工學碩士 學位論文

프탈로시아닌 재료의 마이크로파 합성 및 물리적 특성에 관한 연구

[illegible]教授 朴 聖[illegible]

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

高分子工學科

鄭 起 碩

鄭起碩의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月

主　審　工學博士　朴 讚 英

委　員　工學博士　朴 相 保

委　員　工學博士　朴 聖 秀

Contents

Contents i

List of Tables iv

List of Figures v

Abstract viii

Chapter I . Solvent Synthesis 1

1. Introduction: The Objective and the Scope of the Work 1

2. Theoretical Background 3

2-1. Microwave 3

2-2. Phthalocyanine 9

2-3. Copper Phthalocyanine 10

2-4. CuPc의 국내·외 연구 동향 13

3. Experimental 15

3-1. 시 료 15

3-2. 합 성 15

3-3. 재래식 및 마이크로파 합성 장치 18

3-4. 정제 및 수율 계산 20

3-5. 순도 계산 20

3-6. 측 정 21

4. Results and Discussion.....23

4-1. 마이크로파 흡수 거동.....23

4-2. CuPc 합성 수율 및 순도.....27

4-3. 결정화 거동.....33

4-4. 미세 구조.....37

4-5. 입도 분포.....40

4-6. 비표면적.....40

5. Conclusions.....47

References.....49

Chapter II. Solvent-free Synthesis.....52

1. Introduction: The Objective and the Scope of the Work.....52

2. Theoretical Background.....54

2-1. Solvent-free Synthesis using Microwave.....54

3. Experimental.....56

3-1. 시 료.....56

3-2. 합 성.....56

4. Results and Discussion.....59

4-1. CuPc 합성 수율 및 순도.....59

4-2. 결정화 거동.....63

4-3. 미세 구조.....63

4-4. 입도 분포.....66

5. Conclusions.....73

References.....74

List of Tables

Chapter I

Table 1. The comparison of various heating methods.....7

Table 2. The yield and purity of CuPc samples synthesized at various conditions under conventional and microwave synthetic method.....32

Table 3. BET of the CuPc samples synthesized at various temperature for 2h with conventional and microwave method.....44

Table 4. BET of the CuPc samples synthesized at 155℃ for various time with conventional and microwave method.....45

Chapter II

Table 5. The yield and purity of CuPc samples synthesized at various temperature under microwave synthetic method.....60

Table 6. The yield and purity of CuPc samples synthesized at 230℃ for various time under microwave synthetic method.....62

List of Figures

Chapter I

Figure 1. Synthetic mechanism of CuPc.....12

Figure 2. Flow chart of experimental procedure.....16

Figure 3. The schematic of microwave synthetic system.....19

Figure 4. Heating profile of solvent at various input powers of microwave.....24

Figure 5. Heating profile of solute at various input powers of microwave.....25

Figure 6. Heating profile of the mixture of solvent and solute at various input powers of microwave.....26

Figure 7. Product yield vs. time at various temperatures under (a) conventional and (b) microwave synthetic method.....28

Figure 8. Purity of CuPc samples synthesized at various temperatures under (a) conventional and (b) microwave synthetic method.....30

Figure 9. X-ray diffraction patterns of samples synthesized at various temperature for 2h under (a) conventional and (b) microwave synthetic method.....34

Figure 10. X-ray diffraction patterns of samples synthesized at 155℃ for various time under (a) conventional and (b) microwave

synthetic method.....36

Figure 11. SEM micrographs of samples synthesized for 2h at (a) 155℃, (b) 160℃, (c) 165℃, and (d) 170℃ under conventional synthetic method and at (e) 155℃, (f) 160℃, (g) 165℃, and (h) 170℃ under microwave synthetic method.....38

Figure 12. SEM micrographs of samples synthesized at 155℃ for (a) 0.5h, (b) 1h, (c) 2h, and (d) 4h under conventional synthetic method and for (e) 0.5h, (f) 1h, (g) 2h, and (h) 4h under Microwave synthetic method.....39

Figure 13. The distribution and average size of particles in the samples synthesized at 155℃ for (a) 0.5h, (b) 1h, (c) 2h, and (d) 4h under conventional synthetic method.....41

Figure 14. The distribution and average size of particles in the samples synthesized at 155℃ for (a) 0.5h, (b) 1h, (c) 2h, and (d) 4h under microwave synthetic method.....42

Chapter II

Figure 15. Flow chart of experimental procedure.....57

Figure 16. X-ray diffraction patterns of samples synthesized at various temperature for 2h under microwave synthetic method.....64

Figure 17. X-ray diffraction patterns of samples synthesized at 230℃ for

various time under microwave synthetic method.....65

Figure 18. SEM micrographs of samples synthesized for 2h at (a) 170℃, (b) 180℃, (c) 190℃, (d) 200℃, (e) 210℃, (f) 220℃, (g) 230℃, and (h) 240℃ under microwave synthetic method.....67

Figure 19. SEM micrographs of samples synthesized at 230℃ for (a) 0.25h, (b) 0.5h, (c) 1h, and (d) 2h under microwave synthetic method... 68

Figure 20. The distribution and average size of particles in the samples synthesized for 2h at (a) 170℃, (b) 180℃, (c) 190℃, and (d) 200℃ under microwave synthetic method.....70

Figure 21. The distribution and average size of particles in the samples synthesized for 2h at (a) 210℃, (b) 220℃, (c) 230℃, and (d) 240℃ under microwave synthetic method.....71

Figure 22. The distribution and average size of particles in the samples synthesized at 230℃ for (a) 0.25h, (b) 0.5h, (c) 1h, and (d) 2h under microwave synthetic method.....72

The Study for Microwave Synthesis of Phthalocyanine Material and Its Physical Properties

Ki-Suck Jung

Department of Polymer Engineering, Graduate School

Pukyong National University

Abstract

The purpose of this study was to highlight for laboratory scale application of microwave energy to the area of polymer syntheses. In this investigation, the possibility for the application of microwave technology to synthesis of polymer in solvent media was shown successfully by the synthesis of copper phthalocyanine (CuPc). A power variable microwave synthetic unit was assembled with modifying a kitchen-type microwave oven.

The behaviors of microwave heating in solute (urea + phthalic anhydride + copper I chloride), solvent (alkyl benzene), and solution (solute + solvent), which were used as starting materials for synthesis of CuPc, were investigated at various microwave input powers (200W, 300W, and 400W). With different coupling degree between microwave and materials, it was found that heating rate increased in the order of solute, solution, solvent. Also, it increased with increasing microwave input power. The results of syntheses for about 0.5~4h at about 155~170℃ under conventional and microwave synthetic unit led to an CuPc in higher yield and purity at lower temperature for short time under microwave synthetic method, compared to conventional one. The physical properties of the specimen synthesized at various condition using both the conventional and microwave synthetic method have been characterized by the means of chemical analysis (CA), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), particle size analysis (PSA), and BET.

Ⅰ. Solvent Synthesis

1. Introduction

: The Objective and the Scope of the Work

천연 자원이 빈약한 우리나라에서는 플라스틱이 문구, 가정 용품, 전기 전자 부품, 기계 부품, 화장품, 건축 자재, 농·수산 용품 등에 다용도로 대량 사용되고 있으며, 사용되는 플라스틱에 장식 또는 보강 효과를 제공하기 위하여 대부분이 착색되고 있다. 착색재로는 유·무기 화합물의 안료와 염료가 주로 사용되는데, 특히 안료는 미립자 상태의 화합물 분말들이 비히클의 도움으로 플라스틱에 고착 또는 미세하게 분산되어 착색된다. 현재, 착색재들 중에서 copper phthalocyanine (CuPc)계 유기 안료는 국내 연 생산량이 약 2,400톤 (약 3,000억원) 정도이고, 세계 연 생산량이 약 30,000톤 (약 4조원) 정도의 큰 시장이 형성되어 있다. 최근까지 국내 안료 제조 업체들은 선진국에서 거의 독점하는 안료 제품을 순수한 국내 기술로 개발하여 선진국과 경쟁력 있는 업종으로 성장시켜 왔지만, 개발 도상국의 추격, 새로운 색소 개발에 대한 소비자의 욕구, 색소가 만들어지는 과정에서 야기되는 환경 오염 문제 등을 심각하게 고려하지 않으면 안될 시점에 이르렀다. 따라서, 국내 안료 제조 업체에서는 환경 친화

적인 고효율/저오염/무공해 공정 기술을 개발하기 위하여 유기 안료들을 합성한 후, 안료의 색 발현 품위를 높이는 안료 분쇄 공정 (salt milling process)에서 부산물로 배출되는 소금 및 PEG의 양을 줄이는 공정 기술은 개발하고 있지만, 새로운 합성법의 연구 개발에는 이미 한계에 부딪혀 있는 실정이다.

본 연구에서는 마이크로파 에너지를 이용한 유기 안료 합성법의 개발 및 응용에 관한 기초 연구로서, 에너지원으로 기존의 재래식 열원 대신에 마이크로파 에너지를 도입하여 CuPc계 유기 안료를 합성했을 때, 합성 수율, 최적의 합성 조건, 합성물의 특성 등을 비교 검토하고, 마이크로파가 CuPc계 유기 안료의 합성 및 물성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 왜냐하면, 마이크로파의 선택적 가열성에 의하여 필요 부분만을 가열시키므로 합성 공정의 열효율을 증가시킬 수 있고, 마이크로파의 급속 가열성에 의한 합성 공정의 시간 단축으로 제조 경비를 절감시킬 수 있는 가능성이 있기 때문이었다. 또한, 마이크로파가 짧은 합성 시간 및 낮은 합성 온도를 제공할 수 있으므로, 유기 안료의 결정립 크기 및 모양의 조절이 가능하여 기존의 안료 분쇄 공정을 없애거나 분쇄 공정 시간을 축소시킴으로 재가공에 필요한 설비의 마모 및 노후를 방비할 수 있기 때문이었다. 따라서, 본 연구를 통하여 마이크로파 에너지를 이용한 CuPc의 새로운 합성법의 개발은 안료 합성의 신공정 개발 및 안료 산업의 경쟁력 재고에 크게 기여할 것으로 사료되었다.

2. Theoretical Background

2-1. Microwave

피가열체에 대하여 급속 가열, 선택적 가열 및 부피 발열의 특성을 가지고 있는 마이크로파는 파장이 센티미터 단위로 불리우는 전자파의 총칭으로 센티파라고 일컸는데, 일반적으로 1000MHz (파장: 약30cm)에서 30000MHz (파장: 약1cm)까지의 전자기파를 말한다.[1] 이 범위에 속하는 마이크로파가 재료에 인가되었을 때, 물질의 종류와 온도에 따라 투과, 흡수 또는 반사가 일어나는 정도가 달라지게 된다. 예를 들면, 금속은 마이크로파에 대하여 좋은 반사체이므로 가열되지 않는다. Al_2O_3, MgO, SiO_2 및 실리카계 유리 등과 같은 세라믹스 유전 재료는 상온에서 마이크로파를 투과시키지만, 일부는 임계 온도 이상의 고온에서는 마이크로파와 점차적으로 반응하여 효과적으로 흡수하여 가열된다. 물을 비롯한 극성 용매, 극성 고분자, Co_2O_3, MnO_2, NiO, Fe_2O_3, CuO 등과 같은 전도체 또는 자성체들은 마이크로파을 잘 흡수하여 가열된다.[2,3]

전자기파의 빠른 교번 전계 현상을 유전체의 가열에 응용하는 것은 2차 대전 전부터 시도되었다. 즉, 수 MHz 내지 수십 MHz의 고주파를 전극 (용량)에 접속하고, 그 전극 사이에 목재, 고무 등의 유전체를 삽입함으로써 이것들을 가열하는 방법인 유전 가열법을 실용화 할 수 있도록 하였다. 마이크로파는 전시 중에 레이더로서 널리 이용되어 크게 활약했지만, 종전과 함께 군용 레이더

