

Styrene의 Syndiotactic 중합

이 동 호 · 이 동 회*

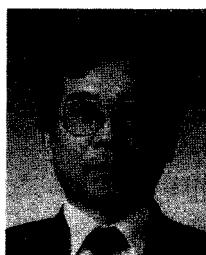
서 론

주지하다 싶이 국내의 폴리올레핀 산업은 급성장하여 년 300만톤의 총생산 능력을 가지게 됨에 따라, 올레핀중합을 위한 촉매 및 공정개발이 절실한 것은 새삼 언급할 필요가 없겠다. “올레핀 중합촉매의 최근 진보”에 대한 총설¹에서 지적하였듯이 올레핀 중합촉매는 불균일계와 균일계로 구분될 수 있다.

균일계 촉매는 독일 Hamburg 대학의 W. Kaminsky 교수에 의해 atactic polypropylene(aPP)를 만드는 고성능의 $Cp_2Ti(CH_3)_2-AlMe_3/H_2O$ 촉매계²가 발견된 이래 눈부시게 발전하여, 현재에는 isotactic PP(iPP)³ 및 syndiotactic PP(sPP)⁴의 제조도 가능하게 되었다. Kaminsky, Ewen에 의해 개발된 MAO(물과 trimethylaluminum의 축합생성물)와 Ti, Zr, Hf 등의 IV족 biscyclopentadienyl 화합물 조합의 가용성 촉매가 프로필렌 등의 α -올레핀 중합에 고활성을 나타내고, 단지 biscyclopentadienyl ligand의 입체구조를 변화시킴으로써 atactic으로 부터 고 isotactic 혹은 고 syndiotactic에 이르기까지 자유롭게 중합체의 입체규칙성 구조제어가 가능하다는 사실이 밝혀졌다. 이 결과는 α -올레핀의 입체특이성 중합이 활성중심 금속의 ligand에 의해 규제되고 있다는 것을 명확히 나타내고 있다. 이 계에

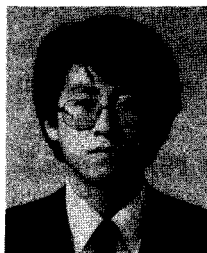
있어서 MAO의 역할에 대해서는 아직 명확하지는 않다. 다만 metallocene 화합물로 부터 합성한 cation 착체 단독,⁵ 혹은 MAO 대신 $AlMe_3$ 와 $AlMe_2F$ 의 혼합물⁶을 사용해서도 MAO계 정도의 입체규칙성을 지닌 중합체가 얻어지는 사실로 부터, MAO가 배위불포화 cation 착체의 생성과 그 안정성에 관여되어 있다고 생각된다.

이러한 균일계 촉매는 1) methylalumoxane



이 동 호

1975 서울대 공학박사
1978 캐나다 Queen's Univ., 연구원
1979~ 미국 CUNY, 연구원
1990~ 일본 동경대, 객원교수
1976~ 경북대 고분자공학과 교수
현재



이 동 회

1981 경북대 고분자공학과 공학사
1985 경북대 고분자공학과 공학석사
1992 일본동경공대 공학박사
1992 현대석유화학 연구소차장

Syndiotactic Polymerization of Styrene

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *현대석유화학(주) 연구소(Dong-ho Lee and Dong-hee Lee, Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea ; *R&D Center, Hyundai Petrochem. Ind. Co. Ltd., Daesan, Korea)

(MAO)와 4족 metallocene 유도체로 구성된 고활성의 이성분 촉매,^{7, 2)} 양이온 4족 metallocene 알킬화합물⁸ 또는 중성인 III족이나 lanthanide metallocene의 수소화물 및 알킬화합물 등과 같은 단일 성분촉매⁹로 분류될 수 있어, 그 종류는 다양하다.

