

메타세시스(Metathesis) 중합

조 현 남

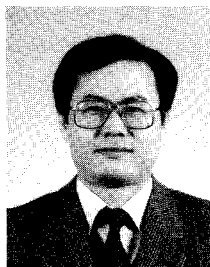
1. 서 론

처음으로 전이금속 촉매를 이용하여 1955년에 환상 올레핀을 중합시킨 보고가 있는 후¹ $TiCl_4/EtMgBr$ 촉매에 의한 노보넨(Norbornene)의 지글러-나타 중합^{2~3} 및 Mo 또는 Ti 촉매를 이용한 노보넨의 개환중합이 일어난다고 언급되고 있으나^{4~5} 본격적으로 환상 올레핀의 개환중합은 시클로부텐,⁶ 시클로펜텐⁷ 및 시클로옥텐⁸의 개환중합을 보고한 1960년대 부터라고 할 수 있다.

원래 올레핀 메타세시스는 에틸렌, 프로필렌 등 값싼 올레핀원료를 이용하여 C_4 이상의 부가가치가 큰 올레핀제품을 생산하는 유기반응과 새로운 기능성 올레핀고분자를 창출하는 중합반응으로 나눌 수 있는데^{9~10} 이들 기술은 현재 구미 여러나라에서는 활발히 연구개발되어 상업적으로 이용되고 있는 기술로서 향후 국내 올레핀산업에서도 관심을 갖고 연구개발해야 될 분야이다. 여기서는 주로 메타세시스 중합반응을 중심으로 기술하여 보면 이 중합반응은 지글러-나타 중합과는 달리 주로 이중결합을 갖는 고리합물에서 개환중합(Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP)이 일어나는 반응이 지금까지 대부분을 차지하였으나^{11~31} 최근에는 상호 말단에 이중결합이 있는 비고리 화합물인 경우 에틸렌이 발생하면서 축중합형태로도 반응이 일어나거나(Acyclic Diene Metathesis(ADMET) Polymerization)³² 아세틸렌 화합물도 쉽게 중합이 일어나 지글러-나타 중합이나 라디칼중합에서 보다 분자량이 큰 공액 이중결합을 갖는 중합체를 얻을 수 있으며³³ 특히 적절한 Diacetylene 화합물들은 고리화중합을 일으켜(Ring-Forming Metathesis Polymerization) 공액 이중결합을 갖는 환상 중합체를 만들 수가 있는 등³⁴ 새로운 중합반응으로서 자리를 확고히 하고 있다. ROMP반응에 의해서는 여러 종류의 고분자들이 상업화되었는데 이들은 주로 특수한 고무

나 새로운 특성을 갖는 플라스틱제품으로 사용되고있다. ADMET 중합반응이나 아세틸렌 유도체들의 메타세시스 중합반응(고리화 중합반응 포함)에 의하여 얻어지는 중합체들은 기체투과막이나 새로운 기능성 고분자, 예를들어 전도성 고분자, 액정고분자, 전기 및 광 특성 고분자등 다른 중합방법으로는 제조하기 어려운 고분자들을 용이하게 합성할 수 있어 향후 이들 방법에 의한 유용하고 상업적인 고분자의 출현이 기대되고있다.

메타세시스 중합에 사용되는 균일계 및 담지된 전이금속 촉매들로서는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir 등이 대부분을 차지하며 특히 W 및 Mo 화합물이 이중에서 가장 활성이 뛰어나다. 이들 주 촉매와 함께 조촉매를 같이 사용하면 보다 좋은 중합 효과를 가져 오는데 이들 조촉매로서는 Al 또는 Sn 화합물같은 유기금속 화합물이나 루이스 산 등이 있다. 여기에서는 올레핀 메타세시스 중합에 관한 촉매, 그리고 중합메카니즘과 최근의 연구 동향뿐 아니라 상업적으로 응용되고 있는 분야 및 향후 응용 가능한 분야 등에 대하여 전반적으로 논의하고자 한다.



조현남

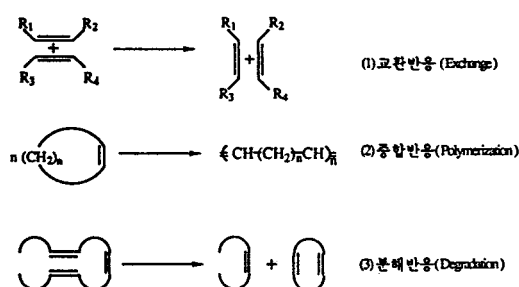
1981 한양대학교 공업화학과(B.S)
1983 한국과학기술원 화학과(M.S)
1986 한국과학기술원 화학과(Ph.D)
1988~ 미국 MIT(Post-Doc)
1989
1986~ 한국과학기술연구원(KIST)
현재 고분자기능재료, 책임연구원

Metathesis Polymerization

한국과학기술연구원 고분자연구부(Hyun-Nam Cho, Polymer Materials Lab., Korea Institute of Science and Technology P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea)

2. 올레핀 메타세시스의 개요

올레핀 메타세시스(Olefin Metathesis)란 올레핀의 “자리바꿈”(change place)의 뜻을 갖는 것으로 화학적인 용어로는 불균등화(disproportionation)와 유사하다. 1960년대부터 본격적으로 연구가 시작된 이러한 올레핀 메타세시스 반응은 크게 아래와 같이 교환반응(Exchange), 중합반응(Polymerization), 그리고 분해반응(Degradation) 등 3가지로 분류할 수 있는데(Scheme 1), 각기 실제 상업적으로 응용되는 반응이며 이들 반응을 이용하여 다양한 올레핀 제품이 생산되고 있다.



Scheme 1. 올레핀 메타세시스반응의 종류

상기에서와 같이 반응생성물에 이중결합을 그대로 유지하는 것이 특징인 올레핀 메타세시스 반응들을 간단히 설명하면 첫째 교환반응은(반응식(1)에서 R1, R2, R3, R4는 각각 같거나 달라도 무방함) 보통 C₄ 이상의 고급 올레핀 제조나 기능성 올레핀 합성에 응용되며, 가장 간단한 예로서 프로필렌(CH₃-CH=CH₂)을 메타세시스 반응을 시키면 2-부텐(CH₃-CH=CH-CH₃)과 에틸렌(CH₂=CH₂)을 얻을 수 있다. 둘째로 중합반응은 서론에서도 언급하였듯이 주로 이중결합을 갖는 고리화합물에서 개환중합이 일어나는 반응이 대부분을 차지하며 한편 분해반응을 이용하여서는 현재 상업화된 일반적인 고무(SBR, BR 등)의 개질(Modification)에 응용되고 있다.