의 수요가 격감했다. 마이크로파 장비 제조업체인 레이세온사에서는 레이더에 이용되는 마이크로파 용도이외에 이를 가열에 이용할 것을 1945년경 처음 제안하였다. 동사의 스펜서 박사가 마이크로파 도파관의 개구부에 팝콘을 놓았더니 이것이 가열되기 시작하는 것을 관찰하였으며, 계란의 가열을 시도하였지만 계란이 급격히 가열되어 파열되는 현상으로 기술자가 다친 사고가 발생하였다. 따라서, 안정성과 효율 향상을 얻기 위한 방안으로 개방된 공간이 아닌 밀폐된 용기 중에 마이크로파를 도입하는 방식을 고안하였다. 이로 말미암아 마이크로파 오븐의 발명을 촉진시켰고, 마침내 가정용 전자레인지가 세계의 각 가정들에 널리 보급되었다. 마이크로파의 산업용 용도로서 터널형 공업용 가열 장치로 설계되어 고무 가황, 식품 건조, 냉동육의 템퍼링 등에 널리 실용화하게 되었다.[1]

재료가 마이크로파에 의해 가열되는 원인은 분극 현상에 의한 유전 손실 기구로 설명되며, 재료의 분극 기구는 전자 분극, 원자 분극, 쌍극자 분극 또는 배향 분극, 그리고 공간 전하 분극의 네가지로 구분할 수 있다. 어떤 분극 기구의 작용은 물질의 종류 및 전자기파의 주파수와 온도에 의해 좌우된다.[4,5]

일반적으로 분자는 그 내부에서 (+)이온과 그 근방에 속박된 (-)전자가 쌍을 이루고 있고, 전체로서는 전계 제로의 상태로 되어 있다. 이 분자 내부에 강한 전계가 주어지면, 이온과 전자의 쌍이 전계 방향으로 정열하고, 이 전계가 반대로 되면 이온·전자쌍의 방향도 반대의 배열로 변한다. 이렇게 해서 분자 내에서 쌍극자의 회전이나 진동이 발생하고, 그 내부 마찰에 의해서 열이 발생한다. 이때 유전체 중에서 열로 변하는 전력 손실은 다음 식으로 주어진다.

$$P = \frac{1}{1.8} f \upsilon^2 \varepsilon \cdot \tan\delta \times 10^{-10} \ [W/m3] \qquad (1)$$

이것을 매시, 단위 체적에 대해서 발생하는 열량으로 환산하면

$$Q = \frac{1}{2.1} f \upsilon^2 \varepsilon \cdot \tan\delta \times 10^{-8} \ [cal] \qquad (2)$$

이 된다. 여기서, f는 마이크로파의 주파수[Hz], υ는 마이크로파 전계의 크기[V/m], ε와 $\tan\delta$는 물질의 비유전율과 유전체 손실각을 표시하고, 이 식에서 분명하듯이 발생하는 열량은 마이크로파의 주파수에 비례하고 또 손실 계수($\varepsilon \times \tan\delta$)에 비례한다.[1]

재래식 가열의 경우에는 열이 외부의 열원에서 발생되어 시편에 전도 복사되어 가열시키지만, 마이크로파 가열의 경우에는 마이크로파 가열 기구에 기인하여 시편 자체가 발열하는 내부 및 부피 발열을 하므로 시편 내부의 온도 구배 및 열 흐름 방식이 재래식 가열과는 반대 현상이 일어난다. 마이크로파를 이용한 가열은 재래식 가열과는 구별되는 상이한 특성으로 인하여 여러 가지 새로운 가능성을 제공하고 있는데 그 대표적인 장점들을 열거하면 다음과 같다; ① 열전도에 의하지 않으므로, 내부까지 단시간에 가열할 수 있다. ② 가열 효율이 좋다. 기존의 가열법은 외부에서 열을 가하기 때문에 피가열물 이외가 가열되어서 무효 칼로리가 많아 효율이 낮다. 마이크로파 가열은 물질 내부에 침투해서 열로 변화하므로, 로스 부분이 적고, 가해진 마이크로파 전력의 약 80%가 열로 교환된다. ③ 복잡한 형상인 것이라도 균일하게 가열된다. ④ 목

적물을 선택적으로 가열할 수 있다. ⑤ 가열 전력과 가열 온도의 제어가 용이하다. ⑥ 조작이 용이하다. ⑦ 밀폐 가열이 가능하다. 임의의 분위기 중 또 진공 중에서 용이하게 가열할 수 있다. ⑧ 환경이 양호하다. 소음이나 열기, 또는 배기 가스가 생기지 않으므로, 청결한 환경에서 작업할 수 있다.

따라서, 마이크로파 가열 및 건조법은 효율이 좋고 건조 및 가열 속도가 빠르기 때문에, 최적 조건에서 마이크로파를 이용하면 공공 시간이 약 70~80% 단축되고, 또 장치의 설치 면적을 약 5~10배 축소시킬 수 있다. 그렇지만, 마이크로파의 특성을 잘 이해하고, 가장 효과가 있는 용도로 선정되지 않으면 마이크로파의 장점을 충분히 활용할 수가 없다. 다시말하자면, 부피가 큰 물체, 열전도도가 나쁜 물체, 내부의 가열에 장시간이 요구되는 물체 등에 이용하는 것이 가장 효과적이다.[1,6]

상기의 특성을 가진 마이크로파 가열 방식과 재래식 가열 방식인 전열로 및 가스로 가열 방식을 비교해 보면, Table 1과 같이 요약할 수 있다. 이러한 특성을 갖는 마이크로파는 에너지 절약 및 공정의 효율성 등의 차원에서 1960년경부터 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.[7,8] 세라믹 재료의 경우, 세라믹을 마이크로파로 가열하면, 재래식 가열법보다 소결 온도의 저하, 소결 시간의 단축 및 낮은 치밀화 활성화 에너지 때문에 확산 속도의 증가에 따른 물성의 향상된 효과를 얻을 수 있다고 보고되어 있다.[9] 또한, 가열 특성 및 마이크로파와 물질간의 상호작용을 규명하기 위하여 많은 연구자들이 여러 종류의 에너지 손실 기구를 제

Table 1. The comparison of various heating methods

	전열로	가스로	마이크로파
효율	작음	작음	큼
승온 속도	느림	느림	빠름
온도 조절	나쁨	나쁨	용이
환경 오염	큼	큼	적음
피가열물	열전도가 나쁜 것에 부적합	열전도가 나쁜 것에 부적합	열전도가 나쁜 것에 부적합
금속의 영향	없음	없음	있음
설치비	적음	적음	큼

시하고 있다.[3] 무기물을 마이크로파로 산 처리 분해 추출시키면 마이크로파의 내부 가열과 기계적인 교반 효과에 기인하여 매우 짧은 시간에 분석할 성분들의 추출이 가능했다고 보고되어 있다.[10] 즉, 물질이 수용액 중에 존재하면 마이크로파가 극성 용매 분자에 분극화 현상을 발생시켜 수용액상에서 기계적인 교반 현상 및 향상된 확산 효과에 의하여 높은 이온 교환 능력 및 높은 분해 능력이 형성된다.

고분자 분야에 마이크로파의 도입은 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.[9,11,12] 마이크로파를 고분자 합성에 응용했을 때, 짧은 합성 시간, 낮은 합성 온도, 높은 수율, 상이한 유도체 합성이 가능하여 공정의 효율성 및 에너지 절약을 제공한다고 보고된다. 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.[13] 최근에는 마이크로파 기술을 고분자 합성에 도입할 때 적합한 마이크로파 반응 용기의 제작 및 콘트롤 시스템의 설계에 관한 많은 연구를 하고 있으며, 마이크로파/초음파를 혼용하여 고분자를 합성하고 이에 대한 반응 기구를 규명하려는 시도도 진행되고 있다.[14,15]

2-2. Phthalocyanine

1907년에 Phthalocyanine (Pc)라 불리우는 화합물은 두 개의 ortho-(1,2) 치환된 benzene 치환체의 화학적 변환으로 South Metropolitan Gas 회사 (London)의 Braun과 Tcherniac에 의해 phthalimide와 acetic anhydride로부터 ortho-cyanobenzenzamide를 합성하는 과정에서 얻어졌다. 그러나, 제조된 파란 물질은 더 이상 연구되지 않았다. 1927년에 Fribourg University의 de Diesbach와 von der Weid는 pyridine에서 copper cyanide와 ortho-dibromobenzene로부터 phthalonitrile를 합성하는 과정에서 대단히 안정한 푸른색 물질을 23%의 수율로 얻었다. Hindsight는 metal-free와 copper(Ⅱ) Pc로 부산물들을 명명하였다. 1928년경, Scottish Dyes Ltd.에서 phthalic anhydride와 ammonia로부터 phthalimide를 제조하는 과정에서 녹색을 띈 파란색 물질이 반응 용기 위에 코팅된 것을 발견하였다. Scottish dyes의 사업적 관심 때문에 그 물질은 철을 포함한 부산물이 매우 안정하고 불용성인 안료로서 잠재성을 갖는다는 것이 Dandridge와 Dunsworth에 의해서 보고되어 이 물질의 제조와 성질들을 포함한 특허가 1929년에 승인되었다.[16]

1930년대 초기에 Linstead와 공동 연구자들은 많은 Pcs을 보고했고, Pc 리간드가 네 개의 isoindole로 구성되었다고 제안했다.[17-20] 그 후로 많은 종류의 금속 Pc (Li_2Pc, TiOPc, $SiCl_2Pc$, CuPc, MgPc, AlClPc 등) 및 무금속 Pc (H_2Pc)가 합성되었고, 최근에는 화학 센서, 전자 착색 디스플레이, 광전압 셀, 복사체, 광디스크, 촉매, 비선형 광학 등과 같은 분야에 널리 연구 응용되고 있

다.[16,21] 특히, Pc의 강렬한 blue/green 색깔과 열·산·염기에 대한 안정성은 안료와 염료로서의 사용을 가능하게 했고, 수많은 산업적 공정에서 촉매로서 사용되고 있다.[22] 현재, Pc는 세계 시장에서 가장 중요한 유기 안료 중의 하나로 자리잡고 있다.

2-3. Copper Phthalocyanine

H. Yang 등은 Pc의 중심에 여러 가지 금속 염들 (예를 들면, Fe, Cu, Ni, Mg, Sb 등)을 결합시켜 metal phthalocyanines (MPcs)을 제조했다.[21] 이러한 MPcs의 구조적 변화는 sulfonic acid (or amide), carboxylic acid, alkyl, aryl, halide, nitro 등과 같은 Pc 고리에 붙은 치환체들에 의해서 이루어질 수 있다.[23] 1930년대 이후에 잘 알려진 metal-free Pc와 그것의 수많은 MPcs가 광범위하게 연구되었고, 안료 산업에서 폭넓게 사용되었다.[21] 더욱이, MPcs는 광학적, 자기적, 반도체, 광전도체 및 촉매의 성질을 나타낸다는 것이 확인되었다.[23] 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.[24,25]

CuPc의 제조법은 출발 물질의 종류에 따라 copper pan, copper bronze 또는 copper I chloride 및 phthalonitrile을 200~240℃로 가열하여 합성하는

phthalonitrile 공정법과 phthalic anhydride, urea, copper I chloride 및 ammonium molybdate를 200~240℃로 가열하여 합성하는 phthalic anhydride/urea 공정법으로 구별되거나 용매의 사용 유·무에 따라 베이킹 공정법과 용매 공정법으로 구별된다.[16] Phthalonitrile 공정법에서는 고가의 초기 반응물을 사용하고, 베이킹 공정법에서는 반응물들의 낮은 열전도도 특성에 기인하여 합성 온도가 상대적으로 높고 합성 온도의 조절이 곤란하여 합성 수율 및 순도가 떨어지는 경향이 있다. 그러나, 용매를 사용하는 phthalic anhydride/urea 공정법은 높은 순도 및 수율로서 고순도 CuPc를 저렴하게 대량으로 제조할 수 있으므로 상업적으로 많이 사용되고 있다. Phthalic anhydride/urea 공정법은 합성 온도가 약 180~220℃ 정도이므로 nitrobenzene, *o*-dichlorobenzene, trichlorobenzene, ethyleneglycol, α-methyl naphthaline, quinoline 등의 고비점 용매가 사용되며, 공정의 개략적인 합성 기구와 합성중 중간 반응물의 생성 기구는 주어진 Figure 1과 같다.[23,26] Figure 1에 주어진 반응식에 따라 약 130℃에서 urea가 분해되어 생긴 암모니아는 phthalic anhydride와 반응하여 phthalimide, monoiminophthalimide, diiminophthalimide, isoindolenines, polyisoindolenines과 같은 중간 생성물들이 순차적으로 생성·소멸된 후, polyisoindolenines와 copper 이온들의 폐환 반응으로 최종 생성물인 CuPc가 합성된다. CuPc는 합성 조건에 따라 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 및 ε와 같은 5종류의 다른 결정상으로 존재한다. 합성된 CuPc를 분쇄 또는 정제하는 공정을 변화시켜서 CuPc의 결정상을 변화시킬 수 있으며, α 및 β상의 CuPc가 상업적으로 주로 사용된다.[26]

