

N-사이클로헥실말레아민산 이소부틸 에스테르의 제조 공정 개발

문부현 · 주창식†

부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
(2013년 7월 1일 접수, 2013년 7월 26일 수정본 접수, 2013년 8월 4일 채택)

Development of a Synthetic Process for N-Cyclohexylmaleamic Acid Isobutyl Ester

Bu-Hyun Moon and Chang-Sik Ju†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
(Received 1 July 2013; Received in revised form 26 July 2013; accepted 4 August 2013)

요 약

높은 수율로 CHMI를 제조하는 공정을 개발하기 위한 연구의 일환으로, 공정 중간체 CHMAIE를 합성하는 실험적 연구를 수행하였다. CHMAIE 제조 공정의 중간체인 CHMA 생성반응은 무수 말레인산 용액에 사이클로헥실아민을 점적 투입한 후 반응액을 2시간 동안 숙성시키는 방법으로 완료하였으며, 생성된 CHMA를 10 °C 이하에서 2.5시간 동안 석출시키면 98.2%의 수율을 얻을 수 있었다. CHMA로부터 CHMAIE를 제조하는 에스테르화 반응의 최적 온도는 68 °C 이었으며, 이 최적 온도에서의 평형 전환율은 98.5%였다. 에스테르화 반응이 평형에 도달하는 시간은 온도에 따라 감소하며, 최적 온도에서의 평형도달 시간은 약 3시간 정도였다. 최종 생성물 중의 톨루엔은 진공 증류를 통하여 회수할 수 있었다. 톨루엔의 회수율은 증류 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 증류 온도 55 °C에서의 톨루엔 회수율은 98%였다.

Abstract – For the purpose of development of effective synthetic process of CHMI, a series of experiments were performed on the preparation of CHMAIE, the intermediate of CHMI. For the first step, CHMA was synthesized by dropwise mixing of cyclohexylamine with maleic anhydride in toluene and 98.2% of theoretical CHMA was obtained by precipitation at 10 °C for 2 hours. The optimum reaction temperature of the esterification, preparation reaction of CHMAIE from CHMA, was 68 °C, and equilibrium conversion at optimum temperature was 98.5%. Equilibrium reaction time decreased with reaction temperature, and 4 hours was taken to reach equilibrium at optimum reaction temperature. Toluene in the final reaction product could be recovered by vacuum distillation. The recovery of toluene was increased with distillation temperature and 98% of toluene could be recovered at 55 °C.

Key words: CHMAIE, CHMI, Synthesis, Esterification, Toluene Recovery

1. 서 론

N-사이클로헥실말레이미드(N-cyclohexylmaleimide, CHMI)는 가교성과 열 안정성을 지닌 라디칼 공중합체로, 스타이렌, 아크릴로니트릴, MMA, PVC, 비닐 아세테이트 등과 공중합하여 수지의 유리전이점, 연화점을 상승시키는 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 특성으로 인하여 CHMI는 각종 기능성 고분자의 합성과 변성 개질 등 다양한 용도로 사용되어 오고 있다[2-10].

그러나 CHMI의 합성은 진공상태에서 진행되어야 하고 반응 진행 과정에서 다량의 열이 발생하는 등 반응조건이 까다로울 뿐 아니라, 합성 후 CHMI 분자들 사이에 중합반응이 진행되기 쉬워 CHMI의 제품화가 매우 어려운 실정이다.

근래에 와서 CHMI가 다양한 제조분야에서 사용되기 시작하면서 그 사용량이 증가되는 추세에 있어, CHMI를 대량생산할 수 있는 공정을 개발하기 위한 연구가 다양하게 진행되고 있다[11-13].

CHMI를 제조하는 통상적인 방법은 o-자이렌(ortho-xylene)을 이용하여 사이클로헥실아민(cyclohexyl-amine)과 무수 말레인산(maleic anhydride)으로부터 합성하는 것이었다. 이 반응은 1단계로 진행되는 간단한 반응이지만, CHMI의 수율이 70%를 넘지 못한다는 단점을 가지고 있었다[11].

