

p-DCPD 제조 및 보트소재적용 연구 A Study on the Polymerization of Dicyclopentadiene Production and Applied to Boats Materials

김시영* · 구수진** · 주창식*** · 박주영****†

Si-Young Kim*, Su-Jin Koo**, Chang-Sik Ju*** and Joo-Young Park****†

(Received 08 September 2015, Revision received 05 October 2015, Accepted 05 October 2015)

Abstract : *p*-DCPD were prepared by in-suit ROMP polymerization using MoCl₅ and Et₂AlCl. The results showed that MoCl₅:Et₂AlCl:DCPD mole ratio of 1:2.0:350 had the curing-time of 60sec and crosslinking degree of 90.44%. The curing time of DCPD polymerization by MoCl₅/Et₂AlCl was shortened, and monomer conversion and crosslinking degree were decreased with temperature and the number of moles of MoCl₅ and Et₂AlCl. MoCl₅ and Et₂AlCl is damaged its function by the reaction with the air in the atmosphere and didn't proceed the polymerization properly.

Key Words : DCPD(Dicyclopentadiene), *p*-DCPD, Et₂AlCl(Diethylaluminumchloride), MoCl₅, ROMP

1. 서 론

산업기술의 발달과 다양한 기능을 요구하는 제품의 수요 증가로 인하여 특수한 조건에서 기능을 발휘할 수 있는 소재 및 부품개발이 요구되고 있다.¹⁾ 고분자 소재는 금속재료에 비하여 가볍고, 가격이 저렴하며, 화학적 특성이 우수하며 종류가 다양하기 때문에 폭넓게 연구되고 있다.²⁾

고분자 소재 중 불포화 폴리에스테르(Unsaturated Polyester Resin)는 기계적 성질 및 형태 안전성이 우수하며, 그 기능을 기반으로 하여 Orthophthalic, Isophthalic, DCPD 수지 등 다양하게

분류하고 있다.

Dicyclopentadiene(DCPD) 수지는 나프타 분해공정 중 에 부생하는 C₅유분을 분리정제 하여 추출한 물질로서 상온에서 무색 고체이며, Fig. 1과 같이 노보넨과 사이클로펜텐이 결합한 구조를 가지고 있다.

p-DCPD의 합성은 DCPD를 텅스텐 촉매^{3,4)}나 몰리브덴 촉매^{5,6)}, 루테튬 촉매^{7,8)}를 이용하여 개환복분해중합반응(Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP)시켜 이루어지며⁹⁻¹¹⁾, 점성이 낮고 경화시간이 5분 이내로 매우 짧다는 특성을 가진다. 중합경로는 Fig. 2와 같다.

중합된 *p*-DCPD는 충격강도와 굴곡강도가 매우 우수하며, 저온에서 높은 내충격성을 유지하기 때

****† 박주영(교신저자) : 경남지역산업 평가단

E-mail : iram@irpe.or.kr, Tel : 055-259-3408

* 김시영 : 부경대학교 기계시스템공학과

** 수진 : 부경대학교 방위과학기술연구소

*** 주창식 : 부경대학교 화학공학과

****† Joo-Young Park(corresponding author) : Foundation of

Gyeongnam Institute for Regional Evaluation.

E-mail : iram@irpe.or.kr, Tel : 055-259-3408

* Si-Young Kim : Department of Mechanical System Engineering Department , Pukyong National University.

** Su-Jin Koo : Institute of Defense Science & Technology, Pukyong National University.

*** Chang-Sik Ju : Department of Chemical Engineering, Pukyong National University.

문에 산업용기계, 자동차 범퍼, 농기계 산업에 사용되고 있다.¹²⁾ 특히, 레이저보트 제조용 유리섬유강화 UPR(Unsaturated Polyester Resin)에 사용되는 DCPD가 PA(Phthalic Anhydride)를 대체하기 시작하면서 UPR 생산에 이용되는 DCPD 소비가 UPR 소비보다 더 빠른 속도로 증가하고 있다.

