

## 양이온성 $\eta^3$ -알릴 팔라듐 촉매를 사용한 노보넨/5-비닐-2-노보넨의 비닐 부가 공중합과 이를 이용한 고분자 후반응

안재철 · 박수현\* · 이광희\* · 박기홍†

한국과학기술연구원 광전자재료 연구센터, \*인하대학교 고분자공학과

(2003년 5월 22일 접수, 2003년 8월 16일 채택)

## Vinyl Addition Copolymerization of Norbornene/5-Vinyl-2-norbornene with Cationic $\eta^3$ -Allyl Palladium Catalyst and Their Post-Reaction

Jae Chul Ahn, Su Hyun Park\*, Kwang Hee Lee\*, and Ki Hong Park†

Opto Electronics Material Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Seoul 136-791, Korea

\* Department of Polymer Science and Engineering, Inha University,

#253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

† e-mail : khopark@kist.re.kr

(Received May 22, 2003; accepted August 16, 2003)

**초록 :** 양이온  $\eta^3$ -알릴 팔라듐 촉매를 사용하여 환상형 올레핀 단량체인 노보넨 (NB)과 5-비닐-2-노보넨 (VNB)을 조성별로 비닐 부가 공중합하였다. 공중합체는 고수율과 고분자량 ( $M_w > 760000$ )으로 얻을 수 있었다. VNB 함량이 많아질수록 공중합체의 분자량과 수득율은 감소하였으며, 첨가한 공단량체의 양과 공중합한 후 함유된 단량체의 양이 비례함을 FT-IR 분광분석으로 확인하였다.  $^1\text{H-NMR}$  분석 결과 VNB는 exo, endo 이성체 모두 중합에 참여하는 것을 알 수 있었다. NB-VNB 공중합체의 분해 개시 온도는 약 300 °C이었고, 열안정성은 VNB 함량과 관계없이 유사한 거동을 나타내었다. 합성된 NB-VNB 공중합체의 결사슬 비닐기는 *m*-CPBA를 이용하여 에폭시화 하였고, 또한 9-BBN을 이용하여 수산화기를 도입하였다. 조성별 공중합체에 각각의 치환기가 도입된 것은 FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  분석으로 확인하였다.

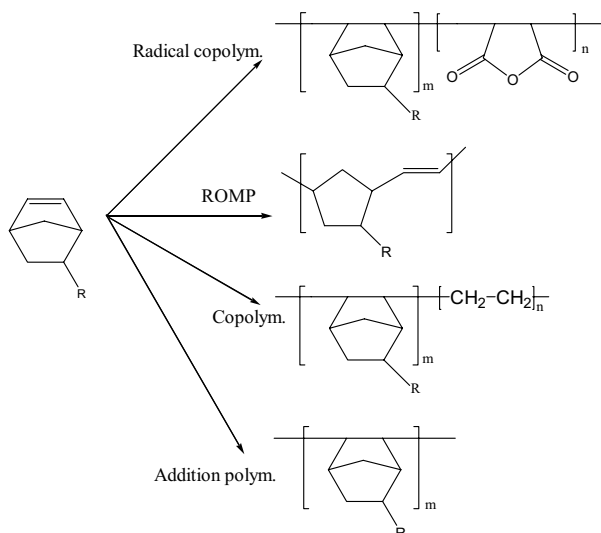
**ABSTRACT :** Vinyl addition copolymerizations of norbornene (NB) and 5-vinyl-2-norbornene (VNB) were carried out using a cationic  $\eta^3$ -allyl palladium catalyst in the various mole ratio of comonomers. The copolymers could be obtained in good yield (65 ~ 85%) with high weight-average molecular weights ( $M_w > 760,000$ ). Depending on increasing VNB contents, the molecular weight and yield of the copolymers decreased. FT-IR analysis confirmed that actual contents of VNB in polymer were proportional to the feeding content of VNB. From  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy, we found that both exo and endo VNB isomer were copolymerized with NB. Thermal stabilities of NB-VNB copolymers were independent on the VNB content and their initial decomposition temperatures were about 300 °C. The NB-VNB copolymers were followed by epoxidation by using *m*-CPBA and hydroxylation by 9-BBN, respectively, and these post-polymers were characterized by FT-IR spectroscopy and  $^1\text{H-NMR}$  analysis.

**Keywords :** allyl palladium, norbornene, 5-vinyl-2-norbornene, vinyl addition polymerization, epoxidation, hydroxylation.

