

C5 유분으로부터 고순도 씨클로펜타디엔 정제 및 노보넨 합성시 중합방지연구

이성우 · 윤원중[†]

경원대학교 화학공학과
461-701 경기도 성남시 수정구 복정동 산65
(2003년 3월 7일 접수, 2003년 9월 6일 채택)

A Study on Anti-polymerization Both in the Purification of High Purity Cyclopentadiene(HPCPD) from C5-fraction and in Synthesising Norbornene

Sung Woo Lee and Won Jung Yoon[†]

Department of Chemical Engineering, Kyungwon University,
San 65, Bokjeong-dong, Sujeong-gu, Seongnam, Gyeonggi 461-701, Korea
(Received 7 March 2003; accepted 6 September 2003)

요 약

이 연구는 C5 유분으로부터 고순도 씨클로펜타디엔(cyclopentadiene) 제조 및 Diels-Alder 반응을 통한 노보넨 합성시 중합방지에 관하여 연구하였다. 고순도 씨클로펜타디엔 제조시 낮은 반응 온도에서 보다 높은 온도에서 부반응인 중합반응을 억제 할 수 있었다. 중합방지제 TISP의 사용은 보다 높은 CPD의 전환율을 얻을 수 있었고, 100 ppm이상의 중합방지제의 농도가 안정적인 CPD의 생산에 적합하였다. 또한 노보넨 합성시 중합방지제를 첨가 하였을 때 부반응 생성이 억제되었으나, exo와 endo의 선택도는 중합방지제의 종류에는 별로 영향이 없었다.

Abstract – This research was about anti-polymerization both in the purification process of high purity cyclopentadiene from C5 fraction and in synthesizing norbornene via Diels-Alder reaction. During the purification process of HPCPD, high reaction temperature reduced polymerization reaction as a side reaction better than low temperature. The TISP among the inhibitors got the higher rate of CPD conversion, and over 100 ppm of the concentration of inhibitor was suitable for stable CPD production. In addition, the synthesis of norbornene using inhibitors reduced the side reaction, but the selectivity of endo and exo norbornene form was not affected by the use of inhibitors.

Key words: Anti-Polymerization, HPCPD, CPD, Inhibitor

1. 서 론

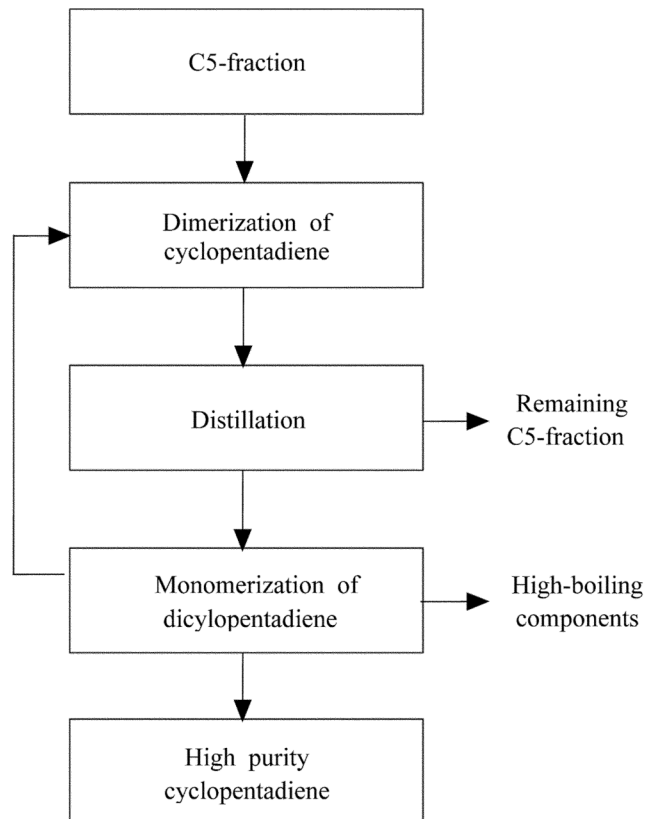
최근 methylaluminoxane(MAO)과 함께 메타로센(groupIV) 촉매계의 조합은 시클로올레핀(노보넨)의 중합이 활발하게 연구되는 계기가 되었다. 이러한 촉매는 노보넨으로부터 유도되어지는 고분자의 분자량을 200에서 1,000,000까지 제어할 수 있으며, 분자량 분포도 1.5에서 15까지 다양하게 제어할 수 있게 되었다[1]. 씨클로펜타디엔(CPD)과 디씨클로펜타디엔(DCPD)은 노보넨의 유도체로서 산업용으로 사용 가능한 cyclic diene 화합물 중의 하나이다. 이러한 CPD와 DCPD는 석유화학공장의 나프타 열분해로부터 얻어진 C5 유분에 포함되어져 있다. C5 유분 구성은 Table 1에 나타나어 있다[2]. 그러나 국내 대부분의 석유화학업체들은 C5 유분을 연료용으로 쓰고있는 실정으로 향후 C5 유분의 활용을 통한 고부가가치의 새로운 제품 연구는 매우 의미 있는 일이다. 그러므로 본 연구에서는 노보넨의 원료인 고순도의 CPD 생산 및 Diels-

