

<研究論文(學術)>

## C.I. Acid Red 57의 제조공정 개선에 관한 연구

정상우 · 김재필

서울대학교 섬유고분자공학과  
(1997년 9월 12일 접수)

### Modification of C.I. Acid Red 57 Synthesis Process

Sang Woo Chung and Jae Pil Kim

*Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National Univ., Seoul, Korea*

(Received September 12, 1997)

**Abstract**—*o*-Aminobenzene sulfone-N-ethylanilide, the diazo component of C.I. Acid Red 57, is currently being diazotised by the use of nitrosylsulphuric acid because of its high molecular weight and weak basicity. However, this method has many problems such as complicated manufacturing process and discharge of large volume of strong acidic effluent. In this study, the possibility of replacing nitrosylsulphuric acid method by direct method, which is simpler and produces less effluent, has been checked and the optimum process condition was studied. The effect of HCl concentration, the amount of sodium nitrite and particle size of diazo component on diazotisation yield was investigated. The optimum pH condition for coupling reaction was also evaluated.

#### 1. 서 론

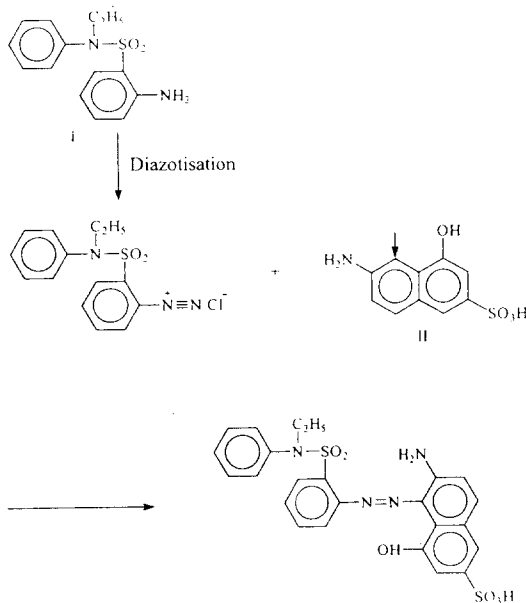
아조염료는 다른 발색단의 염료보다 색채강도가 강하고, 거의 전 영역의 색을 만들어 낼 수 있으며, 디아조 성분과 커플링 성분의 조합에 따라 직접염료, 산성염료, 분산염료 등 다양한 종류의 염료를 만들 수 있다. 그리고 제조공정이 간단하며 견뢰도 또한 우수한 편이다. 이와 같은 여러 가지 장점 때문에 현재까지도 전 세계 염료의 50% 이상을 차지하고 있으며<sup>1)</sup>, 산성염료의 경우 75% 이상이 아조염료로 구성되어 있다<sup>2)</sup>.

거의 모든 아조염료는 디아조화 반응과 커플링 반응에 의해 합성되는데<sup>3)</sup>, 디아조화 방법 중 공업

적으로 이용되고 있는 것으로는 직접법, 역법, 니트로실 황산법이 있다<sup>4)</sup>. 디아조화 방법 중 가장 보편적으로 이용되는 방법이 직접법으로, 염산 수용액에 디아조 성분을 용해시키고 여기에 아질산나트륨 용액을 가하는 방법으로 염산 수용액에 용해되기 쉬운 강염기성의 아민류를 디아조화시키는데 적합한 방법이다. 역법은 아질산 나트륨과 디아조 성분을 혼합한 알칼리 용액을 과잉의 무기산 중에 가하는 방법으로 산에 거의 녹지 않고 약알칼리에서 녹는 aniline sulphonic acid나 naphthylamine sulphonic acid의 디아조화에 적합한 방법이다. 니트로실 황산법은 황산에 아질산나트륨을 첨가하여 니트로실 황산을 형성시킨 후 디아조 성분이 녹아있는 황산 수

용액에 니트로실 황산을 첨가함으로써 디아조화 반응이 이루어진다. 이 방법은 염기성이 약하고 불용성인 아민의 디아조화에 널리 이용되는 방법이지만, 과다한 양의 황산을 사용하므로 폐산의 양이 많고 반응공정이 위험하며 까다롭다는 단점이 있다.

