

# Metallocene 중합촉매

노 석 군

## 1. 서 언

최근 유기금속화합물을 이용한 고분자의 합성이 학계와 산업계의 많은 주목을 받고 있으며, 현 시점에서 가장 활발하게 연구되고 있는 분야는 소위 Metallocene계 화합물을 촉매로 이용하는 Polyolefin 분야와 Metal alkylidene 화합물을 Cyclic olefin의 개환중합촉매로 이용하는 Metathesis 분야이다. 이중 특히 Metallocene 촉매는 Polyolefin이 Plastic 산업에서 차지하는 비중, Polyolefin 생산업체가 연구개발 능력이 우수한 대기업이라는 점 그리고 촉매 기술이 Polyolefin의 물성에 직접 관련되는 특징 등으로 인해 매우 빠르게 발전되고 있으며, 경쟁 또한 치열하게 전개되고 있다. 특히 1991년 이후 세계적인 석유화학회사들이 경쟁적으로 연구결과를 발표하고 있는데 이것은 아마도 향후 Plastic 제조를 선도할 Metallocene 촉매 분야의 주도권을 잡기위한 노력으로 보인다.<sup>1,2</sup> 이러한 분위기에서 국내의 관련업체들도 높은 관심과 함께 각 나름의 사정에 맞게 Metallocene 연구개발을 준비, 운영하고 있다. 이 시점에서 본 총설은 Metallocene 촉매를 촉매적인 관점에서 개괄적으로 소개하기 위한 것이다. 이런 목적을 위해 본 총설에서는 Metallocene 촉매의 합성방법, 사용공정, 중합시의 Kinetics, 생성되는 고분자의 구조 및 물성 등에 관한 깊은 논의는 포함되지 않으며, 촉매로서의 중요 관점인 Metallocene 촉매의 Active Site, Stereochemical Control 및 지금까지 알려진 Metallocene 촉매의 종류 등이 논의될 것이다. 이런 주제들로 각기 많은 분량의 연구결과가 알려져 있으므로 자세히 논의되지는 못할 것이나 각 주제별로 자세한 사항들은 참고 문헌을 통해 쉽게 접할 수 있을 것이다.

## 2. Polyolefin 제조용 Metallocene계 촉매

### 2.1 Metallocene 화합물

중합 촉매로서의 Metallocene계 화합물은 1980년 Kaminsky와 Sinn이  $Cp_2ZrCl_2$  (Cp,  $C_5H_5$ , Cyclopentadienyl) 화합물이 몰과 Trimethylaluminum(TMA)으로 합성된 조촉매인 Methylaluminoxane(MAO) 존재하에서 Ethylene과 Propylene 중합에 매우 효과적임을 보고한 후<sup>3</sup> 알려지게 되었으며, 유기금속화학 분야에서는 훨씬 오래전부터 잘 알려진 화합물이다. 1951년 Pauson과 Miller는 동시에 Fe와 Cyclopentadiene으로 구성된 화합물을 각각 다른 경로로 합성하였으며, Fe와 Cp가  $\sigma$ -결합을 하고있는 구조 1을 제안하였다.<sup>4</sup> 그러나 다음해 Wilkinson은 Miller와 Pauson에 의해 합성된 Orange색 고체의 구조는 2개의 Cp기가 Fe의 위 아래에서  $\pi$ -결합을 한 Sandwich 구조 2임을 규명하였으며 이것을 Ferrocene으로 부름으로 소위 Metallocene이 탄생되었다.<sup>5</sup> 비록 유기금속 화합물은 1827년 Zeise에 의해 처음 발견되었으나 Ferrocene의 합성 및 구조분석은 유기금속화학 분야의 이정표적인 일이었



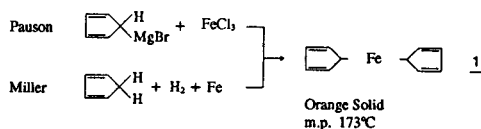
노석군

1977~ 연세대학교 화학과 학사  
 1979~ 한국과학기술원 화학과 석사  
 1979.3~ 한국화학연구소 연구원  
 1983.6  
 1983.9~ Univ. of North Carolina at Chapel Hill 박사  
 1987  
 1988~ Cornell Univ. Postdoc.  
 1990  
 1990~ 한화그룹종합연구소 책임연구원  
 1992  
 1992.9~ 영남대학교 공업화학부 교수  
 현재

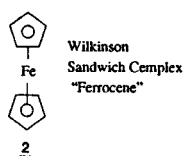
### Metallocene Polymerization Catalyst

영남대학교 공과대학 공업화학부 (Seok Kyun Noh, Dept. of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea)

1951 년



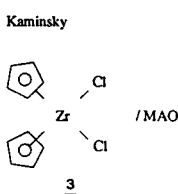
1952 년



1955 년

TiCl<sub>4</sub>/AlEt<sub>3</sub> Ziegler-Natta

1980 년



Scheme 1.

며, 많은 사람들은 Ferrocene의 탄생이 현대적인 의미에서 유기금속화학의 출발점으로 인식하고 있다해도 과언이 아니다. Ferrocene의 발견 이후 Cp기는 거의 모든 Transition Metal과 안정된 화합물을 생성하는 것으로 밝혀져, 균일계 금속 촉매의 특성 연구를 목적으로 하는 유기금속 분야에서 요구되는 비교적 안정한 유기금속 Model 화합물의 합성에 Cp기는 가장 유용한 리간드로 지금까지 이용되고 있다. 더구나 Ferrocene이 합성된 후 불과 몇년뒤인 1955년 유기금속화학의 또 하나의 이정표인 Ziegler-Natta 촉매인 TiCl<sub>4</sub>/AlEt<sub>3</sub>가 알려져<sup>6</sup> 1950년대를 이 분야의 가장 화려한 시대로 기억하게 하였으며 Cp 리간드는 균일계 촉매 연구의 학문적인 분야에, Ziegler-Natta 촉매는 중합촉매 연구의 실용적인 면에서, 각각 현저한 발전을 이룩하였다. 그 이후 1980년 Kaminsky의 발견으로 두 분야에는 균일계 Metallocene 중합촉매의 이름으로 함께 주목받게 된 것은 참으로 의미있을 뿐 아니라, Ferrocene의 충격과 Ziegler-Natta 촉매의 충격에 충분히 견줄만한 기념비적인 물질로 우리의 관심을 끌고 있는 것은 더욱 재미있는 일이다.

Cp기가 Transition Metal과 결합된 화합물은 아래 그림과 같이 3가지로 분류된다.<sup>7</sup> 첫째는 Ferrocene과 같이 두 개의 Cp가 Sandwich처럼 대칭으로 금속과 결합된 4와 같은 화합물이며 Metallocene으로 분류되고, 중심금속이 Titanium이면 Titanocene, Zirconium이면 Zirconocene으로 불린다. 이런 화합물은 지금까지 중합 Activity를 보이지 않고 있다(Cp<sub>2</sub>Cr이 Union Carbide에 의해 알려졌으나 이것은 일반적인 개념에서 Metallocene 촉매로 분류되지 않음). 두번째는 그림 5의 구조로 두 개의 Cp가 한쪽 옆으로 결합되고, 다른 리간드가 반대쪽으로 결합되어 있는 화합물로서 Bent metallocene으로 분류된다. Cp외에 리간드

|         |  |  |  |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|         | 4<br>Metallocenes                                                                 | 5<br>Bent metallocenes                                                              | 6<br>Half-sandwich                                                                  |
| Polymer | None                                                                              | PE, PP                                                                              | SPS                                                                                 |

그림 1.

L은 금속과 리간드에 따라 1개에서 3개까지 가능하고 Kaminsky가 발견한 Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>(Zirconocene dichloride)을 비롯한 대부분의 중합촉매가 여기에 속해 있다. 세번째는 한개의 Cp만이 금속과 결합되어 있는 그림 6인 CpML<sub>x</sub> (x=1~4) 화합물이며 Half-sandwich 화합물로 분류하고, 주로 SPS 제조 촉매가 여기에 속한다. 따라서 원래 유기금속화학에서 Metallocene 화합물은 Cp<sub>2</sub>M인 4에 속하는 것을 말하고 있지만, 중합촉매에서 Metallocene 촉매라는 중합 활성이 있고 Cp나 그유도체가 한개라도 포함하는 유기금속 화합물을 총괄해서 말하고 있다. 이런 기준에서 지금까지 알려진 화합물을 토대로 보면 중합촉매 분야에서 Metallocene 촉매라는 유기금속 분야에서 Metallocene으로 부르는 Cp<sub>2</sub>M은 오히려 제외되며 Bent metallocene인 Cp<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>와 Half-sandwich인 CpMX<sub>3</sub>를 말한다.

