

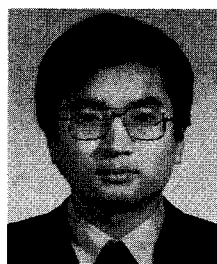
희토류 금속과 메탈로센을 이용한 디엔중합

곽 광 훈 · 장 영 찬 · 김 아 주 · 이 승 환

1. 서 론

1,4-시스합량 100%의 천연고무와 같은 합성고무를 만들기 위한 과학기술자의 노력의 결과로 지글러-나타 촉매($\text{AlR}_3\text{-TiCl}_4$)를 이용하여 1954년 Goodrich Gulf사로부터 Heavea Brasiliensis의 합성이 발표되었다. 이어 Phillips Petroleum에서 부타디엔과 펜타디엔을 이용한 입체중합이 성공을 거두면서 천연고무와 입체구조가 유사한 폴리디엔이 등장하기 시작했다. 현재 높은시스 입체규칙성을 갖는 폴리디엔중에서, 사용량이 가장 많은 범용소재

는 하이 1,4-시스 폴리부타디엔이다. 하이 1,4-시스 폴리부타디엔의 특징은 -100°C 의 유리전이온도를 가지고 있어, 탄성이 높고, 저온특성과 내발열 특성이 좋다. 타이어의 트레드, 카커스, 사이드월에 주로 사용되며 다른 고무와의 배합을 통해 균형이 잡힌 물성을 가지게 된다. 티탄($\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$),¹ 코발트($\text{CoCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$),² 니켈($\text{Ni}(\text{carboxylate})_2/\text{BF}_3\text{OEt}_2/\text{AlEt}_3$)³ 촉매를 이용하여 1,3-부타디엔과 중합하여 만들고 있다. 최근에는 타이어의 고기능화로 희토류 금속인 니오디뮴($\text{Nd}(\text{carboxylate})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Al}(\text{iBu})_3$)⁴ 촉매를 이용하여 시스합량이 96% 이상



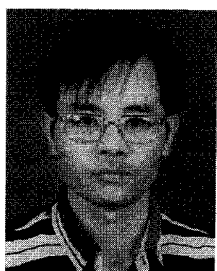
곽광훈

1988 서울대학교 화학과(학사)
1990 서울대학교 화학과(석사)
1990 금호화학연구소 연구원
1996 Case Western Reserve Univ. 화학과(박사)
1996~ 금호화학연구소 전임연구원
현재



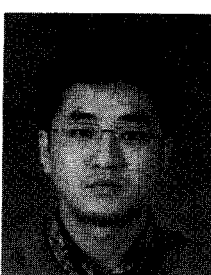
김아주

1993 전북대학교 화학과(학사)
1996 전북대학교 화학과(석사)
1996~ 금호화학연구소 연구원
현재



장영찬

1984 강원대학교 화학과(학사)
1986 서울대학교 화학과(석사)
1988~ 1991 금호화학연구소 연구원
1995 Texas Tech University 화학과(박사)
1995~ University of Houston 화학과(Post Doc.)
1996~ 금호화학연구소 전임연구원
현재



이승환

1996 연세대학교 화학과(학사)
1998 연세대학교 화학과(석사)
1998~ 금호화학연구소 연구원
현재

Diene Polymerization Using Rare Earth Metals and Metallocenes

금호석유화학(주) 금호화학연구소(Gwanghoon Kwag, Youngchan Jang, Aju Kim, and Seunghwon Lee, Kumho Chemical Laboratories, Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd., P. O. Box 64, Yusong-Gu, Taejeon 305-600, Korea)

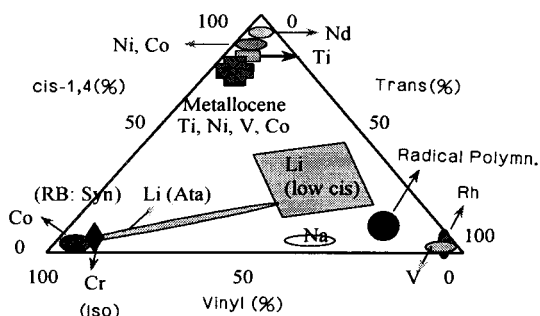


그림 1. 촉매에 따른 폴리부타디엔의 미세구조 변화.

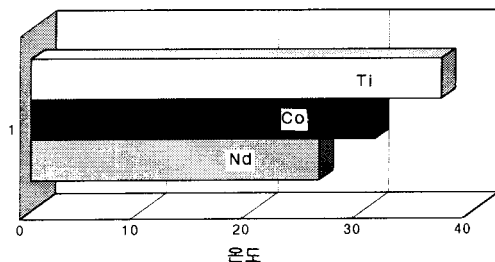
(그림 1)이며,⁵ 내피로성, 내발열성, 내마모성이 우수(그림 2)한⁶ 폴리부타디엔(Nd-BR)의 사용량이 증가 추세에 있다. 메탈로센을 이용한 α -올레핀중합으로 새로운 물성의 폴리올레핀이 등장한 것과 같이 디엔중합에서도 이를 이용한 새로운 고분자 합성이 학계를 중심으로 시도되고 있다.

