

## 마이크로파 에너지에 의해 결정 크기가 조절된 유기 안료의 합성

정기석 · 고진필 · 박상보 · 박찬영 · 민성기 · 권종호\* · 오인환\* · 박성수†

부경대학교 화학공학부, \*송원칼라(주)

(2001년 5월 2일 접수)

### The Synthesis of Crystalline-Size Controlled Organic Pigment by Microwave Energy

Ki Suck Jung, Jin Phil Ko, Sang Bo Park, Chan Young Park, Seong Kee Min, Jong Ho Kwon\*, In Hwan Oh\*, and Seong Soo Park†

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

\*Songwon Color Co., 1206 Wonsanri, Onsanup, Uljugun, Ulsan 689-890, Korea

†e-mail : sspark@pknu.ac.kr

(Received May 2, 2001)

요약: 본 연구에서는 copper phthalocyanine (CuPc)을 높은 합성 수율로서 성공적으로 합성시킴에 따라 용매를 사용하는 고분자의 합성 분야에 마이크로파 기술의 응용 가능성을 제시하고자 하였다. 가정용 전자레인지의 용기를 개조시키고 마이크로파 출력 조절기를 부착시키는 방법으로 본 실험에 사용되는 가변식 마이크로파 합성 장치를 자체 제작하였다. 화학 분석법, X선 회절장치 (XRD), 주사형 전자현미경 (SEM) 및 입도 분석법 (PSA)을 이용하여 재래식 열 공정 및 마이크로파 공정을 사용하여 여러 조건하에서 합성된 시료들의 특성을 비교 분석하였다.

ABSTRACT: The application of microwave technology to synthesis of polymer in solvent media has been shown by the synthesis of copper phthalocyanine (CuPc). The increase of synthetic yield was demonstrated successfully in this study. A power variable microwave synthetic system has been developed with modifying cavity of domestic microwave oven and attaching microwave power controller. The properties of the specimen synthesized at various condition under the conventional thermal processing and microwave processing has been characterized by the means of chemical analysis, X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and particle size analysis (PSA).

Keywords: phthalocyanine, microwave synthetic system, organic pigment.

### 서 론

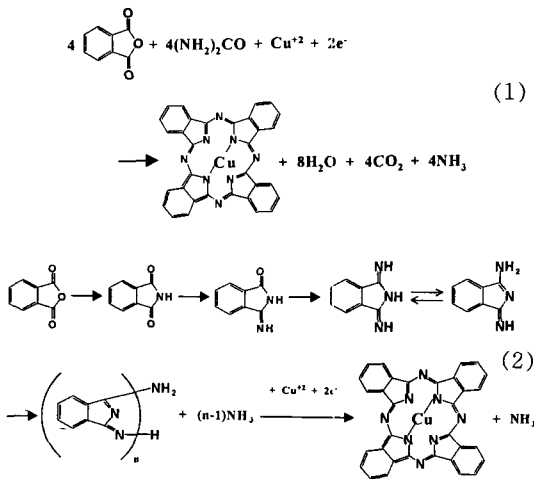
마이크로파는 0.01~1 m의 파장을 가진 전자기파이며, 급속 가열, 선택적 가열 및 부피 발열 등의 특성을 가지고 있다.<sup>1</sup> 1960년경부터 마이크로파는 식품의 가열, 펄프 및 광물의 건조에 응용되어 왔고, 최근에는 분말 건조, 폐기물 처리, 세라믹 소결, 무기물 분해, 복합재료 접합 등의 분야에 응용하는 연구가 진행되고 있다.<sup>2,3</sup> 고분자 분야에 마이크로파의 도입

은 1986년에 Gedye가 가정용 전자 레인지로 유기 합성 반응이 가능하고 1988년에 Kingston이 유기 분해 반응이 가능하다고 보고된 후, 고분자 합성, 단백질 분해, 고분자 복합체 제조 등의 분야에 마이크로파를 접목하고자 활발히 연구가 진행되고 있다.<sup>4-6</sup> 마이크로파 합성 및 분해 반응에서 합성 및 분해가 촉진되는 것은 마이크로파의 열적 효과 (열전달 및 촉매의 활성화 현상), 화학적 효과 (분극화 현상) 및 기계적 효과 (교반 현상)에 기인되거나 마이크로파의