본 연구에서 합성한 C.I. Acid Red 57은 모노아조계 산성염료이며, 디아조 성분으로는 o-aminobenzene sulfone-N-ethylanilide(O.A.S.E.)(I)이 사용되고 커플링 성분으로는 Gamma acid로 알려진 7-amino-1-naphthol-3-sulphonic acid(II)가 사용된다(Scheme 1). 디아조 성분인 O.A.S.E.는 granule type과 판상형으로 되어 있고, 물에 불용성일 뿐만 아니라 염기성이 약해 통상적인 디아조화 방법인 직접법으로는 디아조화 반응이 힘들어 니트로실 황산법을 이용해 왔다. 그러나, 니트로실 황산법에 의한 디아조화 반응은 이후의 커플링 반응시 적정 pH를 맞추기 힘들어 반응이 원활히 진행되지 않고 합성공정이 까다로우며, 다량의 황산을 사용하므로 반응이 위험하고 많은 폐산이 발생하는 등 여러가지 문제를 일으킨다.



Scheme 1. Synthesis of C.I. Acid Red 57.

이 연구는 직접법을 이용한 O.A.S.E.의 디아조화 반응의 최적조건을 구하고 이에 적합한 커플링 반응

공정을 개발하는데 그 목적을 두고 있다. O.A.S.E.의 입자크기, 분산제의 양, 산농도, 아질산나트륨의 양 등 여러 가지 조건을 변화시키면서 직접법을 이용한 디아조화 반응의 최적조건을 구하고, 최적 조건에서의 디아조화 반응과 이에 적합한 커플링 반응 공정을 개발하여 염료를 합성하였다. 그리고, 새로운 디아조화법에 의해 제조된 염료의 물성을 측정하고 이를 기존의 제품과 비교, 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시 약

O.A.S.E.(98.5%, 판상형)와 Gamma acid(90%)는 공업용을 정제없이 사용하였으며, 염산, 아질산나트륨, 아세트산나트륨, 술폰산, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 염화나트륨, 황산나트륨 등은 모두 시약급으로 사용하였다. 아질산나트륨은 30% 수용액으로, 수산화나트륨은 20% 수용액으로 만들어 사용하였다.

### 2.2 디아조화 반응

디아조 성분인 O.A.S.E.를 막자사발에 넣고 분쇄하여 비립자화한 후, 입자크기가 140 $\mu$ m이하, 140~250 $\mu$ m, 250~750 $\mu$ m의 세 가지 분포를 가지도록 체를 이용하여 분리하고 광학현미경으로 확인하였다. 물 100ml에 염산(37%, 0.06몰)을 넣고 0~5 $^{\circ}$ C로 유지한 후 O.A.S.E. 0.02몰을 넣고 분산시켰다. 충분히 교반한 후 아질산나트륨(0.02몰) 수용액을 천천히 적하하여 디아조화 반응을 진행시켰다. 1시간 동안 반응시키고 술폰산을 첨가하여 잔존하는 아질산을 제거한 후, 미반응 불용분을 제거하기 위하여 여과하였다. O.A.S.E.의 입자크기(140 $\mu$ m이하, 140~250 $\mu$ m, 250~750 $\mu$ m), 분산제의 양(0.5~1.5g/l), 산의 농도(1.0~3.0M), 아질산나트륨의 양(1~1.5배)을 변화시키면서 디아조화 반응을 진행시켰으며, 다음 식에 의해 디아조화율을 계산하였다.

$$D(\%) = \frac{D_i - D_r}{D_i} \times 100$$

D : Diazotisation yield (%)

D<sub>i</sub> : Initial amount of diazo component(g)

D<sub>r</sub> : Residual amount of diazo component(g)

### 2.3 커플링 반응

물 50ml에 Gamma acid 0.02몰을 넣고 아세트산 나트륨을 첨가하였다. 아세트산나트륨은 Gamma acid와 완충용액을 형성하여 pH 조절을 용이하게 하기 위하여 사용하였으며, 첨가량에 따라 최종 pH가 변화하므로 최적 조건을 구하기 위하여 투입량(0.02~0.10몰)을 변화시켰다. 여기에 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 최종 pH가 6.6~6.8이 되도록 하여 Gamma acid를 완전히 용해시켰다. 2.2의 최적 조건에서 생성된 디아조염용액에 Gamma acid 수용액을 천천히 적하하여 커플링 반응을 진행시키면서 반응액의 최종 pH를 측정하였다. 각각의 pH에서 합성된 염료를 아세톤에 용해시킨 후 전개액(n-butyl alcohol/acetone/water/ammonia water=5/5/1/2, 부피비)에서 박막 크로마토그래피 분석을 하였다.

