

결정성 폴리스티렌의 제조 및 성질: II. 중합 조건의 영향

이 동 호[†] · 노 석 균^{*} · 윤 근 병 · 이 억 형 · 구 승 영

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *영남대학교 공과대학 화학공학 및 공업화학부
(1996년 4월 9일 접수)

Preparation and Properties of Crystalline Polystyrene:

II. Effects of Polymerization Conditions

Dong-ho Lee[†], Seok-kyun Noh^{*}, Keun-byoung Yoon, Eok-hyung Lee, and Seung-young Koo

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea

^{*}School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

(Received April 9, 1996)

요 약: Half-sandwich형 titanocene 촉매인 cyclopentadienyltitanium trichloride (CpTiCl_3), indenyltitanium trichloride (IndTiCl_3) 및 pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride (Cp^*TiCl_3) 등과 공촉매인 modified methylaluminoxane (MMAO)을 사용한 스티렌 중합에서 중합조건의 변화에 따른 중합거동과 생성 폴리스티렌의 입체규칙성, 분자량 및 열적 성질을 비교 검토하였다. 공촉매인 MMAO 양이 증가할수록 촉매활성은 증가하고, 입체규칙성도 다소 좋아졌으나, 분자량은 감소하였다. 중합 온도가 증가함에 따라 Cp^*TiCl_3 촉매의 경우에는 80 °C까지 촉매활성이 증가하는 반면에 CpTiCl_3 와 IndTiCl_3 촉매는 30~40 °C에서 최대활성을 나타내었다. 그리고 중합온도가 증가할수록 분자량은 크게 감소하였으며, 입체규칙성도 다소 낮아졌다. 중합조건에 따라 녹는점은 다소 변하나, 다분산성지수는 거의 일정하였다. 스티렌의 농도가 증가할수록 촉매활성 및 분자량이 증가하였다. IndTiCl_3 촉매의 경우에 촉매성분을 숙성시킴에 따라 촉매활성과 분자량이 증가하였다. 이상의 어떠한 중합조건에서도 Cp^*TiCl_3 촉매가 가장 큰 촉매활성을 나타내었으며, 또한 이때 얻은 폴리스티렌의 입체 규칙성, 분자량 및 녹는점 등이 가장 높았다.

ABSTRACT: For styrene polymerization initiated by using a half-sandwich titanocene catalyst such as cyclopentadienyltitanium trichloride (CpTiCl_3), indenyltitanium trichloride (IndTiCl_3) or pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride (Cp^*TiCl_3) with modified methylaluminoxane (MMAO) cocatalyst, the effects of polymerization conditions on polymerization behavior and properties of polystyrene were examined. With increasing MMAO concentrations, the catalyst activity increased and the molecular weight (MW) of polystyrene (PS) decreased. The catalyst activity of Cp^*TiCl_3 increased up to 80 °C, while CpTiCl_3 and IndTiCl_3 gave maximum catalyst activity at 30 and 40 °C. MW and syndiotactic index (SI) of PS decreased with increasing polymerization temperature. The polydispersity of PS was less dependent on polymerization conditions. By increasing styrene concentration, the catalyst activity and MW of PS increased. For IndTiCl_3 , the catalyst activity and MW of PS were promoted with a short aging time. Irrespective to polymerization conditions, Cp^*TiCl_3 gave high catalyst activity and the obtained PS had high SI, MW, and melting temperature.

Keywords: syndiotactic polystyrene, titanocenes, CpTiCl_3 , IndTiCl_3 , Cp^*TiCl_3 , polymerization conditions.

서 론

Cyclopentadienyltitanium trichloride (CpTiCl_3)와 공촉매인 methylaluminoxane을 사용하여 스티렌을 중합하였을 때 신디오택틱 폴리스티렌(sPS)이 얻어진다고¹ 발표된 이래, 티탄화합물을 이용한 스티렌의 중합에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다.^{2~4} 전보에서는⁵ half-sandwich형 titanocene인 CpTiCl_3 , indenyltitanium trichloride (IndTiCl_3) 및 pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride (Cp^*TiCl_3) 등의 촉매구조에 따른 중합거동을 조사하였다.

