

$rac\text{-(EBI)M(NMe}_2)_2\text{(M=Zr, Hf)/AlR}_3\text{/[Ph}_3\text{C][B(C}_6\text{F}_5)_4]$

촉매를 이용한 α -올레핀의 중합

김 일[†] · 최창수 · 김기태

울산대학교 공과대학 화학공학부

(2000년 6월 8일 접수)

Polymerization of α -Olefin Catalyzed by $rac\text{-(EBI)M(NMe}_2)_2\text{(M=Zr, Hf)/AlR}_3\text{/[Ph}_3\text{C][B(C}_6\text{F}_5)_4]$

Il Kim[†], Chang Soo Choi, and Ki Tae Kim

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan, P.O. Box 18, Ulsan 680-749, Korea

[†]e-mail : ilkim@uou.ulsan.ac.kr

(Received June 8, 2000)

요약: 이소특이성 촉매인 $rac\text{-(EBI)M(NMe}_2)_2$ [EBI=1,2-ethylenebis-(1-indenyl); M=Zr ($rac\text{-1}$), M=Hf ($rac\text{-2}$)]와 공촉매계로서 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3\text{/[Ph}_3\text{C][B(C}_6\text{F}_5)_4]$ 를 이용하여 고차 α -올레핀의 중합특성을 조사하였다. 고차 α -올레핀의 중합은 높은 활성을 나타냈으며, $rac\text{-1}$ 과 $rac\text{-2}$ 의 두 촉매계는 유사한 중합거동을 나타냈다. 중합 활성은 단량체의 크기와 중합된 고분자 가지의 길이에 의해 영향을 받았다. 단량체의 전환율은 1-pentene > 1-hexene > 1-octene > 1-decene의 순서로 감소하였다. 또한 합성된 폴리(α -올레핀)의 고유점도값과 시차주사열분석기에 의한 용융 거동도 유사한 경향을 나타냈다. 폴리(α -올레핀)은 매우 높은 이소타틱도 트리에드를 나타냈으며 $\text{poly(1-pentene)} < \text{poly(1-hexene)} < \text{poly(1-octene)} < \text{poly(1-decene)}$ 의 순서로 증가하였다. ^1H NMR과 Raman 스펙트럼을 이용한 고분자 사슬의 말단기 분석 결과로부터, 주로 일어나는 사슬정지반응은 말단에 포화된 메틸기를 생성하는 공촉매로의 전이이며, 소수 반응으로 비닐리덴, 삼차치환 및 비닐렌 이중결합을 생성하는 β -수소제거 반응이 일어남을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Polymerizations of higher α -olefins were carried out in toluene by using highly isospecific catalyst, $rac\text{-(EBI)M(NMe}_2)_2$ (EBI=1,2-ethylenebis-(1-indenyl); M=Zr ($rac\text{-1}$); M=Hf ($rac\text{-2}$)) in the presence of $\text{Al}(i\text{-Bu})_3\text{/[Ph}_3\text{C][B(C}_6\text{F}_5)_4]$. The polymerization of high α -olefin showed high activity and similar polymerization behavior. The polymerization activity was affected by both monomer size and lateral size of polymer chain. The conversion of monomer to polymer decreases with the increased lateral size in the order of 1-pentene > 1-hexene > 1-octene > 1-decene. The same dependences of melting behavior and intrinsic viscosity of polyolefin on lateral size were observed according to the results obtained by differential scanning calorimetry and intrinsic viscosity. All poly(α -olefin)s showed very high isotacticity (triad) and the isotacticity increases in the order of $\text{poly(1-pentene)} < \text{poly(1-hexene)} < \text{poly(1-octene)} < \text{poly(1-decene)}$. ^1H NMR and Raman spectra analysis showed that chain transfer to cocatalyst, which generates saturated methyl groups, is a main chain termination. The β -hydride eliminations, which generate unsaturated vinylidene, tri-substituted, and vinylene end group, are found to be minor chain terminations.

Keywords: isospecific, metallocene, catalysts, high α -olefin, polymerization.

서 론

일반적으로 모든 이소탁틱 고분자는 다양한 형태의 지글러-나타 촉매를 이용하여 이소특이성 중합을 통해 제조될 수 있다.¹⁻⁴ 그리고 이소특이성 중합을 위해 가장 우수한 성능을 나타내는 안사메탈로센(*ansa*-metallocene) 촉매는 대개 두개의 Cp (cyclopentadienyl) 고리나 인덴(indenyl) 고리 리간드를 연결시키는 가교기(bridging group)로 R_2Si -브리지를 함유하는 촉매들이다.⁵ 대개 안사메탈로센 촉매를 사용하여 α -올레핀의 이소특이성 중합을 수행하기 위해서는 합성이 까다로운 라세미 이성질체가 필요하므로 그 합성과정이 대단히 복잡하고 어려웠다. 따라서 최근 높은 입체특이성과 좁은 분자량분포를 가지는 고효율 단일 활성점의 촉매인 키랄성 안사메탈로센 촉매의 합성에 대한 연구와 이들을 이용한 α -올레핀의 높은 중합 속도와 높은 분자량의 고분자를 얻기 위한 균일계 중합에 대한 연구가 진행되고 있다.⁶