향상된 물질 확산 효과에 기인되었다고 보고되고 있다.<sup>7</sup>

Phthalocyanine (Pc)에 관한 연구는 1930년대 초부터 시작되어 많은 종류의 금속 Pc 및 무금속 Pc가 합성되었고, 최근에는 화학 센서, 전자 착색 디스플레이, 광전압 셀, 복사체, 광디스크, 촉매, 비선형 광학 등과 같은 분야에 널리 연구 응용되고 있다.<sup>8,9</sup> 특히, copper phthalocyanine (CuPc)는 그들의 진한 색상과 화학적 불활성, 열 안정성 등과 같은 뛰어난 특성 때문에 염료 및 안료 산업에서 가장 많이 사용되고 있고, CuPc에 더욱 향상된 기능적인 특성을 부여하는 새로운 Pc 유도체를 합성하기 위해 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>10,11</sup>

CuPc의 제조법은 출발 물질의 종류 및 용매의 사용 유무에 따라 구별되며, 여러 공정법 중에서 고순도 CuPc의 대량 생산이 가능한 phthalic anhydride/urea 공정법이 상업적으로 많이 사용되고 있다. Phthalic anhydride/urea 공정의 합성 온도가 약 180~220 °C 정도이므로 nitrobenzene, *o*-dichlorobenzene, trichlorobenzene, ethylene glycol,  $\alpha$ -methyl naphthalene, quinoline 등의 고비점 용매가 사용되며, 공정의 개략적인 합성 기구는 주어진 반응식 (1)과 같고, 합성중 중간 반응물의 생성 기구는 주어진 반응식 (2)와 같다.<sup>12,13</sup>



상기의 반응식에서 약 130 °C에서 urea가 분해되어 생긴 암모니아는 phthalic anhydride와 반응하여 중

간 생성물들인 phthalimide, monoiminophthalimide, diiminophthalimide, polyisoindolenines가 순차적으로 생성 소멸된 후, polyisoindolenines와 copper 이온들의 폐환 반응으로 최종 생성물인 CuPc가 합성된다. CuPc는  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  및  $\epsilon$ 와 같은 5종류의 다른 결정상으로 존재할 수 있고, 합성된 CuPc를 분쇄 또는 정제하는 공정을 변화시켜서 CuPc의 결정상을 변화시킬 수 있으며,  $\alpha$  및  $\beta$ 상의 CuPc가 상업적으로 주로 사용되고 있다.<sup>13</sup>

본 연구에서는 고비점 용매를 사용하는 phthalic anhydride/urea 공정에 재래식 및 마이크로파 합성법을 도입하여 여러 반응 조건하에서 CuPc를 합성하고자 하였다. 여러 조건에서 합성된 CuPc 시료들의 합성 수율을 측정하여 재래식 및 마이크로파 합성법의 차이점을 규명하고자 하였다. 또한, 재래식 및 마이크로파 합성법으로 제조된 CuPc 시료들의 결정화 정도, 미세구조, 입경 입도 분포 등을 상호 비교하여 마이크로파 합성법에 의한 CuPc 결정 크기의 조절 가능성을 고찰하고자 하였다.

## 실 험

시 료. 본 실험에서는 phthalic anhydride (Junsei Chemical Co., 순도: 99.0%), urea (Katayama Chemical Co., 순도: 98.0%) 및 copper I chloride (Katayama Chemical Co., 순도: 99.0%)를 정제없이 사용하였다. 반응 촉매로서 ammonium molybdate (Junsei Chemical Co., 순도: 99.9%)를 사용하였고, 용매로서 이수 화학에서 공급된 비점이 200 °C인 alkyl benzene을 사용하였다.

합 성. 재래식 또는 마이크로파 합성 장치에 설치된 삼구 Pyrex 용기에 100 g의 alkyl benzene을 먼저 투입하였고, 49 g의 urea, 42 g의 phthalic anhydride, 7 g의 CuCl 및 0.1 g의 ammonium molybdate를 차례로 투입시켰다. 투입된 반응물을 균일하게 교반하면서 약 2 °C/min의 승온 속도로 120 °C까지 가열시켰고, 120 °C 이상에서는 약 0.25 °C/min의 승온 속도로 천천히 155~170 °C까지 가열시켰다. 120 °C 이상에서 낮은 승온 속도로 가열시키는 것은 urea의 분해로부터 암모니아 가스가 급격하게 발생하여 반응물의 분출을 방지하기 위함이었다. 반응

물을 주어진 온도에서 0.5~4시간 동안 교반하면서 CuPc를 합성시켰다. 합성 반응이 끝난 후, 반응에 사용된 용매를 감압 추출법으로 제거하고, 용매 추출된 반응물에 존재하는 미량의 용매는 메칠 알코올로 세정하고, 약 90 °C의 증류수로 재세정한 후, 건조기에서 약 105 °C, 24시간 동안 건조시켰다.

