

Ti(dibenzoylmethane)₂(O-*i*-Pr)₂ 합성과 L-락티드 개환중합

유지연 · 정하영 · 고영수[†]

공주대학교 공과대학 화학공학부

(2017년 8월 17일 접수, 2017년 11월 27일 수정, 2018년 1월 22일 채택)

Synthesis of Ti(dibenzoylmethane)₂(O-*i*-Pr)₂ and its L-Lactide Ring-Opening Polymerization

Ji Yun Yoo, Hayoung Jung, and Young Soo Ko[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheoandaero, Cheonan, Chungnam 31080, Korea

(Received August 17, 2017; Revised November 27, 2017; Accepted January 22, 2018)

초록: Poly(L-lactide)(PLA) 중합용 신규 촉매를 개발하기 위하여 Ti(O-*i*-Pr)₄와 dibenzoylmethane(dbm)을 이용, Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 합성하였고 PLA 중합특성을 확인하였다. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매 PLA 중합 특성은 L-락티드/촉매 몰비 및 중합시간을 변화시키며 관찰하였다. L-락티드/촉매 몰비가 증가함에 따라 전환율과 분자량이 증가하였다. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매는 촉매 내 페닐기가 존재하여 중합 반응 중 락티드 삽입을 방해하기 때문에 촉매 활성이 낮은 것으로 판단된다. Benzyl alcohol을 개시제로 사용하여 중합한 결과 Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매 전환율이 대폭 감소하였다. 얻어진 중합물은 DSC, GPC를 이용하여 녹는점과 분자량을 측정하였고 ¹H NMR로 PLA의 분자구조를 확인하였다.

Abstract: Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ catalyst was synthesized using Ti(O-*i*-Pr)₄ and dibenzoylmethane(dbm) to develop a catalyst for the polymerization of L-lactide. The L-lactide polymerization behaviors of Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ catalyst was observed with varying molar ratio of L-lactide/catalyst and polymerization time. The conversion and molecular weight increased with increasing L-lactide/catalyst molar ratio. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ catalyst was found to have a low catalytic activity because of the presence of a phenyl group in the catalyst and interfering with the lactide insertion during the polymerization reaction. Benzyl alcohol as an initiator resulted in a significant reduction in conversion of Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ catalyst. The molecular weight of the obtained polymer was measured by DSC and GPC, and the molecular structure of PLA was confirmed by ¹H NMR.

Keywords: L-lactide, poly(L-lactide), polymerization, Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂.

서 론

지난 수십 년 동안, 다양한 합성 플라스틱이 개발되어 대량 제조, 사용되고 있다.¹ 그러나 오염 물질 축소를 위해 플라스틱 제품을 사용하는 것이 규제되고 있다. 이런 이유로 생분해성 및 재생 가능한 물질의 개발 및 생산이 강력하게 추진되고 있다.² 이러한 물질들 중에서 가장 일반적인 폴리락티드(PLA)는 환경 친화적인 청정 재료로서 주목을 받았다.³ PLA는 촉매가 L-락티드의 개환 중합 및 젯산의 축중합 반응을 이용하여 합성된다.

PLA의 우수한 물성과 고활성을 위해 새로운 촉매의 개발

이 광범위하게 수행되고 있다. PLA 중합용 촉매는 Sn계 화합물과 Al계 화합물이 대표적으로 이용되고 있으며, 최근에는 전이금속 및 란타넘계 금속 화합물도 연구되고 있다.⁴⁻⁸ 그 중 티타늄(Ti)계 촉매는 L-락티드의 개환 중합을 위한 촉매로서 최근 연구되고 있다.^{9,10} 락타이드의 개환중합에 사용되고 있는 Sn계 촉매는 중합 반응에서 불순물과 부가적인 사슬 교환 반응으로 폴리락타이드의 분자량이 작아지고, 중합 반응 속도가 늦어지는 단점이 있다.^{9,10} 반면, Ti 촉매는 올레핀 중합촉매의 주요 중심금속으로 다양한 리간드를 갖는 촉매의 설계와 합성이 가능하다. 또한 Ti계 촉매는 리간드 구조 또는 조촉매 등을 이용하여 무기 담체 등에 담지하여 사용할 수 있어 촉매 잔사 제거 등에 유리할 수 있다. 4족에 속한 전이금속인 Ti 금속을 이용한 촉매합성 연구는 thiodiolate, amine phenolate, aminodiol 등의 리간드를 이용, 촉매합성을 진행하고 있다.¹¹⁻¹⁹ 본 그룹에서는 Ti과 acetylacetone을 이용

