

## Palladium 촉매를 이용한 5-Norbornene-2-carboxylic Acid Esters의 부가 중합: 단량체의 합성, 단량체의 Stereochemistry(*Endo*-, *Exo*-이성질체)가 고분자의 중합 거동에 미치는 영향

정해강 · 심형섭 · 전승호\* · 김지흥 · 남성우 · 전봉수 · 김영준<sup>†</sup>

성균관대학교 화학공학과, \*폴리사이언텍

(2014년 10월 16일 접수, 2014년 11월 24일 수정, 2014년 11월 24일 채택)

### Addition Polymerization of 5-Norbornene-2-carboxylic Acid Esters Using Palladium Catalyst System: Synthesis of Monomers, Effect of Their Stereochemistry on Polymerization Behavior

Hae-kang Chung, Hyoug-sub Shim, Seung-ho Jeon\*, Ji-Heung Kim, Sung Woo Nam,  
Boong Soo Jeon, and Young Jun Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea

\*Polysciencetech Inc., 298 Namsadang-ro, Bogae-myeon, Anseong-si, Gyeonggi-do 456-874, Korea

(Received October 16, 2014; Revised November 24, 2014; Accepted November 24, 2014)

**초록:** Palladium(II) 촉매를 이용한 norbornene carboxylic acid esters의 중합 시 단량체의 알킬 작용기의 종류, *endo/exo* 비율이 촉매의 활성도 및 중합 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Norbornene esters 단량체는 5-norbornene-2-carboxylic acid와 다양한 알코올을 반응시켜 합성하였다. 중합 촉매로는 di- $\mu$ -chloro-bis(-methoxybicyclo[2,2,1]-hept-2-ene)palladium(II)(DCBMP)를 합성하여 사용하였고, 짝이온으로 실버 헥사플루오로안티모네이트(AgSbF<sub>6</sub>)를 이용하였다. 고분자의 분석을 위해 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC), 열 중량 분석법(thermogravimetric analysis, TGA), 시차주사 열량측정법(differential scanning calorimetry, DSC), 화학구조 분석을 위해 <sup>1</sup>H NMR spectroscopy를 이용하였다. 분자량 분석 결과 모든 작용기의 경우 *endo*-이성체의 비율이 *exo*-이성체의 비율보다 높을 경우 촉매의 구조적 방해로 인하여 반응성이 감소됨을 보였다. 또한 단량체와 촉매의 비율이 중합 거동에 미치는 영향을 조사하기 위해 단량체와 촉매의 몰비율을 100:1, 200:1, 300:1로 변화시켜 실험을 진행하였으며, 이 때 *exo*-norbornene carboxylic acid octyl ester의 경우 300:1 촉매비에서 필름형성이 가능한 높은 분자량 ( $M_n=27500$  g/mol)의 고분자를 합성할 수 있었다.

**Abstract:** The effects of chemical structure of alkyl groups of norbornene carboxylic alkyl esters(methyl, octyl, 4-chlorobenzyl) and *endo/exo* ratios of norbornene monomers on activity of palladium catalyst and polymerization behavior were investigated. Norbornene ester monomers were synthesized from the reaction of 5-norbornene-2-carboxylic acid and various alcohols. Polymerization catalyst, di- $\mu$ -chloro-bis(-methoxybicyclo[2,2,1]-hept-2-ene)palladium(II) (DCBMP), was synthesized according to the literature procedure and silver hexafluoroantimonate (AgSbF<sub>6</sub>) was used as a conjugate anion source. Gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) were the principal techniques for polymer characterization and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy was used for chemical structures determination of monomers and polymers. For all of the norbornene alkyl esters GPC data showed that when the amounts of *endo* isomers exceeded those of *exo* isomers decreased molecular weight polymers were obtained probably due to the decreased catalyst activity. Polymerizations were conducted by varying the monomer/catalyst mole ratios (100:1, 200:1, 300:1). When 300:1 monomer/catalyst ratio was employed it was possible to synthesize high molecular weight ( $M_n=27500$  g/mol), film forming polymer from *exo*-norbornene carboxylic acid octyl ester.