불균일계 촉매와는 달리 균일계 촉매를 이용하면 syndiotactic 중합체를 용이하게 얻을 수 있어서, sPP 뿐만 아니라 syndiotactic polystyrene(sPS)의 제조도 가능하다. 균일계 촉매의 공업적 이용에 대해서는 의견이 분분하여 Exxon에서 시범 pilot plant를 설치운영하였으나, sPP의 공업적 생산에 대해서는 아직 확정된 바가 없는 것으로 알고 있다. 그러나 sPS에 있어서는 이미 미국의 Dow, 일본의 Idemitsu 등에서 시범생산을 하였고 상업화를 서두르고 있다고 한다.¹⁰

본 총설에서는 sPS의 성질을 언급하고 sPS의 제조에 이용될 수 있는 중합촉매 즉 MAO를 사용하는 MAO 촉매계와 MAO를 사용하지 않는 비 MAO 촉매계 등에 대해 간단히 서술하여, 중합촉매 및 신규 고분자 합성의 연구에 종사하고 있는 분들에게 조금이나마 도움이 되고자 한다.

sPS의 구조와 성질

sPS의 입체규칙성은 H-NMR이나 C-NMR로 조사될 수 있으며,¹¹ 매우 높은 syndiotacticity를 가진 sPS를 제조할 수가 있다. X-선 측정에서 얻은 isotactic PS(iPS) 및 sPS의 골격구조를 Fig. 1에 주었다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 iPS는 3₁나선, sPS는 평면 지그재그의 형태를 가지며, 반복주기도 sPS의 경우가 보다 짧다.

그리고 입체규칙성이 서로 다른 PS의 전이온도를 Table 1에 주었다.

라디칼중합법으로 생산되고 있는 일반적인 atactic PS(aPS)는 비결정성이므로 T_m이 존재하지 않으나, 결정성인 iPS와 sPS는 200°C이상의 T_m을 가지며, 특히 sPS의 T_m은 iPS의 것보다 40°C가량 더 높다. 이처럼 sPS는 비닐중합체에서 보기 어려운 높은

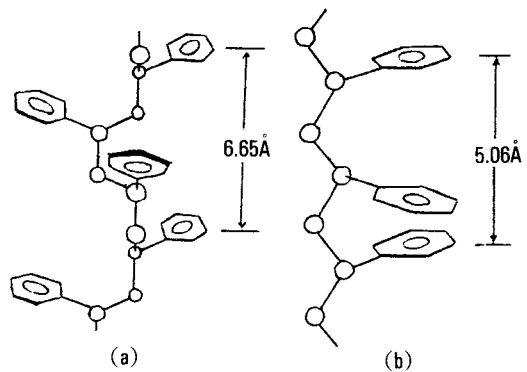


Fig. 1. iPS(a) 및 sPS(b)의 골격구조

Table 1. 각종 PS의 열적 성질

	aPS	iPS	sPS
T _g (°C)	90	100	110
T _m (°C)	—	224	266

T_m을 가지고 있다. 따라서 sPS는 내열성이 뛰어나고 내약품성, 내수성 등을 가지고 있으며, 치수안정성도 우수하다.

이와 같은 특성을 가진 스티렌중합체 즉 sPS를 제조할 수가 있어, 범용 고분자의 고부가가치화 및 기능화가 가능하게 될 것으로 기대된다.

MAO 촉매계

촉매계의 종류

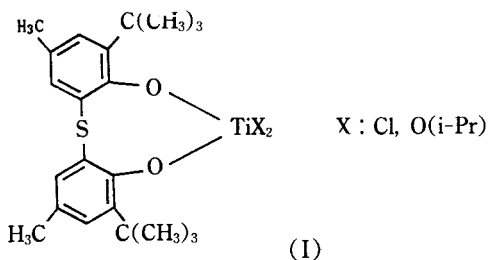
지금까지 보고된 sPS를 만들 수 있는 MAO 촉매계를 Table 2에 나타내었다.^{12~19} styrene의 syndio-specific 중합에 필요한 촉매는 MAO와 여러 종류의 전이금속화합물의 두 성분으로 만들어지며, Ti 화합물의 ligand와 원자가에 어느 정도 영향을 받아 CpTiCl₃ 및 (CpMe₅)TiCl₃가 비교적 높은 촉매활성(약 200 g/mmole Ti)을 나타낸다.