### 1. 서론

폴리노보넨은 일반적인 폴리올레핀에 비하여 유리 전이 온도가 아주 높아서 열적 성질이 우수한 고분자로 주목을 받고 있다. 특히 우수한 투명성과 저복굴절성으로 광학적 응용이 기대되고 있으며<sup>1</sup>, 우수한 전기절연

특성을 지니고 있어서 저유전율 재료로, ArF 리쏘그래피용 포토레지스트 재료, 그리고 가스투과막에도 응용되고 있다.<sup>2,3</sup> 폴리노보넨의 종류는 Scheme 1에 나타난 바와 같이 크게 4가지로 나누어진다.<sup>4</sup> 첫째, 양이온 또는 라디칼 중합법이 있으며, 이 방법은 낮은 분자량의 고분자가 얻어지는 단점이 있다.<sup>5</sup> 둘째, 노보넨 단량체를 다

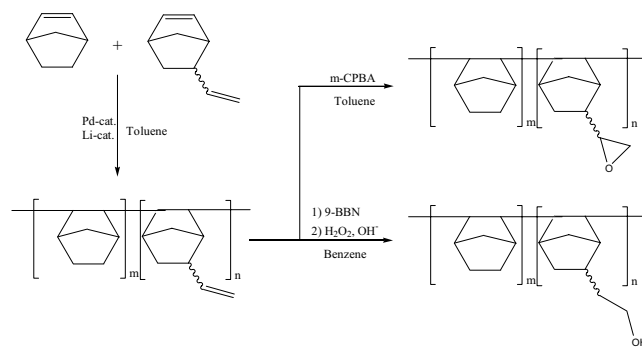


**Scheme 1.** General polymerization method of norbornene.

양한 전이금속 촉매 (Ti, Zr, Mo 등)를 사용하여 개환메타세시스 중합 (ROMP)하는 방법이 있다. 이러한 ROMP법을 이용한 폴리노보넨은 이중결합을 포함하고 있어서 이를 제거하기 위해 수소화 반응을 하여 사용되고 있다.<sup>6</sup> 셋째, 에틸렌과 노보넨과의 부가형 공중합체로 대표되는 COC (cyclic olefin copolymer)가 있다.<sup>8-10</sup> 이 에틸렌-노보넨 공중합체는 에틸렌 함량에 따라 유리 전이 온도가 조절 가능하다. 넷째, 환상형 노보넨 단량체만을 비닐 부가 중합에 의해 생성되는 폴리노보넨이 있는데, 폴리노보넨중 가장 높은 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 가지고 있어서 열안정성이 우수하며, 높은 굴절률과 낮은 복굴절률의 특성을 보이고 있다.<sup>7</sup> 그러나 비닐 부가 중합에 의해 중합된 것은 실제 성공적인 중합 예가 많지 않았다. 대부분의 경우 합성된 고분자의 분자량이 기계적 성질을 유지할 만큼 충분하지 않았고, 또한 너무 강직한 주쇄 구조로 인하여 용매에 녹지 않던지 혹은 유리 전이 온도가 최고 360 °C로 너무 높아 가공에도 문제가 있었다.

그러나, 최근 미국의 BF Goodrich사에서 노보넨의 비닐 부가 중합을 위한 고효율 전이금속 중합촉매가 개발되어, 고분자량의 폴리노보넨이 고수율로 합성될 뿐만 아니라, 치환기 R을 도입함에 의하여 다양한 기능성 폴리노보넨이 합성가능하기 때문에 이에 관한 활발한 연구개발이 이루어지고 있다.<sup>11,12</sup> 대표적인 촉매는  $[(\eta^3\text{-allyl})\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2(\text{ether})] \cdot [\text{B}(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ 의 구조를 가지고 있고, 현재까지 알려진 중합기구는 양이온성을 띤  $\eta^3\text{-allyl}$  palladium에 노보넨이 삽입되어 중합되는 것으로 알려져 있다.<sup>11</sup>

본 연구는 이러한 고효율 팔라듐계 촉매로서 ( $\eta^3\text{-allyl}$ )



**Scheme 2.** Synthetic routes to poly(norbornene-*co*-vinylnorbornene)s and their functionalization.

palladium (tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate, 그리고 조촉매로서 lithium tetrakis (pentafluorophenyl) borate · 2.5 etherate를 사용하여, norbornene (NB)과 vinylnorbornene (VNB)을 조성별로 용액 비닐 부가 중합하였다. 또한 이로부터 합성된 폴리노보넨의 결사슬의 비닐기를 활용하여 극성 치환기로 변환시키는 고분자 후반응을 하였다. 즉 비닐 부가 중합에 참여하지 않은 결사슬 비닐기를 에폭시화하였고 혹은 수산화 보란 첨가반응시킨 후, 산화반응을 통한 수산화하는 실험을 각각 수행하였다. 이렇게 얻어진 공중합체는 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR 분광분석법을 통하여 구조를 분석하였고, GPC를 통하여 분자량을 측정하였다. 공중합체의 열분해 온도 측정은 TGA를 사용하여 조사하였다.

