

니켈 디이민/메틸알루미늄 산 촉매계를 이용한 에틸렌 중합 : 촉매 활성점 수와 중합 속도 상수 결정

홍대식, 정동욱, 조현용, 우성일

한국과학기술원 생명화학공학과 & 초미세화학공정시스템 연구센터(CUPS)

Ethylene Polymerization with Ni-diimine/MAO : The Number of the Active Centers and Propagation Rate Constant

Dae Sik Hong, Dong Wook Jeong, Hyun Yong Cho and Seong Ihl Woo

Department of Chemical and Biomolecular Engineering
& Center for Ultramicrochemical Process Systems,
Korea Advanced Institute of Science and Technology

서론

1950년대 지글러-나타 촉매가 발명된 이후[1,2], 촉매의 활성점 수를 알아내기 위한 많은 노력이 있어왔다. 촉매 활성점수를 알아내는 것은 올레핀 중합의 메카니즘과 동역학을 이해하기 위한 중요한 과정이었다. 지글러-나타와 메탈로센 촉매계의 경우 여러 다양한 방법으로 촉매의 활성점 수를 측정하였으며 이렇게 얻어진 활성점 수, $[C^*]$ 는 중합 속도 상수인 k_p 를 알아내는데도 사용되었다. 촉매의 활성점 수를 측정하는 방법은 다양하게 알려져 있다. Schneko와 Kern은 중합시간에 따른 수평균분자량의 변화를 이용하였으며[3], Haward의 경우는 얻어진 고분자 총량과 시간과의 관계를 이용하여 활성점 수를 계산하였다[4]. Chien은 방사성 동위원소인 ^{14}C 가 들어있는 알루미늄 알킬을 이용하여 활성점 수를 계산하였다[5]. 한편으로 Caunt와 Tait 그룹에서는 적당한 소량의 억제제를 중합하는 중에 주입하여 줄어든 중합속도를 측정함으로써 활성점 수를 측정할 수 있는 simultaneous kinetic and adsorption 방법을 개발하였다[6,7].

한편으로 최근에는 철, 코발트, 니켈, 팔라듐 같은 뒷전이 금속을 기반으로 하는 올레핀 중합 촉매들이 개발되어졌다. Brookhart 그룹에서 발표한 니켈-디이민계 촉매의 경우, 에틸렌 중합에 있어 고효성을 보이며 얻어진 고분자의 경우 분자량이 매우 높았다.[8] 이는 촉매계 내부의 거대한 알릴 그룹들이 associative olefin exchange나 베타하이드라이드 제거등을 막기 때문이라고 보고되어지고 있다. Brookhart나 그 밖의 그룹 등에 의해서 촉매의 구조, 조촉매의 종류 등에 의한 촉매의 활성정도에 관해서는 이미 많이 연구되었다. 하지만, 아직 니켈-디이민계 촉매의 활성점 수를 조사한 연구는 아직 없으며 본 그룹에서는 일산화탄소를 억제제로 이용한 simultaneous kinetic and inhibition 방법을 통해 니켈-디이민계 촉매의 활성점 수를 조사하고자 한다.

실험

1. 시약

모든 시약 및 가스들은 Schlenk, 진공, glove box 기술을 이용하여 다루어졌다. 에틸렌과 질소는 Fisher사의 RIDOX 산소 제거관과 분자체 5A/13X관을 통과시켜 수분과 산소 성분을 제거하였다. 중합용매로 사용한 톨루엔은 나트륨 금속과 벤조페논을 넣어 reflux 정제 진행후에 사용하였다. 고순도 일산화탄소와 Akzo사에서 구입한 조촉매 메틸알루미늄 산(MAO)는 정제없이 그대로 사용하였다.

2. 촉매합성

① [1,2-bis(2,6-diisopropylphenylimino)] acenaphthene ligand 합성

문헌을 참고하여 합성하였으며 과정은 다음과 같다[9]. 100ml 둥근바닥 플라스크에 acenaphthene quinone 1.00g (5.49 mmol)와 2,6-diisopropylaniline 2.2ml (11.30 mmol), 용매 메탄올 35ml를 첨가하고 반응 촉매로 포름산틀 소량 첨가후 상온에서 24시간 동안 반응시킨다. 반응 후 용매 메탄올의 일부를 틀 진공으로 제거하고 여과하면 진노란색 가루가 얻어진다. 이를 소량의 메탄올을 이용하여 5회 washing후 최종적으로 orange yellow powder를 2.576g, 수율 93.7%를 얻었다.