이러한 수율의 한계성을 극복하기 위해서 제안된 방법이 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 중간체 N-사이클로헥실말레아민산(N-cyclohexylmaleamic acid, CHMA)과 N-사이클로헥실말레아민산 이소부틸 에스테르(N-cyclohexylmaleamic acid isobutyl ester, CHMAIE)를 거치는 3단계 반응이다. 이 방법은 반응이 복잡하고 민감하기는 하지만, 합성 기법에 따라 88% 이상의 수율을 올릴 수 있는 합성방법

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

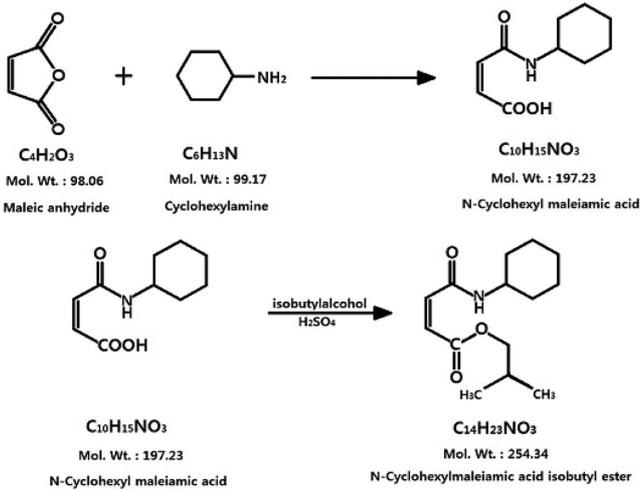


Fig. 1. Synthetic method for CHMI via CHMA and CHMAIE.

으로 알려져 있다[12,13].

Imide 화합물은 질소원자에 두 개의 acyl기가 결합된 구조로 되어 있다. 이 화합물은 덜 반응적일지라도 구조적으로 acid anhydride와 비슷하다. 산업적으로 imide 화합물은 high-strength 고분자성분으로서 잘 알려져 있다. 이 imide 화합물은 carboxylic acid와 amine을 이용하여 condensation 반응과 치환반응, Mumm rearrangement를 사용하여 합성한다.

중간체들을 거치는 제조 공정에서는 황산 촉매 하에서 CHMA와 이소부틸알코올을 에스테르화 반응시켜 CHMAIE를 생성시키는 과정을 거치게 된다. 이 에스테르화 반응에서는 생성수를 효과적인 방법으로 제거할 수 있어야 할 뿐 아니라, 반응 온도를 적절히 조절하지 못하면 중합반응이 일어나 생성물의 이중 결합이 파괴되는 등 여러 가지 어려움이 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 높은 수율로 CHMI를 제조하는 공정을 개발하기 위한 연구의 일환으로, 무수 말레인산과 사이크로헥실아민으로부터 공정 중간체 CHMAIE를 합성하는 실험적 연구를 수행하였다. 이를 위하여 생성수를 효과적으로 제거할 수 있는 환류(reflux) 장치를 구상하여 사용하였으며, 생성물이 중합하는 것을 방지할 수 있는 효과적인 방안들을 제시하였다.

2. 실험

본 연구에서는 무수 말레인산과 사이크로헥실아민을 용제인 톨루엔 속에서 반응시켜 CHMA를 생성시키고, CHMA에 이소부틸알코올을 부가하여 진공 상태에서 에스테르화 반응을 진행시키는 방식으로 CHMAIE를 제조하였다. 본 연구에서 동경화성공업주식회사(TCI)의 시약용 사이크로헥실아민, 무수 말레인산, 이소부틸알코올, 4-메톡시페놀과 알드리치사의 진한 황산과 초산아연(zinc acetate)을 사용하였다.

2-1. CHMA의 제조

CHMA 제조 단계에서는 반응온도의 유지를 위하여 Fig. 2와 같은 자켓 방식의 반응기를 제작 사용하였다.

수분이 없는 5 리터의 pyrex제 4구 플라스크 반응기에 2140 g의

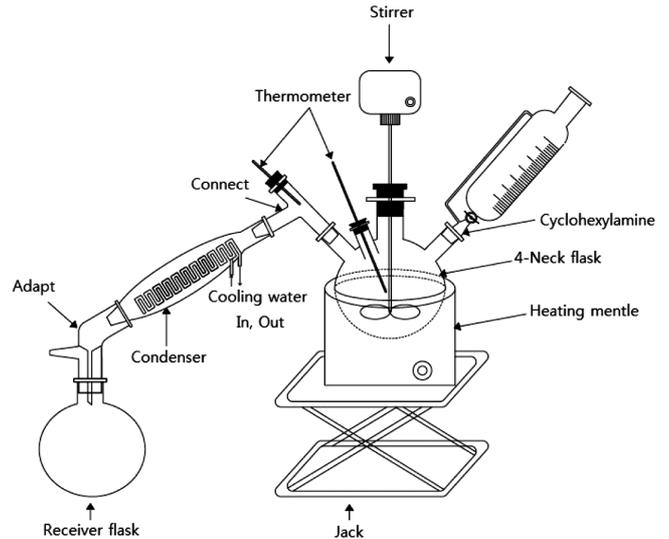


Fig. 2. Schematic apparatus for the preparation of CHMA from maleic anhydride and cyclohexylamine in toluene.

