Appl. Chem. Eng., Vol. 27, No. 3, June 2016, 313-318
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2016.1041

Article

아미노-기능화된 실리카 위 후전이 금속 촉매 담지 및 이를 이용한 노보넨 중합

파시아 로즈 말디 · 김소희 · 이정숙 · 고영수†

공주대학교 화학공학과
(2016년 4월 21일 접수, 2016년 5월 1일 심사, 2016년 5월 6일 채택)

Immobilization of Late Transition Metal Catalyst on the Amino-functionalized Silica and Its Norbornene Polymerization

Rose Mardie P. Pacia, So Hui Kim, Jeong Suk Lee, and Young Soo Ko†

Department of Chemical Engineering, Kongju National University,
1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31080, Korea
(Received April 21, 2016; Revised May 1, 2016; Accepted May 6, 2016)

초 록

본 연구에서는 무정형 실리카의 세공 내를 아미노실란인 N-[(3-trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS)를 이용하여 표면 기능화한 후 표면 기능화된 실리카에 후전이 금속 촉매인 (DME)$NiBr_2$와 $PdCl_2$(COD)를 담지하여 노보넨 중합을 실시하였다. 중합 온도와 중합 시간, Al/Ni 몰비, 조촉매 종류를 변화시켜 중합 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 담지되지 않은 촉매((DME)$NiBr_2$, $PdCl_2$(COD))로 노보넨 중합을 수행하였을 경우 중합반응은 일어나지 않았다. 그러나 조촉매로 MAO를 이용하여 중합한 경우 SiO_2/2NS/Ni 촉매는 중합 온도가 증가할수록 활성은 증가하였고 폴리노보넨(polynorbornene, PNB)의 분자량은 급격하게 감소하였다. SiO_2/2NS/Pd 촉매는 온도가 증가할수록 활성과 PNB의 분자량 모두 감소하는 경향을 보였다. SiO_2/2NS/Ni 촉매는 SiO_2/2NS/Pd 촉매보다 높은 온도에서 안정함을 확인하였다. 또한 두 촉매 모두 중합 시간이 길어질수록 노보넨의 전환율은 증가하였다. Al/Ni 몰비가 1000 : 1일 때 가장 높은 활성(15.3 kg-PNB/(μmol-Ni*hr))을 보이는 반면 가장 낮은 분자량(M_n = 124,000 g/mol)의 PNB를 합성하였다. 또한 조촉매로 Borate/TEAL을 이용하여 중합한 경우 SiO_2/2NS/Ni 촉매는 중합 온도가 증가할수록 활성과 분자량이 모두 감소하였다.

Abstract

In this study, an amorphous silica was functionalized with aminosilane, N-[(3-trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS) and the late transition metal catalysts including ((DME)$NiBr_2$ and $PdCl_2$(COD)) were subsequently immobilized on the functionalized amorphous silica for norbornene polymerization. Effects of the polymerization temperature, polymerization time, Al/Ni molar ratio, and type of co-catalyst on norbornene polymerization were investigated. Unsupported late transition metal catalysts did not show any activities for norbornene polymerization. However, the SiO_2/2NS/Ni catayst with MAO system, with increasing polymerization temperature, increased the polymerization activity and decreased the molecular weight of the polynorbornene (PNB). Furthermore, the catalyst when increasing polymerization temperature caused the decrease in both the polymerization activity and molecular weight of PNB. This confirmed that the stability of SiO_2/2NS/Ni at a high temperature was greater than that of SiO_2/2NS/Pd. Also the longer polymerization time resulted in the higher conversion of norbornene for both catalysts. When the Al : Ni molar ratio was 1000 : 1, the highest activity (15.3 kg-PNB/ (μmol-Ni*hr)) but lowest molecular weight (M_n = 124,000 g/mol) of PNB were achieved. Also SiO_2/2NS/Ni catalyst with borate/TEAL resulted in diminishing the polymerization activity and molecular weight of PNB with increasing the polymerization temperature.