본 총론에서는 디엔중합 촉매의 최근 흐름인 희토류와 메탈로센 촉매에 대해 소개하고자 한다.

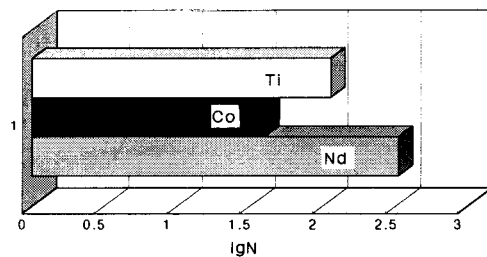
2. 본 론

2.1 희토류 금속을 이용한 디엔 중합

원자번호 57-71 사이의 희토류(란탄족) 금속을 주촉매로 이용하여 디엔을 중합하는 연구는 1960년대 중반부터 시작되어 왔다.⁷ 이름과 달리 희토류 금속은 사실상 희소하지 않다. 알려진 저장량은 8천 4 백만톤에 이르고, 현재의 소비추세로 볼 때 2300년 동안 사용할 수 있는 양이다. 희토류중 가장 매장량이 적은 Tm(Thulium, 69)은 Bi, As, Cd, Hg 혹은 Se보다 매장량이 많다. 지구상 매장량의 약 51%가 가까운 중국에 있고, 약 15%가 미국, 호주 6% 그리고 인도 3%순이다.⁸ 이런 이유로 중국에서는 1960년대부터 희토류 금속을 활용할 방법을 다방면으로 조사하였고, 그 중 한 노력이 이를 이용한 디엔 촉매의 개발로 이어졌다. 지금도 중국에서는 State-Key Lab.을 통한 희토류 금속에 대한 연구가 지속되고 있다. 세륨(Ce)을 이용한 1,3-디엔 시스 중합에 이어서 Nd, Pr 그리고 Gd 금속을 이용한 중합 연구가 발표되었다. 또한 우라늄을 이용하여 99% 시스함량을 얻을 수 있으며, 활성도가 매우 높은 디엔 촉매가 개발되었다.⁹ 하지만 세륨과 우라늄 금속촉매는 실용화되지 않고 있다. 세륨촉매는 높은



(a)



(b)

그림 2. 배합 후 Ti-BR, Co-BR, Nd-BR의 내발열성 (a) 와 100% 인장상태에서 서버비스 수명 (b) 비교.

활성과 입체규칙성을 보이는 촉매인데 반해, 촉매 잔류물이 고분자에 남아 산화를 촉진하는 작용을 하는 단점이 있으며, 우라늄촉매는 촉매제거 공정 후에도 40-50 ppm 정도가 고분자에 남아 있어 상업화에 한계가 있다. 이런 이유로 1970년대 후반에 산업계에서는 세륨과 우라늄처럼 활성과 입체규칙성을 보이면서도, 이들 촉매의 단점을 가지고 있지 않고, 희토류 촉매중 활성이 우수하고, 존재량이 많은 니오디뮴을 집중 연구하여 1980년대에 이르러 상업화를 하기 시작했다.

디엔 단량체 중합 연구에 있어 이러한 희토류 금속을 이용한 지글러-나타 촉매계가 전이금속인 Ni, Co 및 Ti 등을 주촉매로 이용한 지글러-나타 촉매계보다 각광을 받게 된 이유는 높은 입체 규칙성(높은 1,4-시스 함량)과 우수한 물성을 갖는 디엔 고분자를 제공하는 데 있다. 이러한 높은 입체 규칙성은 3d 궤도 전자를 이용하는 전이금속과 비교하여 란탄족 금속은 4f 궤도 전자를 이용하여 촉매 활성 부위로 접근해오는 디엔 단량체와 보다 강력한 시소이드 배위(cisoid coordination)을 형성하는 데 기인한다.¹⁰ 그림 3은 일반적인 하이 시스 폴리부타디엔의 중합메카니즘을 나타낸 것이다. η^3 -알릴-금속 결합은 두개의 활성점 C(1)과 C(3)를 가지고 있다. 시스 및 트랜스와 같은 1,4-단량체 첨가반응이

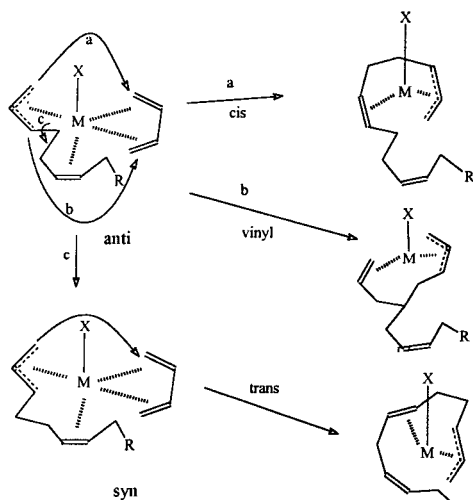


그림 3. 폴리부타디엔의 미세구조 형성 메카니즘.