### 2.4 염료의 합성

2.2와 2.3에서 구한 디아조화 반응과 커플링 반응의 최적 조건으로 염료를 합성하였다. 디아조화 반응이 완결된 후 반응액의 점도를 낮추기 위해 얼음물 100ml를 첨가하였다. 커플링 반응 후 탄산나트륨 7g을 넣어 2시간 동안 교반하여 중화시키고, 반응액의 12% (W/V)의 염화나트륨을 넣고 온도를 70°C까지 승온한 후 2시간 동안 염색하였다. 염색 후 여과하고 얻어진 wet cake를 진공오븐에서 건조시켰다.

### 2.5 적외선 분광 분석

KBr pellet을 제조한 후, FT-IR(Prospect-IR, 미국)을 사용하여 합성한 염료와 표준염료(Nylosan Red E-BL, Sandoz)의 IR 스펙트럼을 측정, 비교하였다.

### 2.6 최대흡수파장과 흡광도 측정

표준 염료와 합성한 염료 1g을 각각 물 1ℓ에 완전히 용해시키고 20배 희석하여 UV-Visible Spectrophotometer(HP8452A Diode-Array Spectrophotometer, Hewlett-Packard)를 이용하여 최대흡수파장과 흡광도를 측정, 비교하였다.

### 2.7 폐수 분석

2.4의 염료 합성 과정에서 발생한 폐수의 양과 pH를 측정하고 니트로실 황산법에 의한 염료 합성 과정에서 발생하는 폐수와 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 디아조화 반응

Table 1은 입자크기분포에 따른 디아조화율을 나타낸 것이다. 염산수용액에 분산된 디아조 성분은 니트로실 황산법에서와는 달리 용액 상태가 아니기 때문에 아질산나트륨을 적하하였을 때 입자표면부터 디아조화반응이 일어나므로 입자의 표면적이 넓을수록 디아조화 반응이 빠르게 진행될 것으로 예상되었는데, 실험 결과에서도 입자크기가 작아질수록 디아조화 반응이 빨리 진행되어 일정시간 동안의 디아조화율이 증가하였다.

Table 1. Diazotisation yield with particle size distribution

Particle size distribution	Diazotisation yield (%)
below 140 $\mu$ m	72.1
140~250 $\mu$ m	63.1
250~750 $\mu$ m	55.9

예비실험에서 디아조 성분을 분쇄하지 않고 그대로 디아조화 반응을 진행시킨 결과, granule type의 입자는 디아조화가 되었지만 판상형의 입자는 디아조화가 거의 되지 않고 미반응 불용분의 상태로 남아 있었다. 이는 granule type의 입자는 디아조화 반응이 진행되면서 입자크기가 작아져 점점 디아조화 반응이 효율적으로 일어나지만 판상형의 입자는 분쇄하지 않고서는 효율적인 디아조화 반응을 시킬 수 없음을 보여준다. 따라서, O.A.S.E.를 분쇄하여 미립자화하면 직접법으로도 디아조화 반응을 효율적으로 진행시킬 수 있음을 알 수 있었다.

Table 2는 첨가한 분산제의 양에 따른 디아조화율을 나타내고 있다. 분산제를 첨가하여 디아조화

반응을 시켰을 때 디아조화율은 어느 정도 증가하였지만, 여과하여 미반응 불용분을 제거할 때 거품이 많이 발생하였으며 커플링 반응시 분산제의 영향으로 추측되는 tarring 현상이 발생하고 염색과정에서 염료의 결정 형성이 용이하지 않았다. 따라서, O.A.S. E.의 디아조화 반응시 분산제의 사용은 염료함성에 적합하지 않은 것으로 판단되었다.

