

Norbornene 합성시 Exo-rich Diels-Alder 합성의 최적조건 연구

이성우, 윤원중, 박성민
경원대학교 화학공학과

The study of optimum conditions of Exo-rich Diels-Alder polymerization in the process of norbornene polymerization

Sung Woo Lee, Won Jung Yoon, Sung Min Park
Dept. of Chemical Engineering, Kyungwon University

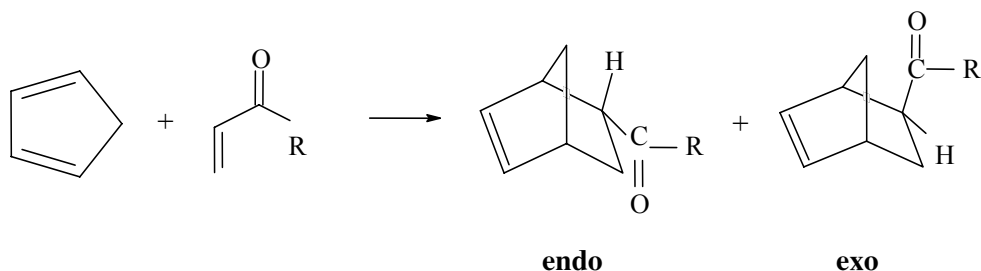
서론

Naphtha로부터 석유화학 원료를 생산하여 최종 석유화학 제품을 제조하는 과정에서 10~15%의 CPD (Cyclopentadiene)가 포함된 C₅ 유분을 부산물로 생산하고 있다. 현재 이것은 수소첨가 후 NCC로 보내어 Naphtha 대응 Feed로 사용하고 있는 실정으로 국외의 선진업체와 같이 고순도의 CPD를 제조하거나, 이를 이용하여 부가가치가 높은 다양한 기본 원료를 합성하여 정밀화학제품을 생산하는 사업전개가 이루어지지 않고 있다. C₅ 유분으로부터 Norbornene 유도체를 제조하면 부가가치를 향상시킬 수 있다. CPD를 출발물질로 하여 제조되는 Norbornene류를 이용하여 중합된 수지는 DVD (Digital Versatile Disk), CD (Compact Disk), 차세대 PR (PhotoResist), 차세대 EMC (Epoxy Molding Compound) 등의 기본소재로 사용할 수 있다. Norbornene계 Polymer는 독특하고 우수한 광학적, 투명성, 열적 특성 및 2차 가공성 등의 우수한 물성을 갖는 것으로 알려져 있다. C₅ 유분으로부터 Norbornene 유도체를 제조하는 기술의 개발은 고부가화 제품개발에 의한 수익성 제고뿐만 아니라 관련된 광학소재개발에 의한 전기전자제품의 획기적인 성능향상에도 큰 영향을 미치기 때문에 매우 중요한 의미를 부여한다.

이론

Norbornene 유도체는 CPD와 Styrene, Indene, Acrylate 등의 이중결합을 가진 dienophile과의 Diels-Alder 반응을 통해 제조한다. Norbornene 유도체를 원료로 하는 최종제품의 물성은 Norbornene 유도체의 구조에 의해 좌우된다. 따라서, Norbornene 유도체 제조의 핵심 기술은 원하는 물성을 가질 수 있는 Norbornene 유도체의 구조를 선택할 수 있는 분자모델링 기술, 원하는 관능기를 Norbornene ring 위치에 도입하고, endo, exo의 이성질체 비율을 조절할 수 있는 촉매적 합성기술과 이성질체를 분리하는 기술이다. 일반적으로는 Norbornene 유도체 합성시 endo 화합물이 약 60~70%, exo 화합물이 약 30~40%의 비율로 섞여 있는 혼합물이 수율 약 95%로 얻어지게 된다. 상기 혼합물질을 Monomer로 하여 Polymer를 제조하면 endo 화합물의 경우 중합 촉매의 Metal과 Coupling하여 촉매의 활성을 억제시키므로, 중합반응속도가 느려지게 된다. 또한 고순도의 exo 화합물을 이용하여 제조된 중합체는 수지내 균일성이 향상되어 우수한 물성을 가진다. 따라서 Monomer는 고순도의 exo화합물을 사용하는 것이 좋다. 이와 같은 이유로 exo-Norbornene 유도체를 대량으로 얻기 위한 기술의 확립이 필수적이다. CPD와 butyl acrylate와의 Diels-Alder 반응시 endo form이 항상 우세하게 생성되며 원하고자 하는 exo form이 보다 우선하기 위해서는 촉매, solvent, 온도, 압력등 다른 변수가 고려되어야 했다. 이러한 변수들을 토대로 실험한 결과로 exo-rich norbornene의 적절한 조건이 얻어졌다. Fig.1은 norbornene의 합성 반응을 나타내었다.

