

반응성 폴리올레핀

박 준 려

1. 서 론

폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)으로 대표되는 폴리올레핀수지는 각종의 기계적 물성(기계적 강도, 내열성, 내약품성, 내수성, 전기절연성 등)과 광택, 투명성, 내습성, 내약품성 등이 뛰어나 뿐 아니라 성형가공성이 좋고 성능 대비 가격이 저렴하여, 성형품 또는 필름의 형태로 각종 용기, 포장재료, 농업용자재, 건축자재, 자동차 및 전기·전자부품 등 광범위한 분야에 사용되고 있는 대표적인 범용수지의 하나이다.

한편, 생활양식이 다양화, 고도화되어 감에 따라, 이들 수지의 이용분야에 있어서도 점차 고성능화, 고기능화에 대한 요구가 증가하고 있다. 즉, PE, PP의 기존 물성에 추가하여 접착성, 인쇄성, 염색성, 도장성, 가교성 등의 기능성이나, 각종 엔지니어링 플라스틱과 같은 이종수지와 블렌드 또는 알로이화를 위한 상용성에 대한 요구가 증가하고 있다. 그러나, PE, PP 등 올레핀 중합체는 분자구조가 완전히 비극성 포화지방족 탄화수소로만 이루어져 있기 때문에 그 자체로는 이와 같은 기능성이 결여되어 있을 뿐 아니라 새로운 극성기 또는 반응성 관능기를 도입하기가 용이하지 않다.

PE, PP에 극성기를 도입하기 위하여 용융상태에서 무수말레인산을 라디칼반응을 이용하여 그라프트시키는 방법이 가장 경제적인 기술로서 널리 상업화되어 있어, 접착성 수지로서 사용되고 있다. 그러나, 이 방법에서도 고분자 사슬의 가교 및 분해, 낮은 극성기 그라프트율 등 한계가 있어, 그 활용범위가 제한적이다.

본 특집에서는 새로운 촉매 및 중합반응을 이용하여 극성기 또는 반응성 관능기를 도입하는 방법들에 관하여 기술하고자 한다.

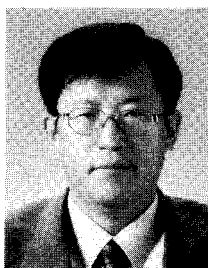
2. 폴리에틸렌의 기능화

2.1 고압라디칼 중합법

고압라디칼 중합법은 저밀도폴리에틸렌(LDPE)의 제조에 사용되는 기술로서, 일반적으로 150~250 °C, 700~2000기압의 고온, 고압 하에서 라디칼 개시제를 사용하여 중합이 이루어진다. 이때, 에틸렌 모노머 단독 사용으로 장쇄분지(long-chain branch)를 갖는 LDPE를 얻을 수 있을 뿐 아니라, 에틸렌과 극성모노머의 공중합이 가능하여 극성기가 다량 함유된 공중합체를 얻을 수 있다. 공중합에 사용되는 극성모노머로는 비닐에스테르, 메타아크릴레이트, 메타아크릴산, 무수말레인산 등이 있으며, 많은 종류가 이미 공업적으로 사용되고 있다.

2.2 에틸렌과 극성모노머의 배위공중합

지글러-나타 촉매와 같은 전이금속 촉매를 사용하여 에틸렌을 단독중합 또는 α -올레핀과 공중합시키는 방법은 고압라디칼 중합법에서 보다 훨씬 온화한 조건 하에서도 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 또는 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE)의 제조가 가능하다. 그러나, Ti 또는 V을 주성분으로 하는 지글러-나타 촉매는 에틸렌이나 α -올레핀의 중합에는 매우 효과적이지만 소량의 극성기 존재에 의하여도 촉매 활성점이 피독되어 버리기 때문에 극성모노



박준려

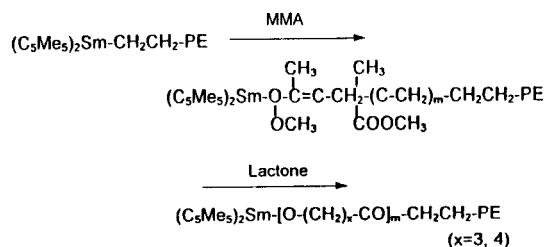
1982 서울대학교 사범대학 화학과 (B.S)
1984 한국과학기술원 화학과(M.S)
1984 (주)유공 입사
1991 일본 동경공업대학(Ph.D)
1991~ SK(주) 대덕기술원 책임연구원
현재