## 2.2 Metallocene 촉매와 Ziegler-Natta 촉매

그렇다면 Metallocene계 촉매가 많은 주목을 받고 있는 주된 이유와 장점은 무엇인가? 이 질문에 관한 대답은 매우 간결하고 명확하다. Metallocene 촉매에 의해서 고분자를 제조할 경우 Tailor-made Polymer Synthesis가 가능하기 때문이다. 다시 말하면 원하는 물성을 가진 고분자의 구조를 설계한 후 이에 알맞는 촉매를 설계하고 합성하여 계획된 고분자를 합성할 수 있을 것으로 기대되기 때문이다. 이것은 중합분야에 종사해 온 촉매 및 고분자 합성 연구자들의 오랜 꿈을 실현시키는 것일 것이다. 그렇다면 Metallocene 촉매의 어떠한 특성이 Tailor-made Polymer

표 1. Metallocene 촉매와 Ziegler-Natta 촉매의 비교

| 특 성            | Ziegler-Natta 촉매                      | Metallocene계 촉매                                                       |
|----------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 촉매성분           | TiCl <sub>4</sub> , TiCl <sub>3</sub> | Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> , Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> |
| 조촉매            | AlEt <sub>3</sub>                     | Methylaluminoxane (AlMe <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O)              |
| 조촉매/촉매 물비율     | 100 이내                                | 1000 이상                                                               |
| 중합 메카니즘        | 배 위                                   | 배 위                                                                   |
| 촉매 Active site | Cationic 특성                           | Cationic 특성                                                           |
| 제조 고분자         | LLDPE, HDPE, VLDPE, IPP               | VLDPE, LLDPE, HDPE, IPP, SPP, SPS, SPMA etc                           |
| Comonomer 종류   | 1-butene, 1-hexene, 1-Octene          | α-Olefin (C <sub>4</sub> -C <sub>30</sub> )                           |

Synthesis를 유도하는지 살펴보기 위해서는 기존의 Ziegler-Natta 촉매와 Metallocene 촉매의 특성을 비교해 보는 것이 좋은 출발점이 될 수 있다. 표 1은 이것을 나타낸 것이며, 이에 의해 3가지 점을 지적하고자 한다.

첫째는 두 촉매가 갖는 유사성이다. 거시적으로 보아 두 촉매는 모두 촉매 중심금속이 Group IV에 속하는 금속이며, 조촉매는 Group III에 속하는 Al이다. 또한 촉매성분이 조촉매의 도움 없이는 촉매 Active site를 생성할 수 없다는 점과 생성된 Active site가 전자가 결핍된 Cationic 특성을 보이는 점도 공통점이며, 중합 메카니즘도 모두 배위 중합이다. 이러한 비슷한 점들로 인해 Metallocene 촉매를 크게는 Ziegler-Natta 촉매로 분류하며, Homogeneous Ziegler-Natta 촉매로 부르는 것이다. 하지만 이러한 비교는 대단히 개괄적인 것이며, 촉매를 거시적으로 관찰한 것에 불과하므로 엄밀한 의미에서 촉매의 특성을 비교한 것으로 볼 수 없다. 왜냐하면 촉매 특성을 비교하기 위하여는 촉매를 Active site의 관점에서 관찰하는 것이 의미있기 때문이다. 따라서, 두 촉매의 두번째 비교는 촉매의 Active site에 중심을 둔 것이며 두 촉매가 현저하게 다름을 쉽게 알 수 있다. Ziegler-Natta 촉매는 반응계 내에서 전기적·입체적 성질이 다른 여러개의 Active site(Multi-Site)가 생성되며, 이들 Site들은 Site마다 특성에 알맞는 고분자를 생성하게 된다. 따라서 생성되는 고분자의 구조와 분포는 Active site의 수와 분포에 대응하여 표 2에 나타난 것처럼 다양한 분자량과 Side chain 분포를 가진 고분자들이 섞여 있는 고분자가 제조된다. 이러한 Ziegler-Natta 촉매의 특성은 촉매 제조상 나타나는 본질적인 것이므로 특성 조절이 거의 가능하지 않다. 따라서 공정한 변수 조절에 의한 특성 조절이 활발히 연구되고 있으나 촉매가 고분자 특성에 끼치는 영향이 공정이 미치는 영향보다 훨씬 크기 때문에 이런 접근은 한계가 있다. 반면 Metallocene 촉매는 Active site들의 전기적·입체적 특성이 균일하여 생성되는 고분자의 특성 역시 균일한 분자량과 Side chain 분포를 이루어(표 2 참조) 촉매의 이름도 Single-Site Catalyst라고 한다. 촉매의 구조가 바뀌면 다른 구조의 Single active

site가 생성되며, 촉매 특성에 따라 Active site 특성이 정해지고, 생성되는 고분자의 구조 역시 정해지는 조직적인 연결성이 나타난다. 따라서 원하는 특성의 고분자가 설계되면 여기에 적합한 촉매를 제조하여 계획된 고분자를 합성하는 Tailor-made 합성이 가능하게 된다.

세번째는 생성되는 고분자의 종류 및 구조의 다양성의 비교이다. 표 2에 나타난 바와 같이 Ziegler-Natta 촉매로는 VLDPE, LLDPE, HDPE 등의 PE와 IPP만을 생산할 수 있으나 Metallocene 촉매로는 PE와 IPP 뿐 아니라 SPP, SPS, SPMMA, Polycycloalkene 등 기존의 Ziegler-Natta 촉매나 기존의 Free radical 중합으로 만들 수 없었던 입체 규칙성 고분자의 제조가 가능하며, 그 적용범위 또한 점점 넓어질 것으로 기대된다. 이것은 Ziegler-Natta 촉매가 고압공정에서 생산했던 LDPE와 APP와는 전혀 다른 구조의 PE인 LLDPE와 HPPE 그리고 PP인 IPP를 제조하여 Polyolefin 분야의 혁명을 가져온 것과 비교할만한 Metallocene 촉매의 장점이다.

결론적으로 Metallocene 촉매는 개괄적으로 보아 Ziegler-Natta 촉매와 유사하나, 촉매의 본질인 Active site 관점에서 Single active site를 생성하여 Ziegler-Natta 촉매와는 현저히 다른 특성을 가지고 있다. 따라서 Metallocene 촉매는 Ziegler-Natta 촉매를 포함하면서도 그 약점이 보완된 새로운 촉매이다.

### 2.3 Metallocene 촉매의 특성

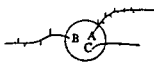
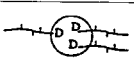
전술한 바와같이 Metallocene 촉매의 가장 큰 특성은 촉매의 본질인 Active site가 하나(Single Site Catalyst)라는 것과 생성되는 고분자의 Stereoregularity로 요약할 수 있다. 본절에서는 두 특성의 관련성을 좀더 깊게 살펴보고자 한다.

