

전이금속 촉매에 의한 고리형 올레핀 중합

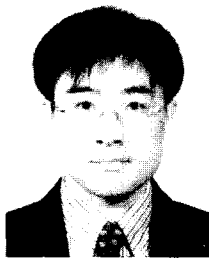
전 성 호 · 윤 성 철

1. 서 론

1950년대 지글러와 나타에 의하여 개발된 고밀도 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 등장 이후로,^{1,2} 메탈로센 촉매를 이용하여 새로운 형태의 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 등이 개발되었고,^{3,4} 현재 고기능성, 특히 정보 및 광학 소재에 응용할 수 있는 고분자와 이를 제조하기 위한 촉매에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.^{5,6} 그 결과 새로운 전이금속 촉매에 대한 연구를 통해 지글러-나타 촉매가 구현하지 못한 고투명 저절연성 고분자가 개발되고 있으며 이러한 일련의 연구 성과가 고리형 올레핀계 고분자에서 나타나고 있다. 고리형 올레핀계 고분자는 노보넨과 같은 고리형 단량체로 이루어진 고분자로서 기존 올레핀계 고분자에 비해 투명성, 내열성, 내약품성이 우수하고 복굴절률과 수분흡수율이 매우 낮아 CD, DVD, POF (Plastic Optical Fiber)와 같은 광학소재, capacitor 필름, 저유전체

와 같은 정보전자소재, 저흡수성 주사기, blister packaging과 같은 의료용 소재에 다양하게 응용될 수 있다.

1980년대 후반 이후로 일본의 미쯔이 화학, JSR (구 Japan Synthetic Rubber), Nippon Zeon과 독일의 Ticona(구 Hoechst), 미국의 BFGoodrich 등에서는 고투명, 저절연성 고분자로서 PNB (Polynorbornene), COC (Cyclic Olefin Copolymer)와 같은 고리형 올레핀계 고분자를 상업화하기 시작하였고 정보 전자, 광학, 의료 분야에 대한 응용을 연구하고 있다. 이와 관련한 고리형 올레핀 중합기술은 ROMP(Ring Opening Metathesis Polymerization), 메탈로센 촉매 중합, Ni, Pd-촉매 중합 등을 들 수 있고 모두 전이금속 촉매를 사용하고 있다. 이러한 촉매들은 중심금속, 리간드, 촉매조성 변화를 통하여 서로 다른 중합 특성 및 고분자 구조를 보인다. 본 고에서는 이러한 고리형 올레핀 중합 촉매기술 및 최근 산업계 연구동향에 대해 소개



전성호
 1983~ 서울대학교 화학과 (학사)
 1987
 1987~ 서울대학교 화학과 (석사)
 1989
 1991~ 미국 Ohio State Univ. (박사)
 1996
 1997~ 미국 U. of Minnesota (Post Doc)
 1998
 1998~ 미국 U. of Illinois (Post Doc)
 1999
 1999~ LG화학 기술원 선임연구원
 현재



윤성철
 1989~ 한양대학교 화학과 (학사)
 1993
 1993~ 한국과학기술원 화학과 (석사)
 1995
 1995~ 한국과학기술원 화학과 (박사)
 1999
 1999~ 미국 Northwestern Univ.
 2001 (Post Doc)
 2001~ LG화학 기술원 선임연구원
 현재

Cyclic Olefin Polymerization by Transition Metal Catalysts

LG화학 기술원 (Sung-Ho Chun and Sung Cheol Yoon, LG Chem. Ltd., Research Park, 104-1 Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea)

하고자 한다.

2. ROMP 고분자

2.1 촉매 및 중합

ROMP에 사용되는 촉매들로서는 4~8족의 전이 금속, 예를 들면 Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir 등이 사용되며 이중 Ti, W, Mo 금속이 가장 높은 활성을 보인다. 촉매 형태로는 카보닐이나 산화물 형태의 금속화합물이 실리카나 알루미나에 담지되어 있는 $\text{MoO}_3/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, WO_3/SiO_2 , 및 $\text{ReO}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 불균일계 촉매 형태이거나,⁷ TiCl_4 , WCl_6 , WOCl_4 , $\text{W}(\text{OR})_2\text{Cl}_4$, MoCl_5 , ReCl_5 , 및 RuCl_3 등과 같은 염화물이 LiAlR_4 , R_3Al , Et_2AlCl , EtAlCl_2 및 R_4Sn 등과 같은 루이스산인 조촉매와 함께 사용되는 균일계 촉매 형태이다.⁸

균일계 ROMP 촉매의 경우 염화물 혹은 카보닐 형태의 유기금속화합물이 루이스산 형태의 조촉매와 반응하여 금속카벤(metal carbene) 혹은 금속시클로부탄(metallacyclobutane) 형태의 촉매활성종을 형성하고 이 활성종은 올레핀의 이중결합과 반응하여 금속시클로부탄의 고리중간체를 거쳐 이중결합을 갖고 있는 최종 생성물로 개환된다(그림 1).

