

# 다양한 반응 조건에 따른 적색안료 57:1의 입자거동 및 특성

양석원 · 김재환 · 김도현 · 진영읍\* · 이근대\* · 박성수\*,†

(주)퍼스트칼라, \*부경대학교 공업화학과  
(2016년 11월 24일 접수, 2016년 12월 18일 심사, 2016년 12월 30일 채택)

## Particle Behavior and Properties of Pigment Red 57:1 Synthesized in Various Reaction Conditions

Seok Won Yang, Jae Hwan Kim, Do Hyun Kim, Young Eup Jin\*, Gun-Dae Lee\*, and Seong Soo Park\*,†

First Color Co. Ltd., Jungwangdong, Shihung, Kyounggi 1236-1, Republic of Korea

\*Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea

(Received November 24, 2016; Revised December 18, 2016; Accepted December 30, 2016)

### 초 록

본 연구에서는 Pigment Red 57:1의 다양한 합성 방법에 따른 입자 거동 및 그의 따른 색상, 점도, 및 분광학적 특성 등을 분석하기 위하여, 합성 시간, pH, 유도체 함량 및 결정화 온도 등의 변수를 이용하여 시료를 합성한 후 그 분산액을 제조하였으며, 그에 따른 특성을 비교·분석하였다. 시료들의 특성은 푸리에 적외선 분광기, UV-Vis 분광기, 입도 분석기, 색차계, X선 회절 분석계 등을 이용하여 비교·분석하였다. 그 결과 합성 조건 조절을 통하여 안료 입자의 크기를 다양하게 조절하는 것이 가능하였다.

### Abstract

In this study, various Pigment Red 57:1 samples and also their dispersant were prepared in various synthesis conditions via changing parameters such as synthesis time, pH, derivative content and synthesis temperature in order to analyze the pigment particle behaviors and their spectroscopic and physical properties. Each sample was analyzed using Fourier infrared spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, particle size analyzer, color spectrophotometer and X-ray diffractometer and their characteristics were compared. As a result, it was possible to control the size of pigment particles by controlling the synthesis conditions.

**Keywords:** organic pigment, pigments red 57:1, coupling reaction, particle size

## 1. 서 론

최근 환경에 관한 관심이 날로 커짐에 따라 중금속을 함유한 제품들에 대한 규제가 가중되고 있다. 즉, 국내에서는 납, 크롬 등의 중금속이 함유된 무기안료를 사용한 학교 운동장 우레탄 트랙에 중금속 오염 문제가 발생하여 우레탄 트랙을 제거하고 있는 실정이고, 전 세계적으로도 정부 차원에서 납의 노출을 감소시키는 방안으로 독성물질 규제 법을 제정하고 있다. 이로 인하여 무기안료는 점차 사용이 중단될 것으로 예상되며 이를 대체하기 위한 환경 친화적 안료 제품의 개발이 경쟁적으로 추진되고 있다[1].

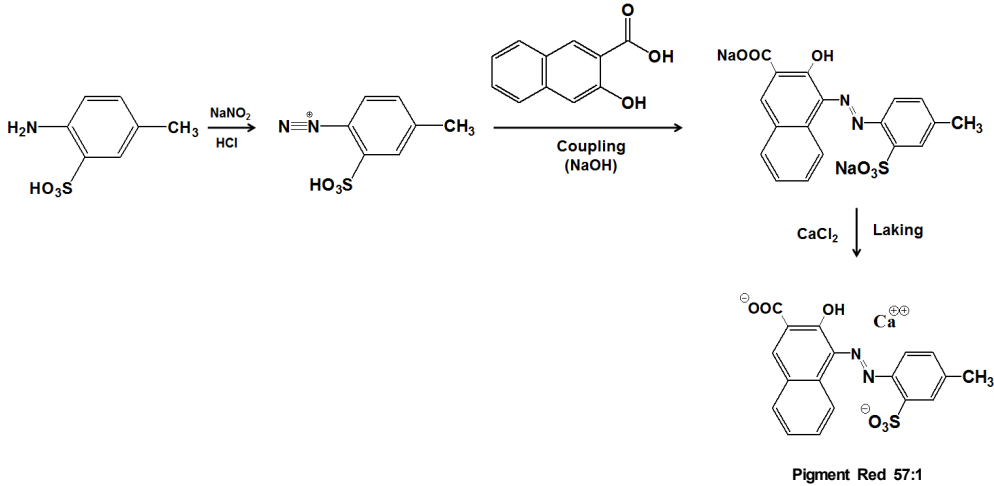
유기화합물을 주체로 하는 유기 안료는 색채가 풍부하고 선명하며, 다양한 색을 낼 수 있다는 장점이 있지만, 무기안료에 비하여 은폐력, 내광성, 내열성이 떨어지며 유기용체에 녹아 쉽게 색이 번진다는 단점이 있다[2]. 이러한 유기 안료의 단점을 극복하고, 무기안료를 대체

