

## *N*-Methyl-*p*-Aminophenol의 酸化重合機構 및 生成重合體의 熱特性\*

崔 奎 碩

漢陽大學校 工科大學 化學工學科  
(1972. 7. 22 접수)

### The Mechanism to Oxidative Polymerization of *N*-Methyl-*p*-Aminophenol and Thermal Characteristics of the Polymer Formed

Kyu Suck Choi

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Hanyang University, Seoul, Korea

(Received July 22, 1972)

要約: *N*-methyl-*p*-aminophenol은, 酸素存在下, 철-킬레이트(Fe(III)-EDTA) 水溶液中에서 酸化重合하여 黑色의 Oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol)을 定量的으로 生成한다.

이 酸化重合過程에서 單量體中の N에 結合된 CH<sub>3</sub> group이 일부 脫離되는데, 이것은 oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol)을 아세톤처리하여 얻은 아세톤可溶部와 不溶部의 赤外線스펙트럼에서  $\delta_{\text{asym}} \text{CH}_3$  1460 cm<sup>-1</sup> 및  $\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$  1380 cm<sup>-1</sup>의 吸收가 後者の 경우 현저히 弱화된 것으로 明白하다.

N<sub>2</sub> 氣流中에서 每分 2°C의 上昇速度로 行한 TGA 分析結果, 600°C에서 약 40%의 重量損失을 나타내며, CH<sub>3</sub> 置換基가 없는 *p*-aminophenol보다 耐熱性이 떨어진다. 또한 이 生成올리고머의 He 氣流中에서 행한 熱分解反應에서의 生成物은 單量體인 *N*-methyl-*p*-aminophenol과 물이 確認되었고 分解가스로부터는 gas chromatography에서 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 등이 確認되었다.

生成올리고머의 熱處理에서는 일부는 1次元的인 構造가 切斷되어 單量體로 分解되지만, 대부분은 melt polycondensation이 일어나 더 큰 重合體로 변함과 동시에 熱에 安定한 環式構造로 변하여 감이 確認되었다.

**Abstract** *N*-Methyl-*p*-aminophenol was polymerized by oxidative coupling in the aqueous iron chelate solution in the presence of oxygen, and black precipitate of oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol) was formed quantitatively.

In this oxidative polymerization reaction, methyl group attached to N in the monomer was partly eliminated, and it was clarified by the infrared spectra from the fact that the absorption of  $\delta_{\text{asym}} \text{CH}_3$  1460 cm<sup>-1</sup> and  $\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$  1380 cm<sup>-1</sup> in acetone insoluble fraction was much weaker than that in acetone soluble fraction.

From Thermo-gravimetric analysis, oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol) showed about 40% weight

loss at 600°C, and it was less heat-resistant than oligo (*p*-aminophenol) that methyl group was not contained.

In pyrolysis of oligo- (*N*-methyl-*p*-aminophenol) in He atmosphere, monomer *N*-methyl-*p*-aminophenol and water were formed, and in the pyrolytic gases, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> were detected by gas chromatography.

From the above facts, to the structural change on oligo- (*N*-methyl-*p*-aminophenol) when it was heat-treated, it was considered that original linear structure was partly degraded, and the most of the oligomer was to go in with melt polycondensation to form polymer, and heat-resistant cyclic structure was formed at a time.

## 1. 序 論

*p*-Aminophenol, *p*-phenylenediamine 등과 같이 活性水素(易動性水素)를 가진 芳香族아민類나 페놀類의 化合物들은 Fe-Chelate 水溶液中 酸素存在下에서 용이하게 酸化重合을 일으키며<sup>1-6</sup>, 生成된 올리고머들은 酸化還元性<sup>3</sup> 뿐만아니라, 비교적 좋은 耐熱性<sup>5</sup>을 띠는 사실에 관해서는 이미 발표하였다.

本研究에서는 *N*-methyl-*p*-aminophenol을 Fe-EDTA 水溶液系에서 酸素存在下, 酸化重合하여 生成된 oligo- (*N*-methyl-*p*-aminophenol)을 熱分解하여 그 分解生成物을 確認하고, 加熱에 의한 構造變化를 明白히 함으로써, 耐熱特性에 대한 構造를 밝히는 데 目的이 있다.

## 2. 實 驗

2-1 試藥類 3價의 鐵鹽은 黃酸第2鐵암모늄(NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O)의 試藥特級の 것을 사용하였으며, *N*-Methyl-*p*-aminophenol은 日本東京化成工業株式會社の 試藥特級の 것을, ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt(EDTA·2Na)는 日本 Kisida 化學株式會社の 試藥特級の 것을 사용하였다.