마이크로파 합성장치. 가정용 전자 레인지의 본체를 개조하여 마이크로파 어플리케이션으로 사용하였고, 제작된 마이크로파 출력조절기를 주파수 2.45 GHz, 출력 700 W인 마그네트론에 연결하여 가변식 마이크로파 합성장치를 제작하였다. Mode stirrer를 설치하여 마이크로파 용기내에서 마이크로파장이 균일하도록 하였고, 마이크로파 차폐된 K형 열전대 및 PID 방식 온도제어기 (Hanyoung PX7)를 사용하여 반응물의 온도를 정확하게 측정 및 조절되도록 하였다. 유리 섬유로 단열된 분리용 삼구 Pyrex 용기를 마이크로파 용기의 중앙에 놓이도록 하였고, 마이크로파 용기의 상단면에 지름이 1 cm 정도인 구멍을 세 개를 뚫어서 열전대, 응축기 및 Pyrex 교반봉을 삽입 설치하도록 하였고, 삽입 부분의 주위는 테프론 재질로 밀폐하였다.

정 제. CuPc 합성물에 존재하는 미반응물을 제거하기 위하여 0.02 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 중에 CuPc를 넣고 60 °C, 1시간 동안 산처리시키고, 60 °C의 증류수로 반복 세척시킨 후, 0.02 M NaOH 수용액 중에 산처리된 CuPc를 60 °C, 1시간 동안 알칼리처리시키고 60 °C의 증류수로 반복하여 세척하였다. 세척된 CuPc를 여과시킨 후, 건조기에서 약 105 °C, 24시간 동안 건조시켰다. 건조 정제된 시료의 무게를 측정 한 후, 아래에 주어진 식 (3)을 이용하여 CuPc의 합성 수율을 계산하였다.<sup>14</sup>

$$\text{Yield (\%)} = \frac{S}{\frac{P}{M_{PA}} \times \frac{1}{4} \times M_{CuPc}} \times 100 \quad (3)$$

여기서, S는 건조 정제된 시료의 무게, P는 사용된 phthalic anhydride의 무게, M<sub>PA</sub>는 phthalic anhydride의 분자량 및 M<sub>CuPc</sub>는 CuPc의 분자량이다.

측 정. 합성된 시료들의 결정상은 X선 회절 분석법 (XRD; Rigaku Co., RINT2000)을 이용하여 분석하였고, 시료들의 미세 구조는 주사형 전자현미경

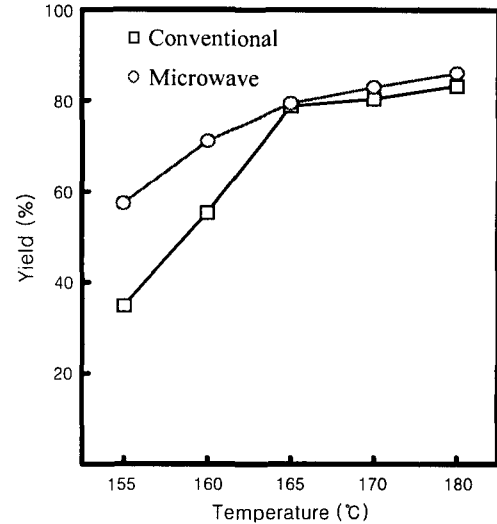


Figure 1. The yield for the CuPc samples synthesized at various temperature for 2 h under (□) conventional and (○) microwave synthetic method.

