

양이온성 η^3 -알릴 팔라듐 촉매를 사용한 폴리(5-헥실-2-노보넨-co-5-메틸에스터-2-노보넨)의 비닐 부가 중합 거동

안재철 · 박기홍[†]

한국과학기술연구원 광전자재료 연구센터
(2004년 2월 19일 접수, 2004년 5월 18일 채택)

Vinyl Addition Polymerization Behavior of Poly(5-hexyl-2-norbornene-co-5-methylester-2-norbornene)s Using Cationic η^3 -Allyl Palladium Catalyst

Jae Chul Ahn and Ki Hong Park[†]

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

[†]e-mail : khopark@kist.re.kr

(Received February 19, 2004; accepted May 18, 2004)

초록 : 5-헥실-2-노보넨 (HNB)과 5-메틸에스터-2-노보넨 (MES-NB)을 양이온 η^3 -알릴 팔라듐 촉매인 [η^3 -allyl] palladium(tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate와 리튬계 조촉매 [lithium tetrakis(pentafluorophenyl) borate · 2.5etherate]를 사용하여 비닐 부가형의 폴리노보넨 공중합체를 합성하였다. 에스터기를 과량 함유한 폴리노보넨을 제조하기 위한 최적 중합 조건을 조사하기 위하여 여러 가지 중합조건에 따른 분자량변화와 수율의 변화를 알아보았다. 팔라듐 촉매의 함량이 많을수록 수득율은 증가하는 한편, 분자량은 감소하였으며, 리튬 조촉매의 함량은 많을수록 분자량과 수득율이 동시에 증가하였다. 사슬이동제를 이용하여 분자량을 조절할 수 있었고, 사슬이동제의 길이가 긴 1-데센과 1-옥텐이 1-헥센보다 분자량을 더 감소시키는 역할을 하였다. 한편 사슬이동제의 양은 수율에 큰 영향을 미치지 않았다. HNB/MES-NB (투입비 40/60 mol%)의 공중합체의 ¹H-NMR과 GPC 분석으로부터, 실제 에스터 함유량은 약 25 mol%인 고분자량 (M_w : 270,000)의 폴리노보넨 공중합체가 얻어짐을 알 수 있었다.

ABSTRACT : We synthesized the vinyl addition-type polynorbornene copolymers using two monomers [5-hexyl-2-norbornene (HNB) and 5-methylester-2-norbornene(MES-NB)] by means of a cationic η^3 -allyl palladium catalyst system {[η^3 -allyl]palladium(tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate} and [lithium tetrakis(pentafluorophenyl) borate · 2.5etherate]. The molecular weights and yields of copolynorbornenes polymerized in various conditions were measured to investigate an optimum polymerization conditions to obtain highly ester-functionalized polynorbornenes. As a Pd catalyst content increased, the molecular weights (M_w) of polymers decreased while polymer yields increased. Also, as a Li cocatalyst content increased, the M_w 's and yields of polymers increased at the same time. The M_w 's of copolymers were also controlled by chain transfer agents such as 1-hexene, 1-octene and 1-decene, and we found that longer 1-decene and 1-octene were more efficient to reduce the M_w 's of polynorbornenes than 1-hexene. On the other hand, the content of chain transfer agents did not give influence significantly on polymer yields. From the ¹H-NMR and GPC analysis of HNB/MES-NB (feed ratio of 40/60 mol%) copolymer, we found that this copolymer had an about 25 mol% of ester portion and a high molecular weight of 270,000.

Keywords : cationic Pd catalyst, vinyl addition polymerization, 5-hexyl-2-norbornene, 5-methylester-2-norbornene.

1. 서론

폴리노보넨은 우수한 광학적 투명성과 높은 유리 전

이 온도를 가지고 있어서, 최근 다양한 용도로 응용 개발연구가 진행되고 있다. 폴리노보넨은 중합방법에 따라 다양한 구조와 특성을 지니고 있다. 중합방법으로는

라디칼 또는 양이온 중합,^{1,2} 개환메타세시스 중합 (Ring-opening Metathesis Polymerization, ROMP),³⁻⁶ COC (Cyclic Olefin Copolymer) 부가중합^{7,8} 그리고 노보넨 단량체만의 비닐 부가 중합 등이⁹⁻¹² 있다. ROMP법에 의한 폴리노보넨은 이중결합을 포함하고 있어서 이들의 수소화 반응을 해야 하는 단점이 있고,⁹ COC계 폴리노보넨은 에틸렌 함량에 따라 유리 전이 온도 조절이 가능한 장점이 있지만 유리 전이 온도 특성에서는 환상형 노보넨으로만 이루어진 비닐 부가형 폴리노보넨에 비해 낮다. 비닐 부가형 폴리노보넨은 강직한 주사슬 구조로 인하여 가장 높은 유리 전이 온도 (최고 340 °C)를 갖는다. 폴리노보넨의 난용성은 측쇄치환기로 극복할 수 있으며, 기능성을 함유하는 측쇄치환 단량체로부터 기능성 폴리노보넨의 합성도 가능하다.¹³

지금까지 보고된 대부분의 폴리노보넨은 COC계 또는 ROMP법에 의한 것이었다. 비닐 부가형의 폴리노보넨은 대부분 저분자량이나 저수율로 제조되어, 보다 고효율 촉매가 요구되고 있었다. 몇 년전 미국의 BF Goodrich사에서 고수득율로 고분자량의 비닐 부가형 폴리노보넨을 제조할 수 있는 전이금속 촉매가 발표되었다.^{11,14} 고효율 중합촉매의 한 예로 팔라듐 촉매인 (η^3 -allyl)palladium(tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate와 짝이온 리튬계 조촉매인 lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate · 2.5etherate를 동시에 사용하는 촉매제로, 그 구조는 Figure 1에 나타내었다. 이러한 촉매 시스템에서의 중합기구는 팔라듐과 η^3 -알릴 결합에 노보넨 단량체가 삽입이 되면서 중합이 시작되고, 여기에 반복적으로 단량체의 삽입이 일어남으로써 사슬 성장 반응이 일어나게 된다고 알려져 있다.¹¹

