company, 99%), dimethylsilylenebis (indenyl)zirconium dichloride (Me$_2$Si(Ind)$_2$ZrCl$_2$; Strem, 99%), dimehtylsilylenebis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride (Me$_2$Si(Cp)$_2$ZrCl$_2$; Strem, 99%), dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl) (N-tert-butylamido)titanium dichloride (Me$_2$Si (Me$_4$Cp)(N-*t*-butyl)TiCl$_2$; CGC; Dow)[17,18] 등은 입수한 그대로 사용하였고, Scheme 1에 나타낸 disiloxane dibridged bis(cyclopentadienyl) zirconium dichloride (DBZC)는 합성하여[16] 사용하였다. 공촉매로는 개질-methyl aluminoxane (MMAO; Type 4, Akzo, Al=7.8 wt%)와 triiso-butylaluminum (TIBA; Tosoh Akzo Co., Al=15 wt%) 및 triphenylcarbenium tetrakispenta-fluorophenyl borate (PFPB; $(C_6H_5)_3C^+B^-(C_6F_5)_4$; Tosoh Akzo Co.) 등의 일정량을 톨루엔에 녹여 사용하였다.

단량체인 에틸렌(E)은 대한유화공업(주)에서 입수하여 수분 제거를 하기 위해 P_2O_5와 $CaSO_4$를 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 ℃에서 진공건조시켜 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 ℃에서 1,1,2,2-tetrachloroethane ($C_2H_4Cl_4$)/dimethylsulfuroxide (DMSO)-d_6(volume ratio 4/1)를 용매로[19] 사용하여 ^{13}C-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-Ross법에[21] 비하여 임의의 양수를 도입함으로써 모든 자료의 값을 균등하게 취급하여 보다 높은 정확성을 가지는 Kelen-Tüdös법을[22] 이용하여 단량체 반응성비를 구하였다.

열적 성질: 생성된 공중합체의 열적 성질을 DSC (Du Pont TA 2000)로 조사하였으며, 이때 가열과 냉각속도는 20 ℃/min로 하였으며 -50~200 ℃ 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)$_2$ZrCl$_2$/MMAO 촉매계를 이용한 E와 N의 공중합에서 아래의 중합조건에 따른 공중합 거동을 조사하였다.

Table 1. Effect of [Al]/[Zr] Mole Ratio on Feed Mole Ratio in Ethylene/Norbornene Copolymerization with *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$ and MMAO Cocatalyst

[Al]/[Zr]	activity[a]	N content (mol%)[b]	T_g (℃)	T_m (℃)	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 ℃, 1atm, 1 h.
[a] Activity : kg-polymer/mol Zr-hr-atm. [b] Estimated by T_g.[20]

[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 등이[23-25] 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 ℃에서의 촉매 활성이 10 ℃에 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 함량[20] 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 E분절의 길이가 증가하기 때문에[23] T_m 및 ΔH_m이 증가한 것으

Table 2. Effect of Polymerization Temperature on Ethylene/Norbornene Copolymerization with *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$ and MMAO Cocatalyst

[N]/[E]	temp. (℃)	activity[a]	N content (mol %)[b]	T_g (℃)	T_m (℃)	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]

Table 3. Effect of Norbornene Feed Mole Ratio on Ethylene/Norbornene Copolymerization with *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$ and PFPB Cocatalyst

[N]/[E]	activity[a]	N content (mol%)[b]	T_g (℃)	T_m (℃)	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 ℃, 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.

로 생각된다.

공촉매: 공촉매로 사용되는 MAO는 전이금속의 알킬화제인 동시에 비배위 음이온종으로 중합 중심인 양이온을 안정화시키는 역할을[26] 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 ℃ 낮게 나타났고, 더불어 N 함량에서도 PFPB가 낮았다. 따라서 공촉매로 MMAO를 이용하는 것이 E과 N 공중합에 보다 효과적임을 확인하였다.

이상의 결과로부터 *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$을 촉매로 사용한 E와 N의 공중합에 적합한 중합조건으로 40 ℃, [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. C_2-대칭구조를 가지는 *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$, Me$_2$Si(Ind)$_2$ZrCl$_2$, Me$_2$Si(Cp)$_2$ZrCl$_2$ 등의 촉매 활성은 [N]/[E]가 증가할수록 E 단독중합의 경우에 비해 감소하는 경향을 보였으며, 특히 Me$_2$Si(Cp)$_2$ZrCl$_2$을 촉매로 사용한 경우에 그 감소폭이 두드러졌다. 또한 동일한 다리결합을 가진 Me$_2$Si(Ind)$_2$ZrCl$_2$와 Me$_2$Si(Cp)$_2$ZrCl$_2$의 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)$_2$ZrCl$_2$을 이용한 N의 단독중합에서는 24시간동안 반응시켰으나 중합체를 거의 얻을 수 없었다.

