Polymer (Korea) Vol. 26, No. 3, pp 410 414 (2002)

단 신

Ferrocene-Based Diimine Pd(Ⅱ) 촉매로 얻은 폴리(메틸메타크릴레이트)의 유리전이온도

박태학、이동호†、김태정*、박동규*
경북대학교 고분자공학과, *공업화학과
(2002년 2월 15일 접수, 2002년 4월 29일 채택)

Glass Transition Temperature of Poly(methyl methacrylate) Obtained with Ferrocene-Based Diimine Pd(Ⅱ) Catalyst

Tae Hark Park, Dong-Ho Lee† , Tae Jeong Kim*, and Dong Kyu Park*
Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
**Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*
e-mail : leedh@bh.knu.ac.kr
(Received February 15, 2002;accepted April 29, 2002)

요 약: 중심 금속을 안정화시킬 수 있는 ferrocene-based diimine 리간드를 가지고 낮은 산소 친화성을 가진 후전이금속인 Pd 촉매를 합성하여, 극성 단량체인 메틸메타크릴레이트(MMA)의 중합에 사용하였다. 중합계 내의 impurity scavenger로 triisobutylaluminium (TIBA)를 사용하였을 때에, 중합온도와 [TIBA]/[Pd] 몰비가 생성 중합체(PMMA)의 수율 및 유리전이온도(T_g)에 미치는 영향을 조사하였다. PMMA의 수율은 40 50 ℃의 중합온도 및 2000 3000의 [TIBA]/[Pd] 몰비에서 가장 높았다. PMMA의 T_g는 중합온도에는 크게 영향을 받지 않으나, [TIBA]/[Pd] 몰비에 의존한다는 것을 관찰할 수 있었다. PMMA의 T_g의 변화를 PMMA의 미세구조와 연관시켜 조사한 결과, PMMA의 T_g가 이소탁틱도와 직선적 관계를 가짐을 알았다.

ABSTRACT : The late transition Pd catalyst of low oxophilicity that has ferrocene-based diimine ligand for stabilization of center metal had been synthesized and applied for the polymerization of methyl methacrylate (MMA). In the presence of triisobutylaluminium (TIBA) for impurity scavenger, the effects of polymerization temperature and [TIBA]/[Pd] mole ratio on the yield and glass transition temperature (T_g) of PMMA had been examined. For 40 50 ℃ of polymerization temperature and 2000 3000 of [TIBA]/[Pd] mole ratio, higher polymer yields were obtained. It was observed that T_g of PMMA is almost independent to the polymerization temperature but influenced by the [TIBA]/[Pd] mole ratio. With the examination of T_g of PMMA with the structure of polymer, it had been found that T_g of PMMA exhibits a linear relationship with the isotacticity of polymer.

Keywords: *glass transition temperature, poly(methyl methacrylate), Pd catalyst, tacticity.*

서 론

1950년대에 Ziegler는 트리에틸알미늄과 사염화티탄의 촉매계를 사용하여 상온, 상압하에서 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)의 중합에 성공하였고 Natta가 삼염화티탄으로 입체규칙성 폴리프로필렌을 중합하게 되어 오늘날 Ziegler-Natta 촉매계가 탄생하게 되었으며, 발전을 거듭하여 고활성, 고입체규칙성 및 입자형태가 만족되는 소위 4세대 촉매가 개발되어 왔다.[1] 1980년대에 Kaminsky와 Sinn이 물과 트리메틸알미

늄으로 합성된 메틸알루민옥산 공촉매와 Cp_2ZrCl_2로 이루어진 촉매계가 에틸렌에 대한 중합활성이 매우 높음을 보고함에 따라 메탈로센 화합물이 올레핀 중합촉매로서 가치를 인정받게 되었고, 메탈로센 촉매의 구조를 변화시켜 입체규칙성이 서로 다른 여러 가지 폴리(*a*-올레핀)의 제조가 가능하게 되었다.[2] 또한 새로운 고분자 소재인 결정성 폴리스티렌[3] 뿐만 아니라 고투명성의 에틸렌과 시클로올레핀의 공중합체를[4] 얻게 되었다. 그리고 한 분자내에 두 개의 금속을 가진 두핵 메탈로센 화합물의 촉매거동도 연구된 바가 있다.[5]