본 연구에서는 이러한 고효율 노보넨 중합촉매인 (η^3 -allyl)palladium(tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate와 lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate · 2.5etherate를 촉매로 사용하고 노보넨 단량체로서 5-헥실-2-노보넨 (HNB)과 노보넨 유도체인 5-메틸에스터-2-노보넨 (MES-NB)을 사용하여 폴리노보넨을 합성하였다. 특히, 접착력 및 다른 재료들과의 상용성의 증진을 위하여 비교적 소수성인 폴리노보넨에 극성기를 부여할 필요가 있다. 전이 금속 중합촉매는 일반적으로 극성 노보넨 단량체가 존재할 경우,

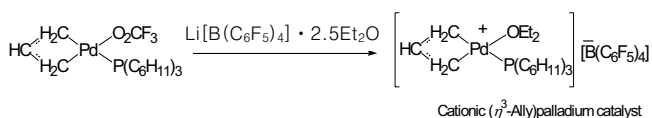


Figure 1. Highly active cationic (η^3 -Allyl)palladium catalyst system.

촉매의 활성을 거의 상실하여 버리는 것이 대부분이며, 실제 고분자량의 폴리노보넨을 얻기가 아주 어렵다. 본 연구에서는 η^3 -알릴 팔라듐 촉매의 극성기 (-C=O, -O-, -COO-)에 대한 tolerance 조사도 수행하였다. 그리고 MES-NB와 같이 에스터기를 함유한 단량체를 이용하여 고분자내에 에스터기의 함량을 최대화 시킬 수 있는 중합조성을 조사하는 연구도 수행하였다. 또한 팔라듐, 리튬 전이 금속 촉매의 농도와 비 그리고 시간의 변화에 따른 용액중합 거동을 살펴보았다. 그리고 사슬이동제로 α -올레핀계의 1-헥센, 1-옥텐 그리고 1-데센을 첨가하여 각각의 분자량 감소 거동을 살펴보면, 양이온성 η^3 -알릴 팔라듐 촉매활성과 그 중합거동을 이해하는데 필요한 기초조사를 하였다.

2. 실험

시약. 단량체 합성을 위한 디시클로펜타디엔, 메틸 아크릴레이트는 Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였다. 용액중합에 사용한 반응용매는 Aldrich사의 순도 99.8%의 무수 톨루엔을 사용하였고, α -올레핀계 사슬이동제로 1-헥센, 1-옥텐 그리고 1-데센 역시 Aldrich사의 제품을 구입하여 정제과정 없이 바로 사용하였다. 팔라듐계 촉매인 (η^3 -allyl)palladium(tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate와 짝이온 조촉매인 lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate · 2.5Et₂O는 미국의 Promerus LLC로부터 공급 받아 사용하였다.

단량체 HNB의 합성. 고압반응기의 1 L 반응용기에 디시클로펜타디엔 185.1 g (1.40 mol)과 1-옥텐 325.44 g (2.90 mol)을 넣고 고압반응기 (Reaction Engineering사)의 설정온도 240 °C, 교반속도는 500 rpm으로 하여 고압 반응기 내의 압력이 약 110 psi 정도인 고압에서 6시간 반응시켰다. 반응 후, 투명한 갈색 용액을 72 °C, 1.2 torr의 조건에서 single head의 저진공용 펌프를 이용하여 감압 증류를 2회 반복하여 액상의 무색투명한 HNB를 합성하였다. (수득율 : 31%, 순도 : 98%) ; FT-IR ATR (cm⁻¹) : 3060 (cyclic=C-H, st), 2959, 2922, 2854 (aliphatic C-H, st), 1569 (cyclic C=C, st), 1459 (-CH₂-, bend), 1335 (-CH₃, bend), 905, 715 (=C-H, out-of-plane bend). ¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 6.16-6.09 (1H, m, -CH=), 5.97-5.92 (1H, m, -CH=).

단량체 MES-NB의 합성. 디시클로펜타디엔 132.2 g (1.0 mol)을 170 °C에서 크랙킹하여 얻어진 시클로펜타디엔을 드라이아이스와 아세톤이 담긴 용기속에서 미리 냉각된 플라스크에 받았다. 얻어진 시클로펜타디엔 115.4 g (1.75 mol)과 메틸 아크릴레이트 150.7 g (1.75 mol)을 0 °C에서 4시간 동안 교반시켰다. 반응 후, 45 °C, 1.5 torr

의 조건에서 2회 반복하여 감압증류를 하였고, 액상의 무색투명한 MES-NB를 얻었다. (수득율 : 75%, 순도 : 97%) ; FT-IR ATR (cm^{-1}) : 3062 (cyclic C-H, st), 2974, 2950, 2874 (aliphatic C-H, st), 1733 (C=O, st), 1571 (cyclic C=C, st), 1435 ($-\text{CH}_2-$, bend), 1335 ($-\text{CH}_3$, bend), 899, 710 (=C-H, out-of-plane bend). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 6.24-6.19 (1H, m, -CH=), 5.97-5.93 (1H, m, -CH=), 3.72 (exo), 3.65 (endo) (3H, s, COOCH_3).

촉매용액 제조. 팔라듐 촉매 (η^3 -allyl)palladium (tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate 2.2 mg (4.0×10^{-6} mol)을 톨루엔 20 mL에 녹여 준비를 하였고, 리튬계 조촉매 lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate \cdot 2.5Et₂O 7.0 mg (8.0×10^{-6} mol)을 20 mL 톨루엔에 녹여 준비를 하였다. 각 촉매 용액의 부피에 따라 단량체에 대한 몰 비를 다르게 할 수 있게 준비를 하였다. 촉매용액 제조의 전 과정은 글로브 박스 (MBRAUN사의 Unilab 3454-A Glove Box) 내의 수분 1 ppm 이하, 산소 1 ppm 이하에서 제조하였다.