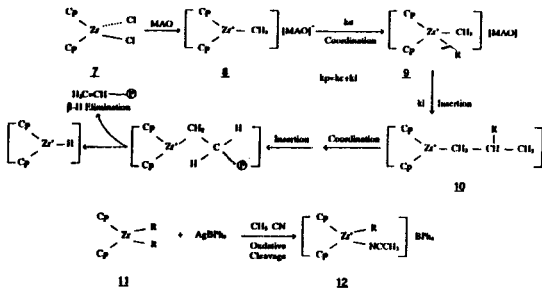
#### 2.3.1 Cationic Active Site

Metallocene 촉매의 Active site는 Cationic metal center를 가진 것으로 이해되고 있다. Cationic active site는 Scheme 2에 나타난 것처럼 Metallocene 화합물과 조촉매인 MAO의 반응으로 생성된다. 반응 중 생성되는 Cationic 중간체인 8, 9 그리고 10은 직접 분리되어 확인되지 않았으나 1986년 R. Jordan이 화합물 11을 Oxidative cleavage하여 Cationic 화합물 12를 분리하였다.<sup>8</sup> 그 이후 계속된 연구를 통해 Metallocene 촉매의 Active site가 Cationic한 특성을 가진 것에는 이견이 없는 상태이며, 최근 Cationic metallocene 촉매를 직접 제조하여 조촉매 없이 고분자를 합성하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>9</sup>

Cationic active site를 통한 중합은 Olefin의 Coordination과 Insertion을 통해 진행되며 이 과정들은 생성된 Active site의 반응성과 안정성에 의해 좌우된다. 반응성과 안정성은 Active site를 구성하고 있는 Cp 리간드의 전기적·입체적 특성에 의해 조절된다. 여기서 간과하지 말아야 될 것은 Cationic active site의 Counter ion의 종류 및

표 2. Ziegler-Natta 촉매와 Metallocene 촉매의 Active site 비교

| Ziegler-Natta촉매                                                                     | 촉매                 | Metallocene촉매                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  | 모양                 |  |
| Multi-site<br>(A,B,C ...)                                                           | Active site 수      | Single-site<br>(n개의 D Site)                                                         |
| Site 수에 따라 다양<br>넓다                                                                 | 분자량<br>분자량분포       | n개의 일정한고분자<br>~1                                                                    |
| Site에 따라 다르다                                                                        | Comonomer Response | 일정하다                                                                                |
| 불규칙한 분포                                                                             | Side Chain분포       | 규칙적인 분포                                                                             |
| 다양한 고분자의 구조<br>가 Blending된 것                                                        | 전체 고분자<br>구조       | 일정한 고분자의<br>집합체                                                                     |



Scheme 2.

역할이다. Counter ion의 자세한 구조는 밝혀지지 않았지만 조촉매인 MAO로부터 생성된 것으로 여겨지며, 특별히 일반 Trialkyl aluminum 보다 MAO가 유일한 조촉매로 사용되는 것은 MAO가 Counter ion으로서 Cation의 안정화에 매우 효과적이기 때문으로 생각된다(제5절 참조).

### 2.3.2 Active Site의 전기적 및 입체적 특성

Metallocene 촉매의 Active site는 Cationic한 특성을 가지므로 Electron을 Metal center에 공급해 주면 안정화될 것이며, 반대로 Electron density를 당기면 불안정해질 것으로 예상되며 실제 실험 결과는 이러한 예상과 일치한다.

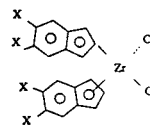
표 3을 보면  $Cp_2ZrCl_2$ 에서 Cp기에 Electron-releasing 기인 Methyl기와 Ethyl기가 H 대신 치환되면 Activity와 분자량이 상승하고 있다. 또한 표 4에서도 Indenyl기의 5, 6 위치에 Methyl기가 도입되면 Activity가 약 2배 정도 향상됨을 보여주고 반면 Electron-withdrawing기인 Cl이 치환되면 Activity는 1/7로 감소하고 분자량은 반으로 줄어든다. 이것은 Active site가 Electron이 부족할수록 kp가 감소하기 때문인데 2가지 측면에서 설명된다. 첫째, Metal은 Electron이 결핍될수록 Electron을 보충하려는 욕구가 강하여 Metal과 리간드, 즉 Cp-M 결합과 M-R 결합이 강해진다. 이것은 결과적으로 Olefin의 Insertion 단계에서 요구되는 M-R 결합 단절(ki, 9→10)을 어렵게하여 kp를 감소시켜, 촉매의 Activity를 저하시킨다. 또 kp의 감소는 상대적으로 Propagation의 경쟁반응인 Termination step인  $\beta$ -H elimination의 기회를 증가시켜 분자량이 감소된다. 두번째의 설명은 Cationic active site와 Counter ion의 결합에 중점을 둔다. Electron이 부족한 Cation일수록 Counter ion이 Cationic center에 밀착된다. 이렇게 됨으로써 Active site의 Coordination site(Scheme 2의 8)에 음이온이 밀착되어 있어 모노머가 중심금속에 접근키 어려워 kc가 감소하고 Activity가 작아진다. 이것은 실제 Cationic metallocene 촉매 합성시에 바람직한 Activity를 얻기 위해서는 Non-coordinating counter ion인  $[B(C_6F_5)_4]^-$ 의 사용이 필수적임을 감안하면 쉽게 이해될 수 있을 것이다.

촉매에 미치는 영향은 전기적 요소 뿐 아니라 입체적인

표 3. Cp의 치환에 따른 Activity와 분자량 비교(ref. 11)

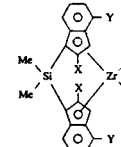
| Catalyst         | Activity(KgPE/g·M·h·atom) | Mw×10 <sup>-3</sup> |
|------------------|---------------------------|---------------------|
| $Cp_2ZrCl_2$     | 252                       | 140                 |
| $(MeCp)_2ZrCl_2$ | 467                       | 212                 |
| $(EtCp)_2ZrCl_2$ | 306                       | 171                 |
| $(Me_5Cp)ZrCl_2$ | 71                        | 63                  |

표 4. Bis(indenyl) Metallocene의 치환체에 따른 Activity와 분자량(ref. 12)



| x  | Kp(Kgpp/mol·Zr·h) | Mn      |
|----|-------------------|---------|
| H  | 14,000            | 250,000 |
| Me | 25,200            | 278,000 |
| Cl | 1,900             | 127,000 |

표 5. Silyl Bridge Metallocene의 치환체에 따른 Activity와 Tacticity(ref. 13)



| 화합물        | Activity(Kg·pp/m·mol·Zr·h) | %mmmm |
|------------|----------------------------|-------|
| X=Y=H      | 190                        | 81.7  |
| X=Me, Y=H  | 99                         | 88.5  |
| X=H, Y=ipr | 245                        | 88.6  |

요소도 중요하다. 표 3을 보면 Cp의 치환체가 Methyl로부터 Ethyl 그리고 Pentamethyl로 갈수록 다시 말하면 Electron-releasing기가 많아질수록 Activity와 분자량이 감소하여 전술한 전기적인 효과와 반대되는 결과를 보이고 있다. 뿐만아니라 표 5를 보면 Indenyl기에 Methyl 1개가 치환되면 Activity가 반으로 줄어 이것 역시 전기적인 영향과는 거리가 먼 결과를 보여준다. 이런 결과들은 촉매의 특성을 전기적인 영향으로만 설명하는데 한계가 있음을 나타낸다. 즉 Active site 가까이 치환체가 있으면 전기적인 효과 뿐만 아니라 입체적으로 Active site주위가 복잡해져 Olefin의 Coordination을 지연시켜 Activity를 감소시킨다. 표 3과 5에 의하면  $Cp_2ZrCl_2$ 의 경우 Ethyl 치환부터 입체적인 효과에 의한 지연이 시작된다고 볼 수 있으며, Bridged indenyl metallocene의 경우에는 5-membered ring의 치환은 Active site에 근접해 있어 Methyl 치환만으로도 Activity를 저하시킨다. 반면 Active site에서 비교적 떨어진 6-membered ring의 치환은 *i*-Propyl 같이 큰 치환체도 오히려 Activity와 Stereospecificity를 증가시켜 준다. 이것은 입체적인 방해보다는 *i*-Propyl기의 전기적인 전자밀도 증가가 크게 영향을 주기 때문이다. 결국 입체적인 효과는 치환체의 크기 뿐 아니라 치환 위치도 매우 중요하다. 이러한 일련의 실험결과들은 Metallocene 촉매가 리간드의 전기적·입체적 특성에 매우 민감하게 영향을 받아 이를 생성하는 고분자에 전달해주는 것을 나타낸다. 또한 일반적으로 Electron-releasing 치환체는 Activity와 분자량 및 Tacticity 향상을 유도하고, 큰 치환체는 Activity를 저하시

키는 결과를 낳지만 많은 경우 예외적인 결과가 나타나므로 이와같은 일반론이 항상 적용되지는 않는다. 이것은 여러 가지 이유가 있을 수 있지만 리간드 변화에 따른 촉매 Active site의 정확한 구조를 예측하기 힘들기 때문이다. 따라서, 촉매 설계시 적용된 idea는 실험을 통해 반드시 검증되어야 할 것이다.