ROMP 고분자는 단량체 반복 단위당 한 개의 이중결합을 포함하고 있다. 이러한 이중결합은 고온에 견딜 수 있는 재료를 만들기 위한 고분자 간 가교반응에 이용될 수 있으나, 낮은 열산화 안정성을 유발하여 색상을 띠게 한다. 결국 ROMP 고분자는 그 자체로 광학용 재료로 사용하기에는 부적합하여

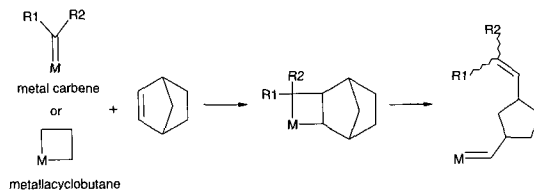


그림 1. ROMP 고분자 생성 메커니즘.

Pd 혹은 Raney-Ni과 같은 촉매에 의해 수첨된 고분자로 바뀌어 사용된다. 최근에 일본의 Nippon Zeon, JSR 에서는 수첨된 투명한 ROMP 고분자를 개발하고 있으며, 표 1과 그림 2는 Nippon Zeon사에서 제조한 고분자 구조와 중합결과이다.^{9,10}

고리형 올레핀 단량체 구조에 따라 ROMP 고분자의 열적, 광학적 성질이 변화되는데, 각 단량체의 알킬가지의 길이가 늘어날수록 생성된 고분자의 유리전이온도(T_g)가 감소하고 단량체의 고리수가 증가할수록 T_g 가 증가한다. 위의 중합 결과에서 P(TD)의 T_g (163 °C)가 가장 높고 P(DCPD)의 T_g (93 °C)가 가장 낮다.

2.2 물성 및 응용

최초로 상업화된 ROMP 고분자는 1976년 CdF Chimie에서 제조한 Norsorex라 불리는 노보넨 고분자이고 현재 Nippon Zeon에서 생산하고 있다(그림 3). Norsorex는 수첨 단계가 없으므로 고분자에 이중결합이 남게 되어 투명성은 떨어진다. Norsorex의 주요 용도는 기름 흡수용이나 진동 혹은 소음흡수제 등으로 사용되고 있으며, 광학적 투명성은 보이지 않는다.

그 이후 일본에서 ROMP후 수첨 반응을 추가하

표 1. Nippon Zeon사의 ROMP 중합 결과

Monomer		M_w ($\times 10^4$)	M_n ($\times 10^4$)	M_w/M_n	T_g (°C)	Birefringence (nm)
Name	Composition (W_t)					
DCPD	-	-	-	-	93	30~90
MTD	-	6.2	3.0	2.1	152	25
MTD/NB	8/2	5.9	2.7	2.2	129	20
MTD/DCPD	8/2	6.1	2.9	2.1	140	20
ETD	-	16.0	6.1	2.6	147	40~150
ETD/DCPD	9/1	5.9	2.8	2.1	134	15
TD	-	-	-	-	163	40~130
TD/NB	8/2	5.7	2.6	2.2	126	30
TD/DCPD	8/2	6.4	2.8	2.3	137	35

* 중합조건: 촉매 = TiCl_4 (0.17 wt%) + AlEt_3 (0.5 wt%) + NEt_3 (1.4 wt%), 용매 = 톨루엔, 중합온도 = 20 °C, 중합시간 = 1 hr, MTD = methyltetracyclododecene, ETD = ethyltetracyclododecene, TD = tetracyclododecene.

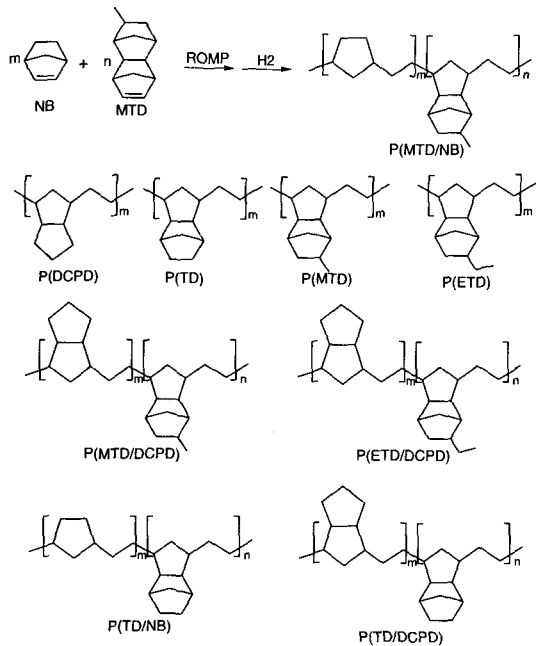


그림 2. Nippon Zeon의 고리형 올레핀계 고분자.

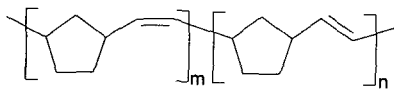


그림 3. Norsorex 구조.

