

극성 단량체를 포함하는 폴리올레핀 공중합 연구 동향

Recent Advances in Copolymerization of Olefins and Polar Monomers

김정곤 | Jeung Gon Kim

Department of Chemistry, Chonbuk National University,
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Korea
E-mail: jeunggonkim@jbnu.ac.kr

1. 서론

폴리에틸렌과 폴리프로필렌으로 대표되는 폴리올레핀은 현재 가장 많은 양이 생산되는 고분자 소재이다. 1950년대 Zigler-Natta의 배위 중합 촉매시스템의 개발 및 1980년대 메탈로센 촉매의 개발은 가장 가볍고 저렴한 에틸렌과 프로필렌을 기반으로 다양한 길이, 사슬의 입체구조, 사슬의 연결 구조를 제어할 수 있게 하였으며, 그에 따른 다양한 물성의 구현과 용도의 개발로 이어지고 있다.

이와 같은 눈부신 발전에도 불구하고, 근본적으로 폴리올레핀이 가지는 한계가 존재한다. 그 중에 하나로서는 탄소와 수소만으로 이루어진 비극성 성질 때문에 낮은 친극성을 나타낸다. 현재 소재에 대비하여 극성 분자 또는 재료에 대한 친화성을 부여할 수 있다면 개선된 인쇄 능력 및 염색성을 부여하고, 생체 분자와 상용성을 높이는 등 기존 올레핀계 소재가 접근하지 못하던 새로운 영역으로 확장이 예상된다. 이를 위하여 폴리올레핀의 제조에서 적은 수준이라도 일정량의 극성 단량체를 포함하는 공중합체 제조 연구를 오랜 기간 시도해왔다.^{1,3} 이런 개념을 가지는 대표적인 재료로서는 에틸렌과 비닐아세테이트간의 공중합체가 있다. 두 단량체를 자유 라디칼법으로 중합하여 점착, 코팅, 첨가제 등의 다양한 용도로서 연간 3백만 톤을 제조한다. 하지만 가혹한 조건과 분자 구조 제어의 어려움은 새로운 시스템의 개발을 필요로 한다.⁴

더 많은 종류의 극성 작용기의 도입 및 정밀한 구조 제어를 위한 다양한 노력들이 수행되어 왔으며, 중합 후 작용기 도입법, 복분해 촉매를 이용한 방법 등이 소개되었다(그림 1).⁴

그 중에서도 배위 중합 촉매를 활용하는 올레핀과 극성 단량체 간의 공중합법이 현재 연구 수준 및 향후 상업화를 고려할 때 가장 이상적이다. 현대 유기 금속 화학의 눈부신 발전으로 상세한 메커니즘의 연구와 함께 기존에 제조가 어려웠던 다양한 중합체 합성 결과들이 보고되었다. 본 총설에서는 에틸렌과 프로필렌에 다양한 극성 단량체를 공중합하는 단일 자리 촉매(single-site metal catalyst)들의 대표적인 시스템을 소개하고 최근 출간된 예시를 중심으로 현 기술의 위치를 논의하고자 한다.

Author



김정곤

2001 KAIST 화학과 (학사)
2005 University of Pennsylvania 화학과 (박사, 유기화학)
2006-2009 LG화학기술원 정보전자소재연구소
2009-2011 Cornell University 화학과 (박사후과정)
2011-2014 제일모직 케미칼 개발팀
2014-2015 기초과학연구원, 분자활성촉매반응연구단
2015-현재 전북대학교 화학과 조교수 (유기 및 고분자 합성 연구실)