Table 2. Diazotisation yield with the amount of surfactant

The amount of surfactant (g/l)	Diazotisation yield (%)
0	72.1
0.5	71.6
1.0	74.8
1.5	74.2

직접법에 의한 디아조화 반응에서 사용하는 산의 양은 일반적으로 디아조 성분과의 몰비로 2.5~3배를 사용한다. 실험의 목적이 폐산량을 감소시키는 것이기 때문에 산농도를 변화시킬 때 입산의 양을 3배로 고정하고 첨가하는 물의 양을 조절하였다.

각각의 산농도에 따른 디아조화율을 Fig. 1에 나

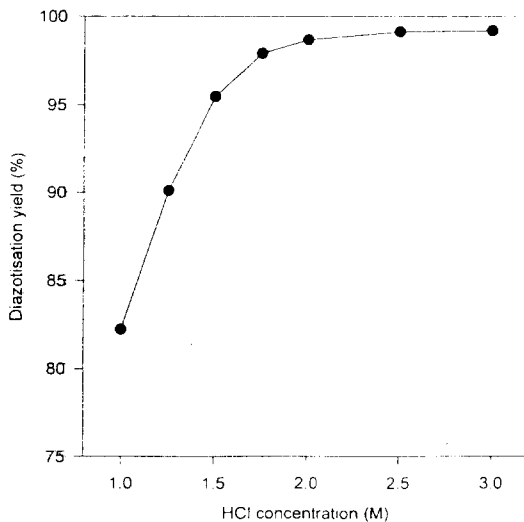


Fig. 1 Diazotisation yield with HCl concentration.

타내었다. 산농도가 높아질수록 디아조화율은 증가하였고, 산농도가 2.5M이상일 때는 99% 이상이 1시간 내에 디아조화되었다.

각각의 산농도에서 입자크기분포를 달리하면서 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 산농도가 낮은 경우에는 입자크기분포에 따라 디아조화율의 차이가 크게 나타났지만 산농도가 높아질수록 입자크기가 디아조화율에 미치는 영향이 감소하였다. 이 결과로부터 디아조화 반응으로 생성된 디아조염은 물에 용해되고 분산 상태의 디아조 성분은 디아조화 반응이 진행될수록 입자크기가 작아지기 때문에 디아조화 반응속도가 빠른 경우 디아조 성분인 O.A.S. E.를 아주 고운 가루로 미립자화하지 않고도 충분히 디아조화 반응을 진행시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

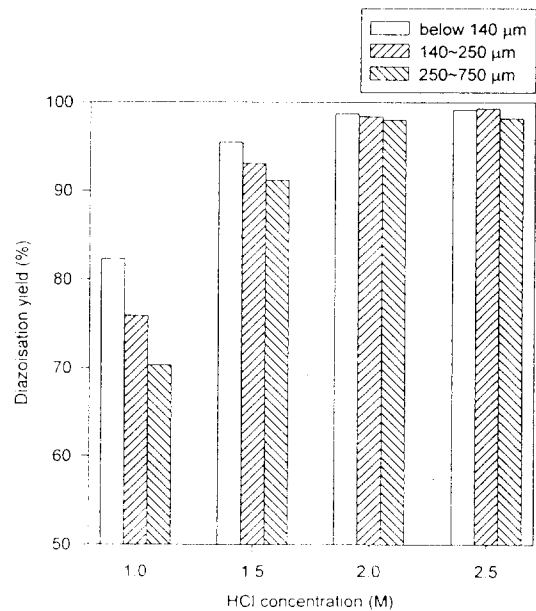


Fig. 2 Diazotisation yield with particle size distribution.

그러나, 산농도가 매우 높은 경우 디아조화 반응은 99% 이상 진행되지만, 반응액의 점도가 높아져 미반응 불용분의 여과 시간이 길어지고 이후의 커플링 반응시 커플링 성분인 Gamma acid가 반응이 일어나기 전에 서로 응집되는 문제를 야기시켰다. 본 실험에서는 이 문제를 해결하기 위하여 디아조화된

용액을 여과하기 전에 원액의 1.5~2배의 얼음물을 첨가하여 반응액의 점도를 낮추었다.