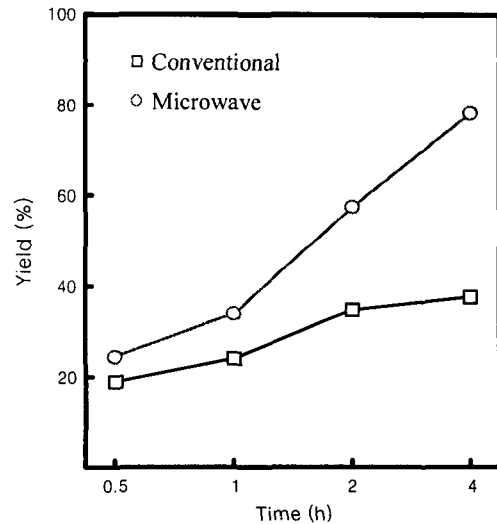
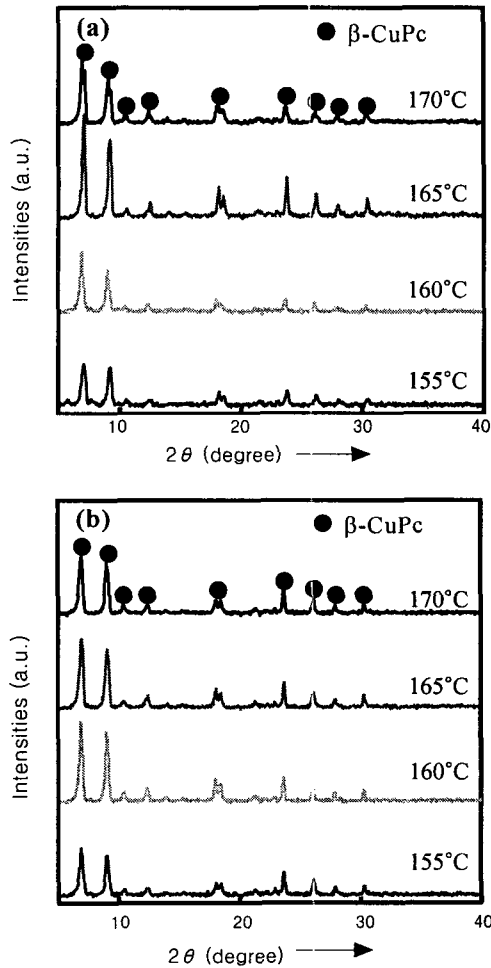


Figure 2. The yield for the CuPc samples synthesized at 155 °C for various time under (□) conventional and (○) microwave synthetic method.

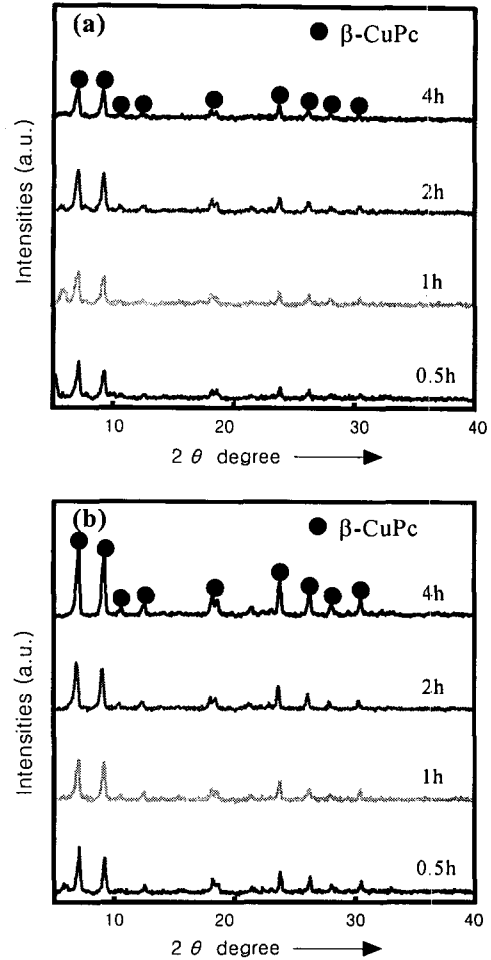
(SEM; JEOL Co., JSM-5410LV)을 통하여 비교 관찰하였다. 시료들의 입경 및 입도 분포는 입도 분석법 (PSA; Horeywell Co., Microtrac X100)으로 측정하였다.



**Figure 3.** X-ray diffraction patterns of samples synthesized at various temperature for 2 h under (a) conventional and (b) microwave synthetic method.

