

## 초임계 암모니아를 이용한 *p*-Phenylenediamine(PPD) 합성 및 특성연구

조항규 · 임종성<sup>†</sup>

서강대학교 화공생명공학과  
121-742 서울특별시 마포구 백범로 35  
(2014년 7월 18일 접수, 2014년 8월 25일 수정본 접수, 2014년 8월 31일 채택)

### Synthesis of *p*-Phenylenediamine (PPD) using Supercritical Ammonia

Hang-Kyu Cho and Jong Sung Lim<sup>†</sup>

Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, 35 Baekbeom-ro, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea  
(Received 18 July 2014; Received in revised form 25 August 2014; accepted 31 August 2014)

#### 요 약

초임계 암모니아 분위기와 CuI 촉매 하에서 *p*-Diiodobenzene(PDIB)를 아민화 반응시켜 *p*-Phenylenediamine(PPD)를 합성하는 방법을 연구하였다. 본 연구에서는 여러 가지 공정변수들이 PPD 생성 수율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응 온도, 암모니아 초기 주입 양에 따른 반응 압력, 촉매의 유무 및 촉매 주입량, 반응 시간 등을 변화시키면서 이에 따른 PPD 수율 변화를 GC 분석을 통하여 조사하였다. 그 결과, 무촉매 반응 시에는 PPD가 전혀 생성되지 않음을 알 수 있었으며, 반응 온도, 반응 압력, 촉매 주입량 및 반응 시간이 증가함에 따라 PPD 생성 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 단, 반응 온도의 경우 250 °C 이상에서는 열분해에 의해 PPD가 감소하여 200 °C가 최적의 온도임을 알 수 있었다. 또한, FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 통하여 아민기의 결합 특성과 PPD의 구조를 확인하였다.

**Abstract** – In this study, investigated the synthesis method of *p*-Phenylenediamine (PPD) by amination of *p*-Diiodobenzene (PDIB) under supercritical ammonia and CuI catalyst conditions. We examined the effects of various process variables (e.g., reaction temperature, pressure, amount of ammonia inserted, amount of catalyst inserted, and reaction time) on the production yield of PPD by analyzing the Gas Chromatography (GC). The experimental results demonstrated that PPD was not produced under non-catalyst conditions, and PPD production yield increased with increasing temperature, pressure, amount of catalyst inserted, and reaction time. However, for the reaction temperature case, it was found that 200 °C was the optimal temperature, because thermal degradation of PPD occurred above 250 °C. In addition, we confirmed the structure of PPD and the bonding characteristics of the amine group via FT-IR and H-NMR analysis.

Key words: Supercritical Fluid, Supercritical Ammonia, *p*-Diiodobenzene (PDIB), *p*-Phenylenediamine (PPD), CuI Catalyst

#### 1. 서 론

*p*-Phenylenediamine(PPD)은 주로 고탄성, 고내열성 소재인 아라미드섬유를 제조하기 위한 기초 원료로 사용되고 케블라 섬유의 원료, 화장품, 산화 방지제 원료, 염료 분야 등 그 용도가 다양하다[1-5].

PPD를 합성하는 기존의 방법은 Chlorobenzene에 질산을 반응시켜 *p*-Nitrochlorobenzene(PNC)을 제조한 후 암모니아와 반응시켜 *p*-Nitroaniline(PNA)을 제조하고, 제조된 PNA를 수소 첨가 반응시켜 PPD를 합성하는 방법이 일반적이다. 그러나 이 방법은 소량의 이성질체들이 잔류하여 고순도의 PPD를 합성하기 어려운 단점이 있기

때문에 저순도 PPD 제조 또는 염료 제조 방법으로 사용되고 있으며, 폐액 처리의 문제점도 갖고 있다[6]. 또한 PPD 제조방법에는 *o*-Phenylenediamine(OPD)을 *o*-Nitroaniline(ONA)의 수소 첨가 반응에 의해 제조, PNA를 철분말로 환원시키는 방법, 산화철 또는 수산화철 촉매를 사용하여 히드라진에 의해 PNA를 환원하여 얻는 방법, 니트로 안트라퀴논을 히드라진과 반응시킴으로 아미노아트라퀴논을 얻는 방법 등이 있으나, 촉매를 분리하고 다량으로 부생되는 불필요한 물질을 처분하는 문제점 및 특수한 장치의 필요성 등의 문제점을 갖고 있다[7-10]. 이를 해결하고자 암모니아를 이용하여 방향족 화합물의 할로젠 작용기를 암모니아로 치환하여 아민 화합물로 변환시킬 경우 불필요한 화학 폐기물을 줄이고 공정을 단축할 수 있는 방법이 개발 되었지만, 고순도의 PPD를 얻을 수는 없었다[11].