Tolerance 실험. 단량체 HNB 0.71 g (4 mmol)을 톨루엔 10 mL에 녹인 후, 1-옥텐 45 mg (0.4 mmol)을 첨가하였다. 여기에 벤조산 120 mg (1 mmol)을 첨가한 후, 단량체의 1/50000의 몰비를 갖는 팔라듐 촉매와 리튬 촉매 용액을 동시에 주입하였으며, 팔라듐과 리튬 촉매의 비는 1:2로 하였다. 60 °C 24시간 동안 자석 교반자를 이용해 반응을 시킨 고분자 용액은 아세톤에 침전하여 고분자를 얻었고 50 °C 진공오븐에서 건조하였다. 벤조산 외의 다른 관능기를 갖는 물질도 같은 방법으로 수행하였다.

시간에 따른 Poly(HNB)의 중합. 단량체인 HNB 0.72 g (4 mmol)과 반응 용매인 톨루엔 10 mL를 가한 후, 사슬 이동제인 1-옥텐을 단량체의 30 mol% (135 mg)를 첨가한 후, 단량체의 1/50000의 몰비를 갖는 팔라듐 촉매 용액을 리튬 촉매용액과 동시에 첨가하였다. 팔라듐과 리튬 촉매의 비는 1:2로 하였다. 질소 분위기인 반응용기를 외부 공기와의 접촉을 차단하기 위하여 입구를 고무와 금속 마개로 봉인하였다. 이러한 과정은 모두 글로브 박스에서 수행하였으며, 다른 중합도 같은 방법으로 수행하였다. 60 °C에서 자석 교반자로 반응 시키면서 0.5, 1, 2, 4, 6, 12 그리고 24시간마다 반응 용액을 1 mL씩 주사기로 채취하여 아세톤에 침전시켜 반응물을 얻었고, 얻어진 시료는 24시간 동안 50 °C 진공오븐에서 건조하였다. FT-IR ATR (cm^{-1}) : 2953, 2921, 2854 (aliphatic C-H, st), 1467 ($-\text{CH}_2-$, bend), 1378 ($-\text{CH}_3$, bend).

다양한 사슬이동제의 함량에 따른 Poly(HNB)의 중합. 단량체 HNB 0.36 g (2 mmol)에 톨루엔 5 mL를 가하였다. 사슬이동제로서 1-헥센, 1-옥텐 그리고 1-데센을 단량체

의 0, 30, 50, 70 그리고 100 mol% (1-헥센: 17, 50, 84, 118, 168 mg, 1-옥텐 : 22, 67, 112, 157, 224 mg, 1-데센 : 28, 84, 140, 196, 281 mg)를 몰비로 각각 첨가하였다. 단량체의 1/25000, 4/25000의 몰비를 갖는 팔라듐과 리튬 촉매용액 0.4, 0.8 mL를 동시에 첨가하여 반응을 시작 하였다. 60 °C, 24시간 반응시킨 고분자 용액을 아세톤에 침전시켜 여과 후, 건조하여 poly(HNB)를 얻었다. FT-IR ATR (cm^{-1}) : 2954, 2921, 2854 (aliphatic C-H, st), 1466 ($-\text{CH}_2-$, bend), 1377 ($-\text{CH}_3$, bend).

팔라듐 촉매의 농도에 따른 Poly(HNB)의 중합. 단량체인 HNB 0.36 g (2 mmol)과 반응 용매인 톨루엔 5 mL를 20 개의 반응용기에 나누어 담았다. 그리고 사슬이동제인 1-옥텐을 단량체의 0, 10, 30, 50 mol% (0, 22, 67, 112 mg)를 각각 5 개의 반응용기에 첨가하였다. 미리 제조한 팔라듐 촉매 1.0, 0.4, 0.2, 0.1 mL (단량체의 1/10000, 1/25000, 1/50000, 1/100000 몰비)와 짝이온 리튬 조촉매는 1.0, 0.4, 0.2, 0.1 mL (단량체의 2/10000, 2/25000, 2/50000, 2/100000 몰비)를 1-옥텐의 함량별로 반응용기에 각각 가하였다. 팔라듐 촉매와 리튬 촉매의 몰비는 1 : 2로 고정시켰다. 60 °C에서 24 시간동안 각각 자석 교반자로 교반하여 반응시킨 후, 점성의 용액을 격렬히 교반되는 아세톤에 서서히 떨어뜨려 흰색 펄프상의 고분자를 침전시켰다. 여과하여 얻어진 poly(HNB)를 24시간 동안 50 °C 진공오븐에서 건조하였다. FT-IR ATR (cm^{-1}) : 2953, 2854 (aliphatic C-H, st), 1466 ($-\text{CH}_2-$, bend), 1377 ($-\text{CH}_3$, bend).

팔라듐 촉매의 농도에 따른 Poly(HNB-co-MES-NB)의 중합. HNB/MES-NB의 몰비가 2 : 8, 4 : 6, 6 : 4 그리고 8 : 2의 조성을 갖는 공단량체 (5 mmol)에 톨루엔 10 mL를 각각 첨가하였다. 단량체의 1/5000, 1/10000 그리고 1/25000 몰비를 갖는 팔라듐 촉매 용액과 4/5000, 4/10000 그리고 4/25000의 몰비를 갖는 리튬 촉매 용액을 동시에 첨가하여 반응이 시작되게 하였다. 60 °C, 24 시간 동안 반응시킨 후, 아세톤에 침전 후 여과하여 건조시켜 poly(HNB-co-MES-NB) 공중합체를 얻었다. FT-IR ATR (cm^{-1}) : 2921, 2854 (aliphatic C-H, st), 1737 (C=O, st), 1456 ($-\text{CH}_2-$, bend), 1377 ($-\text{CH}_3$, bend), 1260, 1194, 1166, 1043 (C-O, st).