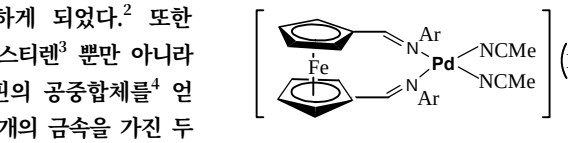
그러나, Ziegler-Natta 촉매나 메탈로센 촉매 등의 전전이금속 촉매에서는 중심금속의 산소친화성이 너무 높아서 이들로는 극성 단량체의 중합이 거의 불가능하여, 에틸렌/아크릴레이트, 에틸렌/비닐아세테이트 등의 공중합체를 고압하의 라디칼 중합으로 얻을 수 밖에 없었다. 근래 안정한 cationic Cp_2ZrMe^+ (THF) BPh_4^-계를 사용하거나,[6] 과량의 Lewis acid인 $ZnEt_2$로 단량체를 preaging시킨 후 Cp_2ZrMe_2촉매와 붕소화합물을 사용하여[7] 메틸메타크릴레이트(MMA)를 중합하였다. 그러나 이들 방법은 조건이 까다로울 뿐만 아니라 촉매활성도 낮은 문제점을 가지고 있다.

이에 반하여 일반적인 후전이금속 촉매는 올레핀 반응에서 낮은 활성을 보이고, 또한 빠른 *b*-수소제거로 대부분 이합체화(dimerization) 또는 소중합체화(oligomerization)를 일으킨다고 알려져 있다. 그러나, 1995년에 Brookhart 교수가 유기금속화합물을 안정화시킨다고 알려진 다양한 diimine 리간드를 도입한 니켈과 팔라듐을 포함하는 촉매계를 조촉매인 메틸알루민옥산(MAO)이나 이온물질을 사용하여 에틸렌, 프로필렌, 비극성 *a*-올레핀을 중합하였을 뿐만 아니라, 후전이금속의 낮은 산소친화성의 특성으로 다양한 극성 단량체(예: MMA)의 중합에 성공하였다고 보고하였다.[8]

본 연구에서는 중심 금속을 전기적, 입체적으로 안정화시킬 수 있는 ferrocene-based diimine 리간드를 가지며 안정한 counterion을 생성하여 중합 활성점을 안정화시킬 수 있는 붕소화합물을 가진 Pd 착물을 합성하여 MMA 중합에 적용하였다. 이때 중합조건에 따른 생성 중합체의 수율 및 유리전이온도(T_g)의 변화를 조사하였으며, 특히 T_g와 중합체 구조와의 관계를 검토하였다.

실 험

시약 및 재료. 촉매로 사용된 Pd 착물의 구조는 아래에 나타내었으며, 발표된 방법으로[9] 합성하였다.



Ar = 2,6-(iPr)$_2$C$_6$H$_3$

Triisobutylaluminium (TIBA, Tosoh Akzo, 15 wt% in hexane)은 입수한 그대로 사용되었다. 단량체인 메틸메타크릴레이트(MMA, Junsei Chem. Co., 99%)는 수산화나트륨 수용액으로 세척하고 무수황산마그네슘으로 처리한 뒤 CaH_2 (Junsei Chem. Co., 95%) 존재 하에서 24시간 건조한 후에 감압 증류하였다. 중합 용제로 사용된 톨루엔(Duksan Chem. Co., 99%)은 나트륨/벤조페논을 이용하여 8시간 이상 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. 비용매인 메탄올(Duksan Chem. Co., 99%)은 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

중합 및 수율. 400 mL 유리반응기에 총 100 mL 용액이 되도록 톨루엔, TIBA, Pd촉매 그리고 단량체인 MMA의 순으로 각각 일정량을 넣어 중합을 개시하였다. 이때 중합계 내의 불순물을 제거하기 위하여 TIBA를 먼저 첨가하였으며,[10] 안정한 중합활성점의 형성을 위하여 단량체인 MMA를 마지막에 넣었다.[11] 일정 시간이 지난 뒤 0.2 N HCl의 염산과 메탄올의 혼합액을 첨가하여 중합을 종료시켰다. 얻어진 중합체(PMMA)를 침전, 여과 후 60 ℃에서 24시간 동안 진공건조시킨 후 얻은 중합체의 무게에서 수율을 구하였다.