C_2 -대칭을 보이는 키랄성 안사메탈로센은 보통 Cp_2^{2-} 와 MCl_2 화합물 간의 염소치환반응에 의해 합성된다. 그러나 이러한 반응은 낮은 수율과 복잡한 분리 및 정제과정 때문에 비효율적이고 비경제적이다. 예를 들면, Brintzinger와⁷ Collins 등은⁸ $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 와 $(\text{EBI})\text{Li}_2$ 를 반응시켜 전형적인 안사메탈로센인 $rac\text{-(EBI)ZrCl}_2$ [$\text{EBI}=1,2\text{-ethylenebis-(1-indenyl)}$]를 합성하였지만 수율이 30~50%로 낮고, 경우에 따라서 재결정에 의한 순수한 화합물로 분리하는 것이 쉽지 않았다. 또한 Buchwald는 리튬염 대신에 칼륨염인 $(\text{EBI})\text{K}_2$ 를 사용하여 70%의 수율 [$rac/meso$ (라세미와 메조 이성질체의 비)=2/1]로 $(\text{EBI})\text{ZrCl}_2$ 를 얻었을 뿐이었다.⁹ 최근 Jordan 등은 $(\text{EBI})\text{H}_2$ 를 $\text{M(NMe}_2)_4$ (M=Zr, Hf)와 아민 제거 반응시키면¹⁰ 90%의 수율 [$rac/meso=13/1$]로 안사메탈로센 아마이드인 $(\text{EBI})\text{Zr(NMe}_2)_2$ 를 얻었고, 68%의 정제 수율로 순수한 $rac\text{-(EBI)Zr(NMe}_2)_2$ ($rac\text{-1}$)를,^{10c} 그리고 $rac\text{-(EBI)Hf(NMe}_2)_2$ ($rac\text{-2}$)를^{10e} $rac/meso=16/1$ 에서 85%의 수율로 효과적이고 입체 선택적으로 합성하였다. 이러한 $^{98}\text{Cp}_2\text{Zr(NR}_2)_2$ 는 AlR_3 로 직접 알킬화시키고 암모늄염 ($[\text{HNR}_3\text{Ph}][\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]$)이나 알킬추출제 ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]$)와 착물을 형성함으로써 이온화되어 올

레핀 중합을 위해 효과적으로 활성화할 수 있음이 입증되었다.¹¹ 그리고 이 아마이드 화합물인 $rac\text{-1}$ 과 $rac\text{-2}$ 는 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane, MAO)이나 AlR_3 /[Ph_3C][$\text{B(C}_6\text{F}_5)_4$]를 공촉매계로 사용하여 높은 이소특이성 폴리프로필렌(*i*PP)을 제조하였다.¹²

본 연구에서는 동일한 구조에서 중심 금속만을 달리할 때 보이는 고차 올레핀의 중합 거동을 조사하고, 합성된 폴리(α -올레핀)의 미세구조를 검토하기 위해서 높은 이소특이성을 나타내는 $rac\text{-1}$ 과 $rac\text{-2}$ 를 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 과 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]$ 를 공촉매계로 사용하여 다양한 고차 α -올레핀(1-pentene, 1-hexene, 1-octene 및 1-decene)의 중합을 수행하였다. 또한 α -올레핀의 중합에서 ^1H 와 ^{13}C NMR 및 Raman 분광분석 등을 이용한 분석을 통하여 사슬전 이반응에 의해 형성될 수 있는 말단기의 구조에 대해 검토하였다.

실 험

시약 및 재료. 모든 시약은 질소 분위기의 글로브 상자(glove box)내에서 취급하였다. 톨루엔은 사용하기 전에 나트륨에서 증류하였다. 중합에 사용되는 1-pentene, 1-hexene, 1-octene과 1-decene은 Aldrich사에서 구입하여 나트륨에서 증류시킨 후 분자체(4 Å)가 담긴 병에 보관하였다. $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 는 대한유화(주)에서 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 촉매 $rac\text{-1}$ ^{10a,b}과 $rac\text{-2}$ ^{10e} 그리고 음이온형 화합물인 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]$ 는 문헌의 방법에 따라 합성하였다.¹³

중 합. 중합은 글러브 상자 내에서 질소 분위기에 250 mL 초차 반응기에 80 mL 톨루엔을 도입한 후 1.0 M의 단량체(M), 37.5 mM의 촉매를 차례로 도입하였다. 여기에 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ ($[\text{Al}(i\text{-Bu})_3]/[rac\text{-1}]=75$, $[\text{Al}(i\text{-Bu})_3]/[rac\text{-2}]=30$)를 주입하여 촉매를 알킬화 시켰다. 이 혼합물을 글러브 상자에서 항온조로 옮겨 중합온도 30 °C로 맞춘 후 공촉매인 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]$ ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]/[rac\text{-1}]=1$, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]/[rac\text{-2}]=0.8$)를 도입하여 자석식 교반기를 이용하여 교반하면서 중합을 개시하였다. 정해진 시간동안 중합을 수행한 후 에탄올을 도입하여 중

합을 종료하고 다시 과량의 에탄올을 첨가하여 고분자를 침전시켜 분리하였다. 제조된 고분자는 50 °C에서 진공 건조시켰고, 생성물의 무게를 측정하여 넣어진 촉매의 양과 중합 시간으로 나누어 중합 활성을 구하였다.

합성된 고분자의 분석. 합성된 고분자는 사메틸실란(tetramethylsilane)을 내부표준물질로 사용하는 ^1H 와 ^{13}C NMR (Varian Unity Plus, 300 MHz) 분광분석기를 이용하여 80 °C에서 $\text{C}_6\text{D}_6/1,2,4\text{-trichlorobenzene-}d_3$ (1/5 v/v) 혼합용매 0.5 mL에 50 mg의 고분자를 용해시켜 분석하였다. Raman 스펙트럼은 Raman-Module FRA 106, CaF_2 beamsplitter와 Ge 검출기로 구성되어 있는 Bruker IFS55 FTIR 분광기를 사용하였다. 레이저의 세기는 200 mW이었으며, 시료는 둥근 모세관에 넣어서 180°의 산란 배열을 2 cm^{-1} 의 해상도로 측정하였다. 고분자의 열분석은 시차주사열분석기(DSC, Dupont Model 900)를 사용하여 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 또한 고분자의 고유점도값은 Ubbelohde 점도계를 이용하여 135 °C $\pm$ 0.1 °C에서 decahydronaphthalene에 용해시켜 측정하였다.¹⁴

결과 및 고찰

중합 활성 및 폴리(α -올레핀)의 물성. 중합결과를 Table 1에 정리하였다. 에틸렌과 프로필렌과 같은 저급 올레핀의 중합에서 나타나는 결과와 같이 중심 금속이 Zr일 때가 Hf일 때보다 높은 활성이 얻어졌다. 즉 1-hexene의 중합을 비교하여 보면 *rac*-1은 74.9%, *rac*-2는 38.17%의 전환율을 보였다. 소수