리튬 조촉매 농도에 따른 Poly(H8M2)의 중합. HNB/MES-NB의 몰비가 8 : 2의 공단량체 HNB 0.71 g (4 mmol), MES-NB 0.15 g (1 mmol)에 톨루엔 10 mL를 첨가하였다. 단량체의 1/25000 몰비를 갖는 팔라듐 촉매와 팔라듐 촉매의 1~6배의 몰비를 갖는 리튬 촉매 용액을 각 반응용기에 동시에 주입하였다. 60 °C, 24시간 반응한 고분자 용액을 아세톤에 침전 후 여과, 건조 과정을 거쳐 poly(H2M8) 공중합체를 얻었다.

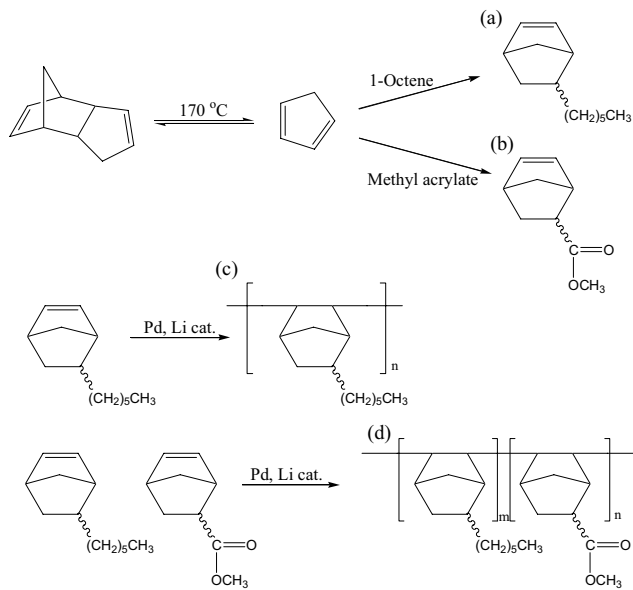
1-옥텐 함량에 따른 Poly(H8M2)의 중합. HNB/MES-NB의 몰비가 8 : 2의 공단량체 HNB 0.71 g (4 mmol), MES-NB 0.15 g (1 mmol)에 톨루엔 10 mL를 첨가하였다. 사슬이동제인 1-옥텐을 단량체의 0, 90, 180, 270, 360 그리고 450 mg (0, 10, 20, 30, 40, 50 mol%)을 각각 첨가하였다. 단량체의 1/25000, 4/25000의 몰비를 갖는 팔라듐과 리튬 촉매 용액을 동시에 주입하였다. 60 °C, 24시간 반응 후, 반응용액을 아세톤에 침전시키고 여과, 건조과정을 거쳐 poly(H8M2)를 얻었다.

기기분석. 단량체의 순도 확인은 J&W Scientific사의 HP-5 컬럼이 장착된 Agilent Technologies사의 6890N GC를 사용하여 측정하였다. 단량체와 중합한 고분자의 구조 확인은 SENS IR technology 사의 ATR 악세서리인 Dura-Sample/R II™가 장착된 Perkin Elmer사의 spectrum GX FT-IR 분광기와 Varian Unity Plus 300 MHz NMR 분광기를 사용하여 측정하였다. 분자량 측정은 고분자 시료 10 mg을 HPLC THF 1 mL에 녹여 주사기 여과기 (PTFE, 0.45 μm)로 여과하여 준비하였다. 준비된 시료는 Waters 515 HPLC Pump와 Waters 2410 RI detector를 사용하여 측정하였다. (컬럼 : Polymer Lab.사의 PLgel mixed-B×2, 기준물질: polystyrene, 이동용매: Tetrahydrofuran, 흐름속도: 1.0 mL/min, 시료양: 50 μL).

3. 결과 및 토론

단량체 합성. 노보넨 유도체인 HNB와 MES-NB는 Diels-Alder 반응으로 합성을 하였다. 본 연구에 수행한 단량체의 합성과 중합 과정을 scheme 1에 나타내었다. 디시클로펜타디엔과 1-옥텐을 고온고압에서 Diels-Alder 반응으로 HNB를 합성하였다. HNB는 감압 증류를 두 번 반복하여 높은 순도의 HNB (98%)를 얻을 수 있었다. MES-NB는 우선 디시클로펜타디엔을 크래킹한 시클로펜타디엔과 메틸 아크릴레이트를 저온상압 Diels-Alder 반응을 통하여 합성하였다. MES-NB 역시 감압증류를 두 번 반복 하여 순도 97%의 단량체를 얻을 수 있었다.

중합촉매 거동. 본 연구에서 사용한 전이금속 촉매는 팔라듐계 촉매 (η^3 -allyl)palladium(tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate와 리튬계 짝이온 조촉매로써 lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate · 2.5Et₂O가 사용되었다. 팔라듐 촉매 단독으로 사용하였을 경우에는 활성을 전혀 나타내지 않고 리튬 촉매를 첨가된 후 비로소 고활성 양이온 η^3 -알릴 팔라듐 촉매가 생성이 된다고 알려져 있다.¹¹ Figure 1에서 나타나는 바와 같이 팔라듐 촉매의 리간드 중, trifluoroacetate는 탈리가 잘 일어나는 리간드로서 리튬 촉매를 첨가하였을 때, trifluoroacetate가



Scheme 1. Synthetic routes to (a) Hexylnorbormene, (b) Methyl ester norbornene, (c) poly(HNB) and (d) poly(HNB-co-MES-NB).