## 2.4 Metallocene 촉매의 Stereochemical Control

Metallocene 촉매의 대표적인 두가지 특성은 촉매적인 관점에서 Single site 촉매라는 것이며, 생성 고분자의 측면에서는 다양한 Olefin을 Stereospecific하게 제조할 수 있는 점이다. 예로서 Ziegler-Natta 촉매로는 IPP만 생산되나, Metallocene 촉매는 촉매에 따라 IPP와 SPP 모두 생산 가능하다.<sup>14</sup> 또한 기존의 중합으로는 APS만 합성되나 Metallocene 촉매로는 SPS를 만들 수 있다.<sup>15</sup> 이와같은 Metallocene 촉매의 Stereochemical control 역시 Active site 관점에서 설명할 수 있다. Scheme 2에 나타난 것같이 Cationic active site는 두개의 Cp기와 1개의 R(Growing polymer chain)이 Metal 주위에 있는 구조며, 중합은 단량체의 배위와 Insertion으로 진행된다. Stereochemical control은 Active site에 단량체가 배위될 때 결정되고, 배위 방향은 Metal center 주위, 즉 Active site의 크기 및 입체적인 환경에 의해 선택적으로 유도된다. 여기서 단량체의 배위 방향 조절 메카니즘은 2가지가 제안되었으며 J. Ewen에 의해 두 메카니즘 뿐 아니라 실험적인 예도 매우 잘 보고되었다.<sup>11, 14, 16</sup> 두가지 메카니즘은 Chain-end control과 Enantiomorphic site control이다.

Chain-end control은 단량체의 배위 방향이 바로 전에 Insertion 된 단량체 단위의 Stereochemistry에 의해 결정되는 메카니즘이다. 그림 2는 Propylene 단량체가 배위될 때의 4-Membered transition state와 이미 Insertion된 Propylene의 Methyl기가 서로 입체작용하여 Isotactic 혹은 Syndiotactic site를 조절하는 것을 나타낸다. 그림으로는 Syndiotactic 방향이 다소 유리할 것으로 기대되며 실제적

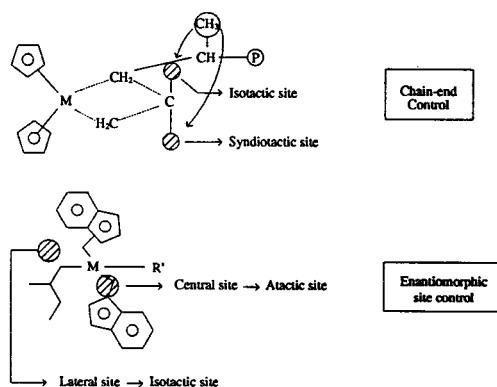


그림 2. Chain-end control과 enantiomorphic site control.

으로  $VCl_3$ 에 의한 SPP합성이 이 메카니즘으로 처음 제안되고 설명되었다.<sup>17</sup> 또한 J. Ewen은  $Cp_2TiPh_2$ 는 같은 메카니즘으로 IPP의 합성도 보고하였다.<sup>16</sup> Chain-end control에 의한 Isotactic PP의 구조는 표 6에 나타난 것처럼 Stereoblock 형의 IPP를 생성한다. 이것은 중합 도중 한 개의 단량체가 반대 방향으로 배위 및 삽입되면, 다음에 도입되는 단량체의 배위 방향이 영향을 받아 계속적으로 반대 방향으로 배위되기 때문이다.

반면 Enantiomorphic site control은 Active site의 리간드와 중심 금속의 구조가 열역학적으로 유리한 방향의 단량체 배위를 유도하는 메카니즘이다. 그림 2는 대표적인 Metallocene 촉매인  $Et(Ind)_2ZrCl_2$ 의 Active site를 예로 이 메카니즘을 설명하고 있다. 중합 도중 생성된 Active site는 단량체 배위 자리로 Central site(Growing polymer chain과 R 사이)와 Lateral site(Growing polymer chain 옆자리)가 가능한데 Lateral site에 배위되는 것이 에너지적으로 더 유리하다. 그런데 Lateral site는 Indenyl의 Phenyl ring 바로 아래이므로 Propylene이 배위될 때 Methyl기는 입체적 방해로 피하기 위해 Phenyl ring과는 반대쪽으로 Active site에 접근하여 배위된다.

결과적으로 Lateral site는 에너지적으로 유리하고 Isotacticity를 유도하는 자리가 되어 생성되는 고분자의 Stereochemistry를 조절한다. 이 메카니즘으로 생성된 IPP는 중합 도중 한개 모노머가 반대 방향으로 배위, 삽입되어도 Active site 자체의 Asymmetry가 유지되므로 다시 원래 방향의 배위가 계속되어 표 6에 나타난 IPP를 만든다. 이 구조는 Ziegler-Natta 촉매로 제조된 IPP와 같은 것이다. 따라서 Ziegler-Natta 촉매의 Stereochemical control은 Enantiomorphic site control임을 알 수 있다. 여기서 한 가지 중요한 점은 촉매의 Stereochemical control 메카니즘이 Active site로 설명되지만, Active site 구조를 직접 관찰하여 입증된 것이 아니라 생성된 고분자의 구조를 분석하여 Active site 구조를 밝히는 접근으로 이루어진다.

표 6. PP 제조시 나타난 Metallocene 화합물들의 Stereochemical Control

| 촉매                   | 종류                    | Tacticity    | Stereochemical Mechanism | 구조 |
|----------------------|-----------------------|--------------|--------------------------|----|
| $Cp_2TiPh_2$         | Unbridged Metallocene | Isotactic    | Chain-end                |    |
| $VCl_3$              | Non-metallocene       | Syndiotactic | Chain-end                |    |
| $Cp_2ZrCl_2$         | Unbridged Metallocene | Atactic      | No Control               |    |
| $TiCl_4$             | Ziegler-Natta         | Isotactic    | Enantiomorphic site      |    |
| $Et(Ind)_2ZrCl_2$    | Bridged Metallocene   | Isotactic    | Enantiomorphic site      |    |
| $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$ | Bridged Metallocene   | Syndiotactic | Enantiomorphic site      |    |

이것은 Active site 자체를 관찰하는 것이 실험적으로 어렵기 때문인데, 향후 좀더 확실한 Active site의 특성 조사에 기인된 촉매 특성 향상을 위해서는 적당한 안정성과 반응성을 가진 Active site model 화합물의 합성과 중합 연구가 되어져야 할 것이다.

표 6을 살펴보면 몇가지 재미있는 점이 발견된다. 첫째, Chain-end control은 중심 금속이 Ti나 V일 때 나타나고 Zr의 경우에는 나타나지 않는다. Ti(IV)의 이온 반경은 0.68 Å인데 비해 Zr(IV)의 이온 반경은 0.79 Å이다. 따라서, Ti나 V의 경우 이온 반경이 작아 금속 주위의 Coordination sphere가 리간드와 고분자 주쇄로 밀집되어 있어 미리 Insertion된 단위의 입체적인 모양이 배워되는 모노머에 영향을 줄 수 있다. 반면 Zr은 상대적으로 이온 반경이 커서 같은 영향이 작기 때문으로 설명된다. 둘째는 Unbridged metallocene은 Stereochemical control이 없거나 있는 경우에는 Chain-end control로 진행되고 Bridged metallocene은 Enantiomorph site control로 진행됨을 보여준다. Bridged metallocene은 Active site의 구조가 유연성이 없으므로 배위 자리의 Asymmetry가 계속 유지되어 Olefin의 배위 방향이 지켜지기 때문이다. 촉매 설계자의 관점에서는 Enantiomorph site control이 Chain-end control보다 매력적이다. 왜냐하면 Chain-end control은 촉매의 리간드 설계에 크게 영향받지 않으나 Enantiomorph site control은 촉매의 리간드의 크기, 유연성, 전기적 및 입체적 영향 등에 의해 촉매 Active site의 구조가 결정되어 생성되는 고분자의 특성에 직접적인 영향을 주기 때문이다. 또한 현재까지 알려진 Metallocene 중 중심금속으로 가장 바람직한 것은 Zr이므로 Chain-end control은 현실적으로 큰 흥미를 주지 못하고 있다.