Alder 반응을 통한 노보넨 생산시 부가 반응인 중합 반응 억제를 위한 연구를 수행하였다. Table 1에서와 같이 많은 종류의 화합물이 이중결합을 포함하고 있기 때문에 중합반응이 일어날 수 있는 가능성이 매우 크다. 특히 최종 제품인 노보넨을 생산하기 위해서는 일차적으로 고순도의 CPD생산이 필수적이다. 그러므로 고순도의 CPD를 얻기 위해서는 부반응으로 생길 수 있는 C5 유분내의 이중결합을 포함하는 화합물의 중합을 철저하게 억제하는 것이 매우 중요하다. 그러므로 본 연구에서는 노보넨의 원료인 고순도의 CPD 생산시 중합 반응 억제를 위한 연구를 수행하였다. 또한 Diels-Alder 반응을 통한 노보넨 생산시 부가 반응인 중합 억제를 위한 연구를 수행하였다. CPD를 얻기 위한 방법으로 현재 널리 사용되는 분리기술은 10~15%의 CPD를 함유한 C5 유분을 heat soaking하여 DCPD를 합성, 감압증류로 DCPD(순도 85-90%)를 분리하고, 분리한 DCPD를 분해를 통해 CPD로 전환시킨 후 증류회수(CPD 순도 95%)하는 것으로 모두 3단계로 구성되어 있다. 95% 이상의 원하는 고순도를 갖는 CPD를 얻기 위해선 상기공정을 반복해야만 한다. Fig. 1에 CPD의 분리 공정의 흐름도를 나타내었다. 고순도 CPD 생산을 위하여 다단계의 증류 중 C5 유분 내에서는 다양한 올레핀과 디

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wjyoon@mail.kyungwon.ac.kr

Table 1. Composition of typical C5 fractions (weight percent)

	Type of C5	Weight percent (%)
Paraffins	iso-C ₅	15
	n-C ₅	20
	cyclo-C ₅	1
Olefins	1-Pentene	4
	2-Pentenes	6
	Methyl butenes	8
	Cyclopentene	2
	Isoprene	15
Diolefins	Cyclopentadiene and dicyclopentadiene	15
	Pentadienes	10
	Acetylene, Aromatics, and other	4
Total		100

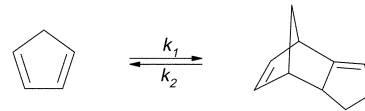
**Fig. 1. Block diagram for the separation of cyclopentadiene from C5-fraction.**

올레핀이 중합되어 증류시 어려움을 겪고 있다. 이는 C5 유분 내에는 각 성분들이 이중결합구조를 가지고 있어 분리를 위한 증류시 높은 반응성에 의해 다양한 중합이 일어나기 때문이다[2, 3]. C5 유분 내에서의 CPD의 DCPD로의 반응과 부가반응을 Fig. 2에 나타내었다.

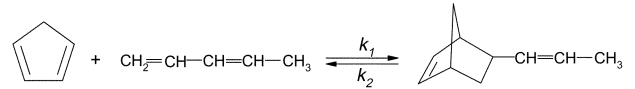
Fig. 2에서 보듯이 공정 내에서는 CPD가 DCPD가 되는 반응과 다양한 부가 반응들이 동시에 발생하므로 CPD의 고순도 공정의 비효율성을 야기하게 된다.

증류시 CPD가 C5 유분 내에 있는 다른 올레핀 및 디올레핀과 단일 중합 혹은 공중합에 의한 부산물질이 발생하고 증기압 평형이 수시로 변하여 운전관리가 상당히 힘들어, 이에 따라 CPD의 고순도화가 어렵다는 것이다. 그러므로 단일중합 혹은 공중합을 최소화 할 수 있는 중합방지제의 선정 및 농도의 결정에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 C5 유분내의 중합반응의 반응과정 실험결과를 토대로 고순도

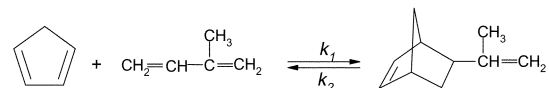
1. The dimerization-monomerization of CPD and DCPD.



2. The interaction of CPD with piperilene.

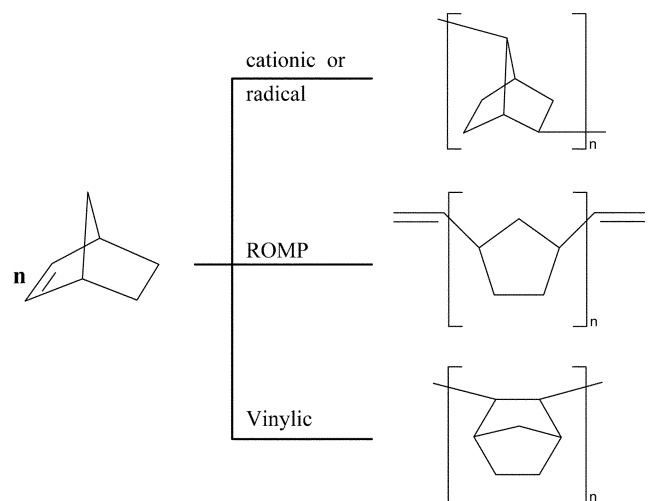


3. The interaction of CPD with isoprene.

**Fig. 2. CPD reaction in C5-fraction in the process.**

의 CPD를 얻고, 공정 내에서의 부가 반응을 최대한 억제하기 위한 중합방지제의 선정, 중합방지제의 양을 선정하고 또한 온도에 따라 선택된 중합방지제의 양을 바꾸어서 중합되는 정도를 관찰하여 CPD 생산시 각 공정별 최적의 조건을 결정하여 분리, 정제 공정상에서 중합 방지를 위한 자료로 활용코자 한다.