선택되어진 조건을 토대로 본 연구에서는 endo norbornene 과 exo norbornene의 inhibitor의 종류와 농도에 대한 의존성을 연구하였다.



실험방법

1. 실험조건 및 순서

최적의 *exo* norbornene 생성조건을 만족하기 위해서 고온, 고압에 적절한 steel batch 반응기를 사용하였다. *Exo* norbornene의 최적생성조건은 표1과 같다.

표 1. *exo*-rich norbornene 최적반응조건

DCPD 와 BA의 비	Inhibitor(hydroquinone)	온도 rate
0.5mol : 1.18 mol	0.7 wt%	20℃ → 180℃ (20min), 180℃ (5min), 180℃ → 190℃ (5min), 190℃ (8hr)

표 1을 기초로하여 inhibitor의 종류(hydroquinone, IPON, TISP)와 농도(0 ~ 0.7wt%)를 변화해 가며 실험을 수행하였다. 실험순서는 다음과 같다.

2. 시약

DCPD : Aldrich, stabilized with BHT, Butyl acrylate : Junsei, 99.5%, IPON : Nitro compound 20% in ethyl benzene, TISP : 3,5-di-ter-butyl-4-hydroxy-N,N-dimethylbenzyl amine(7%) + Stearic acid(3%)+ ethylbenzene(90%), Hydroquinone : Kanto, 99.0%을 사용하였다.

3. 분석 및 방법

반응을 통해 얻어진 생성물은 GC(HP 6890, USA)를 사용하였으며, detector는 flame ionization detector를 사용하였고, 컬럼은 AT-WAX(30M*0.25mm)을 사용하였다.

결과 및 토론

표1을 토대로 실험한 결과 inhibitor의 종류와 농도에 따라서 주 반응인 *exo* norbornene 과 *endo* norbornene의 생성량과 부반응의 생성량이 다르게 나타나는 것을 알 수 있다.

1. 각각의 Inhibitor의 농도에 따른 영향

Inhibitor인 Hydroquinone을 CPD + BA의 반응에 첨가 하였을 때 농도에 따라서 *exo* norbornene 과 *endo* norbornene은 약 88.3wt%가 생성되었다. 하지만 미반응된 BA와 DCPD를 제외하면 *exo* norbornene과 *endo* norbornene의 전환율은 97%를 넘는다. 이는 inhibitor를 넣지 않았을 때(79.24%)와 비교하면 *exo* norbornene 과 *endo* norbornene 생성이 크게 높아지는 결과를 가져왔다. 이러한 결과는 inhibitor로 인해 부반응의 생성이 크게 억제되어지며 따라서 *exo* norbornene 과 *endo* norbornene의 생성량을 높이는 결과를 가져온다. 각각의 inhibitor에 따라서 전환율과 *exo* norbornene 과 *endo* norbornene의 비를 표 2.에 나타내었다.

Inhibitor를 첨가하였을때 부가 생성은 1.79 - 2.37 wt%로 나타났다. 이는 inhibitor를 넣지 않았을 때 15.28%보다 낮은 부가 생성을 보여준다. 부반응이 적게 생성되면서 *exo* norbornene 과 *endo* norbornene의 전환율이 높아지는 것을 실험을 통해 보여주고 있다. *exo* norbornene 과 *endo* norbornene의 전환율을 높이는 것 중 중요한 한 요소는 부반응의 억제

라 할 수 있다.

표 2는 Inhibitor가 첨가되지 않았을 때 보다 exo norbornene 과 endo norbornene 생성 비율의 차이가 줄어드는 것을 보여주고 있으며, 또한 exo norbornene 과 endo norbornene 의 생성비는 모든 inhibitor에서 endo norbornene 반응이 미세하게 우세함을 보여 주는 결과를 보여준다.