차지하고 있는 배위 자리가 열리게 되면서 비로소 고활성 촉매가 생성 된다. 노보넨의 중합 개시는 팔라듐-알릴 배위결합에 노보넨이 삽입 되면서 일어나게 되고, 계속적인 노보넨 단량체의 팔라듐으로의 삽입에 의한 연쇄 반응으로 성장이 진행된다.¹¹ 모든 단량체가 소비되거나 촉매가 활성을 잃게 되면 성장은 멈추게 되며, 사슬이동제에 의한 사슬성장의 정지 반응도 일어날 수 있다.

Tolerance 실험. 본 실험에서 사용한 촉매가 어떠한 관능기에 잘 견디는 (tolerant)지 알아보기 위하여 촉매독 물질을 넣은 상태에서 중합을 하였다. 즉 Poly(HNB)의 중합체에 몇 가지 관능기를 갖는 물질을 단량체의 20 mol%와 함께, 그리고 사슬이동제인 1-옥텐을 10 mol%를 각각 주입하여 중합시킨 결과를 Table 1에 나타내었다. 특히 본 실험에서는 에스터기 (-COO-)에 대한 촉매독을 알아보기 위하여 카르보닐, 에테르, 에스터기를 함유하는 phenylether, benzaldehyde, benzoic acid, methylbenzoate, acetophenone, benzophenone을 촉매독으로 사용하였다. 사용한 촉매는 활성이 아주 높은 촉매로 만일 사슬이동제를 전혀 사용하지 않으면 급격한 분자량의 증가 (M_w : 13000000 이상)가 일어났고 얻어진 고분자는 용매에 잘 녹지 않았기 때문에, 이를 방지하기 위하여 사슬이동제인 1-옥텐을 일정량 첨가하여 고분자의 분자량을 일부러 떨어뜨렸다. Table 1에 나타낸 바와 같이 카르보닐기 (-C=O)가 함유되어 있는 물질을 첨가하였을 경우, 수득율이 가장 크게 감소하는 것을 관찰하였다. 즉 아세트페논과 벤조페논을 사용한 경우, 즉 수득율이 2% 이하로

가장 낮은 수득율을 보여 중합촉매의 활성을 급격히 저하됨을 알 수 있었다. 한편 에테르기가 포함된 페닐에테르의 경우는 70% 이상의 높은 수득율을 나타내는 것으로 보아 에테르 결합은 촉매의 활성을 심각히 저하시키지 않는 관능기임을 알 수 있었다. 한편 메틸 벤조에이트와 같이 에스테르기 (-COO-)가 함유된 경우와 액시드 (-COOH)가 함유된 벤조산의 경우, poly(HNB)의 수득율은 각각 22, 36%로, 카르보닐기 (-C=O)의 경우보다 오히려 높고, 에테르 (-O-)보다는 낮은 수득율을 보였다. 이것은 카르보닐기가 에스테르기보다 촉매와 잘 배위되어 촉매의 활성을 훨씬 더 감소시킨 결과로 사료된다. 이러한 결과로 인해 카르보닐기 또는 산이 존재함에도 불구하고 낮은 수득율을 보이지만 중합이 진행되는 현상을 관찰할 수 있었다. 본 실험에서 에스테르기를 함유하는 MES-NB를 HNB와 함께 공중합하기로 하였다.

Poly(HNB)의 중합. HNB만을 단량체로 사용하여, 다양한 중합조건에서의 중합거동을 살펴보았다. 우선, 반응시간에 따른 중합거동을 Table 2에 정리하였다. 본 실험 또한 폴리노보텐의 중합후 용매에 대한 난용성을 방지하기 위하여 사슬이동제인 1-옥텐을 단량체의 30 mol%

를 첨가하여 중합시켰다. 중합시간이 증가할수록 무게평균 분자량 (M_w)은 큰 변화가 없지만 수평균 분자량 (M_n)은 시간이 지남에 따라 감소하고 이 같은 결과로 인해 분자량 분산도는 증가함을 관찰할 수 있었다. 수득율을 통한 고분자로의 전환율을 보았을 때, 중합초기의 중합속도가 급격히 증가함을 알 수 있었고 중합시간이 6시간 이후로는 큰 변화가 없었다. 시간이 지남에 따라 무게평균 분자량은 큰 변화가 없었고, 수평균분자량이 감소하여 결국 분산도는 조금 증가하였다. 이러한 결과는 반응초기에 대부분 단량체들이 고분자로의 전환으로 인한 점도의 증가와 반응을 할 수 있는 단량체의 감소로 인하여 시간이 지남에 따라 뒤늦게 개시반응이 일어난 고분자의 사슬길이가 크게 증가하지 못했기 때문으로 사료된다.

Poly(HNB)의 중합에 있어서, 사슬이동제의 종류와 함량에 따른 중합거동을 Figure 2에 나타내었다. 사슬이동제로 사용된 1-헥센, 1-옥텐 그리고 1-데센 모두 poly(HNB)의 중합에 있어서 함량이 증가할수록 분자량의 감소가 일어남을 뚜렷하게 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상이 일어나는 이유는 팔라듐 촉매에 HNB 단량체의 계속적인 삽입에 의해 성장이 진행되는 고분자사슬에 단량체를 대신하여 α -올레핀계 사슬이동제가 팔라듐으로의 삽입으로 β 위치의 수소가 포스핀 리간드를 포함한 팔라듐과 고분자사슬에서 이탈하기 때문으로 해석된다.¹¹ 이 때문에 성장이 진행 중인 고분자는 정지반응이 일어나서 성장이 멈추게 되어 평균 분자량이 감소하는 결과가 나타나게 된다. 1-데센과 같이 사슬이 비교적 긴 사슬이동제를 첨가할수록 분자량이 더 많이 감소되는 현상이 관찰되었으며, 50 mol% 이상의 사슬이동제가 첨가 되면 분자량 감소 정도가 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이러한 α -올레핀계 사슬이동제의 첨가로 인해 poly(HNB)

Table 1. Polymerization Results with Various Functional Guests

Functionality	Concentration to HNB (mol%)	M_n	M_w	M_w/M_n	Yield (%)
None	0	190000	930000	4.81	>99
Phenylether	20	240000	870000	3.63	72
Benzaldehyde	20	170000	620000	3.56	19
Benzoic acid	20	120000	780000	6.27	36
Methylbenzoate	20	170000	540000	3.25	22
Acetophenone	20	70000	390000	5.48	<2
Benzophenone	20	80000	360000	4.72	<2

Polymerization conditions; HNB (4 mmol), 1-Octene (0.4 mmol), Pd cat./monomer (1/50000), Pd cat.:Li cat. (1:2) for 24h, at 60 °C.