Keywords: *late transition metal, surface functionalization, norbornene, vinyl-addition polymerizartion*

1. 서 론

노보넨(norbornene)으로 불리는 bicyclo[2.2.1]hept-2-ene은 bridged된 cyclic hydrocarbon 물질이다. 노보넨 및 노보넨 유도체는 개환 복분해 중합(ring-opening metathesis polymerization, ROMP), 양이온 또는 라디칼 중합(cationic or radical polymerization), 비닐 부가 중합(vinyl-addition polymerization)과 같이 각기 다른 세 가지 방법으로 중합된다[1]. 각각의 중합 메카니즘은 촉매와 조촉매의 종류, 용매, 온도 등에 따라 구분되며 중합된 고분자는 각기 다른 구조와 물성을 지닌다. ROMP는 가장 잘 알려진 폴리노보넨(polynorbornene, PNB) 중합 방법으로 ROMP로 중합된 PNB는 고분자 사슬에 이중결합을 포함하며 양이온 또는 라디칼 중합은 보통 저분자량의 고분자를 형성한다[2]. 비닐 부가 중합으로 생성된 PNB는 bicyclic unit을 포함하고 고리

† Corresponding Author: Kongju National University,
Department of Chemical Engineering, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9364 e-mail: ysko@kongju.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2016 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

Table 1. Polymerization of Norbornene Using SiO_2/2NS/Ni (or Pd) with MAO[a]

Catalysts	MAO (mmol)	Time (hr)	Temp. (℃)	Polym. (g)	Act.[c]	GPC		
						M_n (× 10^4)	M_w (× 10^4)	PDI
(DME)$NiBr_2$[b]	3	2	30	0.00	0.0	-	-	-
SiO_2/2NS/Ni[d]	3	2	**-20**	1.42	8.2	81.1	84.6	2.7
	3	2	**0**	1.62	9.3	-	-	-
	3	2	**30**	1.96	11.3	22.5	40.5	1.8
	3	2	**50**	2.10	12.1	8.3	18.3	2.2
	3	2	**70**	2.15	12.4	4.8	14.6	3.1
	3	2	**90**	2.26	13.0	2.6	9.8	3.8
	10	2	30	2.66	15.3	12.4	22.1	1.8
	1	2	30	0.82	4.7	22.9	47.0	2.1
	3	**0.5**	30	1.23	7.1	-	-	-
	3	**1**	30	1.37	7.9	-	-	-
	3	**4**	30	2.03	11.7	-	-	-
$PdCl_2$(COD)[b]	3	2	30	0.00	0.0	-	-	-
SiO_2/2NS/Pd[e]	3	2	**30**	1.77	12.3	-	-	-
	3	2	**50**	1.57	10.9	7.1	6.6	2.2
	3	2	**70**	1.54	10.7	1.7	2.2	3.9
	3	2	**90**	1.47	10.2	1.0	1.5	2.9
	3	**0.5**	30	1.36	9.4	-	-	-
	3	**1**	30	1.51	10.5	-	-	-
	3	**4**	30	2.04	14.1			

[a]polymerization conditions : catalyst = 300 mg, norbornene = 5 g, total volume = 25 mL.
[b]polymerization conditions : (DME)$NiBr_2$, $PdCl_2$(COD) = 20 μmol; norbornene = 5 g (solution in toluene); total volume = 25 mL.
[c]unit = kg-PNB/(μmol-Mt*hr)
[d]Ni content 0.29 mmol/g-cat.
[e]Pd content 0.24 mmol/g-cat.

의 개환이 이루어지지 않은 2,3-탄소 결합구조를 가진다[3]. 이러한 중합으로 얻은 PNB는 높은 내화학성, UV안정성, 낮은 유전상수, 높은 유리전이온도, 넓은 굴절률과 낮은 복굴절을 가지며 투명하고 유기용매에 잘 녹는 특성을 가진다[4-6]. 이러한 특성으로 PNB는 반도체나 LCD의 절연막, mulitichip modules, 집적회로(IC), 전자소재의 봉지 소재나 평판 디스플레이(flat panel display), 광학용을 위한 저유전 코팅제 혹은 필름, 패키징 등 광학재료에 응용되고 있다. 노보넨의 비닐 부가 중합에 사용되는 촉매는 다음의 세 가지 그룹으로 (a) 전전이 금속(early transition metal), 특히 에틸렌/노보넨 공중합에서 효과적인 활성을 나타내는 지르코노센 촉매; (b) 크롬, 철, 코발트와 구리 화합물; (c) 후전이 금속(late transition metal)인 팔라듐(II), 니켈(II)로 구분할 수 있다[7,8].