또한, 이렇게 얻어진 CPD와 butyl acrylate(BA)로부터 유도되어지는 노보넨을 이용한 고분자 합성시, 사용되는 촉매에 따라 노보넨은 다양한 경로로 합성되어지고, 이렇게 합성되어진 고분자는 독특하고 우수한 광학적, 투명성, 열적 특성 및 2차 가공성 등의 우수한 물성을 갖는 것으로 알려져 있다. 노보넨의 중합반응합성 경로를 Fig. 3에 간략히 나타내었다[4]. 일반적으로는 노보넨 유도체 (BA+CPD반응)시 endo 화합물이 약 60-70%, exo 화합물이 약 30-40%의 비율로 섞여 있는 혼합물이 수율 약 95%로 얻어지게 된다(Fig. 4). 열역학적으로는 exo가 안정하나 반응속도론적으로는 endo가 유리하기 때문에 endo/exo비가 70/30으로 endo가 더 많이 생성된다[5]. 상기 혼합물질을 단량체로 하여 고분자를 제조하면 endo 화합물의 경우 중합시 금속촉매와 결합하여 촉매의 활성을 억제시키므로, 중합반응속도가 느려지게 된다. 고순도의 exo 화합물을 이용하여 제조된 중합체는 수지내 균일성이 향상되어 우수한 물성을 가진다[6]. 따라서 단량체는 고순도의 exo화합물을 사용하는 것이 좋다. 이와 같은 이유로 exo 노보넨 유도체를 대량으로 얻기 위한 기술의 확립이 필수적이다. CPD와 BA의 Diels-Alder 반응시 원하고자 하는 exo 형태의 형성을 위해서는 촉매, 용매, 온도, 압력, 중합방지제 등

**Fig. 3. Polymerization of norbornene.**

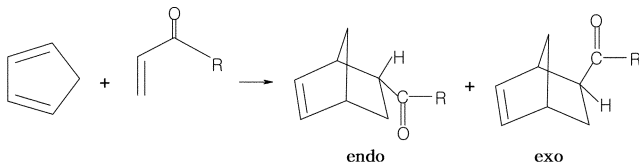


Fig. 4. Diels-Alder reaction of CPD and butyl acrylate.

다른 변수가 고려되어야 한다. 이러한 변수들 중 온도를 토대로 실험한 결과 exo-rich 노보넨의 적절한 조건이 얻어졌고[6], 선택되어진 온도 조건을 토대로 endo 노보넨과 exo 노보넨의 중합방지제의 종류와 농도에 대한 의존성을 연구하였다. 그러므로 본 연구에서 가장 중요한 목표는 고순도의 CPD를 생산하는데 있어서 중합방지제의 종류 및 적정 농도에 대해서 관찰되었다. 노보넨의 합성시 최적 조건 등은 본 연구와 별도로 최근 수행되었다[5]. 그러므로 노보넨 합성시 중합방지제의 종류와 농도에 대해 의존성만을 본 연구의 과제로 수행되었다.

2. 실험

C5 유분 내에서의 CPD의 다양한 반응을 수행하기 위하여, 또한 Diels-Alder 반응을 통한 노보넨합성을 위해 Fig. 5와 같은 실험장치를 구성하였다. 반응기는 회분식 반응기를 사용하였고, 반응기를 가열하기 위한 가열부는 PID 온도 제어기를 통해 회분식 반응기내의 온도를 제어하였고, 반응생성물의 채취를 위한 syringe, 생성물을 낮은 온도에서 채취, 보관하기 위한 저온 증탕기로 구성되어 있다. 질소는 공기를 제거하기 위해 사용되어졌다.

Exo 노보넨의 최적 생성조건하에서 중합 방지 효과를 관찰하기 위한 실험을 수행하였다. 최적 반응 조건[5]의 반응 조건을 기초로 하여 중합 방지제의 종류(hydroquinone, IPON, TISP)의 농도를 변화해 가며 실험을 수행하였다. 실험순서는 중합 방지제를 반응기에 먼저 투입하고, 40에서 예열된 DCPD를 투입하고, BA를 서서히 넣어 주었다. 온도는 최적 온도를 변화해 가면서 180 °C에서 8시간 동안 반응을 진행하였다.

C5 유분은 (주)선경으로부터 구입하였고, 중합 방지제로서 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%)) 그리고 hydroquinone(Kanto, 99.0%) 사용하였다. DCPD(Aldrich, stabilized with BHT), BA(Junsei, 99.5%)를 사용하였다. 반응 생성물은 syringe로

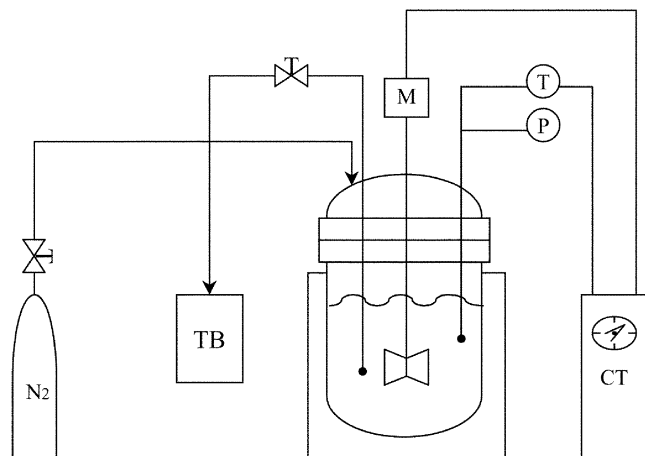


Fig. 5. Schematic of reactor.

T: Temperature indicator, P: Pressure indicator, TB: Temperature bath, CT: Control tower

채취하여 냉동고에 보관하였으며 GC(HP 6890, USA)로 HP1 capillary column이 장착된 FID를 이용하여 분석하였다. 분석은 GC(HP 6890, USA)로 칼럼은 AT-WAX(30 M×0.25 mm)를 사용하여 FID를 이용하여 분석하였다. 특히 exo 노보넨과 endo 노보넨의 생성비율은 각각의 표준 시료를 통해서 GC로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 고순도 CPD의 제조시 중합 방지 연구