Fig. 3은 아질산나트륨의 양을 증가시키면서 디아조화율을 측정된 결과를 보여주고 있다. 첨가한 아질산나트륨의 양이 증가할수록 반응계에는 디아조화제의 농도가 높아져 디아조 성분과의 반응 확률이 증가하기 때문에 결과적으로 디아조화율도 증가한 것으로 생각된다.

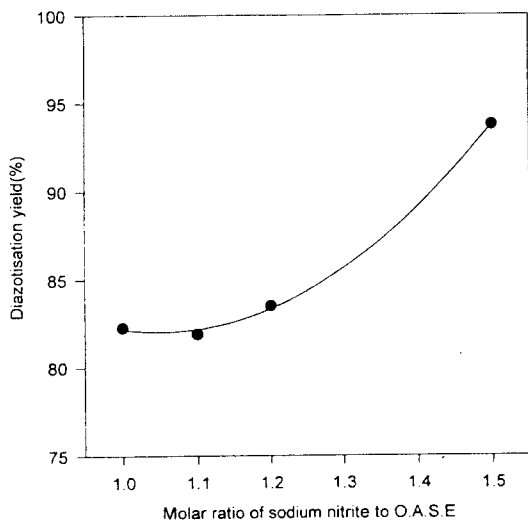


Fig. 3 Diazotisation yield with the amount of sodium nitrite.

Fig. 4는 산농도를 변화시켰을 때 첨가한 아질산나트륨의 양이 디아조화 반응에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다. 산농도가 1.0M 이하인 경우 디아조화율은 아질산나트륨의 양을 증가시켜도 거의 변화가 없었지만, 산농도가 1.25~1.75M인 경우 아질산나트륨의 양을 조금만 증가시켜도 디아조화율은 크게 증가하였다. 산농도가 2.0M이상인 경우에는 99% 정도 디아조화 반응이 진행되므로 아질산나트륨의 양을 증가시켜도 결과는 같았다.

따라서, 산의 양을 고정시키고 산농도를 높이는 것이 힘들 경우 아질산나트륨의 양을 증가시킴으로 디아조화율을 높일 수 있다. 이론치보다 과량으로 사용한 질산나트륨에 의해 반응계에 과다하게 존재하는 아질산은 커플링 반응시 커플링 성분인 Gamma-acid를 디아조화시켜 반응 불순물을 생성시킬 수

있으므로 디아조화 반응이 완결된 후 술폴산으로 제거한다(Scheme 2).

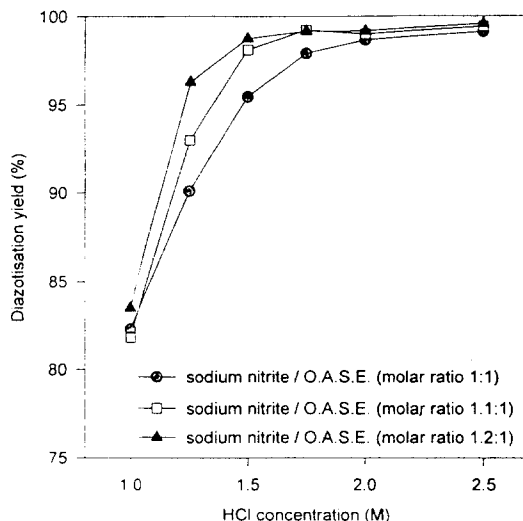
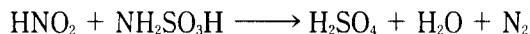


Fig. 4 Diazotisation yield with the amount of sodium nitrite.



Scheme 2. Reaction of nitrous acid and sulfamic acid.

### 3.2 커플링 반응

합성하는 염료는 Scheme 1에서와 같이 아민기의 o-위치인 8-위치에서만 커플링이 일어나야 하므로 적당한 pH의 조절이 요구되었다. pH가 낮을 경우에는 커플링 반응속도가 느려지고 수율이 좋지 못하며, pH가 높아질수록 반응속도는 빨라지나 히드록실기의 o-위치인 2-위치에서 커플링이 일어날 가능성이 있다. 디아조화 반응을 산에서 진행시켰기 때문에 디아조염용액의 pH가 낮지만, 알칼리를 첨가하면 디아조염이 분해될 위험성이 있으므로 디아조염용액은 그대로 사용하고, 커플링 성분을 첨가할 때 반응액의 최종 pH가 커플링 반응의 최적 pH가 되도록 고려하여 커플링 성분을 준비하였다.