특히 후전이 금속 촉매는 친산소성(oxophilic)이 적고 극성 작용기에 대한 내성이 기존의 촉매보다 좋기 때문에 극성 모노머의 중합에서의 적용이 용이하고 리간드에 다양한 기능기로 치환이 가능하다는 장점을 가진다[9].

본 그룹의 이전 연구에서는 후전이 금속 촉매인 (DME)$NiBr_2$와 $PdCl_2$(COD)을 아미노 기능화된 무정형 실리카(SiO_2)와 메조포러스 물질인 SBA-15에 담지하여 락타이드(L-lactide) 중합을 통해 poly (L-lactide) (PLA)를 합성하였다[10]. 아미노 기능화된 실리카에 (DME)$NiBr_2$ 촉매가 담지될 때 1,2-dimethoxyethane 리간드는 반응에 참여하지 않고 $NiBr_2$만 결합을 할 것이며 합성된 촉매 내 질소와 니켈 원소의 존재를 확인하기 위해 SEM/EDX, FT-IR, XPS, ICP, EA 분석을 수행하였다. 이렇게 합성된 촉매를 이용한 락타이드 중합 결과 SBA-15/2NS/Ni과 SBA-15/2NS/Pd 촉매가 SiO_2/2NS/Ni과 SiO_2/2NS/Pd 촉매보다 높은 전환율을 보였으며 생성된 PLA의 분자량도 더 큰 것을 확인하였다.

본 연구에서는 이전 연구에서와 동일한 방법으로 합성된 표면 기능화된 SiO_2에 담지된 후전이 금속 촉매를 이용하여 고리형 올레핀 모노머 중 하나인 노보넨의 비닐 부가 중합을 실시하였다. 중합 온도와 시간, 조촉매/촉매(Al/Ni) 몰비, 조촉매 및 후전이 금속 촉매의 종류에 따른 중합 특성 및 고분자의 분자량에 대한 영향을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

SiO_2는 XPO-2412(Grace Co.)를 별도의 처리 없이 사용하였고, 실란 화합물인 N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-ethylenediamine (2NS, Aldrich)과 후전이 금속인 nickel(II) bromide ethylene glycol dimetyl ether complex ((DME)$NiBr_2$, Aldrich)와 dichloro(1,5-cyclooctadiene)palladium(II) ($PdCl_2$(COD), Aldrich)는 정제 없이 사용하였다. 조촉매인 methylaluminoxane (MAO, Albermale)와 triethylaluminoxane (TEAL, Aldrich), trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate ($Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$, Borate, Acros)은 정제 없이 사용하였다. 용매로 사용한 methylene chloride

Table 2. Polymerization of Norbornene Using SiO_2/2NS/Ni (or Pd) with Borate/TEAL[a]

Catalyst : Borate : TEAL molar ratio	Time (hr)	Temp. (℃)	Polym. (g)	Act.[b]	GPC		
					M_n (× 10^4)	M_w (× 10^4)	PDI
1 : 3 : 50 (SiO_2/2NS/Ni[c])	2	-20	1.90	10.9	1.5	14.2	2.2
	2	0	1.82	10.5	-	-	-
	2	30	1.62	9.3	11.2	10.8	3.0
	2	50	1.42	8.2	-	-	-
	2	70	1.23	7.1	3.2	6.0	5.2
	2	90	1.28	1.4	-	-	-
1 : 3 : 50 (SiO_2/2NS/Pd[d])	2	0	0.00	0.0	-	-	-
	2	30	0.00	0.0	-	-	-

[a] Polymerization conditions : catalyst = 300 mg, cat. : borate : TEAL = 1 : 3 : 50, total volume = 25 mL.
[b] unit = kg-PNB/(μmol-Mt*hr)
[c] Ni content 0.35 mmol/g-cat.
[d] Pd content 0.24 mmol/g-cat.