하기 위하여 다양한 유기안료 제품들에 대한 연구들이 활발히 이루어지고 있다[3-4]. 하나의 아조기를 발색단으로 하는 안료를 모노아조 안료(monoazo pigment)라고 하며, 그중 분자구조 내에 술폰산기나 카르복산기 등의 친수성기를 가지는 염료에 불용성의 금속이 결합되어 불용성을 갖게 만든 안료를 레이크 안료라고 한다[5].

대표적인 레이크 안료인 Pigment Red 57:1은 beta-oxynaphthoic acid (BONA) 계열에 금속염 Ca가 결합된 구조로써 높은 착색력, 내열성 및 고유의 진홍빛에 기인하여 페인트, 잉크, 플라스틱 등 다양한 분야에서 활용되고 있는 안료이다[6]. 상업적으로 유용한 합성 방법으로써는 4-aminotoluene-3-sulfonic acid와 3-hydroxy-2-naphthoic acid를 커플링 반응시켜 염료를 합성한 후, 염화칼슘을 이용하여 레이크화시켜 합성한다[7].

안료는 입자크기 및 결정구조에 따라 다양한 제품군으로 분류하여 적용한다. 예를 들면, 페인트 분야에서는 높은 은폐력, 내열성 및 표면 광택이 요구되므로 입자크기가 큰 안료가 선호되고, 잉크 분야에서는 낮은 점도, 선명한 색상, 고 투과율 등의 특성을 요구하므로 상대적으로 작고 균일한 입자크기를 필요로 한다. 이는 안료의 입자 크기, 입자 모양 및 입도 분포의 조절이 물성을 결정짓는 핵심적인 요소임을

† Corresponding Author: Pukyong National University,  
Department of Industrial Chemistry, Busan 48547, Republic of Korea  
Tel: +82-51-620-1688 e-mail: sspark@pknu.ac.kr



**Scheme 1. Synthesis of Pigment Red 57:1.**

나타낸다.

안료 입자의 크기 및 분포를 조절하기 위하여 안료를 합성할 때 계면활성제를 사용하여 입자를 조절하는 것이 보편화되어 있지만, 계면활성제를 사용 시 수질오염, 인체 유해성, 토양 오염 등 환경오염의 문제점을 일으킨다[8-9]. 따라서, 본 연구에서는 계면활성제를 사용하지 않고 Pigment Red 57:1 합성 과정에서 합성 시간, pH, 유도체 함량, 온도 등의 다양한 조건하에서 실험을 실시하여 그에 따른 물성을 비교·분석하였다. 또한 분산액을 제조하여 이들의 특성을 측정하여, 합성 방법에 따른 시료 특성의 상호 관계를 입자거동의 관점에서 체계적으로 비교 검토하였다.