여 고분자의 이중결합을 제거한 투명고분자에 대한 연구를 진행하였다. 이렇게 수첨된 ROMP 고분자는 무정형 열가소성수지로서 저밀도, 고투명성, 저복굴절률, 저수분흡수성, 내화학적, 고인장강도 등 우수한 물성을 가지며 적절한 가공 조건 하에서 PMMA와 PC를 대체할 매우 투명한 광학소재로서 이용될 수 있다. 일반적으로 이러한 ROMP 반응은 수첨 반응을 수반하므로 경제적인 측면에서는 불리하나 충격강도와 같은 기계적 강도가 비교적 높은 고분자를 만드는데 유리한 것으로 알려져 있다. 정밀 성형을 위해서 고분자는 우수한 유변학적 성질이 필요하며 또한 동시에 기계적 강도를 유지하기 위해서는 충분히 큰 분자량을 가져야 한다. 이러한 조건을 만족시키기 위하여 Nippon Zeon의 경우는 분자량 (M_n)이 약 20,000 정도이고 분자량 분포 (M_w/M_n)가 ~2 정도의 고분자를 제조하였다.¹¹ 생성된 고분자의 T_g 는 단량체 종류나 단량체 조성비에 따라 조절이 가능하며 대략 40에서 160 °C 사이의 온도 범위를 갖는다. Nippon Zeon에서는 다양한 등

급의 제품을 Zeonex 혹은 Zeonor라는 이름으로 출시하고 있으며 이들 등급은 광학적 특성이나 전기적 특성 등은 유사하나 T_g 나 HDT(Heat Distortion Temperature)와 같은 열적 특성 및 tensile modulus, 인장강도 혹은 신장율 등과 같은 기계적 특성에서 차이를 보이고 있다. Zeonex나 Zeonor의 용도는 렌즈, 디스크, 의료용기, 주사기 혹은 절연소재 등이다.

JSR은 극성 노보넨을 포함하는 고분자인 Arton을 출시하였다.¹² Arton 제품은 30~90%의 비극성 노보넨과 5~70%의 극성 노보넨으로 이루어져 있으며 분자량은 약 20,000~700,000 이고 T_g 는 171 °C 정도이다. 또한 복굴절률이 낮고(< 20 nm) 투명한 특성(92%)을 지니며 고분자 내 극성기가 존재하기 때문에 금속 부착성이 우수하여 렌즈나 광섬유 혹은 디스크용 광학 소재에 사용되고 있다. 다른 제품으로 Arton과 polyphenylene sulfide를 블렌딩한 Artopps라는 제품을 생산하고 있으며 이를 전자 재료의 metal-inserted molding에 사용하고 있다.¹³

3. 메탈로센계 고분자

3.1 촉매 및 중합

일반적으로 올레핀 중합에 사용되고 있는 메탈로센 촉매는 시클로펜타디엔 리간드가 한 개 혹은 두 개가 배워진 4족 금속 화합물로서 조촉매인 MAO(methylaluminumoxane) 혹은 보론 화합물에 의해 활성화되며 에틸렌, 프로필렌 혹은 스티렌 중합에 우수한 중합 활성을 보인다(그림 4).^{3,4} 이 촉매는 리간드, 중심금속 및 조촉매의 구조에 따라 고분자 물성을 다양하게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

Kaminsky 교수는 메탈로센-MAO 촉매에 의한 노보넨 단일중합 및 에틸렌과의 공중합에 대한 많은 연구를 수행해 왔다.^{5,14} 표 2는 지르코노센의 π -리간드 구조 변화에 따른 노보넨 중합 결과이다. 일반적으로 노보넨 단량체는 에틸렌, 프로필렌에 비해 더 큰 입체장애를 갖기 때문에 중합활성이 낮고 여

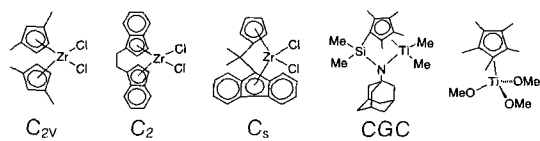


그림 4. 대표적인 올레핀 중합용 메탈로센 촉매계.

표 2. 지르코노센/MAO 촉매계에 대한 노보넨 단일중합 결과

촉매	촉매농도 (mol/L) × 10 ⁻⁴	Al/Zr	중합활성 (kg/mol.h)	M _w	M _w /M _n
Cp ₂ ZrCl ₂	7.1	240	1.6	9.3 × 10 ³	2.0
rac-[Et(Ind) ₂]ZrCl ₂	9.2	560	0.8	insoluble	-
rac-[Et(Ind-H ₄) ₂]ZrCl ₂	10.0	510	0.8	insoluble	-
rac-[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	4.4	410	0.7	insoluble	-
meso-[Me ₂ Si(Ind) ₂]ZrCl ₂	4.4	470	0.7	insoluble	-
[Me ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	5.6	340	0.9	2.7 × 10 ⁴	2.0
[Ph ₂ C(Cp)(Flu)]ZrCl ₂	4.4	410	2.2	-	-

* 중합조건 : 중합온도=25℃, 노보넨농도=2M, 용매=톨루엔, Ind=indenyl, Flu=fluorenyl.