## 2. 실험

**시약.** 본 실험에서 사용한 단량체는 Aldrich사에서 판매하고 있는 norbornylene과 5-vinyl-2-norbornene을 구입하여 사용하였다. 반응 용매로는 무수 톨루엔을 Aldrich사에서 구입하여 정제과정 없이 바로 사용하였고, 팔라듐계 촉매인 ( $\eta^3\text{-allyl}$ ) palladium (tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate와 조촉매로서 lithium tetrakis (pentafluorophenyl) borate · 2.5 Et<sub>2</sub>O는 미국의 Promerus LLC로부터 공급받았다. 고분자반응에 필요한 시약, *m*-chloroperoxybenzoic acid와 Aldrich사의 9-borabicyclo [3,3,1] nonane (0.5 M solution in THF)은 Acros사에서 구입하여 사용하였다.

**촉매용액 제조.** 팔라듐계 촉매 용액의 제조는 전체 단량체의 몰수 (8 mmol)의 1/25000배인 2.17 mg을 톨루엔 5 mL에 녹여 준비 하였고, 리튬계 조촉매는 단량체 몰수의 4/25000배인 14 mg을 5 mL 톨루엔에 녹여 준비하였다. 촉매용액 제조의 전 과정은 글로브 박스 (MBRAUN

사의 Unilab 3454-A Glove Box)내의 수분 1 ppm 이하, 산소 1 ppm 이하에서 제조하였다.

**중합.** NB와 VNB의 몰 비 조성을 총 8 가지 (0:10, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 NB/VNB)로 맞추어, 총단량체의 양은 8 mmol 스케일로 poly(NB-co-VNB) 용액부가 중합을 수행하였다.

**P(N2V8)의 공중합.** 여러 가지 중합조성 중 [NB:VNB = 2:8]의 조성을 갖는 용액 부가 중합에 대해서 대표적으로 설명한다. NB (0.150 g, 1.60 mmol)와 VNB (0.770 g, 6.40 mmol)를 100 mL 반응 용기에 넣고 불활성 기체인 질소가스 분위기로 만들었다. 여기에 무수 톨루엔 20 mL를 넣고 자석교반자로 교반시키면서 앞서 제조한 팔라듐, 리튬계 촉매용액을 각각 0.5 mL씩 동시에 주입하고, 상온에서 12시간 동안 반응시켰다. 중합 후, 점성의 중합 용액을 격렬히 교반되는 아세톤에 서서히 떨어뜨려 흰색 펄프상의 고분자를 침전시켰다. 여과하여 얻어진 공중합체를 아세톤에 2회 세척한 다음 24시간 동안 50 °C 진공오븐에서 건조하였다. (수득율: 65 %) ; IR (KBr Pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3074 (aliphatic =C-H, st), 2945, 2868 (aliphatic C-H, st), 1636 (aliphatic C=C, st), 994, 906 (=C-H, out-of-plane bend).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 6.21~5.58 (1H, m, -CH=), 5.25~4.62 (2H, m, =CH<sub>2</sub>).

**공중합체의 에폭시화.** 위에서 중합한 P(N2V8) 공중합체 (0.15 g, 0.56 mmol)을 40 mL 톨루엔으로 완전히 녹였다. *m*-CPBA (0.24 g, 1.40 mmol)을 톨루엔 10 mL에 녹여 천천히 떨어뜨린 다음, 60 °C에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 반응용액을 메탄올에 서서히 부어서 침전시킨 후, 메탄올로 수 회 반복하여 세척한 다음 50 °C 진공 오븐에서 12시간 건조하였다. (수득율: 92 %) ; IR (KBr Pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2946, 2869 (aliphatic C-H, st), 1452 (-CH<sub>2</sub>-, bend), 1257 (C-O, st), 879 (epoxy ring vib).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 3.15~2.60 (1H, m, -CH-O-), 2.58~2.17 (2H, m, -O-CH<sub>2</sub>).

**공중합체의 수산화.** P(N2V8) 공중합체 (0.15 g, 0.56 mmol)을 벤젠 100 mL에 완전히 녹인 후, 9-borabicyclo [3,3,1] nonane (0.5 M solution in THF) (2.0 mL, 1.0 mmol)를 천천히 첨가하였다. 60 °C, 4시간 동안 반응을 시키고 6 N NaOH 수용액을 0.3 mL 가하여 알칼리화시킨 다음, 상온에서 30% 과산화수소 (0.6 mL, 2.8 mmol)를 첨가하였다. 이 용액을 4시간 동안 상온에서 반응을 시키고, 메탄올에 부어 침전시킨 여과물을 메탄올에 수 회 반복하여 세척하였다. 이렇게 얻어진 생성물을 50 °C 진공오븐에서 12시간 건조하였다. (수득율: 87 %) ; IR (KBr Pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3426 (O-H, st), 2945, 2872 (aliphatic C-H, st), 1062 (C-O, st).