Table 2. Polymerization Results of Poly(HNB) Depending on Reaction Time

Reaction time (hr.)	M_n	M_w	M_w/M_n	Yield (%)
0.5	260000	630000	2.39	42
1	240000	630000	2.59	48
2	170000	550000	2.34	53
4	150000	570000	3.92	59
6	140000	590000	4.36	66
12	110000	620000	5.60	64
24	110000	640000	5.82	65

Polymerization conditions; HNB (0.71 g, 4 mmol), toluene (10 mL), 1-Octene (45 mg, 0.4 mmol), Pd cat./monomer (1/50000), Pd cat.:Li cat. (1:2), for 24h, at 60 °C.

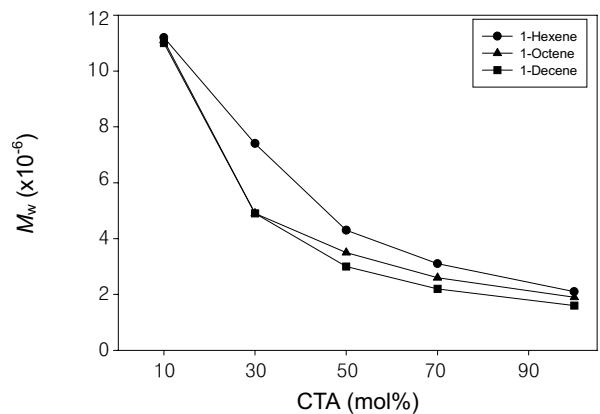


Figure 2. Molecular weight change of Poly(HNB) depending on chain transfer agents (1-Hexene, 1-Octene, 1-Decene).

의 분자량을 1000000에서 2000000로 조절할 수 있었지만, 1000000 이하로는 조절하기 어려웠다.

본 실험에서 사용한 팔라듐 촉매의 함량에 따른 poly(HNB)의 중합거동을 Table 3에 정리하였다. 역시 1-옥텐을 첨가하지 않고 중합한 poly(HNB)는 팔라듐 촉매를 단량체의 1/25000 몰 이상 첨가하였을 때부터 급격한 분자량의 증가로 인한 사슬의 얽힘 현상으로 유기용매에 잘 녹지 않았다. 팔라듐 촉매가 단량체의 1/50000, 1/100000 몰만 첨가되더라도 무게평균 분자량 (M_w)이 13000000 이상의 초고분자량을 갖는 poly(HNB)가 중합 되었다. 사슬이동제인 1-옥텐의 첨가한 양에 따라 동시에 팔라듐 촉매 함량에 따른 분자량과 수득율을 통한 중합 거동을 관찰하였다. Table 3에서 나타난 바와 같이 팔라듐 촉매의 농도가 감소할수록 분자량은 증가하는 현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 라디칼 중합에서 개시제의 함량이 증가할수록 분자량이 감소하는 경향과 유사하다. 일반적인 라디칼 중합과 본 실험에서와 같은 전이금속 촉매를 이용한 중합은 연쇄중합에 의한 사슬의 성장으로 고분자가 생성된다. 라디칼 개시제 혹은 전이금속 촉매의 함량이 증가할수록 개시반응이 활발하여 사슬이 성장되는 활성 중심이 많아지게 되고 고분자 사슬의 수가 증가하게 된다. 따라서 평균 분자량은 팔라듐 촉매의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있다. 수득율은 첨가한 팔라듐 촉매가 많을수록 증가하는 경향을 보이고 있으며 특히, 단량체의 1/25000 이상의 몰비

Table 3. Polymerization Results of Poly(HNB) Depending on 1-Octene and Pd Catalyst Concentration

Contents of 1-Octene (%)	Pd cat./Monomer (mol/mol)	M_n	M_w	M_w/M_n	Yield (%)
0	1/10000		Insoluble		>99
	1/25000		Insoluble		94
	1/50000	2300000	13910000	6.06	70
	1/100000	2450000	13030000	5.31	42
10	1/10000	490000	2857000	5.88	95
	1/25000	600000	3310000	5.55	97
	1/50000	710000	3930000	5.51	75
	1/100000	870000	4270000	4.90	44
30	1/10000	170000	1252000	7.34	97
	1/25000	150000	1290000	8.50	95
	1/50000	200000	1180000	5.76	81
	1/100000	429000	1340000	3.13	33
50	1/10000	60000	740000	13.02	97
	1/25000	100000	780000	7.90	92
	1/50000	180000	730000	4.09	75
	1/100000	250000	810000	3.29	52

Polymerization conditions; HNB (0.36 g, 2 mmol), toluene (5 mL), Pd cat.:Li cat. (1:2), for 24h, at 60 °C.

로 팔라듐 촉매를 첨가하였을 때, 수득율 90% 이상의 고분자를 얻을 수 있었다.