커플링 성분에 아세트산나트륨을 첨가하여 완충용액을 만들어 pH의 조절을 용이하게 하고, 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 pH 6.6~6.8이 되도록

한 후, 이를 디아조늄염 용액에 투입하여 커플링 반응을 시켰다. 반응액의 최종 pH는 첨가한 아세트산나트륨의 양에 따라 달라지는데 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 각각의 pH에서 합성된 염료는 박막크로마토그래피(TLC) 분석을 하여 부반응이 일어났는지 확인하였다. pH가 3.79이하인 경우 TLC 상에 두 개의 피크가 나타났다. 이것은 Gamma acid의 8-위치에서 적절한 커플링을 일으킨 염료와 6-위치에서 커플링 반응이 일어난 부반응 물질로 생각된다. pH가 4.64인 경우에도 두 개의 피크가 나타났으며 이것은 8-위치에서 적절한 커플링을 일으킨 염료와 2-위치에서 커플링된 부반응 물질로 생각된다. pH가 3.96~4.40인 경우에는 TLC 상에서 단일 피크인 순수한 염료를 얻을 수 있었다. 따라서, 커플링 반응의 최적 pH는 3.96~4.40인 것을 알 수 있었다.

Table 3. pH of coupling system with the amount of sodium acetate

The amount of sodium acetate (mol)	pH
0.02	3.56
0.04	3.79
0.06	3.96
0.08	4.40
0.10	4.64

니트로실 황산법에 의하면 많은 양의 황산이 반응계에 존재하여 디아조화된 반응물은 매우 강산이므로, 커플링 성분액로 적절한 pH를 맞추기 어려우며, 알칼리를 첨가할 경우 디아조늄염의 일부가 분해될 위험성이 있다. 이러한 이유로 강산성하에서 커플링 반응을 진행시켜 왔는데 반응속도가 느리며 부반응 물질이 생성된다. 니트로실 황산법에 의한 디아조화 반응을 직접법으로 대체함으로써 이런 위험성을 제거할 수 있었고, 적절한 커플링 반응을 일으킬 수 있는 pH를 용이하게 조절할 수 있었다.

### 3.3 염료의 분석과 물성 측정

합성한 염료와 이미 시판 중인 표준 염료를 비교하여 분석하였다. Fig. 5에 표준염료와 합성한 염료의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 두 스펙트럼이 동일한 피크를 나타냄으로써 염료가 적절히 합성되었음을 확인하였다. Fig. 6에 합성한 염료와 표준염료의

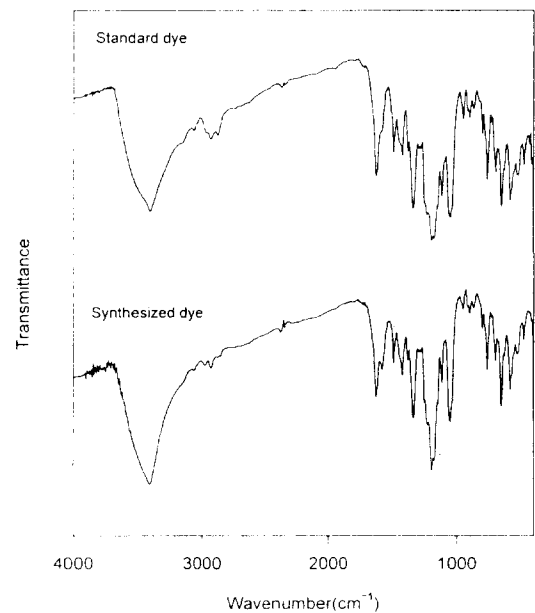


Fig. 5 IR spectra of standard dye and synthesized dye.