## 2. 실험

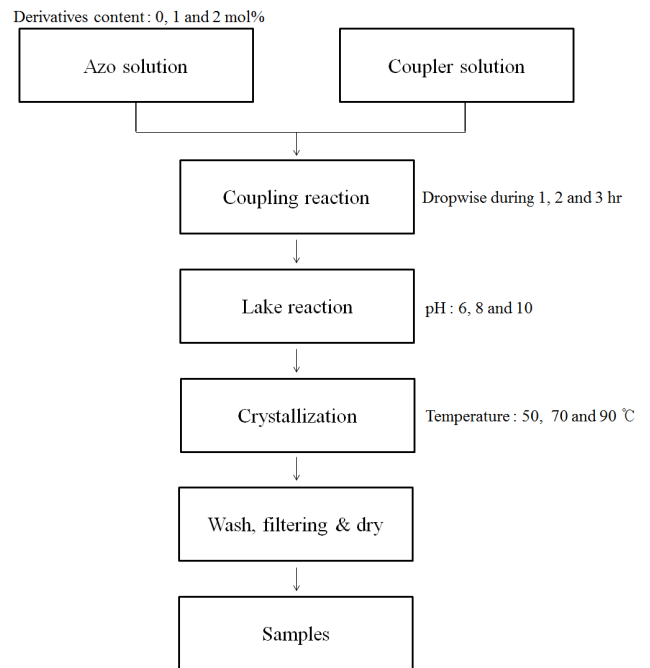
### 2.1. 시약 및 측정

본 실험에 사용된 출발 물질로는 4-aminotoluene-3-sulfonic acid (Sigma-Aldrich Co., 99%), 3-hydroxy-2-naphthoic acid (Sigma-Aldrich Co., 98%), calcium chloride dihydrate (Sigma-Aldrich Co., 99%) 및 2-amino-1-naphthalenesulfonic acid (Sigma-Aldrich Co., 98%)는 모두 정제없이 그대로 사용하였으며, 반응 보조 물질로 사용된 hydrochloric acid (DaeJung Co., 35%), sodium nitrite (Sigma-Aldrich Co., 97%) 및 sodium hydroxide (Sigma-Aldrich Co., 97%)도 정제 없이 그대로 사용하였다. 분산용 수지로는 그라비아 인쇄용 잉크(Samsung ink Co.)를 사용하였다.

시료의 입자 크기 및 분포는 particle size analyzer (PSA; Scatterscope I, Qudix, Korea)를 이용하여 분산액을 MEK에 희석시켜 측정하였다. 시료의 점도는 viscometer (LVDV-II+, Brookfield, U.S.A)를 이용하여 SC4-31 스피어를 이용하여 약 18 °C에서 200 rpm의 속도로 측정하였다.

코팅 시편은 OHP 필름 위에 제조된 분산액을 약 0.5 g을 적하시키고, 바코팅기로 약 4 μm 두께의 코팅층을 형성시킨 후, 상온 건조하여 제작하였다.

시료의 색상 특성은 color spectrophotometer (SP-62, X-rite, U.S.A)를 이용하여 D65/10°의 조건으로 설정하여 직경이 8 mm인 target 마스크로부터 제작된 시편의 중앙부위 색상을 3회 측정하여 그 평균값으로 정하였다. 시료의 미세구조는 field emission scanning electron



**Scheme 2. Synthetic procedure of samples.**

microscope (FE-SEM; mira 3, Tescan, U.S.A)를 이용하여 50,000배율로 측정하였으며, 시료의 분광학적 특성은 UV-Vis spectrometer (Optizen, Korea)를 이용하여 2.2.6절의 언급된 방법으로 제조된 코팅 시편을 필름의 형태로 가시광 영역인 380 nm에서 800 nm 범위에서의 투과율을 측정하였다.

### 2.2. 결정 분석

XRD를 이용한 결정 크기 측정방법은 Scherrer가 제시한 식 (1)을 적용하였다.

$$d = 0.9 \frac{\lambda}{B \cdot \cos\theta} \tag{1}$$

**Table 1. Colour Parameters and Particle Size of the Samples Synthesized at Various Coupling Time**

Samples		T1	T2	T3
Coupling Time (hr)		1	2	3
Particle Size (nm)		51.5	56.6	70.3
Color parameter	L	45.97	45.38	44.99
	a*	50.54	52.02	54.9
	b*	34.43	32.2	26.35

\* color tendency : (+a\*, redness), (-a\*, greenness), (+b\*, yellowness), (-b\*, blueness)

여기서  $d$ 는 결정크기,  $\lambda$ 는 X-radiation의 파장,  $\theta$ 는 극대에서의 Bragg angle,  $B$ 는 peak intensity 높이 1/2 지점의 폭(full width of half maximum, FWHM)이다[10].

XRD를 이용한 면간거리 측정방법은 Bragg가 제시한 식 (2)를 적용하였다.

$$D = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2)$$

여기서  $D$ 는 면간 거리,  $\lambda$ 는 X-선의 파장,  $\theta$ 는 극대에서의 Bragg angle이다[10].

**2.3. 합성**

Scheme 1과 2에 주어진 순서대로 아조 수용액과 커플러 수용액을 제조한 후, 두 수용액을 커플링 반응 메커니즘을 통하여 염료를 합성한 후, 레이크화 반응하여 시료를 합성하였다.