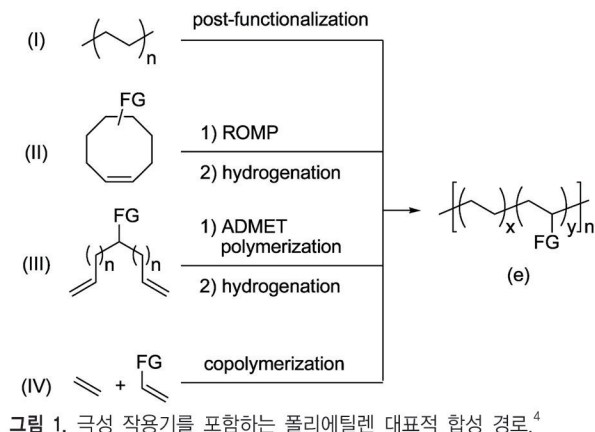


그림 1. 극성 작용기를 포함하는 폴리에틸렌 대표적 합성 경로.⁴

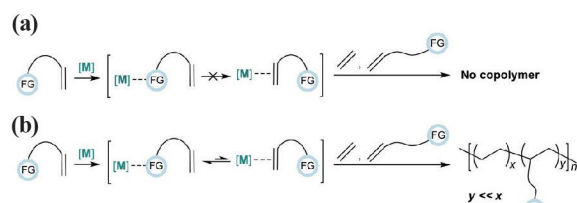


그림 2. 극성 작용기를 가지는 단량체를 포함하는 폴리올레핀 촉매의 특성 (a) 극성 단량체에 의한 촉매 비활성화, (b) 극성 단량체와 금속간의 배위에 의한 중합 활성의 감소.⁶

2. 본론

본 주제 관련 대표적인 총설이 2000년 및 2009년에 출간되어 있었다. 본 문헌에서는 이후에 개발된 촉매 시스템을 중심으로 대표적인 예시들을 소개하고자 한다.^{1,3}

2.1 앞전이금속 촉매를 이용한 극성-비극성 올레핀 공중합체의 제조

Ti, Zr, Hf으로 대표되는 앞전이금속 화합물들은 Ziegler-Natta와 메탈로센 촉매의 발전과 함께 고효율 올레핀 중합 분야를 이끌어 오고 있다. 특히 대부분의 상업화 공정이 앞전이금속 촉매를 이용한다.⁵ 다양한 리간드 구조의 개발 및 중심 금속 반응성의 이해는 더 높은 활성, 더 정밀한 구조 제어 능력을 가지는 촉매 개발로 이어졌다. 공중합 촉매 개발도 활발하다. 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐으로 대표되는 장쇄 알파 올레핀을 넘어 다양한 기능성을 부여할 수 있는 작용기를 포함하는 단량체의 공중합 연구 또한 지속 중이다.

다음 단원에 소개될 뒷전이금속 촉매와 대비하여 앞전이금속 촉매는 극성 작용기와 상호 인력이 강하다. 그림 2a와 같이 극성 작용기와 금속 사이의 배위 결합이 매우 강한 경우는 비가역적인 금속-극성원자간 결합 형성으로 올레핀의 배위를 막아서 중합 경로를 완전하게 차단한다. 극성 단량체와 에틸렌/프로필렌의 공중합을 위해서는 중심 금속의 열린 배위 위치에 작용기가 가역적으로 결합하여, 올레핀과 배위

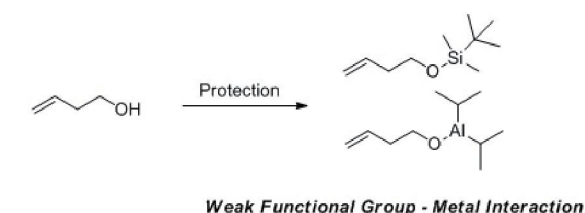


그림 3. 극성 작용기와 촉매간의 결합을 줄이기 위한 보호기의 사용.⁹

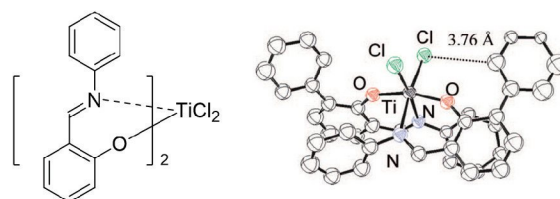


그림 4. [N,O] 전자 공여 리간드로 이루어진 bis(phenoxy imine) Ti 촉매.¹⁰

자리를 차지하기 위한 경쟁이 있어야 한다(그림 2b). 하지만 대부분의 경우 극성 작용기와 올레핀 사이의 평행 위치가 극성 작용기에 치우쳐 있어 일반 올레핀의 중합 대비 심각한 중합 반응성 저하와 함께 낮은 수준의 극성 단량체 중합 비율을 나타낸다.⁶ 이런 문제점의 해결을 위하여 주로 활용되는 기술은 금속과 배위를 일으키는 극성 작용기를 보호하여 촉매와의 상호 작용을 줄이는 방법이다. 특히 알코올을 말단에 가지는 기능성 올레핀의 제조에서 다양한 방식의 보호기 도입이 시도되었다.