본 논문에서는 CpTiCl_3 , IndTiCl_3 및 Cp^*TiCl_3 등의 촉매를 사용한 스티렌 중합에서 공촉매인 modified methylaluminoxane (MMAO)의 양, 중합온도, 스티렌의 농도, 촉매성분의 숙성 등의 중합조건이 촉매활성과 sPS의 입체규칙성, 분자량 및 녹는점 등에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

실험에 사용한 시약 및 촉매는 전보와⁵ 동일하며, 중합방법 및 중합체의 분석도 전과 동일한 방법으로⁵ 행하였다.

결과 및 고찰

Cyclopentadienyltitanium trichloride (CpTiCl_3), indenyltitanium trichloride (IndTiCl_3) 및 pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride (Cp^*TiCl_3) 등의 촉매를 이용한 스티렌 중합에서 공촉매인 modified methylaluminoxane (MMAO)양, 중합온도, 스티렌의 농도, 촉매성분의 숙성 등의 중합조건이 촉매활성, 생성된 신디오택틱 폴리스티렌(sPS)의 신디오택틱 지수(SI), 중량평균분자량(M_w), 다분산성지수(M_w/M_n) 및 녹는점(T_m) 등에 미치는 영향을 조사하였다.

MMAO양의 영향. 공촉매로 사용한 MMAO양

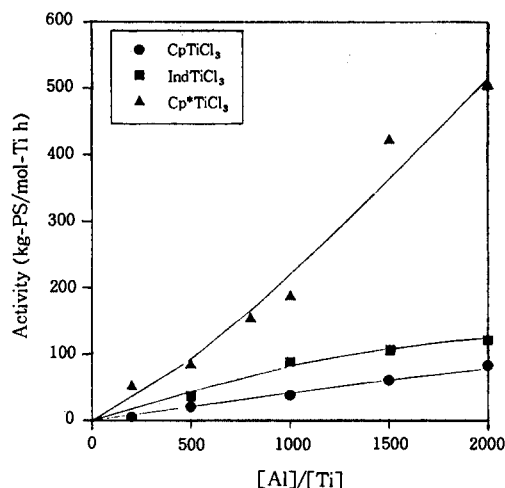


Figure 1. Effect of MMAO concentration on the catalyst activity for titanocene catalysts. Polymerization conditions are corresponding to Table 1.

의 변화에 따른 촉매활성을 조사하여 Fig. 1에 나타내었다.

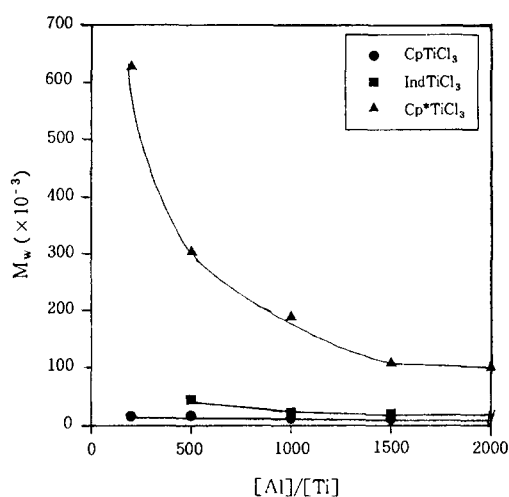
CpTiCl_3 , IndTiCl_3 및 Cp^*TiCl_3 세 촉매에서 모두 MMAO의 양이 증가할수록 촉매활성이 증가하였다. 이러한 결과는 균일계 촉매에서 일반적인 것으로⁶ MMAO에 의해 Ti^{+4} 가 sPS 중합의 촉매활성종인 Ti^{+3} 로 환원되기 때문이다.⁷