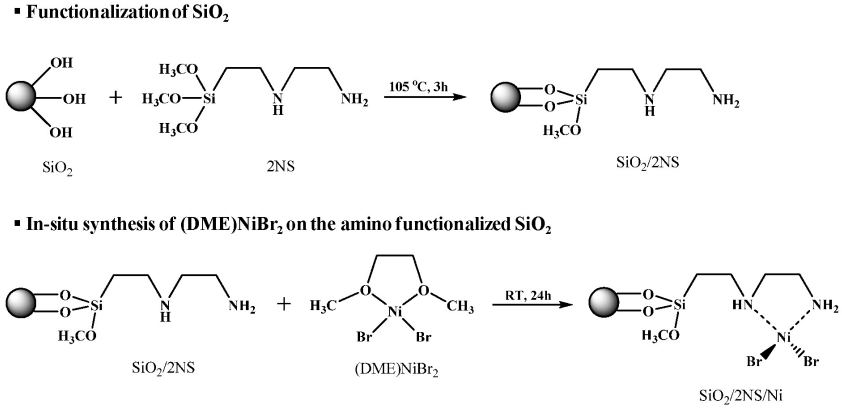

Figure 1. Scheme of in-situ synthesis of immobilized catalyst inside the nano pore[10].

(MC, J. T. Baker)은 수산화 칼슘, 톨루엔(J. T. Baker)은 나트륨 금속과 벤조페논을 넣어 질소 중 환류 증류시킨 후 사용하였다. 모노머인 bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (norbornene, Aldrich)는 정제 후 사용하였다. 질소 가스는 REDOX 산소 제거 컬럼(Fisher)과 5A/13X molecular sieve (Aldrich) 컬럼을 통과시켜 수분과 산소 성분을 제거한 후 사용하였다.

2.2. 촉매 합성

담체로 사용한 SiO_2를 톨루엔 용매 하에 3 mmol의 실란 화합물을 투입한 후 105 ℃에서 3 h 교반하여 반응시켰다. 반응물은 에탄올로 세척 후 진공 여과하여 12 h 건조하였다. 실란 화합물로 표면 기능화된 SiO_2에 MC에 용해된 후전이 금속 촉매인 (DME)$NiBr_2$ 또는 $PdCl_2$(COD) 0.35 mmol을 투입하여 상온에서 24 h 교반하였다. 반응물은 정제하여 질소 분위기 하에 보관된 MC로 5회 이상 세척하여 진공 건조하였다. 촉매 합성의 모든 처리 과정은 비활성의 대기에서 수행되었다.

2.3. 노보넨 중합

2.3.1. MAO를 이용한 중합

정제 과정을 거쳐 톨루엔에 용해하여 질소 분위기 하에 보관된 노보넨 10 mL (노보넨 5 g)를 250 mL schlenk flask에 투입한 후 조촉매인 MAO를 주입한 후 촉매 300 mg을 슬러리 상태로 만들어 투입하였다. 중합은 일정 온도에서 교반하여 시작하였다. 중합 후 메탄올로 중합체를 침전시켜 생성된 중합체를 진공여과의 과정을 거쳐 용매와 분리한 뒤 상온 건조시켜 폴리노보넨을 얻었다.

2.3.2. Borate/TEAL을 이용한 중합

Borate/TEAL을 이용한 중합에서는 in-situ 방법을 통해 합성된 촉매의 ICP 결과에서 얻어진 Ni 또는 Pd 함량을 기준으로 촉매, borate, TEAL의 비율을 1 : 3 : 50으로 계산하였다. 중합은 톨루엔에 용해한 노보넨에 TEAL을 주입하여 교반한 후, 계산된 촉매와 borate를 용매와 함께 슬러리 상태로 투입하여 일정 온도에서 교반하여 시작하였다. 중합 후 처리과정은 MAO를 이용한 중합과정과 동일하게 수행하였다.

2.4. 촉매 및 고분자 분석

합성된 촉매의 금속(Ni 또는 Pd) 함량은 Inductively coupled plasma spectroscopy (Perkin Elmer, Optima 200DV)에 의해 측정되었다. 중합된 고분자의 분자 구조 분석을 위해 FT-IR spectrometer (Thermo scientific, Nicolet 6700)을 이용하여 resolution 4로 500번 scanning하여 분석하였다. 중합된 폴리노보넨의 분자량과 분자량 분포도는 gel permeation chromatography (GPC) (Waters Associates, Model ALC/GPC 150C)을 통해 분석하였다.