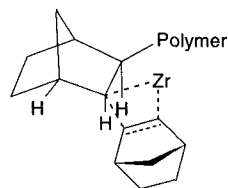


그림 5. 폴리노보넨 생성 메카니즘.

러 메탈로센 촉매 중에서 입체장애가 적은 Cp₂ZrCl₂가 노보넨에 대해 가장 높은 중합활성을 보인다. 메탈로센 촉매에 의해 합성된 노보넨 단일고분자는 600℃ 정도에서 열분해되며 일반 유기용매에 거의 녹지 않는다. 노보넨 단량체는 전자적, 입체적 효과를 고려할 때 Zr-H 혹은 Zr-C bonds와의 cis-exo 방향의 배위가 유리하다(그림 5). Zr 금속에 대해 β-수소가 Zr-C bond와 endo- 혹은 trans- 위치에 있기 때문에 β-수소 제거 반응에 의한 사슬정지가 일어나기 어렵고 그 결과 노보넨 고분자의 말단기에 이중결합을 포함하지 않는다.

노보넨 고분자의 입체구조는 메탈로센 촉매의 symmetry에 의해 결정된다. 노보넨 고분자는 단량체 반복 단위당 두개의 입체중심(stereo center)을 가지고 있는데 이를 ditactic 고분자라고 한다. 노보넨 단량체가 중심금속에 cis-exo-insertion 하는 동안 메탈로센 촉매의 C₂ 혹은 C_s 구조에 따라 erythro-di-isotactic 혹은 erythro-di-syndiotactic 노보넨 고분자 구조가 형성된다(그림 6).¹⁵ 가공성 개선을 위해 에틸렌 혹은 α-올레핀과의 공중합체 즉 COC에 대한 연구가 진행되었다. 표 3은 ansa-지르코노센/MAO 촉매의 리간드 구조변화에 따른 노보넨/에틸렌 공중합 결과이다.¹⁴

여러 촉매 중에서 [Me₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂ 촉매가 가장 높은 중합활성을 보이고 생성된 공중합체는

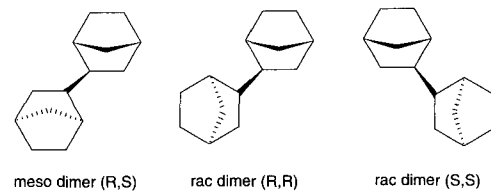
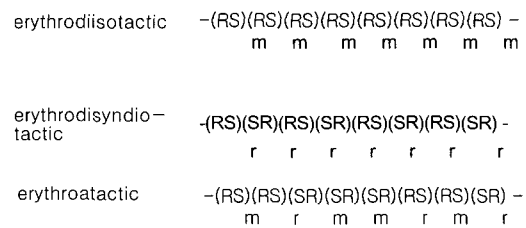


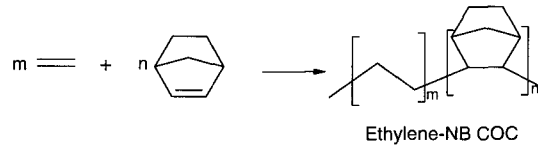
그림 6. 노보넨 고분자의 입체구조.

높은 노보넨 함량 및 높은 분자량을 보이는 반면 meso-ansa-메탈로센의 경우 전반적으로 중합활성이 낮았다. 공중합체의 T_g는 노보넨 함량과 공중합체의 미세구조에 따라 20 ~ 135℃의 넓은 범위를 보이며 [Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ 촉매가 가장 높은 T_g (135℃)를 보였다.

3.2 물성 및 응용

α-올레핀과 고리형 올레핀의 공중합체는 1954년 Dupont사에 의해 처음으로 상업화 시도가 있었으나,¹⁶ 전이금속 촉매를 이용한 에틸렌과 노보넨의 상업화는 1973년 구 동독의 Leuna에 의해서이다.^{17,18} Leuna사에 의해 개발된 에틸렌과 노보넨의 공중합체는 티탄늄계의 지글러-나타 촉매를 이용하였으나 잔류 불순물로 인하여 생성된 공중합체가 투명하지 않았으며 또한 T_g가 140℃ 이하로 제한되었다. 그 후 일본의 미츠이 화학에서 바나듐 촉매와 알킬알루미늄 조촉매를 이용하여 Apel이라