이미 발표된 바와 같이^{5,9} CpTiCl_3 에 비해 IndTiCl_3 의 촉매활성이 약간 높았다. Cp^*TiCl_3 가 가장 높은 촉매활성을 나타내었는데 그 이유는 Cp 리간드에 전자주개인 메틸기가 치환되어 있기 때문이다.¹⁰ MMAO양에 따라 촉매활성의 증가폭이 Cp^*TiCl_3 에 대해 뚜렷하였으며, 따라서 $[\text{Al}]/[\text{Ti}]=2000$ 에서 Cp^*TiCl_3 의 촉매활성이 CpTiCl_3 에 비해 6배 이상 높았다.

MMAO 양의 변화에 따른 생성 sPS의 M_w 도 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 사용한 촉매 모두에 있어서 MMAO 양이 증가할수록 sPS의 M_w 가 감소하였는데, 이는 MMAO에 의한 사슬이동반응이⁷ 상대적으로 증가하기 때문이다. 전보에서도⁵ 살펴보았듯

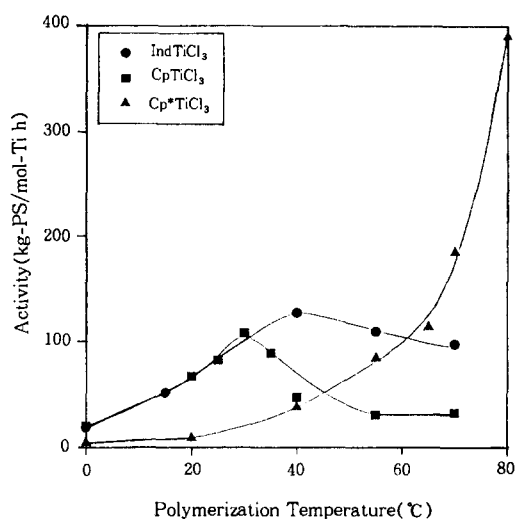
Table 1. Effect of MMAO Concentration on SI, M_w/M_n and T_m of sPS Obtained with Various Titanocene Catalysts

[Al]/[Ti]	CpTiCl ₃ ^a			IndTiCl ₃ ^b			Cp*TiCl ₃ ^c		
	SI(wt%)	M_w/M_n	T_m (°C)	SI(wt%)	M_w/M_n	T_m (°C)	SI(wt%)	M_w/M_n	T_m (°C)
200	78.1	2.0	251.8	—	—	—	90.5	2.2	269.4
500	93.2	2.0	253.9	92.3	1.8	266.7	92.4	2.0	270.4
1000	89.0	2.0	254.1	93.3	1.9	267.1	96.7	1.9	269.6
1500	91.8	1.9	252.0	93.1	1.9	266.4	95.8	1.9	269.0
2000	91.3	1.9	250.5	92.1	1.9	264.0	95.6	1.9	270.9

^a Polymerization conditions : [Ti] = 3.1×10^{-6} , [St] = 0.348 mol/L, 40 °C, 3 h.^b Polymerization conditions : [Ti] = 5.5×10^{-6} , [St] = 0.348 mol/L, 40 °C, 1 h.^c Polymerization conditions : [Ti] = 3.2×10^{-6} , [St] = 1.044 mol/L, 70 °C, 2 h.**Figure 2.** Effect of MMAO concentration on the molecular weight of sPS for titanocene catalysts. Polymerization conditions are corresponding to Table 1.

이 전자주계인 메틸기를 가진 Cp*TiCl₃로 얻은 sPS의 M_w 가 가장 높게 나타났다. 이는 리간드에 전자주계인 메틸기가 치환됨에 따라 티탄활성점이 안정화되기 때문이라고¹⁰ 생각된다. 따라서 분자량의 감소 원인이 되는 β -hydrogen elimination,¹¹ 단량체에 의한 사슬이동반응⁸ 이외에 공촉매인 MMAO에 의한 사슬이동반응⁷ 분자량 감소의 큰 요인인 것을 알았다.