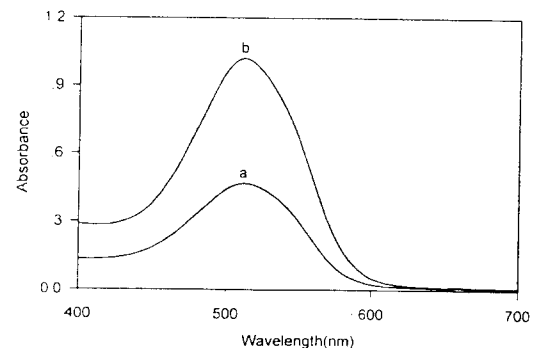


Fig. 6 The UV/Visible absorption spectra of standard dye(a,  $A=0.4688$ ) and synthesized dye(b,  $A=1.0211$ )

UV-Visible 스펙트럼을 나타내었다. 최대흡수파장이 512nm로 동일하였고, 합성한 염료의 흡광도는 표준염료의 217%였다. 합성한 염료의 흡광도가 표준염료의 200% 이상이거나 적어도 1.1배는 되어야 표준화가 가능하다고 알려져 있다. 따라서 이 연구에서 제조 공정 개선을 통해 합성한 염료는 상업적으로 충분히 가치가 있다고 볼 수 있다.

### 3.4 폐수 분석

Table 4는 니트로실 황산법으로 염료를 합성할 때와 직접법으로 대체하여 염료를 합성할 때 발생하는 폐수에 있어서 pH와 폐산의 발생량을 비교한 결과이다. 니트로실 황산법으로 염료를 합성할 때 발생하는 폐수의 결과는 (주)태흥산업의 보고서를 인용하였고, 직접법에 의한 결과는 이 연구의 결과를 같은 단위로 환산한 것이다. 니트로실 황산법에 의한 염료 합성시 니트로실 황산의 제조공정과 디아조성분의 용해 공정에서 과다한 양의 황산을 사용하고 이 황산이 커플링 반응 이후 그대로 방출되므로 폐산의 양이 많고 폐수의 pH가 낮지만, 직접법에 의한 염료 합성에서는 염색과정 이후의 여과과정에서만 폐수가 발생하므로 폐수의 발생량이 적으며, 커플링 반응으로 중화되어 약알칼리의 폐수가 발생하였다. 결론적으로 니트로실 황산법을 직접법으로 대체함으로써 폐산을 완전히 제거할 수 있었고 폐수의 처리 비용 절감에 의하여 생산 단가를 낮출 수 있을 것으로 예상된다.

Table 4. Comparison of the effluent from nitrosylsulphuric acid method with that from direct method

	pH	Volume of effluent (m <sup>3</sup> /ton product)	Amount of released sulphuric acid (kg/ton product)
Nitrosylsulphuric acid method	0.46	22.8	1,850
direct methd	8.12	6.9	0

## 4. 결 론

모노아조계 산성 염료인 C. I. Acid Red 57의 디아조화 반응을 니트로실 황산법에서 직접법으로 대체하여 염료를 합성한 이 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 디아조 컴포넌트인 2-aminobenzene sulfone-N-ethylanilide의 디아조화 반응시 니트로실 황산 법에서 직접법으로 대체함으로써 폐산을 완전히 제거할 수 있었다.
2. 2-aminobenzene sulfone-N-ethylanilide를 직접법으로 디아조화할 때 입자크기가 미세할수록 디아조화반응이 빠르게 진행되었다.
3. 2-aminobenzene sulfone-N-ethylanilide를 직접법으로 디아조화할 때 산농도가 가장 중요한 변수였으며 산농도가 높아질수록 디아조화율이 증가하였고, 입자크기 분포에 따른 디아 조화율의 차이는 감소하였다.
4. 디아조화 반응시 sodium nitrite의 첨가량을 증가시킴으로써 디아조화 반응속도를 증가시킬 수 있었다.
5. C. I. Acid Red 57를 직접법으로 합성할 때 커플링 반응의 적정 pH는 3.96~4.40이었다.

## 감사의 글

이 연구는 환경처의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. P. F. Gordon and P. Gregory, "Organic Chemistry in Colour", p.95, Springer-Verlag, (1987).
2. J. Shore, in "Colorant and auxiliaries" (J.Shore Ed.), 23, Dyers Company Publications Trust, London, (1990).
3. 남성우, 서보영, 이대수, "염료화학", pp. 57-59, 보성문화사, (1993).
4. C. V. Stead, in "Colorant and auxiliaries" (J. Shore Ed.), 1, 148, Dyers Company Publications Trust, London, (1990).