Kakugo¹⁵는 황으로 가교된 biphenoxy ligand를 가진 (I)과 같은 구조의 화합물이 고활성으로 sPS를 생성시킨다고 보고하였으며, Soga¹⁶ 등은 황산 Ti(3가 혹은 4가)의 수화물과 AlMe₃로부터 조제한

Table 2. Syndiotactic Polystyrene을 만드는 MAO촉매계

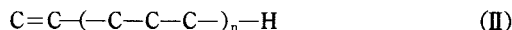
전이금속 화합물	조촉매	Ref.
TiCl ₄ , TiBr ₄	MAO	12
Ti(OEt) ₄ , Ti(OMe) ₄	MAO	12
CpTiCl ₂	MAO	12
CpTiCl ₃ , (CpMe ₅)TiCl ₃	MAO	12
Cp ₂ TiCl ₂ , (CpMe ₅) ₂ TiCl ₂	MAO	12
(CpMe ₅) ₂ TiClH	MAO	12
Ti(acac) ₂ Cl ₂	MAO	12
Ti(CH ₂ Ph) ₄ , Zr(CH ₂ Ph) ₄	MAO	13
Ti(acac) ₃	MAO	14
TiPh ₂	MAO	14
(I)	MAO	15
Ti(SO ₄) ₃ · 8H ₂ O + AlMe ₃	—	16
Ti(SO ₄) ₃ · 4H ₂ O + AlMe ₃	—	16
K ₂ SiO(C ₂ O ₄) ₂ · 2H ₂ O + AlMe ₃	—	16
Ti(Menthoxy) ₄	MAO	17
Ti(OBu) ₄	MAO	18
Ti(OBu) ₄ /SiO ₂	MAO	18
Ti(OBu) ₄ /MAO/SiO ₂	—	18
Ti(OBu) ₄ /Mg(OH) ₂	MAO	19

MAO만으로도 sPS를 얻었다. 이와같이 Ti화합물의 ligand는 syndiotacticity에 관여하지 않는다고 생각되어지나, ligand에 의한 약간의 차이도 관측되고 있다. 한편 MAO와 Ti(OBu)₄ 중의 한쪽 혹은 양쪽 모두를 SiO₂에 담지시킨 불균일계 촉매에 의해서도 고수율로 sPS가 얻어졌다. 더구나 Ti(OBu)₄/MgCl_x(OH)_{2-x}-MAO계에 대한 담지효과도 검토되어, MgCl₂부터는 iPS가, Mg(OH)₂부터는 sPS가, 또한 MgCl(OH)부터는 두 중합체의 혼합물이 얻어졌다.



삽입반응

Zambelli는 Ti(CH₂Ph)₄-MAO 촉매계에 있어서 Al(¹³C₂H₅)₃ 공존하의 styrene중합을 행하여 얻은 중합체의 말단구조를 ¹³C NMR로 상세히 검토하였다.²⁰ 그 결과 말단구조에 귀속된 것으로서는 -CH(Ph)-CH₂-¹³CH₂-CH₃에 대응하는 좁은 공명선만이 관측되었다. 이것으로 부터 Ti-¹³CH₂CH₃에의 styrene 삽입은 고위치선택적으로 2-1 부가이고, 다음에 계속되는 monomer의 삽입은 고입체특이적(high syndiospecific)으로 진행된다고 결론짓고 있다. 더구나 Ti(CH₂Ph)₄ 대신에 Zr(CH₂Ph)₄를 사용하여 Al(¹³CH₂CH₃)₃ 부재하의 90°C에서 합성한 저분자량 PS의 구조를 해석하여, 이 중합체가 고도의 syndiotactic한 (II)의 구조를 갖고 있는 것을 밝혀내었다. Ti(CH₂Ph)₄의 계에 있어서도, 중합체의 고분자량 때문에 그 농도는 극히 작으나, 같은 모양의 불포화 말단구조가 확인되었다.



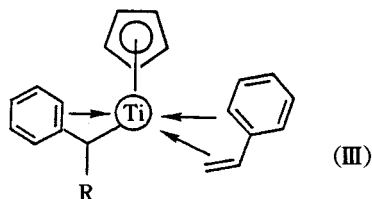
이러한 사실로 부터 sPS의 연쇄이동은 주로 성장 chain의 β-수소제거에 의한 것이라고 결론지었다. 또한 중수소화 styrene을 사용한 실험에 의해, 부가반응은 cis 열림(opening)에 의해 진행된다는 것이 확인되었다.²¹