98% 일어난다는 것은 단량체의 첨가로 η^1 -알릴-금속 활성점에서 반응이 일어난다는 것을 알 수 있다. Anti와 syn은 평형관계에 있지만, 금속-알릴 결합 다음에 존재하는 이중결합에 의해 주로 anti위치에 활성점이 존재하게 된다.

란탄족 금속을 이용한 디엔 화합물의 중합은 촉매계를 구성하는 조촉매의 수에 따라 이상계와 삼상계 촉매계로 구분할 수 있다. 먼저, 이상계 촉매의 경우 주촉매로 산화상태가 3인 란탄족 금속에 F, Cl, Br 또는 I 등의 할로젠 원소가 치환되어 있는 착물을 주촉매로 사용하고 알킬화제로 트리알킬알루미늄 화합물을 조촉매로 사용하는 촉매계로, 주로 초기에 많이 연구되었던 촉매계이다. 이러한 이상계 촉매는 입체 규칙성에 있어서 란탄족 금속의 종류에 관계없이 높은 1,4-시스 함량을 갖는 디엔 고분자를 제공하지만, 촉매 활성면에서는 란탄족 금속에 따라 큰 차이를 보여준다. 서로 다른 란탄족 금속이 유사한 입체 규칙성을 갖는 폴리디엔을 제공하는 이유는 란탄족 금속들의 4f 궤도에 있는 전자들의 화학적 성질이 매우 유사함을 보여주는 결과이며, 금속에 따라 촉매의 활성이 변화하는 이유는 4f 궤도함수에 존재하는 전자수가 변함에 따라 단량체와의 배위 및 착물을 형성할 때 필요한 활성화 에너지가 달라져 초래되는 것으로 사료된다.¹¹ 표 1에¹² 여러가지 란탄족 금속을 이용해 제조된 폴리부타디엔의 분자미세 구조를 나타내었는데 Er과 Tm을 제외하고는 란탄족 금속에 관계없이 96% 이상의 높은 1,4-시스

표 1. LnCl_3 촉매별 폴리부타디엔의 미세분자 구조 비교.

란탄족 금속	분자미세 구조(%)		
	시스	트랜스	비닐
La	97.2	2.1	0.7
Ce	97.2	2.1	0.7
Pr	97.2	2.2	0.6
Nd	97.3	2.2	0.5
Sm	98.0	1.6	0.4
Gd	97.3	2.2	0.5
Tb	97.9	1.6	0.5
Dy	97.5	1.9	0.6
Ho	96.7	2.8	0.5
Er	93.0	6.1	0.9
Tm	90.6	8.7	0.7
Yb	97.1	2.6	0.3

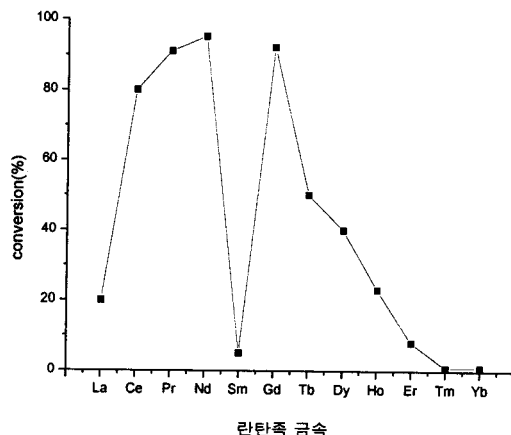


그림 4. 여러가지 LnCl_3 의 1,3-폴리부타디엔 중합 활성 비교.

함량을 갖고 있는 폴리부타디엔을 제공함을 알 수 있으나, 촉매의 활성은 금속에 따라 큰 차이가 있음을 알 수 있으며 Nd, Pr, Gd 및 Ce가 주어진 조건에서 80% 이상의 수율을 보여줄을 알 수 있다(그림 4).¹³

할로젠 원소의 종류에 따른 란탄족 금속과 전이금속의 입체 규칙성에 대한 영향을 표 2에¹⁴ 나타내었다. Ti, Co 및 Ni 등의 전이금속이 할로젠 원소의 종류에 따라 입체 규칙성에 큰 영향을 받는데 비해 란탄족 금속인 Nd의 경우는 할로젠 원소의 종류에 무관하게 높은 입체 규칙성을 보여주고 있다. 또한, NdX_3 착물의 경우 Cl이 가장 높은 촉매 활성을 보여주고 있으며 Br, I 및 F 순으로 활성이 크게 저하됨을 알 수 있다(표 3).¹⁵

란탄족 금속을 이용한 이상계 촉매계의 반응 메카

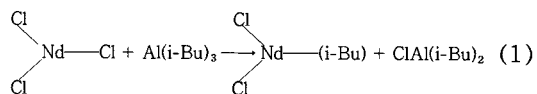
표 2. 전이금속과 란탄족 금속 착물의 할로겐 원소 변화에 따른 폴리부타디엔의 입체 규칙성 변화.