**고분자 분석.** FT-IR 분광분석은 조성별 공중합체와 에폭시화, 수산화 반응을 시킨 후의 공중합체를 각각 KBr 분말과 함께 원판상으로 제조한 후, Perkin Elmer사의 spectrum GX FT-IR을 사용하여 측정하였다.  $^1\text{H-NMR}$  분광분석은 조성별 공중합체와 에폭시화시킨 공중합체 각 20 mg을 중수소로 치환된 클로로포름 ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.8 mL에 녹여 시료를 준비하였다. 준비된 시료는 Varian Unity Plus 300 MHz NMR 분석기를 사용하여 측정하였다. 분자량 측정은 고분자 시료 2 mg을 HPLC THF 1 mL에 녹여 syringe filter (PTFE, 0.45  $\mu\text{m}$ )로 여과하여 준비하였다. 준비된 시료는 Waters 515 HPLC Pump와 Waters 2410 RI detector를 사용하여 측정하였다. (컬럼: Polymer Lab.사의 PLgel mixed-B $\times$ 2, 기준물질: polystyrene, 이동용매: tetrahydrofuran, 흐름속도: 1.0 mL/min, 시료양: 50  $\mu\text{L}$ ) NB-VNB 공중합체의 열분해 온도는 열중량 분석기 (Thermogravimetric analyzer, Dupont 951 TGA)를 사용하여 20 °C/min의 승온 속도로 질소기류 하에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 토론

**NB-VNB의 공중합.** 노보넨 공중합에 사용한 팔라듐 촉매, ( $\eta^3$ -ally) palladium (tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate와 조촉매인 lithium tetrakis (pentafluorophenyl) borate  $\cdot$  2.5Et<sub>2</sub>O는 1:4의 비율로 사용하였다. 팔라듐 단독 촉매만으로는 중합 활성이 없으며, 활성제로서 위의 리튬 조촉매와 같은 약한 배위음이온 금속염을 첨가하면, trifluoroacetate가 차지했던 팔라듐의 배위자리가 열려서 비로소 고활성의 양이온성 팔라듐 촉매가 만들어진다.<sup>11</sup>

NB와 VNB의 공중합을 여러 조성별로 같은 조건에서 중합을 하였다. 팔라듐 전이금속 촉매의 위치 선택적인 반응으로 고리를 이루고 있는 노보넨의 이중결합을 통해서만 중합이 진행되었으며, VNB의 결사슬 비닐기는 중합에 참여하지 않음을 알 수 있었다. 중합 후 고점도의 고분자용액을 얻을 수 있었으며, P(N8V2)을 제외한 모든 중합이 균일상으로 투명하였다. P(N8V2)의 공중합체는 중합도중 침전이 일어나 불투명하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 VNB의 함량이 많을수록 수득율과 분자량이 낮아지는 현상을 보였는데, 이것은 VNB의 비닐기가 촉매와 배위함으로써 촉매의 활성을 감소시키는 것으로 보인다. 따라서 촉매의 활성을 저하시키는 VNB의 함량이 증가하면 반응성도 떨어지게 되는 것이다. 무게평균 분자량 ( $M_w$ )은 760000에서 1350000의 범위를, 수평균 분자량 ( $M_n$ )은 310000에서 670000의 값을 갖는 비교적 큰 분자량의 공중합체가 합성되었다.

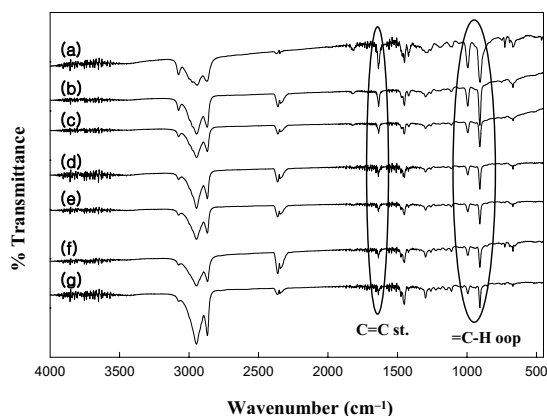
P(N8V2)을 제외한 나머지 공중합체의 용해성은 톨루엔, 벤젠, 테트라하이드로퓨란, 그리고 클로로포름 등에 잘 녹았고, NB의 함량이 VNB보다 더 많은 조성의 공중합체는 테트라하이드로퓨란 용매에 잘 녹지 않았다. P(N8V2)는 중합 과정 중, 중합 용매인 톨루엔에 용해성이 떨어지면서 용액이 불투명하게 되는 것이 관찰되었는데, 이는 촉매의 활성을 저하시키는 결사슬 비닐기의 함량이 적어지면서 분자량의 급격한 증가와 노보넨의 강직한 주사슬 구조로 인하여 폴리노보넨의 용해성이 현저히 저하하였기 때문으로 생각된다.