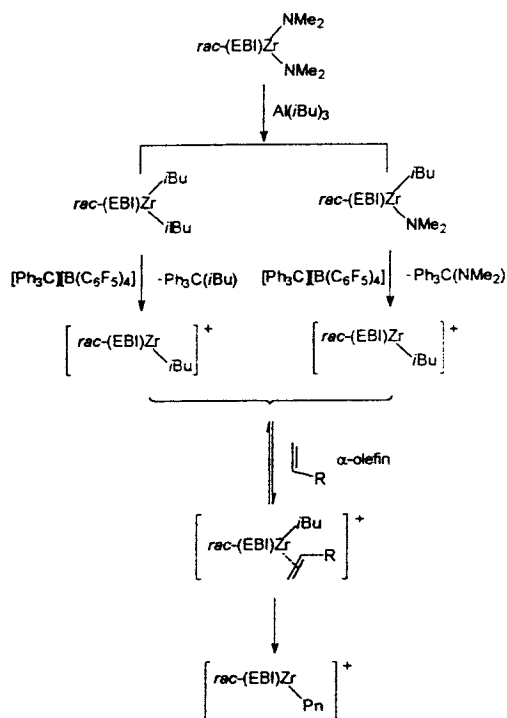
리간드(minor ligand)가 NMe_2 임에도 불구하고 메탈로센 중합에서 공촉매로 널리 사용되는 methylaluminoxane(MAO)를 사용하지 않고도 고차 올레핀에서 높은 수율을 보인 것은 *rac*-1과 *rac*-2가 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 에 의해 알킬화되며, 이후 음이온형 화합물인 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 를 도입함으로써 양이온형 알킬지르코늄 활성종이 형성되었음을 의미한다.¹⁵ 따라서 *rac*-1/ $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ / $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 와 *rac*-2/ $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ / $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 촉매계에서 활성종이 형성되는 과정은 Scheme 1과 같이 정리할 수 있다.

두 촉매를 이용하여 제조된 고분자의 형상은 poly(1-pentene)은 왁스형태, 나머지는 점성이 매우 높은 투명한 오일형태를 나타냈다. Table 1에 나타낸 것과 같이, 단량체에서 고분자로의 전환율은 촉매의 종류에 따라서 다르지만 동일 촉매에서 단량체의 크기가 증가함에 따라서 달라져 1-pentene > 1-hexene > 1-octene > 1-decene의 순서로 감소하였다. 단량체의 전환율에 영향을 미칠 수 있는 요소로는 고분자 사슬 측쇄의 크기와 단량체의 크기에 의한 중합속도 *pro*와 *con*효과가 있을 수 있다. *Pro*효과는 고분자 사슬의 측쇄가 클 경우에는 리간드들을 더 넓게 열어줌으로써 단량체의 삽입이 용이하게 하는 것이다. 이와 유사한 결과가 에틸렌과 α -올레핀의 공중합에서 보고된 바 있다.¹⁶ 따라서 이 경우에는 단량체의 크기가 클 때 전환율이 더 높아지게 된다. 이에 반하여 *con*효과는 일반적인 경우로서 단량체의 크기가 클 경우에는 크기가 작은 단량체에 비해 입체장애효과가 커지므로 고분자의 사슬에 삽입이 힘들게 된다. 중합의 결과로 볼 때 *con*효과가 지배적이기 때문에 전환율이 감소되는 것으로 보인다.

Table 1. The Results of Polymerization of Higher α -Olefins

cat.	monomer	$\bar{R}_p^a$	polymer yield (g)	conversion (%)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_f (J/g)	$[\eta]$
<i>rac</i> -1	1-pentene	0.623	4.77	85	-	-	53.5	3.33	0.38
	1-hexene	0.692	4.98	75	-	-	39.6	2.57	0.36
	1-octene	0.896	6.45	74	-	-	31.2	7.70	0.27
	1-decene	0.583	4.20	37	20.2	15.1	30.6	12.60	0.20
<i>rac</i> -2	1-hexene	0.358	2.59	38	-	-	41.3	0.91	0.59
	1-octene	0.167	1.20	13	-	-	28.1	1.20	0.37
	1-decene	0.128	0.92	8	-	-	25.3	21.60	0.30

^a $\times 10^{-6}$ g-poly(α -olefin)/mol-Zr hr.



폴리(α -올레핀)의 열적 거동을 DSC 분석을 통하여 알아보았으며 그 결과를 Figure 1과 2에 나타내었다. 중합과정에서의 이력을 없애기 위하여 시료의 온도를 100 °C로 완전 용융시키고 다시 20 °C까지 급냉한 후 10분간 재결정화한 시료를 10 °C/min의 승온속도로 하여 측정하였다. 승온과정에서 결정화에 의한 피크와 용융에 의한 피크를 볼 수 있었으며, 특히 Figure 1의 $rac\text{-1/Al}(i\text{-Bu})_3$ / [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]에 의해 제조된 poly(1-decene)의 경우에는 다른 고분자에 비해 결정화 피크가 크고 두개의 용융 피크가 나타났다.