이러한 관점에서 고순도 PPD 합성에 대한 새로운 방법의 개발이 절실히 요구됨에 따라 대부분의 기존공정이 가진 매우 까다로운 다단계의 반응을 좀더 단순화시키면서 고순도의 PPD를 합성하기 위

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: limjs@sogang.ac.kr

‡이 논문은 한양대학교 배성열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 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.

한 방법으로 초임계 공정을 도입하였다.

초임계 공정 기술은 높은 용해력, 저점도와 높은 확산계수로 인한 빠른 침투성 등과 같은 초임계 유체의 장점을 이용하는 공정으로써, 기존의 반응 및 분해, 추출, 결정화, 흡수, 흡착, 건조, 세정 등 대부분의 화학공정에서 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 기술로 주목 받고 있다[12-14].

본 연구에서는 초임계 암모니아(Tc: 132.2 °C, 113.5 bar)를 이용하여 PDIB로부터 PPD를 합성하는 방법 및 특성연구를 수행하였으며, 최적조건을 조사하기 위해 촉매 주입량, 반응온도, 반응압력 및 반응 시간 등을 변화시켜 PPD 생성 수율에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료

PPD(*p*-Phenylenediamine)를 합성하기 위한 원료로서 (주)SK 케미칼에서 제공한 PDIB(*p*-diiodobenzene, 99.8%)를 사용하였으며, 초임계 상태를 유지하기 위한 매체이면서 동시에 반응물질로 사용된 암모니아는 PSG사의 고순도 암모니아(PSG corporation, 99.9999%)를 사용하였다. 반응 촉매로는 CuI(Copper(I) iodide, Sigma-Aldrich, 99.999%)를 사용하였으며, GC 분석을 위한 용매로 Waters사의 HPLC용 Chloroform(99.9%)을 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

PPD 합성 실험을 위해 본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서는 고온, 고압 반응을 수행하기 위하여 500 °C, 80 MPa 까지 사용이 가능한 스테인리스 스틸(SUS316) 재질의 회분식 반응기(내용적 100 ml)를 제작하였으며, 반응기의 가열 및 온도 조절은 반응기를 외부에서 둘러싸고 있는 고온 전기로와 PID 온도조절기(DELTA사, DTB4848)를 이용하여 조절하였다. 각 실험마다 원하는 양의 PDIB와 CuI 촉매를 반응기에 넣고 밸브를 통해 일정량의 암모니아 가스를 반응기에 주입한 후 원하는 온도로 가열하면, 암모니아 가스의 초기 주입량에 따라 일정 압력에 도달하게 되면서 반응이 진행된다. 이때 반응 시간은 반응기 내부의 온도가 원하는 온도에 도달한 후부터 냉각이 될 때까지의 시간으로 정의하였

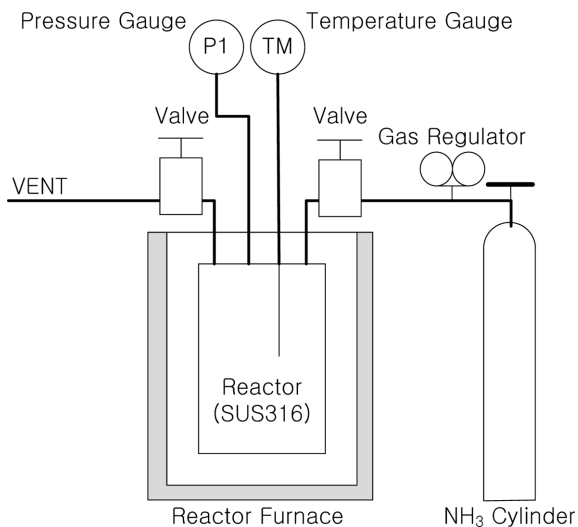


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

다. 반응기 내부의 온도와 압력은 반응기에 연결된 온도계와 압력계를 이용하여 직접 측정하였으며 반응이 끝난 후에는 vent line을 따라서 암모니아를 제거한 후 생성물을 회수하였고 회수한 생성물은 건조하여 사용하였다.