리간드	폴리부타디엔의 1,4-시스함량(%)			
	Ti	Co	Ni	Nd
F	35	93	96	96
C	75	96	85	97
Br	87	91	80	97
I	93	50	10	97

표 3. 할로겐 원소 변화에 따른 NdX_3 착물의 촉매 활성 비교.

리간드	수율(%)	폴리부타디엔의 분자미세 구조(%)		
		시스	트랜스	비닐
F	2	95.7	2.5	1.8
Cl	94	96.2	3.5	0.3
Br	80	96.8	2.0	1.2
I	24	96.7	2.2	1.1

니즘을 반응식 (1)에 나타내었다.¹⁶ $LnCl_3$ 와 알킬화제인 $Al(i-Bu)_3$ 가 반응하여 $Cl_2Ln(i-Bu)$ 로 표시되는 란타나이드-탄소 결합을 형성하게 되는데 이러한 $Ln-C$ 결합이 바로 촉매 활성 중심으로 알려져 있으며 단량체인 디엔 화합물은 이 $Ln-C$ 결합으로 삽입되기 전에 Ln 과 시소이드 배위를 통한 배위를 먼저 하게 되고 뒤이어 $Ln-C$ 결합으로 삽입되어 고분자의 사슬을 성장시키게 된다. 이러한 메탈과 단량체 간의 시소이드 배위를 통한 배위 결합이 높은 1,4-시스 함량을 제공하는 주요 요인이다.



한편, 이러한 이상계 촉매의 활성을 높이기 위한 광범위한 연구가 추진되어 왔는데, LnX_3 에 전자주개 리간드를 착화시킨 일반식 $LnX_3 \cdot nL$ 로 표시되는 착물에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 여기서 전자주개 리간드인 L 로는 많은 유기 화합물이 사용되어 왔는데 그 대표적인 것으로는 알코올,¹⁷ 에테르,¹⁸ 포스페이트,¹⁹ 설펍사이드²⁰ 및 아민²¹ 등이다. 이렇게 전자주개 리간드를 착화시킨 $LnX_3 \cdot nL$ 형태의 착물이 LnX_3 보다 우수한 촉매 활성을 보여 줌이 밝혀졌다. 이는 이온 결합성이 큰 LnX_3 착물보다는 전자주개 리간드인 L 이 Ln 에 전자를 제공하여 공유 결합성이 증가된 $LnX_3 \cdot nL$ 착물이 알킬화제인 AlR_3 와 보다 쉽게 반응하여 활성종인 $Ln-C$ 결합을 용이

하게 형성함에 기인한다.¹⁴ 그러나, 이상계 촉매계는 디엔 단량체의 일반적인 중합용매인 헥산이나 사이클로헥산 등의 비극성 용매에 용해도가 좋지 않아 고분자의 물성 조절에 난점이 있으며, 아울러 촉매 활성면에서도 개선의 여지가 남아 있어 상업화 공정으로 응용하기에는 무리가 있다고 할 수 있다.

이러한 촉매의 단점을 보완하기 위해서 수많은 연구가 진행되어 왔으며 그 결과 촉매의 활성 및 용해도가 대폭 개선된 삼상계 촉매계가 출현하게 되었다. 삼상계 촉매계의 시초는 $Ce(2-ethylhexanoate)_3/AlR_3/AlR_2X$ 로 구성된 촉매계를 이용한 디엔 단량체의 중합으로 Throckmorton에 의해 1960년대 말에 개발되었으며,²² 1970년대 이후 여러 학자들에 의해 광범위하고 심도있게 연구되어 왔다. 삼상계 촉매계를 이루는 각각의 촉매 구성 성분은 주촉매로 할로겐 원소 대신에 카르복실레이트,²³ 포스포네이트,²⁴ 알코올레이트²⁵ 또는 킬레이트 화합물²⁴ 등을 함유하는 산화상태 3의 란탄족 금속염과, 조촉매로 할로겐 원소 제공 화합물인 유기 또는 무기 할로겐 화합물, 그리고 알킬화제인 트리알킬알루미늄으로 이루어진 촉매계이다.