**Keywords:** poly(norbornene carboxylic acid ester), palladium(II) catalyst, *endo/exo*, vinyl-addition polymerization.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngkim@skku.edu

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

서론

노보넨(norbornene) 단량체는 세 가지 중합 방법, 즉, 라디칼 혹은 양이온 중합(radical or cationic polymerization),<sup>1,2</sup> 개환메타-세시스 중합(ring-opening metathesis polymerization),<sup>3-6</sup> 비닐 부가 중합(vinyl-addition polymerization)<sup>7-10</sup> 등으로 중합될 수 있다(Figure 1).

본 연구에서는 비닐 부가 중합을 이용하여 고분자를 중합하였다.<sup>11</sup> 중합 촉매로는 주로 코발트, 크롬, 지르코늄, 팔라듐, 니켈과 같은 전이금속으로 이루어진 금속 화합물이 이용된다.<sup>12</sup>

이 방법으로 만들어진 고분자는 무정형 고분자로서 투명성이 우수하고, 자외선을 제외한 모든 광선에 대해 높은 투과성을 갖고, 저흡수율, 낮은 복굴절률, 높은 내열성을 갖는 특징이 있다. 하지만, 폴리노보넨은 유리전이온도가 300 °C를 상회하는 고내열 수지로 열안정성은 높으나, 가공이 힘든 단점이 있으며 이런 이유로 필름으로 제조하기 위해서는 용액 캐스팅 법이 유일하다.<sup>11</sup> 보다 더 실용적인 필름 방식인 사출을 사용하기 위해서는 지금의 너무 높은  $T_g$  값을 적절히 낮출 필요가 있다. 이를 달성하기 위한 방법 중 하나가 폴리노보넨 에스터의 중합 혹은 공중합이 될 수 있다.<sup>13-16</sup>

노보넨 에스터 단량체의 중합(Figure 2)에 있어서 많은 문헌들은 *endo*와 *exo* 이성체가 중합 특성에 큰 영향을 미치며 *endo*의 반응성이 *exo* 구조보다 낮다는 것을 여러 실험을 통해 보고하고 있다.<sup>17,18</sup>

Risse 연구진과<sup>19</sup> Sen 연구진은  $[Pd(MeCN)_4][BF_4]$ 를 이용하여<sup>20-23</sup> *endo* 구조를 지니고 있는 노보넨 에스터 단량체가 팔라듐 촉매와 킬레이트 리간드를 형성하여 촉매의 활성을

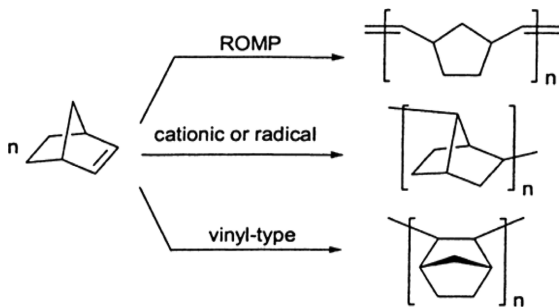


Figure 1. Polymerization of norbornene.

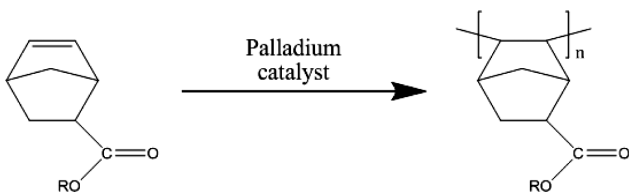


Figure 2. Polymerization of norbornene carboxylic esters.

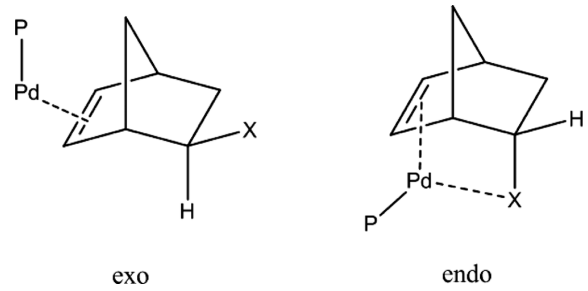


Figure 3. The reactivity of different structure of norbornene derivatives with palladium catalyst.

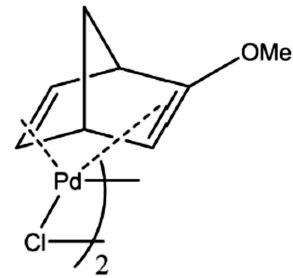


Figure 4. Structure of DCBMP.

감소시킨다고 제안하였다(Figure 3).

