

N-사이클로헥실말레이미드의 합성 및 정제 입자 제조

문부현 · 주창식[†]

부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
(2013년 8월 19일 접수, 2013년 9월 12일 수정본 접수, 2013년 9월 17일 채택)

Synthesis of N-cyclohexylmaleimide and Preparation of It's Purified Particles

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 19 August 2013; Received in revised form 12 September 2013; accepted 17 September 2013)

요 약

고순도의 CHMI 입자를 제조하는 공정을 개발하기 위해서, CHMAIE로부터 CHMI를 합성하고 정제한 후 형상화하는 공정 전반에 대한 실험적 연구를 수행하였다. CHMI 합성에 있어서는 n-헵탄 환류 이미드화 반응이 톨루엔 put-out 이미드화 반응보다 CHMI의 평형 전하율이 높을 뿐 아니라, CHMI의 석출공정에도 유리한 것으로 나타났다. 합성된 CHMI를 n-헵탄으로 2회 세척하면 11.7%의 무게 감소율이 발생하지만, 99.7%의 고순도 CHMI를 얻을 수 있었다. CHMI 입자의 제조에서는 3 mm 나선형 노즐을 통하여 1.5~2.0 kg/cm²의 압력으로 CHMI 용융액을 토출시키면 가장 효과적으로 CHMI 입자를 제조할 수 있었다.

Abstract – For the purpose of development of an effective process for purified CHMI particles, a series of experimental researches on the synthesis of CHMI from CHMAIE, purification and precipitation of CHMI were performed. It is turned out that n-heptane reflux imidation is more beneficial than toluene put-out imidation not only to the synthesis but to the precipitation of CHMI. By washing the synthetic CHMI with cold n-heptane twice, purified CHMI with 99.7% purity could be obtained at the cost of 11.7% weight loss. And CHMI particles were effectively prepared by spouting molten CHMI through the spiral nozzle with 3 mm diameter under the pressure of 1.5~2.0 kg/cm².

Key words: CHMI, CHMAIE, Synthesis, Imidation, Particle

1. 서 론

고분자 제품의 내열성과 투명도를 향상시키는 것으로 알려진 N-사이클로헥실말레이미드(N-cyclohexylmaleimide, CHMI)는 액정 [1]이나 포토레지스터 [2] 등의 기능성 고분자 합성과 각종 중합공정에 다양하게 사용되고 있다 [3-9]. 그리고 CHMI는 MMA, PVC, 스타이렌, 아크릴로니트릴 및 비닐아세테이트 등과 라디칼 공중합하여 수지의 유리전이점과 연화점을 상승시키는 것으로도 알려져 있다 [10].

최근에 와서 CHMI가 다양한 제조분야에서 사용되기 시작하면서 그 사용량이 증가되고 있어, CHMI를 대량생산할 수 있는 공정을 개발하기 위한 연구도 활발하게 진행되고 있다 [11-13]. 그러나 CHMI의 제조 공정은 진공상태에서 진행되어야 하고 반응 진행 과정에서 다

량의 열이 발생하는 등 반응조건이 까다로울 뿐 아니라, 합성 후 CHMI 분자들 사이에 중합반응이 쉽게 진행되기 때문에 상용화가 매우 어려운 실정이다.

CHMI는 사이클로헥실아민(cyclohexyl-amine)과 무수 말레인산(maleic anhydride)으로부터 1단계로 진행되는 간단한 반응을 이용하여 제조해 왔지만, 이 공정에서는 CHMI의 수율이 70%를 넘지 못한다는 단점을 가지고 있었다 [13]. 이러한 낮은 수율의 문제점을 해결하기 위해서 제안된 공정이 중간체 N-사이클로헥실말레이아민산(N-cyclohexylmaleamic acid, CHMA)과 N-사이클로헥실말레이아민산 이소부틸 에스테르(N-cyclohexyl-maleamic acid isobutyl ester, CHMAIE)를 거치는 3단계 반응으로, 이 반응은 에스테르화 촉매로 황산을 사용하고 참고문헌과 다른 중합금지제로 4-메톡시페놀과 초산아연을 사용하는 복잡하고 민감하기는 하지만 88% 이상의 수율을 올릴 수 있는 것으로 알려져 있다 [11,12].