이상에서 올레핀 메타세시스 반응은 올레핀의 형태에 따라 교환반응, 중합반응, 분해반응으로 나눌 수 있으며 보통의 유기반응이나 중합반응과 비교하여 볼 때 새로운 형태의 반응이라 할 수 있다. 여기서는 주로 중합반응에 대하여 기술하고자 한다.

3. 올레핀 메타세시스 촉매

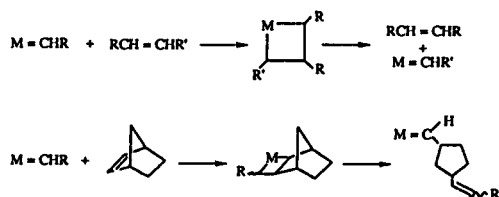
앞의 올레핀 메타세시스 반응에서 설명한 바와같이 이들

의 반응은 주기율표상 4~8족의 전이금속, 예를들면 Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir 등이 대부분을 차지하며 이중에서도 대표적으로 가장 많이 쓰이고 활성이 큰 금속은 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 리튬(Re)을 들 수 있다. 촉매형태로는 이들 금속의 카보닐이나 산화물등의 불균일계 촉매들(Heterogeneous Catalysts)로서 보통 이들의 불균일계 촉매는 MoO₃/CoO/Al₂O₃,³⁵ WO₃/SiO₂,³⁶ 및 ReO₇/Al₂O₃³⁷와 같이 금속촉매에 실리카나 알루미늄이 담지되어 있고, 균일계 촉매들(Homogeneous Catalysts)로서는 주로 염화물 형태로서 예를 들면 WCl₆, WOCl₄, W(OR)₂Cl₄, MoCl₅, ReCl₅, 및 RuCl₃ 등과 함께 조촉매(또는 환원제)로서 유기금속화합물 또는 루이스산, 예를들면 BuLi, LiAlR₄, R₃Al, Et₂AlCl, EtAlCl₂ 및 R₄Sn등이 같이 사용된다.^{38~42} 지금까지 가장 많이 사용되어온 올레핀 메타세시스 촉매시스템을 표 1에 요약하였다. 전형적인 지글러-나타 촉매가 티타늄(Ti)과 알루미늄(Al)으로 이루어진 것과 비교할때 유사한 것이 있으나 올레핀과의 반응에서는 매우 다름을 알 수 있다. 즉 지글러-나타 촉매는 이미 잘 알려진대로 촉매의 빈 공간에 올레핀이 개입(Insertion)되어 부가반응이 일어나면서 포

표 1. 올레핀 메타세시스의 주요 촉매 시스템

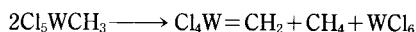
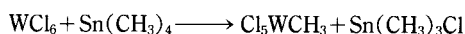
촉매시스템	반응속도	선택도
몰리브덴화합물		
MoCl ₂ (NO) ₂ L ₂ /Al ₂ (CH ₃) ₃ Cl ₂ L = φ ₃ PtEty, φ ₃ PO, φ ₃ As	빠름	95
Mo(CO) ₅ /(NR ₄) ⁺	느림	—
MoCl ₅ /(Et ₃ Al) ₂ O ₂	느림	71
MoCl ₅ /Et ₃ Al	느림	—
MoCO ₆ /SiO ₂ /Al ₂ O ₃		
텅스텐 화합물		
WCl ₆ /EtAlCl ₂ (4)/EtOH(1)	매우빠름	99.6
WCl ₆ /Et ₃ Al(0.5)(O ₂)	매우빠름	99.6
WCl ₆ /BuLi(2)(O ₂)	느림	100
WCl ₆ /LiAlH ₄ (1)	빠름	93
WCl ₆ /n-pr-MgCl(2) · ether	매우느림	
WCl ₆ /Bu ₄ Sn	느림	
W(pyr) ₂ Cl ₄ -EtAlCl ₂ (8)CO	빠름	
WCl ₆ CH ₃ CN/Bu ₄ Sn(4)	빠름	97
W(CO) ₆ : CCl ₄ : light(80°)	느림	
WO ₃ : SiO ₂		
W(O ₂ C)(CO) ₅ (60°)	느림	
W(arene)(CO) ₃	느림	
WO(OCH ₃) ₄ or W(OCH ₃) ₆ /EtAlCl ₂	빠름	높음
리튬화합물		
ReCl ₅ · Et ₃ Al · O ₂	빠름	100
Re(CO) ₅ Cl · EtAlCl ₂ (90°)	빠름	—
Re ₂ O ₇ /SiO ₂		
기타금속화합물		
[RhCl(n ³ -C ₃ H ₅) ₂] ₂ Al ₂ (CH ₃) ₃ Cl ₃	느림	—
CrCl ₂ (NO) ₂ (φ ₃ PO) ₂	활성약함	
[Ir(cyclooctene) ₂ Cl] ₂	반응성이 큰 올레핀에 약함	

화된 반응물을 생성시키지만 올레핀 메타세시스 촉매는 아래 Scheme 2에서 보는 바와같이 촉매가 먼저 금속카벤(Metal carbene)을 형성한후 올레핀의 이중결합과 반응하여 금속시클로부탄(Metallacyclobutane)의 중간체를 거쳐 이중결합을 갖고 있는 최종 생성물로 변화된다.⁴³



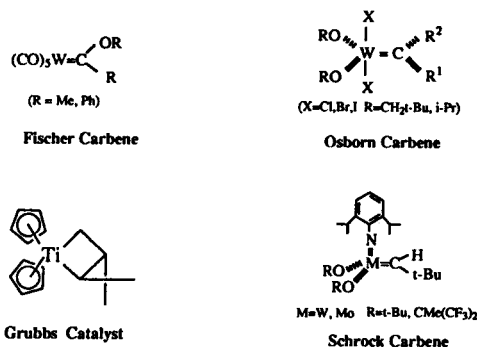
Scheme 2. 올레핀 메타세시스의 메카니즘

상기 촉매시스템들의(보통 Classical Catalyst System이라 함) 메타세시스 메카니즘은 아직 그 중간체는 분리 확인되지는 않고 있으나 다음 반응식에서 나타난 바와 같이 금속 촉매가 환원 되면서 일단 금속 카벤이 형성되어 올레핀과 반응되는 것으로 추정하고있다.⁴⁴