분 석. 중합체의 미세구조는 ^{1}H-NMR (Bruker Advance Digital 400 FT-NMR)로 $CDCl_3$ 용매를 사용하여 측정하였다. PMMA의 이소탁틱 구조는 1.5와 2.2 ppm에서의 이중 피이크로, 아탁틱과 신디오탁틱 구조는 각각 1.9와 1.8 ppm에서 나타났으며, 이들 피이크로부터 PMMA의 미세구조를 결정하였다.[12] 중합체의 T_g는 differential scanning calorimeter (DSC, Dupont TA 2000)를 이용하여 20 ℃/min의 속도로 측정하였다.

결과 및 고찰

[Pd] = 2.5×10^{-5} mol/L, [TIBA]/[Pd] = 3000, 1 atm, 8 h의 중합조건에서 중합온도를 변화시키면서 MMA의 중합거동을 조사하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

수율은 중합온도에 따라 증가하여 40 50 ℃에서 가장 높게 나타났고, 그 이상의 온도에서는 다시 감소하였다. 이때 생성된 PMMA의 T_g를 구하여 중합온도에 대해 도시한 것을 Figure 1에 나타내었다.

중합온도의 변화에 따른 PMMA의 T_g의 변화는 ±5 ℃ 내외로 크게 변하지 않은 것으로 보아, 중합온도는 수율에는 뚜렷한 영향을 미치나 생성 PMMA의 T_g에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 분석되었다.

[Pd]=7.8×10^{-6} mol/L, 1 atm, 2 h, 중합온도 40 ℃에서 [TIBA]/[Pd] 몰비를 변화시키며 MMA를 중합하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Effect of Temperature and [TIBA]/[Pd] Mole Ratio on MMA Polymerization Initiated with Ferrocene-based Diimine Pd(Ⅱ) Catalyst[a]

temp.(℃)[b]	yield(%)	T_g(℃)	[TIBA]/[Pd][c]	yield(%)	T_g(℃)
30	10	114	1000	12	127
40	51	118	1500	62	122
50	60	121	2000	60	118
60	26	117	2500	56	117
70	19	118	3000	51	109
			5000	21	108
			10000	31	102

[a] Polymerization conditions : [MMA] = 0.05 mol.
[b] [TIBA]/[Pd] = 3000. [c] 40 ℃.

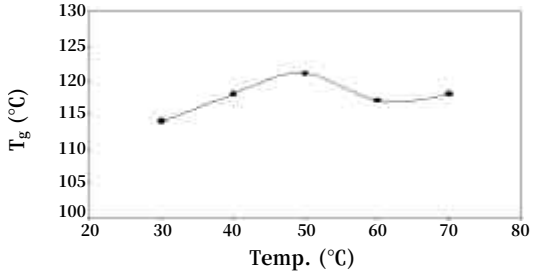


Figure 1. Effect of polymerization temperature on T_g of PMMA obtained with ferrocenyldiimine - Pd (Ⅱ) complex.

수율은 [TIBA]/[Pd] 몰비가 3000까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이처럼 수율이 중합온도와 [TIBA]/[Pd] 몰비의 변화에 따라 증가하다 감소하는 사실은 중합 활성점의 안정도가 중합조건에 따라 변하는 것을 암시하고 있으나, 보다 자세한 규명이 요구되는 결과이다. [TIBA]/[Pd] 몰비를 변화하였을 때 생성된 PMMA의 T_g의 변화를 [TIBA]/[Pd] 몰비에 따라 도시한 것을 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2에서 알 수 있듯이 [TIBA]/[Pd] 몰비가 증가함에 따라 T_g가 급격히 감소하며 몰비가 3000 이상에서는 다소 완만하게 감소하였다.