1992년 Waymouth 연구팀이 실란으로 보호된 알코올 올레핀을 $Cp^*_2ZrMe_2$ 촉매로 중합한 결과를 보고한 이래 다양한 후속 연구가 이어지고 있다.⁷ 또한 MAO를 포함하는 알킬알루미늄으로 단량체를 전처리하여, 극성 작용기의 단량체의 배위 위치를 미리 보호한 후 중합을 하는 one-pot 개념의 단량체 보호 및 중합 과정 또한 많이 보고가 되었다(그림 3).^{8,9} 하지만 앞전이금속이 가지는 높은 극성 작용기와의 상호작용은 여전히 상대적으로 낮은 분자량 및 활성의 결과를 보여주었다.

2008년과 2009년 보고된 다음의 두 예시는 위의 금속 촉매 설계에 새로운 대안을 제시하였다. 일본 Mitsui사 연구팀은 bis(phenoxy-imine)-Ti 촉매가 알파올레핀 중합에서 높은 구조 선택성을 나타내는 것과 함께 극성 분자의 중합에도 뛰어난 성능을 나타냄을 확인하였다(그림 4).¹⁰ 말단에 알코올 또는 에스터 작용기를 가지는 단량체와 에틸렌을 공중합하여 최대 3.2% 수준의 공중합 비율을 보고하였다. 본 연구팀은 타 촉매와 달리 [O, N] 리간드의 배위로서 Ti 중심 금속이 일정 수준의 전자 밀도를 보유하여, 상대적으로 극성 분자에 대한 친화도가 낮은 것으로 설명한다. 이와 비슷한 개념의 촉매로서 중국의 SIOC의 Tang 연구팀은 [O,N,S]로 이루어진 세 자리 배위 리간드를 Ti에 결합하여, 전자를 더 공여한

촉매를 제조 평가하였다(그림 5).¹¹ 리간드에 의한 전자 공여는 극성 단량체와 올레핀간의 경쟁에서 올레핀의 비율을 높여주어, 11% 수준의 극성 단량체를 포함하는 에틸렌 공중합체의 제조를 시연하였다. 약 100,000 g/mol에 이르는 분자량도 동시에 달성하였다. 일본의 Ishii 연구팀이 개발한 [OSSO]-리간드 역시 풍부한 전자 공여를 통한 중심 금속의 전자 친화도를 낮추는 효과를 극성 단량체 공중합으로 확인하였다. 에틸렌과 헥신의 공중합에 높은 활성을 나타내는 [OSSO]-ZrCl₂ 촉매를 triisopropyl silyl로 보호된 5-hexen-1-ol 단량체와 에틸렌 공중합에 평가하였다.¹² 크기가 큰 실리콘의 보호에도 불구하고 일정 수준의 반응성 저하는 관찰되었지만, 20% 이상의 기능성 작용기를 포함하는 분자량 10,000 이상의 공중합체 제조를 보고하였다.

3주기 앞전이금속인 스칸듐을 이용하는 중합 촉매 및 극성 단량체와의 중합 결과가 2017년 연속으로 발표되었다. Northwestern의 Lohr와 Marks 공동 연구팀은 Cp*Sc 구조의 촉매가 질소를 포함하는 단량체의 중합에 높은 활성을 나타냄을 발견하였다.¹³ 특히 특정 길이를 가지는 아미노 올레핀에서 높은 활성을 나타내는데 기존 극성 작용기가 촉매의 활성을 낮추는 것이 아닌 최적의 극성 단량체 중합 경로를 제공하는 것으로 제안하였다. 유사한 결과는 Riken의 Hou 연구팀에서도 증명하였다(그림 6).⁶ 유사한 구조를 가지는 Cp*Sc 촉매에서 phenyl thioether 단량체의 경우 에틸렌과의 공중합 조건에서 약 73%에 이르는 공중합 비율을 보여주었다. 두 연구팀 모두 올레핀과 작용기의 동시 배위가 극성 단량체의 중합 비율을 높여주는 순작용을 하는 것으로 설명