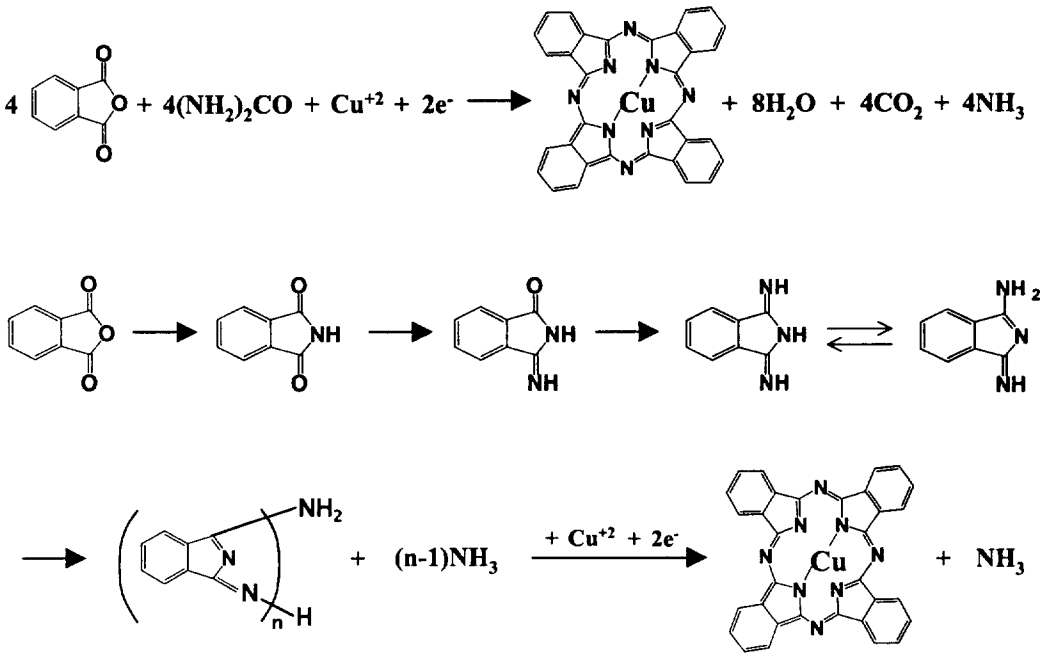

Figure 1. Synthetic mechanism of CuPc.

안료의 입자는 그들의 기하학적 구조에 따라 응집체, 작은 결정 집합체, 결정 격자체로 분류될 수 있다. 이러한 입자들의 격자 구조, 크기 및 모양은 분자의 화학적 구성, 결정 격자 구조, 안료 입자들의 크기와 모양, 안료와 매체 사이의 상호 작용 등과 같은 요소들과 함께 안료 및 염료의 성질들을 결정한다. 일반적으로, 모든 안료는 균일하고 서로 엉겨붙은 결정 격자 영역을 필수적으로 갖는데, 격자 구조와 평균 치수는 X-ray 회절법에 의해 결정되고, 결정 격자로부터 형성된 단일 결정과 결정 집합체는 전자 현미경 사진으로 확인된다.[27]

2-4. CuPc의 국내 · 외 연구 동향

Pc계 재료중에서 CuPc 유기 안료는 현재 국내 연 생산량이 약 2,400톤 (약 3,000억원)이고, 세계 연 생산량이 약 30,000톤 (약 4조원) 규모의 큰 시장이 형성되어 있다.[28] 국내 안료 제조 업체들은 선진국에서 거의 독점하는 안료 제품을 순수한 국내 기술로 개발하여 선진국과 경쟁력 있는 업종으로 성장시켜 왔지만,[29] 최근에 국내 안료 제조 산업의 약 95%를 차지하고 있는 대한 스위스, 욱성 화학 및 송원 칼라의 세 회사중에서 대한 스위스 및 송원 칼라는 외국계 회사로 통합되어 유럽의 모회사에서 개발된 공정을 이전하여 사용하는 실정이고, 국내 기업인 욱성 화학에서는 공정의 기술 개발 및 연구가 거의 전무한 실정이다. 한편, 개발 도상국의 추격, 새로운 색소 개발에 대한 소비자의 욕구, 색소가 만들어지는 과정에서 야기되는 환경 오염 문제 등을 심각하게 고

려하지 않으면 안될 시점에 이르렀다. 따라서, 국내 업체에서는 환경 친화적인 고효율/저오염/무공해 공정 기술을 개발하기 위하여 안료를 합성 공정에서 합성한 후, 소금과 DEG를 사용하여 합성된 안료를 기계적 분쇄하고 용매 및 부산물의 회수 공정에 증류 공정을 사용하는 기존의 공정을 소금과 PEG를 사용하여 합성된 안료를 분쇄하고 용매 및 부산물 회수에 증류 및 분무 건조법을 사용하는 공정으로 교체하여 소금의 재가공에 필요한 설비의 마모 및 노후를 방지할 수 있는 저오염, 고에너지 효율의 공정을 개발하고 있지만, 새로운 합성법의 연구 개발은 생산비의 절감에는 이미 한계에 부딪혀 있는 실정이고, 무용매 또는 무분쇄 공정을 포함하는 새로운 공정법에 관한 연구는 전혀 이루어지지 않고 있는 실정이다.[30]

3. Experimental

3-1. 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 그대로 사용하였다. 반응 촉매로서 ammonium molybdate (Junsei Chemical Co., 순도: 99.9%)를 사용하였고, 열전달 매체의 역할을 하는 용매로서 이수 화학에서 공급된 비점이 200℃인 alkyl benzene을 사용하였다.

3-2. 합 성

CuPc를 합성하기 위하여 Figure 2에 주어진 실험 순서도에 따라 재래식 및 마이크로파 합성 장치에 동일한 조건으로 설치된 분리용 삼구 Pyrex 용기에 100g의 alkyl benzene을 먼저 투입하였고, 중합 반응에 요구되는 몰비에 따라 49g의 urea, 42g의 phthalic anhydride, 7g의 CuCl 및 0.1g의 ammonium molybdate를 차례로 투입시켰다. 본 실험에서 반응에 직접 참여하지 않는 alkyl benzene이 사용된 것은 반응물들의 열전달 매체로 이용하며, 반응 온도와

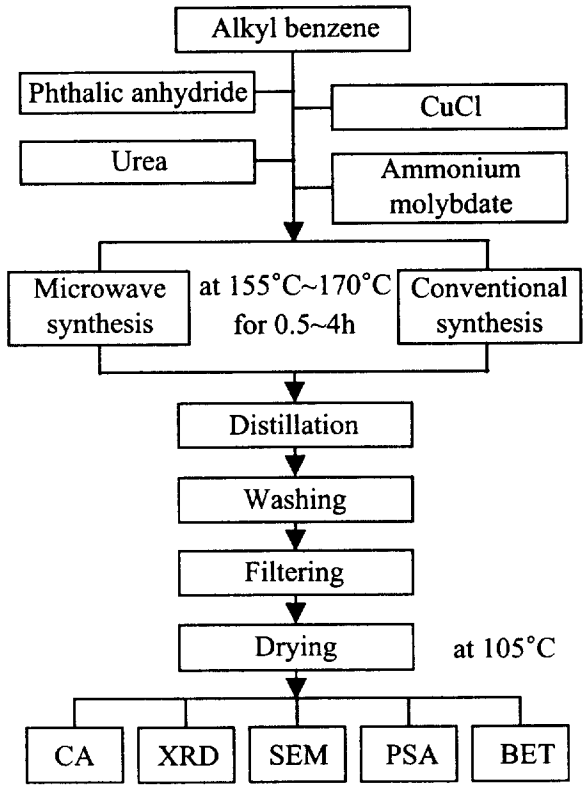

Figure 2. Flow chart of experimental procedure.

시간이 증가할수록 생성된 CuPc가 반응 용기 벽에 덩어리 형태로 딱딱하게 굳어서 반응물들의 균일한 교반이 불가능하므로 반응물들을 균일하게 교반하기 위한 목적이었다. 투입된 반응물들은 균일하게 교반하면서 약 2℃/min의 승온 속도로 130℃까지 가열시켰고, 130℃이상에서는 약 0.25℃/min의 승온 속도로 천천히 155~170℃까지 가열시켰다. 초기 물질인 urea와 phthalic anhydride의 융점이 약 130℃이므로, 130℃이하에서는 반응이 일어나지 않기 때문에 초기 승온 속도는 가능한 빠르게 하였으며, 130℃이상에서는 urea의 분해로 생성된 암모니아 가스가 phthalic anhydride와 반응하여 phthalimide를 생성하는데, 생성된 암모니아 가스와 phthalimide가 미쳐 반응하지 못하고 응축기로 분출되는 것을 방지하기 위하여 승온 속도를 천천히 하였다. 또한, 승온 속도를 천천히 하지 않으면 반응 용기 내에 생성되는 높은 압력으로 인해 용기가 폭발하거나 용매가 반응물들과 응축기로 분출되기 때문이었다. 반응물들은 적당히 조절된 승온 속도로 주어진 온도에서 0.5~4시간동안 유지시켜 최종 생성물인 CuPc로 합성되었다. 재래식 및 마이크로파 합성 장치에서 동일한 조건으로 반응을 끝낸 후, 반응에 사용된 용매는 감압 추출법으로 제거하였고, 용매 추출된 반응물에 존재하는 미량의 용매는 메칠 알코올로 세정하였고, 약 90℃의 증류수로 재세정한 후, 건조기에서 약 105℃, 24시간동안 건조시켰다. 이때 용매가 완전히 제거되지 않으면 정제 후 반응물들의 수율 및 순도에 큰 영향을 미치므로 세심한 주의를 요한다. 왜냐하면, 최종 생성물인 CuPc의 건조 온도가 용매의 비점인 200℃보다 훨씬 낮으므로 용매가 증발되지 않기 때문이다. 합성 후, 반응물들은 산·염기로 정제하지만 용매가 잘 제거되지 않으므로 수율 및 순도를 계

산할 때 시료 중에 용매의 일부가 포함될 수 있으므로 계산된 수율 및 순도의 값에서 오차가 발생할 수 있다.