단량체의 합성 과정에서 적용되는 Diels-Alder 반응을 통하면 *endo* 이성질체가 *exo* 이성질체 보다 많은 비율로 합성이 됨이 알려져 있다. 따라서 비닐 부가 중합으로 노보넨 에스터 단량체들을 합성할 경우 고려해야 할 사항은 단량체 내에서의 *endo*와 *exo*의 분리 혹은 적절한 비율을 조절하는 것에 달려 있다.

본 연구에서는 단량체에 포함된 에스터의 사슬 길이와 단량체의 *endo/exo* 비율, 촉매의 비율, 용매의 종류에 따라서 고분자의 중합거동과 분자량의 변화를 조사하고자 하였으며 이를 위하여 다양한 알코올을 사용하여 카르복실산과 알코올의 에스터 교환반응으로 여러 노보넨 에스터들(norbornene esters)을 합성하고, 많은 문헌에서<sup>24-27</sup> 주로 사용되고 있는 팔라듐 촉매인 di- $\mu$ -chloro-bis(-meth-oxybicyclo[2,2,1]hept-2-ene) palladium(II)(Figure 4)를 합성하여  $AgSbF_6$ 와 단량체의 사용비를 조절하여 용액 중합법을 기반으로 한 실험을 진행하였다.

실험

**시약.** 단량체의 합성을 위해 사용된 다양한 알코올(*n*-옥탄올, 4-클로로벤질 알코올)들은 Aldrich사의 제품을 구매하였고, 노보넨 카르복실산은 TCI사의 제품을 구매하여 사용하였다. 촉매의 합성을 위한 palladium chloride와 2,5-norbornadiene, sodium methoxide는 Aldrich사의 제품을 구매하여 사용하였다. 또한 norbornene carboxylic acid methyl ester (NB-ME)와 같은 경우 Aldrich사의 제품을 구매하여 실험에

사용하였다. 실험에 사용한 용매는 증류를 통해 정제하여 사용하였고, 중합 실험에 있어서 촉매의 활성이 매우 중요하기 때문에, 수분을 가장 효과적으로 제거할 수 있는 Schlenk line 을 이용하여 질소(N<sub>2</sub>) 혹은 아르곤(Ar) 가스 상태에서 실험을 진행하였다. 촉매의 보관과 사용은 최대한 불순물이 없는 상태를 유지하기 위해 상대습도 5 ppm 이내로 제어되는 글로브박스 내부에서 보관하여 사용하였다.

**단량체의 합성.** Norbornene Carboxylic Acid Octyl Ester(NB-OC)의 합성: 둥근바닥 플라스크에 norbornene carboxylic acid(1 eq.)와 *n*-옥틸 알코올(1 eq.), 트리에틸아민(1.2 eq.), 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride(ED-AC) (1.1 eq.), 4-(dimethylaminopyridine) (0.1 eq.)를 메틸렌 클로라이드(MC)에 용해시킨 후 상온에서 24시간 동안 교반한다. 그 후, 용매를 회전 증발기를 이용하여 제거한 후, 아세트산에틸에 녹인 뒤 0.1 N 염산수용액과 증류수를 이용하여 남은 잔여 반응물과 촉매를 씻어낸다. 다시 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거 후, 실리카 젤 크로마토그래피를 이용하여 MC:hexane=1:1(v/v) 혼합용매를 이용하여 단량체를 정제하여 얻는다( $R_f$  constant=0.7).

**Norbornene Carboxylic Acid 4-Chloro Benzyl Ester (NB-CB)의 합성.** 둥근바닥 플라스크에 norbornene carboxylic acid(1 eq.)와 4-클로로 벤질 알코올(1 eq.), 트리에틸아민(1.2 eq.), ED-AC (1.1 eq.), 4-(dimethylaminopyridine) (0.1 eq.)를 MC에 용해시킨 후 상온에서 24시간 동안 교반한다. 그 후, 용매를 회전 증발기를 이용하여 제거한 후, 아세트산에틸에 녹인 뒤 0.1 N 염산수용액과 증류수를 이용하여 남은 잔여 반응물과 촉매를 씻어낸다. 다시 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거 후, 실리카 젤 크로마토그래피를 이용하여 MC:hexane=1:1(v/v) 혼합용매를 이용하여 단량체를 정제하여 얻는다( $R_f$  constant=0.7).