3-1-1. 온도의 영향

C5 유분 내에서의 다양한 종의 온도 영향에 대한 전체적인 반응속도는 알려진 바가 없다. 그러므로 일반 공정에서 사용되어지는 일반적인 온도범위 40-180 °C에서 중합 방지 실험을 수행하였다. 이러한 복합 반응에서는 생성물 분포는 모두 운전조건에 영향을 받는다. 따라서 온도에 의해 CPD의 부가적인 반응을 억제하고 DCPD와 CPD의 농도를 안정적으로 유지 할 수 있는가에 초점을 맞추었다. Fig. 6은 중합 방지가 없는 상태에서 유분내에서 고순도화 공정시 온도가 CPD와 DCPD의 농도에 미치는 영향에 관해 보여주고 있다. 이 그림은 CPD와 DCPD가 낮은 온도에서 보다 높은 온도(160 °C 이상)에서 더욱 더 안정화되

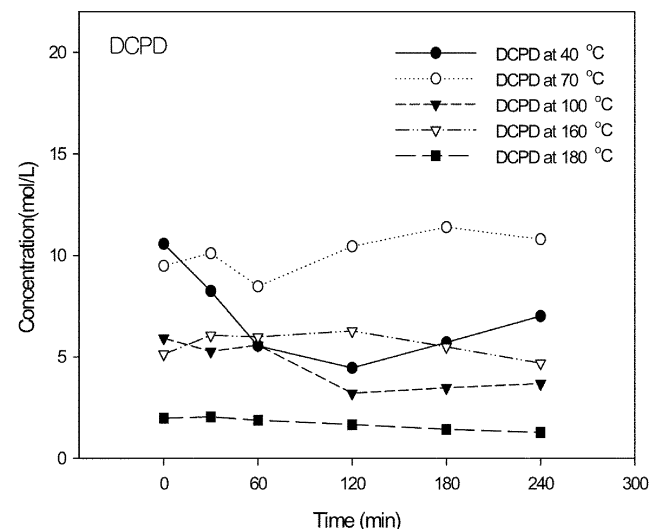
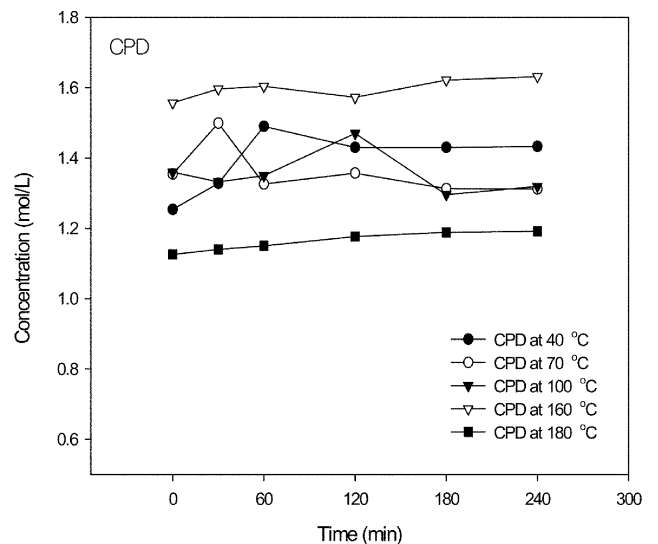


Fig. 6. The effect of reaction temperature on CPD and DCPD concentration in C5-fraction.

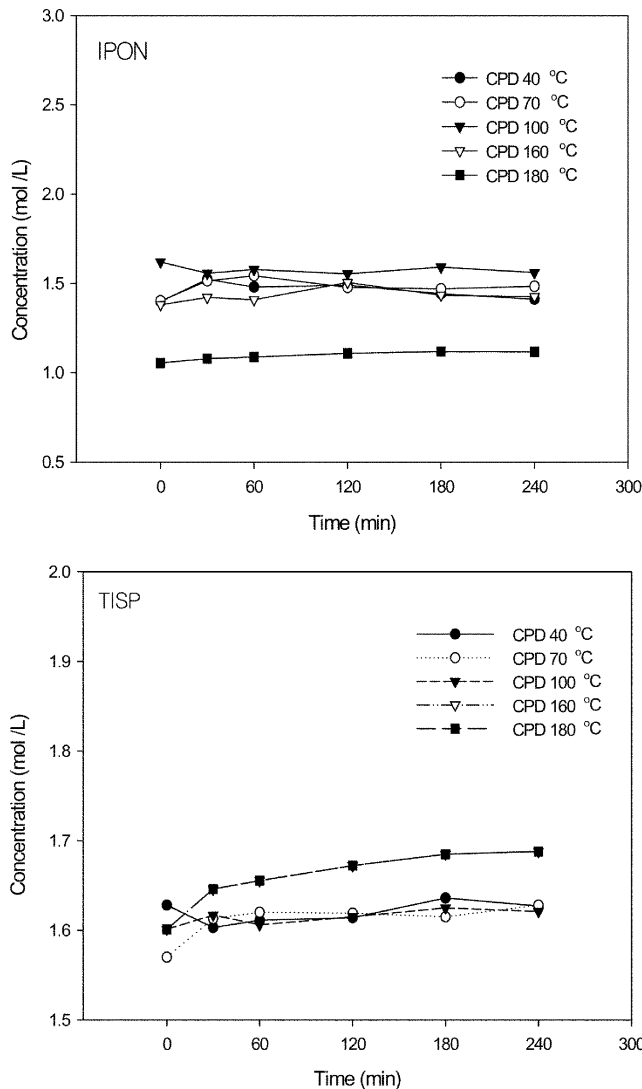


Fig. 7. The effect of reaction temperature on CPD concentration in C5-fraction with inhibitor IPON 0.1% and TISP 0.1%.

는 것을 보여주는데, 낮은 온도에서는 CPD의 농도를 제어하기가 어렵는데, 이는 CPD의 높은 반응성 때문이다. 160 °C 이상의 온도에서는 DCPD의 단량화로 인해 CPD의 농도가 일정하게 증가하고 있으며, DCPD의 농도는 일정하게 감소하고 있다. 이는 160 °C 이상의 온도에서는 DCPD의 CPD로의 단량화 반응이 CPD의 DCPD로의 이량화 반응 그리고 CPD와 다른 부가적인 반응보다 우세함을 보여준다.