Reactive Polyolefins

SK(주) 대덕기술원(Joon Ryeo Park, Taedok Institute of Technology, SK Corporation, 140-1, Wonchon-dong, Yusung-gu, Taejon 305-370, Korea)

머의 중합은 거의 불가능한 것으로 알려져 있다. 최근에 제한적이기는 하지만 에틸렌과 극성모노머의 공중합이 가능한 새로운 촉매계가 개발되어 주목을 받고 있다.

주기율표 III족의 Sc, Y 및 란타늄에 속하는 Nd, Sm 등 희토류 금속의 메탈로센 화합물을 사용하면 에틸렌 중합은^{1,2} 물론, MMA, acrylate, valerolactone, captolactone, caprolactam 등과 같은 극성모노머의 리빙중합이^{3,4} 가능함이 밝혀졌다. $\text{SmH}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ 또는 $\text{SmMe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ 촉매를 사용하여 에틸렌을 중합한 후 MMA를 첨가하면 MMA의 중합이 진행되어 PE와 PMMA(신디오택틱)의 블럭공중합체가 얻어진다.^{5,6} 그러나, 모노머의 첨가순서를 반대로 하면 MMA의 단독중합체 밖에 얻어지지 않으며 랜덤공중합체의 합성도 불가능하다(표 1).

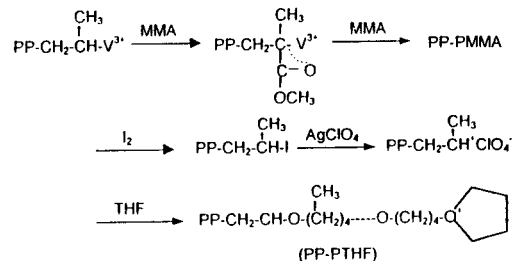


Dupont사의 U. Klaubunde, S. D. Ittel 등은⁷ 에틸렌은 물론 극성모노머에 대해서도 중합이 가능한 니켈 킬레이트 촉매를 개발하였다. 주요한 니켈 킬레이트 촉매는 그림 2에 표시된 바와 같이 포스파인 또는 피리딘과의 착체이며, 중합은 Ni-Ph 사이의 결합에 모노머가 삽입되면서 개시되고 그 이후에는 모노머의 삽입반응과 β -수소탈리반응이 경쟁적으로 일어나, 중합조건에 따라 올리고머에서 고분자량의 중합체까지 얻어질 수 있다. 그리고 이때 사용될 수 있는 극성모노머는 COOMe, COOSiMe₃, COMe, C(CF₃)₃, Si(OMe)₃, NMe₃ 등의 관능기를 갖는 α -올레핀이 사용될 수 있으나, 비닐 이중결합과 관능기 사이에 탄소수 2개이상의 spacer가 존재하는 모노머에 한정된다(CH₂=CH(CH₃)_nX, n $\geq$ 2). 따라서, 공업적으로 입수 가능한 MMA나 비닐 아세테이트와 같은 값싼 모노머를 사용할 수 없다는 단점이 있다(그림 1).

이상에서 소개된 신 촉매들을 사용하면 비교적 자유롭게 에틸렌과 극성모노머의 블럭 또는 랜덤공중합체를 만들 수 있기 때문에, 이제까지 지글러-나타 촉매로는 불가

표 1. PE-PMMA 블럭공중합체의 합성 예

촉매	PE block		PMMA block	
	M_n	P_n	M_n	P_n
$\text{Cp}^*_2\text{YbMe}(\text{OEt})$	5,800	207	23,800	238
$\text{Cp}^*_2\text{YbMe}(\text{OEt})$	73,000	2,600	8,900	89
$(\text{Cp}^*\text{SmH})_2$	33,000	1,180	16,400	164



R1	R2	Ph ₂	Catalyst	R1	R2	L
			1	SO ₃ Na	OMe	PEt ₃
			2	H	P	PPh ₃
			3	SO ₃ Na	Ph	Pyridine
			4		Ph	Pyridine

그림 1. Nickel chelate 촉매의 예.