C_s-대칭구조인 iPr(FluCp)ZrCl$_2$의 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(℃)	T_m(℃)	ΔH_m(J/g)
rac-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.	-
$Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$	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.	-
$Me_2Si(Cp)_2ZrCl_2$	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 ℃, 1atm, 1 h.
[a] Activity : Kg-polymer/mol Zr-hr-atm. [b] Estimated by T_g.[20] [c] [N]=0.2 mol/L, 24 h. [d] n.d.=not detected. [e] estimated by ^{13}C-NMR.

합에 충분한 공간을 가진 중합활성점을 만들 수 있다고 추정되는[16] 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)$_2$ZrCl$_2$로 얻은 공중합체의 경우에는 [N]/[E] 공급비의 증가에 따른 T_g 변화를 Figure 1에 나타내었는데 50-160 ℃의 넓은 범위를 가졌다. $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$를 촉매로 이용한 경우의 T_g는 [N]/[E]=2.5일 때 30 ℃정도에서 [N]/[E]=20에서 142 ℃로 높아졌으나, 다리구조가 다른 *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$의 경우에 비해 약 20 ℃정도 낮은 T_g를 나타냈다. $Me_2Si(Cp)_2ZrCl_2$ 촉매로 얻은 공중합체의 T_g는 동일한 다리결합을 가지나 리간드가 다른 $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$에 비해 낮은 [N]/[E] 공급비에서도 매우 높았다. Cs-대칭구조인 iPr(FluCp)ZrCl$_2$의 경우에는 [N]/[E] 공급비의 증가에 따라 T_g가 급격히 증가하여 108~144 ℃의 값을 나타내었다. CGC에

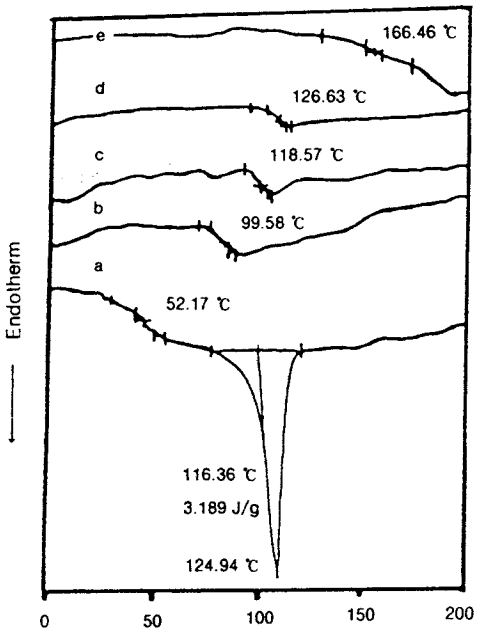


Figure 1. DSC thermograms of ethylene/norbornene copolymer made with *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$ and MMAO cocatalyst; [N] (mol%)=(a) 29, (b) 42, (c) 47, (d) 49, and (e) 59.

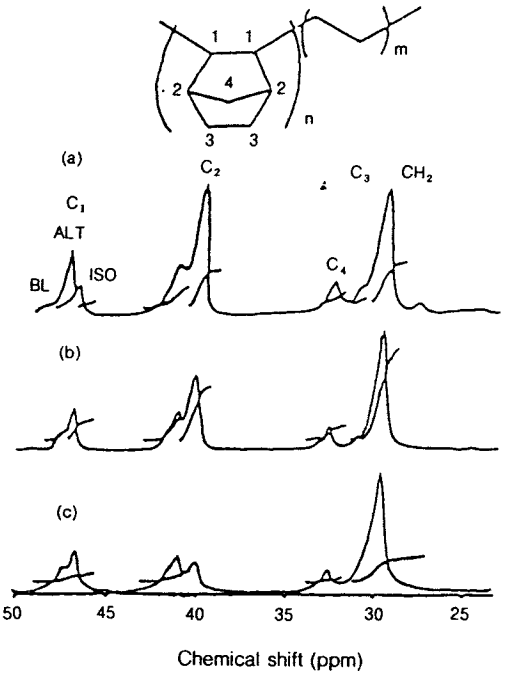


Figure 2. ^{13}C-NMR spectra of ethylene/norbornene copolymers made with various metallocene and MMAO cocatalyst at constant [N]/[E]=7.5; (a) Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$, (b) iPr(FluCp)ZrCl$_2$, and (c) CGC.