### 2-3. 분석방법

PDIB로부터 합성된 PPD의 특성 및 구조를 분석하기 위해 GC 분석, 적외선 분광분석, <sup>1</sup>H-NMR 분석을 이용하였다. 적외선 분광분석은 FTS-60을 사용하였으며, PPD와 KBr을 이용하여 주사범위는 500~4,000 cm<sup>-1</sup>, scan 횟수는 32회로 하였다. 합성된 PPD의 구조 확인을 위해 PPD를 Chloroform에 용해시킨 후 여과하여 <sup>1</sup>H-NMR(<sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance, Varian Unity Inova 600 MHz NMR spectrometer)을 통해 0~10 ppm 범위에서 분석하였다. 또한, 합성된 PPD의 수율은 Agilent사의 6890N 기체크로마토그래피(Gas chromatography, GC)를 이용하여 측정하였으며, 분석에 사용된 GC 칼럼은 Agilent사의 HP-50을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 불순물이 적고 분리정제가 용이한 고순도 PPD를 합성하기 위해 초임계 암모니아를 이용하여 반응을 진행하였으며, Fig. 2에는 반응원료인 PDIB를 아민화시키기 위해 CuI 촉매를 넣고 초임계 암모니아 분위기에서 PPD를 합성하는 반응식을 나타내었다.

Fig. 3은 초기에 반응기에 주입된 암모니아 양이 반응 수율에 미치는 영향을 알아보기 위해 초기 암모니아 주입량을 5, 10, 15, 20 g으로

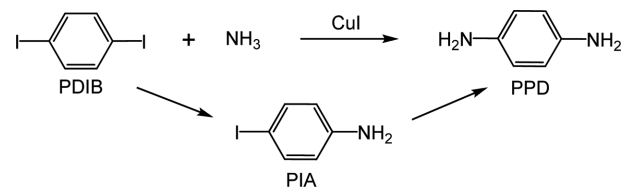


Fig. 2. Reaction scheme for synthesis of PPD from PDIB using supercritical ammonia in the presence of CuI.

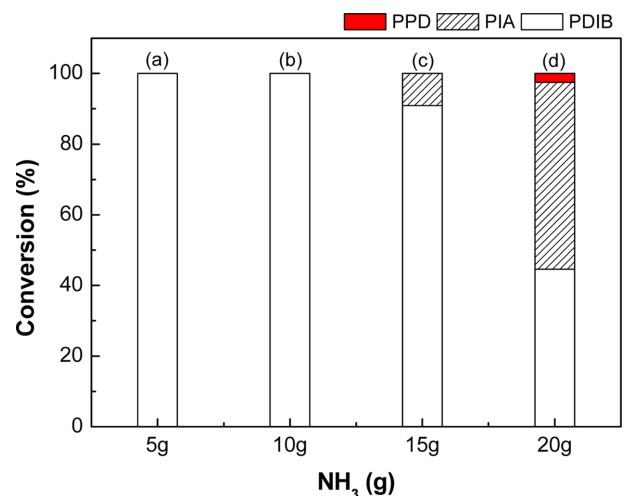


Fig. 3. Effect of different amounts of ammonia on the conversion of PPD: (a)150 °C, 31 bar (b)150 °C, 72 bar (c)150 °C, 101 bar (d)150 °C, 142 bar.

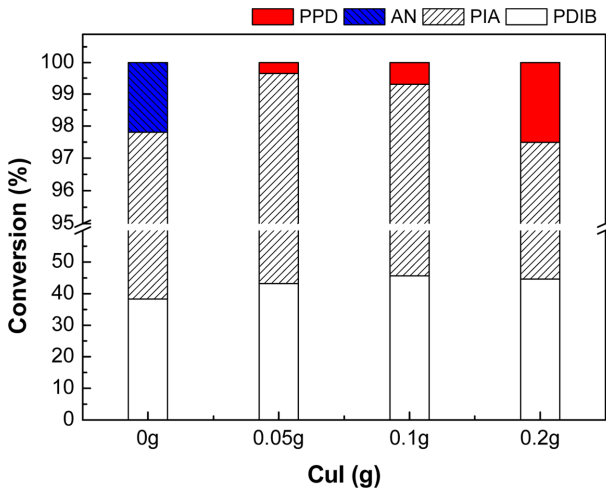


Fig. 4. Effect of different amounts of CuI catalyst on the conversion of PPD.