본 연구에서는 해양레저용 소형보트에 적용 가능한 *p*-DCPD를 개발할 목적으로, DCPD에 폴리브덴 촉매(MoCl₅)와 활성제로 Diethylaluminum Chloride(Et₂AlCl)를 사용하여 *p*-DCPD를 중합하고 조작변수들이 *p*-DCPD 중합에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다.

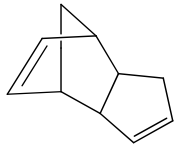


Fig. 1 Chemical structure of DCPD

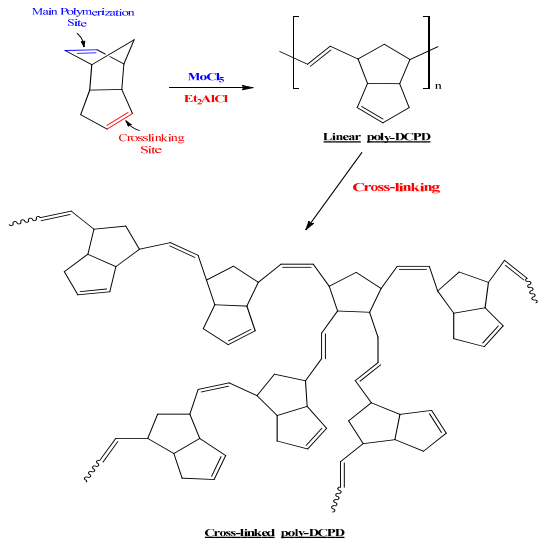


Fig. 2 ROMP reaction of DCPD

2. 실험

2.1 *p*-DCPD 제조원료

본 연구에서 *p*-DCPD 원료로는 녹는점이 33°C로 상온에서 고체상태로 존재하고 끓는점 170°C,

밀도 0.986g/cm³인 DCPD(Aldrich사, 미국)를 사용하고, 주촉매는 MoCl₅(Aldrich사, Puriy 99.99%)를 사용하였다. 상온에서 흑갈색 파우더로 존재하며 공기와 접촉 시 공기 중에 있는 산소와 반응하여 촉매의 기능을 상실하므로 질소분위기에서 보관 하였다.

활성제인 Et₂AlCl(Aldrich사, 미국)는 반응성이 너무 강하여 핵산 용매에 Et₂AlCl 1mol이 녹아 있는 용액상태의 제품을 사용하였다.

촉매 분산액으로는 *p*-Cresol(Aldrich사, Puriy 99%)을 사용하였다.

2.2 *p*-DCPD의 제조방법

질소 분위기 하에서 *p*-cresol에 주촉매 MoCl₅를 넣고 12시간 이상 충분히 교반하여 촉매액을 제조하였다. 250ml 둥근바닥 플라스크에 DCPD를 넣은 후 질소를 사용하여 플라스크내의 공기를 완전히 제거하고 질소 분위기 하에서 온도를 80°C로 유지하면서 DCPD를 완전히 용해시켰다. 100ml 비이커에 DCPD용액과 촉매액을 넣고 5분 정도 교반하여 “반응액 A”를 제조하였다. 동일한 방법으로 250ml 둥근바닥 플라스크에 DCPD용액과 활성제 Et₂AlCl 넣은 후 질소를 사용하여 플라스크내의 공기를 완전히 제거하고 질소 분위기 하에서 온도를 80°C로 유지하면서 5분 정도 교반하여 “반응액 B”를 제조하였다. 제조된 반응액 A와 B를 사용하여 반응사출성형법(Reaction Injection Mold, RIM)으로 *p*-DCPD를 제조하였다.