[†]To whom correspondence should be addressed.
ysko@kongju.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-5134-9737
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

하여 tris(acetylacetonate)titanium(IV) ($\text{Ti}(\text{acac})_3$) 촉매를 합성하여 L-락티드 중합을 보고하였다.⁹ 그러나 이러한 $\text{Ti}(\text{acac})_3$ 촉매의 활성이 크지 않아 이를 증가시키기 위하여 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 를 합성하여 이 촉매의 L-락티드 중합특성을 보고하였다.¹⁰ $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 은 반응초기부터 높은 활성을 보이며 높은 전환율을 보였고 기존 문헌에서 발표한 Ti계 촉매보다 활성이 컸다. 또한 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 를 이용하여 생성된 PLA의 분자량이 $\text{Ti}(\text{acac})_3$ 보다 작았다.¹⁰ $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 의 전환율이 높은 이유는 촉매 내 알콕시기가 존재하여 중합 반응이 더 빠르게 진행되는 것으로 보고되었다.¹⁰ 이러한 기존 연구를 바탕으로 acetylacetonate의 리간드 구조 중 치환기를 메틸기에서 다른 치환기로 변화시켰을 때 중합특성을 확인하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구에서는 acetylacetone의 메틸 치환기를 페닐기로 치환된 dibenzoylmethane 리간드를 이용하여, Ti 금속에 배위시킴으로써 새로운 Ti 화합물을 합성하였다. 합성된 Ti 화합물을 촉매로 이용하여 L-락티드 중합을 진행하였고 이때 단량체/촉매 몰비, 중합 시간에 따른 중합 특성을 조사하였다. 생성된 PLA를 GPC, FTIR, NMR, DSC 등의 방법으로 분석하였다.

실 험

시약. 모든 반응은 Schlenk line과 글로브박스를 이용하여 질소분위기 하에서 진행하였다. Ti계 촉매의 전구체로 사용된 titanium(IV) isopropoxide($\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$)와 dibenzoylmethane (dbm)은 Aldrich사 제품을 사용하였다. 용매로 사용된 dichloromethane(MC; J.T. Baker)은 나트륨과 벤조페논을 넣어 질소 중 환류 증류시킨 후 사용하였고, 2-propanol(삼전)은 정제 없이 사용하였다. 단량체인 (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione(L-락티드, LA)은 Aldrich사의 제품을 구입하여 글로브박스 내 냉장고에서 보관하여 사용하였다. 질소 가스는 REDOX 산소 제거 컬럼(Fisher)과 5A/13X molecular sieve 컬럼(Aldrich)을 통과시켜 수분과 산소 성분을 제거한 후 사용하였다.

촉매합성. Dichloromethane(35 mL)에 dbm(2.24 g, 10 mmol)을 용해시킨 후 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ (2.96 mL, 10 mmol)을 넣고 상온에서 30분 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 진공 건조하여 생성된 촉매를 2-propanol을 이용하여 4 °C에서 4일 동안 재결정하여 최종 $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매를 얻었다. (yellow solid, 2.8 g, yield = 45.7%) ¹H NMR(CDCl_3 , 400.3 MHz, ppm): δ 7.33-8.19(m, 10H, $\text{CH}(\text{COPh}-H)_2$), 6.95 (s, 2H, $\text{CH}(\text{COMe})_2$), 4.97(sept, $J = 6.2$ Hz, 2H, OCHMe_2), 1.27-1.35(dd, $J = 6.1$ Hz, 12H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

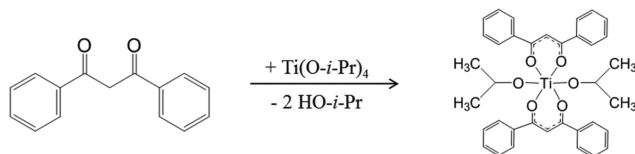
PLA 벌크중합. 글로브박스에서 L-락티드(2 g, 13.9 mmol)와 일정량의 합성한 Ti계 촉매를 20 mL vial에 넣어 밀봉한

후 oil bath에서 일정온도로 일정시간 동안 중합하였다. 중합 완료 후 충분히 식힌 다음 dichloromethane으로 중합체를 녹이고 과량의 methanol에 침전시켰다. 생성된 중합체를 진공 여과하여 용매와 분리한 후 하루 동안 상온 건조시킨 후, 진공 오븐에서 40 °C, 1시간 건조하였다.