변화시켜 실험한 후 GC 분석을 통하여 계산한 반응전환율을 나타낸 것이다. 반응온도 150 °C에서 CuI 촉매를 0.2 g 넣고 암모니아의 양을 변화시켰다. 암모니아의 양이 증가함에 따라 PDIB가 감소하면서 PPD가 점점 더 많이 생성되는 것을 알 수 있다. 르사틀리에의 원리에 의해 암모니아의 양이 증가함에 따라 PPD가 많이 생성되며, 이는 용량이 일정한 회분식 반응기 내에서 반응이 이루어지기 때문에 반응 물질인 암모니아의 주입량이 증가할수록 압력이 증가함으로써 인해 반응속도가 증가하였기 때문이다. 암모니아의 양이 15 g 이상에서는 중간 반응물인 PIA(*p*-iodoaniline)가 생성되었으며 암모니아 양이 증가함에 따라 PIA, PPD가 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 CuI 촉매량 변화에 따른 반응생성물의 진행된 정도를 정량적으로 파악하기 위해 반응온도 150 °C에서 암모니아 20 g을 넣고 1시간 동안 반응 시켰으며, 촉매량은 0, 0.05, 0.1, 0.2 g으로 변화시켜 실험 하였다. 온도와 암모니아 양에 따라 반응압력은 142 bar에서 반응하였으며, 촉매량에 따른 GC 분석 결과 촉매량이 증가할수록 중간 반응물인 PIA 생성 후 PPD가 많이 생성되는 것을 알 수 있었다.

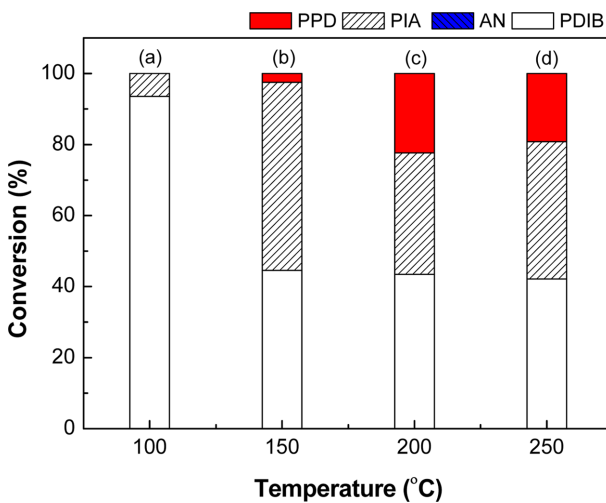


Fig. 5. Effect of different reaction temperatures on the conversion of PPD: (a)100 °C, 92 bar (b)150 °C, 142 bar (c)200 °C, 187 bar (d)250 °C, 235 bar.

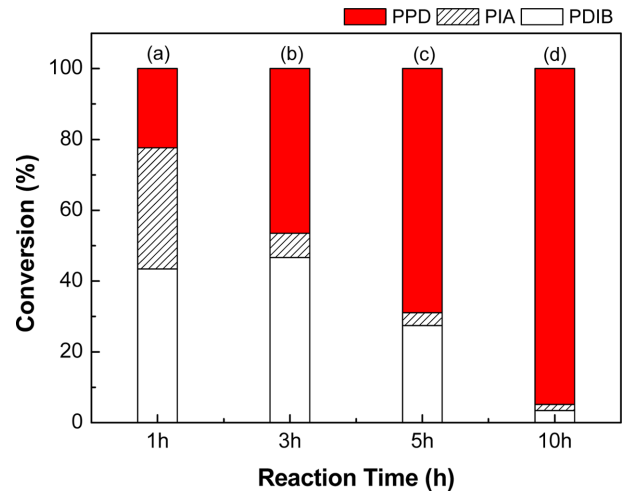


Fig. 6. Effect of different Reaction time on the conversion of PPD.

무촉매 반응시에는 PDIB에서 PIA, AN(aniline) 생성되었지만 PPD는 생성되지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 초임계 암모니아 처리를 한 후 얻어진 반응 생성물의 반응온도에 따른 GC 분석 결과를 나타낸 것이다. 암모니아 양과 촉매량을 20 g과 0.2 g으로 각각 고정하고 반응 온도를 100~250 °C로 변화하였으며, 반응시간은 1시간 동안 반응하였다. 반응 온도가 증가함에 따라 PDIB는 감소하고 PPD는 많이 생성되는 것을 알 수 있었다. 250 °C 이상에서는 열분해에 의해 PPD가 감소하는 것을 확인하였다.