표 2를 통해서 TISP는 농도가 증가함에 따라 다른 inhibitor보다 부반응의 생성이 크게 억제되는 것을 볼 수 있으며 이에 따라 exo norbornene 과 endo norbornene의 전환률이 다른 inhibitor보다 크게 높아지는 것을 볼 수 있다.

표 2. Inhibitor의 종류와 농도에 따른 norbornene의 생성량과 전환률

Inhibitor		exo norbornene (wt%)	endo norbornene (wt%)	exo + endo 전환율(wt%)	exo : endo 비	byproduct (wt%)
without inhibitor		36.58	38.33	79.24	1 : 1.0478	15.28
Hydroquinone	0.5wt%	43.76	44.46	97.72	1 : 1.0160	1.84
	0.7wt%	43.87	44.54	97.10	1 : 1.0153	2.37
TISP	0.5wt%	43.76	44.82	94.92	1 : 1.0242	2.73
	0.7wt%	43.37	44.64	97.07	1 : 1.0292	1.58
IPON	0.5wt%	44.03	44.45	97.01	1 : 1.0115	1.79
	0.7wt%	43.97	44.14	95.36	1 : 1.0030	2.34

그림 1.에서는 hydroquinone의 농도에 따른 exo norbornene 과 endo norbornene의 생성을 보여주고 있다. Inhibitor가 첨가되지 않은 상태보다 inhibitor가 첨가된 상태가 더 많은 exo norbornene 과 endo norbornene이 생성되는 것을 보여주고 있다. 또한 inhibitor의 농도가 높아짐에 따라 exo norbornene 과 endo norbornene 생성비가 초기에 비해 exo norbornene의 증가로 인해 exo와 endo의 비가 줄어들음을 볼 수 있다. Inhibitor의 농도는 0.5wt% 이상에서 가장 적절함을 보여주고 있다.

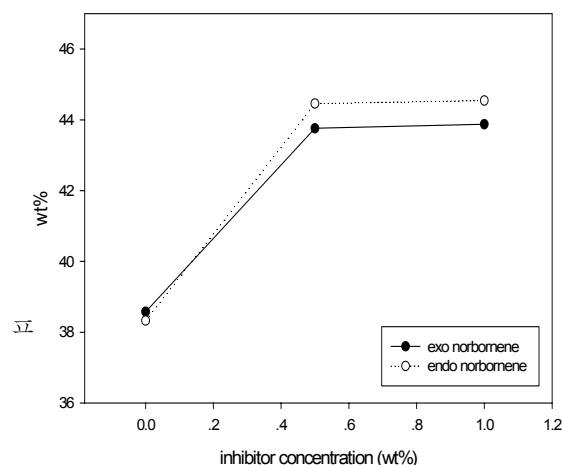


그림 1. Hydroquinone의 농도에 따른 endo-norbornene exo norbornene의 생성량

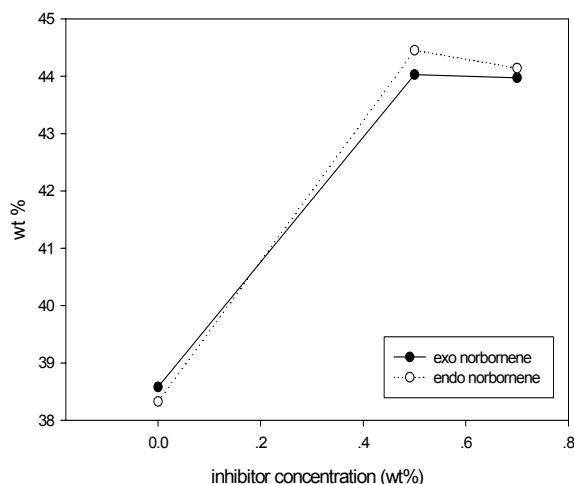


그림 2. IPON의 농도에 따른 endo norbornene 과 exo norbornene의 생성량

그림 2.에서는 IPON의 농도에 따른 exo norbornene 과 endo norbornene의 생성을 보여주고 있다. 이는 그림 1.과 같은 결과를 보여준다. inhibitor의 농도가 높아질수록 exo

norbornene 과 endo norbornene의 생성비가 초기에 비해 exo norbornene의 증가가 더욱 커지는 것을 알 수 있다. endo norbornene의 감소도 보여주는데 이는 부가 생성물의 증가로 인한 것으로 보여진다.