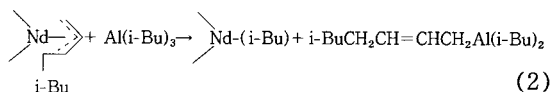
이상계 촉매계에서 언급된 바와 같이, 삼상계 촉매계에서도 여러 개의 란탄족 금속중에서 니오디뮴이 디엔 화합물 중합에 있어 가장 우수한 촉매 활성을 보여주는 것으로 알려져 있다.²⁶ 란탄족 금속염을 구성하는 리간드로는 언급된 바와 같이 여러 유기 화합물이 가능하나, 원료 이용의 경제성, 반응 활성 및 용해도를 만족시켜 주는 카르복실레이트 화합물이 가장 일반화되어 있으며 대표적인 란타나이드 카르복실레이트 착물로는 니오디뮴(나프터네이트)₃, 니오디뮴(2-에틸헥사노에이트)₃, 니오디뮴(버스테이트)₃ 등이 있다. 즉 탄소수가 8개 이상인 카르복실레이트 화합물이 우수한 촉매 활성을 보여주는데 이는 촉매의 용해도와 깊은 관계가 있다. 1,3-부타디엔을 중합함에 있어 카르복실레이트 화합물의 사슬 길이와 구조의 변화에 따른 촉매의 활성 및 폴리부타디엔의 물성 변화에 대한 연구는 Wilson이 체계적으로 밝힌 바 있다.²⁷

할로겐 원소 제공화합물로는 유기 및 무기할라이드 등이 알려져 있으며, 유기할로겐화물로는 알킬, 고리형알킬, 아릴, 알킬아릴, 알카노일 할로겐화물 등을 포함해서 알콕시, 에폭시 및 비닐 할로겐화물 등이 폭 넓게 연구되어 왔다.²⁸ 또한 유기금속 할로겐화물로 Al, B, Mg, V, Ti, Sn, Si 및 Zn 할로겐화

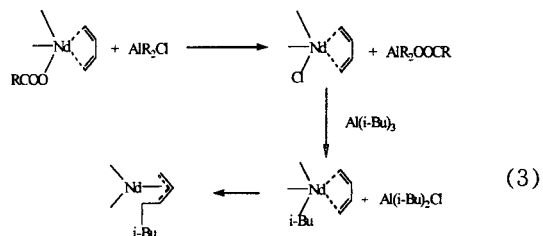
물 등이 연구되었으며, 무기 할로겐화물로는 HCl, HBr 및 HI 등이 도입된 바 있다.²⁹ 할로겐화물 원소 중 가장 활성이 우수한 원소는 Cl이며 Br, I, F 순으로 활성이 저하되는 바 대표적인 할로겐화물을 화합물로는 $AlEt_2Cl$, $Al_2Et_3Cl_3$, $t-BuCl$ 등을 들 수 있다.

또 다른 조촉매인 알킬화제로는 $AlMe_3$, $AlEt_3$, $Al(i-Bu)_3$, $AlH(i-Bu)_2$, $Al(octyl)_3$ 및 메틸알루미늄옥산 (MAO) 등을 들 수 있으며 이중 $Al(i-Bu)_3$ 이 대표적인 알킬화제라고 할 수 있다.³⁰

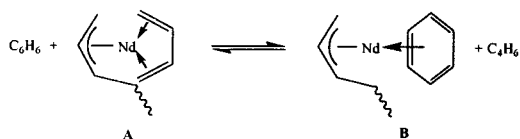
알킬화제인 AlR_3 의 또 다른 역할은 식 (2)에 나타낸 바와 같이 사슬 전달제로 작용하는 것이다.^{30,31} 즉, 고분자 사슬이 성장하고 있는 활성 부위와 $Al(i-Bu)_3$ 가 반응하여 새로운 Nd-(i-Bu) 결합과 중합이 종료된 고분자 사슬을 형성하게 되며, 생성된 Nd-(i-Bu) 결합으로부터 1,3-부타디엔이 다시 삽입되어 새로운 고분자 사슬이 성장하게 된다. 그러므로 알킬화제제의 사용량 조절로부터 고분자의 분자량 및 분자량 분포를 조절할 수 있으며, 이러한 사슬 전달제로서 가장 효과적인 것으로는 $AlH(i-Bu)_2$ 를 들 수 있다.³²



$Nd(carboxylate)_3$ 를 주촉매로 이용한 삼상계 촉매계의 1,3-부타디엔 단량체 중합 메커니즘을 식 (3)에 나타내었다.³⁰ 우선, $Nd-OOCR$ 결합이 할로겐 원소 제공화합물인 AlR_2Cl 과 반응하여 $Nd-Cl$ 결합을 형성하게 되고 이를 알킬화제인 $Al(i-Bu)_3$ 가 공격하여 활성종인 $Nd-(i-Bu)$ 결합을 형성하게 된다. 단량체인 1,3-부타디엔은 니오디움과 시소이드 배위를 하고 있다가 생성된 $Nd(i-Bu)$ 결합으로 삽입되어 높은 1,4-시스 함량을 갖는 고분자 사슬을 형성하게 된다.