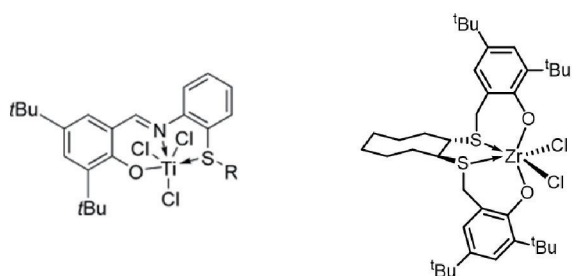


그림 5. 극성 작용기 상용성이 우수한 앞전이금속 올레핀 중합 촉매 전구체-전자 공여 리간드 효과.^{11,12}

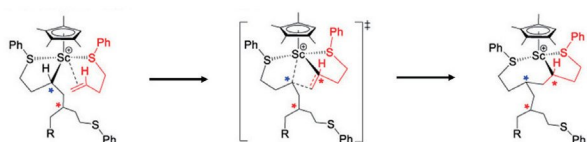


그림 6. 작용기 배위에 의한 Sc 촉매의 극성 단량체 2,1-삽입 반응.⁶

하였다. 또한 Sc 촉매는 극성 작용기의 배위에 대한 촉매 활성 손실이 상대적으로 낮아 향후 개발 방향을 제시하였다.

2018년 보고된 Cai 연구팀의 결과에서는 매우 소량의 극성 단량체의 포함에도 표면 물성이 크게 변함을 증명하였다.¹⁴ 그림 7에서와 같이 1% 수준의 1-undeceneol을 포함하는 공중합체의 물 접촉각 측정 결과 일반 폴리에틸렌 105°에서 0.5% 함량 공중합체 95°, 1.1% 공중합체 90°로서 빠르게 표면의 극성화가 이루어지는 현상을 관찰하였다. 이 결과는 낮은 수준의 극성 분자 공중합에도 상당 수준의 물성의 변화가 발생함을 증명한다.

할로젠을 포함하는 올레핀 단량체의 중합 사례도 최근 보고되었다. 할로젠은 금속과의 배위 형성 능력은 산소에 대비해서 낮은 편이지만, 중합 후 다양한 작용기로 변환할 수 있는 높은 반응성을 가진다(그림 8).^{15,16} 2014년 중국 Li 연구팀은 Hf와 Zr을 중심 금속으로 하는 촉매와 다양한 말단 할로젠 올레핀과 프로필렌과의 공중합 특성을 보고하였다. 두 촉매 모두 할로젠에 대한 반응성은 Cl < Br < I의 순서로 활성이 높았다. 이는 할로젠과 금속간의 상호 작용 크기가 활성에 직접적인 영향을 주는 결과이다. 올레핀과 할로젠 사이의 길이가 긴 경우 그 활성이 높았다. 이는 짧은 길이의 단량체의 경우 할로젠과 알켄의 동시 배위를 통한 2-배위체 형성이 가능하여 비활성 촉매종의 생성을 촉진하기 때문이다. 반응의 활성은 Zr이 더 높았지만 다양한 사슬 전이 반응이 함께 발생하였으며, Hf의 경우에 더 높은 분자량의 획득이 관찰되었다. 최대 100,000 g/mol의 분자량과 함께 약 12% 수준의 극성 단량체 함유 비율을 보고하였다.

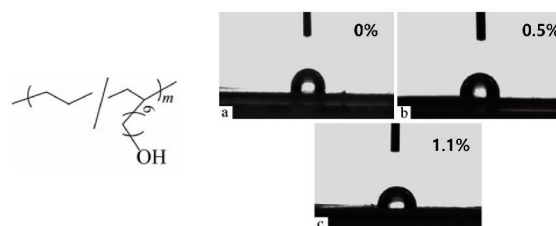


그림 7. 작용기 물분자에 따른 물 접촉각 변화.¹⁴

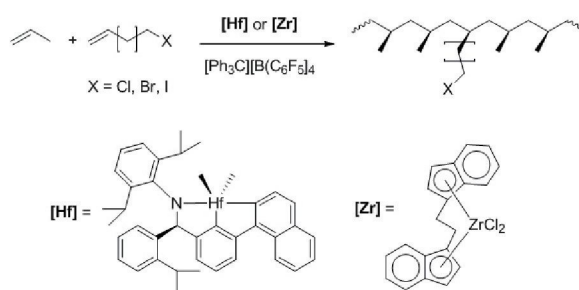


그림 8. Hf과 Zr 촉매를 이용한 말단 할로젠 올레핀과 프로필렌과의 공중합.^{15,16}

2.2 뒷전이금속 촉매를 이용한 극성-비극성 올레핀 공중합체의 제조

뒷전이금속을 활용한 올레핀 중합은 앞전이금속 대비 일반적으로 활성이 낮지만 극성 작용기에 대한 우수한 안정성 때문에 이를 활용한 기능성 올레핀 중합에 적합하다. 특히 10족 금속을 활용한 올레핀 중합 촉매 연구와 더불어 극성 단량체의 공중합도 같이 시도되었다.