Styrene 유도체의 중합

Ishihara¹²는 CpTiCl₃-MAO계로 각종 benzene 고리 치환 styrene의 중합을 행하여 meta 및 para 위치에 alkyl기 혹은 halogen이 도입된 sPS를 얻었다. 또한 전환율은 Hammett의 치환기 정수 σ의 값이 작을수록 높다는 것을 확인했다. Zambelli²² 등은 Ti(CH₂Ph)₄-MAO 계를 사용해서 각종 치환 styrene의 단독중합을 행하여 같은 활성경향을 얻었다. 다만 CpTiCl₃계와는 달리 alkyl 치환 styrene에서만 syndiotactic 구조가 얻어졌다. 그리고 styrene과 p-methylstyrene 및 p-chlorostyrene과의 공중합을 행하여 단위체 반응성비를 구하였다. Soga¹⁷ 등은 Ti(Menthoxy)₄-MAO계를 사용하여 각종 p-치환 styrene의 중합을 검토하였다. 단독중합 및 공중합의

경우에서 alkyl치환 styrene에 대해서만 sPS가 얻어졌다. 단위체 반응성비 $r_1(M_1=\text{styrene})$ 과 σ 사이에는 $\log(1/r_1)=\rho \cdot \sigma$ 가 성립되는 양호한 직선관계가 성립되며, ρ 의 값이 -1.17 이었다. 또한 이系에서는 ethylene, 1-hexene과 styrene과의 공중합은 진행되지 않으나, styrene과 indene의 random공중합은 진행되었다. 이들 결과로 부터 배위 cation mechanism이 제안되었다.

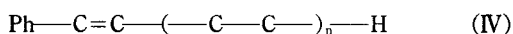
Zambelli²³등은 위에서 말한 CpTiCl_3 , $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 계의 결과를 상세히 비교검토하였다. 즉 p-chlorostyrene은 CpTiCl_3 에서는 syndiotactic 중합이 진행되는 것에 반하여, $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 는 atatic 중합을 일으킨다. 또한 전자에서의 중합활성은 MAO농도의 증대와 더불어 증가하나, 후자에서는 Al/Ti비가 약 20부터 100까지 일정한 값을 보이고 있다. 그리고 CpTiCl_3 계와 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 계에 대해서 여러가지 benzene 유도체를 용매로 사용하여 styrene의 중합을 행한 결과, trichlorobenzene 등과 같이 benzene고리의 전자밀도가 작은 용매를 사용하면 전자에서는 활성이 향상되는 것에 비해, 후자에서는 활성이 감소하는 것을 알아내었다. 이들 결과를 설명할 수 있는 모델로서 CpTiCl_3 에 대해 (III)과 같이 15 전자배치의 3가의 cation Ti종을, 또한 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 에 대해서는 (III)의 cyclopentadienyl anion 대신에 arene이 배위한 16 전자배치의 2가 cation Ti종을 제안하고 있다. 또한 MAO는 올레핀 중합의 경우와 같이, 이들 cation종을 생성하기 위한 Lewis acid로서 작용하고 있다고 결론지었다.



complex cation $[\text{CpTi(III)(P)(styrene)}]^+$ (P=growing polymer chain)

Ethylene과 Styrene과의 공중합

Longo²⁴ 등은 CpTiCl_3 -MAO, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ -MAO 또는 $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ -MAO계를 사용하여 ethylene과 styrene의 공중합을 검토하였다. $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 부터는 polyethylene(PE)만이, $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 부터는 PE와 sPS의 혼합물이 얻어지는데 반하여, CpTiCl_3 로부터는 공중합체가 얻어졌다. 이때 공중합체의 구조는 MAO/Ti비에 의존하여, 이들 비가 작은 경우에는 random 공중합체가, 큰 경우에는 PE-sPS의 block 공중합체와 말단에 styryl기를 지닌 PE(IV)과의 혼합물이 얻어졌다.