용매의 종류에 따른 부타디엔과 이소프렌의 분자 특성에 대해 알아보면 단량체에서 고분자로의 전환율은 파라핀계 > 방향족계 순으로 알려져 있다. 방향족계 용매가 파라핀계 용매보다 전환율이 떨어지는 이유는 용매의 염기도가 증가하기 때문이라고 설명하고 있다. 즉 방향족계 용매의 염기도가 증가할수록 A 형태에서 B 형태로 전환된다. 결론적으로 A 형태는 감소하고 방향족계 용매의 염기도가 증가함에 따라 중합 속도는 감소하게 된다.³³



$Nd-BR$ 은 매우 높은 cis 함량을 가지고 있어 내피로성, 내발열성 및 내마모성이 우수한 BR이지만 가공성이 Ni-BR이나 Co-BR에 비해 떨어져 가공성을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 기존의 Ni-BR이나 Co-BR과는 달리 준리빙성을 가지기 때문에 고분자의 말단에 작용기를 도입하여 물성을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다(표 4).³⁴ 1,3-부타디엔을 중합하고, 이어 제조된 고분자에 이소시아네이트, 이황화탄소, 에폭시화합물 또는 할로겐화 유기주석화합물을 가하여 고분자 구조를 변형시켜 물성을 개선시키는 방법과 비닐 할로겐화물을 이용하여 분자량과 분자량 분포를 넓게 조절하는 방법이 있으며 실리콘 할로겐화물을 이용하여 저분자량 분포를 적게 하여 분자량 분포를 좁게 하는 등의 말단 변성의 방법이 있다(표 5). 또한 이러한 란탄족 금속의 리빙성을 이용한 공중합체의 제조도 가능한 데 대표적인 공중합체로는 스티렌-부타디엔, 스티렌-이소프렌, 부타디엔-이소프렌 등이 알려져 있으며 이러한 리빙성은 사용되는 알킬화제의 양과 관련이 있고 그 양이 적을수록 리빙성이 커진다.³⁵

동구권과 중국을 제외하고 전 세계적으로 란탄족 금속을 이용한 폴리부타디엔의 상업화 공정으로 독일의 Bayer사와 이탈리아의 Enichem사가 있다.

2.2 메탈로센을 비롯한 기타 디엔 촉매^{5,9}

Zambelli 등의 연구에서는 부타디엔, 이소프렌을 포함한 여러 디엔을 $Ni(acac)_2$ -MAO, $CpTiCl_3$ -MAO, $TiBz$ -MAO($Bz=benzyl$)로 만들 수 있다고 하였다.³⁶ 이에 부타디엔(BD), 이소프렌(IP), (E)-1,3-펜타디엔(E-PD), (E)-Z-메틸-1,3-펜타디엔

표 4. 촉매에 따른 말단변성과 물성.

Catalyst System	Characteristic of Polymerization	Modification	Physical Characteristics		
			Polymer	Mechanical Properties	Wear Resistance
Alkali metal Ex. RLi	Living polymerization	Excellent Ex. $R-(CH_2CH=CHCH_2)_n-Li$ $\downarrow$ $SnCl_4$ $[R-(CH_2CH=CHCH_2)_n]_4Sn$	Nonmodified BR	Fair	Fair
			Tin modified BR	Good	Good
Transition metal Ex. Ni/R ₃ Al Co/R ₃ Al Ti/R ₃ Al	Non-living Polymerization	Very difficult	Nonmodified BR	Good	Very Good
Rare earth metal Ex. Nd/R ₃ Al	Quasi-living Polymerization	Organic amides, SnCl ₄	Nonmodified BR	Very Good	Excellent
			Modified BR	Excellent	Excellent

표 5. Nd-BR 말단변성제.

Terminal Coupling Modifier	Terminal Modifier
tetrahalomethane	2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine
alkyltin halide	benzoyl chloride
alkylgermanium halide	ketene
carboxylic acid compound	isocyanate
	carboimide
	ethylene imine
	epoxy
	thirane
	N-substituted aminoketones
	N-substituted aminoaldehydes
	N-substituted lactams
	N-substituted thiolactams
	N-substituted cyclic thioureas

(4MPD) 등의 디엔을 이용하여 CpTiCl₃-MAO 촉매계를 가지고 중합한 결과를 표 6에 나타내었다. Ricci와 Porri 등은 Ti, V, Co의 전이금속 화합물과 여러 조촉매에 대해서 부타디엔의 중합을 연구하였는데 그 결과를 표 7에 나타내었다. Soga 등은 CpTiCl₃-MAO와 (3-allyl)(trifluoroacetato)Ni를 이용해 부타디엔의 리빙중합에 대해 발표를 하였다.³⁷

표 6의 미세구조 결과와 그림 1에서 알 수 있듯이 메탈로센을 이용한 디엔중합에서 높은 시스함량을 얻기는 어렵다. 금속에 시클로펜타디엔과 같은 입체구조가 큰 리간드가 결합하거나 배위해 있을 경우 말단이 다음에 위치하는 이중결합과 금속간의 결합이 약해져 시스함량이 줄어들게 된다.