**촉매의 합성.** 촉매의 합성은 문헌을 참고하여 진행하였다.<sup>24-27</sup> 염화팔라듐(PdCl<sub>2</sub>) (2.0 g, 11.3 mmol)을 5 mL 진한 염산수용액에 녹이고, 용액을 충분히 식힌 후 150 mL 에탄올에 희석시킨 후, 여과하여 얻는다. 그 후 20 mL 에탄올에 다시 세척한다. 얻어진 물질을 3.0 mL 2,5-norbornadiene과 함께 교반하면, 노란색 침전물이 즉시 생기게 되고, 10분 후 30 mL씩 세 번 디에틸에테르로 세척한다. 마지막으로 다이클로로메테인 200 mL에 물질을 넣고 온도를 낮추어 재결정을 통하여 수득한다.

[수득량=3.10 g (96% based on PdCl<sub>2</sub>)]

얻어진 촉매물질을 메탄올에 탄산나트륨 또는 메톡사이드 나트륨과 함께 넣고 교반하여 반응한다. 실험에는 sodium methoxide in methanol을 사용하였고, 이 용액 10 mL를 메탄올 용매에 촉매 1.40 g(5.2 mmole)와 함께 넣고 -78 °C에서 교반한다. 1시간 후 물질을 여과하여 거른 후, 다이클로로메테인과 *n*-헥산의 혼합 용액을 이용하여 재결정을 통해 얻는다.

인과 *n*-헥산의 혼합 용액을 이용하여 재결정을 통해 얻는다.

**고분자의 합성.** 합성한 다양한 알킬기를 가지는 노보넨 에스터들의 중합에 Pd(II) 촉매와 실버 핵시플루오로안티모네이트(AgSbF<sub>6</sub>)를 이용하였다. 실험은 모두 글로브박스와 Schlenk line 내에서 질소(N<sub>2</sub>)혹은 아르곤(Ar) 가스 하에서 진행하였다. 먼저 Pd(II) 촉매와 AgSbF<sub>6</sub>를 상온에서 10분간 다이클로로메테인에 교반한 후 노란 용액을 단량체가 들어있는 용액에 투입한다. 촉매와 단량체의 비율은 1:100, 1:200, 1:300 이고, 온도는 29 °C, 반응시간은 24시간으로 진행하였다. 200 mL 메탄올에 진한 염산용액 3 mL정도 투입한 용액을 이용하여 중합을 멈추고 남은 잔여물과 촉매의 활성을 제거한 후 회색의 고분자 물질을 여과하여 얻는다. 고분자 물질을 용매를 완전히 제거하기 위해 60 °C의 진공 오븐에서 건조한다. 촉매의 제거를 위해 테트라히드로푸란(THF)에 고분자를 용해시키고, 고분자 물질을 다시 메탄올에 침전시킨 후 여과하여 진공 오븐에서 건조시켜 고분자 분말을 얻는다.

**기기분석.** 단량체 및 고분자의 구조 확인을 위해 Varian Unity plus 300 MHz NMR 분광기를 사용하였고 분자량의 측정 상 대적 분자량과 분자량 분포도를 측정하기 위해 젤 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하였다. 고분자의 열분석을 위해서 열 중량 분석법(TGA)을 이용하였다.

## 결과 및 토론

**단량체의 합성.** 노보넨 유도체인 옥틸에스터노보넨(NB-Oc)과 4-클로로벤질에스터노보넨(NB-4-Cb)은 모두 알코올과 카복실산의 에스터 교환반응을 이용하여 합성하였다. 모든 단량체들은 실리카 젤 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하였으며, 모든 단량체들은 액체상으로 얻어졌다.

각각의 단량체의 합성을 확인하기 위해 NMR 분석을 이용하여 구조를 확인하였다. Figures 5~8은 각각의 단량체에 대한 NMR spectrum이다.