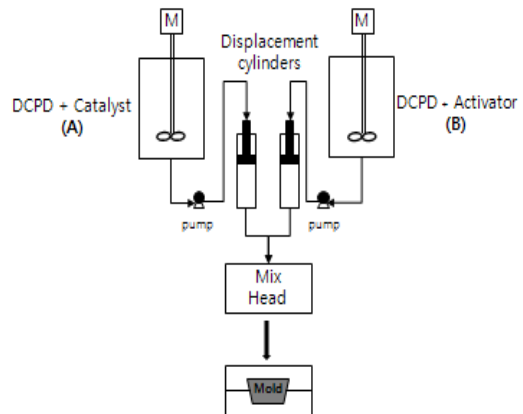


Fig. 3 Schematic diagram of RIM process

반응사출성형(RIM)이란 서로 다른 성분을 압축프레스를 통해 고압으로 Mixing Head에 넣어 균일하게 섞은 후, 몰드에 주입하고 몰드내에서 경화시켜 제품을 제조하는 방법으로, 주축매를 함유한 DCPD용액(A 용액)과 활성제를 함유한 DCPD용액(B 용액)을 제조하여 Fig. 3과 같이 Mixing Head에 혼합하여 몰드에 연속적으로 주입하여 p-DCPD를 중합시켰다.

2.3 가교밀도 측정

가교밀도(Cross-linking)는 p-DCPD의 가교 정도를 나타내는 것으로 중량법에 의하여 측정하였다(식 1). 가교결합이 일어난 p-DCPD 수지는 톨루엔 용액에 잘 용해되지 않지만, 가교결합이 일어나지 않은 수지는 톨루엔 용액에 잘 녹는다. 이러한 점을 이용하여 시편의 무게를 측정 후 톨루엔 용액에 1시간 동안 담근 후 세척, 건조하여 무게를 측정하여 톨루엔 처리 전·후의 무게차에 의하여 가교밀도를 측정하였다.

$$\text{가교밀도}(\%) = \frac{\text{톨루엔용액 처리 후 무게}(gr)}{\text{톨루엔용액 처리 전 무게}(gr)} \times 100 \quad (1)$$

2.4 경화속도 측정

경화속도의 측정은 몰드에 A, B용액을 주입한 시점으로부터 시작으로 몰드안에서 완전히 경화될 때까지의 시간을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 몰리브덴 촉매(MoCl₅) 투입량의 영향

p-DCPD의 중합반응은 주축매와 활성제의 투입량에 따라 경화속도(Curing time)와 가교밀도(Cross-linking yield)가 달라지고, 이러한 원인에 의해 기계적 물성치가 달라진다.

본 연구에서는 주축매의 투입량을 1몰(mol), 활성제 투입량을 1몰로 고정하고 중합온도를 50℃로 유지하면서, DCPD의 투입량을 350~700몰(mol)로 변화시키면서 중합반응을 관찰 하였다. Fig. 4를 보면 DCPD 투입량이 증가 할수록 경화속도가 증가 하지만 500몰 이상에서는 중합반응이 전혀

일어나지 않았다.

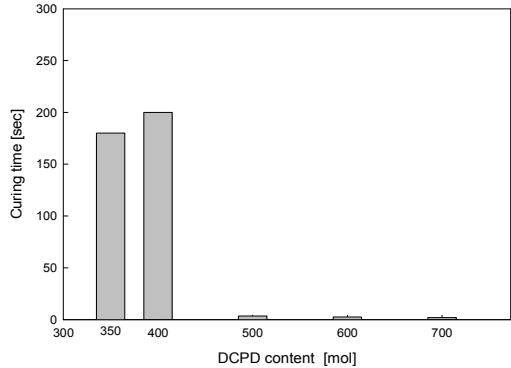


Fig. 4 The effect of DCPD content on the curing time of p-DCPD.

선행 연구결과에 의하면 주축매와 DCPD의 비가 1:400에서 1:533일 때 최적의 중합 결과를 나타내었다고 보고되었지만,¹²⁾ 본 연구에서는 경화가 일어나지 않거나 부분적으로 경화가 진행되었다. 이러한 이유는 A, B용액 제조 및 중합 시 공기를 차단하기 위하여 Glove box를 사용하지만, 장비가 고가이고 조작이 불편하기에 본 연구에서는 질소풍선을 사용하여 질소를 반응기 내부로 흘려 반응기내의 공기를 완전히 제거한 후 중합반응을 진행 하였지만, 일부 제거되지 않고 잔존하는 공기가 활성제 및 주축매와 반응하여 촉매의 활성을 떨어뜨린 것으로 추측된다.