메탈로센의 등장으로 서로 다른 올레핀의 공중합

표 6. CpTiCl₃-MAO를 이용한 디엔중합.^a

단량체	Yield(g)	Time(h)	1,4-시스함량(%)
부타디엔	3.8	0.5	90
이소프렌	0.2	72	90
Z-펜타디엔	0.5	72	90
E-펜타디엔	2.5	72	50
E-2-메틸펜타디엔	1.4	90	60
E,Z-3-메틸펜타디엔	1.0	140	55
4-메틸펜타디엔	1.4	24	20

^a Cond : 8.0×10^{-6} mol(CpTiCl₃)/ 8.0×10^{-3} mol of MAO in toluene.

이 활발하지만, 디엔과 올레핀과의 공중합은 어렵다. 일반적인 디엔촉매가 올레핀을 올리고며 형태로 밖에 반응을 진행시키지 못하지만 디엔을 고분자로 만들 수 있는 것은 금속-알릴결합이 금속-탄소 결합에 비해 안정성이 높기 때문이다. 올레핀에서와 같이 1,3-디엔의 중합과정은 단량체인 디엔이 금속-탄소 결합 사이로 끼어 들어가는 것인 데, 차이점은 평형상태의 η^3 와 η^1 -알릴결합이 존재한다는 것이다(참조 : 그림 3).

기타 폴리디엔 고분자 촉매로 1,4-시스 폴리이소프렌 중합에는 두 종류의 촉매가 대표적으로 개발되어 있다. 하나는 1954년에 개발된 TiCl₄-AlR₃로 지금까지 이용되고 있고, 다른 하나는 니오디움 촉매로 비교적 최근에 개발되었으며, 촉매의 활성도 및 입체선택성은 티타늄촉매와 비슷하다.

1,3-펜타디엔 고분자의 경우 여러 형태 입체구조를 가진 고분자가 제조될 수 있지만, 트란스-1,4-이소타틱(AlEt₃- α -TiCl₃), 시스-1,4-이소타틱(AlR₃-Ti(OR)₄), 시스-1,4-신디오타틱(AlEt₂Cl-Co(acac)₂-

표 7. 각종 Ti, V, Co촉매와 MAO를 이용한 1,3-부타디엔 중합.

촉매 (Mt)	Al 촉매	Al/Mt	time(h)	N ^a	미세구조		
					cis(%)	vinyl(%)	trans(%)
Ti(O-nBu) ₄	AlEt ₃	100	60	122	21	79	-
Ti(O-nBu) ₄	MAO	100	3	659	82.3	14	3.7
Ti(O-nBu) ₄	MAO	1000	1	3270	93	3.7	3.3
V(acac) ₃	AlEt ₃	10	120	3	27.5	63.8	8.7
V(acac) ₃	MAO	100	0.25	22611	-	2.7	97.3
V(acac) ₃	MAO	1000	0.1	48431	-	3.8	96.2
Co(acac) ₃	AlEt ₃	10	120	1	mixed	mixed	1.2
Co(acac) ₃	MAO	1000	2	2898	96.4	1.2	2.4

^a BD mol/Mt mol·h.

H₂O)과 1,2-신디오탁틱(AlEt₂Cl-Co(acac)₂)이 가능하다. 코발트촉매에서는 시스가 96%인 폴리부타디엔이 형성되지만 전자공여를 할 수 있는 에테르, 포스핀, CS₂에 의해 1,2-신디오탁틱 폴리부타디엔이 형성된다. 일본 JSR사에서 생산되는 신디오탁틱 1,2-폴리부타디엔은 T_m이 75-90 °C를 가지고 있으며, 99.7%까지 1,2-비닐 함량을 가질 수 있는데, 결정성을 줄이기 위해 비닐함량을 90% 정도로 유지하며 생산하고 있다. 세계적 수용량은 연간 약 20,000톤 정도이다.

3. 결 론

높은 시스 1,4-폴리부타디엔의 주 수요처인 타이어 시장에서는 그린타이어의 등장으로 보다 물성이 향상된 합성고무가 요구되고 있다. 이런 점에서 현재의 전이금속으로 구성된 지글러-나타 촉매시스템에서 시스함량이 다소 증가되는 회트류 니오디움 촉매로 제조되는 폴리부타디엔의 수요가 점차 증가하고 있다. 메탈로센을 이용한 디엔중합이 시도되고 있지만 시스함량을 증가시키지는 못하고 있다. 현재의 디엔 중합시스템은 새 천년에 다음 사항에 대한 개선 혹은 변화가 필요하리라 본다: 1) 활성화도, 2) 용액중합에서 기상중합으로 변환, 3) 말단 변성기의 도입, 그리고 4) 다양한 단량체와의 공중합.