3-3. 재래식 및 마이크로파 합성 장치

재래식 합성 장치로는 기존에 널리 사용되는 출력 220W의 heating mentle (500㎖, Hana Co.)을 사용하였으며, 정확한 반응물들의 온도 측정 및 조절을 행하기 위하여 K형 열전대 및 온도 제어기 (Hanyoung P100)를 사용하였다. 반응 용기는 분리용 삼구 Pyrex 용기를 사용하였고, 반응 용기의 상단은 열 효율을 높이기 위하여 유리 섬유로 단열시켰으며, 반응 용기에 교반기, 열전대와 응축기를 설치하였다. 마이크로파 합성 장치로는 가정용 전자 레인지의 본체를 개조하여 마이크로파 어플리케이터로 사용하였고, 제작된 마이크로파 출력조절기를 주파수 2.45GHz, 출력 700W인 마그네트론에 연결하여 가변식 마이크로파 합성장치를 Figure 3과 같이 제작하였다. Mode stirrer를 설치하여 마이크로파 cavity내에서 마이크로파장이 균일하도록 하였고, 마이크로파 차폐된 K형 열전대 및 PID 방식 온도 제어기 (Hanyoung PX7)를 사용하여 반응물들의 온도를 정확하게 측정 및 조절되도록 하였다. 반응물들의 열 효율을 높이기 위하여 분리용 삼구 Pyrex 용기를 유리 섬유로 단열시킨 후, 마이크로파 cavity의 중앙에 놓이도록 하였다. 또한, 마이크로파 cavity의 상단면에 지름이 1cm 정도인 구멍을 세 개 뚫어서 열전대, 응축기 및 Pyrex 교반봉을 삽입 설치하였고,

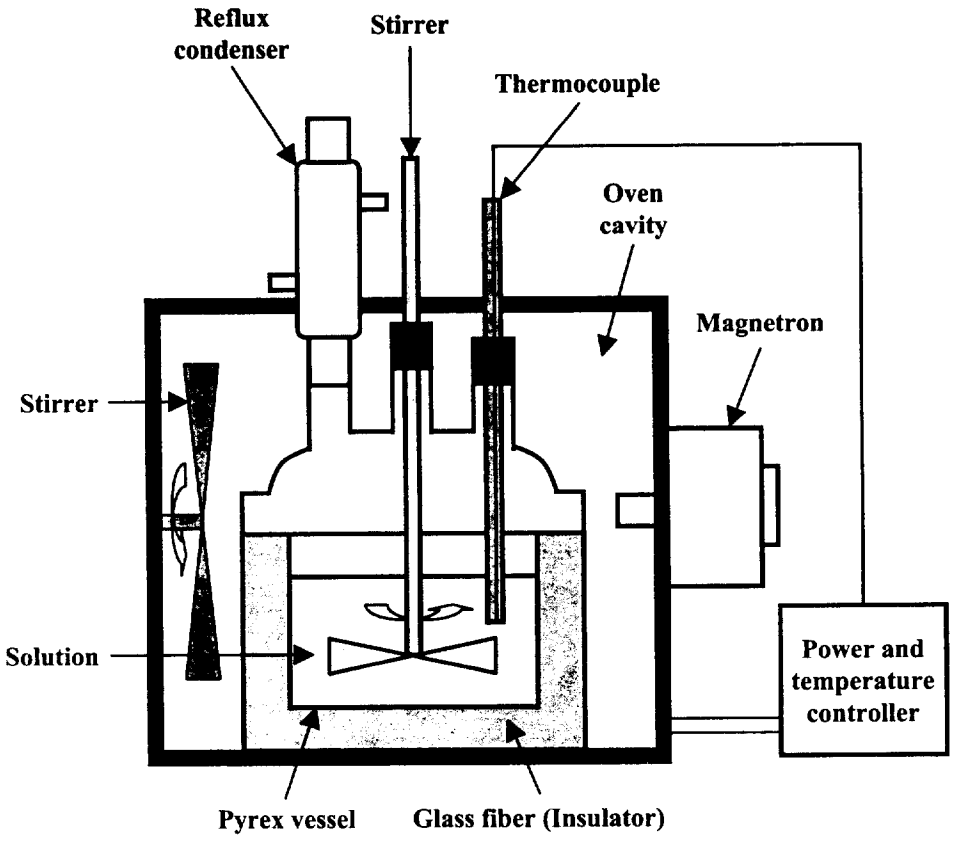

Figure 3. The schematic of microwave synthetic system.

삽입 부분의 주위는 테프론 재질로 밀폐하였다.

3-4. 정제 및 수율 계산

CuPc 합성물에 존재하는 미 반응물과 부 반응물을 제거하기 위하여 0.02M H_2SO_4 수용액 중에 CuPc를 넣고 60℃, 1시간동안 산 처리시키고, 60℃의 증류수 1ℓ로 반복 세척하여 중화시킨 후, 0.02M NaOH 수용액 중에 산 처리된 CuPc를 60℃, 1시간동안 알칼리 처리시키고, 60℃의 증류수 1ℓ로 반복하여 세척 중화시켰다. 중화된 CuPc를 여과시킨 후, 건조기에서 약 105℃, 24시간동안 건조시켰다. 건조 정제된 시료의 무게를 측정한 후, 아래에 주어진 식 (3)을 이용하여 CuPc의 합성 수율을 계산하였다. [31]

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

여기서, S는 건조 정제된 시료의 무게, P는 사용된 phthalic anhydride의 무게, M_{PA}는 phthalic anhydride의 분자량 및 M_{CuPc}는 CuPc의 분자량이다.

3-5. 순도 계산

100㎖용 비이커에 1g의 CuPc와 10㎖의 진한 황산 (98wt%)을 넣고 60℃, 1시간동안 교반시키고, 25㎖의 0.02M H_2SO_4 수용액을 가한 후, 혼합액이 100㎖가 되도록 증류수를 가한다. 이 혼합액을 여과한 후, 60℃ 증류수 약 200~300㎖로 세정하였다. 여과물은 30㎖의 NH_4OH 수용액에 넣고 잘 분산시킨 후, 1시간동안 방치하였다. 이 혼합액을 다시 여과시킨 후, 60℃ 증류수 약 200~300㎖로 세정하고 건조기에서 약 105℃, 4시간동안 건조시켰다. 건조된 시료의 무게를 측정한 후, 아래의 주어진 식 (4)를 이용하여 CuPc의 순도를 계산하였다. [23]

$$\text{Purity } (\%) = \frac{P}{S} \times 100 \qquad (4)$$

여기서 S는 처리전 시료의 무게이고, P는 처리후 시료의 무게이다.

3-6. 측 정

합성된 시료들의 결정상 및 결정 성장 상태는 X선 회절 분석법 (XRD; Rigaku Co., RINT2000)을 이용하여 분석하였다. XRD 측정시, 시료는 홀더의 홈에 균일하게 압착시켜야만 피크의 θ 값과 강도가 신뢰성을 가지므로 정확한 결정상 및 결정 성장 상태를 확인할 수 있었다. 시료들의 입자 크기, 형상 및 응집 상태는 주사형 전자 현미경 (SEM; JEOL Co., JSM-5410LV)을 통하여 비

교 관찰하였다. 시료들의 입경 및 입도 분포는 입도 분석법 (PSA; Horeywell Co., Microtrac X100)으로 측정하였다. PSA 측정시, 시료는 초음파 세척기로 약 3분동안 전처리를 해야 정전기에 의해 뭉쳐있던 시료 입자들이 분쇄되어 정확한 입경 및 입도 분포를 얻을 수 있었다. 시료들의 비표면적은 BET법 (BET; Quantchrome Co., Autosorb-1)을 통하여 측정하였다.

4. Results and Discussion

4-1. 마이크로파 흡수 거동

반응물들의 마이크로파 흡수능을 비교하기 위하여 200g의 시료들을 마이크로파 합성 장치에서 200, 300 및 400W의 출력으로 조사시킨 결과, 용매 (alkyl benzene), 용질 (urea + phthalic anhydride + copper I chloride) 및 용액 (용매 + 용질)의 마이크로파 흡수 특성을 조사 시간에 따른 온도의 함수로서 Figures 4, 5 및 6에 각각 나타내었다. 마이크로파 조사용 시료들의 무게를 약 200g으로 설정한 것은 CuPc를 합성시킬 때 초기 반응물들의 총 무게가 약 200g이었기 때문이었다. 400W의 마이크로파 출력에서 용매는 약 1h동안 조사시켜야만 약 190℃로 가열되었지만, 용질은 약 15min의 조사에서 약 200℃이상으로 가열되었고, 용액은 약 15min의 조사에서 약 190℃로 가열되었다. 한편, 200W 및 300W의 마이크로파 출력에서도 용질, 용액, 용매의 순서대로 빠르게 가열되는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 극성이 큰 물질일수록 배향 분극화 현상에 기인하여 높은 손실 정접 값을 나타내고, 손실 정접 값이 클수록 마이크로파를 잘 흡수하여 쉽게 가열된다. 주어진 Figures 4 및 5를 살펴보면, 마이크로파의 출력이 증가할수록 용매는 천천히 가열되지었만, 용질은 급속하게 가열되는 것을 볼 수 있었다. 이 결과는 용질의 구성 성분인 phthalic anhydride와 urea에는 C=O와 N-H 극

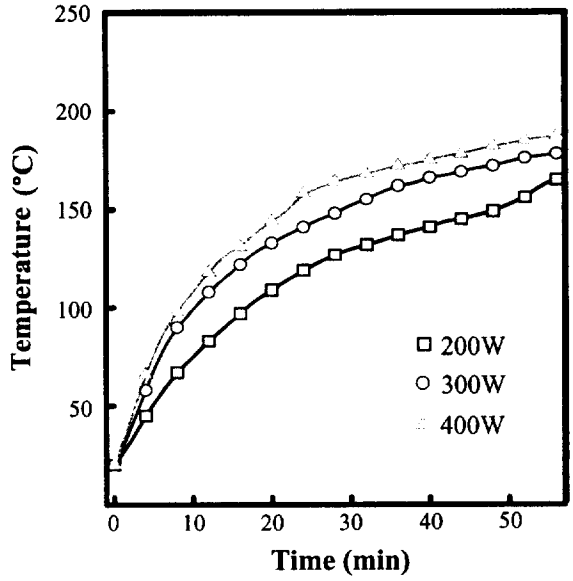

Figure 4. Heating profile of solvent at various input powers of microwave.

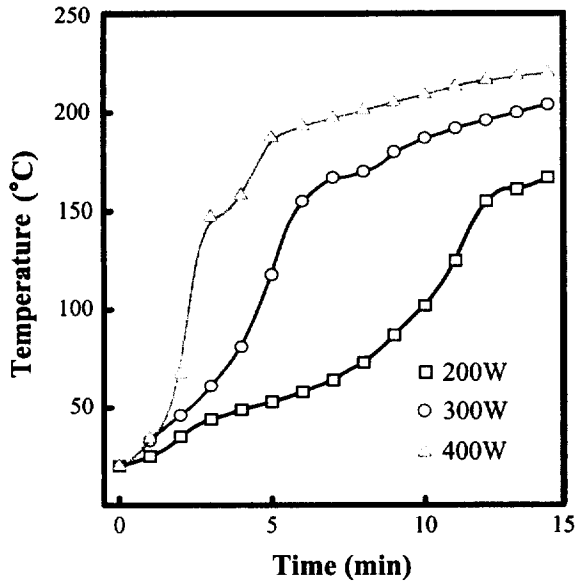

Figure 5. Heating profile of solute at various input powers of microwave.

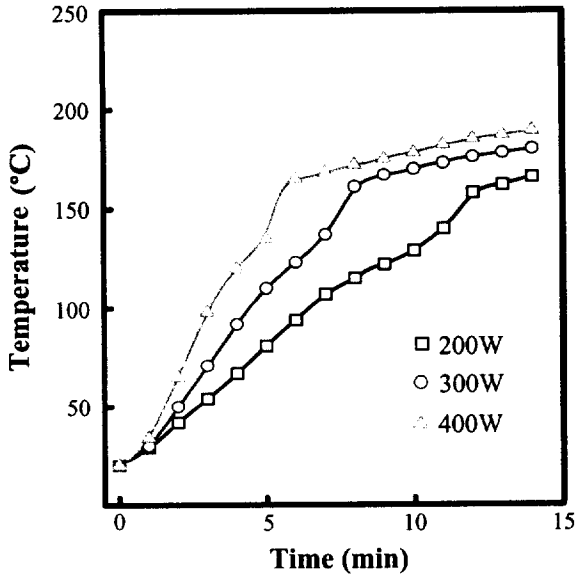

Figure 6. Heating profile of the mixture of solvent and solute at various input powers of microwave.

성기에 의해 높은 극성이 존재하고 CuCl에는 이온성이 존재하므로 마이크로파가 주사될 때 분극화를 잘 일으켜서 마이크로파가 잘 흡수되었지만, 방향족 용매의 구성 성분은 극성이 매우 낮으므로 마이크로파가 잘 흡수되지 않았다고 말할 수 있다.

주어진 Figures 5 및 6을 살펴보면, 마이크로파 출력이 증가할수록 용질 및 용액은 빠른 승온 속도로 가열되는 것을 볼 수 있었다. 용질이 200℃이상으로 가열되는 것에 반해 용액이 약 195℃까지만 가열되는 것은 용액 내의 용매 증발에 기인되었다고 사료된다. 마이크로파의 선택적 가열 특성에 기인하여 상대적으로 용매는 마이크로파를 흡수하지 않고 용질만이 마이크로파를 흡수하여 가열된 용질에 의해 용액의 온도가 상승되었다고 말할 수 있다. 이는 기존의 재래식 열원으로 고분자 반응물을 합성시킬 때 고분자 물질의 낮은 열전도도 특성에 기인하여 반응물들을 높은 승온 속도로 가열 합성시킬 수 없지만, 마이크로파 합성법을 도입하면 양호한 마이크로파 흡수능을 가진 반응물들은 매우 빠른 승온 속도로 가열 합성시킬 수 있음을 나타내고, 마이크로파 무용매 합성법의 도입 가능성을 제시하였다.