톨루엔과 353 g의 무수 말레인산을 넣고, 50 °C 까지 가열하여 30 분 동안 무수 말레인산을 용해시켰다. 용해가 완료되면 357 g의 사이크로헥실아민을 1시간에 걸쳐서 점적 투입하였다. 이때 온도조절기를 이용하여 내부온도를 60 °C로 유지하였다.

사이크로헥실아민이 투입되기 시작하면 반응액이 흰탁되어 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 사이크로헥실아민의 투입이 완료되면 미반응의 말레인산과 사이크로헥실아민이 충분히 반응할 수 있도록 65 °C에서 2시간 동안 숙성시켰다.

숙성이 완료되면 반응액을 10 °C 이하로 냉각시킨 상태에서 교반하여 용해된 상태로 존재하는 생성물 CHMA를 완전히 석출시켰다. 석출된 생성물 CHMA는 10 °C에서 진공 여과하여 용매인 톨루엔과 생성물을 분리하여 각각 회수하였다.

2-2. CHMAIE의 제조

첫 단계에서 제조된 CHMA에 이소부틸알코올과 진한 황산을 첨가하여 Fig. 3에 나타난 바와 같은 합성장치를 사용하여 에스테르화 반응을 진행시켜 CHMAIE를 제조하였다.

첫 단계에서 얻은 CHMA와 2000 g의 톨루엔, 810 g의 이소부틸

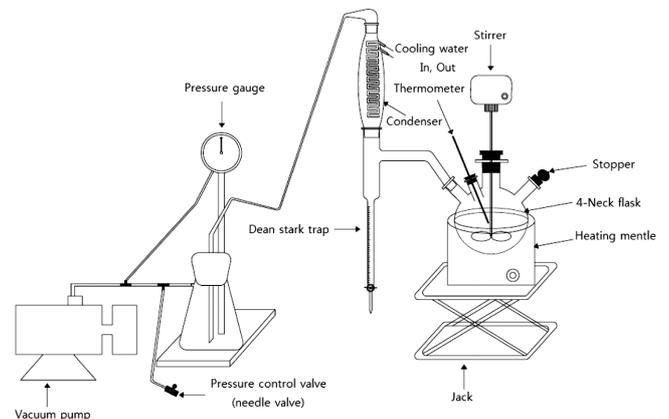


Fig. 3. Schematic apparatus for the synthesis of CHMAIE from CHMA.

알코올 및 78 g의 진한 황산(98%)을 반응조에 넣고 진공 하에서 반응온도를 조절하면서 4시간 동안 에스테르화 반응을 진행시켰다. 이 단계에서는 수율을 증대시키기 위해서 Fig. 3에 나타난 바와 같은 환류장치를 사용하여 생성수를 제거하고 톨루엔은 환류시키면서 반응온도를 일정하게 유지하였다.

생성수가 65 g(이론 생성량) 제거된 시점에서 진공을 해제하여 반응을 완료하였다. 반응이 완료되면 반응기 온도를 55 °C 이하로 유지하면서 3시간 동안 감압 증류하여 톨루엔과 미 반응의 이소부틸 알코올을 제거하여 최종 생성물 CHMAIE를 얻었다.

에스테르화 과정에서 생성된 생성수는 환류장치의 아랫부분에 톨루엔과 층분리 되면서 회수된다. 반응이 완료되면 진공을 해제하고 아래층(생성수층)을 밸브를 조작하여 분리 제거한다.

증류가 완료되면 CHMAIE의 자발적인 중합을 방지하기 위하여 중합방지제를 첨가하고, 110 °C까지 온도를 상승시킨 후 환류장치를 사용하여 1시간 동안 숙성시켰다. 이 숙성과정을 통하여 중합방지제는 CHMAIE와 균일하게 혼합된다.