그리고 MMAO양의 변화에 따른 sPS의 SI, M_w/M_n 및 T_m 등도 조사하여 Table 1에 나타내었다. 각 촉매에 있어서 MMAO의 양에 따라 sPS의 SI는 약간 증가한 경향을 보였으나, M_w/M_n 및 T_m 은 크게 영향을 받지 않았다. MMAO의 양에 관계없이,

**Figure 3.** Effect of polymerization temperature on catalyst activity for titanocene catalysts. Polymerization conditions are corresponding to Table 2.

Cp*TiCl₃로 얻은 sPS의 SI 및 T_m 이 가장 높게 나타난 반면에, CpTiCl₃의 경우가 가장 낮았다.

중합온도의 영향. 중합온도에 따른 촉매활성의 변화를 조사하여 Fig. 3에 나타내었다. CpTiCl₃는 30 °C에서, IndTiCl₃는 40 °C 부근에서 최대활성이 나타났고 그 이하와 이상에서는 감소하였다. Cp*TiCl₃의 경우에는 80 °C까지 촉매활성이 계속 증가하였다. 중합온도가 55 °C 부근에서는 IndTiCl₃가 Cp*TiCl₃에 비해 촉매활성이 높았으나, 그 이상에서는 Cp*TiCl₃의 촉매활성이 가장 높게 나타났다. 이는 리간드에 전자주계인 메틸기가 치환됨에 따라¹⁰ 티탄활성점이 안정화되어 중합온도가 증가하여도 활성점이 소멸되

Table 2. Effect of Polymerization Temperature on SI, M_w/M_n and T_m of sPS for Titanocene Catalysts

Temp. (°C)	CpTiCl ₃ ^a			IndTiCl ₃ ^b			Cp*TiCl ₃ ^c		
	SI(wt%)	M_w/M_n	T_m (°C)	SI(wt%)	M_w/M_n	T_m (°C)	SI(wt%)	M_w/M_n	T_m (°C)
0	—	1.9	259.9	92.8	1.9	270.2	—	2.0	268.0
15	—	—	—	91.9	2.0	269.0	—	—	—
20	91.9	1.9	256.3	—	—	—	—	2.0	269.7
25	91.6	2.1	256.0	—	—	—	—	—	—
30	92.2	2.0	256.2	—	—	—	—	—	—
35	92.3	2.0	257.0	—	—	—	—	—	—
40	90.6	2.0	258.7	93.0	2.0	267.1	93.6	1.9	268.2
55	87.8	2.0	249.7	94.3	1.9	266.5	95.5	2.1	269.7
65	—	—	—	—	—	—	95.6	2.3	270.6
70	73.7	1.9	244.7	93.2	2.0	264.4	96.7	1.9	269.6
80	—	—	—	—	—	—	95.5	2.1	268.9

^a Polymerization conditions : [Ti]= 3.1×10^{-6} , [Al]/[Ti]=1000, [St]=1.044 mol/L, 3 h.

^b Polymerization conditions : [Ti]= 5.5×10^{-6} , [Al]/[Ti]=1000, [St]=0.348 mol/L, 1 h.

^c Polymerization conditions : [Ti]= 3.2×10^{-6} , [Al]/[Ti]=1000, [St]=1.044 mol/L, 2 h.

