

## 실리카 담지 메탈로센 촉매를 이용한 신디오택틱 폴리스티렌 합성에 관한 연구

임 진형, 추 경준, 최 경우, 이 기수, 임 선기  
한국과학기술원 화학공학과

### A Study on the Synthesis of Syndiotactic Polystyrene over Silica Supported Metallocene Catalysts

Jin-Heong Yim, Kyung-Jun Chu, Kyung-Woo Choi, Ki-Soo Lee, and Son-Ki Ihm  
KAIST, Department of Chemical Engineering

#### 서 론

최근 올레핀 중합에 매우 높은 활성을 가지는 메탈로센 촉매가 개발된 이후 [1], 균일계 메탈로센 촉매의 단점을 극복하고 상업화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구 중 대표적인 것은 메탈로센 화합물을 실리카, 알루미나와 같은 금속 산화물에 담지하는 것이다.[2,3] 이러한 메탈로센 촉매는 일반적인 올레핀(에틸렌, 프로필렌 등)에 매우 높은 활성을 보일 뿐 아니라 종전에는 제조가 불가능하였던 신디오택틱 폴리스티렌을 티타늄계 유기금속화합물-CpTiCl<sub>3</sub>, CpTiR<sub>3</sub>, Ti(OR)<sub>4</sub>, (Cp=cyclopentadienyl, R=alkyl)-과 공촉매로서 methylaluminumoxane(MAO)를 사용하여 합성하게 되었다.[4] 이들 티타늄계 화합물을 알루미나, 마그네슘 클로라이드에 담지시켜 스티렌 중합촉매로서의 사용 가능성에 관한 몇 편의 문헌보고들이 있다.[5,6] 그러나 상업적 응용에 적합한 고효성, 고입체규칙성의 담지촉매의 개발은 미진한 실정이다.

본 연구에서는 메탈로센 화합물로서 CpTiCl<sub>3</sub> 및 여러 가지 처리된 실리카에 CpTiCl<sub>3</sub>을 담지시켜 제조된 불균일계 촉매를 사용하여 스티렌 중합 및 스티렌-에틸렌 공중합을 수행하여, 기존의 균일계 메탈로센 촉매보다 고효성, 고입체규칙성을 가지는 촉매를 개발하고자 하였다. 위 촉매들 간의 중합거동 그리고 생성 신디오택틱 폴리스티렌의 입체규칙성, 분자량 및 분자량분포, 열적성질 등을 여러 가지 중합조건에서 비교하였다. 균일계 CpTiCl<sub>3</sub>촉매의 스티렌 중합에 활성이 있는 Ti<sup>3+</sup>를 알아내기 위하여 ESR(electron spin resonance) 분석을 다른 숙성시간, 다른 Al/Ti 몰비에서 수행하였다. 그리고 여러 가지 실리카 담지 CpTiCl<sub>3</sub>촉매와 균일계 CpTiCl<sub>3</sub>촉매의 ESR 스펙트라를 비교하여 스티렌 중합활성과의 상관관계를 알아보았다.

#### 실 험

##### 시 약

스티렌 모노머(Junsei Chemical Co. Ltd.)정제는 다음과 같이 수행하였다. 5 wt% NaOH 수용액 및 증류수로 스티렌을 세척하여 포함되어 있는 중합억지제를 제거한 뒤, CaH<sub>2</sub>로 물을 완전히 제거하기 위해 12시간동안 반응시켰다. 진공 증류하여 순수한 스티렌 모노머만을 얻었다. 에틸렌 모노머는 미량의 산소 및 수분을 제거하기 위해 Molecular sieve 5A(Aldrich) 와 Oxygen scavenger(Fischer RIDOX) 트랩을 통과시켜 사용하였다. 중합에 사용된 용매로서 톨루엔(J.T. Baker)을 사용하였다. 톨루엔의 정제는 질소분위기 하에서 Na metal을 넣고 증류하여 포함된 불순물을 제거하였다. 티타늄계 메탈로센촉매로서 사용되어진 CpTiCl<sub>3</sub>(Aldrich), 공촉매인 MAO(Akzo Co. Ltd), TMA(Aldrich) 정제없이 사용하였다.

### 촉매 제조

질소분위기 하에서 탈수시킨 실리카와 MAO 또는 TMA를 톨루엔에서 반응시켰다. 탈수시키지 않은 실리카와 TMA를 톨루엔에서 반응시켰다. 반응이 끝난 고형체를 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 미반응한 알루미늄성분을 제거한 후 건조하여 여러가지 실리카 담체를 제조하였다. 상기에서 제조된 알루미늄이 처리된 실리카에 톨루엔에 녹아 있는  $\text{CpTiCl}_3$ 를 도입하여 반응하였다. 반응이 끝난 고형체를 충분한 양의 톨루엔으로 세척하여 미반응한 메탈로센 성분을 제거한 후 건조하여 촉매로 제조하였다. 담지된 메탈로센의 함량 분석은 ICP(Inductively coupled plasma, ARL-3510)로 수행하였다.

