

고분자 수지의 백색도 및 내열성을 향상시키는 *N*-Cyclohexylmaleimide의 상업화를 위한 개발

주성한 · 양동현 · 김석찬[†]

국민대학교 응용화학과
(2020년 1월 29일 접수, 2020년 2월 27일 심사, 2020년 3월 25일 채택)

Development of the Commercialization of *N*-Cyclohexylmaleimide for Strengthening the Whiteness and Heat Resistance of Polymer Resins

Sung Han Ju, Dong Hyeon Yang, and Seok Chan Kim[†]

Department of Applied Chemistry, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02707, Republic of Korea
(Received January 29, 2020; Revised February 27, 2020; Accepted March 25, 2020)

초 록

ABS 수지의 내열성 강화를 위한 화합물인 *N*-phenylmaleimide (PMI)는 원료로서 노란색을 띤다. 그러므로 PMI로 개질된 공중합체는 색을 나타내는데, 이에 따른 사용의 제한이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 PMI의 대체재로, 원료로서 색을 띠지 않고 PMI와 비슷한 성능을 가진 *N*-cyclohexylmaleimide (CHMI)의 수요 또한 증가하고 있다. 그러나 CHMI는 합성 중에 여러 반응 부산물이 생성되어 정제 과정이 필수적이며, 수율도 낮아 상업화에 어려움이 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하고 CHMI를 공업적으로 생산하기 위해 복합 촉매를 개발하였다. 최종적으로 CHMI를 85% 수율과 99.5% 이상의 순도로 합성하였다.

Abstract

N-phenylmaleimide (PMI), a compound for strengthening the heat resistance of ABS resin, is a yellow crystal. Therefore, copolymers modified with PMI exhibit color, which limits their use. In order to overcome such disadvantage, the demand for *N*-cyclohexylmaleimide (CHMI), which has similar properties to PMI and also is a white crystal, is increasing. However, CHMI is difficult to industrialize due to the formation of various by-products during synthesis, which requires an additional purification process resulting in a low yield. In this study, composite catalysts were developed to improve these problems and industrially produce CHMI. Finally, CHMI was synthesized with a 85% yield and at least 99.5% purity.

Keywords: *N*-substituted maleimide, Heat resistance, Whiteness, Composite catalyst, CHMI, CHMA

1. 서 론

N-substituted maleimide는 분자 자체로 높은 dipole moment를 갖고 있으며, 가교성과 열 안정성을 지닌 라디칼 공중합체로서 ABS 등과 공중합하여 수지의 내후성과 내열성을 향상 시키는 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 특성을 이용하여 *N*-substituted maleimide는 styrene계 수지(ACS, ABS, AES 등)와 PMMA, PVC 등의 내열성을 향상시키기 위해 주로 사용되고 있다[2]. 그중 최근에 개발된 것으로는 *N*-phenylmaleimide (PMI), *N*-cyclohexylmaleimide (CHMI)가 대표적이다[3].

그러나 PMI는 원료로서 노란색을 띠기 때문에, PMI로 개질된 공중

합체가 색을 나타내므로 이에 따른 사용의 제한이 있다[4]. 그래서 공중합체 수지에 색을 나타내지 않게 하고, PMI와 비슷한 성능을 가진 *N*-cyclohexylmaleimide (CHMI)의 수요 또한 증가하고 있다[5].

CHMI는 무수 말레인산(maleic anhydride)으로부터 사이클로헥실아민(cyclohexylamine)과의 반응으로 중간체인 *N*-cyclohexylmaleamic acid를 합성하고 이를 분리하지 않고 직접 고리화하는 1단계 반응으로 제조하여 왔다. 그러나 일반적으로 고리화에 의한 이미드의 합성은 높은 반응 온도가 필요하고 수율도 낮아 상업화에 어려움이 있다. 이를 극복하기 위하여 최근에는 고리화가 비교적 쉬운 에스터 작용기를 도입한 *N*-cyclohexylmaleamic acid isobutyl ester 등의 중간체로부터 CHMI를 합성하는 방법들이 개발 되었으나[6] 중간체의 정제 공정 등이 추가로 필요하고 수율도 낮아 상용화가 어려운 실정이다[7].