측정 및 분석. 합성한 Ti 촉매 및 고분자의 구조는 ¹H NMR, ¹³C NMR(Bruker Biospin, AVANCE III 400)을 통해 측정하였다. 분석용매는 CDCl_3 를 사용하였다. 고분자의 열분석은 DSC(differential scanning calorimetry, TA 2010)를 사용하여 200 °C까지 5 °C/min의 승온 속도로 1차 scan하여 열이력을 없애고 동일한 온도 범위에서 다시 5 °C/min의 승온 속도로 2차 scan하여 DSC 곡선을 얻어 피크의 위치로 녹는 점과 유리전이온도를 측정하였다. 분자량은 GPC(gel permeation chromatography)를 이용하여 분석하였고, Waters사의 Breeze 프로그램에서 pump(waters 1515), RI detector(waters 2414), column(Waters styragel HR 4E and HR 5E)를 이용하였다. 이동상은 tetrahydrofuran(THF, J.T. Baker, HPLC급), 흐름 속도는 1 mL/min이며, polystyrene standard(Shodex, SM-105)를 이용하여 calibration 곡선을 작성하였다. 고분자의 구조 분석은 FTIR spectrometer(Thermo Scientific, Nicolet 6700)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토론

촉매 합성. $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 와 dbm을 리간드로 이용하여 $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매를 합성하였다. 합성된 Ti 촉매 구조를 ¹H NMR으로 분석하였다. $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매의 합성반응은 Scheme 1에 나타내었다. Figure 1은 합성된 $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매의 구조 분석결과로 Ti와 dbm의 ketone group이 배위결합되어 존재하는 $\text{CH}(\text{COPh})_2$ 와 $\text{CH}(\text{COPh}-H)_2$ 는 1 : 10의 적분비로 존재하며 $\text{CH}(\text{COPh})_2$ 에 해당되는 2개의 수소는 낮은 장 영역(δ 6.95)에 단일 피크로 존재하였고, $\text{CH}(\text{COPh}-H)_2$ 에 해당되는 20개의 수소는 다중선으로 가장 낮은 장 영역인 δ 7.33-8.1에서 존재하였다. $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 와 dbm의 합성을 통해 Ti에 결합되어있는 $-\text{OCHMe}_2$ 분석 결과, $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매와 동일하게 OCHMe_2 와 $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 의 적분비는 1 : 6으로 존재하였다. OCHMe_2 에 해당되는 수소 2개는 낮은 장 영역(δ 4.97)에서 칠중선으로 존재하였고, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 에 해당되는 수소 12개는 2개의 이중선으로 낮은 장 영역(δ 1.27-1.35)에 존



Scheme 1. Synthesis of $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$.

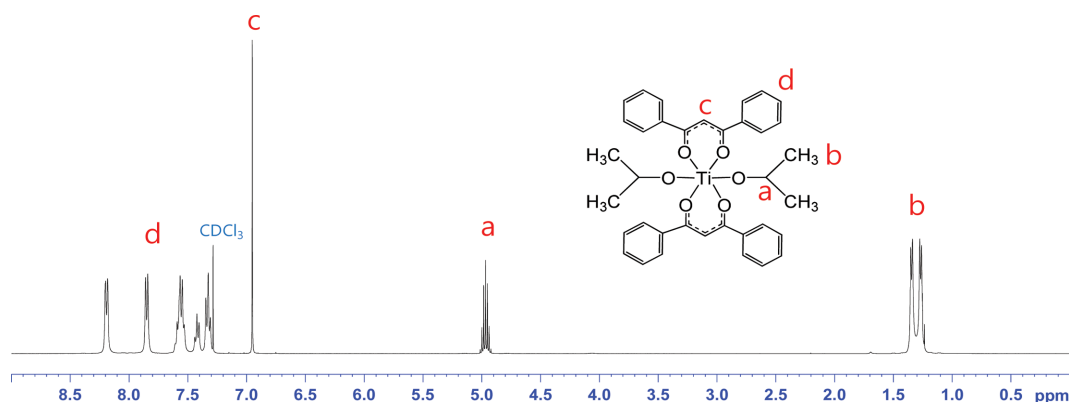


Figure 1. ¹H NMR spectrum of Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂.