CHMI의 상용화에는 합성 공정 외에도 제품의 형상이나 크기를 조절하는 문제도 매우 중요하다. CHMI는 승화성 물질이어서, 분진이나 증기가 피부는 물론 눈과 코에 심한 자극을 주어 염증을 유발

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: csju@pknu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

시킬 수 있기 때문이다. 현재 우리나라에 주로 수입되어 사용되고 있는 일본 Nippon Shokubai사의 CHMI 제품은 플레이트 상의 다양한 크기와 형태로 되어 있어, 작업 시 심한 분진을 일으켜 작업환경을 악화시킬 뿐 아니라 자동화 계량을 어렵게 하고 있다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해서 본 연구에서는 CHMI를 제조하고 형상화하는 공정 전반에 대한 실험적 연구를 수행하였다. 앞 연구[14]에서 제조한 CHMAIE를 톨루엔과 n-헵탄을 사용하여 이미드화시켜 CHMI를 합성하고, 세척 공정으로 정제한 후 용융된 CHMI를 노즐을 통하여 분사시켜 구형의 입자를 제조하는 공정을 통하여 고순도의 구형 CHMI를 제조하였다.

2. 실험

2-1. CHMI 합성

CHMAIE의 이미드화 반응을 통한 CHMI의 합성은 톨루엔을 사용하는 put-out 이미드화 반응(put-out imidation)과 n-헵탄을 사용하는 환류 이미드화 반응(reflux imidation)을 통하여 각각 진행하였다.

톨루엔 put-out 이미드화 반응에서는 CHMAIE 777g과 톨루엔(OCI 주식회사 공업용 99.0%min) 1440 g, 중합금지제 4-메톡시페놀(JUNSEI 특급 99.0%min.) 0.4g과 초산아연(JUNSEI 특급 99.0%min.) 0.2 g을 먼저 반응기에 투입한 후, 1440 g의 톨루엔을 적가하면서 2시간 동안 이미드화 반응을 진행시켰다. 이때 반응온도는 톨루엔의 끓는점인 109 °C 보다 약간 높은 110 °C로 일정하게 유지하였으며, put-out을 통해 유출되고 유입되는 톨루엔의 양을 일정하게 유지하였다. 사용된 톨루엔은 다음 공정인 결정화 공정의 결정화 용매가 n-헵탄인 점을 감안하여 모두 회수 제거하였다.

n-헵탄 환류 이미드화 반응에서는 CHMAIE 777 g에 1440 g의 n-헵탄(OCI 주식회사 시약용 99.0%min), 중합금지제 4-메톡시페놀 0.4 g과 초산아연 0.2 g을 혼합하여 2시간 동안 이미드화 반응을 진행시켰다. 이때 n-헵탄을 환류시키면서 반응온도를 110 °C로 일정하게 유지하였다. n-헵탄은 다음 공정인 결정화 공정의 용매로 사용되기 때문에 회수 제거하지 않았다.

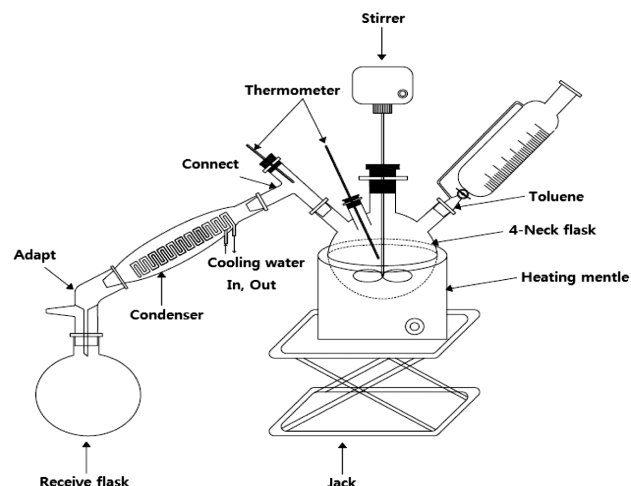
이미드화 반응이 종료되면, 중합금지제인 4-메톡시페놀과 초산아연이 균일하게 작용할 수 있도록 1시간 동안 생성물을 숙성시켰다. 톨루엔 put-out 이미드화 반응(a)과 n-헵탄 이미드화 반응(b)에 사용한 장치의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. CHMI의 정제