네 종류의 노보넨 단량체들은 모두 6 ppm 부근에서 이중 결합을 나타낸다. 또한 6 ppm 부근에서 나타나는 quartet peaks를 이용하여 *endo*-이성질체와 *exo*-이성질체의 비율을 계산할 수가 있다.<sup>28</sup> 메틸 작용기가 결합된 단량체(NB-ME)의 경우에는 *endo*와 *exo*의 비율이 약 40:60이었다. 반면, 옥틸 작용기(NB-OC)와 4-클로로벤질 작용기(NB-CB)가 결합된 단량체의 경우에는 단량체 합성 실험에 사용된 노보넨 카복실산 반응물의 *endo*와 *exo*의 비율이 약 70:30이었기 때문에, 단량체의 *endo*와 *exo* 비율도 마찬가지로 70:30의 비율을 나타내고 있다. 또한 Figure 8에서 볼 수 있는 옥틸 작용기(NB-OC)의 경우에는 단량체 합성 시에 사용된 반응물이 *exo*-노보넨 카복실산이기 때문에 *exo*만 존재하는 단량체가 얻어졌다.

각각의 단량체들의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 결과는 Figure 5에서 Figure 8까지 모두 나타내었고 구조들의 위치는 NMR 스

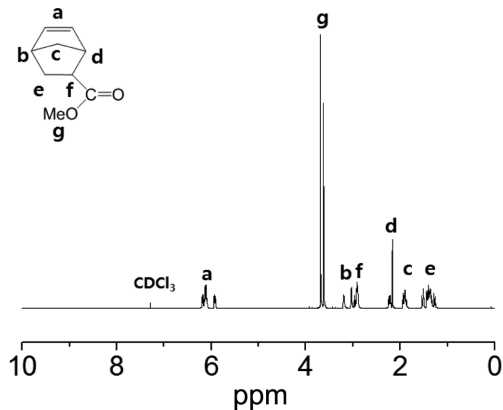


Figure 5.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of norbornene carboxylic acid methyl ester.

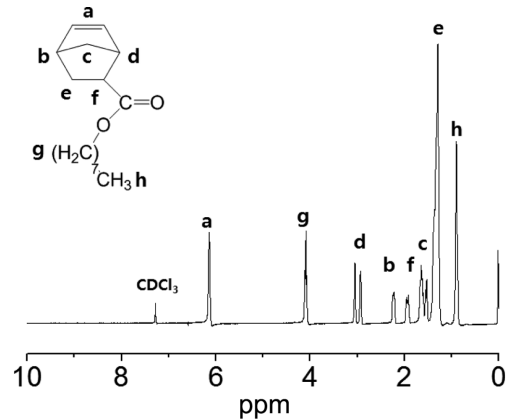


Figure 8.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of *exo*-norbornene carboxylic acid octyl ester.

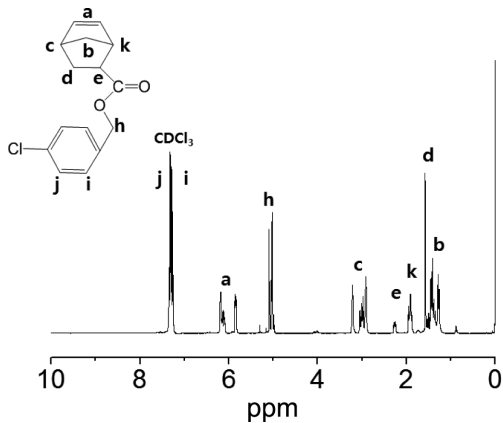


Figure 6.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of norbornene carboxylic acid 4-chlorobenzyl ester.

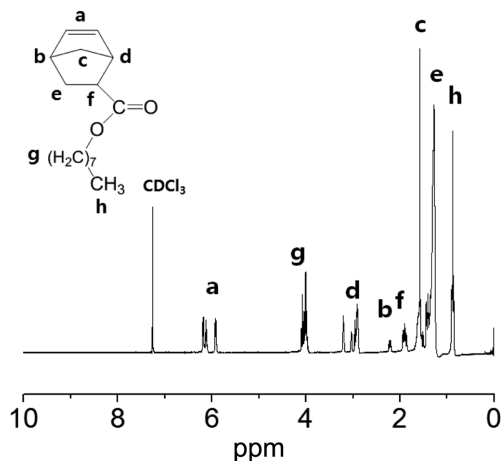


Figure 7.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of norbornene carboxylic acid octyl ester.

펙트럼에 모두 명시하였다.

**촉매의 합성.** 촉매는 문헌에서 제시된 방법을 이용하여 합성하였다. 고분자 중합 시에 가장 중요한 부분이 촉매의 활

성도의 유지이므로, 촉매의 합성을 마친 후 글로브박스 안에서 물질을 보관하였고, 중합을 진행할 때마다 글로브박스를 이용하여 실험을 진행하였다.