## 2.5 Metallocene 촉매의 종류

1980년 이후 여러가지 형태의 Metallocene이 합성되어 그 특성이 연구되었고 지금까지 알려진 화합물들은 구조적인 특성, 반응성 및 생성고분자에 따라 몇 종류로 분류될 수 있다. 본 절에서는 효과적인 Metallocene 특성 이해를 목적으로 Metallocene을 구조에 따라 분류하여 설명하고자 한다.

### 2.5.1 Unbridged bis(Cp or 그 유도체) Metallocene, $Cp_2MX_2$

여기서 속하는 화합물은 Kaminsky 촉매인  $Cp_2ZrCl_2$ 를 시작으로 초기 Metallocene 연구의 중심을 이룬 화합물이다. 연구 결과 가장 두드러진 특징은 Activity가 큰 것과 Stereospecificity가 없는 것이다. 따라서, Stereoregularity가 요구되는 고분자의 합성에는 적합치 않으므로 주로 PE 제조 촉매로 연구되어 왔다. 표 7은 알려진 화합물들의 상대적인 Activity 비를 나타낸 것이며, 여러 논문을 서로 비교하여 환산된 것이므로 반응 조건에 따라 차이가 있을 수 있으나 대체적인 비교로는 충분하리라 생각된다. 표를

표 7.  $Cp_2'Mx_2$ 의 Activity 비교 (ref. 12,18,20,21)

| 촉 매                                                                                  | Activity비 | 비 고                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------|
| (5,6-Dimethylindenyl) $_2ZrCl_2$                                                     | 14        |                             |
| (Indenyl) $_2ZrCl_2$ ,<br>(Indenyl) $_2ZrMe_2$ ,<br>(4,7-Dimethylindenyl) $_2ZrCl_2$ | 7         |                             |
| $Cp_2Zr(CH_2SiMe_3)_2$                                                               | 5         | Et(Ind) $_2ZrCl_2$          |
| $Cp_2Zr(CH_2Ph)_2$                                                                   | 3.5       |                             |
| $Cp_2ZrPh_2$                                                                         | 3         |                             |
| (MeCp) $_2ZrCl_2$                                                                    | 1.8       |                             |
| $Cp_2ZrMe_2$ , $Cp_2ZrCl_2$                                                          | 1         | $25 \times 10^6$ gPE/g·Zr·h |
| $Cp_2HfCl_2$                                                                         | 0.7       |                             |
| (PentamethylCp) $_2ZrCl_2$                                                           | 0.3       |                             |

보면 중심금속은 Zr이 대부분이고 Hf의 경우는 Zr보다 Activity가 낮으며 분자량은 오히려 크며,<sup>18</sup> Ti는 열적 안정도가 나쁜 것으로 알려지고 있다.<sup>19</sup>

따라서, 중심금속은 특별한 경우가 아니면 Zr을 이용하는 것이 바람직하다. Cp 리간드는 다양하게 사용되었으며 Indenyl은 Cp보다 Activity가 7배 크고, Indenyl의 4,5 위치에 Methyl기가 치환되면 Activity가 Cp보다 14배나 증가한다. 이런 경향은 전반적으로 촉매의 전기적인 효과로 설명된다. 즉, 촉매에 전자 밀도를 증가시키는 방향으로 리간드가 변화하면 Activity가 증가된다. 이것은 전술한 바와같이 Cationic active site를 안정화시키는 효과가 좋기 때문이다. Cp 외에 리간드인 X의 효과는 다소 복잡하다. X가 Cl과 Methyl은 큰 차가 없으나 Phenyl, Benzyl, Neosilylpentyl로 갈수록 Activity가 조금씩 증가하고 있다.

Unbridged metallocene 화합물은 모두 Stereospecificity를 보이지 않는 것은 아니다. 1991년 Erker는 입체적으로 매우 큰 치환체를 Cp에 붙인 Metallocene인 rac-[Cp-CH(CH<sub>3</sub>)Ph] $_2ZrCl_2$ 와 rac-[Cp-CH(CH<sub>3</sub>)-cyclohexyl] $_2ZrCl_2$ 를 합성하여 Propylene을 중합시켜 IPP를 얻었다.<sup>22</sup> 뿐만아니라 최근 Razavi는 Methyl이 치환된 Fluorenyl기로 (1-methylfluorenyl) $_2ZrCl_2$ 를 합성하여 IPP를 얻었다.<sup>23</sup> 이 결과는 Unbridged metallocene이라도 부피가 큰 치환체가 존재하여 Cp기의 Free rotation을 방지하면 Active site 주위에 Asymmetry가 생겨 Stereochemical control이 나타남을 말한다. 따라서, Stereochemical control의 문제는 Bridged 혹은 Unbridged의 문제가 아니라 Active center의 Rigidity의 문제임을 알 수 있다.

요약하면 Unbridged metallocene은 중심금속은 Zr이 바람직하며 Cp 리간드는 전자밀도가 클수록 Activity를 향상시키고, 높은 Activity와 낮은 Stereospecificity로 인해 PE 제조에 매우 효과적인 촉매이다.

### 2.5.2 Bridged Ansa-Metallocene

두번째는 아래 그림처럼 Cp ligand가 연결된 구조로서 ansa-metallocene(ansa는 고리모양의 손잡이라는 뜻)으로

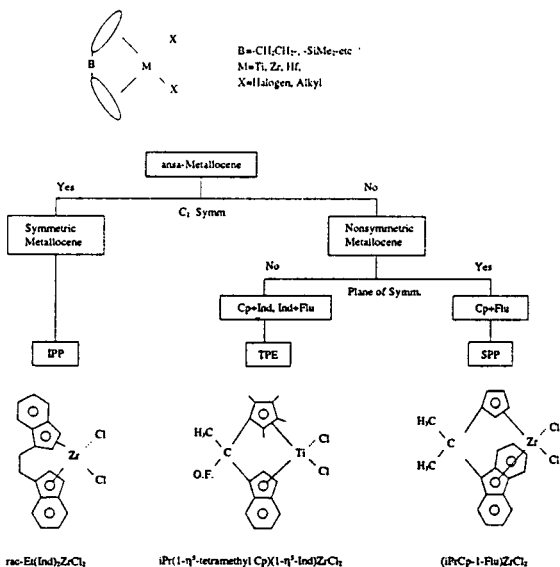


그림 3. ansa-metallocene의 구조 및 종류.

분류된다. Bridged Metallocene은 다시 3가지로 나눌 수 있는데 첫째는 2개의 Cp기가 갖고 C<sub>2</sub> Symmetry가 있는 Symmetric ansa-metallocene이고 두번째는 C<sub>2</sub> Symmetry는 없으나 σ symmetry가 있는 Non-symmetric ansa-metallocene이며 세번째는 Symmetry가 전혀 없는 ansa-Metallocene이 있다(그림 3 참조). 이중 Symmetric metallocene이 가장 많이 연구되고 있으며 특히 Bridge가 Ethylenic과 Dimethyl silyl인 경우에 높은 Activity와 Isotactic stereospecificity를 보인다. 실험 결과 전기적 및 입체적인 영향은 전술한 바와같이 Electron-releasing기가 치환되면 Cationic metal center에 전자 밀도를 높여 Activity가 향상되고, 치환기가 Indenyl의 경우에 5-membered ring에 도입되면 Steric hindrance가 커서 Activity를 감소시키며, 반면 6-membered ring에 도입되면 Steric effect는 미약하고 전기적인 효과가 주로 영향을 미치게 된다.<sup>12, 13</sup> 두번째 분류(Plane of Symmetry 존재)는 Syndiotactic PP 촉매로서 Ewen에 의해 처음 소개되었다.<sup>14(b)</sup> 최근 Chein은 Bridge가 2,2-dimethylpropylidene여서 분자내에 σ Symmetry가 존재하는 Cp와 Fluorenyl을 가진 화합물도 매우 효과적인 SPP 촉매임을 보고하였다.<sup>24</sup> 따라서 SPP 촉매는 Bridge의 종류보다 한개의 Cp와 한개의 Fluorenyl이 존재하는 것이 더 중요하다. 세번째 종류는 전혀 Symmetry가 없는 것으로서 TPE(Thermoplastic Elastomer) 제조 촉매인데 1990년 Chein에 의해 처음 보고되어 지금에 이른다.<sup>25</sup> 지금까지 알려진 촉매는 그림 3에 있는 것처럼 Cp와 Indenyl로 된 ansa-Metallocene과 Indenyl과 Fluorenyl로 구성된 ansa-Metallocene이 있다. 전자의 경우 중합 도중 모노머가 Indenyl의 Phenyl ring 위의 위치에서 배위, 삽입이 진행되면 Isotacticity를 나타내고, 반대

방향으로 중합이 진행되면 Stereochemistry가 없어진다. 실험 결과 두개의 Active site사이의 에너지 차이가 작아 모노머 배위와 중합이 교대로 진행되어 Isotactic crystalline region과 Atactic amorphous region이 존재하여 TPE를 만든다.