재하였다. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매의 ¹H NMR 구조분석을 통해 Ti에 결합된 -OCHMe₂는 인접해 있는 기능기에 따라 낮은 장 영역으로 화학적 이동을 보였으며, 메틸기보다 부피가 큰 페닐기가 인접해 있을 경우에 더 낮은 장 영역으로 큰 화학적 이동을 보였다.¹⁰ 이러한 분석을 통해 얻어진 화합물은 Ti(O-*i*-Pr)₄와 리간드인 dbm이 반응한 후 남아있는 -OCHMe₂ 2개와 배위결합에 의해 결합된 리간드 2개가 중심금속인 Ti를 중심으로 양쪽에서 결합하는 킬레이트 화합물인 Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 구조를 가졌다.

L-락티드 중합. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용하여 L-락티드 중합한 결과 생성된 PLA 특성을 확인하였다. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용하여 L-락티드/촉매 몰비에 따른 중합특성을 비교하기 위해 개시제 없이 L-락티드 중합을 진행하였다. Table 1의 entry 1, 2은 L-락티드를 2 g(13.9 mmol)으로 고정하고 L-락티드/촉매 몰비를 변화시켜 중합한 결과이다.

Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매는 L-락티드/촉매 몰비가 증가해도 전환율은 약간 감소하였고 분자량이 2300에서 3400 g/mol로 다소 증가하였다. 이러한 활성은 기존 발표된 Ti(acac)₃, Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂보다 전환율은 50% 이상 낮으며 이는 Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매의 경우 알콕시기 근처에 페닐기의 부피가 큰 기능이 존재하여 이로 인해 중합에서 유도시간이 존재하거나 성장반응속도가 느려지기 때문으로 판단된다. 이는 중합시간 결과에서 다시 토의하겠다. 분자량은 L-락티드/촉매 몰비가 증가함에 따라 중합속도도 증가하여 분자량이 증가된 것으로 판단된다. 개시제 유무와 L-락티드/촉매 몰비를 변화시켜 중합한 결과를 Table 1에 나타내었다. 중합에 사용된 개시제는 benzyl alcohol을 사용하였다. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매는 개시제가 존재할 때 중합 전환율이 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 촉매 구조에 따른 중합특성 때문인 것으로 판단된다. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매는 isopropoxide기가 존재, 알

Table 1. Effect of LA/Ti Molar Ratio on the Polymerization of L-Lactide with Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ in the Presence or Absence of Benzyl Alcohol^a

Entry	Catalyst name	[LA]/[Ti]	[I]/[LA]	Time (h)	Polymer (g)	Conv. (%)	<i>M_n</i> (g/mol) (GPC)	<i>M_n</i> (g/mol) (NMR)	PDI	<i>T_m</i> (°C)
1	Ti(dbm) ₂ (O- <i>i</i> -Pr) ₂	100	0	2	0.45	22.5	2300	2000	1.1	128.8
2		300	0	2	0.40	20.0	3400	- ^b	1.1	148.3
3		100	0.01	3	0.06	3.0	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b

^aBulk polymerization condition: L-lactide = 2 g (13.9 mmol), temperature = 130 °C. ^bNot determined.

Table 2. Ring-Opening Polymerization of L-Lactide by Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ in the Presence of Benzyl Alcohol^a

Catalyst name	[LA]/[Ti]	Time (h)	Polymer (g)	Con. (%)	<i>M_n</i> (g/mol)	<i>M_w</i> (g/mol)	PDI	<i>T_m</i> (°C)
Ti(dbm) ₂ (O- <i>i</i> -Pr) ₂	100	0.5	0	0	-	-	-	-
	100	1	0	0	-	-	-	-
	100	2	0.45	22.5	2300	2500	1.1	128.8
	100	3	0.64	32.0	2400	2800	1.2	130.2

^aBulk polymerization condition: L-lactide = 2 g (13.9 mmol), temperature = 130 °C.

복시기를 포함하고 있으나, $\text{Ti}(\text{acac})_3$ 촉매는 리간드의 케톤기만 Ti에 결합된 구조로 알콕시기를 포함하지 않는다.⁹ 따라서 $\text{Ti}(\text{acac})_3$ 는 개시제가 촉매 활성 증가를 보일 수 있으나 $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ 촉매의 경우 리간드 내 알콕시기가 존재하여 활성 증가가 없고 오히려 활성이 감소하는 것을 알 수 있다.