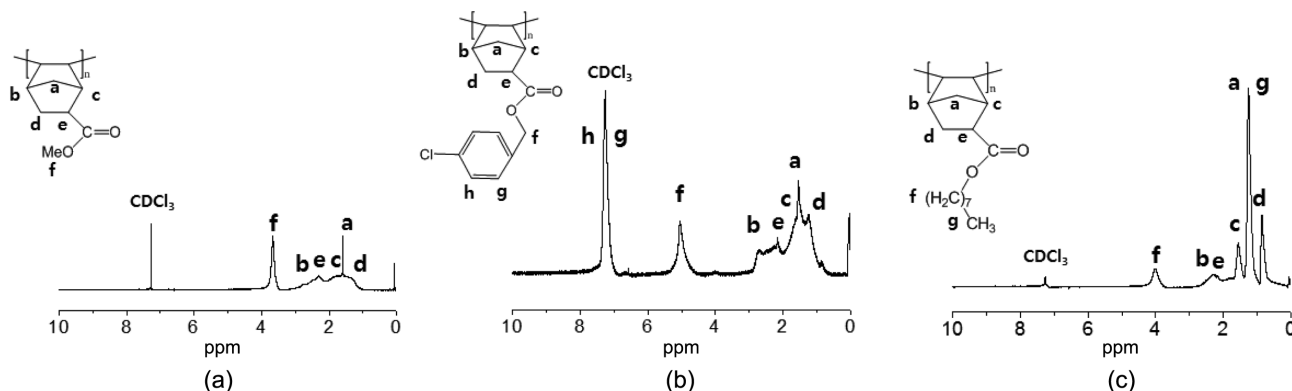
**고분자의 합성.** 고분자의 합성은 수분에 민감한 촉매의 영향으로 질소( $\text{N}_2$ ) 혹은 아르곤( $\text{Ar}$ ) 가스 상태에서 Schlenk line을 이용하여 수분을 최대한으로 제거한 환경에서 중합을 진행하였다. 중합은  $25^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 디클로로메테인(dichloromethane)을 용매로 이용하여 진행하였고, 촉매의 활성을 높이기 위해  $\text{AgSbF}_6$ 를 같이 투입하여 중합실험을 진행하였다. 단량체와 촉매의 비율은 100:1, 200:1, 300:1의 조건에서 진행을 하였다. 진행되는 중합 거동이 Zigler-Natta 촉매를 이용하여 중합하는 배위중합(coordination polymerization)이므로 촉매의 비율이 높을수록 분자량이 작아지는 경향을 보일 수 있을 것으로 예상하여 촉매 비율을 조절하여 중합을 진행하였다. Table 1을 통해 PNB-ME의 촉매의 비율에 따른 중합 경향을 보게 되면 촉매의 비율이 100:1일 때 분자량이 가장 큰 것으로 보아 예상한 결과와 다른 것이라 생각할 수 있지만, 모든 분자량이 상대적으로 낮은 편이어서 정확한 경향성을 알기는 어렵다고 생각된다. 이러한 결과가 나온 것은 PNB-ME의 *endo* 이성체의 비율이 높기 때문에 촉매의 활성이 활발히 진행되지 못하였다고 생각된다. 반면, *exo* 이성체만을 가지고 있는 PNB-OC의 경우에는 촉매의 비율이 200:1에서 300:1로 작아질수록 높은 분자량일 얻을 수 있는 것으로 보아 우리가 예상한 결과값이 나온 것이라 볼 수 있다. PNB-ME로 중합에 대한 용매의 영향을 보기 위해 용매는 MC와 CB 두 용매를 사용하였고, 그 결과값은 수율이나 분자량 측면에서 거의 일정하다고 볼 수 있다. 이것 또한 촉매의 비율 결과와 마찬가지로 *endo* 이성체의 영향으로 중합이 잘 이루어지지 않았다고 생각된다.