결론적으로 ansa-Metallocene은 Stereochemical control이 있으며, 리간드 구조와 Symmetry에 따라 고분자의 Stereochemistry가 변하므로 Metallocene 촉매 중 가장 중요하게 인식되어, 활발히 연구가 진행되고 있다. 현 시점에서 이 촉매의 가장 큰 문제점은 촉매의 효과적인 합성 방법이 확립되지 않은 것이다.

### 2.5.3 Constrained Geometry Catalyst(CGC)

Constrained Geometry 촉매는 아래 그림과 같이 Metal이 한개의 Cp와 한개의 Heteroatom에 연결되어 있는 구조이며, Dow Chemical에 의해 Constrained Geometry Catalyst Technology(CGCT)란 이름으로 알려졌다.<sup>26</sup>

앞절의 일반 ansa-Metallocene과 비교하여 하나의 Cp 대신 Heteroatom이 치환된 것으로, CGC의 특성은 바로 이 치환에서 비롯된 것이다. Heteroatom의 치환은 첫째, 전기적으로 Heteroatom의 큰 전기음성도로 인해 Active site의 전자 결핍 상태를 크게하여 Cp가 2개 있는 촉매에 비해 다소 낮은 Activity를 보이며 둘째는 입체적인 효과로 Cp보다 크기가 작은 Heteroatom이 Active site의 입체적 혼잡을 줄여 모노머의 접근을 쉽게해 Activity에 도움을 주는 반면 Stereospecificity는 감소시킨다. 그러므로 CGC는 Stereospecificity가 크게 요구되지 않는 PE 촉매로 사용되고, 특히 Active site가 커서 Comonomer의 반응성이 좋아 Ethylene copolymer 합성에 탁월한 장점을 보인다. 또한 LLDPE 합성의 주쇄에 Short chain branch 뿐 아니라 Long chain branch가 미량 있으므로 타 촉매로 합성된 공중합체보다 좋은 물성을 나타낸다. CGC는 촉매 특성 비교 수단으로 Cp 중심과 중심금속 그리고 Heteroatom 사이의 각인 θ를 사용한다. 보고에 의하면 θ가 작을수록 Active site는 커지고, 촉매의 공중합 특성도 향상된다.<sup>26</sup> θ의 크기는 Cp와 Heteroatom사이 Bridge의 길이와 Heteroatom에 결합된 R<sub>2</sub>의 종류에 영향을 받는다. θ가 가장 작은 것으로는 Bridge가 그림 4와 같이 Dimethyl silyl이고 R<sub>2</sub>가 t-Butyl인 경우로 102°이나 반면 가장 큰 것은 Bridge가

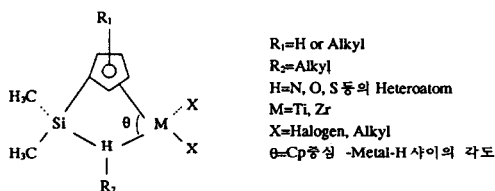


그림 4. CGC의 구조.

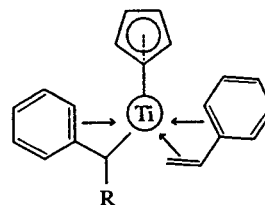
Dimethyl silyl이 두개 연결된 것과 R<sub>2</sub>가 Benzyl인 경우로 120°정도이다. 따라서, 촉매 설계와 합성시에 제조할 고분자의 구조를 감안하여  $\theta$ 가 적합한가를 검토하는 것이 중요하다. 결국 CGC는 Hetroatom을 도입함으로써 기존의 두개의 Cp 촉매제와는 다른 특성과 개념을 도입시킨 촉매이며, PE 공중합체 제조에 효과적이다.

#### 2.5.4 Mono Cyclopentadienyl Metallocene, CpMX<sub>3</sub>

여기에 속하는 Metallocene은 단 한개의 Cp 리간드를 가지고 있는 Half-sandwich 구조의 화합물로서 Ishihara에 의해 알려졌으며 SPS 제조 촉매이다.<sup>15(b)</sup> 물론 SPS 제조 촉매로서 Tetrabenzyl Titanium 등의 화합물이 알려졌으나 낮은 Activity로 인해 실용성은 기대할 수 없었다(표 8 참조).<sup>27</sup> 지금까지 알려진 SPS 제조 촉매의 특징은 다음과 같다. 첫째, Metallocene 화합물의 중심금속은 Ti이다. 같은 리간드를 가져도 금속이 Zr, Hf, V 등의 경우에는 중합 결과 Atactic PS만이 합성될 뿐 Syndiotacticity를 나타내지 않는다.<sup>15</sup> 둘째는 효과적인 SPS 촉매는 반드시 1개의 Cp기만을 가져야 하고, Cp기에 alkyl 치환이 많을수록 Activity가 향상된다(표 8). 2개의 Cp기가 존재하는 Metallocene은 Alkyl이 1개 치환되면 전기적인 영향으로 Activity가 증가하나, Alkyl 치환이 증가하면 입체적 방해가 작용하여 오히려 Activity가 떨어짐을 전술한 바 있다. 반면 Mono Cp metallocene은 Cp기의 Alkyl 치환이 미치는 입체적인 악영향보다는, Alkyl 치환으로 Cationic active site를 안정화시키는 전기적인 영향이 크게 작용한다. 이것은 Zambelli에 의해 제안된 Active site 구조(그림 참조)를 보면 쉽게 설명된다. 이것에 의하면 Growing polymer chain과 배위된 Styrene 모노머는 모두 Cp의 반대쪽에 놓여있어 Cp와는 큰 입체적 상호작용이 없음을 알 수 있다. 또한 배위된 Styrene은 2개의 이중결합이 중심금속인 Ti와 결합하여, Syndiotactic stereoregularity에 필요한 모노머 배위를 이룬다. 세번째는 Cp 리간드 외의 리간드 X는 촉매 특성에 큰 영향이 없다. 표 8을 보면 X가 Cl에서 Methoxy로 변하여도 Activity가 비슷함을 알 수 있다.

결국 Monocyclopentadienyl metallocene 화합물은 SPS 합성에 매우 효과적이고, Stereospecificity를 얻기 위해 Styrene 모노머가  $\eta^4$ 형식으로 Metal center에 배위하며 1

개의 Cp만이 존재하므로 Cp의 크기가 큰 영향을 미치지 않고 전자밀도를 증가시킬 수 있는 Cp일수록 효과적인 촉매이다.



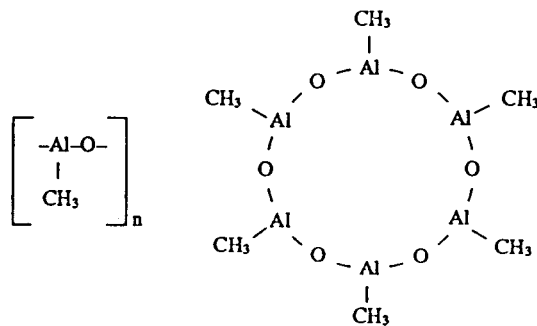
### 3. 조촉매 Methylaluminoxane(MAO)

Metallocene 촉매가 많은 관심을 끌고 발전하고 있는 것은 Metallocene 화합물 자체가 가진 특성이 참으로 흥미롭기 때문이지만 조촉매인 MAO의 역할 또한 매우 중요하다. 보는 관점에 따라서는 Kaminsky가 Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>를 발견하여 Metallocene 촉매가 시작됐다고 보다는 MAO를 발견했기 때문에 오늘의 Metallocene 촉매의 발전이 있었다고 볼 수도 있을만큼 조촉매인 MAO의 중요성은 아무리 강조해도 지나치지 않을 것이다. 그렇다면 MAO는 무엇인가? MAO는 Trimethylaluminum(TMA)과 물을 반응시켜 만든 화합물이며, Metallocene 촉매 사용시 함께 도입되는 조촉매이다. 이것은 Ziegler-Natta 촉매의 조촉매로 Triethylaluminum을 사용하는 것과 같은 맥락에서 이해될 수 있다. 한가지 다른 점은 Ziegler-Natta 촉매의 경우 조촉매로 주로 Triethylaluminum을 사용하지만, 다른 Alkylaluminum도 함께 사용하나 Metallocene 촉매의 경우에는 효과적인 Activity를 얻으려면 MAO가 필수적인 조촉매이다.