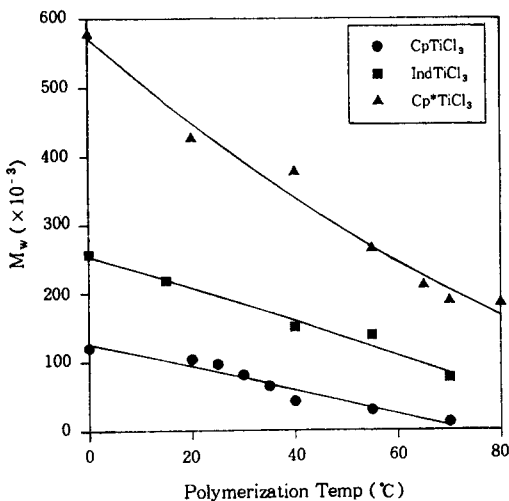


Figure 4. Effect of polymerization temperature on molecular weight of sPS for titanocene catalysts. Polymerization conditions are corresponding to Table 2.

지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 중합온도에 따른 sPS의 M_w 의 변화를 나타내었다. 일반적인 균일계 촉매에서와 마찬가지로, 세 촉매계 모두에서 중합온도가 증가할수록 분자량은 급격히 감소하였다. 이는 스티렌 단량체나 MMAO에 의한 사슬이동반응보다도 중합온도 증가에 따라 β -hydro-gen elimination 반응이¹¹ 상대적으로 증가되어 분자량이 감소한 것으로 생각된다.

중합온도 변화에 따른 sPS의 SI, M_w/M_n 및 T_m 을 조사하여 Table 2에 나타내었다. IndTiCl₃와 Cp*TiCl₃ 촉매를 사용하였을 때 중합온도가 증가하여도 sPS의 SI와 T_m 은 큰 변화가 없었으나, CpTiCl₃에서는 중합온도가 20 °C에서 70 °C로 증가하였을 때 SI는 91.9 wt%에서 73.7 wt%로 T_m 은 259.9 °C에서 244.7 °C로 크게 감소하였다. 이는 중합온도가 증가함에 따라 SI와 T_m 의 감소는 생성 sPS의 분자량이 낮기 때문으로 생각된다. 세 촉매에서 sPS의 M_w/M_n 는 중합온도에 관계없이 2.0 정도로 거의 일정하였다.

스티렌 농도의 영향. 0.087-1.392 mol/L의 범위에서 스티렌의 농도 변화에 따른 촉매활성을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. CpTiCl₃의 경우는 촉매활성이 스티렌의 농도에 크게 영향을 받지 않았지만, IndTiCl₃와 Cp*TiCl₃의 경우에는 1.0 mol/L 이상에서 급격히 증가하였다. 이와같이 스티렌 단량체의 농도 증가에 따른 촉매활성의 증가폭이 촉매종류에 따라 차이가 나는 이유는 현재로서는 분명하지 않으나, 용제인 톨루엔과 스티렌의 상대적 양이 촉매활성에 영향을 줄 수 있다고 생각된다.

Fig. 6에는 스티렌의 농도 변화에 따른 sPS의 M_w 변화를 나타내었다. 스티렌의 농도 변화에 따른 분자량의 변화에서도 촉매활성의 변화와 마찬가지로, CpTiCl₃의 경우 분자량이 가장 낮고, 스티렌의 농도가 1.392 mol/L에서도 분자량이 5만 이하로 크게 증

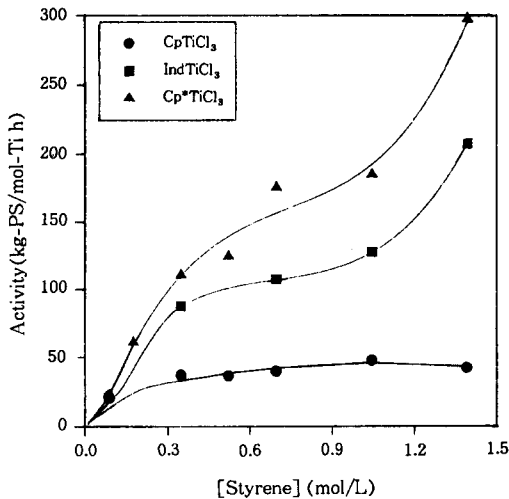


Figure 5. Effect of styrene concentration on catalyst activity for titanocene catalysts. Polymerization conditions are corresponding to Table 3.