따라서 본 논문에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 CHMI의 상업화가 가능한 경쟁력 있는 합성법을 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 특히 촉합 반응으로 생성된 물에 의하여 *N*-cyclohexylmaleamic

[†] 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

acid와 N-cyclohexylmaleimide간에 equilibrium으로 인하여 반응의 완결이 어려운 단점을 극복하기 위하여 상업화를 목적으로 최적의 촉매를 탐색하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 연구에서 사용되는 화합물인 maleic anhydride (99%), cyclohexylamine (99%), triethylamine (99%), xylene (99%), sulfuric acid (95%), phosphoric acid (85%), acetic acid (99%), p-toluenesulfonic acid (99%), sodium carbonate (99%)는 삼전화학의 제품을 zinc acetate (99%), zinc chloride (98%), tin chloride (98%), phenothiazine (99%)는 Sigma Aldrich사의 제품을 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. NMR 분석 용매로는 Aldrich 사의 CDCl₃를 사용하였다. 합성한 물질의 구조분석을 위해 ¹H, ¹³C nuclear magnetic resonance (ASCEND 400MHz, Bruker)를 사용하였고, 순도는 HPLC를 이용하여 분석하였으며, 분석 조건은 다음과 같다. HPLC column: Eclipse XDB-C18 (5.0 μm, 4.6 × 250 mm), detector: UV 220 nm, mobile phase: acetonitrile: water (1 : 1) with 0.1% phosphoric acid, flow rate: 1.0 mL/min, oven temperature: 40 °C.

2.2. N-Cyclohexylmaleiamic acid (CHMA)의 합성

Mechanical stirrer가 장착된 4-neck 500 mL 둥근 플라스크에 maleic anhydride (30.0 g, 0.306 mole), xylene (120.0 mL)을 투입하고, 내부 온도가 60 °C가 되게 승온한다. Maleic anhydride가 xylene에 완전히 녹으면, cyclohexylamine (CHA) (34.7 mL, 0.303 mole)를 30 min에 걸쳐 천천히 적가한다. 적가 후 내부온도를 60 °C로 유지하면서 30 min 간 교반하여 흰색의 고체 CHMA를 합성한다.

흰색 고체: m.p. 151~154 °C, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.12 (s, 1H), 6.55 (d, J = 12 Hz, 1H), 6.28 (d, J = 12 Hz, 1H), 3.80 (m, 1H), 2.01 (m, 2H), 1.93 (m, 2H), 1.75 (m, 3H), 1.21(m, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.6, 165.3, 135.5, 132.9, 50.0, 31.9, 25.2, 24.8.

2.3. N-Cyclohexylmaleimide (CHMI)의 합성

N-Cyclohexylmaleiamic acid (0.303 mol)가 합성된 플라스크에 phosphoric acid (7.0 g, 0.061 mol), triethylamine (3.71 g, 0.036 mol), 중합방지제 phenothiazine (20.0 mg)을 넣고 외부 온도를 160 °C로 승온하여 반응을 진행한다. HPLC로 분석하며 N-cyclohexylmaleiamic acid가 5% 이하가 되면 상온으로 냉각하여 반응을 종결한다. Xylene 상층액만 다른 플라스크에 이송하여 1M sodium carbonate 용액 50 mL로 세척한 후, 층분리하여 xylene 층만 얻는다. 50 mL 물로 한 번 더 세척한 후, xylene 을 감압 증류하여 제거하고, 갈색의 crude CHMI 고체 (수율 95%, 순도 97%)를 얻는다. 고 순도의 CHMI는 진공 증류하여 (95~110 °C/1.0 torr) 흰색의 고체(46.2 g, 수율 85%, 순도 99.5%)를 얻는다.

흰색 고체: m.p. 88~91 °C, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.60 (s, 2H), 3.88 (m, 1H), 2.02 (m, 2H), 1.81 (m, 2H), 1.63 (m, 3H), 1.25(m, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 170.9, 133.9, 50.8, 29.9, 25.9, 25.0.