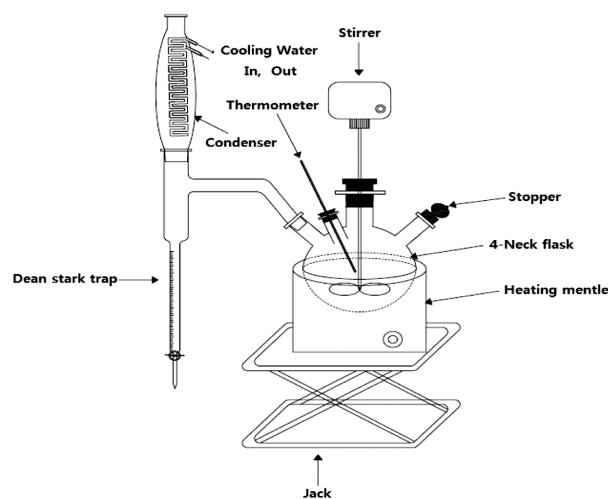
톨루엔 put-out 이미드화 반응으로 합성된 CHMI에 1000 g의 증류수를 첨가하여 냉각시키고, 80 °C에서 교반하면서 30분간 세척한 후 물 층을 제거하는 세척공정을 2회 반복 시행하였다. 물이 제거된 후에 50 g의 OCI 주식회사 시약용 99.0%min의 무수황산나트륨(Na_2SO_4)을 첨가하고, 50~60 °C에서 30분간 교반하면서 수분을 제거하였다. 수분이 완전히 제거된 CHMI 중의 황산나트륨은 1000 g의 톨루엔을 부가하여 60~70 °C에서 진공필터장치를 사용하여 여과 세척하는 방법으로 제거하였다. 최종적으로 CHMI의 중합을 방지하기 위해서 0.4 g의 4-메톡시페놀 0.2 g의 초산아연을 재차 부가하고, 100 °C 이하의 온도와 7 torr의 진공 상태에서 톨루엔을 증발 건조시켰다.

톨루엔이 제거된 용융 상태의 CHMI를 90 °C까지 냉각시킨 후, 500 g의 n-헵탄을 첨가한다.

n-헵탄 환류 이미드화 반응으로 합성된 CHMI의 정제도 톨루엔



(a) toluene put-out imidation



(b) n-heptane reflux imidation

Fig. 1. Schematic diagrams of experimental apparatus.

put-out 이미드화 반응으로 합성된 CHMI와 동일하게 진행되었지만, 황산나트륨 제거 시 톨루엔 대신 n-헵탄을 사용하였다. 여기에 사용된 n-헵탄은 결정화 공정의 용매로 사용되기 때문에 제거하지 않았다.

2-3. CHMI의 침전 및 입자화

n-헵탄에 용해된 CHMI 용액을 -10~-15 °C까지 냉각시켜 20 rpm으로 교반하면서 CHMI의 침전을 생성시켰다. 생성된 CHMI 침전을 -15 °C의 차가운 n-헵탄 100 g으로 2회에 걸쳐 세척, 여과한 후, 진공건조기를 이용하여 50 °C에서 5시간 건조시켰다.

생성된 CHMI의 순도는 Agilent사의 기체 크로마토그래피(gas chromatography)를 이용하여 HP-1 또는 HP-5 칼럼을 이용하여 FID 검출기를 이용, 50 °C에서 250 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온하면서 초기시간 3분과 최종시간 20분을 설정하여 분석하였다.