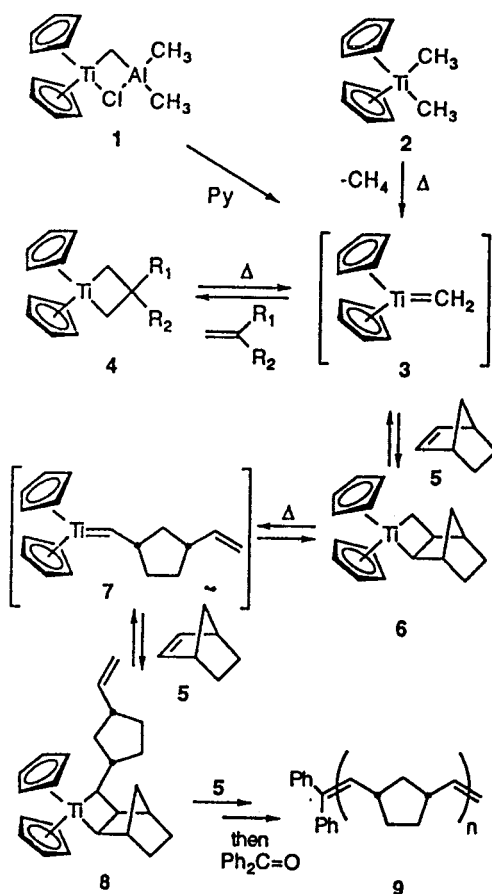


이와같은 촉매시스템은 보통 중합용매로 사용되는 톨루엔, 클로로벤젠, CH_2Cl_2 , Dioxane 및 THF 등에 적절한 농도로 희석시켜 사용하며 에탄올과 같은 촉진제(Activator)를 소량 첨가하여 함께 이용하기도 한다. 물론 지글러-나타 촉매와 같이 수분, 산소, 불순물등의 제거는 필수적이나 상황에 따라서는 이들이 촉진제 역할을 한다는 보고도 있다.⁴⁵ 그러나 아직 이들 촉매의 구조가 확실히 확립되지 않았을 뿐 아니라 중합체의 분자량 조절이 어렵고 관능기를 갖는 단량체들에 대해서는 중합에 한계점을 갖고 있기 때문에 보다 명확한 촉매의 출현이 기대되어져 왔었다.

그래서, 최근에 Casey carbene($\text{Ph}_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$),⁴⁶⁻⁴⁷ Fischer type⁴⁸이나 Osborn Carbene⁴⁹ 촉매의 사용과 이외에 Metathesis 촉매에 대한 획기적인 연구가 이루어져 왔는데 예로서 Schrock-type Catalyst⁵⁰⁻⁵²와 Grubbs의 Ti계 촉매가⁵³ 대표적이다. 이들 촉매제는 상기의(표 1) Classical Catalysts 보다 많은 장점을 갖고있다. 즉, 매우 온화한 조건에서도 쉽게 중합이 진행되고 다양한 관능기를 갖는 고 기능성 고분자를 쉽게 제조할 수 있을 뿐아니라, 특히 Living System을 갖는 Homogeneous Catalysts로 Schrock Carbene이나 Grubbs의 Ti계 촉매들은 원하는 분자량 및 분자량분포가 좁은 고분자를 합성할 수 있게 되었다. 아래에 이들 촉매의 구조식을 나타내었다. (Scheme 3)



Scheme 3. 최근의 주요 촉매구조



Scheme 4. Titanocene methyldiene species

상기의 Fischer Carbene은 Metal Carbene화합물로서는 처음으로 합성된 것으로서 Metal Carbonyl 화합물에 MeLi 나 PhLi의 리튬화합물로 반응시킨 후 알킬화반응을 시켜 쉽게 제조할 수 있다. 그러나 이 Carbene화합물은

금속의 산화상태가 낮고 Metal Carbene의 탄소가 Electrophilic하여 올레핀중합 활성이 낮다. Grubbs의 Ti촉매는 Titanocene 화합물과 Alkyl Aluminum으로 얻어진 Tebbe's Reagent와 염기존재하에서 올레핀과의 반응에 의해서 제조되는데 사용하는 올레핀의 종류에 따라 반응온도가 상온에서부터 60~70°C까지 가능하며 중합반응은 중간체인 $[Cp_2Ti=CR_2]$ 생성후 단량체인 고리올레핀과 반응하여 진행된다. 이에 대한 내용을 Scheme 4에 요약하였다.⁵⁴

이 촉매는 비록 Norbornene과 같은 Ring Strain이 큰 단량체인 경우 Living 중합이 일어나고 따라서 쉽게 분자량조절 및 Block Copolymer를 제조할 수 있으나 Ring Strain이 적은 Cyclooctene이나 특히 Heteroatom있는 단량체의 중합에는 한계가 있다. 그러나 Metal Alkylidene 화합물인 Schrock Carbene 촉매는 금속의 산화상태가 높고 (+6) Metal Carbene의 탄소가 Nucleophilic하여 가장 반응성이 커서 상온에서도 Norbornene, Cyclopentene 및 Ring Strain이 적은 Cyclooctene까지도 쉽게 중합반응이 일어나고 어느경우든 Living 중합이 일어나 지금까지 알려진 Metathesis 촉매 중에서 최고로 알려져있다. 그림 1에 1H -NMR로서 Living 중합이 일어나는 것을 관측할 수 있는데 즉 촉매 자체의 Metal Carbene(여기서는 Molybdenum Carbene)의 수소가 11.24 ppm에서 단일 Peak로 나타나며 단량체의 첨가에 따라 Peak위치는 단량체의 종류에 따라 약간의 차이는 있지만 Living중합체의 수소가 11.52