Kakugo²⁵ 등은 앞서 언급한 착체(I)을 사용하여 여러 농도비로 styrene과 ethylene의 공중합을 검토하였다. 어느 농도비에 있어서도 ethylene과 styrene의 alternating 공중합체가 얻어지나, styrene 농도가 낮은 경우에는 고립된 styrene unit를 포함한 PE가, 또한 높은 경우에는 sPS homopolymer가 부생된다는 것이 확인되었다. 이러한 결과로 부터 이계에 있어서는 적어도 2개의 중합활성종이 존재하고, alternating 공중합체는 sPS를 주는 활성성종과는 다른 활성성종으로부터 생성되는 것이라고 추정하였다. 그리고 alternating 공중합체 중의 phenyl기는 고도의 isotactic 입체배치를 지니고 있다는 것이 ^{13}C NMR로부터 확인되었다. 이와같이 MAO를 포함한 이들 가용성 촉매에 있어서는 흥미로운 구조의 여러가지 중합체가 얻어질 수 있으나, 복수의 활성종이 존재하여 그 정량은 극히 어렵다.

비MAO촉매계

앞에서 얘기하였듯이 대부분의 균일계 촉매에서는 MAO가 공촉매로 사용되나, MAO의 가격이 약 200만원/kg으로 너무 고가인 것이 문제이다. 따라서 최근에 MAO를 사용하지 않는 비 MAO 촉매계도 개발되었으며,²⁶ 그 보기들을 Table 3에 주었다.

즉 Cp^*TiBz_3 혹은 Cp^*TiMe_3 와 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 를 1 : 1

Table 3. Polymerization of Styrene in the Presence of Different Organometallic Compounds of Titanium and Zirconium

Run	Organometallic compound ^{a)}	Cocatalyst ^{b)}	Time in min	Yield in g	Polymer structure ^{c)}
1 ^{d)}	Cp*TiBz ₃	B(C ₆ F ₅) ₃	10	3.0	syndiotactic
2 ^{d)}	Cp*TiBz ₃	AFPB	10	0.02	atactic
3 ^{d)}	Cp*Ti(CH ₃) ₃	B(C ₆ F ₅) ₃	10	1.6	syndiotactic
4 ^{d)}	Cp*Ti(CH ₃) ₃	AFPB	10	0.03	atactic
5 ^{d)}	Cp*TiBz ₃ ^{e)}	AFPB ^{e)}	120	0.1	atactic
6 ^{f)}	Cp*TiBz ₃	B(C ₆ F ₅) ₃	10	1.1	syndiotactic
7 ^{g)}	—	B(C ₆ F ₅) ₃	120	1.3	atactic
8 ^{h)}	Cp*ZrBz ₃	B(C ₆ F ₅) ₃	300	0.05	atactic
9 ⁱ⁾	TiBz ₄	B(C ₆ F ₅) ₃	300	0.1	mixture of syndiotactic and atactic polymers
10 ^{j)}	ZrBz ₄	B(C ₆ F ₅) ₃	300	0.02	atactic
11 ^{j)}	TiBz ₄	AFPB	300	0.04	atactic
12 ^{j)}	ZrBz ₄	AFPB	300	0.03	atactic

^{a)} Cp*TiBz₃ : (η-pentamethylcyclopentadienyl)tribenzyltitanium ; Cp*Ti(CH₃)₃ : (η-pentamethylcyclopentadienyl)trimethyltitanium ; Cp*ZrBz₃ : (η-pentamethylcyclopentadienyl)tribenzylzirconium ; TiBz₄ : tetrabenzyltitanium ; ZrBz₄ : tetrabenzylzirconium.

^{b)} AFPB = N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borate.

^{c)} Determined by ¹H NMR.

^{d)} For runs 1~5 : 11 mL of toluene ; 5 mL of styrene ; 4.4 · 10⁻⁵ mol of organometallic compound ; 4.4 · 10⁻⁵ mol of cocatalyst ; temperature 50°C.

^{e)} Aged catalytic system.

^{f)} For run 6 : everything like runs 1~5, except : 9.7 · 10⁻⁴ mol of B(C₆F₅)₃.

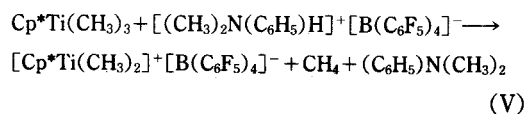
^{g)} For run 7 : everything like runs 1~5, but no organometallic compound was used.

^{h)} For run 8 : 5 mL of toluene ; 5 mL of styrene ; 5.0 · 10⁻⁵ mol of Cp*ZrBz₃ ; 2.0 · 10⁻⁵ mol of B(C₆F₅)₃ ; temperature 50°C.