Fe(III)-EDTA는 黃酸第2鐵암모늄과 EDTA·2Na를 純水에 각각 별도로 溶解한 후 두 액을 물비 1:1로 混合하여 調製한 水溶液狀態의 것을 그대로 사용하였다.

2-2 重合 1l의 4口플라스크에 冷却管, 水銀封攪拌裝置, 滴下漏斗, O<sub>2</sub>供給管을 장치하고, 一定量의 單量體溶液과 Fe-chelate 水溶液(물비

1:1/10)을, 滴下漏斗를 통해서, 加한후 pH 8 (NaOH 水溶液으로 조절)에서 攪拌과 同時에 O<sub>2</sub>를 供給하면서 60°C 恒溫槽內에서 10時間 重合시켰다.

重合速度는 前報<sup>1-3</sup>에서와 같은 原理 및 裝置에 따라, 恒溫恒壓에서의 酸素吸收量을 測定하는 方法에 依해서 行했다.

2-3 重合體의 分離 및 精製 重合反應이 끝난 혼합액은 0.1N-HCl로써 pH 7로 맞춘 후 濾過하고 純水로써 반복하여 洗滌하고 60°C oven 中에서 乾燥시킨 후 眞空乾燥시켰다. 다음 아세톤으로 처리하여 아세톤 可溶部와 不溶部로 分離하고 각각에서 溶媒를 溜去한 후 眞空乾燥시켰다.

2-4 熱分解 oligo- (*N*-methyl-*p*-aminophenol)의 熱分解는 內徑 8mm, 길이 40cm의 Pyrex 製 유리관 속에 작은 磁製 boat에 試料의 一定量을 加하고 圓筒型電氣爐로 所定溫度까지 加熱한후, 電氣爐를 試料 쪽으로 移動하는 方式을 擇하여, He 氣流中에서 行하였고, 分解가스는 gas balloon에 捕集하였다(Fig. 1).

2-5 測定 赤外線스펙트럼: Beckmann IR-18A에 의하여 KBr Pellet법으로 측정하였으며, 試料濃度는 0.5~1% 범위에서 측정하였다.

DTA 및 TGA는 Shimadzu製 differential thermal balance MTG-11에 의해서 每分 2°C의 上昇速度로 N<sub>2</sub> 氣流中에서 測定하였다.

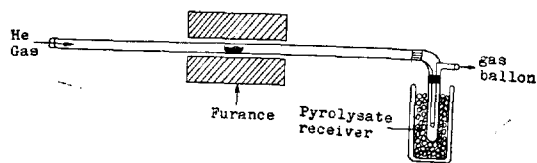
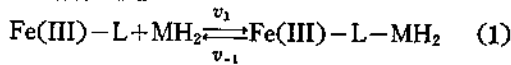


Fig. 1. Pyrolysis apparatus

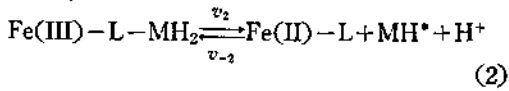
3. 結果 및 考察

3-1 酸化重合機構 Fe-chelate 水溶液系에서 O<sub>2</sub> 存在가 芳香族 diamine 이나 aminophenol 類의 酸化重合은 다음과 같은 반응으로 進行된다<sup>2-3</sup>.

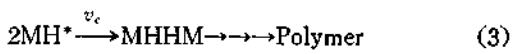
(混合錯物形成)



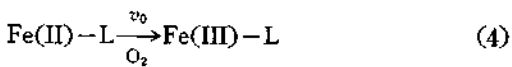
(活性化)



(Coupling)



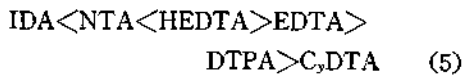
(中心金屬의 酸化)



(단, MH<sub>2</sub> : Monomer L : Ligand)  
v<sub>1</sub>, v<sub>-1</sub>, v<sub>2</sub>, v<sub>-2</sub>, v<sub>0</sub>; 反應速度

Fe(III)-EDTA 의 水溶液系에서 일어나는 酸化重合反應에 있어서 酸素吸收量과 重合體收率과는 直線關係가 成立되므로<sup>1</sup>, Fe(III)-EDTA 에 의한 p-aminophenol (PAP)과 N-methyl-p-aminophenol (MAP)의 重合速度를 酸素吸收速度로써 비교한 경우, 副反應이 일어나지 않는 pH < 8에서, MAP가 PAP보다 重合速度가 더 빠르다(Fig 2). 이것은 MAP의 pK<sub>b</sub>(8.5 이하)가 PAP의 pK<sub>b</sub>(8.5)보다 더 작으므로 鹽基性이 더 크기 때문에 v<sub>1</sub>이 더 큰 데 기인됨을 알 수 있다.