능했던 새로운 중합기술의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

3. 폴리프로필렌의 기능화

PP의 경우에는 PE보다 기계적 물성이나 내열성이 훨씬 뛰어난 수지이지만, 이를 위하여는 높은 입체규칙성(이소택틱 구조)을 필요로 하며, 이 때문에 극성모노머와의 공중합체를 얻는 데에도 PE의 경우보다 훨씬 어려움이 따른다. 따라서, 프로필렌을 극성모노머와 직접 공중합시키기 보다는 프로필렌 중합시 중합체 말단을 적절한 관능기로 수식하거나, 촉매를 피독시키지 않으면서 중합 후 용이하게 극성기로 변환시킬 수 있는 반응성 관능기를 갖는 모노머를 공중합시키는 방법들이 시도되고 있다.

3.1 PP 말단기의 수식방법

일반적으로 지글러-나타 촉매에 의한 올레핀 중합은 리빙성이 없기 때문에 말단기를 직접 관능기로 수식하거나 블럭공중합체를 합성하는 것은 불가능하다. 그러나, 다음에 소개되는 방법들을 이용하여 PP 말단기를 수식하거나 블럭공중합체를 합성하는 것이 가능하다.

Y. Doi 등은⁸⁻¹⁰ 가용성 바나듐 촉매인 V(acac)₃-AlEt₂Cl 촉매계를 사용하여 -50 °C 이하의 저온에서 프로필렌의 리빙중합이 가능한 점을 이용하여, PP 말단을 각종의 극성기로 수식하거나 MMA, THF 등과의 블럭공중합체를 합성하는 방법을 제시하였다. 그러나, 이 방법으로 합성되는 PP는 신디오택틱 구조를 가지며 이소택틱 구조를 갖는 PP의 합성이 불가능하기 때문에 상업적 활용가치가 떨어진다.

K. Soga, T. Shiono 등은^{11,12} TiCl₃-AlEt₂Cl 촉매계를 사용하여 프로필렌을 중합할 때 ZnEt₂를 첨가하면 중합

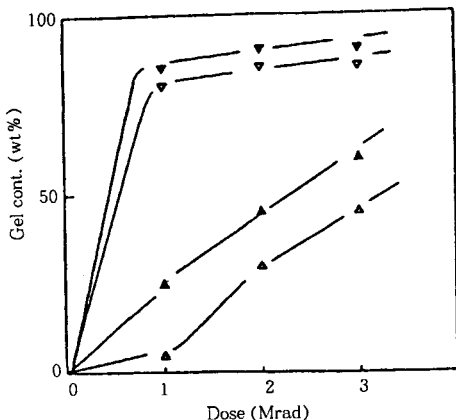


그림 2. Gel fraction v.s. dosage of E. B. for propylene-vinyl silane copolymers. $\triangle$ vinyl silane 0.5 mol%, in air, $\blacktriangle$ vinyl silane 0.5 mol%, in N_2 , ∇ vinyl silane 1.2 mol%, in air, $\blacktriangledown$ vinyl silane 0.5 mol%, in N_2 .

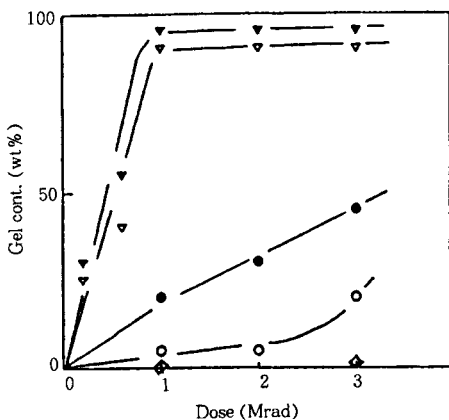


그림 3. Gel fraction v.s. dosage of γ -ray for propylene-vinyl silane copolymers. $\circ$ vinyl silane 0.4 mol%, in air, $\bullet$ vinyl silane 0.4 mol%, in vacuo, ∇ vinyl silane 1.2 mol%, in air, $\blacktriangledown$ vinyl silane 1.2 mol%, in vacuo, $\diamond$ homo-PP.