승온하는 동안에 두 개의 흡열 피크가 나타나는 것은 고분자 사슬내에 몇 가지의 결정 형태를 포함하고 있는 경우나 고분자 주쇄와 측쇄의 용융, 그리고 다른 입체규칙성을 가지는 사슬에 기인한 것으로 알려져 있다.¹⁷ 그리고 몇몇 연구자들에 의해서 poly(1-tetradecene)과¹² poly(tridecene),¹ poly(1-decene)^{6f} 등의 고분자는 측쇄의 결정화가 일어난다고 보고된 바 있다. 따라서 Figure 1으로부터 poly(1-decene)

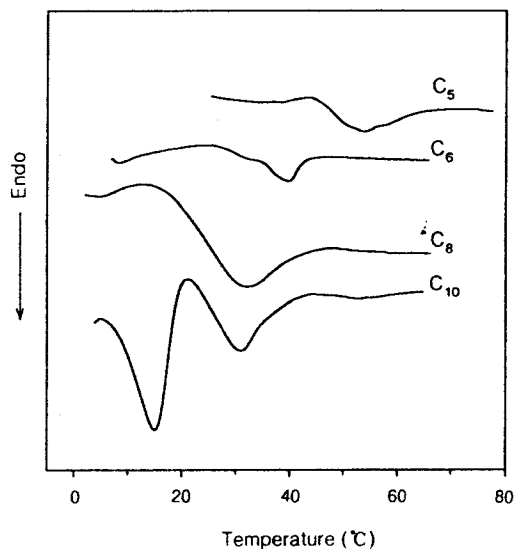


Figure 1. DSC thermograms of poly(1-pentene) (C₅), poly(1-hexene) (C₆), poly(1-octene) (C₈), and poly(1-decene) (C₁₀) polymerized by $rac\text{-1/Al}(i\text{-Bu})_3$ / [Ph₃C][B(C₆F₅)₄].

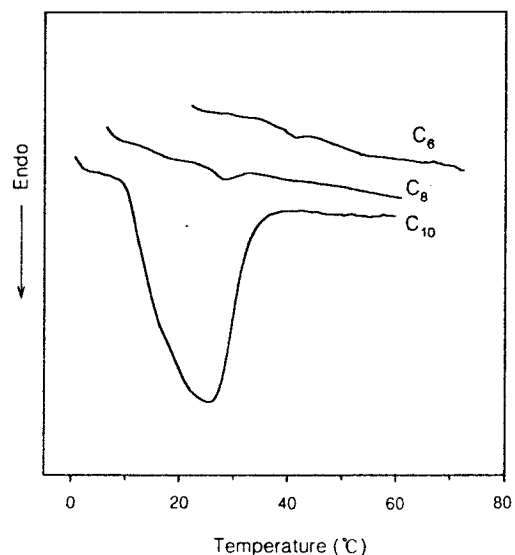
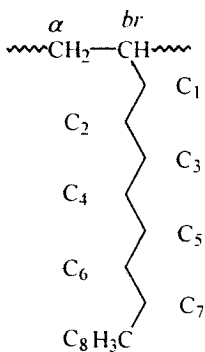


Figure 2. DSC thermograms of poly(1-hexene) (C₆), poly(1-octene) (C₈), and poly(1-decene) (C₁₀), polymerized by $rac\text{-2/Al}(i\text{-Bu})_3$ / [Ph₃C][B(C₆F₅)₄].

은 주쇄와 측쇄의 용융에 의해서 두 개의 흡열 피크를 보임을 알 수 있다. Table 1에 용융 시의 결정

화 온도 (T_c), 용융점 (T_m) 그리고 용융열 (ΔH_f)을 요약하였다. 고분자의 T_m 은 단량체의 크기가 증가할수록 감소됨을 알 수 있다.

Table 1에는 폴리(α -올레핀)의 고유점도 ($[\eta]$) 값을 나타내었다. *rac*-2에 의한 폴리(α -올레핀)이 다소 높은 고유점도값을 나타내었고, 고분자에서 측쇄의 길이가 증가할수록 고유점도값은 감소되었다. 중심 금속이 Hf일 때가 Zr일 때보다 높은 분자량이 얻어지는 결과는 이미 에틸렌이나 프로필렌의 중합에서 널리 알려져 있으며,⁵ 이 결과는 고차 α -올레핀의 중합에도 적용됨을 의미하는 결과라 할 수 있다.



폴리(α -올레핀)의 입체규칙도. 제조된 폴리(α -올레핀)의 입체규칙도를 알아보기 위하여 ^{13}C NMR을 이용하였다. Figure 3과 4에 두 측쇄에 의한 poly(1-pentene), poly(1-hexene), poly(1-octene) 그리고 poly(1-decene)의 ^{13}C NMR을 나타내었다.

또한 Figure 3과 4에서 얻은 화학변이값을 Table 2에 정리하였다. 비교를 위해서 Lindeman과 Adams의 방법에 의한 폴리(α -올레핀)의 계산된 화학변이값도 함께 나타내었다.^{19,20} 계산에 의한 값과 실험에 의한 값이 잘 일치함을 알 수 있었다. 모든 고분자들에서 주쇄에 있는 α 와 br 탄소와 측쇄에 있는 마지막 탄소(메틸기)는 거의 유사한 화학변이값을 보였으며, 측쇄의 C_1 탄소의 화학적 변이는 측쇄의 길이나 인접한 탄소의 영향에 의해서 각각 다소 차이를 보였다.

또한 C_1 탄소의 피이크 옆에는 몇 개의 매우 작은 피이크를 볼 수 있다. 이러한 피이크들은 C_1 탄소 주위에 나타나는 탄소들의 서로 다른 배열에 기인한 것으로서 이 피이크를 이용하여 폴리(α -올레핀)의 입