Figure 1은 VNB 및 NB-VNB의 조성별 공중합체의 FT-IR 분광분석을 나타내었다. Figure 1(a)에서 나타난 P(VNB)의 결사슬 비닐기인 C=C 이중 결합의 신축은  $1635\text{ cm}^{-1}$ 에서, oop (out-of-plane) 굽힘은  $994, 907\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었는데 VNB의 함량이 많은 공중합체일수록 피크의 크기는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 2의  $^1\text{H-NMR}$  분광분석에서도 역시 같은 현상을 관찰할

**Table 1. Polymerization and Properties of Poly(norbornene-co-vinylnorbornene)**

polymers	monomer ratio (NB : VNB)	yield (%)	$M_n^a$	$M_w^a$	transparency
P(VNB)	0 : 10	65	310000	760000	T <sup>b</sup>
P(N2V8)	2 : 8	65	340000	870000	T
P(N3V7)	3 : 7	70	460000	1340000	T
P(N4V6)	4 : 6	75	670000	1350000	T
P(N5V5)	5 : 5	81	poor solubility		T
P(N6V4)	6 : 4	85	insolubility		T
P(N7V3)	7 : 3	85	insolubility		T
P(N8V2)	8 : 2	75	insolubility		O <sup>c</sup>

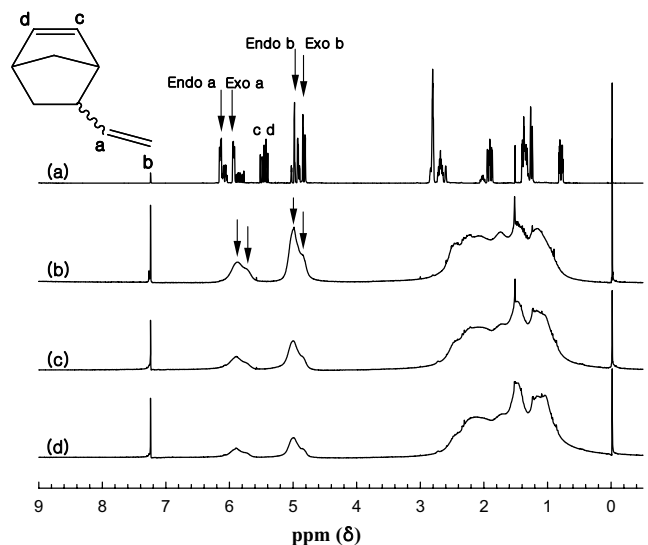
<sup>a</sup>Number and weight-average molecular weight measured by GPC in THF, using polystyrene standards. <sup>b</sup>Transparency. <sup>c</sup>Opacity.



**Figure 1.** IR spectra of poly(vinylnorbornene) homopolymer (a) and poly(norbornylene-co-vinylnorbornene)s; NB:VNB monomer ratio (b) 3:7, (c) 4:6, (d) 5:5, (e) 6:4, (f) 7:3, and (g) 8:2.

수 있었다. VNB의 함량이 많아질수록 결사슬 비닐기에서 나타나는 수소 공명 피크 ( $6.21\sim 5.58, 5.25\sim 4.62\text{ ppm}$ )의 면적도 증가하였다.

노보넨 단량체는 Diels-Alder 반응에 의하여 합성되는데, 이 때 exo와 endo의 두가지 단량체가 합성된다. 이성질체의 중합반응성은 중합촉매에 따라 다르다. 예를 들어 Ziegler-Natta (Titanium) 촉매를 사용할 경우는 exo형에서만 선택적으로 중합이 일어나고,<sup>13</sup> 용융성 메탈로센 촉매 또는 바나듐 촉매를 사용한 경우는 ring strain이 더 큰 endo형에서 반응이 일어난다고 알려져 있다.<sup>14</sup> 니켈계 전이금속 촉매와 MAO (methylaluminoxane)를 사용하여 부가 중합을 진행한 것 역시 ring strain이 더 큰 endo형에서 반응이 일어났다.<sup>15</sup> 팔라듐 전이금속 촉매는 다른 촉매와 달리 VNB의 exo형과 endo형에서 모두 중합이 되는 것으로 알려져 왔는데,<sup>16</sup> 본 실험에서 사용한 팔라듐 촉매도 exo형과 endo형에서 모두 중합이 되는 것을 확인할 수 있었다. Figure 2(a)는 Aldrich사에서 구입한 VNB의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼이다. 화살표가 가리키는 피크는 VNB의 결사슬 비닐기의 수소 공명 피크를 나타내고 있다. Endo형의 피크 ( $6.16\sim 6.04, 5.03\sim 4.92\text{ ppm}$ )가 exo형의 피크 ( $5.95\sim 5.77, 4.85\sim 4.81\text{ ppm}$ )보다 화학적 이동 값이 더 큰 것을 관찰할 수 있었으며, P(N2V8), P(N4V6) 그리고 P(N6V4) 공중합체의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼인 Figure 2(b), (c), (d)에서 나타난 결사슬 비닐기 공명 피크 ( $6.21\sim 5.58, 5.25\sim 4.62\text{ ppm}$ )가 exo와 endo체에 의하여 각각 두개의 공명 피크로 나타나는 것을



**Figure 2.**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (a) 5-vinyl-2-norbornene and poly(norbornylene-co-vinylnorbornene)s; NB:VNB monomer ratio (b) 2:8, (c) 4:6, and (d) 6:4.