**2.2.1. 아조늄염 수용액 제조**

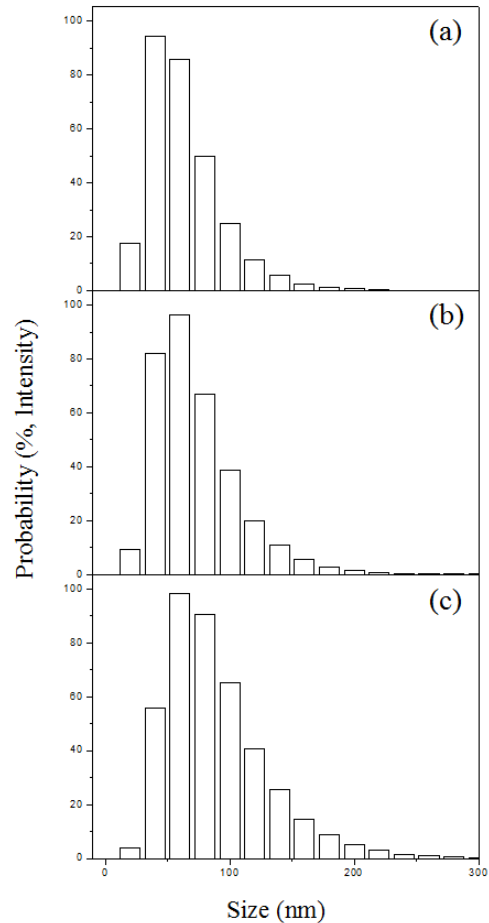
상온에서 2000 mL 비커에 증류수 약 330 mL와 25 wt% NaOH 수용액 34.5 g을 가하여 염기성 용액을 제조하고, 여기에 4-amino-toluene-3-sulfonic acid (41.75 g, 0.22 mol)를 천천히 투입하여 60 min 동안 교반하여 완전히 용해시킨 후, 얼음 200 g을 가하여 용액의 온도를 0 °C로 조절하였다. 이 용액에 30 wt% sodium nitrite 수용액 50.5 g 가하여 5 min 동안 교반한 후, 25 wt% 염산 수용액 95.5 g을 가하여 30 min 동안 교반하여 아조늄염 수용액을 제조하였다. 분산 유도체가 첨가된 아조늄염 수용액들은 2-amino- 1-naphthalenesulfonic acid를 4-aminotoluene-3-sulfonic acid 대비 0, 1 mol% 및 2 mol%로 각각 첨가하여 제조하였다.

**2.2.2. 커플러 수용액 제조**

상온에서 2000 mL 비커에 증류수 약 400 mL와 25 wt% NaOH 수용액을 115 g을 가하여 염기분위기를 만든 후, 3-hydroxy-2-naphthoic acid (42.24 g, 0.22 mol)를 가한 후, 55 °C로 가열하여 완전히 용해시켰다. 용해된 커플러 수용액에 증류수 90 mL와 얼음 110 g을 가하여 0 °C의 커플링 수용액을 제조하였다.

**2.2.3. 커플링 반응**

상온에서 5000 mL 비커에 ice bath를 이용하여 냉각하며 0 °C의 증류수 1000 g을 가한 후, 아조늄염 수용액을 일시에 가한 후 교반시키며, 커플러 수용액을 이송펌프를 이용하여 각각 1, 2 h 및 3 h 동안 가하여 붉은빛의 염료 수용액을 제조하였다.



**Figure 1. Particle size distribution of the samples synthesized at various coupling time; (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 3 h.**

**2.2.4. 레이크화 반응**

제조된 염료 수용액을 금속염 치환을 통하여 안료화하는 레이크화 반응에서 25 wt% NaOH 수용액을 이용하여 pH를 각각 8, 10 및 12로 조정된 후, 과량의 calcium chloride dihydrate (58 g, 0.37 mol) 을 가하여 1 h 동안 반응하여 안료를 제조하였다.

**2.2.5. 안료 결정화 공정**

제조된 안료의 결정화 공정에서 결정화 온도에 따른 입자성장 거동을 확인하기 위하여 50, 70 °C 및 90 °C에서 각각 30 min 동안 가열한 후, 감압 여과, 수세 및 건조를 통하여 붉은색의 안료 결정을 수득하였다.