C5 유분 내에서의 복합 반응은 활성화 에너지가 각기 다르므로 CPD의 DCPD로의 이량화 반응은 저온이 유리하고 DCPD에서 CPD로의 단량화 반응은 고온이 유리하다. 이때는 특정한 온도가 최선의 온도가 된다. 실험에 의하여 C5 유분 내에서의 안정적인 온도는 180 °C이다.

Fig. 7은 중합 방지제인 IPON과 TISP를 첨가하였을 때 온도에 따른 CPD의 농도의 변화를 나타내고 있다. 실험되어진 모든 온도범위에서 중합방지제의 첨가로 인해 CPD가 DCPD로의 이량화 반응 또는 부가 반응이 억제 되어지는 것이 나타났으며, DCPD의 단량화로 인해 CPD의 농도가 일정하게 증가하고 있다. Fig. 8은 중합 방지제인 IPON과 TISP를 첨가하였을 때 온도에 따른 DCPD의 농도 변화를 보여주고 있다. 이 중합방지제는 DCPD의 CPD로의 단량화 반응에 적극적으로 참여하지 못하고, DCPD의 CPD로의 단량화 반응으로 인해 농도가 계속적으로 감소하고 있다. 이러한 실험결과로서 온도는 CPD와 DCPD의

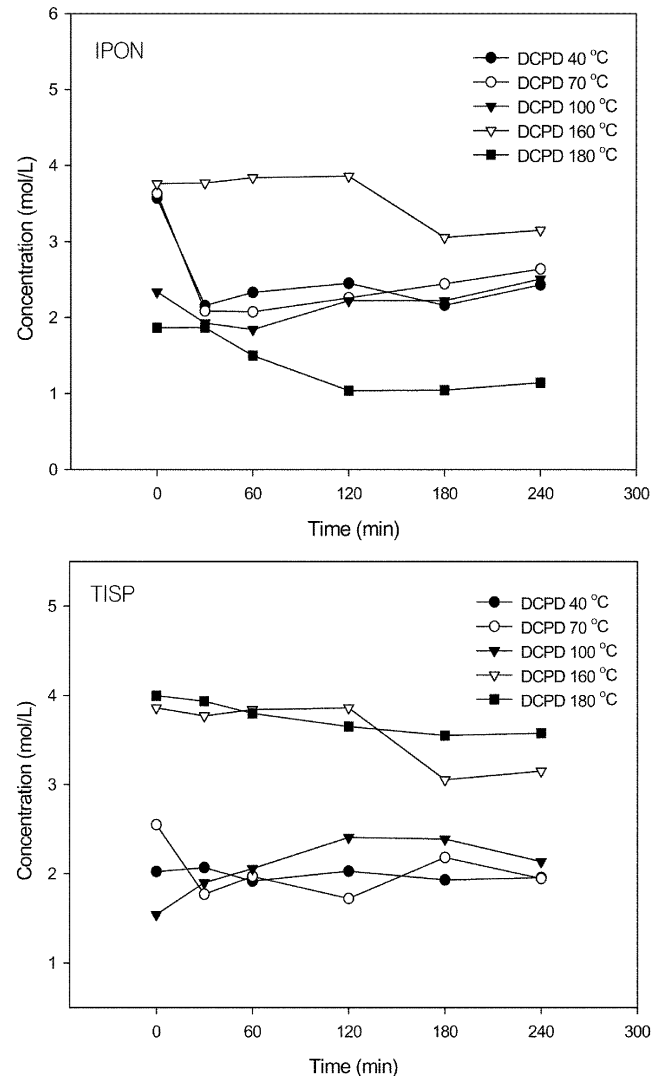


Fig. 8. The effect of reaction temperature on DCPD concentration in C5-fraction with inhibitor IPON 0.1% and TISP 0.1%.

분리에 있어서 중요한 역할을 하고 있으며 적절하게 온도를 조절함으로써 부가생성물의 양을 최소로 하면서 동시에 CPD와 DCPD의 농도를 제어할 수 있으며, 고순도 공정시 안정적으로 CPD와 DCPD를 얻을 수 있다.

3-1-2. 중합방지제의 종류와 농도의 영향

중합방지제 종류의 영향에 관한 실험은 가장 적합하다고 판단되어진 온도 180 °C에서 IPON, TISP, hydroquinone을 사용해서 일정한 중합 방지제의 농도 10,000 ppm 상태에서 수행하였다. 중합방지제가 존재하지 않은 상태에서는 CPD의 부가 반응이 생성될 가능성이 높아진다. 고순도화 공정시 가장 주요한 반응은 CPD와 DCPD의 안정성과 CPD의 부가반응의 억제이다. 중합 방지제는 라디칼을 제거함으로써 중합을 억제하는 효과가 있게 된다. 이 실험을 통하여 고순도의 CPD를 얻기 위한 공정에 적합한 중합 방지제를 선정하는 것 또한 효율적인 면과 기술적인 점에 있어 중요하다.