또한 이 系列의 重合反應에서 TSUCHIDA 들이 MAP의 경우 ligand 를 EDTA 이외에 IDA, NTA, HEDTA, DTPA, C<sub>3</sub>DTA 등을 사용하여 重合速度를 비교한 경우는 다음 (5)식에서 나타낸 바와 같다<sup>7</sup>.



따라서 本酸化重合反應의 速度調節段階는 (4)식으로 생각된다. EDTA 를 사용한 경우 EDTA 보다 더 速度가 빠른 것은 Fe-EDTA 는 6座配位를 하고 있으나, Fe-HEDTA 는 5座配位를

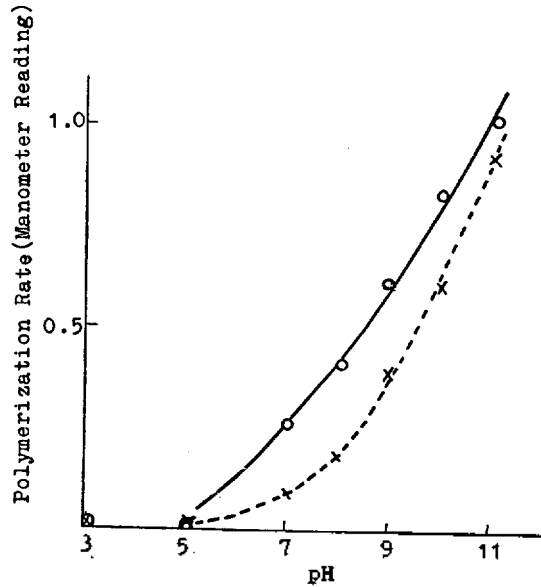


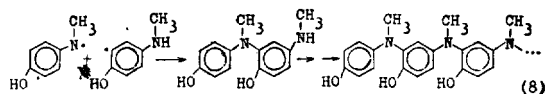
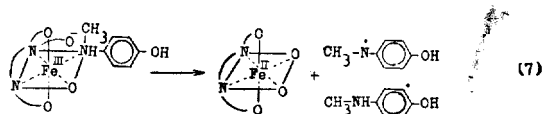
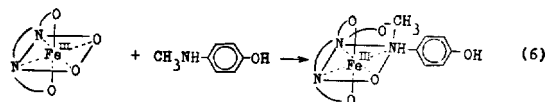
Fig. 2. Polymerization rates of m-methyl-p-aminophenol and p-aminophenol at various pH values

—○— : N-Methyl-p-aminophenol  
-×- : p-Aminophenol

하고 있기 때문이다. 이것은 PAP의 경우에서와 마찬가지로이다<sup>2</sup>.

그러므로 (1)식의 混合錯物形成에 있어서는 單量體의 鹽基度和 生成錯物의 安定度定數가 중요한 因子가 되는 것으로 믿어진다. 이와 같은 사실로부터 配位에 의한 MAP의 酸化重合反應機構는 다음과 같이 나타 낼 수 있다.

먼저 MAP가 Fe(III)-EDTA 와 配位하여 混合錯物을 형성하고 (6)식, (7)식에서처럼 1 電子酸化로 두 종류의 라디칼이 생성하고 Fe(III)



-EDTA가 생성된다. 이 라디칼들이 coupling 하면 (8)식에서 2量體를 거쳐 산화중합이 계속 되어 올리고머가 생성된다. 이때 2量體는 單量體보다 配位가 더 용이하여 混合錯物形成과 活性化는 더 용이할 것이며, 같은 방식으로 酸化重合은 계속되겠지만, 수용액계에서의 반응이므로 급격한 용해도 감소로 3~4량체 이상은 기대하기 어렵다.

