

ABS 수지의 내열성 강화를 위한 화합물인 N-phenylmaleimide의 상업화를 위한 촉매 개발

정헌주 · 양윤승 · 김석찬[†]

국민대학교 응용화학과
(2017년 8월 14일 접수, 2017년 9월 2일 심사, 2017년 9월 15일 채택)

Development of a Catalyst for the Commercialization of N-phenylmaleimide for Strengthening the Heat Resistance of ABS Resins

Hyun Ju Chung, Yun Seung Yang, and Seok Chan Kim[†]

Department of Applied Chemistry, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02707, Republic of Korea
(Received August 14, 2017; Revised September 2, 2017; Accepted September 15, 2017)

초 록

전량 수입에 의존하고 있는 ABS 수지의 내열성 강화를 위한 화합물인 N-phenylmaleimide (PMI)의 상업화를 위한 촉매 개발을 완료하였다. Maleic anhydride와 aniline과 반응을 통하여 중간체인 N-phenylmaleamic acid (PMA)를 정량적으로 얻은 후, PMI를 얻기 위한 촉매를 탐색하였다. Zinc acetate/Et₃N의 복합 촉매가 단일 산 촉매보다 우수한 성능을 보임을 확인하였다. 개발된 복합 촉매를 사용하여 추가 정제 공정 없이 90% 수율과 99.3%의 순도로 PMI를 합성할 수 있었다.

Abstract

A catalyst for promoting the commercialization of N-phenylmaleimide (PMI), a compound used to strengthen the heat resistance of ABS resins and also completely imported, was developed. N-phenylmaleamic acid (PMA) was first quantitatively obtained through the reaction of maleic anhydride and aniline. A catalyst was then investigated for obtaining PMI. Zinc acetate /Et₃N, composite catalyst, showed better performance than a single acid catalyst. By using the developed composite catalyst, PMI could be synthesized with the yield and purity of 90% and 99.3%, respectively without any further purification processes.

Keywords: ABS resin, Heat resistance, Composite catalyst, PMA, PMI

1. 서 론

ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) 및 SAN (styrene-acrylonitrile) 수지는 내충격성, 내약품성, 내후성이 뛰어나고 특히 사출 성형, 압출 성형 등의 성형이 우수하며 다른 수지와와의 상용성이 좋아 가전제품, 자동차 부품에 널리 사용되고 있다[1]. 최근 들어 ABS와 SAN 수지의 styrene을 N-substituted maleimide로 변경했을 때, 내후성과 내열성이 더 뛰어나다는 것이 알려졌고, 이와 관련된 연구가 활발히 진행 중에 있다[2]. 그중 최근에 개발된 것으로는 N-phenylmaleimide (PMI), N-cyclohexylmaleimide (CMI)가 대표적이다[3].

산업계에 의하면 cyclic imide는 ABS와 공중합 시 그 순도에 따라 매우 민감하게 ABS 수지의 성능을 결정하는 것으로 알려져 있다[4]. 특히 cyclic imide 합성 시 수반되는 부산물의 생성을 최대한 억제해

야 하며 최종 제품의 순도는 99% 이상이 되어야 한다. 현재 전 세계의 PMI 소비량은 30,000톤 정도이며 국내의 필요량은 년 10,000톤 이상이며 국내에서 개발된 기술이 없어 전량 일본에서 수입하여 사용하고 있다[5]. 따라서 본 논문에서는 PMI의 상업화가 가능한 경쟁력 있는 합성법을 개발하여 수입 대체 효과 및 PMI 확보에 많은 어려움이 있는 국내 제조업체에 안정적인 공급을 하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 기기 및 시약

반응에 사용된 maleic anhydride (99%), aniline (99%), trimethylamine (99%), toluene (99.9%), sulfuric acid (95%), sodium carbonate (99.5%)는 삼진화학의 제품을 zinc acetate (99%), zinc chloride (98%), tin chloride (98%), trichloroacetic acid (99%)는 Sigma Aldrich사의 제품을 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. NMR 분석 용매로는 Aldrich사의 CDCl₃, DMSO-d₆를 사용하였다.