표 3. 지르코노센/MAO 촉매계에 대한 노보넨 단일중합 결과



촉매	x_N	X_N	중합활성 [kg/mol · h]	M_w	$T_g(T_m)$ [°C]
[Me ₂ C(Cp) (Flu)]	0.90	0.43	961	135000	111
ZrCl ₂	0.95	0.50	1785	158000	135
[Me ₂ C(3-MeCp) (Flu)]	0.89	0.41	5721	252000	106(215)
ZrCl ₂	0.94	0.44	1602	431000	118(243)
[Me ₂ C(3-t-BuCp) (Flu)]	0.91	0.37	205	7300	97(242)
ZrCl ₂	0.93	0.39	142	8900	103(255)
[Me ₂ Si(Cp) (Flu)]	0.90	0.41	14316	1123000	65
ZrCl ₂	0.95	0.47	11084	431000	129
[Me ₂ Si(Ind) (Flu)]	0.80	0.26	70	135000	21(126)
ZrCl ₂	0.91	0.22	86	57000	82(129)
meso-[Me ₂ Si(Ind) ₂]	0.49	0.17	260	200000	2(118)
ZrCl ₂	0.70	0.30	27	222000	77
meso-[Et(Ind) ₂]	0.90	0.25	180	245000	51
ZrCl ₂	0.98	0.39	7	81400	n.d.
meso-[Me ₂ Si(IndH ₄) ₂]	0.71	0.16	992	66000	-2(58)
ZrCl ₂	0.89	0.33	290	70000	115

* 중합조건: 중합온도=30 °C, c(Zr)=5×10⁻⁶ M, MAO=2.5 g/L, 에틸렌농도=0.24 M, 용매=톨루엔, x_N=norbornene molar ratio in feed, X_N=norbornene molar ratio in polymer.

는 이름으로 에틸렌과 tetracyclododecene의 공중합체를 상업화하였다.¹⁹ 이후 독일의 Ticona는 미츠이 화학과 공동으로 메탈로센-MAO 촉매를 이용하여 고리형 올레핀 공중합체(COC)를 Topas라는 이름으로 출시하였다(그림 7).²⁰ Ticona는 현재 토너 바인더 레진, 포장재, 광학용 의료용 제품 및 capacitor 필름 등의 용도로 5가지 등급의 제품을 생산하고 있다. 각 등급은 공중합체 내의 노보넨 함량의 변화에 따른 T_g 가 다른 점(80~180 °C)이 가장 큰 특징이다.

Topas의 광학 특성은 PMMA와 비슷하지만, 열적 안정성이 더 우수하고 수분흡수율은 PMMA의 1/10정도이다. PC와 비교해서는 강도가 우수하고,

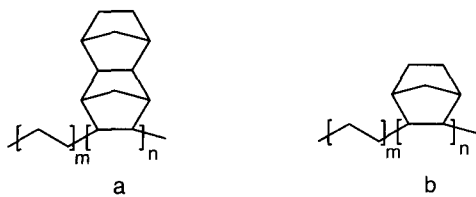


그림 7. Apel (a)과 Topas (b)의 구조.

PMMA 및 PS와 비교해서 crack propagation에 대한 저항성이 동등한 것으로 알려져 있다. 이와 같은 낮은 수분흡수율과 열적 안정성, 특히 고온에서 변형이 적어 사출성형시 치수 안정성이 우수하다. 이 외에도 복굴절률이 낮고, blue-green laser 빛의 투과율이 우수하여 차세대 고용량 DVD 소재에 응용가능성을 보여준다. 넓은 범위의 온도와 주파수에 대해 일정한 전기적 특성을 가지고 있고 상온에서의 유전상수는 2.35이며, 온도가 올라감에 따라 생기는 유전손실이 PP나 다른 올레핀 계열의 고분자보다 낮다. 따라서 thin-film capacitor에 적용이 가능하며, 이 경우 PP로 된 capacitor보다 크기가 작고 좀더 많은 에너지를 충전할 수 있어서 AC motor starter, 고주파수 반도체 회로 등에 적용할 수 있다. Capacitor용 필름은 얇고 견고하며 우수한 연성을 갖고 금속화가 잘 되어 capacitor fabrication을 향상시킬 수 있다.

Topas를 PE와 블렌딩한 경우 인장강도 및 수분흡수방지와 같은 분리막 성질이 증가하므로 식료품 의약품, 화장품용을 위한 포장재에 응용될 수 있다. Topas로 제작된 다층막은 poly(vinylidene chlo-

ride)(PVdC)로 코팅된 PVC처럼 가공될 수 있다. Blister packaging을 제작하는 경우 PVC/PVdC의 경우보다 더 낮은 온도와 더 적은 순환 과정으로 열가공할 수 있고 더욱 우수한 수분 차단과 균일한 두께의 blister packaging을 제작할 수 있다. PET 또는 PP와 블렌딩하는 경우 필름의 마찰력과 불투명성이 증가하는 반면 수축률이 감소되어 수축필름 제작에 응용될 수 있다. Topas의 첫 번째 상업화 제품은 Bayer Aspirin의 blister pack에 사용되는 8007 등급이며, 이 제품은 중심 부분이 240 μm 의 8007 등급과 그 양쪽에 15 μm 의 PP수지가 블렌딩되어 있다.