CHMI 침전물을 반응기에 넣고, 먼저 90 °C로 가열하여 남아있는 n-헵탄을 완전히 증발 제거하였다. 이후 반응기 온도를 95 °C까지 상승시키고 압력을 가하여 용융시키고, 반응기 하부에 설치된 나선 모양의 노즐을 통하여 토출시켜 CHMI 입자를 제조하였다. 이 때, 토출 온도가 CHMI의 용점 부근(90 °C 정도)으로 낮으면 노즐이 막히기 쉽고, 100 °C 이상으로 높으면 CHMI가 중합하게 되므로 토출 온도의

조절에 특히 주의하였다.

입자와 공정의 중요한 변수인 노즐의 크기와 용기의 압력 등을 변화시키면서 입자를 제조하여 이들 변수들이 입자의 크기에 미치는 영향을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 톨루엔과 n-헵탄을 이용한 CHMI의 합성

CHMAIE로부터 CHMI의 합성은 톨루엔을 사용하는 put-out 이미드화 반응(put-out imidation)과 n-헵탄을 사용하는 환류 이미드화 반응(reflux imidation)을 통하여 각각 진행되었다.

통상적으로 사용되고 있는 톨루엔 put-out 이미드화 반응으로 CHMAIE로부터 CHMI를 합성한 경우의 반응시간에 따른 전환율의 변화를 조사하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2를 보면 전환율은 반응시간에 따라 증가하다가, 반응개시 후 약 2시간이 경과하면 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. 톨루엔 put-out 이미드화 반응의 경우 평형 전환율은 약 95%였다.

본 연구에서는 합성된 CHMI를 석출시켜 입자화하는 공정에서 용매로 n-헵탄이 사용된다는 점을 고려하여, 톨루엔 대신 n-헵탄을 사

용하는 이미드화 반응을 조사하고 그 결과를 비교 검토하였다. n-헵탄 환류 이미드화 반응을 이용하여 CHMAIE로부터 CHMI를 합성하는 반응의 반응시간에 대한 전환율 변화는 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3의 결과도 Fig. 2의 결과와 유사하게 반응 개시 후 약 2시간이 경과하면 평형에 도달하는 것으로 나타났으나, 평형 전환율은 약 96%로 Fig. 2의 경우보다 다소 높은 것을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 n-헵탄 환류 이미드화 반응이 톨루엔 put-out 이미드화 반응보다 CHMI의 평형 전환율이 높을 뿐 아니라, 석출공정에서도 유리하다는 것을 알 수 있었다.

3-2. CHMI 침전 생성 및 세정

합성 후 물과 황산나트륨으로 정제하여 얻은 CHMI는 n-헵탄에 용해된 상태로 존재하게 된다. CHMI는 온도에 따라 n-헵탄에 대한 용해도가 크게 변화하므로, 저온(-15 °C)에서 CHMI의 침전물을 생성시켰다. 침전 시간에 따른 침전 수율의 변화를 나타내고 있는 Fig. 4를 보면, -15 °C에서 침전 수율은 시간에 따라 급격히 증가하다가 5시간이 경과하면 침전 생성이 완료되고 약 88%의 CHMI 침전이 얻어진다는 것을 알 수 있다.