Table 2. Colour Parameters and Particle Size of the Samples Synthesized at Various pH Conditions

Samples		T1	T4	T5
pH		6	8	10
Particle Size (nm)		51.5	54.5	74.2
Color parameter	L	45.97	45.54	44.05
	a*	50.54	53.68	57.43
	b*	34.43	33.11	25.86

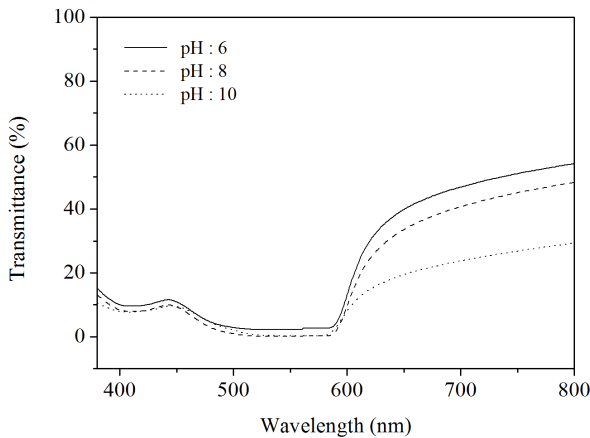


Figure 2. UV-Vis spectra of the samples synthesized at various pH condition.

### 2.2.6. 분산액의 제조

제조된 시료들의 색상 및 분산특성을 확인하기 위하여 250 mL 플라스틱 용기에 직경이 3 mm인 유리 비드 100 g을 충전하고, 약 90 g의 그라비아 인쇄용 잉크(Samsung ink Co.)와 시료 10 g을 함께 투입한 후, 페인트용 컨디셔너형 진동기(Dae Chen Co, Korea)를 이용하여 상온에서 약 45 min 동안 진동 분산하여 코팅 분산액을 제조하였고, 이를 OHP 필름 위에 4  $\mu\text{m}$  두께로 코팅하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합성 시료의 특성

아조늄염 수용액과 커플러 수용액의 커플링 반응을 통하여 염료를 합성 후, 금속염을 치환시켜 적색 안료 57:1 시료들을 성공적으로 합성하였다. 이들의 합성여부를 확인하기 위하여 합성된 시료들의 FT-IR 분석을 행한 결과, FT-IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ ): 1208 (C-N), 1548 (-N=N-), 3431 (N-H)의 흡수 피크가 존재하여 시료들이 성공적으로 합성되었다고 판단된다[11].

### 3.2. 커플링 시간의 영향

2.2.3절에 언급한 방법으로 적색 안료 57:1 시료들을 합성할 때 커플링 시간을 1, 2 h 및 3 h로 조절하여 합성하였고, 시료들의 색상 및 입자 크기를 측정하여 Table 1과 Figure 1에 각각 나타내었다.

Table 1을 살펴보면, 커플링 시간이 길어짐에 따라 시료의 입자 크기가 점차 증가하며, 이로 인하여 시료의 색상도 blueness하는 경향을 나타내었다. 또한, 주어진 Figure 1에서는 커플링 시간이 짧을수록 작고 균일한 입자들이 존재함을 확인하였다. 안료 입자의 형성 과정은

신규 핵생성, 핵 성장, 입자간 합체에 의한 성장 및 입자간 소멸 등의 복합적인 메카니즘을 거치게 된다[12-13]. 즉, 커플링 시간을 빠르게 진행할수록 초기 핵생성이 상대적으로 빠르게 진행되며, 입자 성장의 시간이 상대적으로 짧아서 작고 균일한 입자를 나타내는 반면, 커플링 시간이 길어질수록 초기에 생성된 안료 입자의 경우 상대적으로 많은 합체과 소멸의 과정을 겪게 되므로 상대적으로 크고 불균일한 입자를 나타내는 것으로 사료된다. 즉 높은 은폐력을 요하는 페인트 분야에 적용을 위해서는 커플링을 천천히 하는 것이 유리하며, 높은 투과율을 요하는 잉크 분야에 적용을 위해서는 커플링을 상대적으로 빠르게 진행하는 것이 유리한 것으로 판단된다.