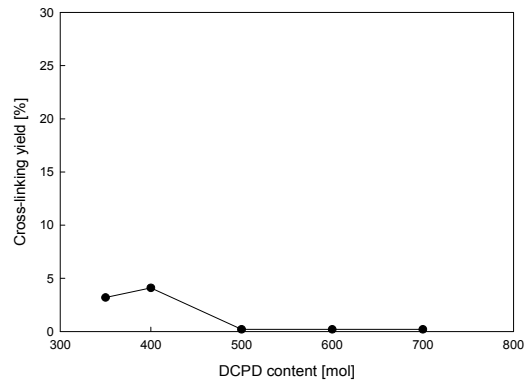


Fig. 5. The effect of DCPD content on the cross-linking yield of p-DCPD.

가교밀도를 측정한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 보면 주축매와 DCPD의 비가 1:350에서 1:400 사이에서 5% 이하의 아주 적은 가교밀도를 나타내었다.

3.2 활성제(Et₂AlCl)투입량의 영향

주축매를 1몰로 고정하고 DCPD 투입량을 350, 400, 500몰로 변화시키면서 활성제의 투입량을 1.2~2.0몰로 중합반응을 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면 활성제 투입량이 증가할수록 경화속도가 빨라지는 것으로 나타났지만, 완전히 경화되지는 않고 부분적으로 경화반응이 진행되는 것이 관찰되었다. 주축매 : 활성제 : DCPD의 비가 1 : 2.0 : 350 일 때 경화속도는 60 초로 가장 빨랐다. 또한, 주축매 : DCPD의 비가 1 : 500인 경우는 활성제 투입량을 증가 시켜도 중합반응이 진행되지 않았다. 이러한 원인은 A, B용액 제조 시 완전히 제거되지 않고 잔존하는 공기가 활성제 및 주축매와 반응하여 축매의 활성을 저하시킨다. 그 결과, DCPD 내의 노보텐 부분의 이중결합은 축매에 의해 개환되어 선형의 DCPD (Linear DCPD)는 형성이 잘된다. 하지만 축매 활성 저하로 인하여 DCPD의 사이클로펜텐 부분의 이중 결합의 개환이 부분적으로 발생하여 가교반응에 의한 network 구조의 DCPD(p-DCPD)가 잘 형성되지 않은 것으로 추측된다.(Fig. 2)

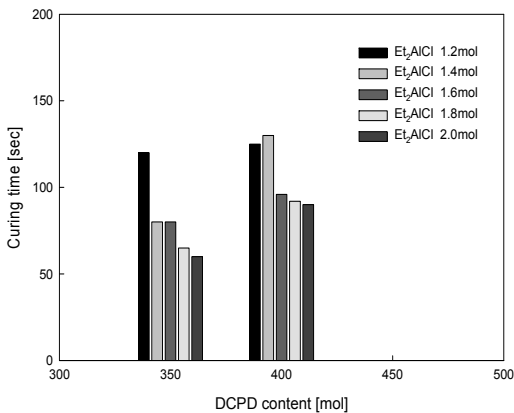


Fig. 6 The effect of Et₂AlCl content on the curing-time of p-DCPD.

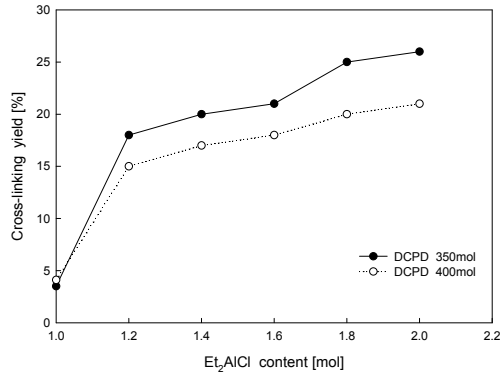


Fig. 7 The effect of Et₂AlCl content on the cross-linking yield of p-DCPD.

활성제 투입량 변화에 따른 가교밀도를 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

가교밀도는 활성제 투입량이 증가 할수록, 증가하는 경향을 보이지만 1.8몰 이상에서는 변화가 없었다. DCPD 투입량은 350몰의 경우가 400몰보다 높은 결과를 나타냈다.