이와같은 중요성에도 불구하고 MAO는 Metallocene 촉매에서 아직 Black Box로 남아있는 부분으로 볼 수 있을

표 8. Cp'TiX<sub>3</sub> 촉매의 SPS 제조 Activity(ref. 28(e))

| 화합물                                              | Activity(g·sps/g·Ti) |
|--------------------------------------------------|----------------------|
| TiCl <sub>4</sub>                                | 350                  |
| Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> | 800                  |
| Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>                | 90                   |
| CpTiCl <sub>3</sub>                              | 8600                 |
| CpTi(OMe) <sub>3</sub>                           | 10000                |
| (Me <sub>4</sub> Cp)Ti(OMe) <sub>3</sub>         | 130000               |
| (Me <sub>5</sub> C)Ti(OMe) <sub>3</sub>          | 200000               |



Linear aluminosiloxane      Cyclic aluminosiloxane

만큼 알려진 것이 없다. 이것은 연구를 하지 않아서라기 보다는 MAO 자체가 Oligomer이고, 합성할 때 반응조건에 매우 민감하여 실험의 재현성을 얻기가 힘드므로 정확한 MAO 분석이 어렵기 때문이다. 지금까지의 연구 결과 나타난 몇가지 사항들을 지적하면 다음과 같다.

첫째는 MAO의 구조와 크기이다. MAO는 Mass Spectrum 분석 결과 그림 4 같이 Linear한 구조와 Cyclic 구조의 2가지 형태가 존재하고, n은 4~20이지만 10~20인 경우에 조촉매 효과가 좋다. Linear한 구조와 Cyclic 구조는 많은 시도에도 불구하고 분리되지 못하였으므로 각각의 특성 차이는 모르는 상태이다.

두번째는 MAO의 역할인데 일반적으로 다음 3가지가 가장 중요하게 인식되고 있다. 우선 Alkylation이다. MAO는 Metallocene을 Methylation시켜 Metal-methyl 결합을 형성하여 Cationic active site를 만든다. 다음은 생성된 Cation의 Counter ion으로서 Active site를 안정화시키는 역할이며, 마지막으로 반응계 내의 Impurity scavenger로서의 역할이다. MAO는 자체가 Lewis acid이므로 Electron donor인 Impurity와 우선적으로 반응하여 Active site를 보호한다.

세번째는 MAO 내에 TMA의 존재 유무와 존재의 필요성에 관한 문제이다. MAO를 TMA와 H<sub>2</sub>O의 반응으로 합성하여 분리할 때 미반응의 TMA가 MAO에 남아있게 되어 Metallocene과 반응시 Methylation에 관여한다는 것이다. 실제 MAO의량을 줄이기 위해 TMA를 섞어서 반응시켜도 큰 영향이 없는 것이 보고되어 이와같은 추측을 지지하였다.<sup>30</sup> 그러나, 최근 TMA 없는 MAO로 행해진 Variable temperature NMR 실험 결과는 TMA 없는 MAO가 조촉매로서 매우 효과적임을 보여 TMA의 존재가 중요치 않음을 시사하고 있다.<sup>31</sup>

네번째는 조촉매로서 사용되는 MAO의 량이다. Metallocene 촉매를 사용할 때 Al/Zr의 비가 증가할수록 Activity와 Stereospecificity가 증가하며, 효과적인 Activity를 얻으려면 이 비가 최소 10<sup>3</sup> 단위는 되어야 한다. 이것은 실용적인 면에서 매우 큰 문제를 야기시킨다. 우선 합성된 고분자 내에 Al 성분이 너무 많게되어 이의 제거를 위한 공정이 요구되며, MAO의 비싼 가격으로 인해 생산비가 올라가게 되고, 위험한 화합물을 많이 사용하게 되는 등의 나쁜점들이 MAO의 과다한 사용으로 발생하게 된다. 현시점에서 이 문제 해결의 뚜렷한 대안은 없으나 조촉매로서 MAO를 사용하지 않는 Cationic metallocene 촉매 사용, MAO와 TMA를 함께 사용하여 전체적인 MAO 량을 줄이는 방안 그리고 Metallocene을 적당한 Support에 담지시키는 방안 등이 활발하게 연구되어지고 있다.

어쨌든 MAO는 Metallocene의 조촉매로서 매우 효과적인 장점이 있는 반면 합성의 재현성, 과다한 사용 및 비싼 가격 등의 단점을 가지고 있다. 따라서 향후 Metallocene

촉매의 실용화를 위해 이러한 문제 해결이 요구되고 있으며, 이를 위해서는 합성의 정교한 조절과 정확한 분자구조의 확립 및 명확한 반응 메커니즘을 통한 역할 판명이 실용적인 연구와 함께 병행되어야 할 것이다.

#### 4. Metallocene 촉매의 Heterogenation(불균일화)

촉매의 Heterogenation이란 촉매계를 반응계와 불균일하게 만드는 것이며 촉매의 실용화를 위해 매우 중요한 과정이다. 그림 5는 TiCl<sub>4</sub> 촉매의 Heterogenation을 개괄적으로 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 촉매의 Heterogenation은 중합반응 자체의 특성 향상보다는 생성물의 분리와 가공 및 균일한 반응 측면에서 필요한 과정임을 알 수 있다. 더구나 기존의 Ziegler-Natta 촉매 사용 공정은 모두 Heterogenized 촉매를 사용하므로 Metallocene 촉매를 기존 촉매와 대체키 위하여는 Metallocene의 적합한 불균일화가 이루어져야 한다. 일반적으로 촉매의 Heterogenation은 촉매 성분 화합물을 적당한 담체에 Impregnation시켜 이루어지며, 적당한 담체는 물리적으로 균일한 외형과 크기 분포를 가지고 적당한 기공구조를 가져야 하고, 용매 접촉이나 가열 등의 조건하에서 안정해야 하는 등의 특성을 가져야 한다. 하지만 더욱 중요한 것은 Heterogenation이 도입되는 촉매 성분의 Chemical activity를 손상시키지 않아야 되는 점이다.

일반적으로 많이 이용되는 담체는 Silica, Alumina, Zirconia 등의 Metal Oxide이며 이들은 Morphology 조절 용이, 용이한 구입, 화학적 비활성 등의 장점이 있다. 반면 MgCl<sub>2</sub>가 Ziegler-Natta 촉매 담체로 가장 효과적임은 잘 알려진 사실이다.

그렇다면 Metallocene 촉매의 Heterogenation의 현황은 어떠한가? 지금까지는 대부분 Metallocene 화합물을 Si-

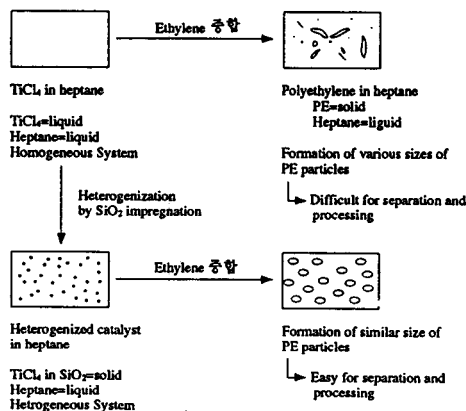


그림 5. TiCl<sub>4</sub>의 heterogenation 모형.