Fig. 6은 초임계 암모니아 처리를 한 후 얻어진 반응생성물의 반응시간에 따른 GC 결과를 나타낸 것이다. 반응온도 200 °C, 반응압력 187 bar에서 반응시간을 1~10 h 조절하여 반응하였으며, 반응시간이 길어질수록 PDIB는 감소하고 PIA 생성 후 PPD로 전환되는 것을 알 수 있으며, 반응시간 10 h에서는 94.8%의 고순도 PPD가 생성되는 것을 알 수 있었다. 또한, 미반응물 PDIB와 생성물인 PIA, PPD는 각각 끓는점과 용해도 차이가 많이 나며, 용매에 용해시켜 필터하거나 증류에 의해 분리 및 정제하여 고순도 PPD로 사용되고 있다.

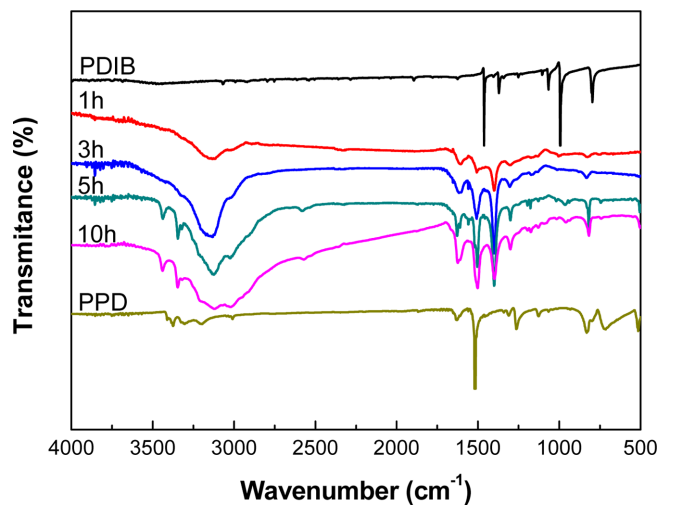


Fig. 7. FT-IR spectra of PDIB and PPD before and after supercritical ammonia treatment at various reaction time.

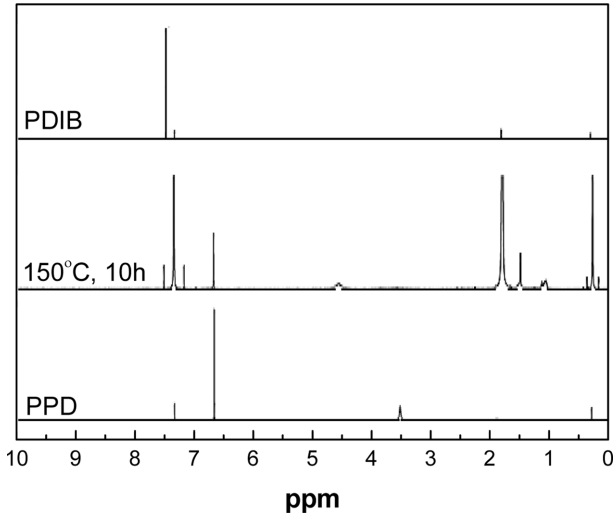


Fig. 8.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PDIB and PPD before and after supercritical ammonia treatment at reaction time.

Fig. 7은 초임계 반응 전후의 반응생성물을 확인하기 위한 FT-IR 그래프이다. 비교를 위하여 PDIB와 함께 나타내었으며  $3375\text{ cm}^{-1}$  부근에서 N-H 비대칭 신축 띠가 나타나며,  $1626\text{ cm}^{-1}$  부근에서 N-H 1차 아민 피크를,  $1257\text{ cm}^{-1}$  부근에서 C-N 신축 띠를 관찰할 수 있었으며[15], 반응시간이 길어짐에 따라 아민기 특성 피크가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 초임계 반응 전후의 반응생성물의 구조를 확인하기 위한  $^1\text{H-NMR}$  spectrum을 나타낸 것이다. 비교를 위하여 반응전의 PDIB와 최종생성물인 PPD를 함께 도시하였다. 반응생성물의 경우 약 6.6 ppm에서 벤젠고리에 치환되어있는 아민기의 수소피크를 확인함으로써 PPD가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