그림 3은 TISP의 농도에 따른 exo norbornene 과 endo norbornene의 생성을 보여주고 있다. 0.5wt% 이상에서는 exo norbornene 과 endo norbornene의 생성이 줄어드는 것을 보여주고 있다.

2. 각각의 Inhibitor의 종류에 따른 영향

그림 4는 각각의 inhibitor의 종류에 따라 exo norbornene 과 endo norbornene의 생성양 차이를 보여주고 있다. 0.5wt%의 inhibitor를 첨가하였을 때 exo norbornene이 가장 많이 생성되는 inhibitor 종류는 IPON임을 보여준다. 0.5-0.7wt% 사이에서는 inhibitor의 종류에 따라 exo norbornene과 endo norbornene의 생성양이 크게 변화되는 결과를 보여주지는 못했다. 하지만 그림 4로부터 IPON이 같은 inhibitor의 농도에 있어서 다른 종류의 inhibitor보다 exo norbornene 의 생성양이 더 많은 것을 보여주고 있다.

같은 농도를 첨가하였을 때 $IPON \geq hydroquinone > TISP$ 순으로 exo norbornene의 생성이 많아지고 있음을 보여준다.

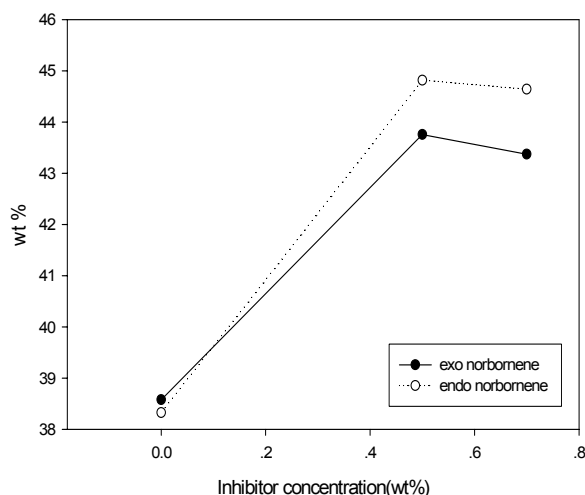


그림 3. Inhibitor의 종류에 따른 exo norbornene 과 endo norbornene 생성률(inhibitor농도0.5wt%)

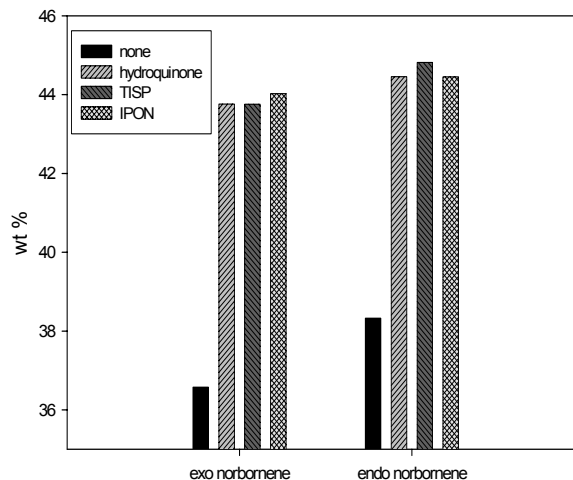


그림 4. Inhibitor의 종류에 따른 exo-norbornene 과 endo-norbornene 생성률 (inhibitor 농도0.5wt%)

참고문헌

1. Frederic Peruch, Henri Cramail, Alain Deffieux, "Homopolymerization and copolymerization of styrene and norbornene with Ni-based/MAO catalysts", *Macromol. Chem. Phys.* 199, (1998) 2221-2227
2. Wassana Apichatachutapan, Lon J. Mathias, Addition Polymerization of Cyclohexenyl Norbornene using Zirconocene/Methylaluminoxane Catalyst
3. Dieter Ruchatz and Gerhard Fink, Development of Molecular Weights, *Macromolecules*, 1998, 31, 4684-4686
4. T.F.A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krugel and J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.* 197, 3435 (1996)
5. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 1014(1981)
6. *J. Catal.*, 137, 394 (1992)