3-2 DTA 및 TGA MAP의 oligomer에 대한 每分 2°C 上昇速度로 N<sub>2</sub>氣流中에서 행한 TGA分析結果는 Fig. 3와 같다. Fig. 에서 알 수 있는 바와 같이 N에 CH<sub>3</sub> group이 結合되어 있는 MAP의 경우가 PAP에 비해서 다소 重量損失이 큰 것은 CH<sub>3</sub> group으로 인해서 耐熱性이 떨어지는 것으로 생각된다. 이 결과를 각 온도에 대하여 每 50°C 上昇에 따른 重量損失을 plot하면 Fig. 4와 같으며, 400°C 부근에서 分解率이 가장 빠름을 알 수 있다.

한편 DTA에서는 약 400°C 이상에서부터 서

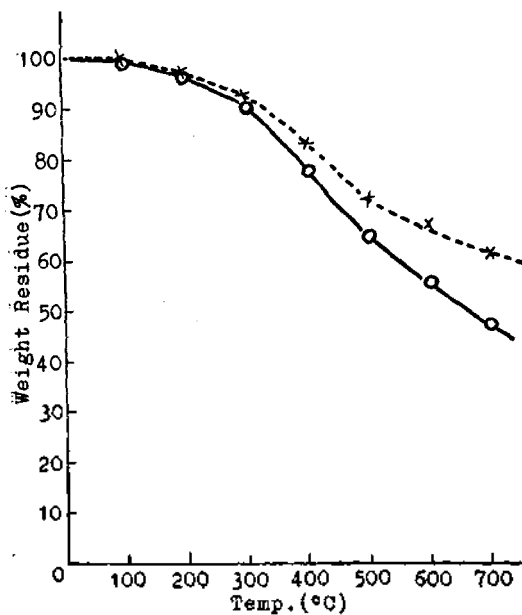


Fig. 3. TGA Curves of oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol) and oligo-(*p*-aminophenol) at the temp. Increasing rate of 2°C/min in N<sub>2</sub> atmosphere  
 -x- : Oligo-(*p*-aminophenol)  
 -o- : Oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol)

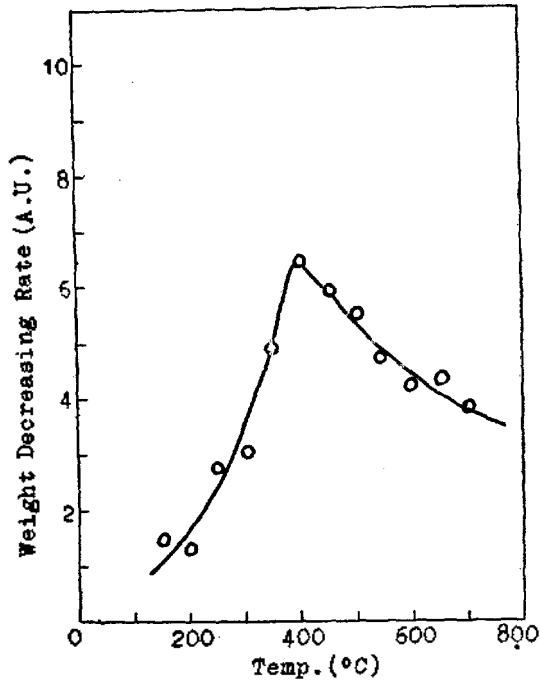


Fig. 4. Weight decreasing rate to every 50°C temperature increment at TGA

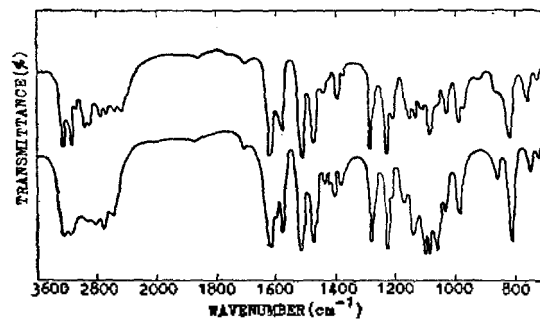


Fig. 5. IR Spectra of *N*-methyl-*p*-aminophenol and the pyrolysis solid product  
 A : pyrolysis solid product  
 B : *N*-Methyl-*p*-aminophenol

서히 吸熱反應이 일어남을 알 수 있으나 사야프한 吸熱피크는 관측되지 않는다.