중합시간을 변화시켜 중합한 결과를 Table 2에 나타내었다. 촉매 농도를 변화시켜 중합한 결과를 통해 전환율이 높은 단량체에 대한 L-락티드/촉매 몰비를 100으로 고정하고 중합시간은 0.5, 1, 2, 3시간으로 변화시켰다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ 촉매는 반응 초기 약 1시간 동안 활성을 보이지 못하나 1시간 이후 중합활성이 증가하기 시작하는 유도시간(induction time)이 존재한다. 이로 인해 일정 시간의 반응시간에서는 $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ 촉매가 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ 보다 활성이 낮게 나타나는 것으로 판단된다.¹⁰ 이는 촉매 내에 존재하는 페닐기가 락티드 삽입을 방해하기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 3은 $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 분자량결과이다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 중합시간이 길어질수록 분자량이 증가하였고, $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ 와 비교하였을 경우 $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ 가 보다 낮은 분자량을 나타내었다. 이는 $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ 촉매는 촉매 내 존재하는 페닐기에 의해 성장 반응을 방해하여 분자량 증가가 작은 것으로 판단된다.^{9,10} 본 연구에서 $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ 촉매로 합성한 PLA의 분자량은 3000 g/mol 미만 수준으로 작은 값이다. 이러한 작은 분자량을 증가시키기 위하여 유도시간을 최소화하여 빠른 활성화가 가능하게 하는 것이 한 방법이다. 이를 위

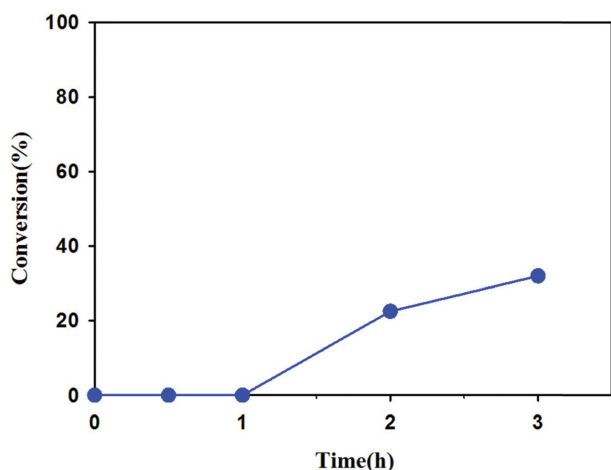


Figure 2. Change in the conversion as a function of the polymerization time using $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ (polymerization temp. = 130 °C, $[\text{LA}]/[\text{Ti}]$ molar ratio = 100).

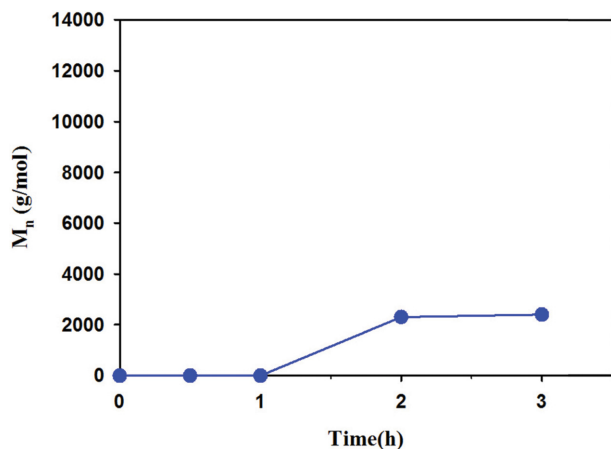


Figure 3. Change in the M_n as a function of the polymerization time using $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ (polymerization temp. = 130 °C, $[\text{LA}]/[\text{Ti}]$ molar ratio = 100).

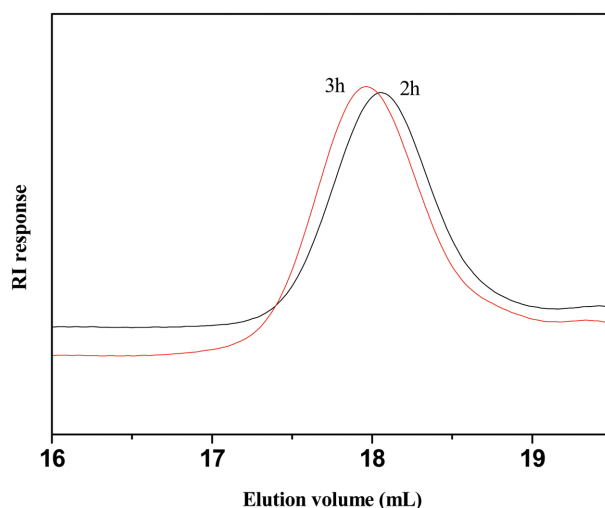


Figure 4. GPC curves of PLA prepared with $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ (polymerization temp. = 130 °C, $[\text{LA}]/[\text{Ti}]$ molar ratio = 100).