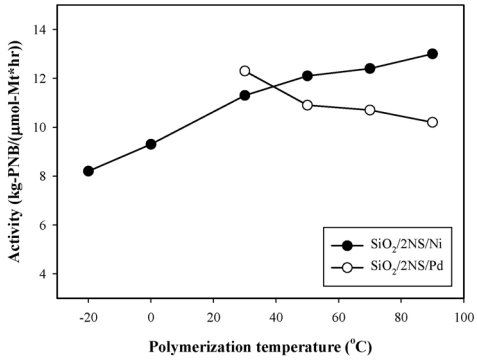

Figure 2. Effect of polymerization temperature on polymerization activity of catalysts.

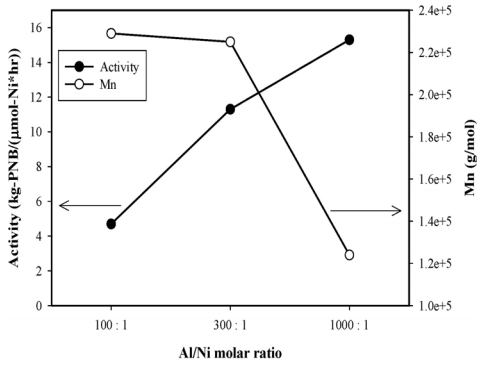

Figure 3. Effect of Al/Ni molar ratio on polymerization activity and number-average molecular weight (M_n) of polynorbornene prepared by SiO_2/2NS/Ni.

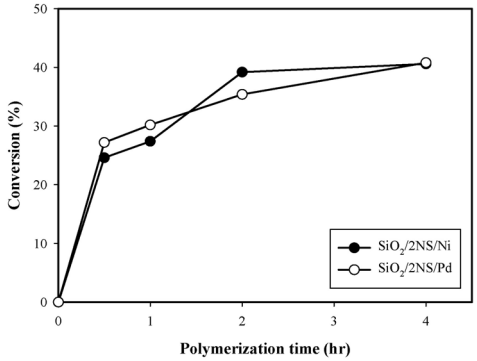

Figure 4. Effect of polymerization time on polymerization conversion of SiO_2/2NS/Ni and SiO_2/2NS/Pd with MAO.

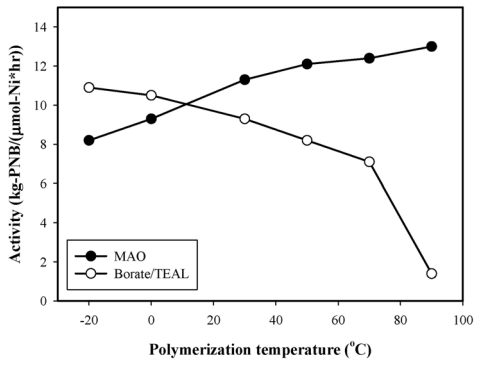

Figure 5. Effect of polymerization temperature on polymerization activity of SiO_2/2NS/Ni with different cocatalysts.

3. 결과 및 고찰

본 그룹의 이전 연구에서 아미노 기능화된 실리카에 후전이 금속 촉매인 (DME)$NiBr_2$를 담지, 촉매 분석과 락타이드 중합을 보고하였다[10]. 이 결과에서 SEM/EDX 분석을 통해 실리카 입자 내에 질소와 Ni 원소가 균일하게 분포되어 있음을 확인하였고 합성된 촉매 내 Ni의 결합에너지와 Ni의 함량 분석을 통해 아미노 기능화된 실리카에 담지된 Ni의 존재를 확인하였다. 또한 아미노 기능화된 실리카의 기공 내 (DME)$NiBr_2$이 담지될 때 Figure 1과 같이 1,2-dimethoxyethane 리간드는 반응에 참여하지 않고 $NiBr_2$만이 2NS의 아민기와 결합되었을 것으로 FT-IR 분석을 통해 확인하였다. 본 연구에서는 발표된 논문과 동일한 방법으로 촉매 합성을 진행하였으며 ICP 분석을 통해 합성된 촉매의 Ni과 Pd 함량을 측정하였다[10].