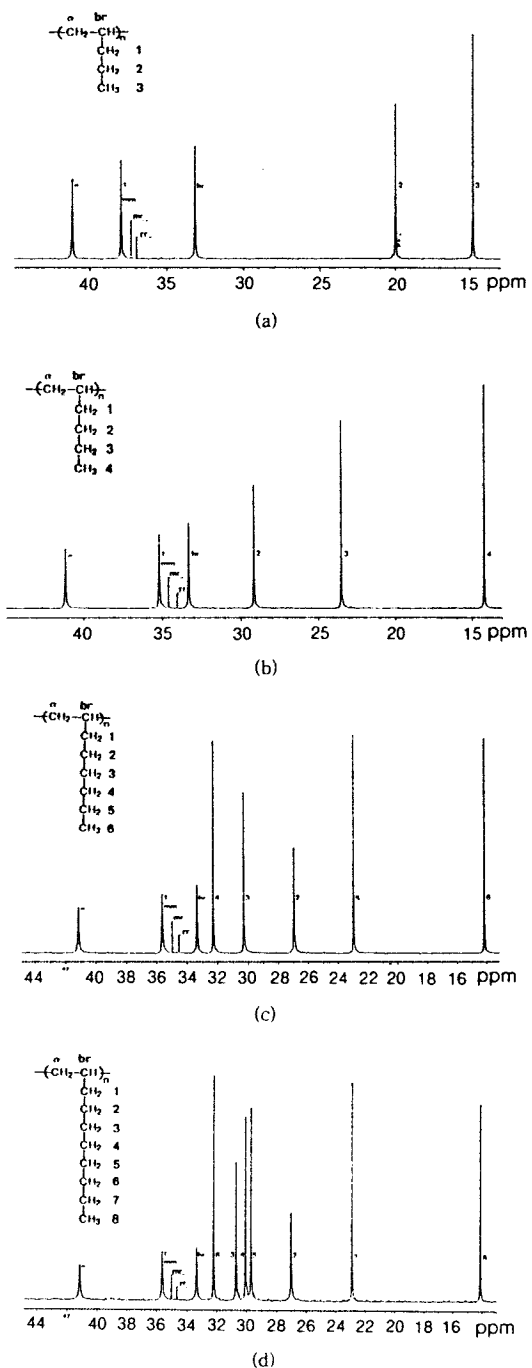


Figure 3. ^{13}C NMR spectra of (a) poly(1-pentene), (b) poly(1-hexene), (c) poly(1-octene), and poly(1-decene) polymerized by *rac*-1/Al(*i*-Bu)₃/[(Ph₃C)[B-(C₆F₅)₄].

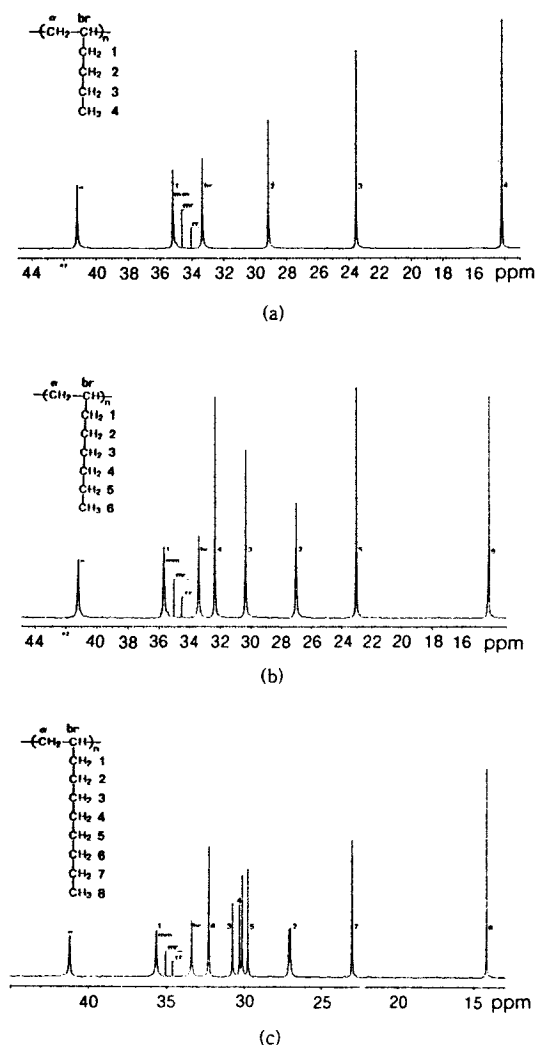


Figure 4. ¹³C NMR spectra of (a) poly(1-hexene), (b) poly(1-octene), and (c) poly(1-decene) polymerized by *rac*-2/Al(*i*-Bu)₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄].

체 규칙도를 추정할 수 있다. 그러나 이러한 입체 규칙도는 폴리프로필렌과는 달리 해상도의 한계 때문에 [mmmm] 펜타드(pentad)의 분율로는 구할 수 없었다. 최근 Asakura와 Doi는 고분자 사슬의 운동학과 배열에 따른 이소택 poly(1-butene)의 ¹³C NMR 스펙트럼을 연구 발표하였다.²¹ 입체배열에 기인한 화학변이의 분포는 폴리프로필렌의 스펙트럼보다 poly(1-butene)의 스펙트럼이 차이가 매우 적음

을 알 수 있었으며, 특히 메틸렌 탄소의 화학적 변이의 분포는 폴리프로필렌의 경우 2 ppm 이상 차이가 났지만 poly(1-butene)의 경우는 단지 0.2 ppm 정도만 차이가 날 뿐이었다.²² 이러한 두 고분자에서의 스펙트럼의 차이는 측쇄의 형태와 주쇄의 형태상의 특징의 차이에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 또한 이러한 차이는 고차 α -올레핀의 고분자들에서도 나타났다. [mm] 트리에드는 매우 쉽게 구분할 수 있었다. 예를 들면, Figure 3에서 [mm] 트리에드인 C₁탄소의 피이크는 37.94 ppm에 나타났으며, 또한 [mr]과 [rr] 트리에드에 해당하는 피이크가 37.30과 36.95 ppm에 매우 작게 나타났다. 두 촉매계에 의해 합성된 폴리(α -올레핀)의 입체규칙도를 알아보기 위하여 [mm], [mr] 및 [rr] 트리에드의 화학적 변이와 세기를 Table 3에 요약하였다. 이소택도의 척도라 할 수 있는 [mm] 트리에드는 단량체의 크기가 증가할수록 증가하였다. 유사한 조건에서 *rac*-1/Al(*i*-Bu)₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]과 *rac*-2/Al(*i*-Bu)₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] 촉매계에 의해 합성된 폴리프로필렌은 모두 89% 정도의 [mmmm] 펜타드를 나타낸다는 것이 보고된 바가 있다.^{12b} 따라서 두 촉매계에 의한 폴리(α -올레핀)의 이소택도는 폴리프로필렌 < poly(1-pentene) < poly(1-hexene) < poly(1-octene) < poly(1-decene)의 순서로 증가함을 알 수 있다.