최근 Mitsubishi에서는 프로필렌과 비공액 디엔의 공중합체를 상품화한다고 발표하였다(상품명 Fundalon). Fundalon의 특징은 가공성 및 기계적 물성이 일반 이소택틱 PP와 유사하면서, 약 3 몰 % 내외의 이중결합을 측쇄에 함유하고 있어 γ -선 또는 전자선, 유기과산화물 등으로 가교시킬 경우 앞에서 설명한 프로필렌-비닐실란 공중합체의 경우와 유사하게 일반 PP에 비하여 훨씬 용이하게 가교시킬 수 있다. 또한, 오존이나 코로나 처리에 의한 표면 극성기 도입도 용이하여 인쇄성, 접착성 등을 크게 향상시킬 수 있고, 화학반응을 이용하여 산무수물, 할로젠, 에폭시기, 수산기, 에스테르기, 아민기 등 다양한 종류의 극성기 도입이 가능하여, 고분자 반응용 원료 또는 다양한 기능성 소재로서의 활용이 기대되고 있다.

이러한 프로필렌-디엔 공중합체와 MMA, 아크릴산(AA), 스티렌 등과의 그래프트 공중합체의 합성 및 이들 그래프트 공중합체의 상용화제로서의 역할이 자세히 검토되었는데,²² 이들은 각각 PP/PMMA, PP/Nylon-6, PP/PS의 블렌드계에서 상용성을 향상시키는 효과를 나타내었다.

4. 결 론

이제까지 PE 또는 PP에 각종의 극성기 또는 반응성 관능기를 도입하는 여러 방법들에 대하여 살펴 보았다. 비교적 다양한 방법들이 연구, 제안되고 있으나, 아직까지 경제성까지 충분히 만족시킬 수 있는 수준에는 이르지 못하고 있다. 그러나, 극성기 또는 반응성 관능기가 도입된 PE, PP는 폴리올레핀 복합화 제품(컴파운드, 블렌드, 알로이 등) 또는 특수기능 재료의 핵심소재로서 그 활용가치가 매우 크기 때문에, 향후 새로운 촉매 및 중합 기술의 개발을 통하여 반응성 폴리올레핀 제조기술의 상업화가 보다 진전될 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. B. J. Burger, M. E. Tompson, W. E. Cotler, and J. E. Bercau, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1566 (1990).
2. G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swpston, H. Schumann, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091 (1985).
3. H. Yasuda, H. Yamamoto, A. Yokota, S. Miyake, and A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(12), 4908 (1992).
4. H. Yasuda and H. Yamamoto, *Macromolecules*, **26**, 7134 (1993).
5. 安田源, 山本仁, 高分子豫稿集, **39**(6), 1766 (1990).
6. H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, and S. Miyake, *Macromolecules*, **25**(19), 5115 (1992).
7. U. Klaubunde and S. D. Itell, *J. Mol. Cat.*, **41**, 123 (1987).
8. Y. Doi and T. Keii, *Advan. Polym. Sci.*, **73/74**, 201 (1986).
9. Y. Doi, T. Koyama and K. Soga, *Macromol. Chem.*, **186**, 11 (1985).
10. Y. Doi, T. Watanabe, S. Ueki, and K. Soga, *Macromol. Chem. Rapid Comm.*, **4**, 533 (1983).
11. T. Shiono, H. Yosida, and K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **11**, 169 (1990).
12. T. Shiono, H. Kurosawa, and K. Soga, *Makromol. Chem.*, **193**, 2751 (1992).
13. L. Resconi, F. Piemontesi, G. Fransisco, L. Abis, and T. Fiorami, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1025 (1992).
14. T. Tsutsui, A. Mizuno, and N. Kashiwa, *Polymer*, **30**, 428 (1989).
15. T. Shiono and K. Soga, *Macromolecules*, **25**, 3356 (1992).
16. R. Mulhaupt, T. Duschek, and B. Reiger, *Macromol.*

- Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 317 (1991).
17. T. C. Chung, *Macromolecules*, **21**, 805 (1988).
18. T. C. Chung and D. Rhubright, *Macromolecules*, **24**, 970 (1990).
19. T. C. Chung, *Macromolecules*, **26**, 3467 (1993).
20. T. Asamura and T. Matsuyama, *Polymer Bulletin*, **26**, 205 (1991).
21. S. Kitagawa and I. Okada, *Polymer Bulletin*, **18**, 109 (1983).
22. D. Lee, T. Kim, J. Park, and I. Park, *Polymer Korea*, **21** (6), 903 (1993).