Table 2에 아미노 기능화된 실리카에 담지된 촉매(SiO_2/2NS/Ni, SiO_2/2NS/Pd)와 조촉매 MAO를 이용한 노보넨 중합 결과를 나타내었다. 표면 기능화된 실리카에 담지 되지 않은 (DME)$NiBr_2$와 $PdCl_2$(COD)를 이용한 노보넨 중합을 실시하였다. Ni, Pd 화합물은 중합반응이 일어나지 않았다.

Figure 2에 SiO_2/2NS/Ni와 SiO_2/2NS/Pd 촉매의 중합 온도에 따른 활성 변화를 나타내었다. SiO_2/2NS/Ni 촉매의 경우 중합온도 -20 ℃에서 활성이 가장 낮았고 중합 온도가 증가할수록 중합 활성은 점점 증가하는 반면 분자량은 급격하게 감소하였다. 중합온도가 증가할수록 MAO에 의해 활성화된 촉매 활성점의 농도가 증가하기 때문에[11] 중합 활성도 증가한 것으로 보인다. 중합 온도가 -20 ℃일 때 활성은 8.2 kg-PNB/(μmol-Ni*hr)이며 분자량은 811,000 g/mol을 나타내었고 90 ℃일 때 13.0 kg-PNB/(μmol-Ni*hr)의 높은 활성과 26,000 g/mol의 낮은 분자량을 나타내었다. SiO_2/2NS/Pd 촉매의 경우 30 ℃의 중합온도에서 중합 활성이 가장 높았고 그 이상으로 온도(50, 70, 90 ℃)가 증가할수록 중합 활성과 분자량 모두 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 SiO_2/2NS/Ni 촉매가 SiO_2/2NS/Pd 촉매보다 높은 온도에서도 촉매 활성점이 안정적인 것을 알 수 있다. 일반적으로 사슬 이동 속도는 사슬 성장 반응보다 온도에 더 민감하기 때문에 높은 온도에서는 사슬 이동 반응이 우세하게 일어난다. 따라서 중합 온도가 증가할수록 PNB의 분자량은 크게 감소하게 된다[12].

Figure 3에 SiO_2/2NS/Ni 촉매의 Al/Ni의 몰비에 따른 중합 활성 변화를 나타내었다. MAO는 반응 중에 불순물 제거와 촉매를 충분히 활성화시키기 위해 노보넨 중합에서 필수적으로 사용된다[13]. Al/Ni의 몰비가 증가할수록 활성은 증가하였고 Al/Ni 몰비가 중합 활성에 상당한 영향을 미치는 것을 확인하였다. 그러나 Al : Ni의 몰비가 1000 : 1일 때 15.3 kg-PNB/(μmol-Ni*hr)로 가장 높은 활성을 보인 반면 분자량은 124,000 g/mol (Al : Ni = 100 : 1일 때 Mn = 229,000 g/mol)로 크게 감소하였다. MAO는 사슬 이동제(chain-transfer agent)로 작용하기 때문에 Al/Ni의 몰비가 증가할수록 중합 활성과 PNB의 분자량은 감소하는 것으로 알려져 있다[12]. 본 연구에서는 중합 활성은 증가하는 반면 분자량은 감소하였으며 이러한 결과는 Li 등의 연구 결과와 일치하였다[14,15].

Figure 4에 SiO_2/2NS/Ni와 SiO_2/2NS/Pd 촉매의 중합 시간에 따른 노보넨의 전환율 변화를 나타내었다. SiO_2/2NS/Ni 촉매의 경우 중합 초기인 2 h까지 반응이 빠르게 진행되어 전환율이 증가하고 4 h으로 증가

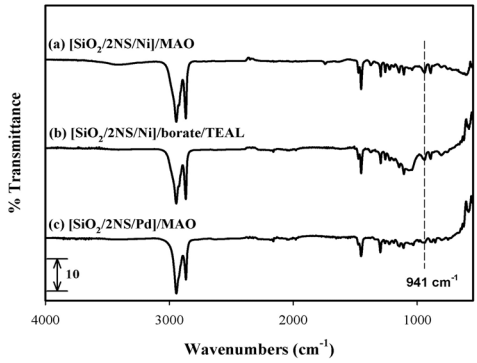

Figure 6. FT-IR spectra of polynorbornene obtained by (a) [SiO_2/2NS/Ni]/MAO, (b) [SiO_2/2NS/Ni]/Borate/TEAL and (c) [SiO_2/2NS/Pd]/MAO.