Fig. 9에서는 중합 방지제의 종류에 따라 CPD와 DCPD의 농도의 변화를 보여주고 있다. 우선 가장 주목해야 할 점은 중합 방지제의 존재할 때와 존재하지 않을 때 차이가 분명하다는 것이다. 중합 방지제가 존재하지 않을 때는 CPD의 농도가 시간이 지남에 따라서 감소하는 경향을 보여주는 반면, 중합 방지제의 존재상태에서는 CPD의 농도가 계속적으로 증가함을 보여주고 있다. 이는 DCPD의 CPD로의 단량화와 CPD

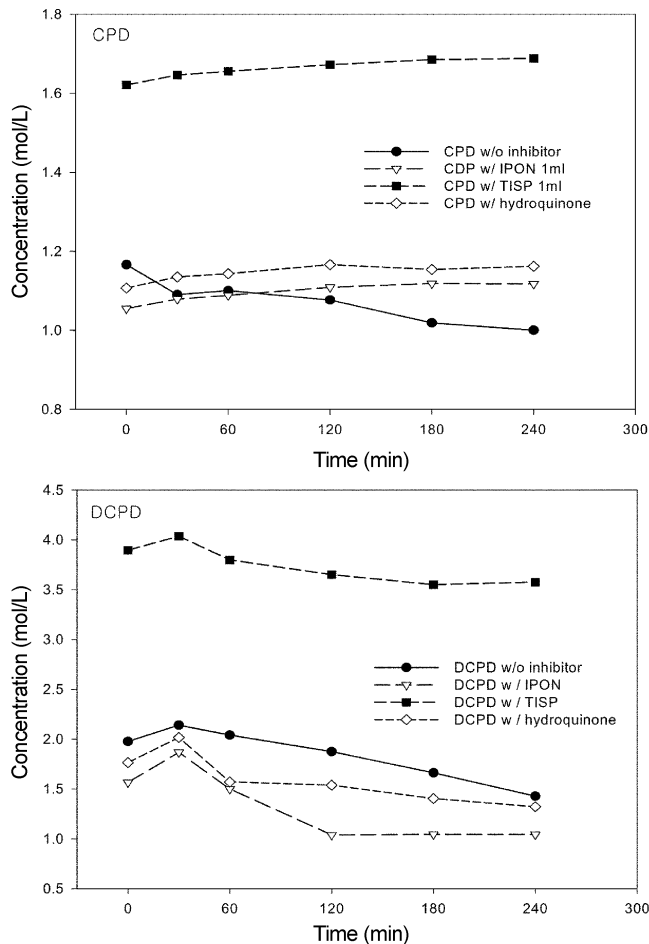


Fig. 9. The effect of inhibitors (0.1%) on CPD and DCPD concentration in C5-fraction at 180 °C.

의 부가반응의 억제로 CPD가 안정화되어진 것으로 볼 수 있다. 이는 위에서 언급한 중합 방지제의 이론적인 것과 부합한다. DCPD는 시간에 따라 점차 감소하는데, 이는 DCPD의 단량화로 생성되어진 CPD가 중합방지제로 인해 다시 DCPD 혹은 부가 반응이 발생하기 어렵기 때문이다. 또한 DCPD의 농도가 중합 방지제의 존재 하에서는 2시간 이후부터는 안정적으로 변하는데 반해 중합 방지제가 존재하지 않을 경우는 계속적으로 급격하게 감소되는 경향을 보여주었다. 이것은 중합 방지제가 존재하지 않을 때 CPD의 DCPD로의 이량화 반응보다 부가 반응이 더 우세한 것으로 해석된다. 중합 방지제 종류의 선택에 있어서는 Fig. 9에 나타난 바와 같이 TISP가 중합 방지제로서 가장 적합하다고 할 수 있다. Fig. 10은 중합 방지제의 농도에 따라 CPD의 농도의 변화를 나타내고 있다. 적합한 중합방지제로 TISP를 선택한 후 TISP의 농도를 변화해가며(100-10,000 ppm) 실험을 수행하였다. 중합 방지제의 농도가 높아질수록 낮은 농도의 중합 방지제보다 CPD의 농도가 약간 높아지는 경향을 나타내고 있다. 그러나 DCPD의 농도는 중합 방지제의 농도에 따른 큰 차이는 나타나지 않는다. 중합방지제의 농도 변화는 100 ppm이하의 한계 농도를 관찰하는 것이 중요하지만 본 실험에 사용한 반응기로는 아주 적은 양의 농도를 정확하게 실험하는 것이 매우 어려운 실정으로 향후 pilot 크기의 반응 장치에서 중합방지제의 한계 농도에 대한 실험을 수행할 예정이다.