볼 수 있다. 외부자기장에 수소 핵이 전자에 의해 덜 가려져 화학적 이동 값이 큰 피크가 endo형 (5.87, 4.98 ppm)이고, 반대로 화학적 이동 값이 적은 피크가 exo형 (5.72, 4.84 ppm)이다. endo형이 exo형보다 더 큰 면적을 나타내는 것은 VNB 단량체에서 endo형 VNB가 exo형보다 구조적으로 더 안정하여 약 6:4의 비율로 더 많이 존재하기 때문이다. 공중합체 스펙트럼의 피크의 중복으로 정확한 endo/exo비율은 계산할 수 없었지만, 단량체의 이성체 비율과 유사한 비율로 중합됨을 확인할 수 있었다.

TGA를 통한 폴리노보넨 공중합체의 열분해 거동을 관찰하였다. Figure 3에 나타낸 바와 같이 조성에 관계 없이 열안정성은 거의 유사하게 나타났다. VNB만을 단량체로 사용하여 중합한 P(VNB)인 Figure 3(a)의 경우 456 °C에서 최대 분해 온도 ( $T_d^{max}$ )를 보였고 (b), (c)는 모두 458 °C에서 동일한  $T_d^{max}$ 를 나타내었다. 그리고 300 °C 부근에서 분해가 시작되는 것을 관찰할 수 있었다. VNB의 함량이 많을수록 불포화 탄소도 많아지지만 그와 관계없이 열분해 온도가 유사하다는 점에서 NB-VNB의 조성은 분자량, 수득율 그리고 용해도 에는 영향을 주지만 열안정성에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

**NB-VNB 공중합체의 에폭시화.** 공중합체 VNB의 결사슬 비닐기를 이용하여 결사슬에 치환체를 도입하려는 목적으로 에폭시화 반응을 하였다. P(N2V8), P(N4V6) 그리고 P(N6V4) 공중합체를 과산화물인 *m*-CPBA를 이용하여 전형적인 에폭시화 반응을 시켰다. 그 구조의 확인은 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR 분석에 의해 확인하였다. Figure 4의 FT-IR 분광분석에 나타낸바와 같이 NB-VNB 공중합체 중, VNB 함량이 가장 많은 Figure 4(a)의 에폭시 고리 신축의 피크가 1257, 879  $cm^{-1}$ 에서 가장 강하게 나

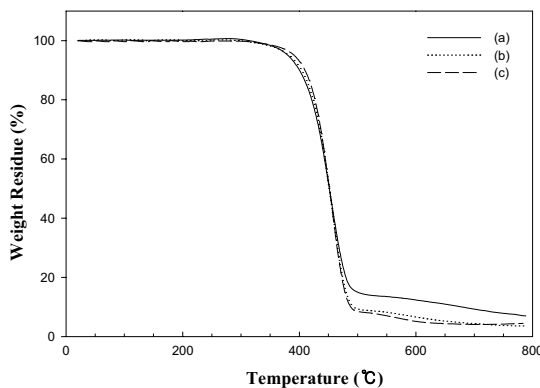


Figure 3. TGA thermograms of poly(vinylnorbornene) homopolymer (a) and poly(norbornene-co-vinylnorbornene)s; NB/VNB monomer ratio (b) 4:6 and (c) 6:4.

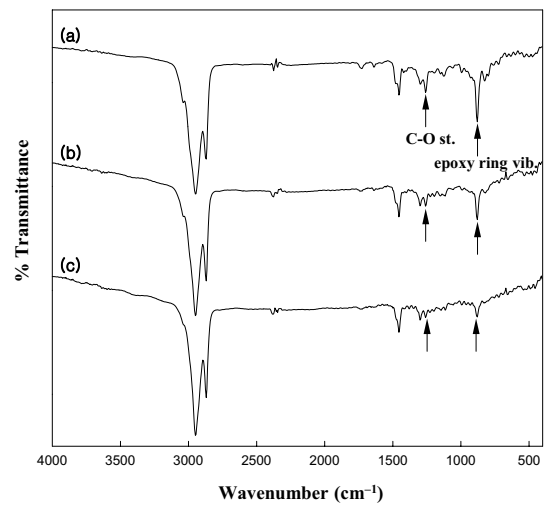


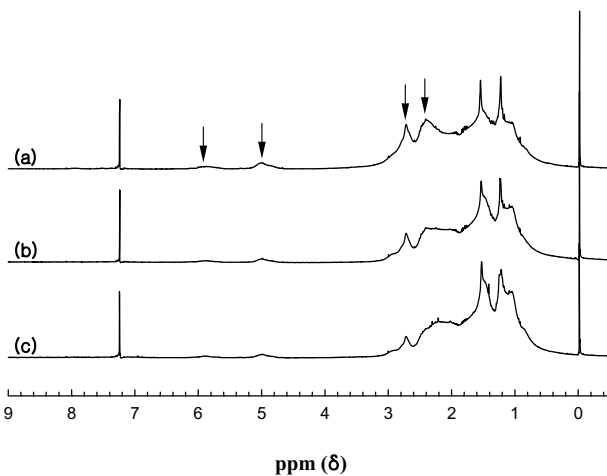
Figure 4. IR spectra of epoxidized poly(norbornene-co-vinylnorbornene)s; NB/VNB monomer ratio (a) 2:8, (b) 4:6, and (c) 6:4.