### 결과 및 고찰

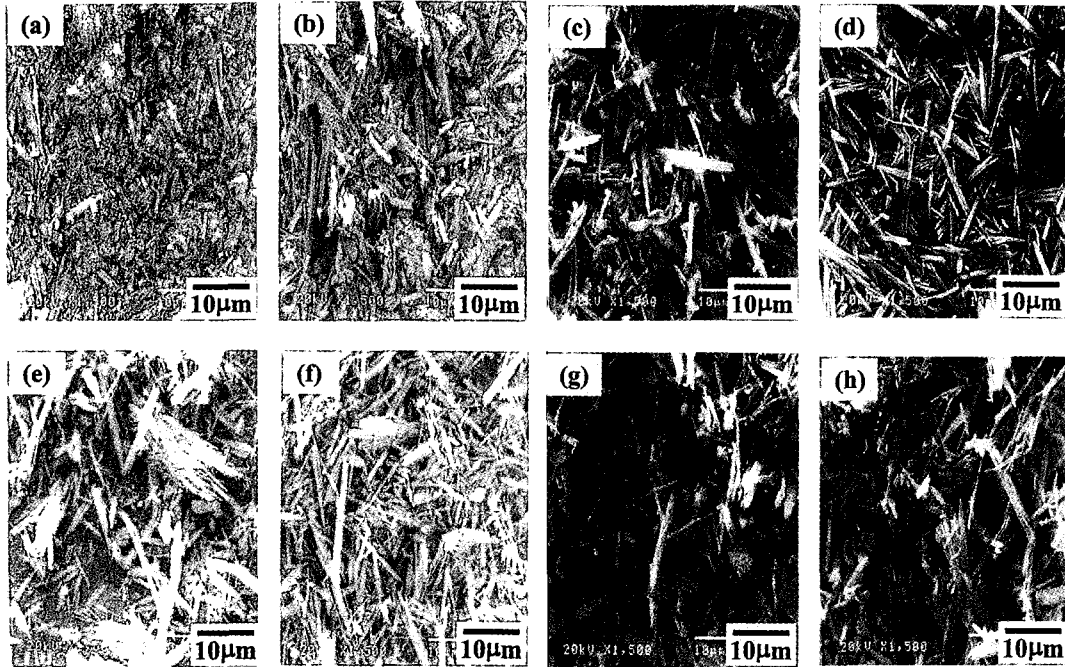
**CuPc 합성.** 재래식 및 마이크로파 합성법으로 155~180 °C에서 2시간 동안 반응시켰을 때, CuPc의 반응 수율을 반응 온도의 함수로 Figure 1에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 재래식 합성법에서는 합성 수율이 온도가 증가함에 따라 약 35%에서 약 83%로 증가하였고, 마이크로파 합성법에서는 약 57%에서 약 86%로 증가하였다. 순도 측정 결과, 합성 수율이 약 50% 이상이 되면, 시료들의 순도는 90% 이상이 되었음을 확인할 수 있었다. 두 합성



**Figure 4.** X-ray diffraction patterns of samples synthesized at 155 °C for various time under (a) conventional and (b) microwave synthetic method.

법에서 반응 온도가 증가할수록 합성 수율이 증가하였고, 재래식 합성법에 비하여 마이크로파 합성법에서 합성 수율이 상대적으로 높다는 것을 알 수 있다.

한편, 저온의 반응 조건에서 재래식에 비하여 마이크로파 합성법이 상대적으로 효과적인 합성법인 것을 확인하기 위하여 재래식 및 마이크로파 합성법으로 155 °C에서 0.5~4시간 동안 합성했을 때, CuPc의 반응 수율을 반응 시간의 함수로 Figure 2에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 재래식 합성법에서는 합성 수율이 시간이 증가함에 따라 약 19%에서 약 35%로 증가하였고, 마이크로파 합성법에서는 약



**Figure 5.** SEM micrographs of samples synthesized for 2 h at (a) 155 °C, (b) 160 °C, (c) 165 °C, and (d) 170 °C under conventional synthetic method and at (e) 155 °C, (f) 160 °C, (g) 165 °C, and (h) 170 °C under microwave synthetic method.