Poly(HNB-co-MES-NB)의 공중합. 노보넨 고분자에 극성기를 부여하기 위하여 에스터 관능기가 도입된 MES-NB와 HNB의 공중합체를 합성하였다. Table 4에 나타난 poly(HNB-co-MES-NB)는 공단량체의 조성별 중합 거동을 나타내었다. MES-NB의 함량이 얼마나 주사슬에 포함되는지 알아보기 위하여 H8M2 (HNB:MES-NB = 8 : 2 몰비), H6M4, H4M6 그리고 H2M8의 4가지 조성으로 중합을 하였는데, 실험결과 MES-NB의 함량이 증가할수록 수득율이 크게 낮아지고 분자량 역시 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은 MES-NB의 에스터기의 카르보닐기 산소가 팔라듐 촉매에 배위되어 노보넨 단량체와의 킬레이트화 되어 활성을 감소시킨 결과이다.¹⁰ 따라서 H2M8과 같이 에스터 노보넨 80 mol%의 조성은 팔라듐 촉매를 단량체의 1/5000 몰의 비교적 고농도의 조건에서 중합했음에도 불구하고 고분자가 거의 형성되지 않음을 관찰할 수 있었다. Figure 3은 단량체의 1/5000 몰의 팔라듐 촉매가 첨가된 여러 조성의 poly(HNB-co-MES-NB) ¹H-NMR 분광분석 결과이다. 공단량체의 투입된 조성과 중합 후의 조성을 3.63 ppm에서 나타나는 메틸에스터의 메틸기 수소 공명피크 면적을 기준으로 계산하였다. MES-NB에서 나타나는 poly(H8M2)의 첨가된 공단량체 중, MES-NB의 함량은 전체의 20 mol%이지만 반응 후, 고분자에 포함된 함량은 8 mol%를 차지했다. 다른 조성인 MES-NB가 각각 40, 60 mol% 첨가된 poly(H6M4)와 poly(H4M6)는 반응 후, 차지하는 함량이 각각 14, 25 mol%로 나타났다. 이는 에스터기가 팔라듐 촉매에 대한 촉매독으로 작용하기 때

Table 4. Polymerization Results of Poly(HNB-co-MES-NB) Depending on Monomer Feed ratio and Pd Catalyst Concentration

Composition	Pd cat./Monomer (mol/mol)	M_n	M_w	M_w/M_n	Yield (%)
H8M2	1/5000	400000	990000	2.48	70
	1/10000	610000	1510000	2.50	59
	1/25000	670000	2420000	3.64	50
H6M4	1/5000	260000	600000	2.26	49
	1/10000	270000	710000	2.62	37
H4M6	1/25000	280000	620000	2.25	17
	1/5000	130000	270000	1.99	24
H2M8	1/10000	-	-	-	0
	1/25000	-	-	-	0
H2M8	1/5000	-	-	-	0

Polymerization conditions; HNB+MES-NB (5 mmol), toluene (10 mL), Pd cat.:Li cat. (1:4), for 24h, at 60 °C.

문에 에스터기가 포함된 MES-NB는 첨가된 함량에 훨씬 못미치는 것이다. 각 조성별 FT-IR ATR 분광분석은 Figure 4에 나타내었다. MES-NB 카르보닐기의 신축 진동이 1737 cm^{-1} 에서 일어나며, 그 함량이 많을수록 피크도 비례하여 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

Poly(H8M2)의 중합에 있어서, 조촉매로 사용되는 리튬 촉매의 함량에 따른 중합거동을 조사하여 Table 5에 정리하였다. 리튬 촉매는 팔라듐 촉매와의 반응으로 고활성을 갖는다고 알려져 있지만, 본 실험에서는 어떤 비율이 가장 효과적인지 알고자 하였다. 실험결과 예상한 바와 같이 팔라듐 촉매만을 사용한 반응은 전혀 이루어지지 않았으며, 리튬 조촉매의 함량이 증가할수록 분자량과 수득율이 증가함을 관찰하였다. 팔라듐 촉매와 달리 조촉매의 함량이 증가할수록 분자량이 증가하는 것은 리튬 조촉매가 직접 노보넨 단량체와 배위되어 활성 중심을 갖는 역할이 아닌 팔라듐 촉매의 짝이온으

로 존재하여 팔라듐 촉매를 고활성화가 되는 역할을 하기 때문으로 생각된다. 팔라듐 촉매에 대하여 리튬 조촉매의 몰비가 3배 이상 첨가되면 분자량과 수득율에 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

공단량체 H8M2의 조성에 사슬이동제인 1-옥텐을 함량별로 첨가한 poly(H8M2)의 중합거동을 Figure 5에 나타내었다. 1-옥텐이 10%만 들어가더라도 분자량이 급격히 감소되었으며, 함량이 증가할수록 조금씩 감소하였다. 그러나 분자량의 감소는 계속적으로 일어나지만 수득율은 1-옥텐이 단량체의 50 mol%가 첨가 되더라도 일정하게 유지되었다.

4. 결론

본 연구에서는 환상형 노보넨인 HNB와 관능기를 포함하는 노보넨 단량체인 MES-NB를 합성하여 (η^3 -allyl)palladium(tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate와 짝이온 조촉매인 lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate \cdot 2.5Et₂O를 사용하여 다양한 조건에서의 중합거동을 살펴보고, 분

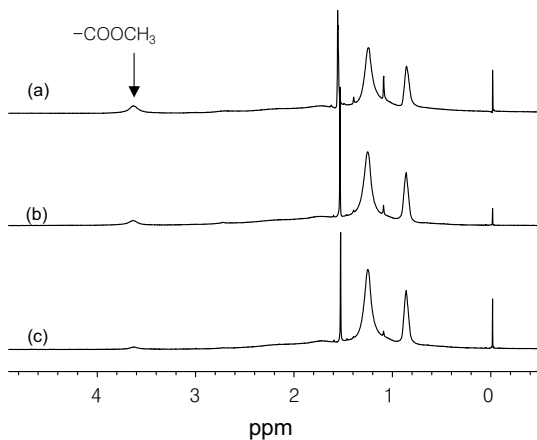


Figure 3. ¹H-NMR spectra of (a) poly(H4M6), (b) poly(H6M4) and (c) poly(H8M2).