4. Ni, Pd계 고분자

4.1 촉매 및 중합

Ni, Pd-촉매는 ROMP 혹은 메탈로센 촉매에 비해 수분 혹은 산소와 같은 불순물에 덜 민감하고 극성기가 도입된 노보넨 단량체를 중합할 수 있으며, T_g (150~390 $^{\circ}\text{C}$) 및 분자량 (5,000~1,000,000)을 조절할 수 있고 다양한 물성, 특히 전기적, 광학적 물성을 가지는 PNB 고분자를 제조할 수 있다. 기존의 지글러-나타 촉매에 의하여 제조된 노보넨 고분자의 경우 1,000 이하의 낮은 분자량을 보이고, 메탈로센 촉매에 의해 얻어진 노보넨 고분자의 경우 분자량은 높지만 고온에서 용융되기 전에 열분해되고 유기용매에 녹지 않는다. 반면에 Ni, Pd-금속촉매를 사용하여 얻은 노보넨 고분자는 tet-rachloroethylene, chlorobenzene, dichlorobenzene 과 같은 유기용매에 녹으며 분자량은 100,000 이상이고 T_g 는 300 $^{\circ}\text{C}$ 이상이다.^{21,22} 이러한 Ni, Pd-촉매는 지글러-나타 촉매 혹은 메탈로센 촉매에 비해 기능기가 도입된 노보넨을 중합할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

노보넨 중합에 사용되는 Ni, Pd-촉매활성종은 리간드가 배위된 Ni, Pd-유기금속화합물과 루이스산 형태의 조촉매의 상호작용에 의해 생성되는 양이온형 촉매로 예상된다 (그림 8). 중심금속(M)은 Ni, Pd 와 같은 후전이 금속이고 양이온 상태로 존재한다. 리간드는 노보넨 단량체 혹은 반응용매에 의해 쉽게 치환될 수 있는 σ -와 π -결합이 가능한 알릴기 혹은 π -리간드가 사용된다. 조촉매는 중심금속에 약하게 배위할 수 있는 BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , $\text{B}[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ 등의 음이온(X)이 K^+ ,

Na^+ , Li^+ , Tl^+ 과 같은 양이온과의 염형태로 존재하고 음이온의 구조에 따라 중합성능이 달라진다.

Gaylord는²³ $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Cl}_2]_2$ 촉매를 사용한 노보넨 중합을 보고하였고 Sen,²⁴ Risse,^{25,26} Goodall²⁷ 등은 극성 노보넨 중합용 Pd-촉매 및 중합에 대해 보고하였다. 양이온형 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 촉매에 의해 노보넨 혹은 노보넨 에스테르 단량체를 중합하는 경우 중합 수율이 낮고 exo-노보넨 유도체만 선택적으로 중합되는 경향을 보였다. 그 이후 weakly coordinating anion 이 결합된 (η^3 -allyl)Pd(II)를 과량 사용하여 70~80% 이상의 높은 중합수율을 얻었고 exo-노보넨뿐만 아니라 endo-노보넨 유도체에 대해서도 중합활성을 보였다. 이와 함께 BFGoodrich사는 극성, 비극성 노보넨 유도체 중합 및 촉매에 관한 연구를 수행해 왔는데 그림 9와 표 4는 이에 관한 내용이다.^{28,29}

표 4에서 살펴보듯이 Ni-I 촉매에 의해 NB와 DecNB를 공중합하는 경우 높은 중합 활성을 보이고 사슬이동제인 1-decene 양에 따라 분자량과 T_g 를 조절할 수 있다. 1-Decene의 양이 증가할수록 분자량과 T_g 가 감소함을 알 수 있다. 중심금속(M)에 대해 β -H 이 M-C bond와 endo- 혹은 trans- 위치에 있기 때문에 중심금속과 β -H와의 agostic interaction 일어나기 어렵고 그 결과 β -H elimination에 의한 사슬정지 반응이 일어나지 않

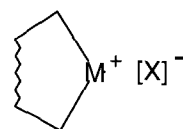


그림 8. 촉매활성종 구조.

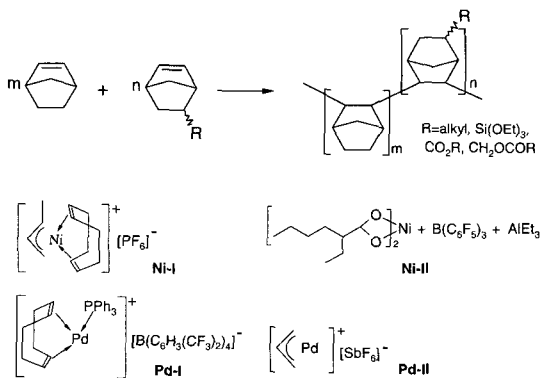


그림 9. 극성, 비극성 노보넨 유도체 중합용 Ni, Pd 촉매.