### 중합 및 고분자 분석

스티렌 중합 및 스티렌-에틸렌 공중합은 교반기가 장착된 반응기에서 수행되었다. 반응기를 질소분위기로 치환한 후 촉매를 글로브 박스(glove box)에서 넣었다. 용매(톨루엔)를 도입하고, 모노머(스티렌)를 도입한 후 코모노머(에틸렌)를 도입하였다. 공촉매(MAO)를 주입하면서 중합을 시작하였으며, 염산이 3wt % 포함된 에탄올로써 중합을 정지시켰다. 생성된 고분자를 충분한 양의 에탄올로써 씻어 미반응 모노머 및 용매를 제거한 후, 80°C에서 진공건조하였다.

신디오택틱 폴리스티렌의 입체규칙성은  $^{13}\text{C}$  NMR(Bruker AMX, 125.7MHz)을 사용하여 o-dichlorobenzene을 용매로 하여 130°C에서 측정하였다. 합성 고분자의 열적특성을 측정하기 위하여 Differential Scanning Calorimeter(DSC, Dupont calorimeter)분석을 하였다. 질소분위기 하에서 승온속도를 10°C/min로 하였다. 합성 고분자의 분자량 및 분자량분포 측정을 위하여 Gel Permeation Chromatography(GPC, Waters 150CV)를 사용하여 1,3,5 trichlorobenzene을 용매로 하여 145°C에서 수행하였다.

### ESR(electron spin resonance) 분석

제조된 실리카 담지  $\text{CpTiCl}_3$ 촉매 및 균일계  $\text{CpTiCl}_3$ 촉매의  $\text{Ti}^{3+}$ 의 상태 및 양을 분석하기 위해 ESR(Bruker ESP300) 측정을 수행하였다. 기준시료로는 Diphenylpicrylhydrazyl(DPPH)가 사용되었다. 시료샘플은 질소분위기 하에서 ESR 튜브에 정량된 촉매를 도입한 후, 정량된 MAO를 주입한 뒤, 충분히 섞이게 하기 위해 조심스럽게 흔들어 준다. 적당한 숙성시간을 거친 뒤에 ESR 공동(cavity)에 주입한 후 spectrum을 측정하였다.

### 결과 및 토의

표 1 은 제조된 여러 가지 담체 및 촉매의 알루미늄과 티타늄 함량을 나타내고 있다. 실리카에 MAO를 처리하면 TMA를 처리했을 때보다 많은 양이 담지되는데 이는 MAO 자체가 알루미늄의 올리고머 형태이기 때문이다. 탈수되지 않은 실리카에 TMA를 처리하였을 때는 탈수된 실리카에 처리한 것보다 약 2배 이상 담지되게 되는데 이는 탈수되지 않은 실리카의 표면에 물리흡착되어 있는 소량의 물과 TMA이 반응하여 MAO와 같은 화합물이 생성되었기 때문이라고 생각된다. 알루미늄을 처리한 담체에  $\text{CpTiCl}_3$ 을 담지 시킨 촉매들의 티타늄 함량은 담체의 알루미늄 함량과 비교적 비례하는 경향을 보이고 있다. 이는 메탈로센이 루이스 산점인 Al과의 이온결합성의 담지가 된다는 보고와 일치한다.

표 2는 여러 가지 실리카 담지  $\text{CpTiCl}_3$ 촉매 및 균일계  $\text{CpTiCl}_3$ 촉매를 이용한 스티렌 중합결과이다. 여러 가지 실리카 담지  $\text{CpTiCl}_3$ 촉매에 의하여 생성되어진 신디오택틱 폴리스티렌의 분자량분포가 균일계  $\text{CpTiCl}_3$ 촉매에 의해서 생성된 것

보다 다소 넓어진다. 실리카에 직접  $\text{CpTiCl}_3$ 을 담지 시킨 촉매의 활성, 입체규칙성 및 열적성질이 알루미늄을 처리한 담체에 담지 시킨 촉매들을 이용한 경우보다 모두 높았다. 공촉매로서 일반적인 알킬알루미늄인 TMA를 사용하면 스티렌 중합 활성이 거의 없었다. 흥미롭게도 스티렌중합에 있어서는 담지촉매계를 이용한 에틸렌, 프로필렌 중합활성 결과와는 달리 균일계  $\text{CpTiCl}_3$ 촉매활성보다 실리카에 직접 담지한 촉매의 활성이 실험한 중합 조건에서 매우 높았다. 그리고  $\text{CpTiCl}_3/\text{SiO}_2$ 를 이용하여 생성된 신디오택틱 폴리스티렌의 입체규칙성, 녹는점, 분자량이 균일계  $\text{CpTiCl}_3$ 촉매를 이용한 경우보다 모두 높았다. 실리카에 직접 담지된 촉매의 활성점은 균일계 촉매에 비해 입체적으로 제한되어 있어 생성고분자의 입체규칙성을 증가시킨다고 생각되어진다.