3.3 중합온도의 영향

주축매 : 활성제 : DCPD의 비를 1 : 2.0 : 350으로 고정하고 중합온도를 50°C, 60°C, 70°C 및 80°C로 변화 시키면서 경화속도 및 가교밀도를 측정한 결과를 Fig. 8-9에 나타냈다.

Fig. 8-9를 보면 중합온도는 경화속도 및 가교밀도는 전혀 영향을 미치지 않았다.

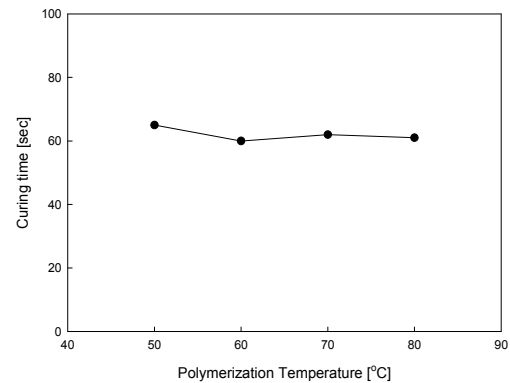


Fig. 8 The effect of polymerization temperature on the curing-time of p-DCPD.

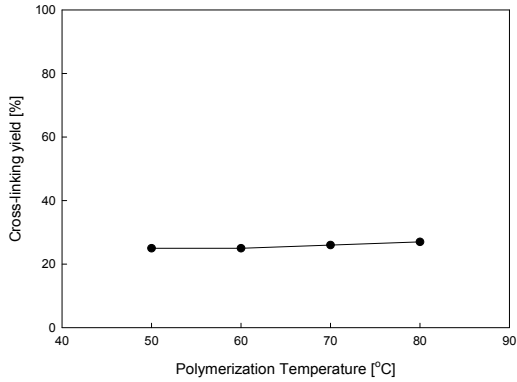


Fig. 9 The effect of polymerization temperature on the cross-linking yield of p-DCPD.

3-4. 경화시간의 영향

경화시간의 변화에 따른 가교밀도를 측정하기 위하여 주축매로서 활성제 : DCPD의 비율을 1 : 2.0 : 350으로 고정하고 중합온도를 50°C로 유지하면서 경화시간을 1시간에서 12시간으로 변화시킨 결과를 Fig. 9에 나타냈다. Fig. 9를 보면 경화시간이 증가하여도 가교밀도는 변화 없었다. 일반적으로 고분자 재료는 경화시간이 증가하면 고분자 사슬사이의 가교결합이 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그러나 DCPD의 경우는 초기에 형성된 선형 및 가교결합이 시간 증가하여도 선형결합이 가교결합의 전이 현상이 나타나지 않았다.

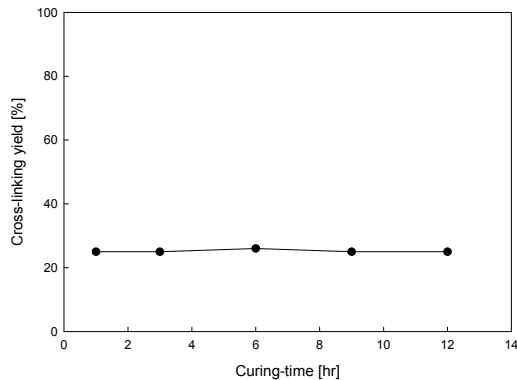


Fig. 9 The effect of cross-linking yield on the curing-time of p-DCPD.

3.5 모형선 제작 및 실험

현재 유통되고 있는 수지화 된 DCPD 용액 (METTON, USA)을 구입하여 실측 선형을 바탕으로 모형선은 축척비 $\lambda = 6.000$ 으로 축소 후 제작하였다. 모형선의 모양은 Fig. 10에 나타내었으며, 실험 케이스에 따른 실선의 주요 제원을 Table 1에 정리하였다.