합성한 물질의 구조분석을 위해 ¹H, ¹³C nuclear magnetic resonance (ASCEND 400 MHz, Bruker)를 사용하였고, 녹는점 측정은 Electro-thermal 녹는점 측정기를 사용하였다. 순도는 HPLC (Agilent 1260

[†] Corresponding Author: Kookmin University,
Department of Applied Chemistry, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul
02707, Republic of Korea
Tel: +82-2-910-4766 e-mail: sckim@kookmin.ac.kr

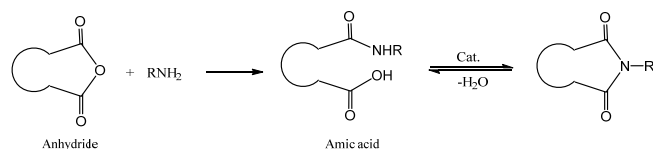


Figure 1. General Synthetic Scheme of Cyclic Imide.

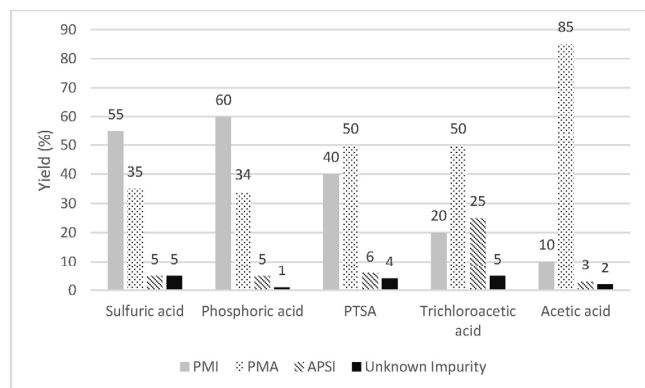


Figure 2. Results of PMI synthesis with Brønsted-Lowry acid catalyst.

Infinity II HPLC system)를 이용하여 분석하였으며, 분석 조건은 다음과 같다(HPLC column : SunFire C 18 (5.0 μ m, 4.6 \times 250 mm), detector: UV 254 nm, mobile phase : acetonitrile : water (1 : 1) with 0.1% phosphoric acid, flow rate : 1.0 mL/min, oven temperature : 36 $^{\circ}$ C).

2.2. N-Phenylmaleamic acid (PMA)의 합성

Mechanical stirrer, Dean-Stark trap, 온도계가 장착된 500 mL 4-neck 둥근 플라스크에 maleic anhydride (50.0 g, 0.51 mol), toluene (300 mL)을 투입하고 내부온도가 60 $^{\circ}$ C가 되게 승온한다. Maleic anhydride가 toluene에 완전히 녹으면, aniline (41.8 mL, 0.46 mol)을 30 min에 걸쳐 천천히 적가한다. 적가 후 내부온도를 60 $^{\circ}$ C로 유지하면서 30 min 동안 반응시켜 N-phenylmaleamic acid (87.9 g, 100%, 순도 99.8%)를 합성한다.

노란빛을 띤 흰색 고체; m.p. 210-213 $^{\circ}$ C, 1 H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 13.13 (s, 1H), 10.39 (s, 1H), 7.62 (m, 2H), 7.33 (m, 2H), 7.09 (m, 1H), 6.47 (d, J = 12 Hz, 1H), 6.31 (d, J = 12 Hz, 1H), 13 C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 171.4, 169.8, 145.0, 138.1, 137.6, 125.4, 122.9, 119.0.

2.3. N-Phenylmaleimide (PMI)의 합성

N-Phenylmaleamic acid (0.46 mol)가 합성된 플라스크에 zinc acetate (8.42 g, 0.046 mol), trimethylamine (5.12 mL, 0.037 mol)을 넣고 외부 온도를 140 $^{\circ}$ C로 승온하여 반응을 진행한다. HPLC로 분석하며 N-phenylmaleamic acid가 5% 이하가 되면 상온으로 냉각하여 반응을 종결한다. Toluene 상층액만 다른 반응기에 이송하여 1M sodium carbonate 용액(50 mL)으로 세척한 후, 층 분리하여 toluene층만 얻는다. 물로 한 번 더 세척한 후, toluene을 감압 증류하여 제거하여, 노란색의 PMI 고체(71.7 g, 90%, 순도 99.3%)를 얻는다.

노란색 고체; m.p. 87-90 $^{\circ}$ C, 1 H NMR (400 MHz, CDCl $_3$) δ 7.49 (m, 2H), 7.38 (m, 1H), 7.33 (m, 2H), 7.18 (s, 2H), 13 C NMR (100 MHz, CDCl $_3$) δ 169.5, 134, 131.2, 129.1, 127.9, 126.1.