표 4. 극성, 비극성 노보넨 유도체 중합 결과

촉매	단량체	[Mon]/[Cat]	중합조건	수율(%)	분자량(M_n)	M_w/M_n	T_g (°C)
Ni-I	NB(24.8 mmol) + DecNB(0.063 mmol) + 1-decene(0.125 mmol)	4000/1	25 mL DCE, 20 °C, 1 hr	96	204,000	2.8	375
	NB(23.3 mmol) + DecNB(1.25 mmol) + 1-decene(0.5 mmol)	4000/1	25 mL DCE, 20 °C, 1 hr	94	114,000	2.6	336
	NB(20.8 mmol) + DecNB(3.75 mmol) + 1-decene(0.5 mmol)	4000/1	25 mL DCE, 20 °C, 1 hr	92	110,000	2.2	265
Ni-II	NB(90 mmol) + TeosNB(15.9 mmol)	4000/1	75 mL CH, 20 °C, 15 hr	49	1,173,000	6.3	-
	NB(84.8 mmol) + TeosNB(21.2 mmol)	4000/1	75 mL CH, 20 °C, 15 hr	47	1,164,000	4.3	-
Pd-I	Et-esterNB(12 mmol)	400/1	5 mL MC, 60 °C, 24 hr	40	6,500	1.5	-
	tBu-esterNB(12 mmol)	400/1	5 mL MC, 60 °C, 24 hr	38	6,400	1.8	-
Pd-II	NB(16 mmol) + NBCH ₂ OCOC ₉ H ₁₉ (4 mmol)	125/1	20 mL CB, 20 °C, 18 hr	78	524,000	2.8	-
	NB(4.4 mmol) + NBCH ₂ OH (1.1 mmol)	50/1	2 mL CB, 20 °C, 18 hr	79	27,100	1.5	-
	NB(13.2 mmol) + NB(CO ₂ Me) (3.3 mmol)	100/1	10 mL CB, 20 °C, 15 hr	83	233,000	3.9	-

* DecNB=5-*n*-decylbornene, TeosNB=5-triethoxysilylnbornene, DCE=dichloroethane, MC= methylene-chloride, Tol=toluene, CH=cyclohexane, CB=chlorobenzene.

는다(그림 10). 그러나 사슬이동제로 α -올레핀이 사용되어 M-C bond에 insertion 되는 경우 β -위치의 수소는 중심금속과 agostic interaction 할 수 있는 환경이 형성되고 그 결과 노보넨 고분자의 internal 혹은 terminal 위치에 이중 결합이 포함된 고분자가 형성된다. Teos-NB를 공중합하는 경우 Ni-III 촉매계가 높은 중합 활성을 보였다. 산소원자가 포함된 아세틸-NB, 에스테르-NB 중합의 경우 알킬-NB, Teos-NB에 비해 많은 양의 촉매가 사용되고 분자량도 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 특히 에스테르-NB 단량체의 경우 exo-, endo- isomer 조성 비율에 따라 중합활성이 달라진다. Endo-isomer 경우 중심금속, endo-face의 노보넨 이중 결합 그리고 에스테르기가 six-membered ring 형태의 착물을 형성하여 중심금속과 강한 상호작용을 할 수 있는 반면 exo-isomer 경우 에스테르기와 중심금속이 입체적으로 착물을 형성하기 어려워 후자가 전자보다 우수한 중합 특성을 보인다. 이러한 결과는 Pt금속-에스테르노보넨 착화합물의 구조분석을 통해 실험적으로 알려져 있다.²⁴

4.2 물성 및 응용

BFGoodrich에서는 광학용 고분자로 Appear, 절

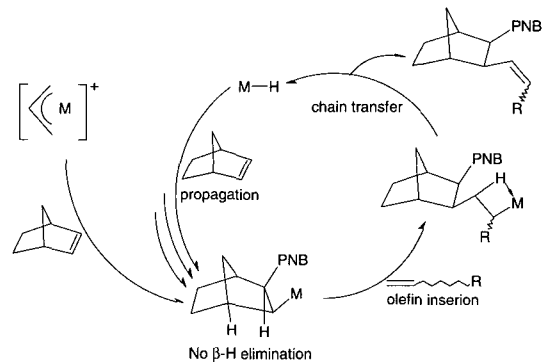


그림 10. 올레핀에 의한 사슬정지 메커니즘.

연고분자로 Avatrel, 그리고 포토레지스트용의 고분자로 DUVCOR란 시제품을 개발하였으나 아직까지 상업화 단계에 이르지 못한 것으로 알려져 있다.³⁰ 광학용 고분자인 Appear의 경우 T_g 가 330 °C이며 투명도는 92% 이상이고 복굴절률이 작으며 또한 신장률이 20%에 이르는 등 flat panel display와 같은 투명소재에 초점을 맞추어 개발이 되었다. Avatrel은 유전상수가 2.4~2.6의 낮은 값을 가지며 또한 수분흡수율이 0.1% 이하이고 금속 부착

성이 우수하여 MCM (MultiChip Module)에 적용 가능성이 높은 것으로 알려져 있다. DUVCOR의 경우는 아르곤-불소 엑시머 레이저의 파장인 193 nm의 파장에서 투명한 뿐만 아니라, 또한 레이저 조사후 빛이 조사된 부분만 염기성의 현상액에 녹으며 남은 부분은 플라즈마 에칭 조건 하에서 분해되지 않으므로 포토레지스트로의 활용 가능성이 높은 것으로 알려져 있다.