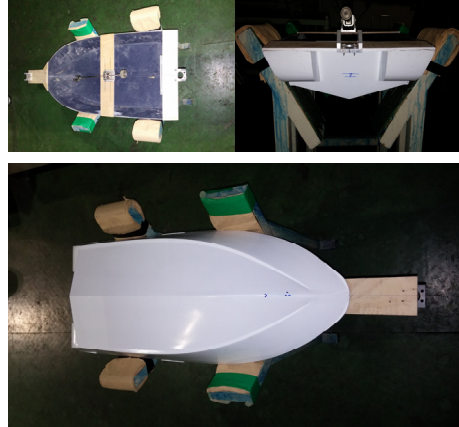


Fig. 10 Photographs of the Model Ship.

Table 1 Main Particulars of 4.5m boat.

선형시험 준비 SHEET				
◆시험대상선 : 4.5m급 레저보트 ◆시험일자 : 2015. 4. 7 ~ 2015. 4. 7 ◆시험항목 : 파형관측 및 저항특성 비교시험 ◆Scale : 1 / 6.000				
Particulars	Cond.1 (Design draft)		Cond.2 (0.1m FWD Trim)	
	Ship	Model	Ship	Model
LBP (m)	4.500	0.7500	4.500	0.7500
LWL (m)	3.775	0.6292	3.748	0.6247
B (m)	1.900	0.3167	1.900	0.3167
D (m)	0.780	0.1300	0.780	0.1300
d (m)	df	0.300	0.050	0.310
	da	0.300	0.050	0.290
	deq.	0.300	0.050	0.300
LCG (m)	1.725	0.2875	1.725	0.2875
LCB (m)	1.725	0.2875	1.839	0.3065
LCF (m)	1.780	0.2967	1.838	0.3063
S (m**2)	5.625	0.1563	5.512	0.1531
▽ (m**3)	0.773	0.0036	0.726	0.0034
Displacement (Ton)	0.792	0.0037	0.744	0.0034
KB (m)	0.199	0.0332	0.194	0.0323
투영면적(m**2)	-	-	-	-
선형계수	CB	0.4200	0.4010	
	CP	0.8120	0.7690	
	CW	0.7680	0.7770	
	CM	0.5180	0.5220	

3.6 보트 모형선 실험 검토

실선의 유효마력을 추정하기 위한 시험으로 ITTC 1978 방법에 정의된 2차원 저항 추정법을 사용하였다. p-DCPD 재질로 제작된 모형선의 선도, 모형선의 저항계수, 실선의 저항성능 및 항주시의 모형선 사진을 다음과 같이 정리하였다. Fig. 11은 모형시험을 통한 Cond.1(Design Cond.) 및 Cond.2(0.1m FWD Trim Cond.)의 실선의 유효마력 곡선을 나타냈다.

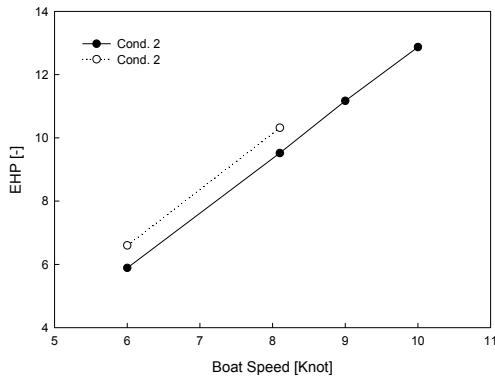


Fig. 11 Curves of EHP

4. 결 론

1. 주축매 : DCPD의 비율이 1 : 500 이상에서는 중합반응이 진행되지 않았고, 1 : 350에서 1 : 400 사이에서는 부분적으로 중합반응이 진행되었으며 가교밀도는 5% 이하로 나타났다.
2. 활성제 투입량이 증가할수록 경화속도는 빨라지지만 완전히 경화되지는 않고 부분적으로 경화반응이 진행되었으며, 주축매 : 활성제 : DCPD의 비가 1 : 2.0 : 350 일 때 경화속도는 60초로 가장 빨랐다. 이때의 가교밀도는 25% 였다.
3. 가교밀도는 활성제 투입량이 증가 할수록, 증가하는 경향을 보이지만 1.8몰 이상에서는 변화가 없었다. 또한, DCPD 투입량은 350몰의 경우가 400몰보다 우수한 결과를 나타냈다.
4. 중합온도 및 경화시간은 경화속도 및 가교밀도는 전혀 영향을 미치지 않았다.