CHMI 침전물에 함유된 불순물은 -15 °C의 n-헵탄으로 세척하고

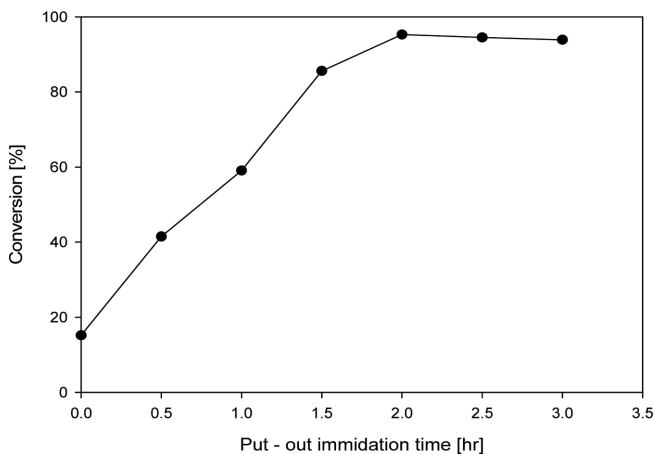


Fig. 2. Time profile of conversion to CHMI for toluene put-out imidation of CHMAIE.

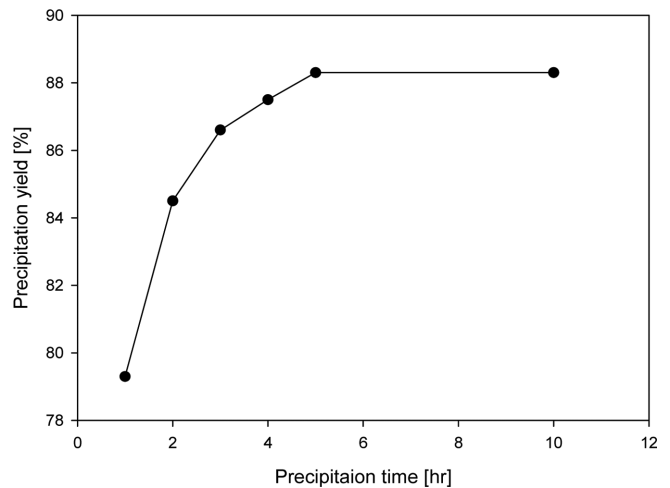


Fig. 4. Time profile of precipitation yield of CHMI in n-heptane at -15 °C.

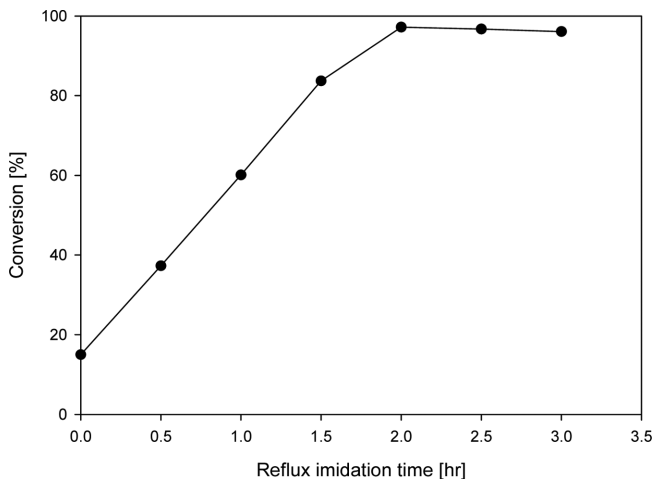


Fig. 3. Time profile of conversion to CHMI for n-heptane reflux imidation of CHMAIE.

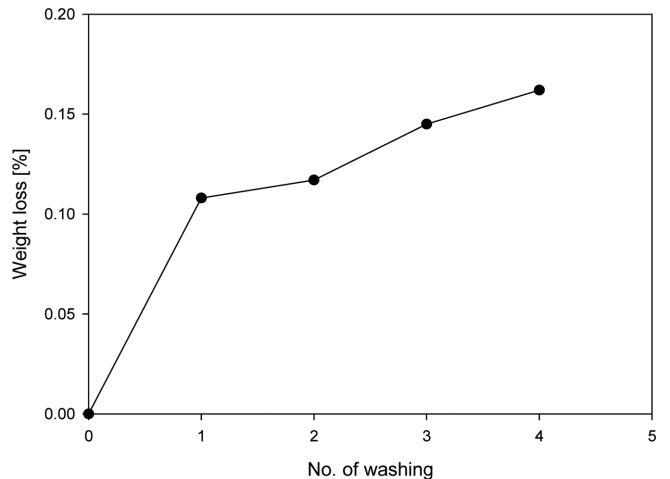


Fig. 5. Effect of number of washing on the weight loss of CHMI precipitates.