Table 1. Basic Operation Conditions for PMI Synthesis

Reactor	500 mL reactor with Dean-Stark trap
Catalyst amount used	0.1 equiv.
Agitation	1,000 rpm
Solvent	Toluene
Reaction Temperature	140 $^{\circ}$ C

N-2-anilino-N-phenylsuccinimide (APSI)

APSI의 확인을 위하여 2.3에서 합성된 혼합물을 column chromatograph (hexane : ethyl acetate = 8 : 2)를 수행하여 분리하였다.

노란색 고체; m.p. 95-97 $^{\circ}$ C, 1 H NMR (400 MHz, CDCl $_3$) δ 7.37 (m, 6H), 6.88 (m, 2H), 6.69 (m, 2H), 4.57 (s, 1H), 3.46 (dd, J = 8.28, 17.96 Hz, 1H), 2.87 (dd, J = 5.96, 17.96 Hz, 1H) 13 C NMR (100 MHz, CDCl $_3$) δ 169.9, 167.2, 148.0, 135.5, 127.4, 125.2, 124.6, 122.5, 119.4, 118.0, 70.3, 45.

3. 결과 및 고찰

현재 알려진 cyclic imide의 합성법은 크게 두 단계로 구성되어 있다[6]. 첫 단계는 anhydride와 1차 아민과의 반응으로 amic acid를 합성한 후 두 번째 단계에서는 이를 축합 반응하여 cyclic imide를 합성할 수 있다(Figure 1).

이 합성법의 핵심은 두 번째 단계로서 친핵성이 떨어지는 질소에 의한 고리화 반응은 진행이 느리고, 축합 반응으로 생성된 물에 의하여 amic acid와 cyclic imide간에 equilibrium으로 인하여 반응의 완결이 어려운 단점을 가지고 있다. 이런 문제점을 보완하기 위하여 필요한 것이 촉매로서, 촉매의 선택은 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 N-phenylmaleimide를 효과적으로 합성하기 위하여 부 생성물을 최대한 억제할 수 있는 촉매를 개발하고자 하였다. 촉매를 제외한 다른 반응 조건은 동일하게 setting하여 진행하였으며, 아래 Table 1에 나타난 기본 반응 조건하에서 상업화를 목적으로 최적의 촉매를 탐색하였다.

Amic acid를 이용한 imide화 반응의 촉매로서 산을 사용하는 것이 일반적으로 알려져 있으며[7] Brønsted-Lowry 산, Lewis 산으로 나누어 그에 따른 생성물의 성분을 HPLC 분석을 통하여 최적의 촉매를 찾고자 하였다.

3.1. Brønsted-Lowry 산

일반적인 유, 무기 산을 촉매로 사용하였을 경우 그에 따른 반응 생성물의 수율과 분포를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2의 결과에 따르면 유, 무기산의 경우 PMI의 생성 수율이 낮았으며 PMA의 생성은 크게 증가하는 경향을 보여 주고 있다. 이는 아래 Figure 3에 나타난 바와 같이 PMA가 생성된 후 산 촉매에 의해 PMI가 생성되고 부산물인 물과 산에 의하여 역방향으로의 빠른 평형이 형성되며 또한 PMA에서도 가수 분해가 더 진행되어 maleic acid 및 aniline을 형성하게 된다. 이런 과정이 반복되면 비록 Dean-Stark trap을 이용하여 반응 초기에 형성되는 물을 제거하여도 수율의 감소 및 PMA/PMI가 거의 동시에 형성되는 결과를 나타나게 된다. 따라서 산의 세기를 감소시키면 위의 언급한 PMA와 PMI 간의 평형을 어느 정도 완화시켜 PMI의 수율이 향상될 것으로 판단되어 산도가 낮은 Lewis acid를 사용하였다.

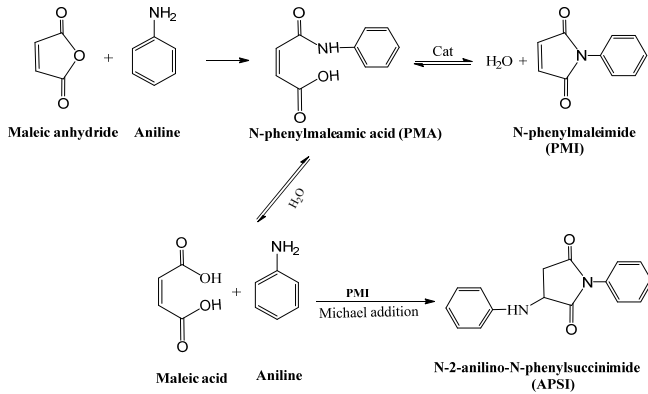


Figure 3. Mechanism of PMI and APSI Formation.