대해서는 [N]/[E] 공급비의 증가에 따른 T_g의 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_g가 28~70 ℃을 함께 가질 수 있으나, T_m은 127 ℃ 근처로 거의 일정하였다. 일반적으로 낮은 N 함량의 공중합체에서는 T_g와 T_m이 함께 나타날 수 있으나, DBZC와 같이 T_g의 증가에도 불구하고 T_m이 거의 일정한 사실에 대해서는 명확하게 규명하지 못하였다.

공중합체의 조성 및 미세구조: E와 N의 공중합체에 대한 ^{13}C-NMR 분석은 Roth[31] 등에 의해 공중합체 내에 E의 메틸렌(-CH_2-)과 N의 메틴기(-CH-)에 대한 것이 보고된 후, 여러 사람들의 연구결과에 의해 보완되었다.[4,32,33] 최근에는 Mcknight 등에[19] 의해 N 함량 변화에 따른 공중합체의 미세구조 분절에 대한 방법이 제시되었다.

서로 다른 촉매로 [N]/[E]의 공급비가 7.5인 조건에서 제조한 공중합체의 ^{13}C-NMR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었으며, N의 -CH-인 C_1, C_2의 피이크를 각각 47~49 ppm, 41 ppm에서, N의 -CH_2-인 C_3와 E의 -CH_2- 피이크를 30 ppm, N의 -CH_2-인 C_4의 피이크를 33 ppm에서 확인하였으며,[19] 각 피이크의 상대적인 크기로부터 생성 공중합체의 N의 함량을 구한 결과[19] *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$의 경우 46.2 mol%, iPr(FluCp)ZrCl$_2$는 48.3 mol%, 그리고 CGC는 34.1 mol%의 값을 얻었다. ^{13}C-NMR로 구한 공중합체의 N 함량은 T_g와 N 함량과의 검량선으로부터[20] 구해진 결과와 비교하여 보면 Table 4에서 알 수 있듯이 거의 동일함을 확인하였다.

또한 E/N 공중합체의 미세구조를 C_1의 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	$r_N r_E$
rac-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 ℃, 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)$_2$ZrCl$_2$로 얻은 공중합체의 BL은 6.2%, ALT는 72.4%, ISO는 21.3%의 분포를 가지나, iPr(FluCp)ZrCl$_2$의 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_E값이 r_N값보다 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 Me$_2$Si(Cp)$_2$ZrCl$_2$의 경우에는 r_N이 0.13으로 N에 대한 반응성이 상대적으로 높았다. 반면에 CGC촉매에 있어서는 r_N이 거의 0에 가까워, E와 N의 교대 공중합에 더욱 유리한 특성을 보였다.[19]

결정 구조: 생성된 공중합체의 결정에 대한 자세한 정보를 얻고자 *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$로 얻은 공중합체의 XRD결과를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. [N]=29 mol%인 공중합체의 경우에는 2θ=21.5, 23.9°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,

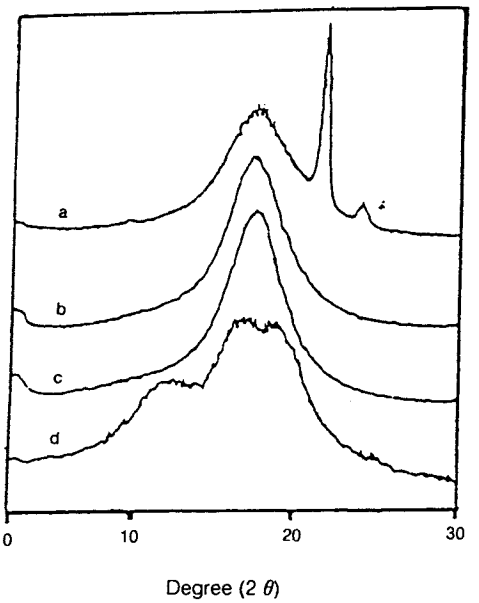


Figure 3. X-ray diffractogram of ethylene/norbornene copolymer made with *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$ and MMAO cocatalyst; [N] (mol%)=(a) 29, (b) 42, (c) 47, and (d) 59.

낮은 N 함량의 공중합체에 있어서는 E 사슬의 미세결정에 의한 T_m을 125.0 ℃에서 확인할 수 있었으나 ΔH_m이 매우 낮았다. 그러나, N 함량이 59 mol%인 공중합체는 2θ=11.3°의 위치에서 N 블락에 의한 피이크가[19] 나타났으나, 피이크의 형태가 넓어 결정에 의한 피이크로 볼 수 없다고[34] 보고하고 있으며, 또한 DSC의 측정범위에서도 더 이상 T_m을 확인할 수 없었다.