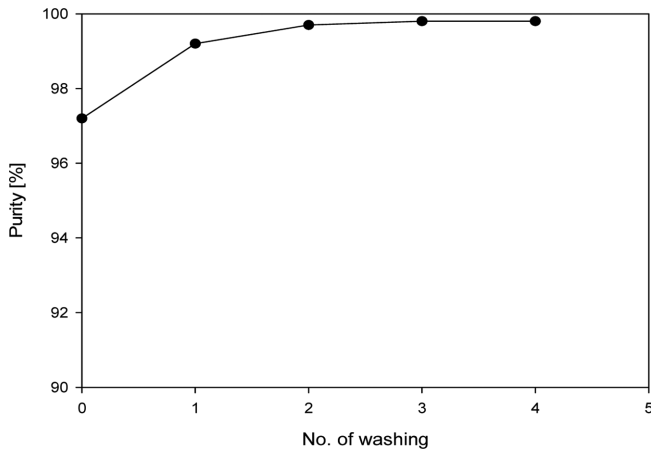


Fig. 6. Effect of number of washing on the purity of CHMI precipitates.

진공건조기에서 건조시키는 방법으로 제거하였다. 세척을 반복 수행하여, 세척 횟수에 따른 CHMI 침전의 무게 감소율과 순도 변화를 조사하여 Fig. 5와 6에 나타내었다.

Fig. 5를 보면, 세척 횟수가 증가할수록 n-헥탄에 용해되어 손실되는 CHMI 양이 증가하여 무게 감소율이 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

그러나 Fig. 6에 나타난 바와 같이, 생성되는 CHMI의 순도는 세척 횟수가 증가할수록 대체적으로 증가하는 것을 알 수 있다. CHMI 순도의 증가 추세는 세척 횟수가 증가할수록 감소하고, 세척 횟수가 2회 이상이 되면 CHMI 순도가 99.7% 정도로 거의 일정해진다.

Fig. 5와 Fig. 6의 결과로부터 CHMI를 저온(-15 °C)의 n-헥탄으로 2회 세척하면 11.7%의 무게 감소율이 발생하지만, 99.7%의 고순도 CHMI를 얻을 수 있다는 결론을 얻었다

3-3. CHMI 입자 크기제어

승화성이 있는 CHMI로부터 작업자의 안전을 확보하고 자동 계량 등의 작업성을 높이기 위해서는 적당한 크기를 가진 입자로 제조하는 것이 필수적이다.

정제된 CHMI를 입자로 제조하기 위해서 CHMI를 용융시킨 후, 나선형의 노즐을 통해 토출시켜 입자를 제조하였다. 노즐 내부의 나

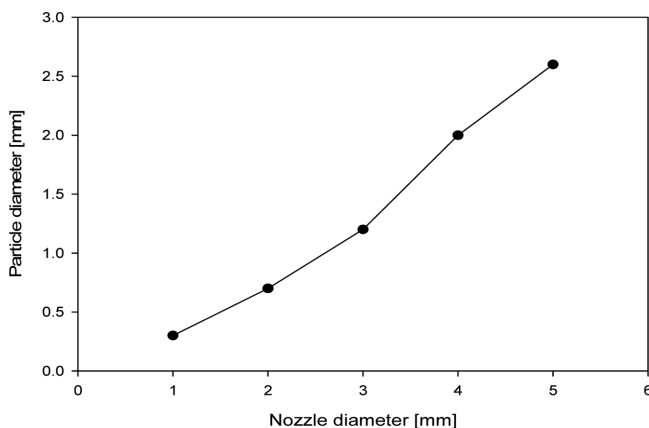


Fig. 7. The effect of nozzle diameter on the CHMI particle diameter at 1.5 kg/cm².