중합조건에 따라 생성 PMMA의 T_g가 변하는 이유를 알아보기 위해 중합된 PMMA의 구조 즉 미세

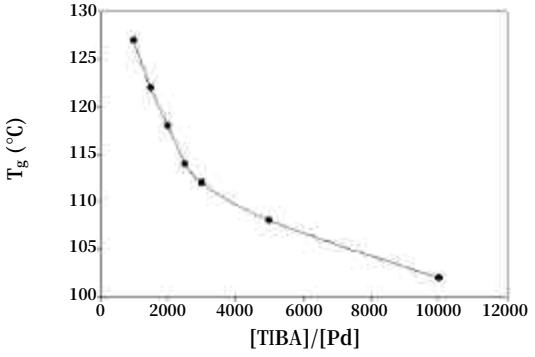


Figure 2. Effect of [TIBA]/[Pd] mole ratio on T_g of PMMA obtained with ferrocenyldiimine - Pd (Ⅱ) complex.

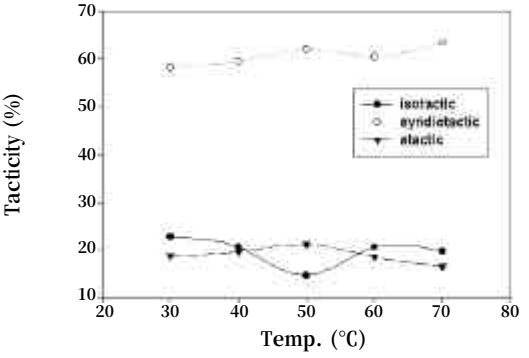


Figure 3. Effect of polymerization temperature on tacticity of PMMA obtained with ferrocenyldiimine - Pd (Ⅱ) complex.

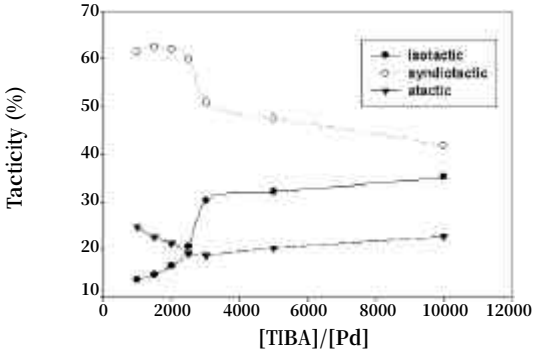


Figure 4. Effect of [TIBA]/[Pd] mole ratio on tacticity of PMMA obtained with ferrocenyldiimine - Pd (II) complex.

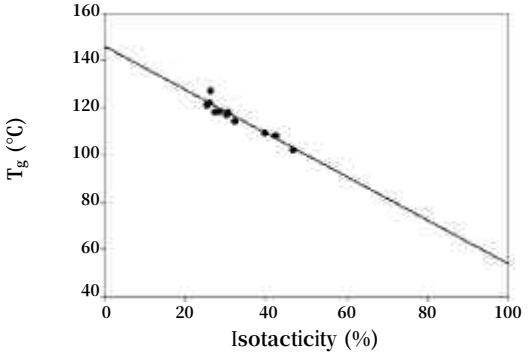


Figure 5. Effect of isotacticity on T_g of PMMA obtained with ferrocenyldiimine - Pd (II) complex.

구조를 ^{1}H - NMR로 조사하였다. 중합온도에 따른 PMMA 미세구조의 변화를 Figure 3에 도시하였으며, 여기에서 중합온도가 PMMA의 아탁틱, 신디오탁틱 및 이소탁틱 등의 구조 함량에 미치는 영향이 크지 않음을 알 수 있었다.

[TIBA]/[Pd] 몰비와 PMMA의 미세구조와의 관계를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 볼 수 있듯이 [TIBA]/[Pd] 몰비가 변화하여도 PMMA의 아탁틱 구조 함량은 크게 변화하지 않았다. 그러나 [TIBA]/[Pd] 몰비가 증가함에 따라 PMMA의 신디오탁틱 구조 함량은 감소하는 반면에, 이소탁틱 구조 함량은 증가하였으며, 특히 몰비가 3000 근처에서 큰 변화가 나타났다.