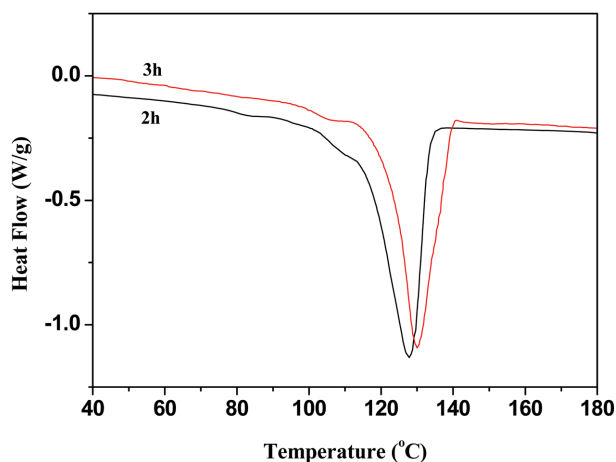


Figure 5. DSC curves of PLA prepared with $\text{Ti}(\text{dbm})_2(\text{O-}i\text{-Pr})_2$ (polymerization temp. = 130 °C, $[\text{LA}]/[\text{Ti}]$ molar ratio = 100).

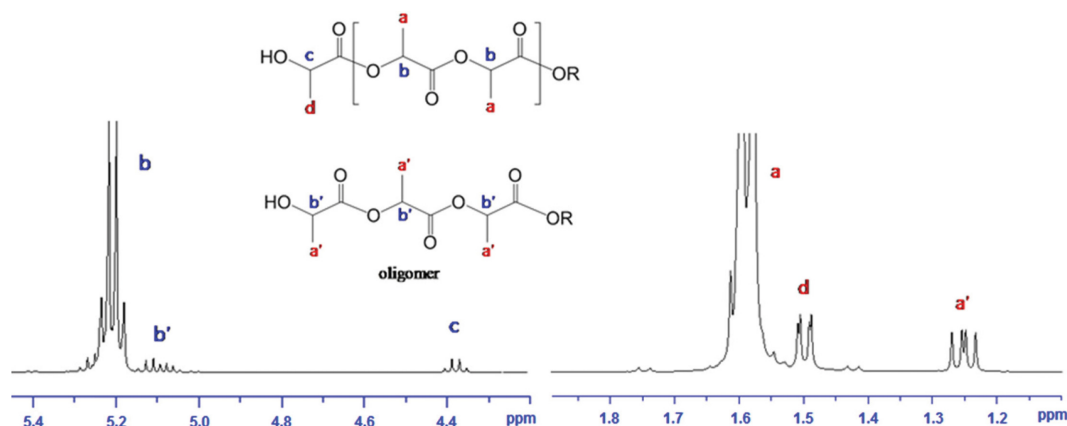


Figure 6. ¹H NMR spectra of PLA prepared with titanium complexes Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ (polymerization temp. = 130 °C, [LA]/[Ti] molar ratio = 100).

해 Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용하여 중합 시 알루미늄계 조촉매 등을 이용하여 빠른 활성화를 유도하는 방법이 가능하다. 향후 이러한 연구를 진행할 예정이다.