### 3.3. pH의 영향

2.2.4절에 언급한 방법으로 적색 안료 57:1 시료들을 합성할 때 레이크화 반응에서 pH의 효과를 확인하기 위하여 커플링 종료 후, 염료 수용액의 pH를 변화시키면서 레이크화 반응을 실시하였고, 이들 시료들의 색상과 입자 크기를 Table 2에 나타내었고, 시료들의 광학적 특성을 Figure 2에 나타내었다.

주어진 Table 2와 Figure 2를 살펴보면, 염료 수용액의 pH 값이 높을수록 입자의 크기가 점차 증가하고, 색상은 blueness 하는 것을 확인하였고, 가시광 영역대에서 투과율이 점차 감소함을 확인하였다. 이는 pH 값이 높을수록 수소이온의 영향으로 안료 입자들을 둘러싸고 있는 정전기적 반발력이 감소하여 입자들 간의 응집성이 상대적으로 많이 증가하여 큰 입자들이 생성되는 것으로 예측된다.

### 3.4. 유도체 함량에 따른 시료 특성

2.2.1절에 언급한 방법으로 적색 안료 57:1 시료들을 합성할 때, 유도체로 사용된 2-amino-1-naphthalenesulfonic acid 함량을 변화시키면서 합성된 시료들의 색상 및 점도를 측정하여 Table 3에 나타내었고, X선 회절 분석 결과를 Figure 3에 나타내었고, X선 회절 분석결과를 토대로 극대 파장에서 면간 거리 및 결정 크기를 계산하여 Table 4에 나타내었다.

주어진 Table 3을 살펴보면, 유도체 함량이 증가할수록 입자의 크기 및 점도가 감소하며, 시료의 색상은 blueness함을 확인하였다. 또한, 주어진 Figure 3과 Table 4를 살펴보면, 시료들이 모두 동일한 결정상을 나타내지만, 유도체의 도입을 통하여 결정 크기가 증가하고, 면간의 거리가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 4-aminotoluene-3-sulfonic acid보다 상대적으로 분자구조가 큰 2-amino-1-naphthalenesulfonic acid를 통하여 유도체의 입체장애효과로 인하여 입자들 간의 응집이 방해되고, 입자의 성장이 억제되어 발생하는 것으로 사료된다[14].

### 3.5. 결정화 온도의 영향

2.2.5절에 언급한 방법으로 적색 안료 57:1 시료들을 합성할 때, 결정화 공정에서 결정화 온도에 따른 입자의 성장거동을 확인하기 위해

**Table 3. Colour Parameters, Viscosity and Particle Size of the Samples Synthesized at Various Derivatives Content**

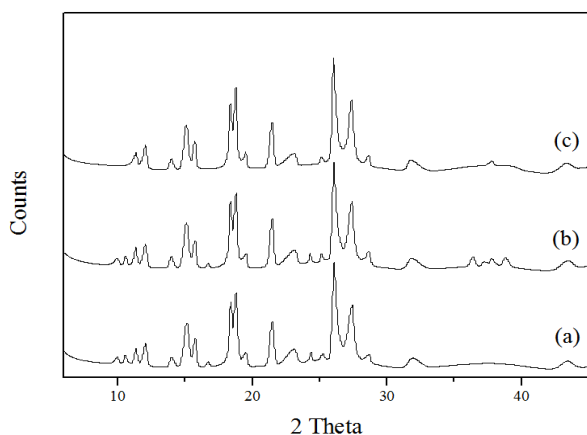
Samples		T6	T7	T8
Derivatives Content (mol%)		0	1	2
Viscosity (cps)		171	143	128
Particle Size (nm)		55.2	51.9	50.1
Color parameter	L	44.75	43.46	43.52
	a*	54.60	54.76	55.08
	b*	30.73	28.61	26.91

**Table 4. Crystallite Size and Lattice Plane Spacing of the Samples Synthesized at Various Derivatives Content**

Samples		T6	T7	T8
Derivatives Content (mol%)		0	1	2
$2\theta$		26.061	26.039	26.016
Lattice Plane Spacing (Å)		3.415	3.418	3.421
Crystallite Size		19.32	20.03	22.09