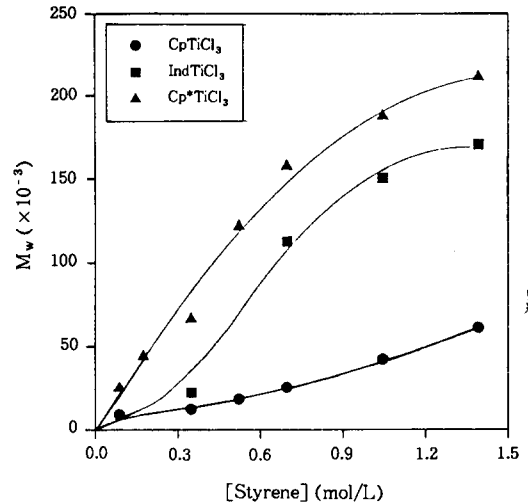


Figure 6. Effect of styrene concentration on molecular weight of sPS for titanocene catalysts. Polymerization conditions are corresponding to Table 3.

Table 3. Effect of Styrene Concentration on SI, M_w/M_n and T_m of sPS for Titanocene Catalysts

[Styrene] mol/L	CpTiCl ₃ ^a			IndTiCl ₃ ^b			Cp*TiCl ₃ ^c		
	SI(wt%)	M_w/M_n	T_m (°C)	SI(wt%)	M_w/M_n	T_m (°C)	SI(wt%)	M_w/M_n	T_m (°C)
0.087	54.1	2.0	231.4	—	—	—	94.7	1.9	261.2
0.174	—	—	—	—	—	—	98.0	2.0	268.3
0.348	89.0	2.0	254.1	93.3	1.9	267.1	97.4	2.0	270.0
0.522	94.5	2.0	257.6	—	—	—	97.3	2.0	269.9
0.696	93.2	2.0	258.1	94.1	2.5	268.0	94.6	1.9	269.8
1.044	90.6	2.0	258.7	93.2	2.0	268.2	96.7	1.8	269.6
1.392	85.4	2.1	256.0	92.1	2.4	268.4	94.6	2.1	269.4

^a Polymerization conditions : [Ti] = 3.1×10^{-6} , [Al]/[Ti] = 1000, 40 °C, 3 h.

^b Polymerization conditions : [Ti] = 5.5×10^{-6} , [Al]/[Ti] = 1000, 40 °C, 1 h.

^c Polymerization conditions : [Ti] = 3.2×10^{-6} , [Al]/[Ti] = 1000, 70 °C, 2 h.

가하지 않았다. 하지만 IndTiCl₃와 Cp*TiCl₃ 촉매에서는 스티렌의 농도가 증가할수록 분자량이 급격히 증가하였고, Cp*TiCl₃의 경우에는 스티렌의 농도가 1.392 mol/L에서 분자량이 20만 정도로 높았다.

스티렌 농도 변화에 따른 생성 sPS의 SI, M_w/M_n 및 T_m 을 조사하여 Table 3에 나타내었다. CpTiCl₃ 촉매의 경우에는 스티렌의 농도가 낮은 경우에 생성 sPS의 SI가 낮았는데, 이는 저분자량의 sPS도 methylethylketone에 일부 추출될 수 있기 때문이다.^{6,13} IndTiCl₃ 및 Cp*TiCl₃의 경우에는 스티렌의 농도가 증가하여도 SI 및 T_m 은 거의 변화가 없었다.

다분산성지수는 세 촉매계의 경우 모두 2.0 정도로 스티렌의 농도에 관계없이 일정하였다.

숙성시간의 영향. MgCl₂담지 TiCl₄/triethylaluminium (TEA) 촉매계를 사용한 에틸렌이나 프로필렌의 중합에서 촉매성분을 숙성시키면 활성이 증가한다고 하였다.¹⁴ 이러한 관점에서 세 종류의 titanocene을 MMAO와 일정시간 숙성시킨 후 중합을 행하여 촉매성분의 숙성 시간이 중합에 미치는 영향을 조사하여 Table 4에 나타내었다.