타났고, VNB 함량이 적은 (c)의 피크가 상대적으로 약하게 나타나는 것이 관찰되었다. 그러나 Figure 4 (a)를 보면, 에폭시화된 공중합체의 미반응 결사슬 비닐기에 의해 나타나는 C=C 신축진동 피크도 1635  $cm^{-1}$ 에서 관찰되었다. VNB의 함량이 많을수록 미반응 결사슬 비닐기가 많이 잔존하고 있음을 확인하였다. 반응시간을 증가시켜도 이러한 미반응 비닐기는 여전히 나타났는데 그 이유는 강직한 환상형 노보넨 단량체로만 이루어진 공중합체의 입체장애로 인하여 후반응 전환율이 낮아진 것으로 보여진다. 한편 지르코늄계 전이금속 촉매를 사용하여 합성한 폴리(에틸렌-VNB)를 에폭시화한 경우는<sup>8,9</sup> 공중합체의 VNB의 함량이 최대 20% 미만으로 존재하였고, NB에 비해 강직함이 덜한 에틸렌과의 공중합체이기 때문에 결사슬 비닐기에 에폭시 또는 수산화기 도입의 전환율이 거의 100%에 가까웠다. 이에 비해 본 실험에서 중합한 NB-VNB 공중합체 중, VNB 함량은 P(N2V8)은 71%, P(N4V6)은 38% 그리고 P(N6V4)는 25%로 공중합체에 존재하는 VNB의 함량이 훨씬 많았고, 따라서 이들이 고분자 반응하는데 입체장애가 더 발생했던 것으로 보인다.

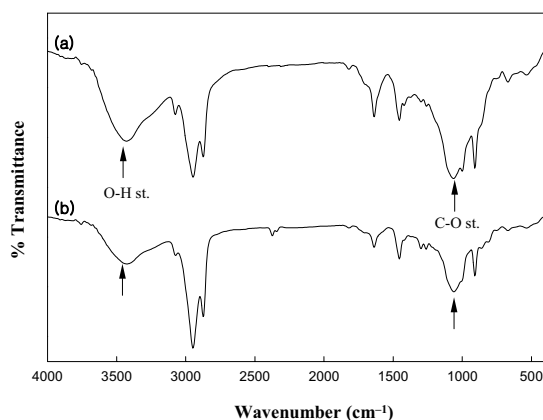
Figure 5(a)의 <sup>1</sup>H-NMR 분광분석에서도 역시 2.73, 2.39 ppm에서 나타나는 에폭시 고리에 참여하는 탄소의 수소 공명 피크의 확인으로 결사슬 비닐기의 에폭시화를 확인할 수 있었고 5.87, 4.98 ppm에서 나타나는 소량의 미반응 결사슬 비닐기의 수소 공명 피크도 동시에 관찰되었다. Figure 5 (b), (c)에서도 동일한 피크가 관찰되었지만 VNB의 함량이 적어지면서 미반응 결사슬 비닐기의 수소 공명 피크의 면적이 점점 줄어드는 것을 확인

하였다. 그러나 이러한 미반응 결사슬 비닐기는 수소화 반응을 통하여 불안정한 비닐기를 제거할 수 있을 것이다.

**NB-VNB 공중합체의 수산화.** 결사슬 비닐기와 9-BBN과의 수산화 보란 첨가반응 후, 과산화수소를 첨가하여 산화반응을 통해 말단에 수산기를 도입하였다. Figure 6의 IR 분광분석을 통해  $3426\text{ cm}^{-1}$ 의 O-H 신축과  $1062\text{ cm}^{-1}$ 의 C-O 신축 피크를 확인함으로써 공중합체의 결사슬 비닐기의 수산화를 확인할 수 있다. 그러나 이것 역시  $1635\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=C 신축의 피크가 계속 관찰되는 것으로 보아 미반응 결사슬 비닐기가 아직 잔류하는 것을 확인하였다. 이러한 결과도 역시 비닐노보넨을 다량 함유한 공중합체의 입체장으로 인하여, 9-BBN



**Figure 5.**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of epoxidized poly(norbornene-co-vinylnorbornene)s; NB/VNB monomer ratio (a) 2:8, (b) 4:6, and (c) 6:4.