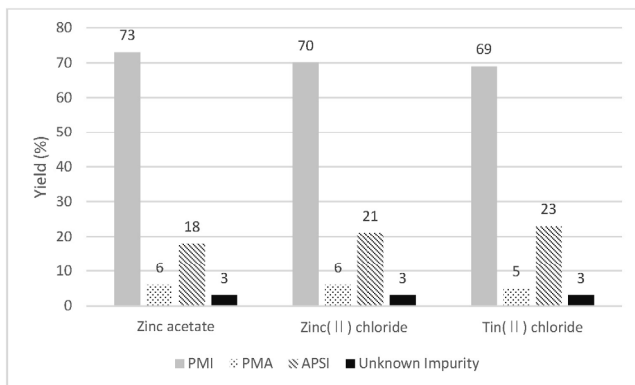


Figure 4. Results of PMI synthesis with Lewis acid catalyst.

3.2. Lewis 산

Figure 4을 보면, Lewis 산을 사용하였을 때 예상한 바와 같이 PMA의 생성은 상당 부분 억제되었으며 반대로 PMI의 생성이 많이 향상되었음을 알 수 있었다. 그러나 이번에는 Lewis 산 촉매에 의한 aniline과 PMI 간에 Michael addition[8]이 일어나 APSI의 생성이 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 PMI 제조공정에서 정제 공정이 추가로 필요하고, PMI의 수율 또한 낮으므로 한계가 있다고 판단하였다. 이상을 종합하면 다음과 같은 결론을 도출할 수 있다.

우선 PMA에서 PMI의 전환으로는 산 촉매가 필요하며 물에 의한 PMA와 PMI간의 평형을 늦추기 위해서는 물의 제거뿐만 아니라 산도가 다소 약화되어야 PMA의 생성 및 APSI의 형성도 억제할 수 있을 것으로 결론 내릴 수 있다. 위의 조건에 부합하는 촉매로, 2가지 이상의 복합 촉매가 필요하다고 판단하였고, 상업화를 위한 복합 촉매로서 Lewis 산/아민을 함께 사용하였다.

3.3. Lewis 산/아민 복합 촉매

Lewis 산/아민 복합 촉매로서 가장 경제성이 있는 Lewis 산과 아민을 사용하여, PMI의 생성은 촉진하고 PMA로의 역 반응은 억제할 수 있는 조건과 부 반응물인 APSI의 생성을 억제하는 조건을 탐구하였다. Lewis 산으로는 zinc acetate, zinc (II) chloride 그리고 tin (II) chloride를 사용하였으며 아민으로는 가장 보편적으로 사용되는 triethylamine을 사용하였다. 실험 결과 3가지 조합 모두 만족할 만한 결과를 얻었으며 특히 zinc acetate/triethylamine의 복합 촉매를 사용했을 때, 더 만족한 결과를 얻었다. Figure 5는 3가지 복합촉매 실험결과를

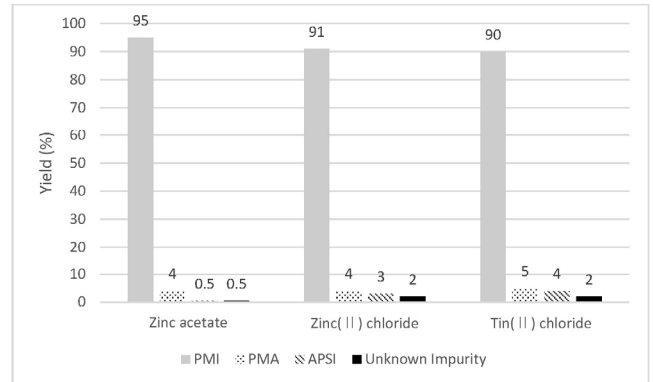


Figure 5. Results of PMI synthesis with Lewis acid /base composite catalysts.