3. 결과 및 고찰

현재 알려진 cyclic imide의 합성법은 크게 두 단계로 구성되어 있다[8]. 첫 단계는 anhydride와 1급 아민과의 반응으로 amic acid를 합

Table 1. Basic Operation Conditions for CHMI Synthesis

Reactor	500 mL reactor with Dean-Stark trap
Catalyst amount used	0.2 equiv.
Agitation	2,000 rpm
Solvent	Mixed xylene
Reaction temperature	160 °C
Reaction time	10 h

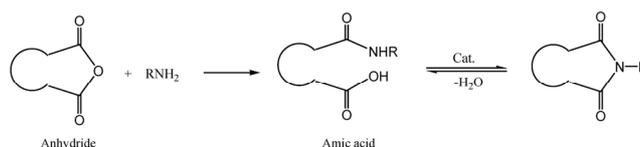


Figure 1. General synthetic scheme of cyclic imide.

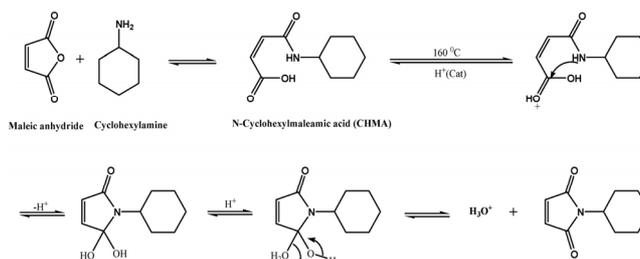


Figure 2. Mechanism of CHMI dormation.

성한 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 갖고 있다. 이런 문제점을 보완하기 위하여 필요한 것이 촉매로서, 촉매의 선택은 매우 중요하다. 본 연구에서는 CHMI를 효과적으로 합성하기 위하여 부 생성물을 최대한 억제할 수 있는 촉매를 개발하고자 하였다. 예비 실험 결과 전환율은 약 10 h에 최대치를 보였으며, xylene 대신 toluene을 사용하였을 때 CHMA에서 CHMI로의 전환율이 거의 이루어지지 않았다. 이 결과를 바탕으로 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[9] Figure 2와 같은 mechanism을 예상하고 먼저 Bronsted-Lowry 산을 이용하여 실험하였다.

Bronsted-Lowry 산을 촉매로 하여 그에 따른 CHMA에서 CHMI로의 전환율을 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3의 결과에 따르면 유·무기산을 사용했을 때, 전환율이 50%를 넘지 못하는 것을 보여 주고 있다. 이유는 CHMA가 생성된 후 산 촉매에 의해 CHMI가 생성되고 부산물인 물과 산에 의하여 역방향으로의 빠른 평형이 형성되며 또한 고온에서 CHMA의 가수 분해가 진행되어 maleic acid 및 cyclohexylamine을 형성하게 된다. 이런 과정이 반복되면 비록 Dean-Stark trap을 이용하여 반응 초기에 형성되는 물을 제거하여도 전환율이 낮은 결과를 얻는다. 따라서 산의 세기를

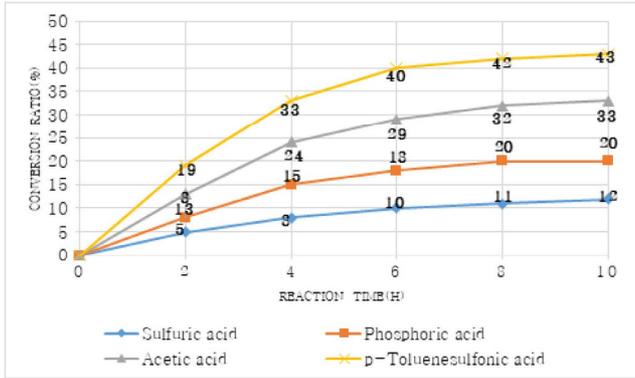


Figure 3. CHMI conversion rate with Brønsted-Lowry acid catalyst

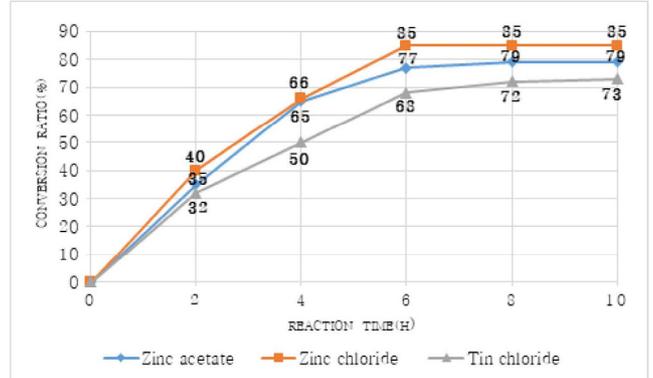


Figure 5. CHMI conversion rate with Lewis acid/triethylamine composite catalyst.