4-2. CuPc 합성 수율 및 순도

재래식 및 마이크로파 합성법으로 여러 반응 조건에서 CuPc를 합성했을 때, CuPc의 반응 수율을 반응 온도 및 시간의 함수로서 Figure 7(a)와 (b)에 각각

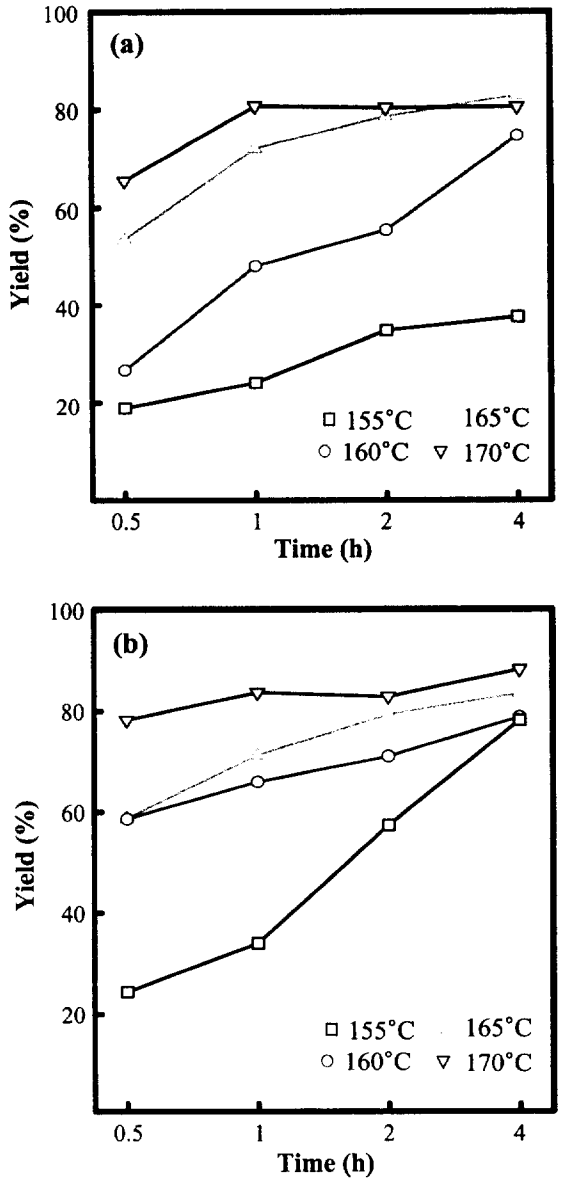

Figure 7. Product yield vs. time at various temperatures under (a) conventional and (b) microwave synthetic method.

나타내었다. 이 결과에 따르면, 재래식 합성법에서는 CuPc의 합성 수율이 155℃에서 19~35wt%, 160℃에서 27~75wt%, 165℃에서 53~83wt%, 170℃에서 65~81wt%이었고, 마이크로파 합성법에서는 CuPc의 합성 수율이 155℃에서 24~78wt%, 160℃에서 59~79wt%, 165℃에서 59~84wt%, 170℃에서 78~88wt%이었다. 즉, 재래식 및 마이크로파 합성법에서 반응 온도 및 시간이 증가할수록 시료의 합성 수율이 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 낮은 반응 온도 및 짧은 반응 시간에서는 재래식 합성법에 비하여 마이크로파 합성법의 합성 수율이 훨씬 높다는 것을 알 수 있었다. 이는 마이크로파가 낮은 온도 및 짧은 시간에 urea를 암모니아 가스로 용이하게 분해시키고 CuPc의 합성 반응을 촉진시켰기 때문이라고 추측되었다. 그렇지만, 높은 반응 온도와 긴 반응 시간에서는 재래식 및 마이크로파 합성법에서 합성 수율의 차이가 거의 없음을 알 수 있었다. 따라서, 마이크로파 합성법이 재래식 합성법에 비해서 낮은 반응 온도 및 짧은 반응 시간에서는 효과적이었지만, 높은 반응 온도 및 긴 반응 시간에서는 마이크로파의 큰 효과는 기대할 수 없음을 알 수 있었다. 또한, 재래식 합성법에 비해 마이크로파 합성법의 수율이 높은 이유는 재래식 합성법에서는 반응중에 용기의 윗 부분에 phthalimide가 많이 붙어 있어 CuPc로 모두 전환되지 않으나 마이크로파 합성법에서는 phthalimide가 극성을 띄고 있어 마이크로파를 잘 흡수하므로 거의 모든 phthalimide가 CuPc로 전환되었기 때문이다.

재래식 및 마이크로파 합성법으로 여러 반응 조건에서 합성된 CuPc의 순도를 반응 온도 및 시간의 함수로서 Figure 8(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 주어

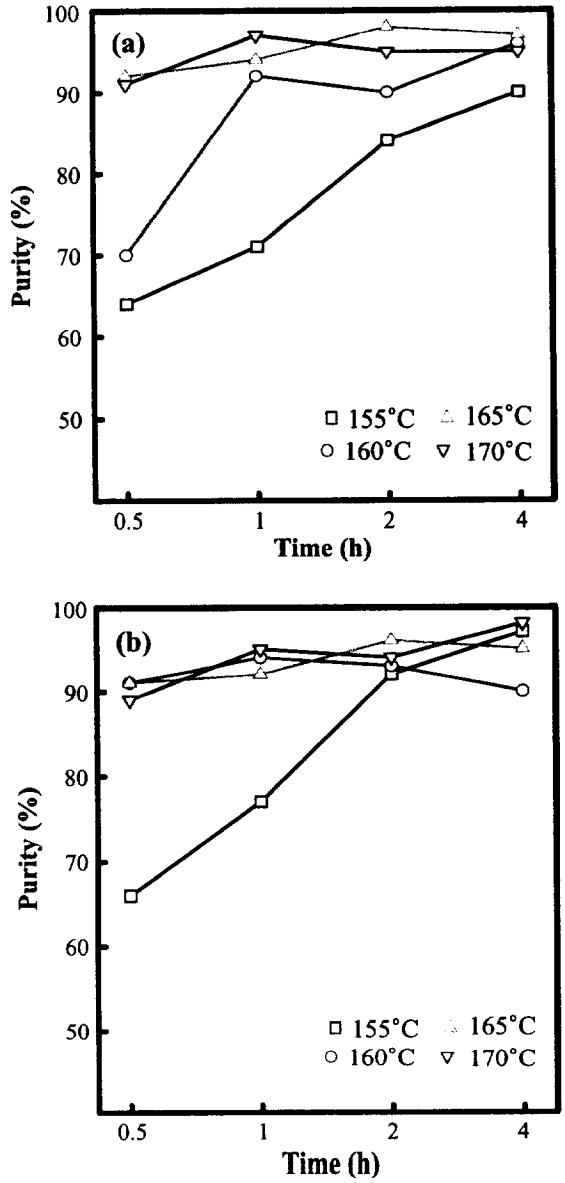

Figure 8. Purity of CuPc samples synthesized at various temperatures under (a) conventional and (b) microwave synthetic method.

진 Figure 8을 분석해 보면, 재래식 합성법에서는 CuPc의 순도가 155℃에서 64~90wt%, 160℃에서 70~96wt%, 165℃에서 92~98wt%, 170℃에서 91~97wt%이었고, 마이크로파 합성법에서는 CuPc의 순도가 155℃에서 66~97wt%, 160℃에서 91~95wt%, 165 ℃에서 91~96wt%, 170℃에서 89~98wt%이었다. 즉, 재래식 및 마이크로파 합성법에서 반응 온도 및 시간이 증가하면 시료의 합성 수율이 상대적으로 증가하고, 시료의 순도도 상대적으로 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 또한, 시료의 합성 수율이 약 50wt% 이상이면, 시료의 순도는 약 90wt% 이상이 되는 것을 볼 수 있었다.

재래식 및 마이크로파 합성법으로 180~200℃에서 0.5~4시간동안 CuPc를 합성했을 때, CuPc의 반응 수율 및 순도를 반응 온도 및 시간의 함수로서 Table 2에 나타내었다. 이 결과에 따르면, 재래식 합성법에서는 CuPc의 합성 수율 및 순도가 180℃에서 81~85wt%, 95~97%, 190℃에서 76~84wt%, 91~97%, 200℃에서 72wt%, 90%이었고, 마이크로파 합성법에서는 CuPc의 합성 수율 및 순도가 180℃에서 79~86wt%, 93~94%, 190℃에서 78~86wt%, 92~97%, 200℃에서 74wt%, 90wt%이었다. 즉, 재래식 및 마이크로파 합성법에서 200℃이하에서는 반응 온도 및 시간이 증가할수록 시료의 합성 수율 및 순도가 증가하였으나, 200℃에서는 시료의 합성 수율 및 순도가 매우 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 재래식 및 마이크로파 합성법으로 193℃이상에서 CuPc를 합성시키면, 부 반응물인 불용성 melamine이 형성되므로 시료들의 합성 수율 및 순도가 떨어지는 결과를 초래하기 때문이다. 다시 말하자면, 암모니아의 공급원으로 사용되는 urea가 물과 반응하여 암모니아와 이산화탄소가 생성되고, 2 분자

Table 2. The yield and purity of CuPc samples synthesized at various conditions under conventional and microwave synthetic method

Method	Temperature (2)	Time (h)	Yield (%)	Purity (%)
Conventional	180	0.5	80.91	96
	180	1	81.86	95
	180	2	83.18	95
	180	4	85.1	97
	190	0.5	75.78	91
	190	1	80.09	96
	190	2	81.32	95
	190	4	83.56	97
	200	2	71.97	90
Microwave	180	0.5	79.29	93
	180	1	81.07	93
	180	2	86.01	94
	180	4	86.29	94
	190	0.5	78.42	92
	190	1	82.76	95
	190	2	86.19	97
	190	4	85.32	95
	200	2	73.67	90

의 urea가 반응하여 biuret라는 물질이 생성된다. 생성된 biuret은 urea와 반응하여 triuret을 생성시키고, 생성된 triuret은 193℃이하에서는 대부분이 cyanuric acid로 전환되고, 193℃이상에서는 melamine으로 전환되기 때문이다. 또한, 생성된 두 반응물중 cyanuric acid는 정제 과정에서 쉽게 제거가 가능하지만, melamine은 반응성이 매우 좋아서 다른 부 반응물들을 생성시킬 수 있고, 정제 과정에서 제거하기가 어렵기 때문이다.

상기의 CuPc의 합성 수율 및 순도 등의 결과들을 비교 검토해 보면, 기존의 재래식 합성법 대신에 마이크로파 합성법을 도입하면 짧은 반응 시간과 낮은 반응 온도의 조건에서도 높은 합성 수율을 기대할 수 있다고 사료된다. 또한, 재래식과 마이크로파 합성법에서 최적의 수율을 얻는 합성 조건은 다르므로 마이크로파 합성법에서 상이한 입도 분포 및 결정 크기 등을 가진 합성물의 제조가 가능하고, 마이크로파 합성시 빠른 승온 속도를 제공할 수 있으므로 합성 시간을 단축 및 에너지 절약이 가능하다고 추측된다.

4-3. 결정화 거동

재래식 및 마이크로파 합성법으로 155~170℃에서 2시간동안 합성시킨 CuPc 시료들의 X선 회절 패턴을 Figure 9(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료들은 모두 β-CuPc 결정상으로 존재하였고, 합성 온도가 증가할수록 시료들의 X선 회절 피크가 뚜렷하게 증가하였다. 또한, 모든 온도 범

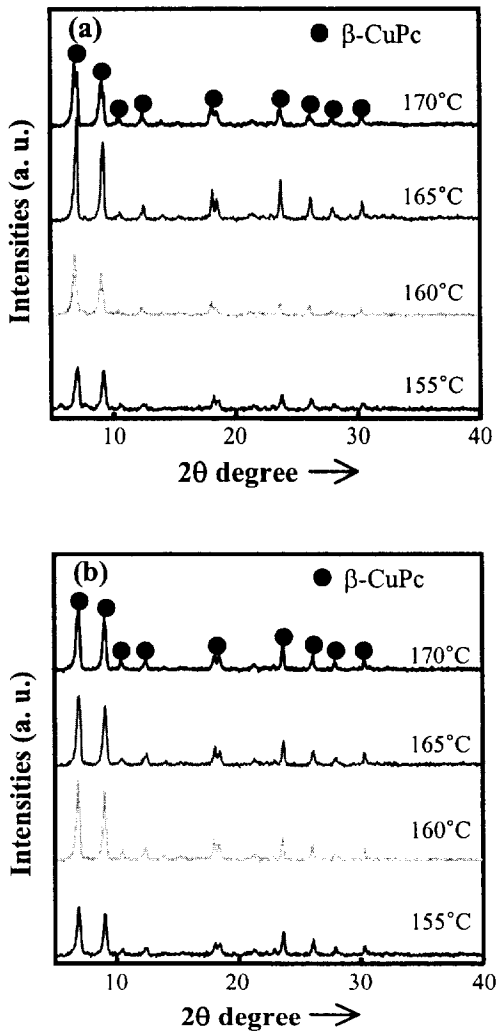

Figure 9. X-ray diffraction patterns of samples synthesized at various temperature for 2h under (a) conventional and (b) microwave synthetic method.