분석결과. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매로 중합된 PLA의 GPC와 DSC 곡선은 Figure 4와 Figure 5에 나타내었다. GPC 곡선은 단일피크 형태를 보이고, DSC 곡선에서는 낮은 녹는점 부분에서 shoulder 형태의 녹는점 피크를 보였다. 중합된 고분자의 분석 결과 Table 1과 Table 2에서 볼 수 있듯이 128-148 °C의 녹는점을 보인다. PLA 문헌값인 160-180 °C인 것과 비교하여 낮은 녹는점을 보인다. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 ¹H NMR 분석결과를 Figure 6에 나타내었다. 고분자의 주요피크인 methyl proton(CH₃)와 methine proton(CH)을 각각 δ 1.59-1.60과 δ 5.18에서 확인하였고, 고분자 피크 외에 δ 5.02-5.12와 δ 1.24-1.28에서 또 다른 methyl proton(CH₃)와 methine proton(CH)가 존재하는 것을 확인하였다. 이는 촉매의 영향으로 촉매 내 알콕사이드가 존재하는 Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용하여 생성된 PLA는 고분자 외에 올리고머가 약간 생성되는 것으로 판단된다.¹⁰ Table 1의 entry 1 시료의 GPC로 분석한 수평균 분자량은 2300 g/mol이었으나 분자량이 작아 ¹H NMR으로 수평균 분자량을 계산할 수 있으며 계산 결과 2000 g/mol이었고 평균중합도는 13.3이었다. 두 측정 방법이 유사한 분자량을 보였다.

결론

PLA 중합용 Ti 촉매를 합성하고 이를 이용하여 PLA의 중합특성을 확인하였다. Ti(O-*i*-Pr)₄와 dbm을 이용하여 Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 합성하였고 NMR 결과를 통해 목적하는 촉매구조를 확인하였다. 또한 이 촉매를 이용하여 PLA 중합특성을 확인하였다. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용한 L-락티드 중합특성은 L-락티드/촉매 몰비 및 중합시간을 변화시켜 진

행하였다. L-락티드/촉매 몰비가 증가함에 따라 전환율은 22.5%에서 20%로 감소하였으나 분자량은 2300에서 3400 g/mol로 증가하였다. Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매는 촉매 내 폐닐기가 존재하여 중합 반응 중 락티드 삽입을 방해하기 때문에 촉매 활성이 낮은 것으로 판단된다. Benzyl alcohol을 개시제로 사용하여 중합한 결과 Ti(dbm)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매는 전환율은 3.0%로 크게 감소하였다. 중합시간에 따른 중합특성에서는 초기 중합활성을 보이지 않으며 반응시간이 2시간 이상일 때 전환율을 보이기 시작하여 상대적인 낮은 활성은 유도시간(induction time)이 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2016R1D1A1B01009941). 본 연구는 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 에너지인력양성사업으로 지원받아 수행한 인력양성 성과입니다(No. 20174010201560).

참고문헌

1. M. J.-L. Tschan, E. Brule, P. Haquette, and C. M. Thomas, *Polym. Chem.*, **3**, 836 (2012).
2. H. Tsuji, Y. Echizen, and Y. Nishimura, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1128 (2006).
3. W. J. Kim, J. H. Kim, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Polym. Korea*, **24**, 431 (2000).
4. J. Y. Yoo, D. H. Kim, and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **36**, 593 (2012).
5. J. Y. Yoo and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **36**, 693 (2012).
6. J. H. Yim, D. H. Kim, and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **37**, 606 (2013).
7. J. H. Yim, D. H. Kim, and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **39**, 365 (2015).

8. J. H. Yim and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **37**, 600 (2013).
9. D. H. Kim, J. Y. Yoo, and Y. S. Ko, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, 4539 (2016).
10. J. H. Yim, H. Jung, and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **42**, 242 (2018).
11. S. Gendler, S. Segal, I. Goldberg, Z. Coldschmidt, and M. Kol, *Inorg. Chem.*, **45**, 4783 (2006).
12. A. L. Zelikoff, J. Kopilov, I. Goldberg, G. W. Coates, and M. Kol, *Chem. Comm.*, 6804 (2009).
13. Y. Kim and J. G. Verkade, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 917 (2002).
14. Y. Kim, G. K. Jnaneshwara, and J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **42**, 1437 (2003).
15. P. S. Umare, G. L. Tembe, K. V. Rao, U. S. Satpathy, and B. Trivedi, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **268**, 235 (2007).
16. E. Sergeeva, J. Kopilov, I. Goldberg, and M. Kol, *Inorg. Chem.*, **49**, 3977 (2010).
17. J. C. Buffet, A. N. martin, M. Kol, and J. Okuda, *Polym. Chem.*, **2**, 2378 (2011).
18. D. Deivasagayam and F. Peruch, *Polymer*, **52**, 4686 (2011).
19. M. M. Fokendt, B. E. W. Lopez, J. P. Cbauvel, Jr., and N. S. True, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3347 (1985).