3-3 熱分解 He氣流中에서 행한 熱分解反應에 있어서 分解生成物中에는 7~10% 정도의 固體生成物이 인정되는데 이것의 赤外線스펙트럼 (Fig. 5)이 單量體와 유사한 것으로 보아, 生成 oligomer는 環化되지 않은 鎖狀構造임을 알 수

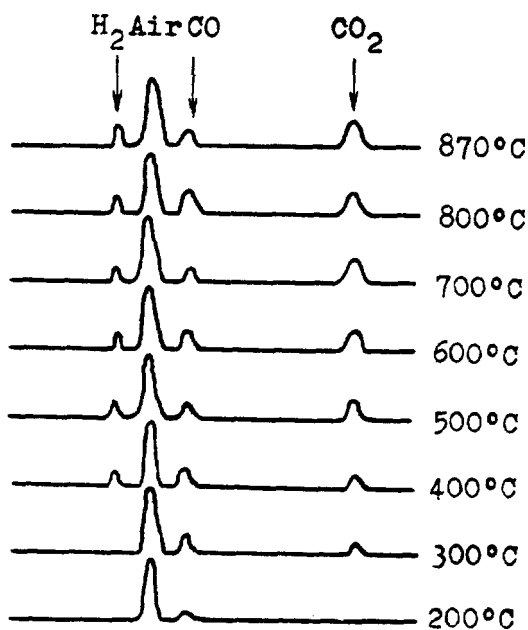


Fig. 6. Gas chromatograms of pyrolysis gas  
 Column: Activated Charcoal (6 ft)  
 Carrier gas: He (9 ml/min, 1.2 kg/cm<sup>2</sup>)  
 Temp:  
     Column 55°C  
     Detector 55°C  
 Chart Speed: 0.2 in/min  
 Instrument: Beckmann GC-5

있다.

또한 각 온도마다 행한 열분해에서 생긴 分解 gas의 gas chromatography 에서는 Fig. 6에서 나타낸 바와같이 300°C에서부터는 미량의 CO와 CO<sub>2</sub>가 관측되고, 分解가 가장 큰 400°C부터는 CO, CO<sub>2</sub>와 함께 상당량의 H<sub>2</sub>가 생성되며 이들의 생성량은 온도상승에 따라 점차로 증가하고 있다.

800°C 부근에서 CO, 및 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>의 생성량이 가장 크다. 그밖에 300°C 이상에서 상당한 양의 H<sub>2</sub>O의 생성이 관측된다(이때 물의 확인은 무색의 분달상의 무수황산구리를 채운 관을 분해가스를 통과시키고 황산구리가 청변하는 정색 반응에 의했음).

3-4 Oligo-(*N*-methyl-*p*-Aminophenol)의 構造 및 열처리에 의한 構造變化 MAP를 아세톤 처리하여 얻은 아세톤 불용부에는 Fe가 配位되

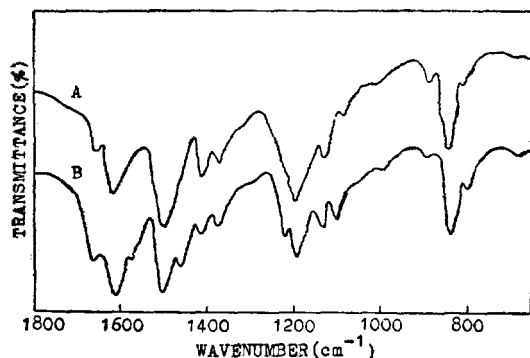


Fig. 7. IR Spectra of acetone insoluble fractions of oligo-(*p*-aminophenol) and oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol)  
 A : Oligo-(*p*-aminophenol)  
 B : Oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol)

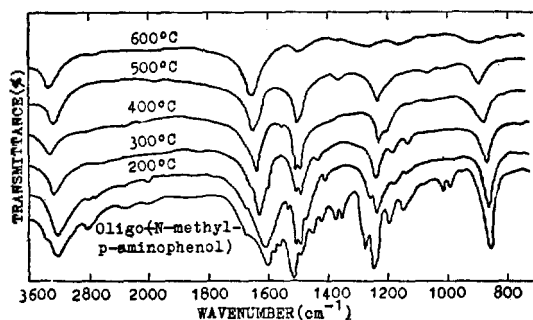
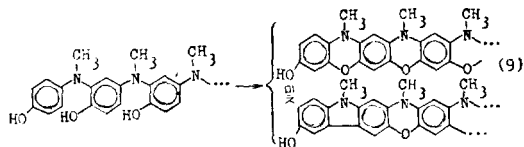


Fig. 8. IR Spectra of heat-treated oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol)

어 있음은 이미 밝힌 바이나<sup>8</sup>, 可溶部에 비해서 不溶部의 赤外線스펙트럼에서는  $\bar{\nu}_{sym} CH_3$  및  $1460\text{ cm}^{-1}$  및  $\bar{\nu}_{asym} CH_3$   $1380\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수가 현저히 強化된 것으로 보아 N에 결합된 CH<sub>3</sub> group은 重合反應 도중 일부 脫離된 것으로 생각된다. 그렇게 되면 단량체에 CH<sub>3</sub> group이 없는 PAP에서 생성된 oligomer와 유사한 構造를 갖게 되는데, 실제로 赤外線스펙트럼에서 oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol)의 아세톤 불용부와 oligo-*p*-aminophenol)은 큰 유사성을 보이고 있다(Fig. 7).