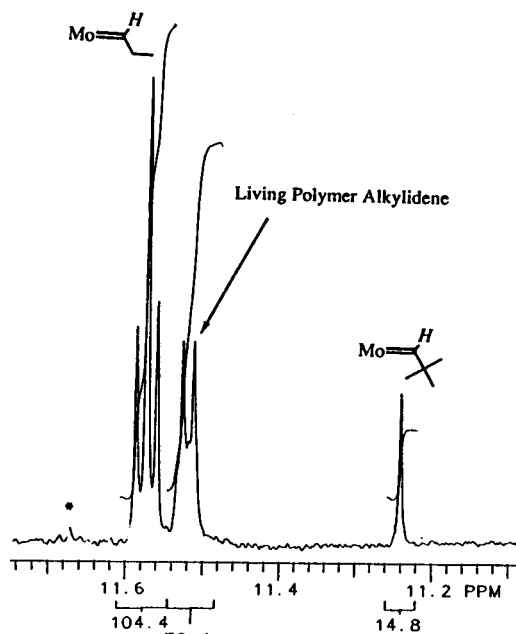
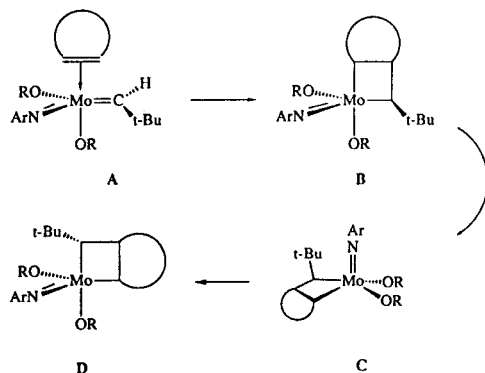


그림 1. Living polymer alkylidene의 1H -NMR spectrum.



Scheme 5. Schrock carbene 촉매의 반응 메커니즘

ppm에서 두개의 Peak로 나타나게 되며 완전히 중합이 종료되면 NMR상에서는 촉매 및 초기 Initiation에 의하여 생기는 11.58 ppm의 삼중 Peak가 모두 사라지고 단지 말단기에 Living Alkylidene Peak가 이중Peak로 남게 된다. Scheme 5에 Schrock Carbene 촉매와 올레핀과의 반응 메커니즘을 나타내었으며 이를 입증할 수 있는 것이 그림 2에 특수한 단량체인 Oxonorbornadiene화합물을 사용시 Molybdenum Carbene 촉매가 exo-adduct인 비교적 안정한 중간체의 구조를 보여주고 있다.⁵¹

한편, Schrock Carbene 촉매의 특징으로는 상기 Osborn Carbene이 갖는 할로젠치환 Metal Carbene이나 Classical Catalysts인 WCl_6 및 $MoCl_5$ 와는 달리 금속에 Electrodonating하는 두개의 Alkoxide와 Imido기가 있어 촉매가 Acidic하지 않고 거의 Neutral하며 Grubbs의 Ti촉

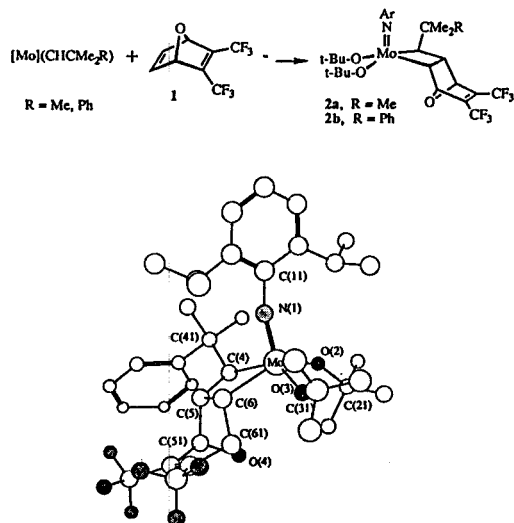


그림 2. View of the molybdacycle 2b formed by addition of 1 to $[Mo](CHCMe_2Ph)$.

매와는 달리 Mo의 Schrock Carbene 촉매는 Acetylene이나 단량체에 관능기가 붙은 여러 화합물도 거의 정량적으로 중합이 일어난다. 한편 아직까지 그 반응메카니즘이 규명되지는 않고 있으나 최근에 수용액 상태에서도 중합이 일어난다고 보고된 Metathesis 촉매로 RuCl_3 , OsCl_3 , IrCl_3 과 $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Tosyl})_2$ 등이 있다.^{55~56} 향후 수용액에서 보다 안정하고 활성이 큰 Metal Carbene 또는 Metal Alkylidene 화합물에 대한 연구가 요구된다.

4. 메타세시스 중합

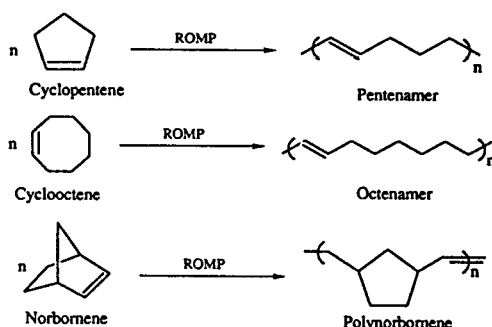
앞서 언급된 여러 메타세시스 촉매를 사용하여 유용한 많은 중합체를 제조할 수 있다. 중합에 쓰이는 용매로서는 주로 Classical Catalysts인 WCl_6 및 MoCl_5 인 경우 Chlorobenzene이나 Dioxane 등이 대부분이고 Schrock Carbene 촉매인 경우는 THF나 Toluene이 가장 좋은 용매로 알려져 있다. Classical Catalysts를 사용할 때는 앞서 설명하였듯이 알킬 알루미늄이나 주석화합물과 같은 조촉매를 함께 사용하여야 하는데 이들을 중합용매에서 Aging시켜 중합온도 60~70°C에서 사용하면 우수한 촉매활성을 띤다. 중합후에는 과량의 메탄올에 반응물을 부어 침전된 중합체를 얻는다. 그러나 Schrock Carbene 촉매인 경우는 상온에서 반응을 시키며 Living System이기 때문에 서로 다른 단량체를 사용하여 쉽게 Block Copolymer를 제조할 수 있으며 중합후에는 촉매보다 약간 과량의 Benzaldehyde나 Pivalaldehyde와 같은 알데히드로 처리하면 촉매는 Metal Carbene $[\text{M}=\text{C}]$ 이 Oxide $[\text{M}=\text{O}]$ 로 되어 제거되고 중합체 말단에는 각각 $\text{PhCH}=\sim$ 또는 $(\text{CH}_3)_3\text{CH}=\sim$ 으로 End Capping된다. Benzaldehyde로 Capping된 Norbornene과 같은 중합체는 분자량 측정시 GPC에서 UV Detector를 사용하면 쉽게 확인할 수 있다. 지금까지의 가장 많이 올레핀 메타세시스중합을 시킬 수 있는 단량체들로서는 Cyclic Olefins(Cyclopentene, Cyclooctene, Norbornene 및 이들의 여러치환체 포함)이며 이들은 개환중합이 일어나 불포화 선형 고분자를 만든다. 최근에는 선형 Diene 화합물인 경우에는 에틸렌이 빠지면서 축중합 형태의 반응이 일어나는 Acyclic Diene Metathesis(ADMET) 중합도 보고되고 있으며 아세틸렌유도체의 중합이나 Diacetylene인 Dipropargyl(또는 1,6-Heptadiynes) 유도체과 같은 경우는 Ring-Forming(Cyclization)중합이 일어난다. 이들 중합반응의 예를 들면 다음과 같다.