중합방지제로는 0.4 g의 4-메톡시페놀 0.2 g의 초산아연을 1440 g의 톨루엔에 용해시킨 용액을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CHMA의 생성

무수 말레인산과 사이크로헥실아민을 톨루엔 속에서 반응시켜 CHMA를 생성시키는 첫 단계 반응은 순조롭게 진행되는 반응이다, 실제 실험에서도 사이크로헥실아민이 첨가되면 반응액이 즉시 현탁되는 것으로 나타나, 이 반응은 비교적 빠르게 진행된다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 사이크로헥실아민을 천천히 점적 투입시키고, 사이크로헥실아민이 완전히 투입된 후 반응액을 2시간 동안 숙성시킴으로써 CHMA 생성 반응을 종결시킬 수 있었다.

본 연구에서는 CHMA 반응이 종결된 후에는 고온(65 °C)의 반응액에 용해되어 존재하는 일부 생성물을 완전히 회수하기 위한 조사를 수행하였다. 반응이 종료된 반응액의 온도를 10 °C 이하로 냉각시킨 후, 교반하면서 생성물을 석출시켰다. 생성물의 석출이 완료되면 여과하여 생성물을 회수하고 수율을 조사하였다. 석출시간에 따른

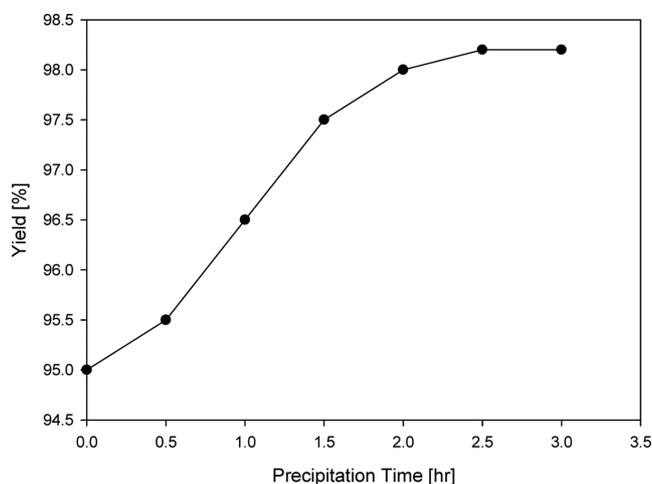


Fig. 4. The effect of precipitation time at 10 °C on the CHMA yield.

생성물 CHMA의 수율 변화를 나타내고 있는 Fig. 4를 보면, 석출이 진행됨에 따라 수율은 증가하여 2.5 시간이 경과하면 수율이 98.2%에 도달하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에서 석출 시간이 0인 시점에서의 수율이 95%를 나타내는 것은 반응에서 생성된 생성물의 대부분이 이미 석출된 상태로 존재하기 때문인 것을 해석할 수 있다.

이러한 공정으로 톨루엔을 용매로 무수 말레인산과 사이크로헥실아민으로부터 CHMA를 제조하면 반응이 완료되는 시점에서 톨루엔을 93%까지 회수할 수 있었다.

3-2. CHMAIE의 생성

2단계 반응에서는 첫 단계에서 제조한 CHMA에 이소부틸알코올과 진한 황산을 첨가하여 에스테르화 반응을 진행시켜 CHMAIE를 제조하였다.

상업에서의 에스테르화 반응은 일반적으로 말레인산이 가지고 있던 이중결합이 열려 중합반응이 급격히 진행되기 때문에, 본 연구에서는 낮은 반응온도에서 빠르게 생성수를 제거할 수 있는 진공 에스테르화 반응을 진행하였다.

에스테르화 반응에서는 반응온도 조절이 매우 중요한 인자가 된다. 본 연구에서는 이 반응온도를 반응기의 진공도를 변화시켜 조절하였다. 반응기 압력변화에 따른 반응기 온도 변화를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 보면 진공에스테르화 반응온도는 반응기 압력에 따라 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 반응온도에 따른 평형 전화율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6을 보면, 평형 전화율은 반응온도에 따라 증가하다가 일정 온도(68 °C) 이상이 되면 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 다음과 같이 해석될 수 있다. 반응온도가 낮은 영역에서는 반응이 천천히 진행되기 때문에 생성수에 의해서 말레인산의 이중결합이 열려 중합반응이 진행되기 때문에 평형 전화율이 낮으며, 반응온도가 높은 영역에서는 초기 반응은 빠르게 진행되지만 부반응도 활성화되기 때문에 평형 전화율이 감소하게 된다. 본 연구에서는 68 °C 이상의 반응온도에서 반응 생성물이 황색으로 변하는 것을 관찰할 수 있어 부반응이 진행되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6의 결과로부터 CHMAIE를 생성시키는 에스테르화 반응의 최적 반응온도는 68 °C 라는 것을 알 수 있었다.