할 경우 중합 시간 2 h과 유사한 전환율을 나타내었다. SiO_2/2NS/Pd 촉매의 경우 중합시간이 증가할수록 점진적으로 전환율 또한 증가하였다.

Figure 5에 MAO와 루이스 산으로서 음이온으로 작용하여 전자적 균형을 이루는 역할을 하는 borate/TEAL을 조촉매로 사용한 중합 결과를 나타내었다. 조촉매로 borate/TEAL을 이용할 경우 MAO를 이용한 중합 결과와 다른 양상을 보였다. SiO_2/2NS/Ni 촉매의 경우 중합 온도 -20~90 ℃ 영역에서는 조촉매로 MAO를 이용하였을 경우 중합 온도가 증가할수록 활성이 증가하였으나 borate/TEAL을 이용한 중합에서는 반대로 활성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 중합 온도 -20과 0 ℃의 낮은 온도에서 조촉매로 borate/TEAL을 사용할 경우 MAO를 사용했을 때보다 높은 활성을 보이다가 30 ℃ 이상의 온도에서는 활성이 감소하였고 90 ℃의 중합온도에서는 가장 낮은 활성(1.4 kg-PNB/(μmol-Ni*hr))을 나타내었다. 또한 조촉매로 MAO를 사용한 촉매계는 중합 온도가 증가할수록 활성이 증가하는 것으로 보아 높은 중합 온도에서도 촉매의 중심 금속이 활성을 잃지 않고 반응에 작용하는 것을 알 수 있다. SiO_2/2NS/Pd 촉매는 조촉매의 종류(MAO 또는 borate/TEAL)에 따라 중합 활성에 큰 영향을 받으며 이는 촉매 활성점의 작용이 SiO_2/2NS/Ni 촉매와는 다른 것으로 생각된다.

중합된 PNB의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 6에 나타내었다. Ni, Pd 담지 촉매를 이용한 중합과 borate/TEAL을 이용한 중합결과 모두 941 cm^{-1}에서 피크가 나타났고, 이것은 vinyl-type 중합체인 bicyclo[2,2,1] heptane ring (norbornane)을 나타낸다[16]. 또한, 1620-1680 cm^{-1}과 960, 730 cm^{-1}에서는 흡수파장이 나타나지 않았는데, 이 구간에서 나타나는 피크는 노보넨의 ROMP로 얻은 중합체 비닐사이클로펜탄(vinylcyclopentane units)의 특징인 C=C 이중 결합의 스트레칭 피크로 시스와 트랜스 형태이다[17,18]. 각기 다른 조건에서 중합한 PNB 모두 같은 피크를 보였고, 이것은 합성된 촉매/조촉매 시스템이 ROMP보다 비닐 부가 중합 메커니즘을 따르고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

아미노 기능화된 실리카에 후전이 금속 촉매를 담지하여 고리형 올레핀 모너머인 노보넨 중합을 수행하였다. 아미노 기능화된 실리카에 담지된 Ni과 Pd 촉매는 중합 조건(중합 온도, 시간, 조촉매 종류)에 따라 중합 활성과 PNB의 분자량에 큰 영향을 주었다. 조촉매로 MAO를 이용한 결과 SiO_2/2NS/Ni 촉매는 SiO_2/2NS/Pd 촉매에 비해 높은 중합 온도에서 안정적인 촉매 활성을 보였다. Borate/TEAL을 이용한 경우 SiO_2/2NS/Ni 촉매는 중합 온도가 증가할수록 촉매의 활성은 감소하였다. 그러나 SiO_2/2NS/Pd 촉매는 MAO를 이용한 경우 중합온도가 증가할수록 활성은 감소하였고 Borate/TEAL을 이용한 경우 중합 반응은 일어나지 않았다. 이것으로 보아 SiO_2/2NS/Pd 촉매는 조촉매의 종류에 따라 중합 활성에 큰 영향을 받으며 이는 촉매 활성점의 작용이 SiO_2/2NS/Ni 촉매와는 다른 것으로 생각된다.