② [1,2-bis(2,6-diisopropylphenylimino)] acenaphthene nickel(II) dibromide (1)의 metallation step

100ml 둥근바닥 플라스크에 앞에서 얻은 [1,2-bis(2,6-diisopropylphenylimino)] acenaphthene 1.688g (3.37 mmol)과 NiBr₂(DME) 1.032g (3.34 mmol)을 넣은 후, methylene dichloride 35ml를 넣어 72시간동안 상온에서 반응시킨다. 얻어진 갈색 용액을 진공을 이용하여 반정도 제거후, 냉장고에 하루간 보관한다. 바닥에 얻어진 가루들을 여과하여 얻은 후, 10ml 노말헥산으로 다섯차례 세척한다. 감압으로 건조시켜 0.792g (수율 78.6%)의 brown powder를 얻었다.

3. 중합

슬러리 중합 반응은 1L 기계적으로 교반을 수행하는 Buchi사의 유리반응기를 사용하였으며 용매로 톨루엔을 200ml를 사용하였다. 톨루엔을 반응기에 주입 후 원하는 중합온도에 도달할 때까지 기다린다. 조촉매인 MAO를 원하는 양만큼 주사기로 주입 후, 진공으로 질소를 제거하고 나서 에틸렌을 1.2기압까지 포화될 때까지 흘려준다. 포화상태가 되면 촉매를 주사기로 주입하여 중합 반응을 시작한다. 중합 속도는 소모되는 에틸렌양은 질량유속측정기(model 5860, Brooks Ins.)를 이용하여 측정하였으며 일정 시간이 지난 후 원하는 양만큼의 일산화탄소를 중합용액에 주사기로 주입하였다. 일산화탄소는 25도, 1기압상태로 톨루엔에 녹여 주입하였다.

4. 고분자분석

얻어진 고분자는 Bruker AMX-300 FT-NMR을 이용하여 120도에서 ¹³C-NMR을 측정하였다. 용액은 1,2,4-trichlorobenzene/benzene-d₆를 섞어 만들었다.

결과 및 고찰

일산화탄소를 이용하여 중합시 촉매활성점 수를 조사하는 경우는 같은 조건의 중합을 반복하기 때문에 에틸렌의 소모가 매우 적으면 에러값이 커지고, 에틸렌의 소모가 많이 되는 경우는 촉매계의 특성상 중합 용액의 점성이 유난히 커지는 문제와 에틸렌의 용해도, 용매내로의 확산문제가 생긴다. 그래서, 이 실험에서는 정확한 결과값을 얻기 위해서 에틸렌의 최고 소모량을 약 200cm³/min으로 조정하였으며 반응물들의 교반은 기계적으로 일정하게 하였다.

Fig. 1에서 보듯이 톨루엔에 녹아 있는 일산화탄소를 중합중인 반응기내로 주입했을 때, 중합속도가 빠른 속도로 줄어들었다. 줄어든 중합속도는 (1) 촉매를 사용한 어떠한 실험조건에서도 중합이 끝날 때까지 회복되지 않았다. 이러한 현상은 기존의 메탈로센 촉매계에서도 보고되어 졌다. Cp₂ZrCl₂/MAO 계와 rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO계의 경우, 역제제로 주입된 일산화탄소 2개 분자가 촉매중의 Zr site 1개와 반응하여 카르보닐 복합체를 만들어서 중합 반응이 멈추게 된다고 Guo와 Jordan이 발표를 하였다. 이렇게 만들어진 복합체의 경우 안정하여서 더 이상 활성화 되지 못해 고분자를 합성하지 못한다.

한편, 불균일계 지글러-나타 촉매계의 경우, 일산화탄소를 주입하여 중합 억제제를 하면 상당시간이 흐른 후 중합속도가 점차 회복되었다. 중합 활성이 회복된 이유는 만들어진 카르보닐 복합체가 조촉매로 사용되어지는 알루미늄 알킬과 친전히 반응하여 활성점이 살아나거나, 일산화탄소를 소량 공단량체로 사용하는 공중합이 일어나는 것으로 보고되었다.