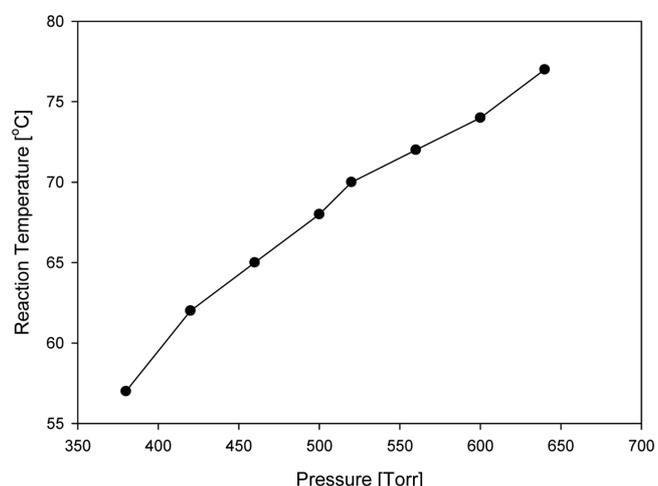


Fig. 5. Relationship between reaction pressure and reaction temperature.

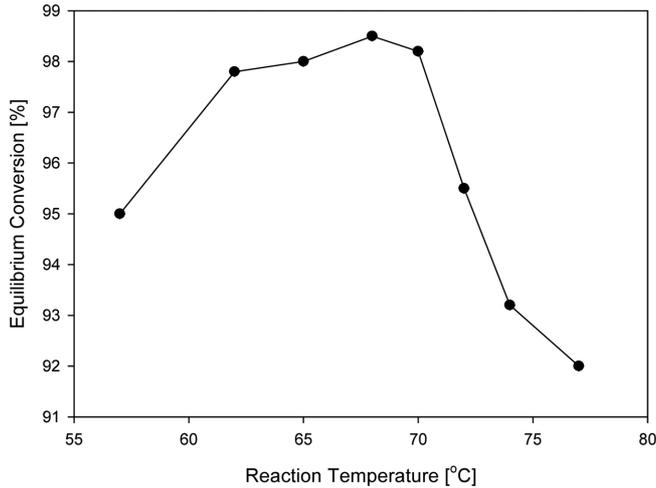


Fig. 6. Equilibrium conversions for esterification at different reaction temperatures.

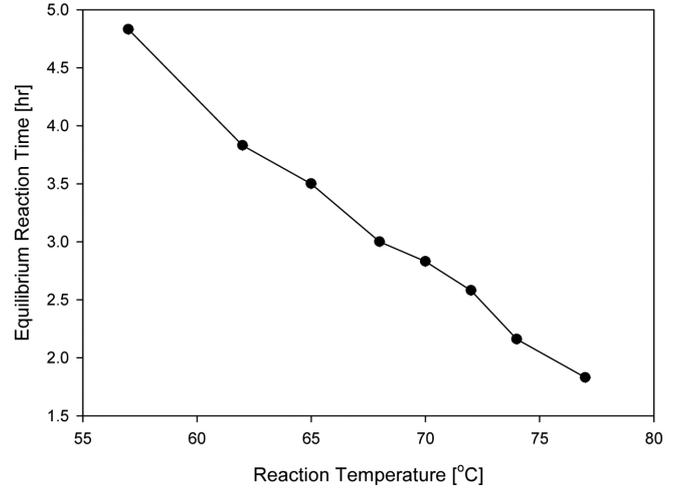


Fig. 8. Equilibrium reaction time of esterification at different reaction temperatures.