Figure 9는 각각의 단량체들의 고분자를 중합한 후의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 단량체들을 디클로로

**Table 1. Results of Poly(Norbornene Carboxylic Acid Alkyl Esters); Molecular Weight, Inherent Viscosity, Polydispersity Index, Yield**

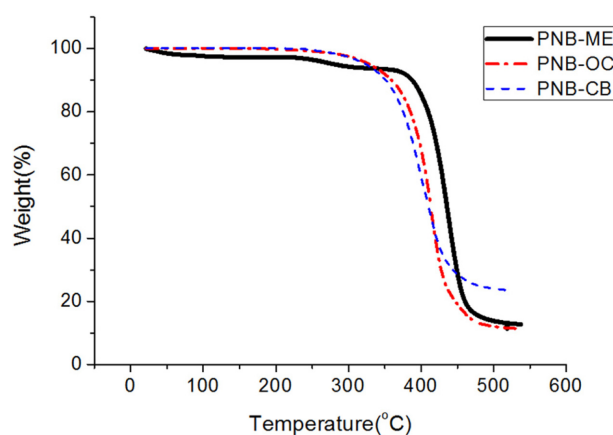
Polymer	Solvent	[M]:[Cat] <sup>b</sup>	Endo:Exo <sup>c</sup>	M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	Yield(%)
PNB-ME(1)	MC	100:1	40:60	5400	9800	1.81	98.86
PNB-ME(2)	MC	200:1	40:60	4700	6700	1.43	45.28
PNB-ME(3)	MC	300:1	40:60	3500	6200	1.77	73.42
PNB-ME(4)	CB	100:1	40:60	4600	8100	1.76	46.12
PNB-ME(5)	CB	200:1	40:60	4400	6500	1.48	36.86
PNB-ME(6)	CB	300:1	40:60	3100	4900	1.58	47.77
PNB-CB	MC	100:1	70:30	1400	2200	1.57	29.14
PNB-OC	MC	100:1	70:30	3300	4500	1.36	38.61
PNB- <i>exo</i> -OC(1)	MC	200:1	0:100	11400	19900	1.75	53.04
PNB- <i>exo</i> -OC(2)	MC	300:1	0:100	27500	48100	1.75	40.31

<sup>a</sup>Solvent: dichloromethane (MC), chlorobenzene (CB). <sup>b</sup>[M]:[Cat] is monomer and catalyst ratio. <sup>c</sup>Monomer's isomer ratio. <sup>d</sup>Polymer's M<sub>n</sub>, M<sub>w</sub>, PDI are analyzed by gel permeation chromatography.

**Figure 9.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(norbornene) ester derivatives: (a) PNB-ME; (b) PNB-CB; (c) PNB-OC.

메테인 용매 하에서 중합을 진행한 것으로 스펙트럼 a는 메틸 작용기, b는 클로로벤질 작용기, c는 옥틸 작용기가 붙어 있는 에스터 단량체이다. 노보넨 단량체가 촉매의 배위결합으로 중합이 진행될 경우 단량체의 이중결합이 깨지면서 고분자 사슬을 형성하기 때문에 단량체의 NMR 스펙트럼 (Figures 5~8)에서 보여졌던 6 ppm 부근의 이중결합이 사라지는 것을 관찰하여 중합이 일어났음을 예측할 수 있다. 고분자의 NMR 스펙트럼을 보면 모든 스펙트럼이 6 ppm 부근의 피크가 사라짐을 알 수 있고, 이에 따라 중합이 진행되었음을 확인할 수 있다. 또 단량체에서 고분자로 중합이 일어날 경우 고리를 나타내고 있었던 1~4 ppm 부근의 피크들이 좁은 모습에서 넓은 피크로 변하는 것을 알 수 있다. 이것 또한 중합이 일어났다는 것을 확인할 수 있는 하나의 척도이다.

**고분자의 물성 분석.** Figure 10에 나타나 있는 폴리노보넨 에스터의 TGA의 그래프가 보여주듯 폴리노보넨 에스터는 높은 열 안정성을 보였다. PNB-ME의 경우에는 380 °C에서 열 분해가 시작되었고, PNB-OC와 PNB-CB는 모두 300~330 °C

**Figure 10.** TGA analysis of poly(norbornene) derivatives (PNB-ME, PNB-CB, PNB-OC).

근처에서 분해가 일어남을 알 수가 있었다. 또한 다양한 노보넨 에스터 유도체 고분자는 작용기 그룹의 크기가 작을수

록 높은 열안정성을 보였다. DSC thermogram에서 명확한 유리전이온도( $T_g$ )의 위치를 찾을 수 없었다.