그림 9에 나열된 Pd 계열 촉매가 최근 가장 주목 받고 있는 시스템 들이다. Pd 금속의 우수한 내화학적성과 함께 리간드 구조를 개선하여 후전이금속에서 발생하는 다양한 부반응을 조절하고 있다.

2017년 중국의 Gao 연구팀은 에틸렌과 아크릴 단량체간 공중합을 α -다이민 Pd 촉매로 중합한 결과를 보고하였다.¹⁷ 이 논문에서 개발된 촉매는 상온에서 리빙 중합 성질을 보여주었다. 에틸렌 단독 중합 대비 활성의 감소는 발생하였지만 10시간의 중합시간 동안 꾸준한 분자량의 증가와 동시에 낮은 수준의 분자량 분산도를 유지하여, 촉매의 우수한 내구성 을 확인하였다. 4% 이하의 아크릴 단량체 함량을 달성하였다. 이 촉매의 다른 특징으로는 에틸렌의 압력에 따라 가지화 정도를 조절하여, 다양한 입체 구조를 가지는 에틸렌-아크릴 공중합체 제조의 방향을 제시하였다.

높은 구조 조절 능력 및 활성을 가지는 α -다이민 촉매는 아크릴계 단량체와 호환성이 뛰어나며, 다른 계열은 그 활성이 낮다. 그림 9에 소개된 그 외 다른 리간드의 경우는 α -다이민과 비교하여 단량체 호환성이 우수하다. Bisphosphine monoxide (BPMO) Pd 촉매는 에스터, 할로젠, 시안화, 아크릴 등 넓은 범위의 단량체와 에틸렌의 공중합에 활성을 유지하였다. 하지만 분자량은 10,000 미만이며 단량체 함유 비율은 1-4% 수준이었다.¹⁸ 최근 BPMO 리간드의 포스핀 배위단끼리의 연결에서 방향족 고리가 아닌 유연한 $-CH_2-$ 를 사용하면 극성 단량체와 상용성이 향상됨이 보고되었다.¹⁹ 일부 구조에서 12% 수준의 극성 단량체 함유 비율을 보여주었다.

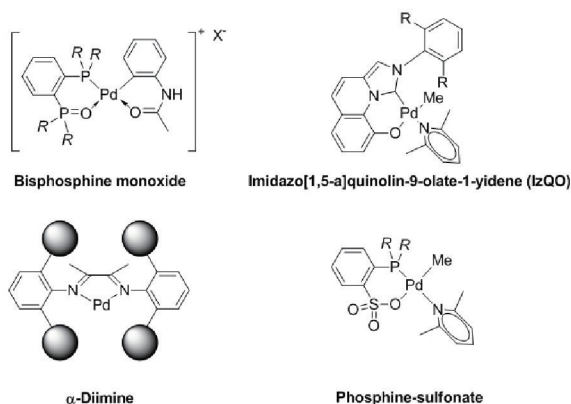


그림 9. 에틸렌과 극성단량체 공중합용 Pd 촉매군들.

하지만 높은 분자량 영역인 10,000 g/mol 이상에서는 2% 미만의 공중합율에 머무른다.

앞전이금속대비 낮은 활성과 부반응에 의한 낮은 분자량 문제는 2014년 Nozaki 연구팀의 포스핀-술포네이트 리간드의 사용으로 상당한 개선이 이루어진다.²⁰ 특히 포스핀 방향에서 발생하는 입체장애 효과가 분자량 조절에 직접 관여한다는 것을 증명하였다. 기존 촉매 대비 2배 이상의 분자량 개선 효과를 나타내었으며, 다양한 종류의 극성 단량체에 넓은 호환성을 나타내었다. 100,000 g/mol 이상의 분자량 달성도 가능하지만 이 경우 1% 미만의 알릴아세테이트 함량을 나타내었다.