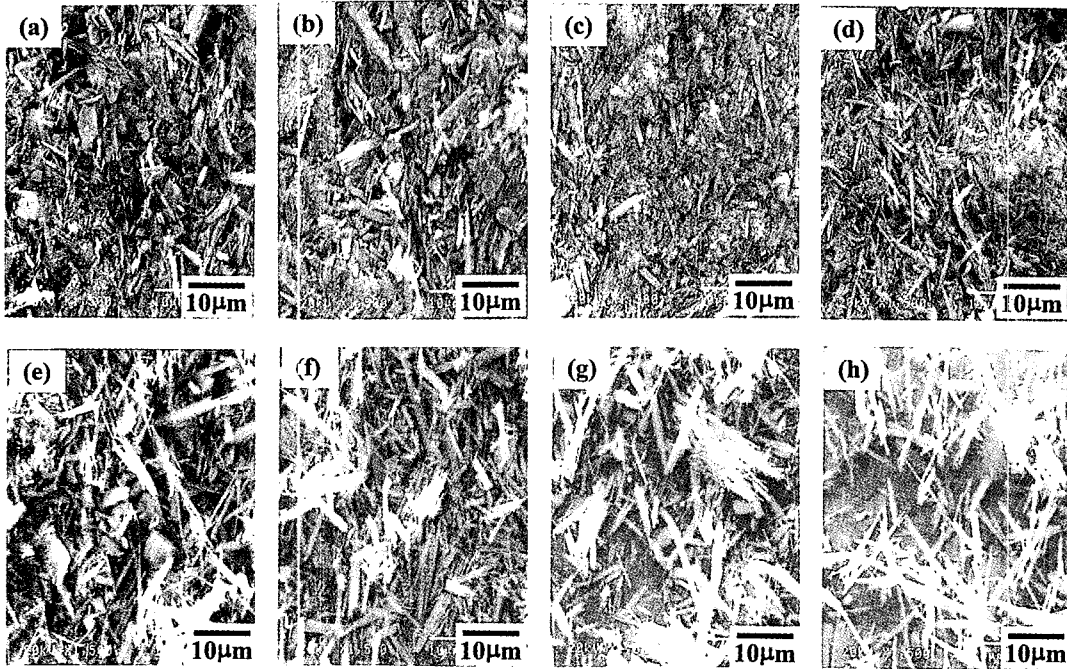
24%에서 약 78%로 증가하였다. 두 합성법에서 반응 시간이 증가할수록 합성 수율은 증가하였고, 재래식 합성법에 비하여 마이크로파 합성법에서 합성 수율이 상대적으로 매우 높았다는 것을 알 수 있다.

따라서, 상기 CuPc의 합성 수율의 결과들을 비교 검토해 보면, 기존의 재래식 대신에 마이크로파 합성법을 도입하면 짧은 시간과 낮은 온도에서도 높은 합성 수율을 기대할 수 있고, 마이크로파 합성법을 이용하면 에너지 절약이 가능하다고 추측된다. 한편, CuPc의 합성 반응에서 용질의 구성 성분인 phthalic anhydride와 urea는 C=O와 N-H 극성기에 의해 상대적으로 높은 극성을 나타내고 CuCl은 이온성을 나타내므로 마이크로파가 주사될 때 배향화 분극과 이온 분극화에 의해 마이크로파가 잘 흡수된다. 방향족 용매의 구성 성분은 극성이 상대적으로 낮으므로 마이크로파가 잘 흡수되지 않는다. 따라서, 마이크로파의 선택적 가열 특성에 기인하여 용매는 마이크로파로 가열되지 않고 용질만이 마이크로파로 가열됨에

따라 용질에 의해 용액이 가열되었다고 사료된다.<sup>4</sup>

결정화. 재래식 및 마이크로파 합성법으로 155~170 °C에서 2시간 동안 합성시킨 시료들의 X선 회절패턴을 Figure 3에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료들은 모두  $\beta$ -CuPc 결정상으로 존재하였고, 합성 온도가 증가할수록 시료들의 X선 회절피크가 뚜렷하게 증가하였다. 한편, 155 및 160 °C에서 재래식에 비해 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들의 X선 회절피크가 상대적으로 높았다. 이 결과는 온도가 증가함에 따라 재래식에 비해 마이크로파 합성법에서 결정들이 잘 성장하였음을 나타낸다.

재래식 및 마이크로파 합성법으로 155 °C에서 0.5~4시간 동안 합성시킨 시료들의 X선 회절패턴을 Figure 4에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료들의 결정상은 모두  $\beta$ -CuPc 상이었고, 재래식 합성법으로 제조된 시료들에서는 합성 시간이 증가하여도 약한 X선 회절피크의 변화는 거의 없었지만, 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들에서는 합성 시간



**Figure 6.** SEM micrographs of samples synthesized at 155 °C for (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h, and (d) 4 h under conventional synthetic method and for (e) 0.5 h, (f) 1 h, (g) 2 h, and (h) 4 h under microwave synthetic method.

이 증가할수록 X선 회절피크의 강도가 크게 증가하였다. 이 결과는 시간이 증가함에 따라 재래식에 비해 마이크로파 합성법에서 결정들이 잘 성장하였음을 나타낸다.