감 사

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2013R1A1A2010258).

References

1. G. C. Vougioukalakis, I. Stamatopoulos, N. Petzetakis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, P. Kyritsis, M. Pitsikalis, and N. Hadjichristidis, Controlled vinyl-type polymerization of norbornene with a Nickel(II) diphosphinoamine/methylaluminoxane catalytic system, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **47**, 5241-5250 (2009).
2. Y. Jang, H.-K. Sung, S. Lee, and C. Bae, Effects of tris(pentafluorophenyl)borane on the activation of zerovalent-nickel complex in the addition polymerization of norbornene, *Polymer*, **46**, 11301-11310 (2005).
3. C. Janiak and P. G. Lassahn, Metal catalysts for the vinyl polymerization of norbornene, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **166**, 193-209 (2001).
4. J. Berding, M. Lutz, A. L. Spek, and E. Bouwman, Nickel *N*-heterocyclic carbene complexes in the vinyl polymerization of norbornene, *Appl. Organometal. Chem.*, **25**, 76-81 (2011).
5. Z. Sun, F. Zhu, Q. Wu, and S. Lin, Vinyl polymerization of norbornene with novel nickel(II) diphosphinoamine/methylaluminoxane catalytic system, *Appl. Organometal. Chem.*, **20**, 175-180 (2006).
6. N. H. Tarte, H. Y. Cho, and S. I. Woo, Efficient route for cyclic olefin polymerization: nonchelated monodentate benzimidazole nickel(II) complex catalysts for vinyl polymerization of norbornene, *Macromolecules*, **40**, 8162-8167 (2007).
7. C. Janiak and P. G. Lassahn, The vinyl homopolymerization of norbornene, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 479-492 (2001).
8. F. Blank and C. Janiak, Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene, *Coord. Chem. Rev.*, **253**, 827-861 (2009).
9. S. Mecking, Olefin polymerization by late transition metal complexes-A root of ziegler catalysts gains new ground, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 534-540 (2001).
10. S. H. Kim and Y. S. Ko, Construction of late transition metal complex on amine-functionalized SiO_2 and SBA-15 for L-lactide polymerization, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 3073-3079 (2014).
11. X. Wang and G.-X. Jin, Preparation, structure, and olefin polymerization behavior of a picolyl-functionalized carborane nickel(II) complex, *Organometallics*, **23**, 6319-6322 (2004).
12. Y.-Y. Wang, S.-A. Lin, F.-M. Zhu, H.-Y. Gao, and Q. Wu, Vinyl polymerization of norbornene with pyrazolylimine nickel(II)/ methylaluminoxane catalytic systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3590-3595 (2008).
13. J. Hou, W.-H. Sun, D. Zhang, L. Chen, W. Li, D. Zhao, and H.

Song, Preparation and characterization of acylhydrazone nickel(II) complexes and their catalytic behavior in vinyl polymerization of norbornene and oligomerization of ethylene, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **231**, 221-233 (2005).
14. Y.-S. Li, Y.-R. Li, and X.-F. Li, New neutral nickel(II) complexes bearing pyrrole-imine chelate ligands: synthesis, structure and norbornene polymerization behavior, *J. Organomet. Chem.*, **667**, 185-191 (2003).
15. X.-F. Li and Y.-S. Li, Vinylic polymerization of norbornene by neutral nickel(II)-based catalysts, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **40**, 2680-2685 (2002).
16. X. Mi, Z. Ma, N. Cui, L. Wang, Y. Ke, and Y. Hu, Vinyl polymerization of norbornene with dinuclear diimine nickel dichloride/MAO, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3273-3278 (2003).
17. Th. F. A. Haselwander, W. Heitz, St. A. Krugel, and J. H. Wendorff, Rigid random coils: rotationally confined chain molecules, *Macromolecules*, **30**, 5345-5351 (1997).
18. X. Mi, D. Xu, W. Yan, C. Guo, Y. Ke, and Y. Hu, Preparation of polynorbornene with β-diketonate titanium/MAO catalysts, *Polym. Bull.*, **47**, 521-527 (2002).