**Table 5. Colour Parameters and Particle Size of the Samples Synthesized at Various Crystallization Temperature**

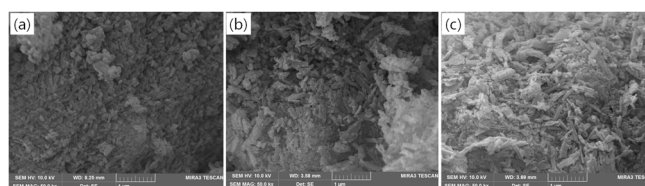
Samples		T9	T10	T11
Crystallization Temperature (°C)		50	70	90
Particle Size (nm)		98	197	258
Color parameter	L	46.23	45.46	45.34
	a*	54.64	56.61	58.33
	b*	28.04	22.61	17.42



**Figure 3. XRD pattern of the samples synthesized at various derivatives content; (a) 0 mol%, (b) 1 mol%, and (c) 2 mol%.**

여 50, 70 °C 및 90 °C 에서 반응액을 열처리하여 얻어진 시료들의 색상 및 입도 분석의 결과를 Table 5에 나타내었고, 시료들의 미세구조 분석결과를 Figure 4에 나타내었다.

주어진 Table 5와 Figure 4를 살펴보면, 결정화 온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하고, 색상은 blueness하게 변하는 것을 확인하였다. 이는 결정화 온도가 증가할수록 안료 입자들의 용해도가 증가하여 입자들 상호 간의 회합이 촉진되어 입자들이 재결정되면서 입자들이 성장되고, 이로 인하여 시료의 색상이 blueness하게 변하는 것으로



**Figure 4. FE-SEM pictures of the samples synthesized at various crystallization temperature; (a) 50 °C, (b) 70 °C, and (c) 90 °C.**

사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 커플러 수용액과 아조 수용액으로부터 커플링 반응을 통하여 염료 수용액을 제조하였고, 금속염 치환반응을 통하여 레이크화 반응하여 적색안료 57:1 시료를 합성하였으며, 커플링 시간, 레이크화 반응 시 pH, 유도체 함량, 결정화 온도 등이 미치는 영향을 조사하였다. 커플링 반응시간이 짧을수록 초기 핵생성 증가로 인하여 작고 균일한 입자가 생성되었다. 레이크 반응 시 pH 값이 증가할수록 수소이온의 영향으로 입자를 둘러싸고 있는 정전기적 반발력이 감소하여 분자 간 인력 증가로 상대적으로 큰 입자가 생성되었으며, 유도체 도입을 통하여 입체장애 효과로 인하여 입자들 간의 응집이 억제되었다. 또한, 결정화 온도 변화를 통하여 다양한 크기의 안료 입자들을 합성할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부 산업기술혁신사업(과제 번호 : 1004952)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## References

1. M. Marti, G. Fabregat, D. S. Azambuja, C. Aleman, and E. Armelin, Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer, *Prog. Org. Coat.*, **73**, 321-329 (2012).
2. W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 3rd ed., 1-3, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
3. S. H. Kim and S. S. Park, Eco-friendly synthesis of isoindoline yellow compound and its properties, *Appl. Chem. Eng.*, **1**, 74-79 (2015).
4. S. H. Kim and S. S. Park, Synthesis of diarylide pigments and their dispersion behavior by dispersion precursors *Appl. Chem. Eng.*, **6**, 586-591 (2014).
5. W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 3rd ed., 4-11, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
6. W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 3rd ed., 325-335, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
7. A. Ogata, N. Kobayashi, and K. Otsubo, C. I. pigment red 57:1 and production process thereof, *US Patent 7,708,824* (2007).
8. M. T. Garcia, I. Ribosa, T. Guindulain, J. S. Laeal, and J. V. Rego, Fate and effect of mono alkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment, *Environ. Pollut.*, **111**, 169-175 (2001).
9. T. Cserhati, E. Forgacs, and G. Oros, Biological activity and environmental impact of anionic surfactants, *Environ. Int.*, **28**, 337-348 (2002).
10. W. H. Bragg, The reflection of X-rays by crystals, *Proc R. Soc. Lond. A*, **88**, 605 (1913).
11. A. R. Kennedy, C. Mcnair W. E. Smith, G. Chisholm, and S. J. Tea, The first red azo lake pigment whose structure is characterized by single crystal diffraction, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **3**, 638-640 (2000).
12. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., p. 323, John Wiley & Sons Inc, NY, USA (1972).
13. C. K. Park and S. R. Lee, Studies on particle size control and stability of lead chromate pigment particles, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 264-269 (2008).
14. S. Farrokhpay, A review of polymeric dispersant stabilisation of titanium pigment, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **151**, 24-32 (2009).