위에서 재래식에 비해 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들의 X선 회절 피크가 상대적으로 높았다. 이 결과는 온도가 증가함에 따라 재래식에 비해 마이크로파 합성법에서 결정들이 잘 성장하였음을 나타낸다. 특히, 낮은 온도 범위인 155와 160℃에서 재래식에 비해 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들의 결정이 훨씬 더 잘 성장하였음을 확인할 수 있었다.

재래식 및 마이크로파 합성법으로 155℃에서 0.5~4시간동안 합성시킨 CuPc 시료들의 X선 회절 패턴을 Figure 10(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료들의 결정상은 모두 β-CuPc 상이었고, 재래식 합성법으로 제조된 시료들에서는 합성 시간이 증가하여도 약한 X선 회절 피크의 변화는 거의 없었지만, 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들에서는 합성 시간이 증가할수록 X선 회절 피크의 강도가 크게 증가하였다. 이 결과는 낮은 온도에서 시간이 증가함에 따라 재래식에 비해 마이크로파 합성법에서 결정들이 더 빠르게 잘 성장하였음을 나타낸다.

상기의 결과를 종합해 보면, 재래식에 비해 마이크로파 합성된 시료들의 결정은 높은 온도 범위인 165와 170℃에서 합성된 시료들의 피크 강도에서는 거의 차이가 없었으나, 낮은 온도인 155와 160℃에서 합성된 시료들의 피크 강도에서는 큰 차이가 존재하였다. 한편, 155℃에서는 재래식에 비해 마이크로파 합성된 시료들의 결정이 반응 시간이 증가함에 따라 피크 강도가 크게 증가하였다. 이 결과들은 앞 절에서 언급된 마이크로파 효과에 의한 향상된 수율의 결과들과 매우 잘 일치하였다.

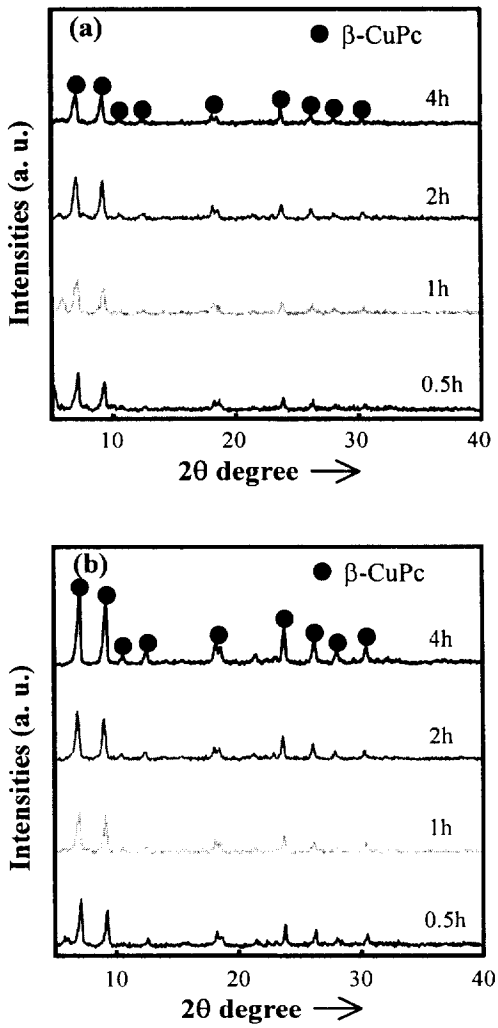

Figure 10. X-ray diffraction patterns of samples synthesized at 155°C for various time under (a) conventional and (b) microwave synthetic method.

4-4. 미세 구조

재래식 및 마이크로파 합성법으로 155~170℃에서 2시간동안 합성시킨 CuPc 시료들의 SEM 사진을 Figure 11에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료들의 미세 구조는 모두 침상형이었고, 낮은 온도 범위인 155와 160℃에서는 재래식에 비해 마이크로파 합성된 시료들의 결정이 뚜렷하게 컸지만, 높은 온도 범위인 165와 170℃에서는 결정들의 크기 비교가 곤란하였다. 즉, 재래식 합성법으로 제조된 시료들에서는 165와 170℃에서 침상형 결정 형태로 잘 성장하였지만, 마이크로파 합성법으로 합성된 시료들에서는 모든 온도 범위에서 침상형 결정 형태로 잘 성장하였다.

재래식 및 마이크로파 합성법으로 155℃에서 0.5~4시간동안 합성시킨 시료들의 SEM사진을 Figure 12에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 재래식 합성법으로 제조된 시료들에서는 4시간동안 합성시킨 시료들만이 침상형 결정 형태로 잘 성장하였지만, 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들에서는 모든 시간 범위에서 침상형 결정 형태로 잘 성장하였다.

상기의 SEM 분석 결과와 XRD 분석 결과는 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었고, 재래식 대신에 마이크로파 합성법을 도입하면 낮은 온도와 짧은 시간에서 높은 합성 수율로 CuPc가 제조되고 작은 크기로 조절된 침상형 결정의 CuPc를 얻을 수 있다고 사료되었다.

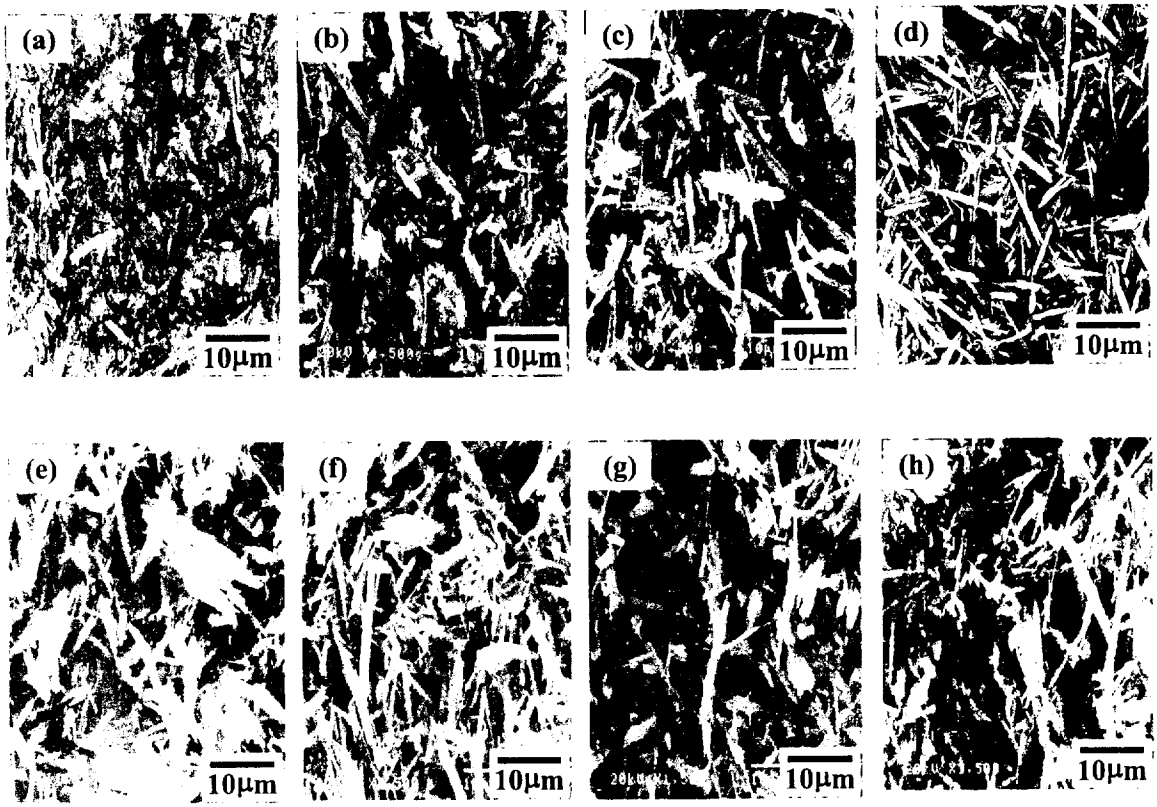

Figure 11. SEM micrographs of samples synthesized for 2h at (a) 155°C, (b) 160°C, (c) 165°C, and (d) 170°C under conventional synthetic method and at (e) 155°C, (f) 160°C, (g) 165°C, and (h) 170°C under microwave synthetic method.

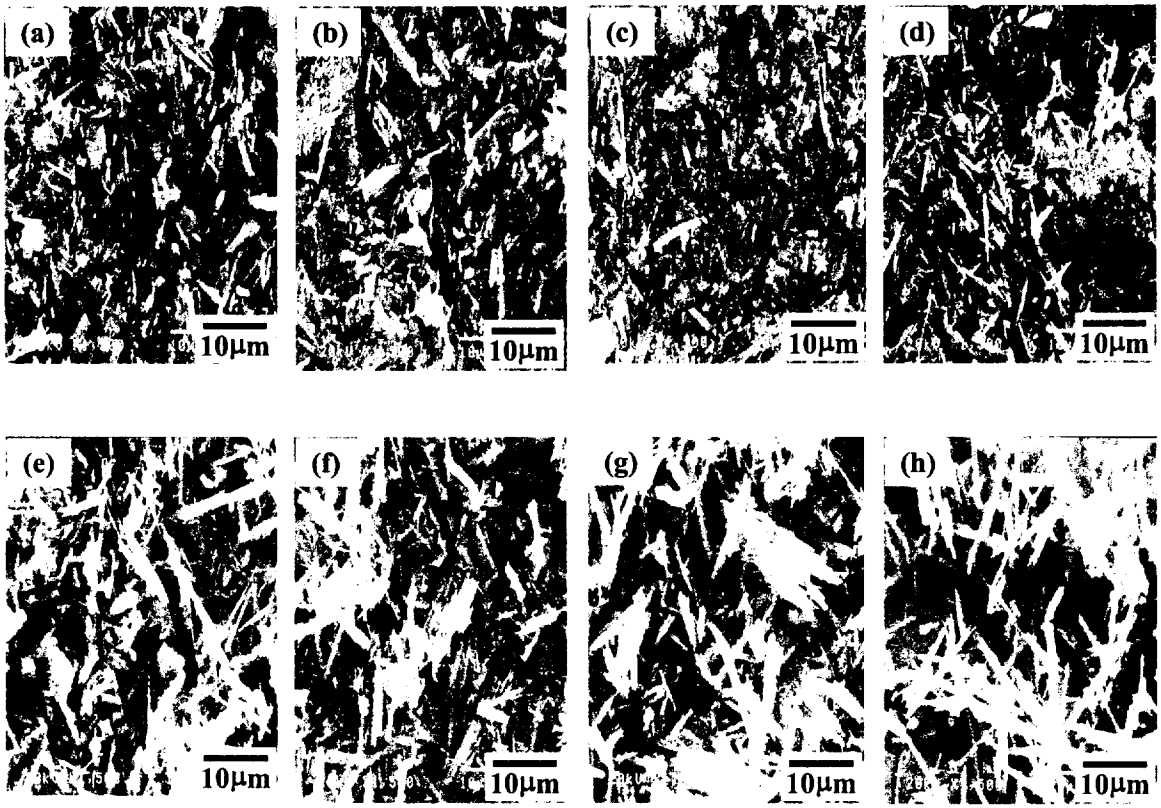

Figure 12. SEM micrographs of samples synthesized at 155°C for (a) 0.5h, (b) 1h, (c) 2h, and (d) 4h under conventional synthetic method and for (e) 0.5h, (f) 1h, (g) 2h, and (h) 4h under Microwave synthetic method.