말단기 분석을 통한 사슬이동반응 조사. 말단기와 내부 이중결합에 대한 분석을 통하여 촉매계에서 일어나는 사슬이동반응에 대한 정보를 수집하기 위하여 제조된 고분자의 ¹H NMR 분석을 행하였다. 모든 고분자의 ¹H NMR 스펙트럼은 Figure 5에 대표적으로 나타낸 poly(1-decene)의 스펙트럼과 촉매의 종류와 단량체의 종류에 상관없이 거의 유사하게 나타났다. Figure 5(a)에 나타낸 것과 같이 poly(1-decene)은 낮은 화학변이 영역에서 0.8~1.0 ppm 사이의 CH₃와 1.0~1.7 ppm 사이의 CH₂ 두 피이크를 보였다. 또한 높은 화학변이의 영역을 주의 깊게 살펴보면 말단기와 내부 결합의 정보를 얻을 수 있다. Figure 5(b)에 높은 화학변이 영역을 확장시켜 나타내었으며, 피이크에 해당하는 적절한 말단기나 내부 결합을 표시하였다. 이러한 이중결합의 영역에는 5.4 ppm과 5.3 ppm, 4.8~4.6 ppm에 해당하는

Table 2. Experimental and Calculated Chemical Shifts for the ^{13}C NMR Spectra of Poly(α -olefin)s

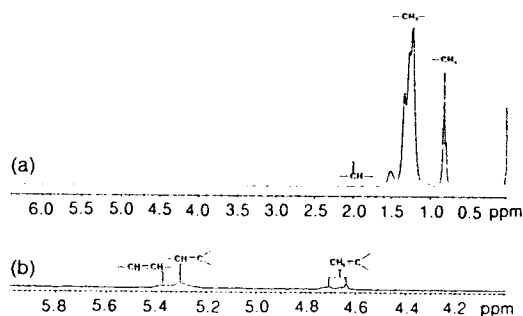
cat.	carbon	poly(1-pentene)		poly(1-hexene)		poly(1-octene)		poly(1-decene)	
		extl.	calc.	extl.	calc.	extl.	calc.	extl.	calc.
		(ppm)		(ppm)		(ppm)		(ppm)	
rac-1	α	41.12	39.48	41.15	39.48	41.15	39.48	41.14	39.48
	Br	33.16	32.91	33.32	32.91	33.35	32.91	33.35	32.91
	C ₁	37.94	36.91	35.19	34.22	35.63	34.47	35.63	34.97
	C ₂	19.96	20.20	29.15	29.96	26.96	27.52	27.03	27.52
	C ₃	14.80	14.35	23.53	22.90	30.29	29.96	30.70	30.21
	C ₄			14.21	13.86	32.29	32.40	30.07	29.96
	C ₅					22.97	22.65	29.71	29.71
	C ₆					14.15	13.86	32.22	32.40
	C ₇							22.91	22.65
rac-2	α			41.16	39.48	35.68	39.48	41.19	39.48
	Br			33.33	32.91	33.40	32.91	33.93	32.91
	C ₁			35.19	34.22	35.68	34.47	35.67	34.97
	C ₂			29.16	29.96	27.00	27.52	27.09	27.52
	C ₃			23.53	22.90	30.32	29.96	30.76	30.21
	C ₄			14.21	13.86	32.33	32.40	30.13	29.96
	C ₅					23.01	22.65	29.77	29.71
	C ₆					14.18	13.86	32.28	32.40
	C ₇							22.97	22.65
	C ₈							14.18	13.86

Table 3. Isotacticity of Poly(α -olefin)s

cat.	monomer	[mm] triad		[mr] triad		[rr] triad	
		chem. shift (ppm)	integral (%)	chem. shift (ppm)	integral (%)	chem. shift (ppm)	integral (%)
rac-1	1-pentene	37.94	97.2	37.30	2.3	36.95	0.5
	1-hexene	35.19	97.8	34.65	2.1	34.05	0.1
	1-octene	35.63	98.0	35.05	1.8	34.92	0.2
	1-decene	35.63	98.4	35.10	1.5	34.64	0.1
rac-2	1-hexene	35.19	97.7	34.65	2.2	34.06	0.1
	1-octene	35.68	97.8	35.08	1.8	34.97	0.4
	1-decene	35.67	98.5	35.10	0.8	34.65	0.7

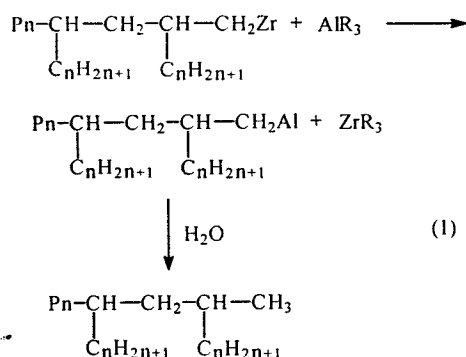
비닐렌과 삼차치환, 비닐리덴 이중결합이 나타났다.²³ 이와 같이 다양한 이중결합이 고분자 사슬에 나타난 것은 다양한 사슬정지반응이 중합과정에서 일어났음을 의미한다.²⁴

일반적으로, 사슬전이제로 작용하는 수소가 없는 경우에도 고분자 사슬의 성장이 비닐리덴 말단기를 생성하는 β -수소제거반응과 단량체로의 사슬전이반


Figure 5. ^1H NMR spectra of poly(1-decene), selected as a representative poly(α -olefin) produced in this study.