결 론

다양한 종류의 메탈로센 촉매와 개질-MAO (MMAO)을 이용한 에틸렌(E)과 노르보르넨(N)의 공중합에서 중합 조건이 촉매 활성, 공중합체의 구조와 성질 등에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$를 촉매로 사용하여 일정한 [N]/[E]에서 공중합할 때에는 [Al]/[Zr] 몰비, 중합 온도 및 공촉매 등이 3000, 40 ℃, MMAO 공촉매인 경우가 적합하였다. 촉매 종류에 따른 공중합의 촉매 활성은 [N]/[E] 공급비가 증가함에 따라

C_2-대칭구조를 가지는 *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$, Me$_2$Si(Ind)$_2$ZrCl$_2$, Me$_2$Si(Cp)$_2$ZrCl$_2$ 등은 감소하는 경향을 보였으나, C_s-대칭구조인 iPr(FluCp)ZrCl$_2$의 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

1. H. Sinn and W. Kaminsky *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
2. W. Kaminsky and R. Spiedhl, *Makromol. Chem.*, **190**, 515 (1989).
3. W. Kaminsky and N. Möller-Lindenhof, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **99**, 103 (1990).
4. W. Kaminsky, A. Bark, and M. Arndt, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **47**, 83 (1991).
5. W. Kaminsky and A. Noll, *Polym. Bull.*, **31**, 175 (1993).
6. 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).
7. W. Kaminsky and A. Noll, in "Ziegler Catalysts", eds. by G. Fink, R. Mülhaupt, and H. H. Brintzinger, p. 149, Springer Verlag, Berlin, 1995.
8. C. H. Bergström, P.G. Strack, and J. V. Seppälä, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 385 (1998).
9. S. Marathe and S. Sivaram, *Macromolecules*, **27**, 1083 (1994).
10. H. Lasarvov and T. Pakkanen, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 356 (1999).
11. M. Arndt, R. Engehausen, W. Kaminsky, and K. Zoumis, *J. Molecular Catalysis*, **101**, 171 (1995).
12. O. Henshcke, F. Köller, and M. Arnold, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 617 (1997).
13. Hoechst/Mitsui extend COC deal, *Asian Chemical News*, January 30, 23 (1995).
14. M. Arndt, I. Beulich, and W. Kaminsky, *Proceedings of MetCon'96*, Catalyst Consultant Inc., Houston, Tx, 1996.
15. K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, and H. J. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **520**, 171 (1996).
16. S.-K. Noh, J.-H. Jung, D.-H. Lee, S.-K. Park, and H.-J. Kim, *J. Organomet. Chem.*, **592**, 147 (2000).
17. Dow, Eur. Pat. 0416815A2 (1990) and 0514828A1 (1992).
18. 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).
19. A. L. Mcknight and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **32**, 2816 (1999).
20. W. Kaminsky and M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.*, **127**, 177 (1997).
21. M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
22. T. Kelen and F. Tüdös, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1**, 487 (1974).
23. C. H. Bergström, T. L. J. Väänänen, and J. V. Seppälä, *J. Appl .Polym. Sci.*, **63**, 1071 (1997).
24. P. Pietikänene and J. V. Seppälä, *Macromolecules*, **27**, 1325 (1994).
25. N. Herfert, P. Montag, and G. Finck, *Macromol. Chem.*, **194**, 3167 (1993).
26. C. Sishta, R. Hathoron, and T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 122 (1992).
27. 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).
28. J. C. W. Chien, W. Song, and M. D. Rausch, *Macromolecules*, **26**, 3239 (1993).
29. W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, and J. Rohrmann, *Makromol. Chem.*, **193**, 1643 (1992).
30. B. Dorer, M. H. Prosenc, U. Rief, and H. H. Brintzinger, *Organometallics*, **13**, 3868 (1994).
31. H. Roth, U. Meyer, J. P. Koinzer, and G. Wiegand, *Plaste Kautsch*, **32**, 291 (1985).
32. W. Kaminsky, M. Arndt, and A. Bark, *Polym. Prepr.*, **32**, 467 (1990).
33. P. Montag, D. Ruchatz, and G. Fink, *Kautsch. Gummi Kunstst*, **49**, 582 (1996).
34. T. Risch, A. J. Waddon, L. C. Dickinson, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **31**, 1871 (1998).