IndTiCl₃의 경우는 숙성을 5분 하였을 때, 숙성전에 비해 촉매활성과 분자량이 크게 증가하였고, 숙성

Table 4. Effects of Aging Time on Activity and Molecular Weight of sPS for Titanocene Catalysts

Aging Time (min)	CpTiCl ₃ ^a			IndTiCl ₃ ^b			Cp*TiCl ₃ ^c		
	Activity ^d	$M_w(\times 10^{-3})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	Activity ^d	$M_w(\times 10^{-3})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	Activity ^d	$M_w(\times 10^{-3})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
0	36.8	12	254.1	87.0	22	267.1	185.0	187	269.6
5	39.5	14	254.3	131.3	31	267.0	198.7	193	269.1
15	—	—	—	112.2	32	267.6	—	—	—
30	40.3	13	254.0	—	—	—	193.2	198	267.0
60	39.8	14	254.2	130.8	33	268.3	198.2	192	269.5

^a Polymerization conditions : [Ti] = 3.1×10^{-6} , [Al]/[Ti] = 1,000, [St] = 1.044 mol/L, 40 $^{\circ}\text{C}$, 3 h.

^b Polymerization conditions : [Ti] = 5.5×10^{-6} , [Al]/[Ti] = 1,000, [St] = 0.348 mol/L, 40 $^{\circ}\text{C}$, 1 h.

^c Polymerization conditions : [Ti] = 3.2×10^{-6} , [Al]/[Ti] = 1,000, [St] = 1.044 mol/L, 70 $^{\circ}\text{C}$, 2 h.

^d Activity : kg-PS/mol-Ti h.

시간을 60분으로 하여도 5분인 경우와 큰 차이가 없었다. 하지만 CpTiCl₃와 Cp*TiCl₃의 경우에는 촉매성분을 숙성시켜도 촉매활성과 분자량에 거의 영향이 없었다. 세 촉매계에서 촉매성분을 숙성시켜도 sPS의 T_m 은 변화가 없었고 M_w/M_n 은 1.9~2.1 정도로 일정하였다.

감사의 글: 이 논문은 1994년도 교육부 학술연구 조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. N. Ishihara, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
2. 이동호, 이동희, 고분자과학과 기술, **3**, 475 (1992).
3. 이동호, 윤근병, 고분자과학과 기술, **5**, 207 (1994).
4. J. C. W. Chien and Z. Salajka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1253 (1991).
5. 이동호, 윤근병, 이억형, 노석균, *Polymer(Korea)*, **19**, 700 (1995).
6. J. C. W. Chien and Z. Salajka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1243 (1991).
7. A. Zambelli, L. Oliva, and C. Pellecchia, *Macromolecules*, **22**, 2129 (1989).
8. A. Grassi, C. Pellecchia, P. Longo, and A. Zambelli, *Gazz. Chim. Ital.*, **117**, 65 (1987).
9. T. E. Ready, R. O. Day, J. C. W. Chien, and M. D. Rausch, *Macromolecules*, **26**, 5822 (1993).
10. T. H. Newman, E. Campbell, and M. T. Malaga, *Proceedings of MetCon '93, Catalyst Consultants Inc.*, Houston, Texas, May 26-28, 1993.
11. C. Pellecchia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, and A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 227 (1987).
12. A. Zambelli, P. Longo, C. Pellecchia, and A. Grassi, *Macromolecules*, **20**, 2037 (1987).
13. J. C. W. Chien, Z. Salajka, and S. Dong, *Macromolecules*, **25**, 3199 (1992).
14. V. Busico, P. Corradini, and L. D. Marino, *Makromol. Chem.*, **186**, 1279 (1985).