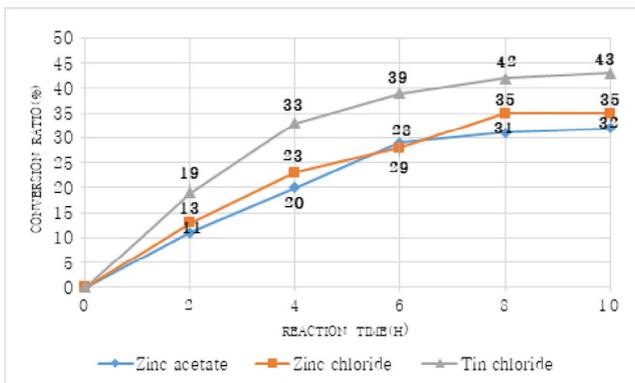


Figure 4. CHMI conversion rate with Lewis acid catalyst.

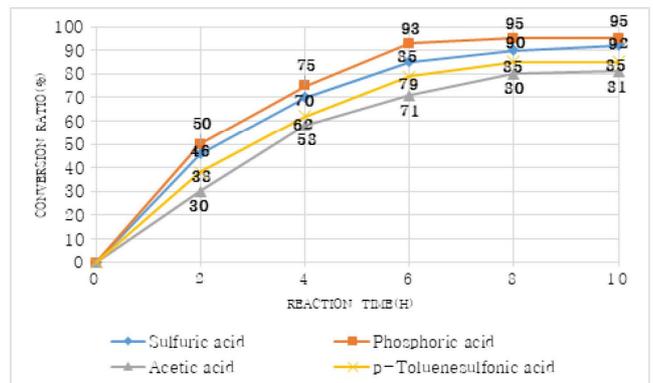


Figure 6. CHMI conversion rate with Brønsted-Lowry acid/triethylamine composite catalyst.

감소시키면 위의 언급한 CHMA ↔ CHMI 평형을 어느 정도 완화시켜 CHMI로의 전환율을 향상 시킬 것으로 판단되어 산도가 낮은 Lewis 산을 사용하였다.

Figure 4를 보면, Lewis 산을 사용하였을 때도 Brønsted-Lowry 산을 사용했을 때와 마찬가지로 전환율이 50% 를 넘지 못한 결과를 얻었다. CHMA ↔ CHMI 평형을 늦추기 위해서 산도가 다소 낮은 Lewis 산을 사용했지만 더 좋은 전환율을 얻을 수 없었다. 그래서 산도를 더 낮추기 위해 2가지 이상의 복합 촉매가 필요하다고 판단하였고, 상업화를 위한 복합 촉매로서 Lewis 산/아민을 함께 사용하였다.

Lewis 산/아민 복합 촉매로서 가장 경제성이 있는 Lewis 산과 아민을 사용하여, CHMI의 생성은 촉진하고 CHMA로의 역 반응은 억제할 수 있는 조건을 탐구하였다. Lewis 산으로는 zinc acetate, zinc(II) chloride 그리고 tin(II) chloride 를 사용하였으며 아민으로는 일차 아민인 (n-butylamine), 이차 아민인(diethylamine), 삼차아민인(triethylamine)을 사용하였으며, 1, 2차 아민보다 3차 아민 사용 시에 CHMI의 수율과 순도가 우수한 결과를 보여 주었다. 따라서 상업화를 고려하여 가장 보편적인 3차 이민인 triethylamine을 사용하였다.

Figure 5의 실험 결과 복합 촉매를 사용 시에 예상과 같이 만족할 만한 전환율 결과를 얻었으며 특히 zinc(II) chloride/triethylamine의 복합 촉매를 사용했을 때, 전환율 85%의 가장 만족스러운 결과를 얻었다.