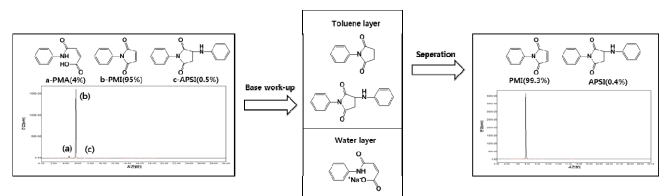


Figure 6. Comparison of HPLC between before and after Work-up.

나타내었다.

본 실험에 앞서 Lewis 산의 단독 촉매로 PMI를 합성했을 때 부 반응물 중 가장 많이 생성되던 APSI의 경우, 아민 촉매를 사용함으로써 부 반응을 억제하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Figure 6에 나타난 바와 같이 PMI로 전환되지 않고 소량 남아있는 PMA는 간단한 염기성 조건의 work-up만으로 제거가 가능함을 확인할 수 있었다. 결론적으로 추가 정제 공정 없이 work-up만으로 90%의 반응 수율과 99.3%의 순도로 PMI를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ABS 및 SAN 수지에 내후성, 내열성 부여를 위한 반응성 안정제인 N-phenylmaleimide (PMI)의 상업적 생산을 위한 촉매 개발을 수행하였다. 유, 무기 산의 단독 촉매로는 PMA와 PMI 간의 평형을 억제하기가 어려웠으며, Lewis 산의 단독 촉매로는 APSI의 부 반응물 형성을 억제하기 어려웠다. 최종적으로 Lewis 산/아민의 복합 촉매를 사용하여 위의 문제를 해결할 수 있었고, PMI 합성의 최적 조건은 zinc acetate/triethylamine의 복합 촉매를 사용하는 것이다. 이와 같은 방법은 추가 정제 공정 없이 90% 수율과 99.3%의 순도로 PMI를 합성할 수 있어 상업적으로 PMI를 생산하는데 기여할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 국민대학교의 연구비 지원 사업 및 산업 통상부 산하 중소기업청의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. D. Dong, S. Tasaka, S. Aikawa, S. Kamiya, N. Inagaki, and Y. Inoue, Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer in bean oil, *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 319-326 (2001).
2. H. Ma, L. Tong, Z. Xu, Z. Fang, Y. Jin, and F. Lu, A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 720-726 (2007).
3. M. Yuksel, T. C. Canak, and I. E. Serhatli, Synthesis of liquid crystalline moiety containing N-cyclohexylmaleimide copolymers, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 312-318 (2009).
4. K. D. Song and H. M. Li, Free radical copolymerization of N-cyclohexylmaleimide with cyclohexene, *J. Macromol. Sci. A*, **42**, 741-750 (2005).
5. G. Kuehne and A. Neumaier, Copolymers of vinyl chloride with N-substituted maleimides, *US Patent* 3756991 (1973).
6. S. I. Kim, H. J. Kwark, and J. U. Kim, Method for Preparation of the N-substitution maleimide, *Korean Patent* 0923536 (2013).
7. T. Ning and A. Huang, *Global N-Phenylmaleimide Market Research Report 2014*, p. 63-66, QYR Chemical & Material Center, Beijing, China (2014).
8. J. E. Kim, S. I. Kim, and H. J. Kwag, Method for preparing N-substituted maleimides, *US Patent* 20110124882 (2011).
9. Z. Yuan, B. Liao, and Y. Jie, Synthetic method of N-phenylmaleimide, *Chinese Patent* 103664732 (2014).
10. Y. Kita, M. Nakagawa, H. Kanei, and A. Fukui, Method for production of maleimides, *EU Patent* 0334497 (1989).
11. D. Shi, Q. Zhang, X. Xu, J. Li, L. Zheng, and X. Cheng, Method for synthesizing N-benzyl maleimide from immobilized supported acid catalyst, *Chinese Patent* 101875626 (2009).
12. R. D. Little, M. R. Masjedizadeh, O. Wallquist, and J. I. Mcloughlin, The intramolecular Michael reaction, in: L. Paquette (ed.), *Organic Reactions*, **47**, pp. 315-552, John Wiley & Sons, NY, USA (1995).
13. N. Halland, P. S. Aburel, and K. A. Jørgensen, Highly enantio- and diastereoselective organocatalytic asymmetric domino Michael-Aldol reaction of β -ketoesters and α, β -unsaturated ketones, *Angew. Chem.*, **116**, 1292-1292 (2004).