3-2. 노보넨의 제조시 중합방지 연구

3-2-1. 중합방지제의 농도에 따른 영향

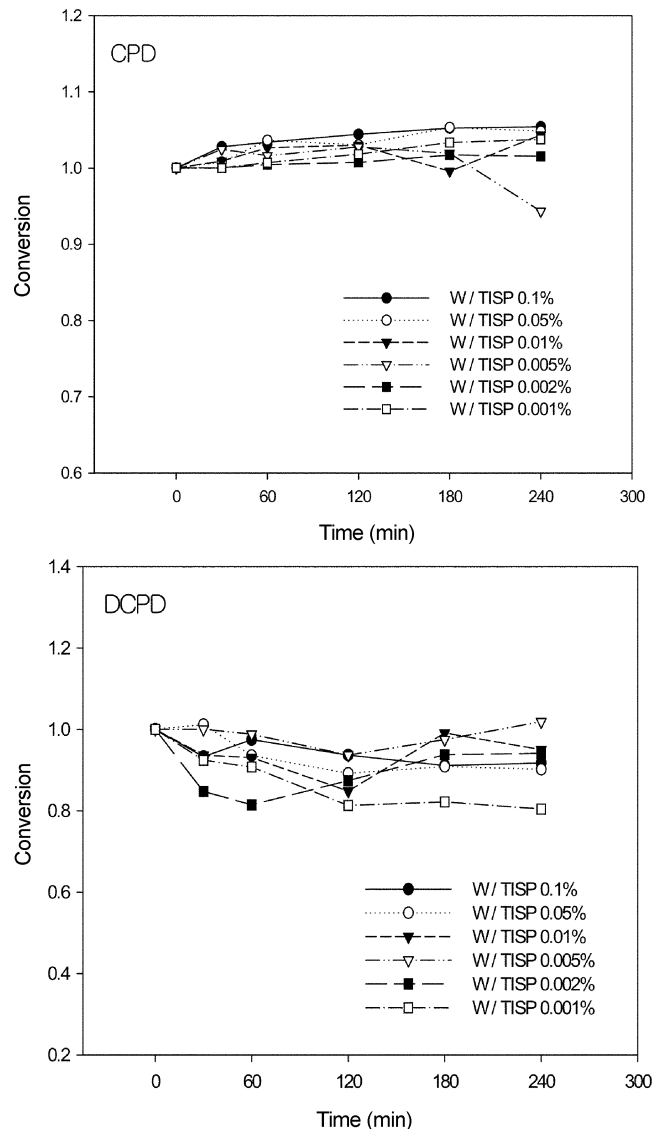


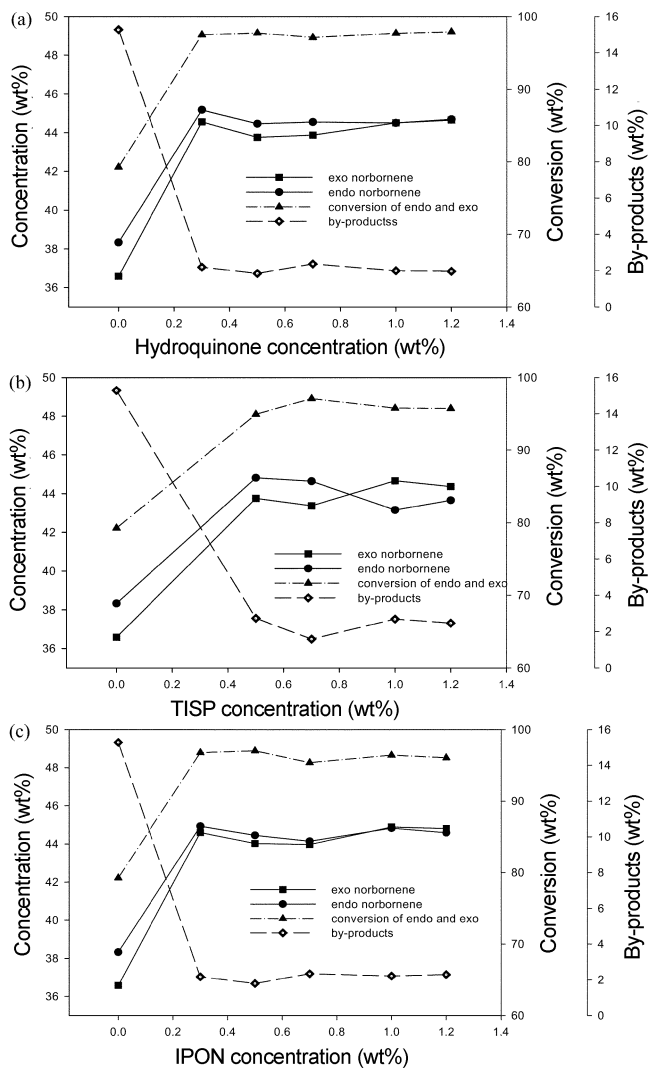
Fig. 10. The effect of TISP concentration on CPD and DCPD conversion in C5-fraction at 180 °C.

CPD와 BA의 Diels-Alder 반응에 중합방지제를 첨가하였을 때 *exo* 노보넨과 *endo* 노보넨은 약 89 wt%가 생성되었다. 하지만 미반응된 BA와 DCPD를 제외하면 *exo* 노보넨과 *endo* 노보넨의 전환율은 97%를 넘는다. 이는 중합방지제를 넣지 않았을 때 노보넨의 생성량(79.24%)과 비교하면 *exo* 노보넨과 *endo* 노보넨 생성량이 높아진 결과를 가져왔다. 이러한 결과는 중합방지제를 넣지 않았을 때 부가 생성물 15.28 wt%보다 중합방지제를 첨가하였을 때 1/8의 낮은 부가물을 생성(1.79-2.37 wt%)하기 때문이다. 이는 부반응물이 적게 생성되면서 *exo* 노보넨과 *endo* 노보넨의 생성량과 전환율이 높아지는 것을 실험을 통해 보여주고 있다. *exo* 노보넨과 *endo* 노보넨의 전환율을 높이는 것 중 중요한 요소는 부반응의 억제라 할 수 있고, 이 실험에 사용되어진 중합방지제는 부반응 억제에 적합하다고 판단되어진다. 중합방지제의 농도에 따른 생성량과 전환율을 Table 2에 나타내었다.

Fig. 11에서는 중합방지제인 hydroquinone, TISP, IPON의 농도에 따른 *exo* 노보넨과 *endo* 노보넨의 생성량과 전환율, 부산물 생성량을 보여주고 있다. 중합방지제가 첨가되지 않은 상태보다 중합방지제가 첨가된 상태가 *exo* 노보넨과 *endo* 노보넨의 생성비는 별로 영향이 없음을 본 실험을 통해서 알 수 있었다.