참 고 문 헌

1. G. J. Van Amerongen, *Adv. Chem. Ser.*, **52**, 136 (1966).
2. (a) W. Cooper, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **9**

- (4), 457 (1970). (b) L. Porri, A. Giarrusso, and G. Ricci, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 405 (1991).
3. (a) J. Furukawa, *Pure Appl. Chem.*, **42**, 495 (1975). (b) J. Furukawa, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 1 (1980).
4. A. Oehme, U. Gebauer, K. Gehrke, and M. D. Lechner, *Angew. Makromol. Chem.*, **235**, 121 (1996).
5. T. Harada, "Next Geueration Polymer Technology Using Metallaenes", vol. 2, p. 1150, Inter-Research, 1994.
6. Buna CB catalog, Bayer AG (1995).
7. T. Shen, C. Gung, Z. Chung, and J. Ouyang, *Sci. Sin.*, **13**, 1339 (1964).
8. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochmann, "Advanced Inorganic Chemistry", 6th Ed., p. 1108, Jon Wiley & Sons, NY, 1999.
9. L. Porri and A. Giarrusso, "Conjugated Diene Polymerization in Comprehensive Polymer Science", vol 4., p. 53-108, Pergamon, Oxford, 1989.
10. D. J. Wilson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **66**, 273 (1993).
11. H. L. Hsieh and G. H. C. Yeh, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 456 (1986).
12. Z. Shen, J. Ouyang, F. Wang, Z. Hu, F. Yu, and B. Qian, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **18**, 3345 (1980).
13. Z. Shen, *Inorg. Chim. Acta.*, **140**, 7 (1987).
14. N. G. Marina, Y. B. Monakov, Z. M. Sabirov, and G. A. Tolstikov, *Polym. Sci.*, **33**(3), 387 (1991).
15. Z. Shen and J. Ouyang, *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, **9**, 395 (1987).
16. H. Iovu, G. Hubca, E. Simionescu, E. G. Badea, and M. Dimonie, *Angew. Makromol. Chem.*, **249**, 59 (1997).
17. J. Yang, J. Hu, S. Feng, E. Pan, D. Xie, C. Zhong, and J. Ouyang, *Sci. Sin.*, **23**, 734 (1980).
18. J-H. Yang, M. Tsutsui, Z. Chen, and E. Bergbreiter, *Macromolecules*, **15**, 230 (1982).
19. F. Wang, J. Sha, Y. King, Y. Wang, and Y. Zheng, *Sci. Sin.*, **23**, 172 (1980).
20. S. Pang, Y. Li, W. Ding, J. Xue, and J. Ouyang, *Yingyong Huaxue*, **1**(3), 50 (1984).

21. J. Yang, S. Pang, Y. Li, and J. Ouyang, *Cuihua Xuebao*, **5**, 291 (1984).
22. M. C. Throckmorton, *Kautsch. Gummi Kunstst*, **22**, 293 (1969).
23. D. H. Beebe, C. E. Gordon, R. N. Thudium, M. C. Throckmorton, and T. L. Hanlon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **16**, 2285 (1978).
24. Z. Shen, J. Ouyang, F. Wang, Z. Hu, F. Yu, and B. Qian, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **18**, 3345 (1980).
25. U. Pedretti, G. Lugli, S. Poggio, and A. Mazzei, *Chem. Abstr.*, **90**, 169316b (1979).
26. N. G. Marina, Y. B. Monakov, S. R. Rafikov, and K. K. Gadeleva, *Polym. Sci., U.S.S.R.*, **26**(6), 1251 (1984).
27. D. J. Wilson, *Polymer*, **34**, 3504 (1993).
28. M. C. Throckmorton and W. M. Saltman, U. S. Patent 3676411 (1972).
29. M. C. Throckmorton, U. S. Patent 4663405 (1987).
30. G. Ricci, S. Italia, F. Gabassi, and L. Porri, *Polym. Commun.*, **28**, 223 (1987).
31. J. B. Nickaf, R. P. Burford, and R. P. Chaplin, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **33**, 1125 (1995).
32. V. S. Bodrova, Y. P. Piscareva, S. V. Bubnova, and V. A. Kormer, *Polym. Sci., U.S.S.R.*, **30**(11), 2456 (1988).
33. D. J. Wilson and D. K. Jenkins, *Polym. Bulletin*, **34**, 257, (1995).
34. I. Hattori, K. Yasuda, and M. Sakakibara, *Polym. Adv. Technol.*, **4**, 450 (1993).
35. E. Kobayashi, N. Hayashi, S. Aoshima, and J. Furukawa, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 1707 (1998).
36. A. Zambelli, L. Oliva, and C. Pellicchia, *Macromolecules*, **22**, 9 (1989).
37. A. Miyazawa, T. Kase, and K. Soga, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **37**, 696 (1999).