5. 결 론

지금까지 다양한 종류의 촉매계에 의한 고리형 올레핀 중합 및 응용 분야에 관하여 살펴보았다. 촉매의 중심금속, 리간드, 그리고 조촉매 구조에 따라 고분자 생성 메카니즘 및 중합 성능, 고분자 구조와 물성을 조절할 수 있으며, 특히 고리형 올레핀계 고분자는 정보전자, 광학 분야에 응용 가능성이 높은 고기능성 고분자로서 기대된다. 이러한 고리형 올레핀 중합기술은 미국, 일본, 유럽 등에서 폭 넓게 응용되고 있으며 향후 화학공업 분야에서 전망있는 분야가 될 것으로 판단된다. 1999년에 발표된 SRI 보고서에 의하면 고투명 소재 시장은 일본과 유럽 모두 2003년까지 연간 30%의 높은 성장률을 보일 것으로 보고했다.³¹ 이와 같은 높은 성장률은 IT산업의 발전 추세와 더불어 앞으로도 계속 지속될 것으로 예상된다. 특히 고리형 올레핀계 고분자에 의해 기존에 사용되고 있는 투명고분자인 PMMA와 같은 아크릴계 수지 및 폴리카보네이트가 지니고 있는 상대적으로 낮은 유리전이 온도, 고수분흡수성 및 광학적 비등방성 등의 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대한다.

참 고 문 헌

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin, and H. Breil, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955).
2. G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955).
3. H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, and R. Woldt, *Angew. Chem.*, **92**, 396 (1980).
4. H. H. Brintzinger, D. Fisher, R. Mülhaupt, B. Rieger, and R. H. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995).
5. W. Kaminsky, A. Bark, and M. Arndt, *Makromol.*

- Chem., Macromol. Symp.*, **47**, 83 (1991).
6. H. Cherdron, M. -J. Brekner, and F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.*, **223**, 121 (1994).
7. R. H. Grubbs and S. J. Swetnick, *J. Mol. Catal.*, **8**, 25 (1980).
8. K. J. Ivin, J. H. O'Donnel, J. J. Rooney, and C. D. Steward, *Makromol. Chem.*, **180**, 1975 (1979).
9. Y. Nishi, M. Oshima, T. Natsume, and T. Kohara, U. S. Pat., 5,143,979 (1992).
10. Y. Nishi, M. Oshima, T. Kohara, and T. Natsume, U. S. Pat., 5,191,026 (1993).
11. M. Matsuo, *Proceedings of MetCon'99*, Houston, TX (1999).
12. JSR, Jap. Pat. H09-221577 (1997).
13. JSR, *Japan Chemical Week*, **29**, 2 (1996).
14. W. Kaminsky, I. Beulich, and M. Arndt, *Macromol. Symp.*, **173**, 211 (2001).
15. M. Arndt, R. Engehausen, W. Kaminsky, and K. Zoumis, *J. Mol. Cat.*, **101**, 171 (1995).
16. A. W. Anderson and N. G. Merckling, U.S. Pat., 2,721,189 (1954).
17. P. Koinzer *et al.*, D.D. Pat., 109,224 (1973).
18. T. Seifert *et al.*, D.D. Pat., 237,069 (1986).
19. H. Kaijura, S. Minami, and H. Oda, Eur. Pat., 156464 (1984).
20. Alexander H. Tullo, *Chemical & Engineering News*, **80**, 13 (2002).
21. B. L. Goodall, D. A. Barnes, G. H. Benedikt, L. H. McIntosh, and L. F. Rhodes, *Proceedings of Met-Con '97*, Houston, TX (1997).
22. J. Melia, E. Connor, S. Rush, S. Breunig, C. Mehler, and W. Risse, *Macromol. Symp.*, **89**, 433 (1995).
23. N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, and M. Martan, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1053 (1977).
24. A. D. Hennis, J. D. Polley, G. S. Long, and A. Sen, *Organometallics*, **20**, 2802 (2001).
25. S. Breunig and W. Risse, *Makromol. Chem.*, **193**, 2915 (1992).
26. J. P. Mathew, A. Reinmuth, J. Melia, N. Swords, and W. Risse, *Macromolecules*, **29**, 2755 (1996).
27. B. L. Goodall, L. H. McIntosh, and L. F. Rhodes, *Macromol. Symp.*, **89**, 421 (1995).
28. B. L. Goodall, W. Risse, and J. P. Mathew, U. S. Pat., 5,705,503 (1998).
29. L. H. McIntosh, B. L. Goodall, R. A. Shick, and S. Jayaraman, U. S. Pat., 6,031,058 (2000).
30. L. F. Rhodes, *et al.*, *Proceedings of MetCon'98* Houston, TX (1998).
31. "Chemical Economic Handbook", SRI Consulting, Menlo Park, CA, 1999.