4-5. 입도 분포

재래식 및 마이크로파 합성법으로 155℃에서 0.5~4시간동안 합성시킨 CuPc 시료들의 평균 입경 및 입도 분포를 Figures 13 및 14에 나타내었다. 주어진 그림들을 살펴보면, 재래식 및 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들의 평균 입경은 각각 7.81~15.98 및 5.96~12.54 μm이었고, 반응 시간과는 무관하게 약 1 μm 및 3 μm의 입경에서 최고 빈도수를 나타내는 입도 분포 형태를 보였다. 또한, 모든 시간 범위에서 재래식에 비해 마이크로파 합성된 시료들이 상대적으로 작은 입경 및 좁고 균일한 입도 분포를 나타내었다.

상기의 결과와 합성 수율의 결과를 종합하여 보면, CuPc 및 유도체들의 합성에 마이크로파 합성법을 도입하면, 합성 수율이 높은 반응 조건에서 작은 입경 및 좁고 균일한 입도 분포의 결정들로 구성된 시료들을 합성할 수 있다고 판단되어졌다.

4-6. 비표면적

재래식 및 마이크로파 합성법으로 여러 반응 조건에서 합성된 CuPc의 BET 분석 결과를 Tables 3와 4에 각각 나타내었다. 주어진 Table 3을 살펴보면, 재래식 합성법으로 합성된 시료들은 낮은 온도에서 결정들이 완전히 성장되지 못하였으나 반응 온도가 증가함에 따라 성장되었기 때문에 비표면적이 증가하

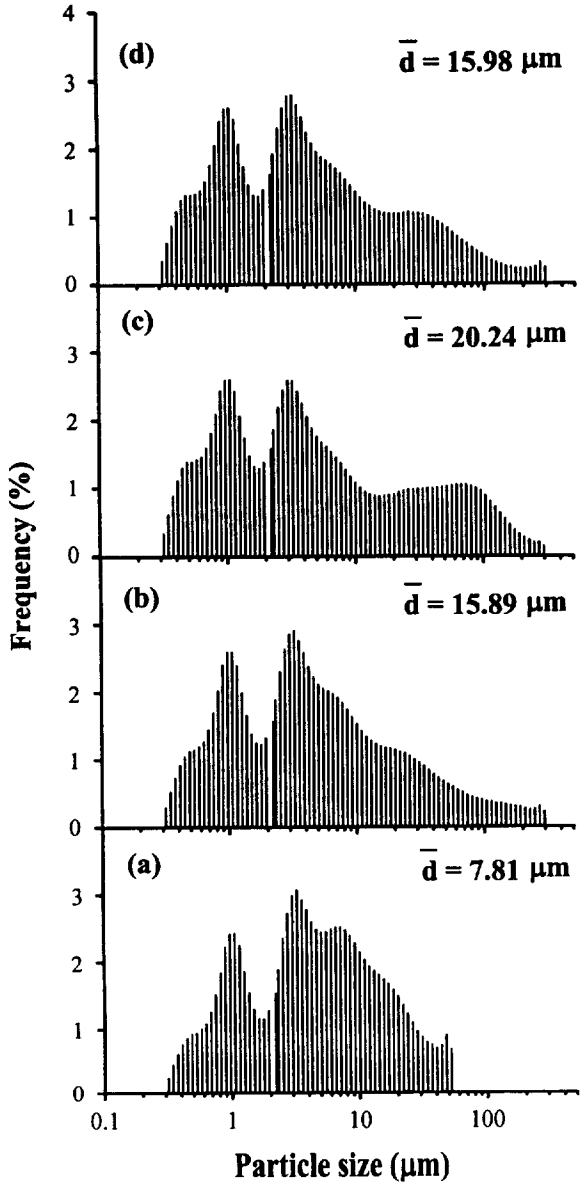

Figure 13. The distribution and average size of particles in the samples synthesized at 155°C for (a) 0.5h, (b) 1h, (c) 2h, and (d) 4h under conventional synthetic method.

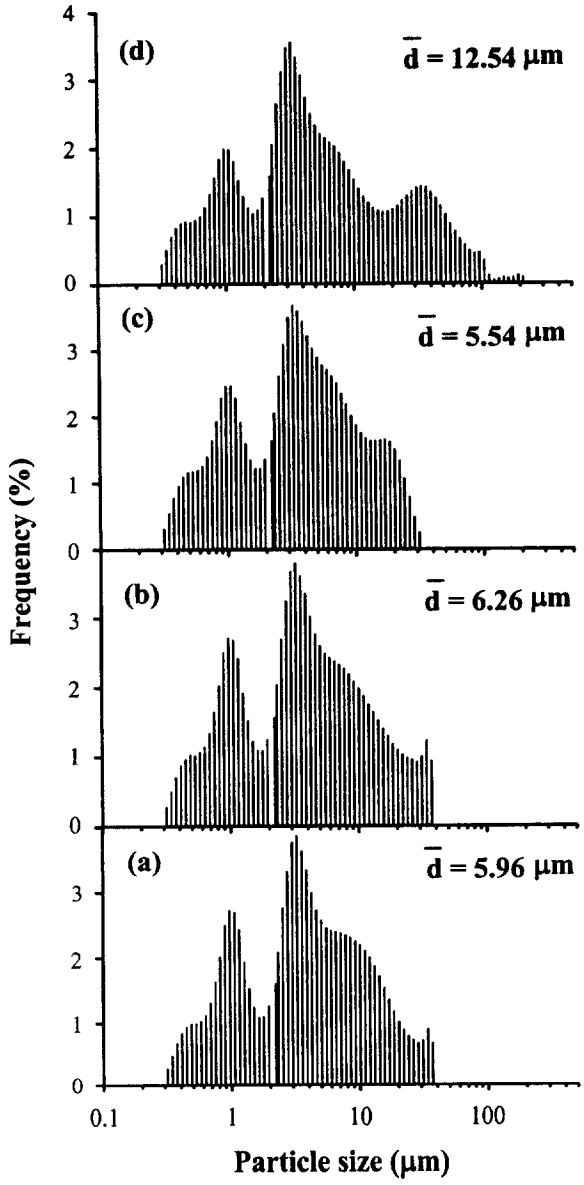

Figure 14. The distribution and average size of particles in the samples synthesized at 155°C for (a) 0.5h, (b) 1h, (c) 2h, and (d) 4h under microwave synthetic method.

는 경향을 나타내었고, 마이크로파 합성법으로 합성된 시료들은 낮은 온도에서 결정들이 빠르게 성장되었고, 반응 온도가 증가함에 따라 빠르게 성장된 결정들이 과대 성장하였기 때문에 비표면적이 감소하는 경향을 나타내었다.

주어진 Table 4을 살펴보면, 재래식 합성법으로 155℃에서 합성된 시료들은 반응 시간이 증가함에 따라 시료들의 비표면적 변화는 거의 없었다. 이는 시료 내의 결정들이 반응 시간이 증가하여도 성장하지 못했기 때문이었다. 마이크로파 합성법으로 155℃에서 합성된 시료들에서는 2h이하의 반응 시간에서는 반응 시간이 증가함에 따라 비표면적이 증가하였고, 2h이상의 반응 시간에서는 비표면적이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 2h이상에서 결정들의 과대 성장이 일어났기 때문이었다.

상기의 결과들을 종합해 보면, 재래식 합성법으로 합성된 시료들에서는 낮은 온도에서 초기 핵 생성 농도가 낮아서 반응 온도가 증가함에 따라 핵 생성과 결정 성장이 일어나서 비표면적이 증가하였고, 마이크로파 합성된 시료들은 초기 핵 생성 농도가 높아서 반응 온도가 증가함에 따라 성장된 결정들이 과대 성장하여 비표면적이 감소하였다. 즉, 마이크로파의 균일 가열 특성이 초기 핵 생성 농도가 높도록 영향을 미쳐서 재래식에 비해 마이크로파 합성된 시료들이 낮은 온도에서 비표면적이 훨씬 컸다. 한편, 높은 온도에서는 결정들이 과대 성장하도록 영향을 미쳐서 마이크로파 합성된 시료들의 비표면적이 크게 감소하였다. 또한, 마이크로파에 의해 향상된 확산 효과가 결정의 seed 역할을 하는 Cu^{+}이온의 이동을 쉽게하여 작고 균일한 결정들이 많이 생성되어 재래식에 비하여 마이크로파 합성된 시료들의 비표면적이 크게 증가하였다고 판단되어

Table 3. BET of the CuPc samples synthesized at various temperature for 2h under conventional and microwave synthetic method

Method	Temperature (°C)			
	155	160	165	170
Conventional (m^2/g)	11.40	38.63	46.34	60.28
Microwave (m^2/g)	80.36	74.99	53.20	43.09

Table 4. BET of the CuPc samples synthesized at 155°C for various time under conventional and microwave synthetic method

Method	Time (h)			
	0.5	1	2	4
Conventional (m^2/g)	12.41	10.93	11.40	11.16
Microwave (m^2/g)	10.76	11.93	80.36	78.29

진다.

5. Conclusions

Phthalic anhydride/urea 공정법에 재래식 및 마이크로파 열원을 공급하여 여러 반응 조건에서 CuPc를 합성한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 200W, 300W 및 400W의 마이크로파 출력하에서 용질, 용액, 용매의 순서대로 빠르게 가열되었고, 마이크로파 출력이 증가할수록 용질, 용액, 용매의 가열 속도도 증가하였다. 동일한 반응 온도와 시간의 합성 조건에서 재래식에 비하여 마이크로파 합성법은 CuPc의 합성 수율 및 순도가 상대적으로 높은 결과를 나타내었고, CuPc의 합성 수율이 증가하면 CuPc의 순도도 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다. XRD 분석 결과, 재래식 및 마이크로파 합성된 시료들은 모두 β-CuPc 결정상으로 존재하였고, 재래식에 비하여 마이크로파 합성된 CuPc 시료들이 강한 X선 회절 피크를 나타내었다. SEM 분석 결과, 마이크로파 합성된 CuPc 시료들에서는 모두 침상형 미세 구조가 잘 발달되었지만, 낮은 온도로 재래식 합성된 시료들에서는 침상형 미세 구조가 덜 발달되었으며, 이 결과는 XRD 결과와 잘 일치하였다. PSA 분석 결과, 재래식에 비하여 마이크로파 합성된 CuPc 시료들이 상대적으로 작은 입경 및 좁고 균일한 입도 분포를 가지고 있었다. BET 분석 결과, 동일한 반응 조건에서 재래식에 비하여 마이크로파 합성된 CuPc 시료들의 비표면적이 상대적으로 높았고, 이것은 SEM 결과와 잘 일치하였다. 따라서, 재래식 합성법에 비하여 마이크로파 합성된 CuPc 시료들에서는 향상된 수율과 순도를 나타내며, 보다 균일하고 작은 입자

들의 제조가 가능하다고 사료된다.

REFERENCES

1. 김영해, 공업용 마이크로파 응용 기술, 기전연구사, 1995.
2. D. E. Clark and W. H. Sutton, *Microwaves; Theory and application in Materials Processing IV*, Ceramic Transaction Vol. 59, The American Ceramic Society, OH, U.S.A., 1995.
3. M. F. Iskander, R. J. Lauf, and W. H. Sutton, *Microwave Processing of Materials IV*, MRS Proceeding Vol. 347, MRS, PA, U.S.A., 1994.
4. E. C. Okress, *Microwave Power Engineering,* Academic Press, New York, U.S.A., 1968.
5. A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
6. A. C. Metaxas and R. J. Meredith, "Industrial Microwave Heating", Peter Peregrinus Ltd., United Kingdom, 1998.
7. W. H. Sutton, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(10), 1656 (1988).
8. S. Caddick, *Tetrahedron*, **51**(38), 10403 (1995).
9. H. M. Kingston and S. J. Haswell, "Microwave-Enhanced Chemistry", American Chemical Society, Washington DC, U.S.A., 1997.
10. H. M. Kingston and L. B. Jassie, *Anal. Chem.*, **58**, 2534 (1986).
11. T. Cablewski, A. F. Faux, and C. R. Strauss, *J. Org. Chem.*, **59**, 3408 (1994).