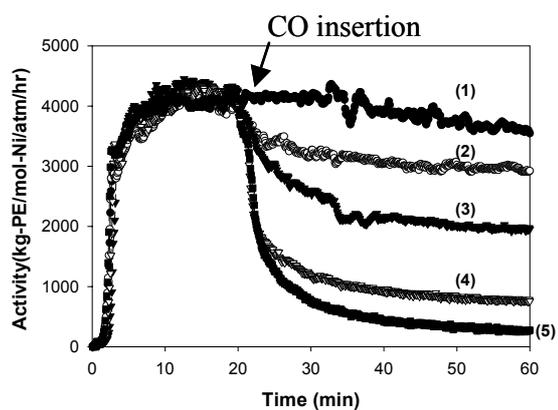
하지만 본 실험에서 사용한 니켈 디아민 촉매계의 경우, 아직까지 일산화탄소와의 결합 관계를 규명한 연구자료가 없다. Morokuma와 공동연구자들이 hybride density functional B3LYP방법을 이용하여 이론적으로 니켈 디아민 촉매계의 일산화탄소와 에틸렌 공중합에 대한 보고만을 했을 뿐이다[10]. 그들의 예측 결과에서는 니켈 촉매들이 팔라듐 촉매들에 비해서 일산화탄소/에틸렌 공중합 반응을 더 잘 일으킬 것으로 보았으나 실제 실험결과는 그렇지 않았다. 팔라듐계의 경우 일산화탄소와의 반응을 잘 일으켜 polyketone을 만드는 중합반응연구가 활발하게 되고 있으나, 니켈계의 경우, 일산화탄소가 공단량체로써 작용하는 것이 아니라 중합 억제제로 작용하였다. 만약 일산화탄소가 공단량체로 작용한다면 앞에서 설명했듯이 지글러-나타 촉매계와 같이 일산화탄소를 주입한 후, 일산화탄소가 공중합되어 소모되면서 원래의 활성을 되찾아야 한다. 또 얻어진 고분자의 $^{13}\text{C-NMR}$ 분석을 했을 때, 소량이라도 polyketone의 특성 peak가 존재해야 한다. 그러나, 실험결과 공중합이 되었음을 보이는 현상은 나타나지 않았다. 그러므로, 일산화탄소는 중합억제제로 작용을 하고 있으며 Fig. 2에서 보듯이 5a와 같은 형태의 복합체를 만들 것이다. 따라서, 본 연구에서는 니켈 활성점 1개당 2개의 일산화탄소가 붙어 있다고 가정하여 중합시의 촉매 활성점과 중합속도상수를 계산하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 초미세화학공정시스템연구센터의 연구지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H. and Martin, H.: *Angew. Chem.*, **67**, 541(1955).
2. Natta, G., Pino, P., Mazzante, G. and Corradini, P.: *Angew. Chem.*, **67**, 430(1955).
3. Schnecko, H. and Kern, W.: *Chem. Z.*, **94**, 229(1970).
4. Boucher, D. G., Parsons, I. W. and Haward, R. N.: *Makromol. Chem.*, **175**, 3461(1974).
5. Chien, J. C. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 86(1959).
6. Tait, P. J. T.: "*Preparation and Properties of Stereoregular Polymers*", Lenz, R. W., Ciardelli, F., Eds., D. Reidel Publishers Company, Dordrecht(1980).
7. Caunt, A. D.: *Br. Polym. J.*, **13**, 22(1981).
8. Johnson, L. K., Killian, C. M. and Brookhart, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414(1995).
9. (a) tom Dieck, H., Svoboda, M. and Grieser, T.: *Z. Naturforsch.*, **36b**, 823(1981).
(b) Kliegman, J. M. and Barnes, R. K.: *J. Organomet. Chem.*, **35**, 3140(1970).
10. Svensson, M., Matsubara, T. and Morokuma, K.: *Organometallics*, **15**, 5568(1996).



$T_p = 0^\circ\text{C}$, $\text{Al/Ni} = 2000$, $\text{Ni} = 3\mu\text{mol}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1.2\text{atm}$

Fig. 1. Rate profiles induced by injections of CO after 20 min during ethylene polymerization over Ni(II)-diimine complex

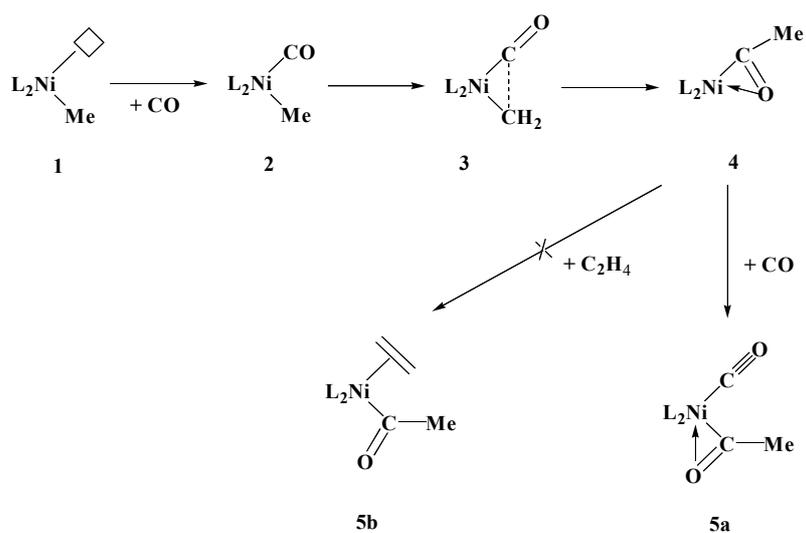


Fig. 2. Proposed schematic pathway for the CO inhibition in Ethylene polymerization with a Ni complex