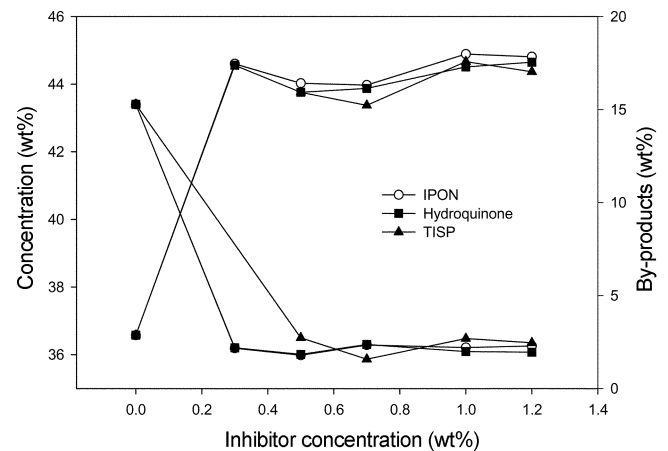
Table 2. The effect of inhibitor type and concentration on the ratio of endo/exo conversion (at 180 °C)

Inhibitor		Exo norbornene (wt%)	Endo norbornene (wt%)	Exo+endo conversion (wt%)	Byproduct (wt%)
Without inhibitor		36.58	38.33	79.24	15.28
Hydroquinone	0.3 wt%	44.56	45.17	97.48	2.19
	0.5 wt%	43.76	44.46	97.72	1.84
	0.7 wt%	43.87	44.54	97.10	2.37
	1.0 wt%	44.51	44.50	97.68	1.99
	1.2 wt%	44.65	44.69	97.88	1.96
TISP	0.5 wt%	43.76	44.82	94.92	2.73
	0.7 wt%	43.37	44.64	97.07	1.58
	1.0 wt%	44.67	43.15	95.77	2.69
	1.2 wt%	44.37	43.66	95.72	2.46
IPON	0.3 wt%	44.60	44.93	96.76	2.17
	0.5 wt%	44.03	44.45	97.01	1.79
	0.7 wt%	43.97	44.14	95.36	2.34
	1.0 wt%	44.89	44.83	96.40	2.21
	1.2 wt%	44.81	44.59	96.04	2.29

**Fig. 11. The effect of inhibitors on the ratio of endo/exo products in the reaction of CPD and BA.**

3-2-2. 중합방지제의 종류에 따른 영향

Fig. 12는 각각의 중합방지제의 종류에 따라 exo 노보넨의 생성량과 부산물 생성량 차이를 보여주고 있다. 중합방지제의 종류에 따라 exo

**Fig. 12. The effect of inhibitor type on exo norbornene.**

노보넨과 endo 노보넨의 생성량에는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 C5 유분내의 중합반응의 반응과정 실험결과를 토대로 고순도의 CPD를 얻는 공정 내에서의 부가 반응을 최대한 억제하기 위한 중합방지제의 선정, 중합방지제의 양을 선정하고 또한 온도별 선택된 중합방지제의 양을 바꾸어서 중합되는 정도를 관찰하여 CPD 생산 시 각 공정별 최적의 조건을 결정하는 것이다. 또한 CPD와 BA의 Diels-Alder를 통한 반응시 중합에 의하여 생성되는 불순물을 줄이기 위하여 중합방지제 역할의 연구, 중합방지제를 통해 이성질체(endo/exo) 비율을 조절할 수 있는가에 관하여 연구하였다. 연구 실험결과로부터 낮은 온도에서보다 높은 온도(180 °C)에서 CPD의 DCPD로의 이량화 반응 혹은 DCPD의 CPD로의 단량화 반응이 CPD와 다른 부가적인 반응보다 우세하기 때문에 CPD, DCPD는 낮은 활동성 즉 안정함을 보여주었고, 온도가 낮아짐에 따라 높은 속도 상수를 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 분리 공정에서 온도는 큰 영향을 나타내었다. 중합 방지제 TISP의 사용은 CPD와 DCPD의 전환율에 있어서 다른 중합 방지제의 사용과 비교해볼 때 낮은 전환율을 보여주었다. 높은 농도의 중합 방지제는 CPD의 전환율을 더욱더 안정한 상태로 이끌었다.

CPD와 BA의 Diels-Alder 반응에 중합방지제를 첨가하였을 때 1/8의 낮은 부가물 생성(1.79-2.37 wt%)을 보여주었고, 부반응물이 적게 생성

되면서 *exo* 노보넨과 *endo* 노보넨의 생성량과 전환율이 높아졌다. *Exo* 노보넨과 *endo* 노보넨의 전환율을 높이는 것 중 중요한 한 요소는 부반응의 억제라 할 수 있고, 이 실험에 사용되어진 중합방지제는 부반응 억제에 적합하다고 판단되어진다. 또한 중합방지제를 사용함으로써 *exo* 와 *endo*의 선택도는 중합 방지제의 종류에는 별로 영향이 없음을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 중기거점사업 “노보넨 유도체 제조기술 개발”으로 수행되었다. 산업자원부 및 삼성중합화학의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Vathauer, M. and Kaminsky, Walter, “Omopolymerizations of α -Olefins with Diastereomeric Metallocene/MAO Catalysts,” *Macromolecules*, **33**, 1959-1995(2000).
2. Stahl, W. F., “Cyclopentadiene/Dicyclopentadiene,” *Chemical Econom-*

ics Handbook, 1-10(1995).

3. Gresbaum, K. and Honicke, D., “Cyclopentadiene and Cyclopentene,” **A8**, 227-237(1996).
4. Heinz, B. S., Alt, F. P. and Heitz, W., “Pd(II)-Catalyzed Vinylic Polymerization of Norbornene and Copolymerization with Norbornene Carboxylic Acid Esters,” *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 251-256(1998).
5. Jo, D. H. and Lee, D. K., “Development of the Manufacturing Technologies on Norbornene Derivatives,” (2002).
6. Arndt, M. and Gosmann, M., “Transition Metal Catalyzed Polymerization of Norbornene,” *Polymer Bulletin*, **41**, 433-440(1998).
7. Palmova, I., Kosek, J., Schöngut, J., Marek, M. and Stepanek, K., “Experimental and Modeling Studies of Oligomerization and Copolymerization of Dicyclopentadiene,” *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 927-935(2001).
8. Bacskey, G. B. and Mackie, J. C., “The Pyrolysis of Cyclopentadiene: Quantum Chemical and Kinetic Modelling Studies of the Acetylene Plus Propyne/Arylene Decomposition Channels,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2467-2473(2001).