## 결 론

본 연구에서는 다양한 노보넨 단량체인 NB-ME, NB-CB, NB-OC를 합성하여 팔라듐 기반 촉매인 DCBMP와 짝음이온으로 실버 헥사플루오로안티모네이트( $\text{AgSbF}_6$ )를 이용하여 폴리노보넨 중합 거동을 살펴보고, 분자량 및 수득률 그리고 고분자의 열적 특성에 미치는 인자를 조사하였다. 다양한 노보넨 단량체를 촉매의 비율과 단량체의 *endo/exo* 이성질체 비율의 변화를 통해 고분자 중합 실험을 진행하였고, 촉매의 비율이 낮을수록 *exo*-이성질체의 비율이 높을수록 반응성이 증가하고, 높은 분자량을 수득할 수 있음을 확인하였다. 또한 사슬의 길이가 길어지거나 커짐으로써 고분자의 열적 특성이 낮아짐을 TGA 분석을 통하여 확인하였다.

**감사의 글:** 본 연구에서 사용된 단량체의 합성에 관해 조언해주신 한국화학연구원의 이계형 박사와 촉매의 합성 및 고분자 중합 실험에 많은 도움을 주신 SK 이노베이션의 정일구 박사께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- J. P. Kennedy and H. S. Makiwski, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A1**, 345 (1967).
- N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, and M. Martan, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11**, 1053 (1977).
- R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **20**, 1172 (1987).
- V. Heroguez and M. Fontanile, *J. Polym. Sci.*, **A32**, 1755 (1994).
- P. Schwab, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 100 (1996).
- J. L. Burmaghim and G. S. Girolami, *Organometallics*, **18**, 1923 (1999).
- B. L. Goodall, L. G. McIntosh III, and L. F. Rhodes, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **89**, 421 (1995).
- A. Hennis, J. Polly, G. Long, and S. Sen, *Organometallics*, **20**, 2802 (2001).
- J. Lipian, R. A. Mimna, J. C. Fondran, D. Yandulov, R. A. Shick, B. L. Goodall, and L. F. Rhodes, *Macromolecules*, **35**, 8969 (2002).
- J. C. Ahn, S. H. Park, K. H. Lee, and K. H. Park, *Polym. Korea*, **27**, 429 (2003).
- T. F. A. Haselwandel, W. Heitz, S. A. Kriigel, and J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3435 (1996).
- C. Janiak and P. G. Lassahn, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **166**, 193 (2001).
- S. V. Mulpuri, J. Shin, B.-G. Shin, A. Greiner, and D. Y. Yoon, *Polymer*, **52**, 4377 (2011).
- J. C. Ahn and K. H. Park, *Polym. Korea*, **28**, 245 (2011).
- B. Liu, Y. Li, B.-G. Shin, D. Y. Yoon, I. Kim, L. Zhang, and W. Yan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 3391 (2007).
- K. Müller, Y. Jung, D. Y. Yoon, S. Agarwal, and A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 1595 (2010).
- B. S. Heinz, F. P. Alt, and W. Heitz, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 251 (1998).
- K. H. Kim, Y.-K. Han, S. U. Lee, S.-H. Chun, and J. H. Ok, *J. Mol. Model.*, **9**, 304 (2003).
- J. P. Mathew, A. Reinmuth, J. Mella, N. Swords, and W. Risse, *Macromolecules*, **29**, 2755 (1996).
- J. K. Funk, C. E. Andes, and A. Sen, *Organometallics*, **23**, 1680 (2004).
- I. Cho and K.-S. Pyun, *Yingyong Huaxue*, **18**, 296 (2001).
- C. Bergström, J. Ruotoistenmaäki, E. T. Aitola, and J. V. Seppälä, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1108 (2000).
- N. Seehof, C. Mehler, S. Breunig, and W. Risse, *J. Mol. Cat.*, **76**, 219 (1992).
- B. S. Heinz, W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, and J. H. Wendorff, *Acta Polym.*, **48**, 385 (1997).
- B. S. Heinz, F. P. Alt, and W. Heitz, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 251 (1998).
- M. Green and R. I. Hancock, *J. Chem. Soc. A.*, 2054 (1967).
- F. A. Cotton, *Inorg. Synth.*, **13**, 52 (1966).
- M. Kanao, A. Otake, K. Tsuchiya, and K. Ogino, *Int. J. Org. Chem.*, **2**, 26 (2012).