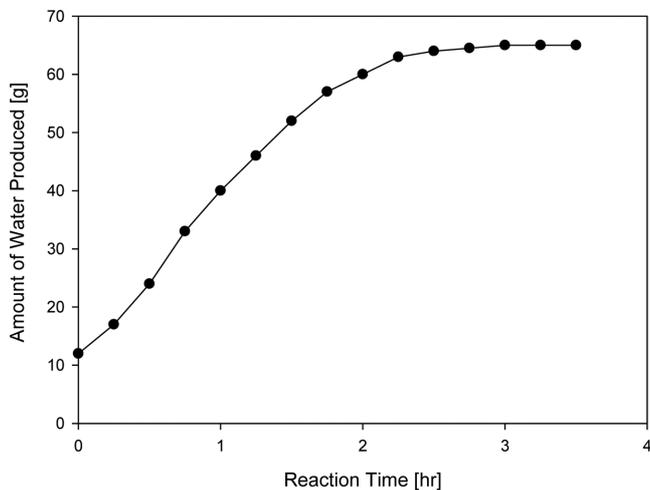


Fig. 7. Amount of water produced by esterification reaction time at 68 °C.

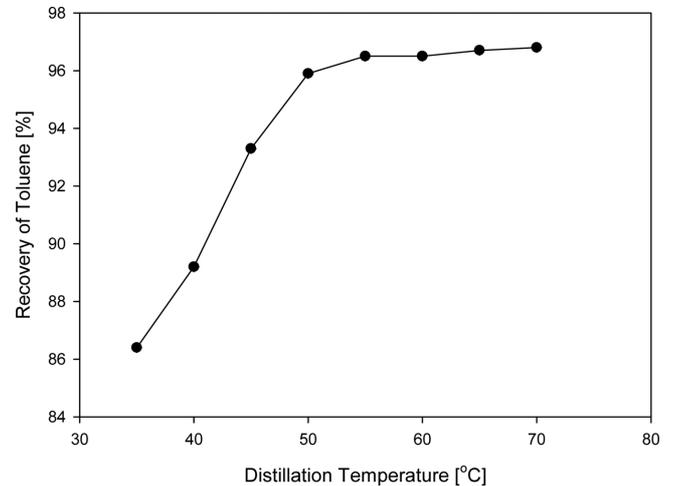


Fig. 9. Effect of distillation temperature on the recovery of toluene.

최적 반응온도를 68 °C로 설정하고, 최적 반응온도에서의 에스테르화 반응의 진행 과정을 조사하였다. 진공 에스테르화 반응의 진행 정도는 배출되는 생성수의 양에 비례하므로, 반응시간에 따른 생성수의 배출량을 조사하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 여기서, 반응시간은 반응 온도가 68 °C에 도달한 시점으로부터의 시간을 나타내고 있다.

Fig. 7을 보면, 생성수 배출량은 반응시간에 따라 지속적으로 증가하다가, 반응시간이 3시간 정도 경과하면 배출이 정지되는 것을 알 수 있다. 따라서 이 조건에서 에스테르화 반응의 평형도달 시간은 약 3시간이라는 결론을 얻을 수 있었다.

진공 에스테르화 반응에서는 반응온도가 반응 전반에 미치는 영향이 매우 크기 때문에, 본 연구에서는 Fig. 7에서 논의된 방법으로 반응 온도에 따른 평형에 도달하는 시간을 조사하여 Fig. 8에 수록하였다. Fig. 8을 보면, 에스테르화 반응이 평형에 도달하는 시간은 반응온도가 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 6에서 언급된 바와 같이 반응온도가 70 °C 이상이 되면 부반응이 일어나 반응 생성물이 황색으로 변화하면서 평형 전화를

이 낮아진다.

진공 에스테르화 반응으로 CHMAIE를 생성시키면, 최종 생성물에는 용매로 사용되었던 톨루엔과 미반응의 이소부틸알콜이 혼합되어 불순물로 존재하지만, 이들은 진공증류를 통하여 제거가 가능하다.

에스테르화 반응의 최종 생성물을 온도를 달리 하면서 진공 증류하여, 증류온도에 따른 톨루엔 회수율의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9를 보면, 증류 온도가 증가함에 따라 톨루엔 회수율은 점진적으로 증가하다가, 55 °C 이상이 되면 회수율이 98% 이상이 되는 것을 알 수 있다. 이들 증류온도에서의 실제 톨루엔과 이소부틸알콜의 회수량은 각각 2140 g과 540 g으로, 거의 전량이 회수되었다.

최종 생성물의 진공 증류 과정에서 증류온도가 높으면 회수시간을 단축시킬 수는 있었으나, 부반응이 일어나 불순물이 증가하였다. 반면, 증류온도가 너무 낮으면 회수용 플라스크에 회수된 톨루엔이 진공펌프로 유입되어 회수율이 떨어지는 현상이 나타났다.