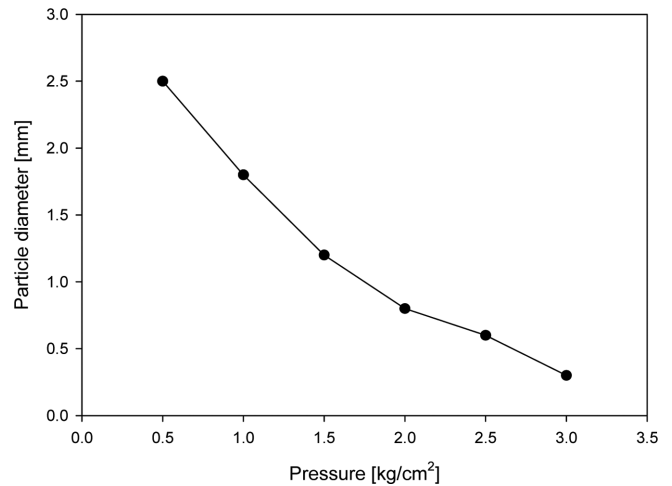


Fig. 8. The effect of pressure on the CHMI particle diameter at nozzle diameter of 3 mm.

선 구조로 인해 용융 상태의 CHMI가 원심력을 가지면서 둥근모양의 입자가 만들어진다.

노즐의 직경이 생성되는 입자의 평균 크기에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 7을 보면, 입자의 평균 크기는 노즐의 직경에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

지름이 큰 노즐(2.5 mm 이상)을 사용한 경우에는 큰 입자들이 생성되고, 큰 입자들은 냉각이 지연되는 이유 등으로 인하여 형상이 흐트러지거나 서로 응결되어 더 큰 덩어리가 되는 현상이 나타났다. 작은 CHMI 입자들은 작업 시 분진을 발생시키거나 승화성으로 인하여 환경에 나쁜 영향을 미치게 된다. 실제로 생성되는 입자의 평균 크기가 0.5~2 mm 범위에서 안정된 형상으로 입자화 되었다.

이러한 점들을 고려하여 본 연구에서는 평균 입경 1.2 mm의 입자가 생성되는 지름 3 mm 노즐은 선택하여 사용하였다.

3 mm 노즐을 사용하여 CHMI 입자를 생성시킬 경우, 압력이 생성되는 입자의 크기에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 보면, 생성되는 CHMI 입자의 크기는 압력에 따라 지속적으로 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 8의 결과로부터 CHMI 입

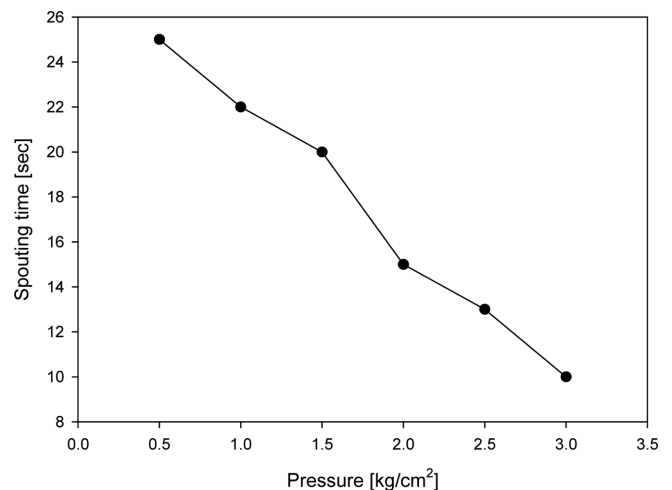


Fig. 9. The effect of pressure on the spouting time at nozzle diameter of 3 mm.

자 생성의 최적 압력은 1.5~2.0 kg/cm²이라는 결론을 얻을 수 있었다.

CHMI 입자를 생성시킬 때 가해지는 압력은 생산속도에도 직접적인 영향을 미친다. 이것은 현장에서의 생산성과 직결되는 문제이므로 매우 중요한 조건 중의 하나가 된다.