동 연구팀은 2018년 새로운 단량체의 도입을 보고한다. 기존에는 입체 장애가 적은 1개의 치환체만 있는 극성 올레핀과 에틸렌간의 공중합만 알려졌지만, 새로운 Pd/IzQO 촉매를 사용하여 2개 이상의 치환체가 있는 말단 올레핀을 에틸렌과 공중합하였다.^{21,22} 특히 앞전이 금속에서 공중합이 되지 않던 메타크릴계 단량체와 에틸렌과 공중합 결과는 비록 1% 미만의 비율이지만 향후 발전 가능성을 고려할 때 그 의미는 크다.

최근에는 10족 원소 중 산소와 결합력이 강한 Ni 촉매도 극성 단량체의 중합에 사용될 수 있다는 결과가 보고되었다. Pd에 비하면 낮은 수준의 반응성 및 함량이지만, 촉매의 경제성을 고려할 때 Ni의 사용은 향후 상업화에서 고려할 때 더 유리한 위치를 차지할 수 있다.²³

3. 결론

금속 촉매를 이용한 올레핀 중합 분야는 지난 70여 년간 눈부신 발전을 거듭하였다. 우수한 성능의 촉매의 개발로 전에 볼 수 없던 다양한 물성의 폴리올레핀 제품군이 생산되고 있다. 여기에 더하여 자유로운 극성 작용기의 포함은 올레핀 제품의 활용 영역을 매우 넓혀 줄 수 있는 새로운 기회이다. 극성 작용기에 대한 촉매의 활성의 감소를 극복하고, 더 높은 수준의 첨가비율 조절 기술로서, 새로운 재료의 개발 및 신산업 창출을 기대해본다.

참고문헌

1. L. S. Boffa and B. M. Novak, *Chem. Rev.*, **100**, 1479 (2000).
2. E. Y.-X. Chen, *Chem. Rev.*, **109**, 5157 (2009).
3. A. Nakamura and S. Ito, K. Nozaki, *Chem. Rev.*, **109**, 5215 (2009).
4. N. M. G. Franssen, J. N. H. Reek, and B. de Bruin, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 5809 (2013).
5. P. D. Hustad, *Science*, **325**, 704 (2009).
6. C. Wang, G. Luo, M. Nishiura, G. Song, A. Yamamoto, Y. Luo,

- and Z. Hou, *Sci. Adv.*, **3**, e1701011 (2017).
7. M. R. Kesti, G. W. Coates, and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9679 (1992).
8. "Polar Polyolefin", *R&D Review of Toyota CRDL*, Vol. 35 (2000).
9. H. Hagihara, T. Ishihara, H. T. Ban, and T. Shiono, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1738 (2008).
10. H. Terao, S. Ishii, M. Mitani, H. Tanaka, and T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17636 (2008).
11. X.-H. Yang, C.-R. Liu, C. Wang, X.-L. Sun, Y.-H. Guo, X.-K. Wang, Z. Wang, Z. Xie, and Y. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8099 (2009).
12. Y. Saito, N. Nakata, and A. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 666 (2016).
13. J. Chen, Y. Gao, B. Wang, T. L. Lhor, and T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 15964 (2017).
14. X.-T. Song, Q. Ma, H.-B. Yuan, and Z.-G. Cai, *Chinese J. Polym. Sci.*, **36**, 171 (2018).
15. X. Wang, Y. Wang, X. Shi, J. Liu, C. Chen, and Y. Li, *Macromolecules*, **47**, 552 (2014).
16. X.-Y. Wang, Y.-Y. Long, Y.-X. Wang, and Y.-S. Li, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 3421 (2014).
17. S. Zhong, Y. Tan, L. Zhong, J. Gao, H. Liao, L. Jiang, H. Gao, and Q. Wu, *Macromolecules*, **50**, 5661 (2017).
18. B. P. Carrow and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8802 (2012).
19. Y. Mitsushige, H. Yasuda, B. P. Carrow, S. Ito, M. Kobayashi, T. Tayano, Y. Watanabe, Y. Okuno, S. Hayashi, J. Kuroda, Y. Okumura, and K. Nozaki, *ACS Macro Lett.*, **7**, 305 (2018).
20. Y. Ota, S. Ito, J. Kuroda, Y. Okumura, and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11898 (2014).
21. R. Nakano and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 10934 (2015).
22. H. Yasuda, R. Nakano, S. Ito, and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 1876 (2018).
23. Y. Konishi, W. Tao, H. Yasuda, S. Ito, Y. Oishi, H. Ohtaki, A. Tanna, T. Tayano, and K. Nozaki, *ACS Macro Lett.*, **7**, 213 (2018).