Table 1. Elemental analysis of various silica supports and silica supported  $\text{CpTiCl}_3$  catalysts

		Metal Contents (mmol/g)	
		Al	Ti
Supports	MAO/ $\text{SiO}_2$	5.16	-
	TMA/Undehydrated $\text{SiO}_2$	1.97	-
	TMA/ $\text{SiO}_2$	0.90	-
Catalysts	$\text{CpTiCl}_3/\text{SiO}_2$	-	0.25
	$\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{SiO}_2$	5.03	0.16
	$\text{CpTiCl}_3/\text{TMA}/\text{Undehydrated}$ $\text{SiO}_2$	1.78	0.12
	$\text{CpTiCl}_3/\text{TMA}/\text{SiO}_2$	0.87	0.08

Table 2. Polymerization of styrene over various silica supported  $\text{CpTiCl}_3$  catalysts

Catalyst	Activity	S.Y. <sup>(b)</sup>	$M_w$ <sup>(c)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>(c)</sup>
	(Kg PS/mol Ti mol S hrs)	(mol %)	( $\times 10^{-3}$ )	
$\text{CpTiCl}_3/\text{SiO}_2$	237.7	87.8	44.6	4.4
$\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{SiO}_2$	38.4	79.8	38.6	5.7
$\text{CpTiCl}_3/\text{TMA}/\text{Undehydrated}$ $\text{SiO}_2$	28.5	49.1	36.3	4.3
$\text{CpTiCl}_3/\text{TMA}/\text{SiO}_2$	24.4	63.6	29.1	3.7
$\text{CpTiCl}_3$ (homogeneous)	90.0	80.6	25.0	2.5
$\text{CpTiCl}_3$ (homogeneous) <sup>(a)</sup>	trace	-	-	-

Polymerization condition:  $T_p=50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Ti}]=2 \times 10^{-5}$  mol,  $[\text{Al}]=6.0$  mmol

(a) TMA was used as cocatalyst

(b) Syndiotacticity measured by  $^{13}\text{C}$  NMR

(c) Molecular weight and MWD measured by GPC

### 결론

실리카에 직접  $\text{CpTiCl}_3$ 을 담지 시킨 촉매( $\text{CpTiCl}_3/\text{SiO}_2$ )의 활성 및 생성 신디오택틱 폴리스티렌의 입체규칙성 및 열적성질이 알루미늄을 처리한 담체에 담지 시킨 촉매( $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CpTiCl}_3/\text{TMA}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CpTiCl}_3/\text{TMA}/\text{Undehydrated SiO}_2$ )들 또는 균일계  $\text{CpTiCl}_3$  촉매를 이용한 경우보다 모두 높았다. 실리카에 직접 담지된  $\text{CpTiCl}_3$  촉매의 활성점은 균일계  $\text{CpTiCl}_3$  촉매에 비하여 입체적으로 제한되어 있어 생성고분자의 입체규칙성을 증가시킨다고 생각되어진다. Kinetic 실험, Al/Ti 몰비 효과, 중합온도 효과에서 살펴볼 때 실리카 담지  $\text{CpTiCl}_3$  촉매의 활성점이 균일계  $\text{CpTiCl}_3$  촉매의 활성점보다 매우 안정하였다.

실리카 담지  $\text{CpTiCl}_3$  촉매의 활성점은 스티렌 단독중합 및 에틸렌 단독중합만을 유도하여 신디오택틱 폴리스티렌, 폴리에틸렌의 혼합물을 생성한다.

ESR(electron spin resonance) 신호에서  $\text{CpTiCl}_3$ 가 실리카에 담지될 때는 4가 형태로 담지 되며, g 값 1.989, 1.985 피크가 스티렌 중합에서 활성종으로 작용한다고 생각되며, 이들 피크의 상대세기는 활성과 매우 좋은 상관관계가 있었다. 스티렌 중합에서는  $\text{CpTiCl}_3$ 이 실리카에 직접 담지된 형태가 공촉매 MAO에 의해서 쉽게 활성화된다고 생각된다.

### 참고 문헌

- (1) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99(1980)
- (2) J.C.W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **29**, 1603(1991)
- (3) M. Kaminaka, K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 367(1991)
- (4) N. Ishihara, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356(1988)
- (5) K. Soga, R. Koide, and Uozumi, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 511(1993)
- (6) T. Dall'Ocoo, F. Sartori, G. Vecellio, and U. Zucchini, *Makromol. Chem.*, **194**, 151(1993)