**Figure 6.** IR spectra of hydroxy group containing poly(norbornene-co-vinylnorbornene)s; NB/VNB monomer ratio (a) 2:8 and (b) 6:4.

을 이용한 수산화 보란 첨가반응이 결사슬 비닐기에 완전한 첨가가 되지 못했기 때문으로 보인다. NB-VNB 조성에 따른 공중합체의 수산화기 도입은 Figure 6 (a)와 (b)를 비교하였을 때 VNB의 함량이 많을수록 수산화기가 많이 도입되고, 미반응 결사슬 비닐기도 많이 존재함을 확인하였다. 반응후의 공중합체는 용해도가 좋지 않아서  $^1\text{H-NMR}$ 에 의한 분석을 할 수 없었다.

#### 4. 결론

팔라듐계 촉매와 리튬계 조촉매를 사용하여 NB와 VNB 두 단량체의 여러 조성별로 용액부기중합을 통해 높은 분자량의 환상형 올레핀계 공중합체를 얻었다. 특히, VNB는 endo, exo형의 두 가지 이성체를 포함하는데, 본 연구에서 사용한 촉매인 [( $\eta^3$ -ally) palladium (tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate]와 [lithium tetrakis (pentafluorophenyl) borate  $\cdot$  2.5etherate]는 endo, exo형 VNB 모두 중합이 가능함을 확인하였다. NB-VNB 공중합체의 조성에 따른 분자량은 VNB의 함량이 많을수록 팔라듐 촉매와 VNB 결사슬 비닐기의 배위로 결합으로 인하여 분자량과 수득율이 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 중합한 P(VNB)와 NB-VNB 조성별 공중합체의 최대 열분해 온도 ( $T_d^{\text{max}}$ )는 약  $458\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유사하게 측정된 것으로 볼 때, NB-VNB 공중합체의 열안정성은 불포화 탄소를 포함하는 VNB의 함량에는 크게 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 공중합체의 결사슬 비닐기를 에폭시화와 수산화 반응을 시켰는데, 공중합체는 분자량이 높고, 환상형으로만 이루어진 벌키한 구조로 인하여 극성 치환체로의 전환율이 약 85~90%를 나타내었다. 이 공중합체는 에폭시화와 수산화기를 갖기 때문에 공중합체에 방향족 치환체나 여러 극성기를 화학적 반응을 통해 추가로 도입하여 기능성 폴리노보넨을 합성할 수 있을 것이다.

**감사의 글 :** 본 연구에서 사용한 팔라듐/리튬 촉매를 제공해 준 Promerus LLC사의 Robert Shick, Larry Rhodes에게 고마움을 전하며, 이 연구는 산업자원부 산업기반 기술 개발사업의 지원을 받아 수행하였다.

#### References

1. N. R. Grove, P. A. Kohl, S. A. Bidstrup-Allen, S. Jayaraman, and R. Shick, *J. Polym. Sci., B*, **37**, 3003 (1999).
2. K. D. Dorkenoo, P. H. Pfrom, and M. E. Rezac, *J. Polym. Sci. B*, **36**, 797 (1998).

3. C. T. Zhao, M. R. Ribeiro, M. N. de Pinho, V. S. Subrahmanyam, C. L. Gil, and A. C. de Lima, *Polymer*, **42**, 2445 (2001).
4. B. S. Heinz, F. P. Alt, and W. Heitz, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 251 (1998).
5. N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, and M. Martan, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11/5**, 1053 (1997).
6. B. L. Goodall, L. H. McIntosh III, and L. F. Rhodes, *Macromol. Symp.*, **89**, 421 (1995).
7. T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krugel, and J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3435 (1996).
8. I. Kim, *Reac. & Funct. Polym.*, **49**, 197 (2001).
9. S. Marathe and S. Sivaram, *Macromolecules*, **27**, 1083 (1994).
10. H. Lasarov and T. T. Pakkanen, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 356 (1999).
11. J. Lipian, R. A. Mimna, J. C. Fondran, D. Yandulov, R. A. Shick, B. L. Goodall, and L. F. Rhodes, *Macromolecules*, **35**, 8969 (2002).
12. J. H. Lipian, L. F. Rhodes, B. L. Goodall, A. Bell, R. A. Mimna, J. C. Fondran, S. Jayaraman, A. D. Hennis, C. N. Elia, J. D. Polley, and A. Sen, U.S. Pat., 6455650 (2002).
13. K. Endo, K. Fuji, and T. Otsu, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 409 (1991).
14. D. J. Lohse, S. Datta, and E. N. Kresge, *Macromolecules*, **24**, 561 (1991).
15. C. T. Zhao, M. D. R. Ribeiro, and M. F. Portela, *J. Molecul. Catal. A: Chem.*, **185**, 81 (2002).
16. J. Melia, E. Connor, S. Rush, S. Breunig, C. Mehler, and W. Risse, *Macromol. Symp.*, **89**, 443 (1995).