Table 5. Polymerization Results of Poly(H8M2) Depending on Li Cocatalyst Concentration

Composition	Li cat./Pd cat. (mol/mol)	M_n	M_w	M_w/M_n	Yield (%)
H8M2	1/1	210000	480000	2.34	29
	2/1	190000	440000	2.26	31
	3/1	320000	990000	3.13	64
	4/1	300000	1030000	3.46	68
	5/1	320000	1100000	3.47	70
	6/1	320000	1100000	3.38	69

Polymerization conditions; HNB+MES-NB (4 mmol), toluene (10 mL), Pd cat./monomer (1/25000), for 24h, at 60 $^{\circ}\text{C}$.

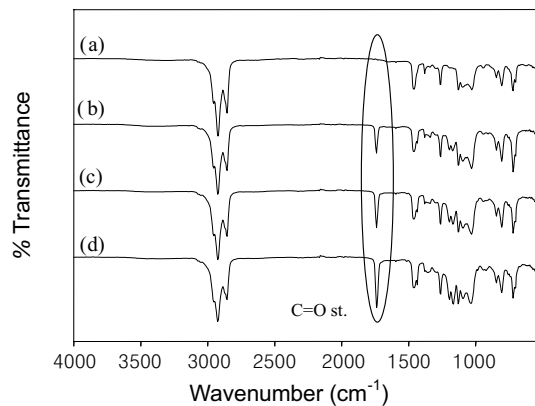


Figure 4. IR spectra of (a) poly(HNB), (b) poly(H8M2), (c) poly(H6M4) and (d) poly(H4M6).

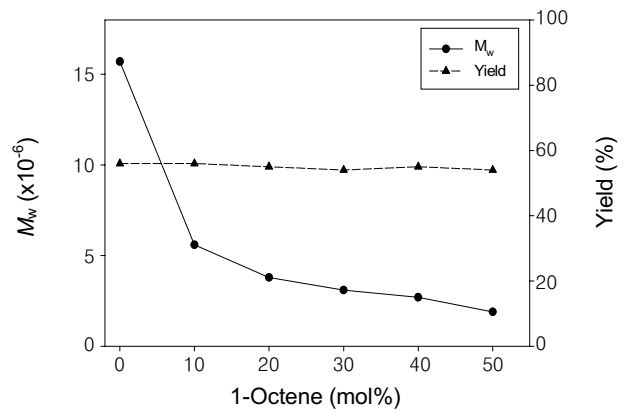


Figure 5. M_w and yield change of Poly(HNB-co-MES-NB) depending on 1-octene concentration.

자량 및 수득율에 미치는 인자를 조사하였다. HNB 호모중합에 비해 HNB/MES-NB의 공중합은 결사슬에 에스터기가 측쇄적으로 작용하여 반응성이 급격히 감소하였으나 poly(H4M6)의 조성에서 MES-NB 함량이 전체의 약 25 mol%까지 포함하는 공중합체를 합성할 수 있었다. MES-NB의 함량이 전체 단량체 80% 이상 첨가되면 측쇄의 양을 증가시키더라도 고분자로의 전환에 어려움이 있었고, MES-NB의 함량이 적을수록 분자량과 수득율은 증가하였다. 팔라듐 측쇄의 함량이 증가할수록 poly(HNB)와 poly(HNB-co-MES-NB)의 분자량은 감소하였고, 수득율은 증가하였다. 수득율을 통한 시간에 따른 중합거동은 반응초기에 고분자로의 전환율이 큰 양이온 중합과 유사한 거동을 나타내었다. 다양한 사슬이동제를 사용한 노보넨 고분자의 분자량은 1-데센, 1-옥텐 그리고 1-헥센 순으로 길이가 길수록 많이 감소되고, 사슬이동제의 함량에 따른 수득율 변화는 크지 않음을 알 수 있었다. 이로서 팔라듐 측쇄인 (η^3 -allyl)palladium (tricyclohexylphosphine) trifluoroacetate와 조촉매인 lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate \cdot 2.5Et₂O 측쇄를 이용하여 비닐 부가형 공중합체를 얻는데 있어서 분자량 및 수득율에 미치는 반응조건을 체계적으로 파악할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 산업기반 기술 개발사업의 지원을 받아 수행하였으며, 이에 감사드립니다. 이 연구에 사용한 팔라듐/리튬 측쇄를 제공해준 Promerus LLC사의 Robert Shick, Larry Rhodes에게 고마움을 전합니다.

References

1. J. P. Kennedy and H. S. Makowski, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A1**, 345 (1967).
2. N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, and M. Martan, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11**, 1053 (1977).
3. R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **20**, 1172 (1987).
4. V. Heroguez and M. Fontanille, *J. Polym. Sci.*, **A32**, 1755 (1994).
5. P. Schwab, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 100 (1996).
6. J. L. Burmaghim and G. S. Girolami, *Organometallics*, **18**, 1923 (1999).
7. W. Kaminsky and A. Noll, *Polym. Bull.*, **31**, 175 (1993).
8. D. Ruchatz and G. Fink, *Macromolecules*, **31**, 4674 (1998).
9. B. L. Goodall, L. H. McIntosh III, and L. F. Rhodes, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **89**, 421 (1995).
10. A. Hennis, J. Polley, G. Long, and S. Sen, *Organometallics*, **20**, 2802 (2001).
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. C. Ahn, S. H. Park, K. H. Lee, and K. H. Park, *Polymer(Korea)*, **27**, 429 (2003).
13. T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krugel, and J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3435 (1996).
14. 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).
15. K. B. Yoon and D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **28**, 281 (2004).