ⁱ⁾ For runs 9~12 : 5 mL of toluene ; 5 mL of styrene ; 1.0 × 10⁻⁴ mol of organometallic compound ; 1.0 · 10⁻⁴ mol of cocatalyst ; temperature 50°C.

로 섞으면 높은 syndiotacticity를 가진 촉매를 얻을 수 있다. 그러나 B(C₆F₅)₃를 過量으로 사용할 시에는 촉매활성이 감소하며, 전이금속화합물 없이 B(C₆F₅)₃만을 단독으로 사용할 때에는 cation 중합으로 진행되어 atactic PS가 생성된다. 그러나 같은 조건하에서 AFPB(N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borate)를 사용할 경우에는 촉매활성 및 입체규칙성이 거의 나타나지 않았다. 이러한 결과는 (V)에서 나타난 바와 같은 반응에 의해 생성된 free amine이 중합을 저해하는 데서 기인한

것이라 보여진다.



TiBz₄/B(C₆F₅)₃계에서는 촉매활성과 입체규칙성이 모두 낮았으며, zirconium화합물은 B(C₆F₅)₃ 또는 AFPB 사용시에 거의 활성을 나타내지 않았다.

MAO와 실리카를 반응시켜 전이금속화합물과 함께 사용하는 경우에는 공촉매로 MAO가 아닌 trialk-

ylaluminum이 사용될 수 있다. 즉 고가인 MAO를 사용하지 않거나 또는 저렴한 alkyl aluminum 화합물을 대용할 수 있는 촉매가 개발중에 있다.

제 언

이상에서 논의하였듯이 균일계 촉매를 사용하여 new PS의 제조가 가능하다. 이러한 균일계 촉매로 aPP, iPP, sPP, sPS 등의 제조 뿐만 아니라 중합이 어려운 cyclopentene 등의 cycloolefin 및 중합성이 낮은 higher olefin의 중합이 가능하여, 여러가지의 고기능 중합체의 제조가 이루어지게 되었다.

이러한 균일계 촉매에 대한 연구가 국내에서도 활발히 진행되어 새로운 고부가가치성 및 고기능성 중합체의 개발이 이루어졌으면 하는 바람이 크다.

참 고 문 헌

1. 이동호, 이동희, 고분자과학기술, **2**, 453 (1991).
2. W. Kaminmsky, H. Sinn et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 630 (1976).
3. J. A. Ewen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6544 (1987).
4. J. A. Ewen et al., *ibid.*, **110**, 6255 (1988).
5. R. F. Jordan et al., *ibid.*, **109**, 4111 (1987).
6. A. Zambelli et al., *Macromolecules*, **22**, 2186 (1989).
7. W. Kaminsky, K. Kulper et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 507 (1985); L. Resconi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4953 (1990).
8. R. F. Jordan et al., *Organometallics*, **8**, 2892 (1989); G. G. Hlatky et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2728 (1989).
9. G. Jeske et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091 (1985); B. J. Burger et al., *ibid.*, **112**, 1566 (1990).
10. Chem. Week. July 1, p. 42 (1992).
11. N. Ishihara et al., *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986).
12. N. Ishihara et al., *ibid.*, **21**, 3356 (1988).
13. C. Pellecchia et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 277 (1987).
14. A. Zambelli et al., *Macromolecules*, **22**, 2129 (1989).
15. M. Kakugo et al., *Chemistry Express*, **2**, 445 (1987).
16. K. Soga et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 351 (1988).
17. K. Soga et al., *Macromolecules*, **23**, 953 (1990).
18. K. Soga, H. Nakatani, *ibid.*, **23**, 957 (1990).
19. K. Soga, T. Monoi, *ibid.*, **23**, 1558 (1990).
20. A. Zambelli et al., *ibid.*, **20**, 2035 (1987).
21. P. Longo et al., *ibid.*, **21**, 24 (1988).
22. A. Grassi et al., *ibid.*, **22**, 104 (1989).
23. A. Zambelli et al., *Makromol. Chem.*, **192**, 223 (1991).
24. P. Longo et al., *ibid.*, **191**, 2387 (1990).
25. M. Kakugo et al., "Catalytic Olefin Polymerization", T. Keii, K. Soga Eds., Kodansha, Tokyo, 1990, p. 517.
26. A. Zambelli et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 265 (1992).