이상의 결과에서 PMMA의 T_g와 미세구조와의 관계가 있음을 예측할 수 있었다. Martin 등은[13] 여러 중합방법으로 얻은 PMMA의 이소탁틱, 아탁틱 및 신디오탁틱 미세구조를 나타내는 mm, mr, rr의 triad를 m = 1/2(2 mm + mr), r = 1/2(2 rr + mr) 식을 이용해 m, r의 dyad로 바꾸고, PMMA의 T_g와 미세구조와의 관계를 Gibbs - DiMarzio의 식에 적용하였다. 그 결과 PMMA의 T_g와 이소탁틱도 (isotacticity)가 직선적인 관계를 가지며, 1차 식에서 구한 100% 이소탁틱 구조 및 100% 신디오탁틱 구조를 가진 PMMA의 T_g는 각각 41 및 125 ℃라고 보고하였다.

같은 맥락으로 본 연구에서 구한 PMMA의 triad 미세구조 등을 dyad 미세구조로 바꾸고, 생성 PMMA의 T_g와 이소탁틱도와의 관계를 도시하여 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5에서 볼 수 있듯이, 생성 PMMA의 T_g는 이소탁틱도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하였다. 최소자승법으로 구한 100% 이소탁틱 구조 및 100% 신디오탁틱 구조를 가진 PMMA의 T_g는 각각 53 ℃ 및 146 ℃으로 Martin이 구한 값에 비하여 다소 큰 값이었으며, 그 이유에 대한 연구가 진행 중이다.

결 론

전기적, 입체적으로 중합 활성점을 안정화시킬 수 있는 ferrocene - based diimine 리간드를 가지며 산소 친화성이 낮은 후전이금속인 Pd 촉매를 합성하고, 이를 이용하여 극성 단량체인 MMA를 중합하였다. Impurity scavenger로 TIBA을 사용한 경우에, 수율이 40 50 ℃의 중합온도, 2000 3000의 [TIBA]/[Pd] 몰비에서 가장 높았다. 생성 PMMA의 T_g는 중합 온도에는 크게 영향을 받지 않지만, [TIBA]/ [Pd] 몰비에는 의존하였다. 생성 PMMA의 미세구조 연구를 통하여, [TIBA]/[Pd] 몰비의 증가에 따라 생성 PMMA의 이소탁틱도가 증가하게 되고 이에 따라 T_g가 직선적으로 감소함을 알았다.

감사의 글 : 이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF - 2000 - DP - 0217).

참 고 문 헌

1. D. - H. Lee and K. K. Kang, *Polym. Sci. Tech.*, 12, 312

(2001).
2. D. - H. Lee and S. K. Noh, "Metallocene - based Polyolefins", eds. by J. Scheirs and W. Kaminsky, vol. 1, p. 365, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2000.
3. D. - H. Lee, K. B. Yoon, S. K. Noh, and S. S. Woo, *Macromol. Symp.*, 118, 129 (1997).
4. D. - H. Lee, J. H. Lee, H. J. Kim, W. S. Kim, K. E. Min, L. S. Park, K. H. Seo, and I. K. Kang, *Polymer(Korea)*, 25, 468 (2001).
5. D. - H. Lee and S. K. Noh, *Korea Polym. J.*, 9, 71 (2001).
6. S. Collins and D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5460 (1992).
7. D. Deng, T. Shiono, and K. Soga, *Macromolecules,* 28, 3067 (1995).
8. S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *Chem. Rev.,* 100, 1169 (2000).
9. D. K. Park, T. J. Kim, D. - H. Lee, and T. H. Park, "87th Annual Meeting of the Korean Chemical Society Program and Abstracts", p. 138, Korean Chemical Society, Seoul, 2001.
10. H. Deng, H. Winkelbach, T. Taeji, W. Kaminsky, and K. Soga, *Macromolecules,* 29, 6371 (1996).
11. P. A. Cameron, V. C. Gibson, and A. J. Graham, *Macromolecules,* 33, 4329 (2000).
12. R. N. Ibbett, "NMR Spectroscopy of Polymers", p. 31, Blackie A. & P., New York, 1993.
13. F. F. Martin, I. F. Pierola, and A. Horta, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19, 1353 (1981).