4.1 Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP)

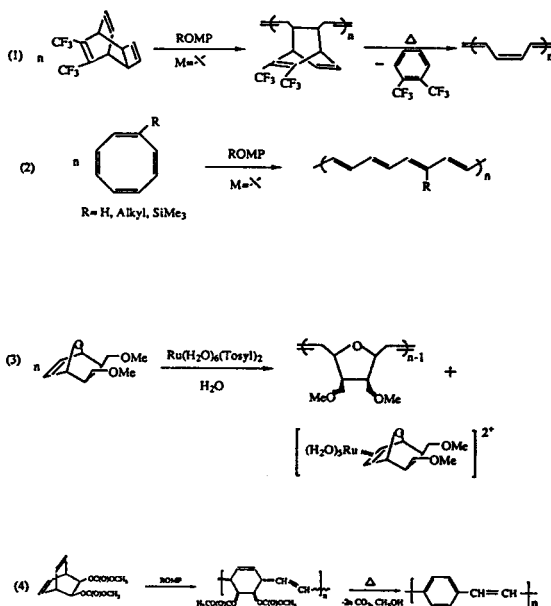
가장 전형적이며 상업적으로도 생산되고 있는 방법으로서는 아래와 같이 주로 Cyclopentene, Cyclooctene 및 Norbornene의 경우 수만에서 수백만의 분자량을 갖는 중합체

가 얻어진다. 상업적으로는 Classical Catalysts가 사용되고 있으나 분자량 조절이 어렵고 이들 중합체의 분자량분포는 보통 2~3으로서 비교적 넓다. 최근에는 상기의 Grubbs의 Ti촉매나 Schrock Carbene 촉매를 사용하여 분자량분포가 좁고(1.02~1.20)^{51~53} 마음대로 원하는 분자량의 중합체 및 공중합체(Block 및 Graft)와 이들의 다양한 유도체들을 제조할 수 있게 되었다. 상업적으로 중요한 반응을 보면 Scheme 6과 같다.

한편 이 중합반응을 이용하여 기능성을 갖는 고분자들을 제조할 수 있는데 대표적으로 전도성고분자인 폴리아세틸렌 및 그 유도체를 아래와 같이 새롭게 만드는 방법과 그 외에 액정고분자나 비선형광학물질 및 기타 전기전자기능

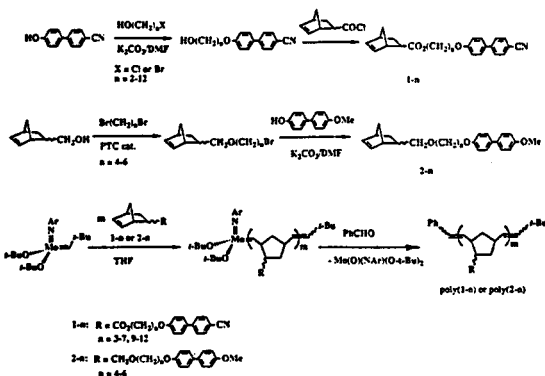


Scheme 6. 상업적으로 응용되는 metathesis 중합반응

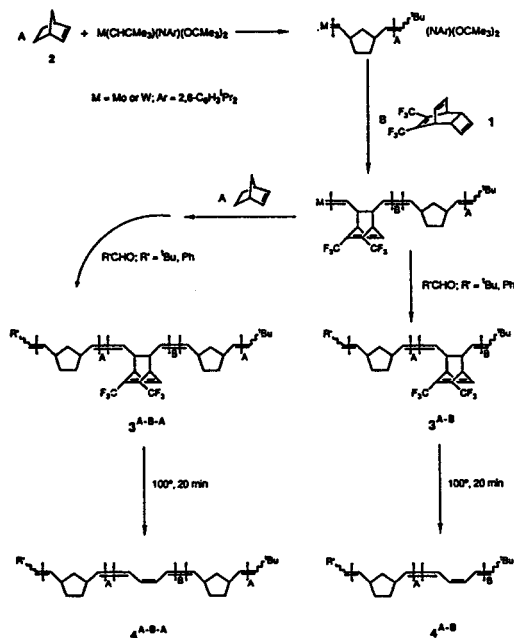


Scheme 7. Ring-opening metathesis polymerization(ROMP)에 의한 반응예

의 새로운 중합체가 이 방법으로 제조된다.⁵⁷ 아래 Scheme 7은 이러한 반응을 몇가지 나타내었는데 특히 폴리아세틸렌의 새로운 제조방법 뿐 아니라(식 1)⁵⁸ 가용성의 폴리아세틸렌유도체(식 2)⁵⁹와 수용액상태에서의 Metathesis 중합(식 3)⁴⁵ 그리고 최근에 각광받고 있는 Electroluminescence(EL) 소자로서의 Polyphenylenevinylene(PPV)도 Metathesis 중합방법으로 제조할 수 있음이 발표되었다.⁶⁰ 이외에도 Norbornene 에 Mesogenic Group을 치환시켜 새로운 Backbone의 액정고분자의 합성(Scheme 8)과,^{61~62} Scheme 9에서 보는 바와 같이 Soft Segment인 Poly(norbornene)과 Hard Segment인 Polyacetylene과의 AB Block, ABA Triblock Copolymer의 제조등 많은



Scheme 8. Metathesis 중합에 의한 액정 고분자의 합성

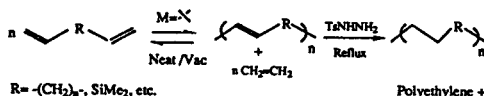


Scheme 9. Metathesis 중합에 의한 block copolymer의 합성

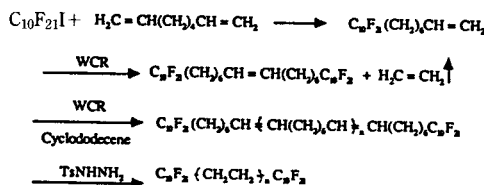
가능성 중합체를 이 방법으로 합성된다.⁶³

4.2 Acyclic Diene Metathesis(ADMET) Polymerization

Scheme 10에서 보는 바와 같이 Florida 대학의 Wagner 등이 지금까지는 고리 올레핀을 주로 Metathesis중합 뿐 아니라 선형 올레핀도 에틸렌을 발생하면서 축중합형태의 중합반응이 일어난다고 보고하였으며⁶⁴ 여러형태의 단량체에 대하여 실험하였다. 불소 화합물이 End-Capping된 Polyethylene을 이방법을 이용하여 제조할 수 있고 이 수지는 Teflon과 유사한 성질을 나타내면서도 용점이 128°C로서 매우 용이하게 가공할 수 있다고 보고하고 있다.⁶⁵ (Scheme 11) 그러나 아직 제한된 단량체만이 중합이 이루어지며 분자량조절이나 고분자량의 중합체를 얻는데 어려움이있다. 향후 새로운 촉매시스템 개발이나 적당한 단량체의 선정은 새로운 구조 및 기능성의 중합체를 제조하는데 좋은 반응이라 할 수 있다.