Lewis 산/아민 복합 촉매는 예상한 바와 같이 산도를 세기를 감소시켜 CHMA ↔ CHMI 평형을 어느 정도 완화시켜 CHMI로의 전환율을 향상 시킨 것으로 판단된다.

같은 이유로 경제성을 고려하여 산의 세기를 감소시킬 수 있는 Brønsted-Lowry 산/아민 복합 촉매를 사용하여 CHMI의 생성을 촉진

하고 CHMA로의 역 반응은 억제할 수 있는 복합 촉매를 탐구하였다. Brønsted-Lowry 산으로는 sulfuric acid, phosphoric acid, p-toluene-sulfonic acid, acetic acid를 사용하였으며 아민으로는 triethylamine을 사용하였다. Figure 6의 실험 결과 4가지 조합 모두 만족할 만한 결과를 얻었으며 특히 phosphoric acid/triethylamine의 복합 촉매를 사용했을 때, 95%의 가장 우수한 결과를 얻었다. 반응 후 CHMI로 전환되지 않고 소량 남아 있는 CHMA는 간단한 염기성 work-up으로 제거할 수 있었다.

4. 결 론

고분자 수지에 내후성, 내열성 및 백색도를 향상시키는 N-cyclohexylmaleimide (CHMI)의 상업적 생산을 위한 촉매 개발을 수행하였다. 무기산과 Lewis 산의 단독 촉매로는 CHMA ↔ CHMI 평형을 억제하기가 어려웠다. 최종적으로 Brønsted-Lowry 산/아민의 복합 촉매를 사용하여 위의 문제를 해결할 수 있었고, CHMI 합성의 최적 조건은 반응시간 10 h, 반응온도 160 °C, 반응용매 xylene에 phosphoric acid/triethylamine의 복합 촉매를 사용하는 것이다. 위의 반응 조건을 적용하여 85% 수율과 99.5%의 순도로 CHMI를 합성할 수 있어 상업적으로 CHMI를 생산하는데 기여할 것으로 판단된다.

감 사

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

References

- (a) 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); (b) 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).
- M. Yuksel, T. Cakir Canak, and I. E. Serhatli, Synthesis of liquid crystalline moiety containing N-cyclohexylmaleimide copolymers, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 312-318 (2009).
- (a) K-D. Song and H-M. Li, Free radical copolymerization of N-cyclohexylmaleimide with cyclohexene, *J. Macromol. Sci. A*, **42**, 741-750 (2005); (b) G. Kuhne and A. Neumaier, Copolymers of vinyl chloride with N-substituted maleimides, *US patent* 3756991 (1973).
- Korea Kumho Petrochemical CO LTD. Meeting.
- Global 1-Phenyl-1H-pyrrole-2,5-dione Industry 2014 Market Research Report (QYR Chemical & Material Research Center).
- (a) J. E. Kim, S. I. Kim, and H. J. Kwark, Method for preparing N-substituted maleimides, *US Patent* 20110124882 (2011); (b) Z. Yuan, B. Liao, and Y. Jie, Synthetic method of N-phenylmaleimide, *CN patent* 103664732 (2014); (c) B.-H. Moon and C.-S. Ju, Development of a synthetic process for N-cyclohexylmaleamic acid isobutyl ester, *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(5) 545-549 (2013).
- (a) B.-H. Moon and C.-S. Ju, Synthetic of N-cyclohexylmaleimide and preparation of its purified particles, *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(1) 40-44 (2014); (b) S. I. Kim, H. J. Kwark, and J. U. U. Kim, Method for preparation of the N-substitution maleimide, *Korean Patent* 0923536 (2013).
- (a) J. E. Kim, S. I. Kim, and H. J. Kwark, Method for preparing N-substituted maleimides, *US Patent* 20110124882 (2011); (b) Z. Yuan, B. Liao, and Y. Jie, Synthetic method of N-phenylmaleimide, *CN patent* 103664732 (2014).
- (a) Y. Kita, M. Nakagawa, H. Kanei, and A. Fukui, Method for production of maleimides, *EP Patent* 0334497 (1989); (b) D. Shi, Q. Zhang, X. Xu, J. Li, and X. Cheng, Method for synthesizing N-benzyl maleimide from immobilized supported acid catalyst, *CN patent* 101875626 (2009).