4. 결 론

높은 수율로 CHMI를 제조하는 공정을 개발하기 위한 연구의 일환으로, 무수 말레인산과 사이크로헥실아민으로부터 공정 중간체

CHMAIE를 합성하는 실험적 연구를 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) CHMA 생성반응은 사이클로헥실아민을 점적 투입한 후 반응액을 2시간 동안 숙성시키는 방법으로 완료하였으며, 생성된 CHMA를 10 °C 이하에서 2.5시간 동안 석출시키면 98.2%의 수율이 얻어졌다.

(2) CHMAIE 생성 반응의 최적 반응온도는 68 °C 이었으며, 최적 반응온도에서의 평형 전화율은 98.5%였다. 반응온도가 최적 반응온도 이상으로 증가하면 부반응이 진행되어 반응액이 황색으로 변화하였다.

(3) 에스테르화 반응이 평형에 도달하는 시간은 반응온도에 따라 감소하며, 최적 반응온도에서의 평형 도달 시간은 약 3시간 정도였다.

(4) 최종 생성물 중의 톨루엔은 진공 증류를 통하여 회수할 수 있었다. 톨루엔의 회수율은 증류 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 증류 온도 55 °C에서의 톨루엔 회수율은 98%였다.

References

1. ゴム・プラスチック配合藥品, 株式會社 ラバ-タイジェスト社, 425(2003).
2. Song, K. D. and Li, H. M., "Free Radical Copolymerization of N-Cyclohexylmaleimide with Cyclohexane," *J. Macromol. Sci.*, **42**(6), 741-750(2005).
3. Gao, J., Hu, X. and Yang, L., "Synthesis and Properties of N-Cyclohexylmaleimide-Containing Graft-Type MCS Resin," *Internat. J. Polymeric Materials*, **54**(5), 427-444(2005).
4. Gau, J., Hu, X. and Yang, L., "Thermal Properties, Rheological Behavior, and Mechanical Properties of N-Cyclohexylmaleimide-Containing Graft-Type ACS Resin," *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **43**(2), 463-475(2004).
5. Yang, L., Sun, D., Li, Y., Gao, J. and Liu, G., "Synthesis and Thermoanalysis of Suspension Copolymer of N-Cyclohexylmaleimide and Methyl Methacrylate," *Internat. J. Polymeric Materials*, **52**(7), 611-621(2003).
6. Kim, N. S. and Nam, B. W., "Synthesis of the Novel Photosensitive Polymer and Application for the Negative Photoresister," *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(2), 221-224(2009).
7. Wang, Y., Yang, H. R. and Xi, L., "Polymerization of N-cyclohexylmaleimide, Methyl Methacrylate and Acrylonitrile Copolymer and Its Blending with Poly(vinyl chloride)," *China Plastics*, **21**(5), 16-19(2007).
8. Yuksei, M., Canak, T. C. and Serhatli, I. E., "Synthesis of Liquid Crystalline Moiety Containing N-cyclohexylmaleimide Copolymer," *Polym. Adv. Technol.*, **20**(3), 312-318(2009).
9. Yoon, W. J., Kim, Y. S., Kim, I. S. and Choi, K. Y., "Recent Advances in Polymer Reaction Engineering : Modeling and Control of Polymer Properties," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(1), 147-167(2004).
10. Oh, S. Y., Choi, Y. J., Lee, C. H., Yoon, J. H., Choi, J. W., Kim, H. S. and Lee, H. W., "Studies on the Synthesis of Polymethacrylamide Derivative with a Triphenylamine Moiety in the Side Chain as A Polymer Hole Transport Material And its optoelectrical characteristics," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **36**(5), 713-719(1998).
11. Yuichi, K., Kazuo, K. and Koichi, N., "Synthesis of N-Cyclohexylmaleimide for Heat-Resistant Transparent Methacryl Resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**(3), 363-368(1997).
12. Song, K. D. and Li, H. M., "Synthesis of N-Cyclohexylmaleimide," *Chinese J. Synthetic Chem.*, **12**(4), 372-374(2004).
13. Jing, S., Hua, K. G., Li, G. and Lin, W. D., "The Synthesis of N-Cyclohexylmaleimide by Compound Type Solid Acid SO₄²⁻/ZrO₂-MoO₃," *Chem. Eng. Oil. Gas*, **37**(4), 337-339(2008).