Scheme 10. 여러종류 diene의 acyclic metathesis(ADMET) 중합



Scheme 11. Fluorocarbon-tipped polyethylene의 합성

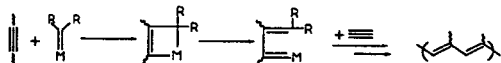
4.3 Polymerization of Acetylene Derivatives

일본의 Masuda 등이³³ Phenylacetylene이나 여러 치환된 아세틸렌에 대하여 Metathesis중합을 시도하였다. 이러한 방법은 다른 촉매(Radical 또는 Ziegler-Natta촉매)에 비하여 고분자량의 중합체를 제조할 수 있으며 이들 중합체들은 특히 기체 분리막으로서 매우 유용한 물질이다. Scheme 12 및 Scheme 13에 각각 반응식과 그 메커니즘을 나타냈다.

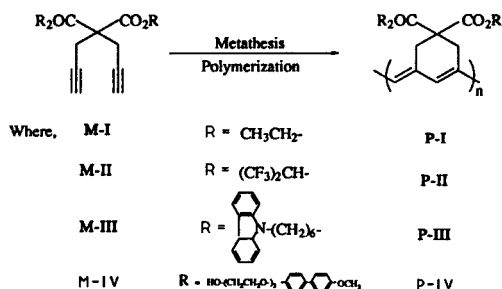
4.4 Cyclopolymerization of Dipropargyl Derivatives

국내 연구진에 의해 많은 연구가 진행된 반응으로서^{66~70} 아래의 그림에서 보는 바와 같이 Scheme 14 여러종류의 Diacetylene 유도체의 Metathesis 중합은 고리가 형성되는(Ring-Forming)반응으로서 고리화 중합(Cyclopolymerization)이 일어난다고 보고하고 있다. 이들 중합체의 특징으로서는 폴리아세틸렌계 중합체이면서도 유기용매에 용해

Scheme 12. Polymerization of acetylene derivatives



Scheme 13. Mechanism of polymerization of acetylene derivatives



Scheme 14. Dipropargyl 유도체의 고리화중합

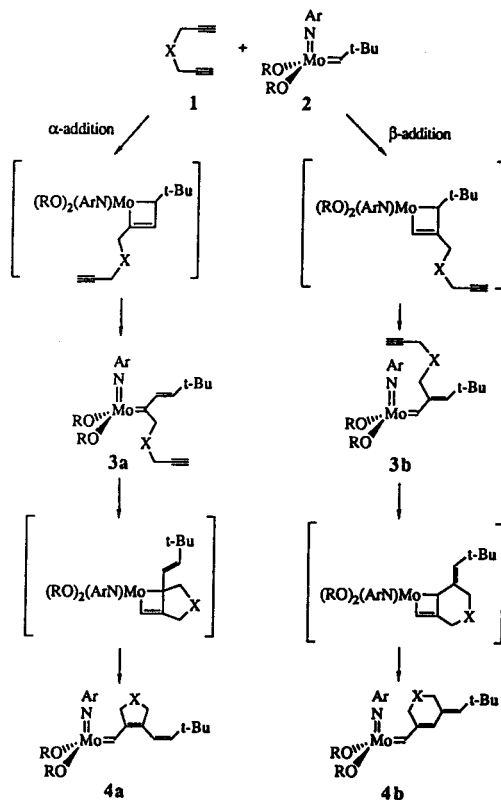
성이 뛰어나고 고분자량의 중합체이다. 물론 전도성 고분자로서 뿐아니라 치환체의 종류에 따라 유기용매 뿐아니라 알코올이나 물에도 녹는 고기능성의 중합체를 필름 형태로 쉽게 제조할 수 있다. 예를들어 새로운 형태의 전도성을 갖는 액정고분자, 광 및 이온전도성 고분자, 기체분리막, 비선형 광학재료등으로 응용 가능한 고분자를 얻는데 매우 좋은 방법이라 하겠다. 이들에 대한 반응 메카니즘은 Scheme 15에 잘 나타난 바와같이 5, 6각형의 고리화합물이 함께 형성할 수 있지만 Conjugated Acetylene 주쇄를 갖는 6각형 형태의 화합물이 주로 생성된다. 현재 이에대한 연구가 심도있게 계속 진행중에 있어 그 결과가 주목된다.

이상에서 Metathesis 중합반응에 대하여 예를들어 설명하였듯이 새로운 구조와 기능을 갖는 중합체를 제조하는데 있어서 Metathesis 중합은 매우 유용한 반응이며 향후 이에 대한 많은 진전이 있을것으로 생각된다.

5. 메타세시스 중합의 상업적 응용

5.1 폴리펜테나머(Polypentenamer)

폴리헥테나머의 원료가 되는 시클로펜텐은 나프타 분해시 생성되는 부산물인 C₅중 시클로펜타디엔(CPD)으로 부터 (보통 C₅중 15% 정도가 CPD임) 수첨반응에 의해 쉽게 얻을 수 있는 값싼 원료이다. 이 폴리헥테나머는 고무성질을 갖는 고분자로서 구조가 트랜스(TPR이라 함)인 경우



Scheme 15. Dipropargyl 유도체의 중합 메카니즘

특히 좋은 물성을 보여준다. 이 TPR은 Tg가 -90°C 로서 기존의 고무인 폴리이소프렌이나 폴리부타디엔 및 SBR과 대량생산시 충분히 가격경쟁이 있으며 카본블랙 첨가시의 인장강도나 가황시의 modulus와 내마모성이 뛰어나 향후 특히 자동차 타이어로서 사용가능하며 기존의 범용고무와의 블렌드에 의한 고무의 차별화 제품에도 사용할 수 있다. 그러나 불행히도 아직 대규모의 상업화제품은 생산하지 않고 여러나라에서 pilot 규모의 생산설비를 가동하고 있는 실정인데 그 이유로서 알려진 바는 단량체 회수문제나 촉매의 다량소비 뿐아니라 기존의 고무에 비하여 물성면에서 월등히 뛰어나지 않아 새로운 공정에 의한 공장증설을 아직까지 미루고 있기 때문으로 알려져 있다.