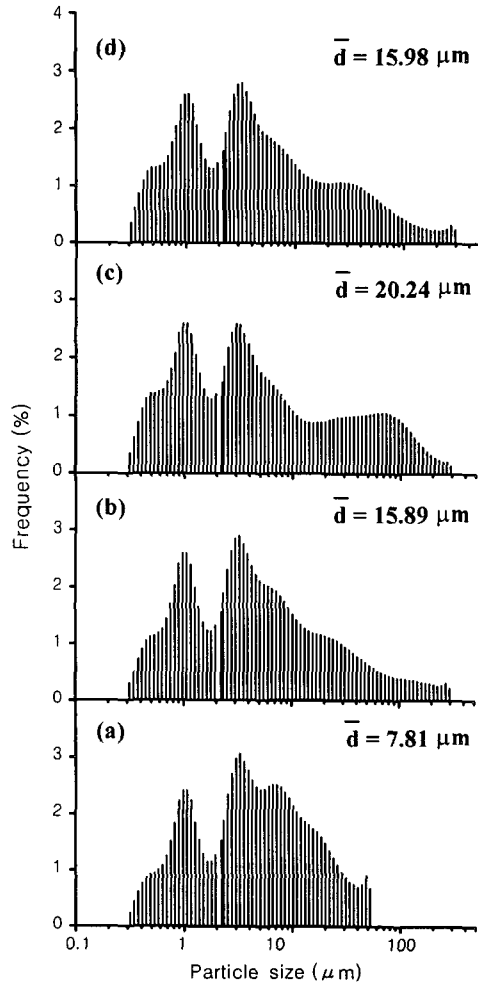
**미세구조.** 재래식 및 마이크로파 합성법으로 155 ~170 °C에서 2시간 동안 합성시킨 시료들의 SEM 사진을 Figure 5에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료들의 미세구조는 모두 침상형이었고, 결정들의 크기 비교는 곤란하였다. 재래식 합성법으로 제조된 시료들에서는 165 °C 이상에서 침상형 결정 형태로 잘 성장하였지만, 마이크로파 합성법으로 합성된 시료들에서 모든 온도범위에서 침상형 결정 형태로 잘 성장하였다.

재래식 및 마이크로파 합성법으로 155 °C에서 0.5 ~4시간 동안 합성시킨 시료들의 SEM 사진을 Figure 6에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 재래식 합성법으로 제조된 시료들에서는 4시간 이상에서 침상형 결정으로 잘 성장하였지만, 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들에서 모든 시간범위에서 침상형

결정으로 잘 성장하였다.

상기의 SEM 분석결과와 XRD 분석결과는 잘 일치하는 것을 알 수 있고, 재래식 대신에 마이크로파 합성법을 도입하면 짧은 시간과 낮은 온도에서 높은 합성 수율로 CuPc가 제조되고 짧은 시간과 낮은 온도의 조건에 기인하여 작은 크기로 조절된 침상형 결정 CuPc를 얻을 수 있다고 사료된다.

**입도 분포.** 재래식 및 마이크로파 합성법으로 155 °C에서 0.5~4시간 동안 합성시킨 시료들의 평균 입경 및 입도 분포를 Figure 7 및 8에 나타내었다. 주어진 그림들을 살펴보면, 재래식 및 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들의 평균 입경은 각각 7.81~15.98 및 5.96~12.54 μm이었다. 또한, 재래식 및 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들은 합성 시간과는 무관하게 약 1 및 3 μm의 입경에서 최고 빈도수를 나타내는 입도 분포 형태를 보이지만, 재래식에 비하여 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들이 상대적으로 좁고 균일한 입도 분포를 나타내었다. 상기의 결과와 합성 수율의 결과를 종합하여 보면, CuPc 및 유도체