5. Glove box 대신 질소풍선을 사용하여 중합시킨 결과 주축매 및 활성제가 반응기 내부에 잔존하는 공기와 반응하여 그 기능을 상실하여 부분적으로 경화 반응이 일어나고 더 이상 진행되지 않은 것으로 판단된다.
6. 보트 소재로 적용하기 위하여 모형선을 제작하여 저항실험을 수행한 결과, 조건 1 및 2에서 보는 바와 같이 속도 증가에 따른 유효 마력을 측정한 결과 모두 긍정적인 증가 경향을 보여 실선 제작에 도움이 될 것으로 보인다.

후 기

이 논문은 2015년 부경대학교 자율창의학술연구비(2015년)로 연구되었음.

References

1. E. B. Kim, S. J. Koo, S. G. Jeong and S. H. Kim, 2014, "A Study on the Mechanical Properties of Composite Materials of Polyurethane Resin and CuO", J. Kor. Soc. Power Sys. Eng., 18(5), pp. 106-114.
2. J. K. Lee, H. O. Choi, E. B. Kim, S. Y. Kim and C. S. Ju, 2010, "Surface Resistance and Tensile Strength of Polyester Resin by Anti-static Agents", Kor. Chem. Eng. Res., 48(5), pp. 638-642.
3. S. Hayano, H. Kurakata, Y. Tsunogae, Y. Nakayama, Y. Sato and, H. Yasuda, 2003, "Stereospecific Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cycloolefins Using Novel Molybdenum and Tungsten Complexes Having Biphenolate Ligands. Development of Crystalline Hydrogenated Poly(endo-dicyclopentadiene) and Poly(norbormene)", Macromolecules, 34, pp. 7422-7431.
4. T. A. Davidson, and K. B. Wagener, 1998, "The polymerization of dicyclopentadiene : an investigatin of mechanism", J. Mole. Cataly. A.,

- 133, pp. 76-74.
5. G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park and, R. R. Schrock, 1991, "Living Ring-Opening Metathesis Polymerization of 2,3-Difunctionalized 7-Oxanorbornenes and 7-Oxanorbornadienes by Mo(CHCMe₂R)(N-2,6-C₆H₃-i-Pr₂)(O-t-Bu)₂ and Mo(CHCMe₂R)(N-2,6-C₆H₃-i-Pr₂)(OCMe₂CF₃)₂", J. Am. Chem. Soc., 113, pp. 6899-6907.
 6. L. Hu, Y. D. Hu, M. Pan-pan, H. Yu-xin, and Z. Yu-qing, "Study on the polymerization of dicyclopentadiene with molybdenum based ring-opening metathesis polymerization catalysts", 2012, www.cnki.com.cn.
 7. P. Schwab, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, 1996, "Synthesis and Applications of RuCl₂(=CHR')(PR₃)₂ : The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity", J. Am. Chem. Soc., 118, pp. 100-110.
 8. S. T. Nguyen, and R. H. Grubbs, 1993, "Synthesis and Activities of New Metathesis Single-Component Ruthenium Based Olefin Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 115, pp. 9858-9859.
 9. M. R. Kessler, and S. R. White, 2002, "Cure Kinetics of the Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene", J. Poly. Sci. Part A : 40, pp. 2373-2383.
 10. P. J. Hine, T. Leejarkpai, E. Khosravi, R. A. Duckett, and W. J. Feast, 2001, "Structure property relationships in linear and cross-linked poly(imidonorbornenes) prepared using ring opening metathesis polymerization (ROMP)", Polymer, 42, pp. 9413-9422.
 11. K. Ivin, and J. Mol, 1997, "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization", Academic Press(London).
 12. C. H. Hong, S. W. Song, B. U. Nam, B. J. Cha, and B. J. Kim, 2006, "Preparation of Poly-DCPD/Silicate Nanocomposites and Their Physical and Mechanical Properties", Polymer of Kor., 30, p. 3.