5.2 폴리옥테나머(Polyoctenamer)

처음 공업적으로 대량 생산된 올레핀 메타세시스 응용 고분자 제품으로서 폴리옥테나머의 원료인 시클로옥텐은 부타디엔의 고리이량화(cyclodimerization)에 의해 얻어진 시클로옥타디엔을 수첨반응(hydrogenation)시켜 만들어진 다. 독일의 Huls사에 의해 년산 12,000톤 규모로 상업화 되어 상품명 Vestenamer로서 보다 잘 알려진 이 고분자는 주로 특수 타이어나 기존 고무들과의 블랜드 제품으로 가

스켓, 브레이크호스 등에 사용된다. Kg당 가격이 \$12로써 가격 경쟁력이 있으며 향후 그 수요는 점차 증대될 전망이다.

5.3 폴리노보넨 (Polynorbornene)

폴로노보넨은 1976년 처음으로 프랑스에서 Norsorex라는 상품명으로 년산 5,000톤 규모로 상업화된 후 바로 1978년에 미국 및 일본(Nippon Zeon)에서도 생산을 시작하였다. 원료인 노보넨은 앞서 언급된 C₅중의 시클로펜타디엔과 에틸렌을 반응시켜 쉽게 얻을 수 있다. 이 고분자의 가장 큰 특징은 기름 흡수능력이 있어(특히, mineral oil) 보통 무게로서 4~5배의 기름을 흡수하는 매우 특이한 물질이다. 다른 고무들과도 상용성이 뛰어나기 때문에 많은 블랜드 제품에 함께 사용하며 특히 EPDM과 함께 사용할 시 antiozonant로서 사용되고 있다. 또한 Norsorex 자체는 물성중에서 특히 tear strength와 dynamic damping이 우수하기 때문에 현재 소음이나 진동이 있는 응용제품에 가장 적합하다(conveyer belts 및 roll cover 등). 일본 기업들은(Showa Denko 등) 주로 노보넨 유도체, 예를들면 5-cyano-norbornene의 중합체를 열가소성 수지로서 응용중에 있으며 기타 다른 유도체들을 특수 용도로서 사용할려는 연구가 활발하다.

5.4 폴리디시클로펜타디엔(Polydicyclopentadiene)

가장 최근에 상업화된 고분자로서 1985년 Hercules사에서 Metton 이란 상품명으로 선보이며 최초의 올레핀 RIM (Reaction Injection Molding) 시스템으로 평가받고 있다. 원료로서는 시클로펜타디엔의 이량체(dimer)인 디시클로펜타디엔으로 보통 쉽게 상온에서도 이량화 반응이 일어난다. 생성된 고분자는 가교도가 큰 열경화성 수지로서 현재 주요 용도는 눈자동차(Snowmobiles), 골프카트(Golf carts), 수상용품(Water craft), 자동차범퍼 및 차체 등에 적용되고 있다. 가격은 Kg당 \$3.0 정도로서 나일론 RIM보다 싸며 우레탄 RIM이나 폴리에스터 SMC 보다는 약간 비싸다. 그러나 공정이 비교적 간단하고 원료도 값싼 뿐 아니라 물성이 우수하기 때문에 머지않아 기존의 RIM 시스템이 상당부분 대체될 것으로 전망하고 있다. 한편 반응하는데 걸리는 시간은 15초이며 바로 molding 되어 나오는 매우 빠른 반응으로 생산성이 크다(cycle time ; 2분 정도). 또한 기존의 RIM 공정에 부합되기 때문에 별도의 공정이 필요하지 않기 때문에 경제적이다.

5.5 기타 고분자제품

1983년 B. F. Goodrich사에서 Telene이라는 상품명으로 발표된 디시클로펜타디엔계 공중합체인 열경화성 수지가 있고 그외에 시클로올레핀(C₁₀~C₁₂)들의 중합체 및 여러 관능기를 갖는 고리올레핀(특히, Polynorbornene 및 Dicyclopentadiene계) 들의 고분자들이 발표되고 있으나 아직 대량생산 상태는 아니다.

표 2. 메타세시스 반응의 상업적응용 및 응용 가능한 분야

석유화학 공업분야	* Triolefin 및 Neohexene 제조공정 * C₄~C₂₀의 고급 올레핀 제품 * 기타 기능성 올레핀 제품(향수, 계면 활성제, 실층제, 제조제, 윤활유 첨가제 등의 원료 및 중간체 제품)
고무 공업 분야	* 특수 기능의 새로운 고무제조 * 천연 및 합성고무의 개질 * 새로운 특성의 엘라스토머 및 블랜드 제품
특수 기능의 고분자 제조	* 특수한 열가소성 및 열경화성 수지 제조 * 새로운 반응성 올리고머 제조 * 새로운 그래프트 및 블럭 공중합체 제조 * 전도성 고분자 제조 * 합성막, 액정 및 NLO 물질 제조 * 기타 전기, 전자, 및 광특성 고분자 합성

결 론

지금까지의 올레핀 메타세시스의 응용분야와 연구개발중에 있는 분야를 표 2에 간단히 요약하여 놓았듯이 올레핀 메타세시스 응용기술은 현재 선진국들에서 석유화학 산업 뿐 아니라 고무산업 및 고분자산업에 이르기까지 폭넓게 응용되고 있으며 향후 이 분야야말로 화학공업분야에서 가장 전망있는 분야중의 하나가 될 것으로 생각된다. 앞으로 계속해서 이 기술을 이용한 새로운 기능성을 갖는 올레핀 제품이나 특히 메타세시스 중합기술에 의한 새롭고도 특수한 고분자제품의 출현이 기대되기 때문에 국내외 여러 석유화학 회사들도 앞으로 이 분야에 관심을 갖고 연구 개발 할 가치가 매우 크다고 본다.