응에 의해서 정지될 수 있다. 그리고 삼차치환 이중결합은 고분자 사슬의 재배열 반응이 일어난 후 β -수소제거반응에 생성되며, 또한 비닐렌 이중결합도 β -수소제거반응에 의해 생성될 수 있다.²⁴ 그러나, 이러한 이중결합들을 생성시키는 반응은, ^1H NMR 스펙트럼을 통해서 볼 때, 포화된 말단기보다 상대적으로 매우 적은 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에 의

한 고분자들의 사슬전이반응은 β -수소제거반응보다는 공촉매로의 사슬전이가 주로 발생한다는 것을 알 수 있었다. 공촉매인 AlR₃로의 고분자 사슬전이가 일어날 경우 고분자 사슬에는 포화된 말단기가 생성되며,^{23a} 이 사슬전이반응이 *rac*-1과 *rac*-2를 이용한 고차 α -올레핀 중합의 주 사슬전이반응으로 생각된다.



폴리(α -올레핀)의 Raman 스펙트럼. Raman 분광법은 폴리부타디엔에 함유된 *cis*와 *trans* 비닐기의 구별과 같은 이성질체의 분석에 사용할 수 있다.²⁵ 따라서 제조된 고분자의 미세구조를 알아보기 위해 두 촉매계에 의한 폴리(α -올레핀)의 Raman 스펙트럼을 측정하여 Figure 6과 7에 나타냈다.

포화 결합의 -C-H 신축진동에 의한 매우 큰 피크가 2700~3100 cm⁻¹의 영역에서 나타났다. 2962와 2872 cm⁻¹의 피크는 포화 말단기인 -CH₃의 비대칭 및 대칭 신축진동에 의한 것이며, -CH₂-의 대칭 신축진동에 의한 피크는 2850 cm⁻¹에 나타났다. 또한 측쇄가 붙은 탄소의 -C-H 신축진동은 2890 cm⁻¹에 나타났다. 이러한 피크의 세기를 비교하여 보면 단량체의 크기가 증가할수록 -CH₃ 피크(2962와 2872 cm⁻¹)는 감소하였으나, 반면에 -CH₂- 피크(2850 cm⁻¹)는 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 단량체의 크기가 증가함에 따라 측쇄의 -CH₂-가 증가하기 때문이다. 또한 800~1500 cm⁻¹사이의 지문영역을 살펴보면, 1000~1200 cm⁻¹에서 C-H 결합의 in-plane 휨진동이 나타나고, 800~900 cm⁻¹에서는 C-H결합의 out-of-plane 휨진동이 나타났다. 그러나 C=C 이중결합의 신축진동을 나타내는 1640 cm⁻¹에는 거의 피크가

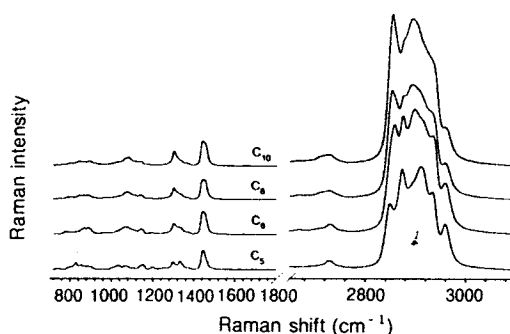


Figure 6. Raman spectra of poly(1-pentene) (C₅), poly(1-hexene) (C₆), poly(1-octene) (C₈), and poly(1-decene) (C₁₀), polymerized by *rac*-1/Al(*i*-Bu)₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄].

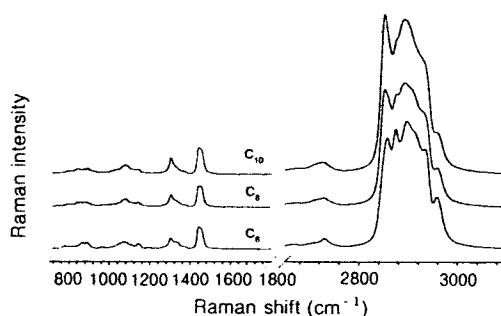


Figure 7. Raman spectra of poly(1-hexene) (C₆), poly(1-octene) (C₈), and poly(1-decene) (C₁₀), polymerized by *rac*-2/Al(*i*-Bu)₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄].

나타나지 않았다. 이는 ¹H NMR에서 해당하는 피크가 매우 작게 나타난 것과 일치하는 결과로 폴리올레핀의 사슬내에는 β -수소제거반응에 의해 형성된 이중결합이 많지 않다는 것을 확인시켜주는 결과라 할 수 있다.

결론

중심 금속을 Zr, Hf으로 달리한 이소특이성 안사 메탈로센 촉매를 이용하여 고차 α -올레핀인 1-pentene, 1-hexene, 1-octene 및 1-decene의 중합을 수행하였다. 중심 금속이 Zr인 *rac*-1 촉매가 Hf인 촉매보다 높은 활성을 보인 반면 낮은 분자량의 고분자를 형성하였다. 중합의 활성은 촉매의 종류 외에도 단량체의 크기와 중합된 고분자 측쇄의 길이에 의해

영향을 받아 단량체의 고분자로의 전환율은 1-pentene > 1-hexene > 1-octene > 1-decene의 순서로 감소하였다. 또한 고유점도값과 DSC에 의한 녹는점에서도 같은 경향을 나타냈다.