표 9. Heterogenized metallocene 화합물의 종합결과

| Catalyst                                                                | Cocatalyst                                      | Yield (g) | Activity (kgPP/mol-Zr) | Mn × 10 <sup>-3</sup> | Mw/Mn |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------|------------------------|-----------------------|-------|
| Et(IndH <sub>4</sub> )ZrCl <sub>2</sub>                                 | MAO                                             | 2.17      | 2070                   | 3.3                   | 1.9   |
| Et(IndH <sub>4</sub> )ZrCl <sub>2</sub>                                 | Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | trace     | —                      | —                     | —     |
| Et(IndH <sub>4</sub> )ZrCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>               | Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | trace     | —                      | —                     | —     |
| Et(IndH <sub>4</sub> )ZrCl <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 1.5       | 259                    | 1.3                   | 1.8   |
| Et(IndH <sub>4</sub> )ZrCl <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | 0.70      | 158                    | 3.2                   | 2.2   |
| Et(IndH <sub>4</sub> )ZrCl <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub>              | Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 4.19      | 354                    | 2.6                   | 4.2   |
| Et(IndH <sub>4</sub> )ZrCl <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub>              | Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | 1.80      | 152                    | 2.1                   | 4.8   |

Et(IndH<sub>4</sub>)ZrCl<sub>2</sub> : Ethylene bis (η<sup>5</sup>-tetrahydroindenyl) Zirconium dichloride

lica, Alumina, MgCl<sub>2</sub> 등에 담지시켜 그 반응성을 조사한 것이다.<sup>32</sup> 표 9는 Soga의 실험 결과를 소개한 것인데 Heterogenation은 공통적으로 Activity를 현저히 감소시키며, 분자량도 감소시킨다. 이러한 결과는 대체적으로 다른 연구 결과와도 일치한다. 따라서 Metallocene의 단순한 Heterogenation은 한계가 있는 것처럼 보이며, 효과적인 불균 일화를 이루기 위해서는 좀더 적극적인 Surface Modification이 요구된다. 이와 더불어 Surface와 Metallocene과의 반응도 연구되어야 할 것이다. 현시점에서 Heterogenation 연구는 미진한 편이며, 앞으로 집중적으로 연구되어야 할 Metallocene 촉매 분야 중의 하나이다.

## 5. 결 론

Metallocene 촉매는 고분자합성 분야에서 가장 많은 관심을 끌고 있는 분야이며, 여러가지의 특성으로 보아 향후 Polyolefin 합성 뿐 아니라 다양한 고분자 합성에 이용될 것으로 예상된다. 현재의 학문적 및 기술적 단계에서 Metallocene계 중합 촉매 연구개발은 크게 3방향으로 진행될 것으로 생각된다. 첫째로 Metallocene계 화합물 자체에 관한 연구이다. 이 분야는 Metallocene 화합물을 설계하여 효과적인 합성방법을 확립하여 Active site 구조를 적극적으로 조절하여 생성되는 고분자의 물성 및 구조를 조절하는 것이 목표가 될 것이다. 이러한 접근은 Kaminsky의 발견 이후 끊임없이 진행되어 왔고 앞으로도 계속적인 발전이 있을 것이다. 두번째는 조촉매인 MAO에 관한 연구이다. MAO의 정확한 기능과 Metallocene과의 반응연구와 함께, 사용량 감소 방안 및 대체 촉매로서 Cationic metallocene 연구도 진행될 것이다. 세번째는 Heterogenation 연구이다. 결론적으로 많은 노력과 연구 결과에도 불구하고 되어진 것보다는 되어져야 할 것이 많은 분야가 바로 Metallo-

cene 촉매 분야로 생각된다.

## 참 고 문 헌

- (a) Metcon 1994 Proceedings, World Metallocene Conference, May 1994, Houston, Tx, U.S.A.
- (b) Metcon 1993 Proceedings, World Metallocene Conference, October 1993, Houston, Tx, U.S.A.
- (c) Proceedings of SPO'93, Third International Business Forum on Specialty Polyolefins, September 1993, Houston, Tx, U.S.A.
- (a) C. S. Speed, B. C. Thrudell, A. K. Mehta, and F. C. Stehling, Society of Plastics Engineers Polyolefins VII International Conference 1991, 45.
- (b) Modern Plastics International, July 1991, 35.
- (c) Plastics Technology, March 1992, 11 and 29.
- H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
- (a) T. J. Kealy and P. J. Pauson, *Nature(London)*, **168**, 1039 (1951).
- (b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, and J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, 1632 (1952).
- G. Wilkinson, M. Rosenblum, and M. C. Witing, *J. Chem. Soc.*, **74**, 2125 (1952).
- K. Ziegler, *Adv. Organomet. Chem.*, **6**, 1 (1968).
- J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, and R. G. Finke, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry" 1987, University Science Books.
- (a) R. F. Jordan, C. S. Dajgur, R. Willett, and B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410 (1986).
- (b) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, **32**, 325 (1991).
- (a) M. Bochman and S. J. Lancaster, *Organometallics*, **12**, 633 (1993).
- (b) J. C. W. Chien, *Macromolecules*, **26**, 3239 (1993).
- (c) S. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5460 (1992).
- (d) J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8570 (1991).
- (a) M. S. Howie Metcon'93 Proceedings 1993, 247.
- (b) D. B. Molpass SPO'93 Proceedings 1993, 185.
- J. A. Ewen, Studies in Surface Science and Catalysis 25, Catalytic Polymerization of Olefins, Proceedings of the International Symposium on Future Aspects of Olefin Polymerization, Tokyo, Japan, 1985, 271.
- I. M. Lee, W. J. Gauthier, J. M. Ball, B. Tyengar, and S. Collins, *Organometallics*, **11**, 2115 (1992).
- W. Spaleck, F. Kubler, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, and E. F. Paulas, *Organometallics*, **13**, 954 (1994).
- (a) R. Fierro, Z. Yu, M. D. Rausch, S. Dong, D. Alvares, and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **32**, 661 (1994).
- (b) J. A. Ewen, R. L. Jones, and A. R. Azavi, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
- (a) T. E. Ready, R. O. Day, J. C. W. Chien, and M. D. Rausch, *Macromolecules*, **26**, 5822 (1993).
- (b) C. Pellicchia, P. Lorgo, A. Proto, A. Zambelli, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **13**, 265 (1992).
- (c) N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).

16. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984).
17. A. Zambelli, G. Allegra, *Macromolecules*, **13**, 42 (1980).
18. C. W. J. Chien, *Polymer Bulletin*, **20**, 421 (1988).
19. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6544 (1987).
20. J. C. W. Chien, B. P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.*, **26**, 3089 (1988).
21. E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.*, **23**, 2117 (1985).
22. G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7594 (1991).
23. A. Razari, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7529 (1993).
24. R. Fierro, Z. Yu, M. D. Rausch, S. Dong, D. Alvares, and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.*, **32**, 661 (1994).
25. (a) B. Rieger, G. Jany, R. Fawzi, and M. Steimann, *Organometallics*, **13**, 647 (1994).  
 (b) G. H. Llinas, S. H. Dong, D. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. G. Lin, H. H. Winter, and J. C. W. Chien, *Macromolecules*, **25**, 1242 (1992).  
 (c) D. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. G. Lin, S. Dong, J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2030 (1990).
26. (a) J. C. Stevens et al European Pat. Application 0416 815 A2.  
 (b) J. C. Stevens et al European Pat. Application 0418 044 A2.
27. C. Pellecchia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, and A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 277 (1987).
28. (a) M. L. Dias, A. Giarrusso, and L. Porri, *Macromolecules*, **26**, 6664 (1993).  
 (b) T. E. Ready, R. O. Pay, J. C. W. Chien, and M. Rausch, *Macromolecules*, **26**, 5822 (1993).  
 (c) L. Oliva, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, and C. Pellecchia, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 519 (1990).  
 (d) A. Zambelli, C. Pellecchia, L. Oliva, P. Longo, and A. Grassi, *Makromol. Chem.*, **192**, 223 (1991).  
 (e) T. H. Newman, Proceedings of SPO'93, 316.
29. H. Sinn, J. Bliemeister, D. Clausnitzer, L. Tikwe, H. Winter, and O. Zarncke, In Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization; W. Kaminsky Ed, 1988, 257.
30. (a) S. S. Ready, G. Shashidhar, and S. Sivaram, *Macromolecules*, **26**, 1180 (1993).  
 (b) J. C. W. Chien and B. P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **26**, 3089 (1988).
31. J. Tritto, *Macromolecules*, **26**, 7111 (1993).
32. (a) K. Soga and M. Kaminaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **13**, 221 (1992).  
 (b) S. Collins, *Macromolecules*, **25**, 1780 (1992).