참 고 문 헌

1. A. M. Anderson and N. G. Merckling, *U.S. Pat.*, 2,721,189 (1955).
2. G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti, and M. Peraldo, *Chim. Ind. Milan*, **38**, 124 (1956).
3. G. Natta, P. Pino, U. Giannini, E. Mantica, and M. Peraldo, *Chim. Ind. Milan*, **39**, 19 (1957).
4. H. S. Eleuterio, *Ger. Pat.*, 1,072,811 (1961).
5. W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, and B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2337 (1960).
6. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, and L. Porri, *Makromol. Chem.*, **56**, 224 (1962).
7. G. Natta, G. Dall'Asta, and G. Mazzanti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **3**, 723 (1964).
8. H. Höcker and R. Musch, *Makromol. Chem.*, **157**, 201 (1972).
9. K. J. Ivin, *Olefin Metathesis* : Academic Press : New York, 1983.
10. V. Dragutan, A. T. Balaban, and M. Dimonie, *Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins*, 2nd ed.; Wiley Interscience : New York, 1985.
11. R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 158 (1990).

12. J. Feldman, and R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.*, **39**, 1 (1991).
13. R. H. Grubbs, and W. Tumas, *Science*, **243**, 907 (1989).
14. R. H. Grubbs, *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Ed. Pergamon Press: New York, **8**, 499 (1982).
15. B. M. Novak, W. Risse, and R. H. Grubbs, *Adv. Polym. Sci.*, **102**, 47 (1992).
16. K. J. Ivin, and T. Sagusa, *Ring-Opening Polymerization*, Elsevier, London (1984).
17. H. Höcker and H. Keul, *Adv. Mater.*, **6**, 21 (1994).
18. V. C. Gibson, *Adv. Mater.*, **6**, 37 (1994).
19. R. L. Banks, *CHEMTECH*, **16**, 112 (1986).
20. G. Dall'asta, *Rubber Chem. Tech.*, **47**, 511 (1974).
21. N. Calderon, and R. L. Hinrichs, *CHEMTECH*, **4**, 627 (1974).
22. R. J. Streck, *J. Mol. Cat.*, **46**, 305 (1988).
23. D. S. Breslow, *CHEMTECH*, **20**, 540 (1990).
24. D. S. Breslow, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **58**, 223 (1988).
25. J. C. Mol, *CHEMTECH*, **13**, 250 (1983).
26. R. J. Streck, *CHEMTECH*, **13**, 758 (1983).
27. A. J. Amass, *Comprehensive Polym. Sci.*, Allen, G., Ed. Pergamon Press: New York, **4**, 109 (1989).
28. Y. Imamoglu, B. Zumreoglu-Karan, and A. J. Amass, *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts*, Kluwer Academic Pub., NATO ASI Series C 326, (1990).
29. K. J. Ivin, *Encyclopedia. Polym. Sci. Eng.*, John Wiley & Sons. 2nd. 9, 634 (1987).
30. K. Hummel, *Pure & Appl. Chem.*, **54**, 351 (1982).
31. P. H. Wagner, *Chem. & Ind.*, **4**, 330 (1992).
32. K. B. Wagener, J. M. Boncella, and J. G. Nel, *Macromolecules*, **24**, 2649 (1991).
33. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1987).
34. S. K. Choi, *Makromol. Chem. Symp.*, **33**, 145 (1990).
35. R. H. Grubbs, and S. J. Swetnick, *J. Mol. Catal.*, **8**, 25 (1980).
36. J. C. Mol, and J. A. Moulijn, *Adv. Catal.*, **24**, 131 (1975).
37. H. Sata, Y. Tanaka, and T. Taketomi, *Makromol. Chem.*, **178**, 1993 (1977).
38. N. Calderon, H. Y. Chen and K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, 3327 (1967).
39. W. B. Hughes, *Organomet. Chem. Synth.*, **1**, 341 (1972).
40. J. L. Herisson, Y. Chauvin, N. H. Phung, and G. C. R. Lefebvre, *Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C*, **269**, 661 (1969).
41. Y. Uchida, M. Hidai, and T. Tatsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1158 (1972).
42. K. J. Ivin, J. H. O'Donnel, J. J. Rooney, and C. D. Steward, *Makromol. Chem.*, **180**, 1975 (1979).
43. J. L. Herisson, and Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **141**, 161 (1970).
44. R. H. Grubbs, and C. R. Hoppin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 634 (1977).
45. B. M. Novak, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7542 (1988).
46. T. J. Katz, J. MacGinnis, and C. Altus, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1976 (1976).
47. T. J. Katz, S. J. Lee, and M. A. Shippey, *J. Mol. Cat.*, **8**, 219 (1980).
48. Y. Shauvin, D. Commereuc, and G. Zaborowski, *Makromol. Chem.*, **179**, 1285 (1978).
49. J. Kress, J. A. Osborn, R. M. E. Greene, K. J. Ivin, and J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 874 (1985).
50. R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schveriene, J. C. Dewan, and A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1423 (1988).
51. G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6899 (1991).
52. G. C. Bazan, R. R. Schrock, H. N. Cho, and V. C. Gibson, *Macromolecules*, **24**, 4495 (1991).
53. L. R. Gilliom, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 733 (1986).
54. N. A. Petasis, and D. K. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7208 (1993).
55. R. H. Grubbs, and B. M. Novak, *U. S. Pat.*, 4,883,851 (1989).
56. M. B. France, R. H. Grubbs, D. V. McGrath, and R. A. Paciello, *Macromolecules*, **26**, 4742 (1993).
57. G. S. W. Craig, R. E. Cohen, R. R. Schrock, R. J. Silbey, G. Puccetti, I. Ledoux, and J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 860 (1993).
58. J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polymer*, **21**, 595 (1980).
59. C. B. Gorman, E. J. Ginsburg, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1397 (1993).
60. V. P. Conticello, D. Gin, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9708 (1992).
61. S. H. Kim, H. J. Lee, S. H. Jin, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 846 (1993).
62. Z. Komiya, and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **26**, 1393 (1993).
63. R. S. Saunders, R. E. Cohen, and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **24**, 5599 (1991).
64. D. W. Smith Jr., and K. B. Wagener, *Macromolecules*, **26**, 3533 (1993).
65. C & EN, September, **6**, 33 (1993).
66. J. W. Park, J. H. Lee, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 1191 (1993).
67. M. S. Ryoo, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 92 (1990).
68. S. H. Jin, S. J. Choi, W. Ahn, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 1487 (1993).
69. S. J. Choi, S. H. Jin, J. W. Park, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **27**, 309 (1994).
70. S. H. Kim, S. J. Choi, J. W. Park, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **27**, 2339 (1994).