제조된 폴리(α -올레핀)은 매우 높은 이소타틱도([*mm*] 트리어드)를 보였으며, 입체규칙도는 poly(1-pentene) < poly(1-hexene) < poly(1-octene) < poly(1-decene)의 순서로 증가하였다. 그 결과 제조된 고분자들은 용융 피이크를 나타냈다. ^1H NMR과 Raman 스펙트럼을 이용한 고분자 미세구조 분석 결과 두 측매로 제조된 고분자 사슬에는 비닐리덴과 삼차치환, 비닐렌 이중결합 그리고 포화 말단기가 함유되어 있었으며, 두 측매계에서 주로 발생하는 사슬정지반응은 포화된 메틸기를 생성하는 AlR_3 로의 전이였으며, 비닐리덴과 삼차치환, 비닐렌 이중결합을 생성하는 β -수소제거반응은 활발하지 않은 것으로 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 울산대학교 교비연구비 지원(2000년)에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. J. S. Wang, R. S. Porter, and J. R. Knox, *Polym. J.*, **10**, 619 (1978).
2. D. W. Aubrey and A. Barnatt, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **6**, 241 (1968).
3. J. C. W. Chien, C. I. Kuo, and T. Ang, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **23**, 723 (1985).
4. K. Soga, D. H. Lee, T. Shiono, and N. Kashiwa, *Makromol. Chem.*, **190**, 2683 (1989).
5. Reviews (a) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907 (1996). (b) O. Olagoke, A. Muhammad, and W. Kaminsky, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C37**(3), 519 (1997). (c) M. R. Ribeiro, A. Deffieux, and M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1224 (1997). (d) A. M. Thayer, *Chem. Eng. News*, **73**(37), 15 (1995). (e) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, and R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995). (f) K. B. Sinclair and R. B. Wilson, *Chem. Ind.*, 857 (1994). (g) P. C. Mhring and N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, **479**, 1 (1994). (h) U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jungling, R. M. Ihaupt, and F. Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994). (i) W. Spaleck, F. Kuber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, and E. F. Paulus, *Organometallics*, **13**, 954 (1994). (j) A. D. Horton, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 158 (1994). (k) M. Farina, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 80 (1994).
6. (a) W. Kaminsky, in *Methoden der Organischen Chemie*, J. Galbe and G. Thieme-Verlag, Eds., p. 894 Houben-Weyl, Stuttgart, 1986. (b) A. Fries, T. Mise, A. Matsumoto, H. Ohmori, and R. Wakatsuki, *Chem. Commun.*, 783 (1996). (c) H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980). (d) P. Pino and R. Mülhaupt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 857 (1980). (e) T. Asakura, K. Omaki, S. N. Zhu, and R. Chujo, *Polym. J.*, **16**, 717 (1984). (f) B. Pena, J. A. Delgado, A. Bello, and E. Perez, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 353 (1991).
7. F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Hutter, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **288**, 63 (1985).
8. (a) S. Collins, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, and D. G. Ward, *J. Organomet. Chem.*, **342**, 21 (1988). (b) S. Collins, B. A. Kuntz, and Y. Hong, *J. Org. Chem.*, **54**, 4154 (1989).
9. R. B. Grossman, R. A. Doyle, and S. L. Buchwald, *Organometallics*, **10**, 1501 (1991).
10. (a) R. F. Jordan and G. M. Diamond, WO 9523979, 1995. (b) G. M. Diamond, S. Rodewald, and R. F. Jordan, *Organometallics*, **14**, 5 (1995). (c) G. M. Diamond, R. F. Jordan, and J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8024 (1996). (d) J. N. Christopher, R. F. Jordan, L. Petersen, and V. G. Young, Jr., *Organometallics*, **16**, 3044 (1997). (e) G. M. Diamond, R. F. Jordan, and J. L. Petersen, *Organometallics*, **15**, 4030 and 4045 (1996). (f) J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan, and L. Petersen, *Organometallics*, **15**, 4038 (1996).
11. (a) I. Kim and R. F. Jordan, *Macromolecules*, **29**, 491 (1996). (b) R. F. Jordan, G. M. Diamond, J. N. Christopher, and I. Kim, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **37**, 256 (1996). (c) I. Kim and R. F. Jordan, *Polym. Bull.*, **39**, 325 (1997). (d) I. Kim, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A34**(2), 293 (1998). (e) I. Kim, Y. S. Shin, and C. S. Choi, *Polym. Sci. Tech. (Korea)*, **9**, 24 (1998).

12. (a) G. N. Hwang and I. Kim, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A35**(12), 1987 (1998). (b) J. M. Zhou and I. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 2973 (1999).
13. (a) J. A. Ewen and M. J. Elder, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **66**, 179 (1993). (b) J. C. W. Chien and W. M. Tsai, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **66**, 141 (1993). (c) J. C. W. Chien and B. Xu, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 109 (1993).
14. (a) I. Kim and R. F. Jordan, in *Proceedings of 4th International Congress on Metallocene Polymers (Metallocenes Asia 97)*, Schotland Business Research, p. 253, 1997. (b) I. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 875 (1999). (c) J. M. Zhou and I. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 1071 (1999).
15. I. Kim, *J. Macromol. Sci., Pure & Appl. Chem.*, **A35**(2), 293 (1998).
16. (a) J. Koivumaki, G. Fink, and J. V. Seppela, *Macromolecules*, **27**, 6254 (1994). (b) N. Herfert, P. Montag, and G. Fink, *Macromol. Chem.*, **194**, 3167 (1993).
17. (a) N. A. Plate and U. P. Shibaev, in *Comb-shaped Polymers and Liquid Crystals*, Plenum Press, New York, 1987. (b) A. L. Segre, F. Andruzzi, D. Lupinacci, and P. L. Magagnini, *Macromolecules*, **14**, 1845 (1981).
18. G. Trafara, R. Koch, K. Blum, and D. Hummel, *Macromol. Chem.*, **177**, 1089 (1976).
19. J. C. Randall, in *Polymer Characterization by ESR and NMR*, ACS Symp. Ser. NO. 142, A. E. Woodward and F. A. Bovey, Eds., American Chemical Society, Washington, 1980.
20. L. P. Lindeman and J. Q. Adams, *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971).
21. T. Asakura and Y. Doi, *Macromolecules*, **16**, 786 (1983).
22. U. W. Suter and P. J. Flory, *Macromolecules*, **8**, 765 (1975).
23. (a) A. Rossi, G. Odian, and J. Zhang, *Macromolecules*, **28**, 1739 (1995). (b) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, in "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5th Ed., p. 215, Wiley, New York, 1991.
24. (a) V. Busico, R. Cipullo, J. C. Chadwick, J. F. Modder, and O. Sudmeijer, *Macromolecules*, **27**, 7538 (1994). (b) U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jungling, R. Mülhaupt, and F. Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994). (c) T. Tsutsui, A. Mizuno, and N. Kashiwa, *Polymer*, **30**, 428 (1989).
25. H. G. M. Edwards, A. F. Johnson, and I. R. Lewis, *J. Raman Spectrosc.*, **24**, 435 (1993).