한편 oligo-(*N*-methyl-*p*-aminophenol)을 熱處理할 때 온도상승에 따른 構造變化에서는 赤外線스펙트럼에서  $840\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되는 隣接 2H의 吸收가 200°C, 300°C, 400°C 등으로 상승함에 따라 현저하게 弱화되는 것으로 보아

(Fig. 8)熱에 對하여 보다 安定한 構造로 變함을 알수 있는데, H<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O 등이 생성되고 인접 2H의 吸收가 弱化되는 것으로서는 다음과 같은 (9) 식의 構造 變化가 가장 可能性이 크다.



이상을 종합하면 本重合系에서 생긴 MAP의 oligomer는, PAP와 같은 重合系에서의 酸化重合인 점으로 보아, 一次의인 低重合度( $n=3\sim 4$ )의 것이며 重合이 2量體, 3量體로 進行될수록 Fe와 配位可能한 -OH, -N-group이 증가하기 때문에 Fe와의 配位가 용이하게 되어 일부 Fe와 配位된 oligomer로 되어 溶解性이 감소하게 된다. 또한 600°C에서 약 40%의 重量損失을 일으키는 점으로 보아 加熱에 의해서 低重合度の oligomer는 서서히 熔融重縮合(melt polycondensation)을 일으켜서 分子量이 더 큰 polymer로 變함과 동시에 熱에 安定한 環式構造로 環化되어 耐熱性型의 polymer가 생성되는 것으로 생각된다.

#### 4. 結 論

1. N-Methyl-*p*-aminophenol은 酸素存在下 Fe(III)-EDTA水溶液中 弱알칼리領域에서 용이하게 酸化重合을 일으켜 黑色의 oligomer를 定量的으로 生成한다.

2. 이 重合反應에서 單量體의 N에 結合되어 있는 CH<sub>3</sub> group은 일부 脫離되어 *p*-aminophenol을 이 重合系에서 反應시켜 얻은 oligomer

와 유사한 oligomer가 生成된다(아세톤 不溶部의 경우).

3. 生成된 oligo(-N-methyl-*p*-aminophenol)의 TGA曲線을 보면 600°C에서 약 40%의 重量損失을 초래하며, 좋은 耐熱性을 띄지만, 같은 重合系에서 얻은 oligo(-*p*-aminophenol)의 耐熱性보다는 다소 떨어지는데, 이것은 oligomer들의 構造上差異(N에 CH<sub>3</sub> group의 有無)에 基因되는 것으로 생각된다.

4. 熱分解生成物은 單量體인 N-methyl-*p*-aminophenol과 물 이외에 熱分解가스 中에는 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 등이 生成됨이 gas chromatography에 의해서 確認되었다.

5. 生成 oligomer의 熱處理時의 構造變化는 일부 單量體로 분해되나 대부분은 熔融重縮合反應을 일으켜 보다 큰 重合體로 變함과 동시에 脫水素 및 脫水反應등으로 環化가 일어나 安定한 耐熱性重合體를 生成하는 것으로 생각된다.

#### 인 용 문 헌

1. 崔奎碩, 本誌, 12, 114 (1968).
2. 崔奎碩, 本誌, 12, 121 (1968).
3. 崔奎碩, 本誌, 12, 128 (1968).
4. 崔奎碩, 金子正夫, 土田英俊, 篠原功, 日工化, 72, 2634 (1969).
5. 崔奎碩, 金鳳植, 漢陽大學校 産業科學研究所 論文集 第1輯, 52, 1970.
6. Eishun Tsuchida, Masao Kaneko, and Yoshimi Kurimura, *Makromol. Chem.*, 132, 209 (1970).
7. 金子正夫, 大村馨, 初見隆久, 土田英俊, 篠原功, 栗村芳實, 日工化, 72, 1791 (1969).
8. 韓敬錫, 崔奎碩, 漢陽大學校大學院 碩士學位論文集, 1970.