Fig. 9은 CHMI 입자 2 kg을 생산하는데 소요되는 시간에 미치는 압력의 영향을 나타내고 있다. Fig. 9을 보면, 압력이 증가할수록 주어진 양을 생산하는데 소요되는 시간이 감소하는 것을 알 수 있다.

그러나 압력이 높을수록 입자의 생산속도는 빨라지지만, 입자들을 냉각시키는 주변공기가 과열되어 입자들이 응고하지 못하고 액상 상태로 바닥에 떨어져 응결이 일어났다.

압력이 너무 낮은 나선형 노즐 내부에서 CHMI 용융액의 회전이 효과적으로 일어나지 않아, 용융액이 분사되지 못하고 방울 상태로 바닥에 떨어지는 경우가 발생하였다.

이 결과와 Fig. 7의 결과를 고려하면 CHMI 입자 생성에 가장 적합한 압력은 1.5~2.0 kg/cm²이라는 결론을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

고순도의 구형 CHMI를 제조하는 공정을 개발하기 위해서, CHMAIE로부터 CHMI를 합성하고 정제한 후 형상화하는 공정 전반에 대한 실험적 연구를 수행하여 얻은 결론은 다음과 같이 요약할 수 있었다.

(1) n-헵탄 환류 이미드화 반응이 톨루엔 put-out 이미드화 반응보다 CHMI의 평형 전화율이 높을 뿐 아니라, CHMI의 석출공정에도 유리한 것으로 나타났다.

(2) CHMI를 n-헵탄으로 2회 세척하면 11.7%의 무게 감소율이 발생하지만, 99.7%의 고순도 CHMI를 얻을 수 있었다.

(3) 3 mm 나선형 노즐을 통하여 1.5~2.0 kg/cm²의 압력으로 CHMI 용융액을 토출시키면 가장 효과적으로 CHMI 입자를 제조할 수 있었다.

References

1. Yuksei, M., Canak, T. C. and Serhatli, I. E., "Synthesis of Liquid Crystalline Moiety Containing N-cyclohexylmaleimide Copolymer," *Polym. for Adv. Technol.*, **20**(3), 312-318(2009).
2. 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).
3. Yang, L. and Sun, D., "Synthesis and Characterization of Suspension Terpolymer of N-cyclohexylmaleimide, Methyl Methacrylate, and Styrene," *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**(2), 918-922(2007).
4. Song, K. D. and Li, H. M., "Free Radical Copolymerization of N-Cyclohexylmaleimide with Cyclohexane," *J. Macromolecular Sci.*, **42**(6), 741-750(2005).
5. Sun, D., Wang, B., He, J., Zhang, R., Liu, Z., Han, B. and Huang, Y., "Grafting of Polypropylene with N-cyclohexylmaleimide and Styrene Simultaneously Using Supercritical CO₂," *Polymer*, **45**(11), 3805-3810(2004).
6. Nakano, T. and Yade, T., "Asymmetric Polymerization of N-cyclohexylmaleimide Using an O₂-optically Active Co(II) Complex," *Kobunshi Ronbunshu*, **61**(4), 282-288(2004).
7. 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).
8. Yang, L., Sun, D., Li, Y., Liu, G. and Gao, J., "Synthesis and Characteristics of Emulsion Copolymer of N-cyclohexylmaleimide and Methyl Methacrylate," *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**(5), 1070-1075(2002).
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. ゴムプラスチック配合薬品, 株式会社 ラバータイジェスト社, 425(2003).
11. 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. of Oil and Gas*, **37**(4), 337-339(2008).
12. Song, K. D. and Li, H. M., "Synthesis of N-Cyclohexylmaleimide," *Chinese J. of Synthetic Chem.*, **12**(4), 372-374(2004).
13. 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).
14. Moon, B. H. and Ju, C. S., "Development of a Synthetic Process for N-cyclohexylmaleamic Acid Isobutyl Ester," *Korean. Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, in Press.