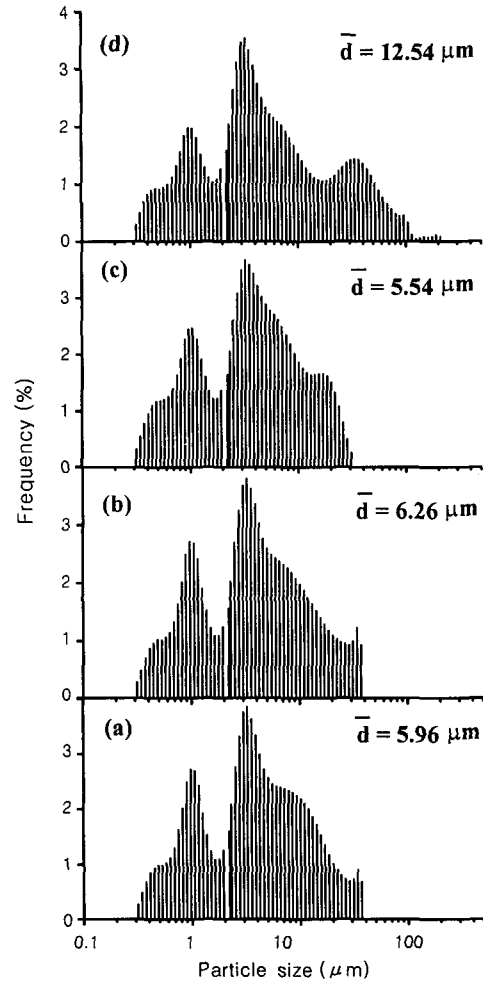


**Figure 7.** The distribution and average size of particles in the samples synthesized at 155 °C for (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h, and (d) 4 h under conventional synthetic method.

들의 합성에 마이크로파 합성법을 도입하면, 합성 수율이 높은 공정 조건에서 좁고 입도 분포가 균일하고 입경이 작은 결정들로 구성된 시료들을 합성할 수 있다고 판단되어진다.

### 결론

Phthalic anhydride/urea 공정법에 재래식 및 마이크로파 열원을 공급하여 여러 조건에서 CuPc를



**Figure 8.** The distribution and average size of particles in the samples synthesized at 155 °C for (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h, and (d) 4 h under microwave synthetic method.

합성한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 동일한 합성 조건에서는 재래식에 비하여 마이크로파 합성법에서 CuPc의 합성 수율이 상대적으로 매우 높았다. XRD 분석 결과, 재래식 및 마이크로파 합성된 시료들은 모두  $\beta$ -CuPc 결정상으로 존재하였고, 재래식에 비하여 마이크로파 합성된 시료들이 강한 X선 회절피크를 나타내었다. SEM 분석결과, 마이크로파 합성된 시료들에서는 모두 침상형 미세구조가 잘 발달되었지만, 낮은 온도로 재래식 합성된 시료들에서는 침상형 미세구조가 덜 발달되었다. PSA 분

석 결과, 재래식에 비하여 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들이 상대적으로 작은 입경 및 좁고 균일한 입도 분포를 가지고 있었다.

감사의 글: 이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었음 (KRF-1999-003-E00476).

### 참 고 문 헌

1. A. C. Metaxas and R. J. Meredith, "Industrial Microwave Heating", Peter Peregrinus Ltd., United Kingdom, 1993.
2. W. H. Sutton, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(10), 1656 (1988).
3. S. Caddick, *Tetrahedron*, **51**(38), 10403 (1995).
4. H. M. Kingston and S. J. Haswell, "Microwave Enhanced Chemistry", Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1997.
5. T. Cablewski, A. F. Faux, and C. R. Strauss, *J. Org. Chem.*, **59**, 3408 (1994).
6. C. R. Strauss and R. W. Trainor, *Aust. J. Chem.*, **48**, 1665 (1995).
7. S. Chemat, A. Aouabed, P. V. Bartels, D. C. Esveld, and F. Chemat, *J. Microwave Power & Electromagnetic Energy*, **34**(1), 55 (1999).
8. N. B. McKeown, "Phthalocyanine Materials", Cambridge Univ. Press, United Kingdom, 1998.
9. B. I. Kharisov, L. M. Blanco, L. M. Torres-Martinez, and A. Garcia-Luna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2880 (1999).
10. Y. Wu, H. Tian, K. Chen, Y. Liu, and D. Zhu, *Dyes and Pigments*, **37**(4), 317 (1998).
11. C. H. Yang, S. F. Lin, H. L. Chen, and C. T. Chang, *Inorg. Chem.*, **19**, 3541 (1980).
12. K. Y. Law, *Chem. Rev.*, **93**, 449 (1993).
13. W. Herbst and K. Hunger, "Industrial Organic Pigments", VCH Publishers, New York, 1987.
14. S. Tomio, M. Kazuhiro, N. Tadashi, and S. Motokazu, European Patent, EP 0443107 A2 (1991).