초임계 암모니아 분위기와 CuI 촉매 하에서 PDIB를 아민화 반응시켜 PPD로 합성하였으며, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 아민기의 결합 특성과 PPD의 구조를 확인하였다. 본 연구에서는 여러 가지 공정변수들이 PPD 생성 수율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응 온도, 암모니아 초기 주입 양에 따른 반응 압력, 촉매량, 반응 시간에 의한 PPD 수율 변화를 GC 분석을 통하여 조사하였다. 그 결과 PPD는 CuI 촉매를 이용하여 합성되며, 반응 온도, 반응 압력 및 반응 시간이 증가함에 따라 PDIB로부터 PIA와 PPD로 전환되며, 초임계 암모니아 공정에서 94.8%의 고순도 PPD가 합성되는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 산업통상자원부 슈퍼소재융합제품산업화사업의 연구비 지원으로 수행 되었습니다. 또한 이 연구는 서강대학교의 연구비지원사업(2013)에 지원하는 연구 비에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

#### References

- Jang, J. S., "High Performance Organic Fibers," *J. Ind. Eng. Chem.*, **4**(3), 437-446(1993).
- Wahab, M. A., Kim, I. and Ha, C. S., "Microstructure and Properties of 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride (BPDA)-p-Phenylene Diamine (PDA) Polyimide/Poly(vinylsilsequioxane) Hybrid Nanocomposite Films," *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, **42**(20), 5189-5199(2004).
- Han, H., Seo, J., Ree, M., Pyo, S. M. and Gryte, C. C., "Water Sorption and Diffusion Behaviours in Thin Films of Photosensitive Polyimides," *Polimery*, **39**(13), 2963-2972(1998).
- Memeger Jr, W., Lazar, J., Ovenall, D. and Leach, R. A., "Macrocyclic Aramides (2n-aza [2n] Paracyclophane-2n-ones): New Intermediates for the Synthesis of p-aramids," *Mac.*, **26**(14), 3476-3484 (1993).
- Prokeš, J., Stejskal, J., Křivka, I. and Tobolkova, E., "Aniline-phenylenediamine Copolymers," *Syn. Met.*, **102**(1), 1205-1206(1999).
- Zengel, H. G. and Bergfeld, M. J., "A New Process for the Production of p-Phenylenediamine Alternatively from Polyester Waste, Terephthalic Ester, or Terephthalic Acid," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(3), 186-189(1976).
- Cho, C., K. and Chung, K. B., "Synthesis of High Purity p-Phenylenediamine from p-Nitroaniline by Catalytic Hydrogenation," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(8), 1210-1215(1999).
- Kim, K. Y., Jin, H. K., Lee, S. B. and Lee, J. M., "A Study on the Synthesis of 2,4,6-Trichloroaniline by Chlorination of Aniline," *Korean Chem. Eng. Res.*, **28**(2), 230-236(1990).
- Nandakumar, M. V., "A Short and Efficient Methodology for the Synthesis of Novel 3-Aryloxazolidin-2-one Derivatives," *Adv. Syn. Cat.*, **346**(8), 954-958(2004).
- Guo, X., Rao, H., Fu, H., Jiang, Y. and Zhao, Y., "An Inexpensive and Efficient Copper Catalyst for N-Arylation of Amines, Amides and Nitrogen-Containing Heterocycles," *Adv. Syn. Cat.*, **348**(15), 2197-2202(2006).
- Cansell, F., Chevalier, B., Demourgues, A., Etourneau, J., Even, C., Pessey, V. and Weill, F., "Supercritical Fluid Processing: a New Route for Materials Synthesis," *J. Mater. Chem.*, **9**(1), 67-75(1999).
- Lee, Y. W., "Design of Particles using Supercritical Fluids," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(6), 679-688(2003).
- Kang, S. R. and Ju, C. S., "Preparation of Porous Polymer Monoliths in Supercritical Carbon Dioxide." *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(1), 21-26(2005).
- Tomasko, D. L., Li, H., Liu, D., Han, X., Wingert, M. J. and Lee, L., "A Review of CO<sub>2</sub> Applications in the Processing of Polymers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(25), 6431-6456(2003).
- Prabakar, S. R. and Narayanan, S., S., "Surface Modification of Amine-functionalised Graphite for Preparation of Cobalt Hexacyanoferrate (CoHCF)-Modified Electrode: an Amperometric Sensor for Determination of Butylated Hydroxyanisole (BHA)," *Ana. Bio. Chem.*, **386**(7-8), 2107-2115(2006).