12. C. R. Strauss and R. W. Trainor, *Aust. J. Chem.*, **48**, 1665 (1995).

13. S. Chemat, A. Aouabed, P. V. Bartels, D. C. Esveld, and F. Chemat, *J. Microwave Power & Electromagnetic Energy*, **34**(1), 55 (1999).

14. S. Chemat, A. Aouabed, P. V. Bartels, D. C. Esveld, and F. Chemat, *Inter. Microwave Power Institute,* **34**(1), 55 (1998).

15. F. Chemat, M. Poux, J. D. Martino, and J. Berlan, Inter. *Microwave Power Institute,* **31**(1), 19 (1996).

16. N. B. Mckeown, "Phthalocyanine Materials", Cambridge Univ. Press, United Kingdom, 1998.

17. R. P. Linstead and A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* 1016 (1934).

18. G. T. Byrne, R. P. Linstead, and A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* 1017 (1934).

19. R. P. Linstead and A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* 1022 (1934).

20. C. E. Dent and R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* 1027 (1934).

21. B. I. Kharisov, L. M. Blanco, L. M. Torres-Martinez, and A. Garcia-Luna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2880 (1999).

22. M. J. Cook, *J. Mater. Chem.,* 6(5), 677 (1996).

23. K. Y. Law, *Chem. Rev.*, **93**, 449 (1993).

24. Y. Wu, H. Tian, K. Chen, Y. Liu, and D. Zhu, *Dyes and Pigments*, **37**(4), 317 (1998).

25. C. H. Yang, S. F. Lin, H. L. Chen, and C. T. Chang, *Inorg. Chem.*, **19**,

3541 (1980).

26. W. Herbst and K. Hunger, "Industrial Organic Pigments", VCH Publishers, New York, 1987.

27. B. Honigmann, *J. Paint Technology,* **38**(493), 77 (1966).

28. 유기 안료 업계의 동향, 송원 칼라 기술보고서, 2000.

29. 서영관, 플라스틱 착색제, 고분자 과학과 기술, 6(2), 137 (1995).

30. 유기 안료 제조용 저오염 공정 기술, 환경부와 국립 환경 연구원, 1997.

31. S. Tomio, M. Kazuhiro, N. Tadashi, and S. Motokazu, Europian Patent, EP 0443107 A2, 1991.

Ⅱ. Solvent-free Synthesis

1. Introduction

: The Objective and the Scope of the Work

기존의 CuPc 합성 공정에서는 반응물의 균일한 교반 및 열전달 매체로서 용매를 사용하고, 반응이 끝난 후 용매를 회수해야 하므로 공정의 효율성이 저하될 뿐만 아니라 심각한 환경 오염을 야기시킨다. 또한, 용매 회수 후, 최종 생성물인 CuPc에 잔류하는 용매로 인해 합성 수율 및 순도가 저하되어 정제 과정에서 불필요한 메칠 알코올을 사용해야 한다. 이러한 문제점들 때문에 무용매법에 의한 CuPc 합성 공정이 제안되어 왔으나, 기존의 방법에서는 재래식 열원에 의한 열전도 방식으로 반응물의 온도를 증가시키는데, 반응 용기 내부와 외부에 빠르고 균일한 열전달이 어려우므로 합성 수율이 저하되며 덩어리 형태의 CuPc가 용기 벽 주위에 생성되므로 균일한 교반도 매우 불가능하다. 또한, 승온 속도를 천천히 하지 않으면 반응 용기 내에 생성되는 높은 압력으로 인해 용기가 폭발하거나 용매가 반응물들과 응축기로 분출되어 빠른 시간 내에 CuPc의 합성이 매우 곤란하다. 그러나, 무용매 CuPc의 합성 공정에 재래식 열원 대신 마이크로파를 도입하면 마이크로파 특성인 급속 가열, 선택적 가열

및 부피 발열에 기인하여 반응물의 균일한 열전달 및 계면 활성제에 의해 균일한 교반이 가능하여 높은 합성 수율의 CuPc 합성이 가능하다. 또한, 기존의 용매를 사용하는 합성법은 용매가 반응중에 생성된 중간 생성물의 반응종들이 서로 만나는 것을 방해하지만, 무용매 마이크로파 합성법은 반응중에 생성된 중간 생성물의 반응종들이 빨리 반응에 참여하므로 반응 용기 내의 높은 압력이 생기지 않아 용매가 반응물들과 응축기로 분출되지 않고 빠른 시간 내에 CuPc의 합성이 가능하다.

따라서, 본 연구에서는 마이크로파 에너지를 이용한 무용매 CuPc 합성법의 개발에 관한 기초 연구 단계로서, 가열원으로 기존의 재래식 열원 대신에 마이크로파 에너지를 도입하여 무용매 합성법으로 CuPc를 합성했을 때, 합성 수율, 최적의 합성 조건, 합성물의 특성 등을 앞 장에서 언급된 재래식 용매 합성법의 결과들과 비교 검토하고, 마이크로파가 CuPc의 합성 및 물성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 왜냐하면, 마이크로파의 급속 가열, 선택적 가열 및 부피 발열에 의하여 무용매 합성이 가능하고, 합성 시간 단축 및 수율을 높일 수 있기 때문이다. 또한, 마이크로파가 향상된 확산 효과, 짧은 합성 시간 및 낮은 합성 온도를 제공할 수 있으므로, 새로운 물성을 보유한 CuPc 합성의 가능성이 제시된다. 따라서, 본 연구를 통하여 마이크로파 에너지가 무용매 CuPc 합성에 대한 새로운 합성법의 응용 가능성을 넓혀 주리라 사료된다.

2. Theoretical Background

2-1. Solvent-free Synthesis using Microwave

기존의 재래식 반응을 개선하기 위해 활발히 사용되고 있는 유기 합성법에 마이크로파의 도입은 매우 인기있고 유용한 합성법으로 인식되고 있다. 1986년에 Gedye가 가정용 전자 레인지로 유기 합성이 가능하다고 보고한 후, 유기 합성을 촉진하는 마이크로파에 대한 장점들이 많이 보고되고 있고, 많은 연구자들은 마이크로파에 의해 유기 합성이 수행될 때 유기 합성의 가속화가 가능하다고 설명하고 있다.[1-3] 왜냐하면, 마이크로파의 원자 분극과 이온 분극에 관계된 물리적 현상이 전자기장에 의해 polarization effect를 야기시키고 이러한 현상은 이온 반응의 경우에 이온 해리에 의해 더 많은 수의 반응종을 생성하기 때문이다.[4] 또한, 물질과 마이크로파의 상호 작용에 의한 반응의 가속화는 thermal effects를 발생시킨다. Thermal effects (dielectric heating)는 극성 분자들과 전자기장 사이의 쌍극자-쌍극자 상호 작용에 의해 쌍극자의 극성화를 일으키고, 쌍극자들이 고주파수의 전자기장의 교번으로 상호 간의 배열이 변할 때, 분자 내에서 쌍극자의 회전, 진동, 충돌과 마찰 운동에 의해 열 에너지가 동시 다발적으로 발생하는 것을 의미한다. 분자들 내부에서 이러한 열 에너지의 동시 다발적 발생은 재래식 가열과 비교할 때, 훨씬 더 규칙적인 온도 구배를 발생시킨다.[1]

마이크로파 가열은 소위 'dry media condition'이라 불리우는 무용매 합성 공정에 접목시키면, 더욱 효과적인 반응이 가능하다.[5-8] 왜냐하면, 마이크로파의 집중 효과와 반응종의 활성화에 기인하여 반응물들의 반응성이 향상되고, 고순도의 생성물을 높은 수율로 짧은 시간에 얻을 수 있으며, 깨끗하고 효율적인 공정이 가능하기 때문이다. 따라서, 기존의 수많은 유기 반응들이 무용매 조건에서 마이크로파가 조사될 때, 향상된 효과를 얻을 수 있고, 장시간 동안 용매에서 환류하는 반응들은 더욱 향상된 효과를 얻을 수 있다고 사료된다.[9-14]

3. Experimental

3-1. 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 그대로 사용하였다. 반응 촉매로서 ammonium molybdate (Junsei Chemical Co., 순도: 99.9%)를 사용하였고, 반응물들의 균일한 교반을 목적으로 계면 활성제인 상품명 Pelex OTP (Sodiumdioctyl sulfosuccinate 65~66% + Isopropyl alcohol 12~13% + Sodium sulfate 1~2% + H_2O 18~19%)를 투입하였다.

3-2. 합 성

CuPc를 합성하기 위하여 Figure 15에 주어진 실험 순서도에 따라 마이크로파 합성 장치에 동일한 조건으로 설치된 분리용 삼구 Pyrex 용기에 49g의 urea, 42g의 phthalic anhydride, 7g의 CuCl, 0.1g의 ammonium molybdate 및 2.5g의 OTP를 차례로 투입시켰다. 본 실험에서 반응에 직접 참여하지 않는 OTP가 사용된 것은 반응중 생성된 CuPc가 용기 벽에 덩어리 형태로 딱딱하게

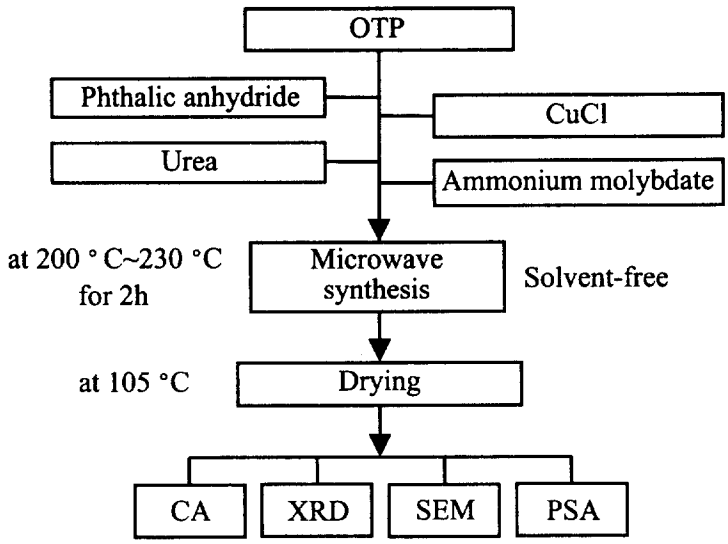

Figure 15. Flow chart of experimental procedure.

굳어서 반응물들의 균일한 교반이 불가능하므로 반응물들을 균일하게 교반하기 위한 목적이었다. 투입된 반응물들은 균일하게 교반하면서 약 2℃/min의 승온 속도로 130℃까지 가열시켰고, 130℃이상에서는 약 0.5℃/min의 승온 속도로 천천히 170~250℃까지 가열시켰다. 용매를 사용하는 기존의 합성법보다 베이킹 공정법에서 반응 온도가 더 높은 것은 열전달 매체인 용매가 없으므로 반응물에 열전달이 덜되기 때문이었다. 한편, 마이크로파 무용매 합성법에서 재래식 용매 합성법보다 약간 높은 온도에서 합성 온도를 설정하는 이유는 고상에 비하여 액상에서 Cu^+ 이온의 확산이 빠르므로, 본 실험에서는 고상 반응이므로 상대적 Cu^+ 이온의 확산 속도를 증가시키기 위하여 약간 높은 합성 온도가 필요하였다. 반응물들은 적당히 조절된 승온 속도로 주어진 온도에서 0.25~2시간동안 유지시켜 최종 생성물인 CuPc로 합성되었다. 기존의 CuPc 합성법은 용매를 사용하므로 반응 후 용매를 제거하고 세정하는 불필요한 공정이 있었고, 용매가 완전히 제거되지 않아 정제 후 반응물들의 수율 및 순도에도 큰 영향을 미쳤으나 무용매 CuPc 합성법에서 이러한 문제점들이 야기되지 않았다. 또한, 기존의 CuPc 합성법은 반응중 생성된 암모니아 가스와 phthalimide가 용매의 점도에 의해 웅축기의 벽에 붙어서 구멍이 막히는 현상이 발생하지만, 무용매 CuPc 합성법에서는 용매를 사용하지 않으므로 이러한 문제점들이 야기되지 않았다. 마이크로파 합성 장치로는 I 장의 3-3절의 합성 장치를 사용하였고, 합성된 CuPc의 정제와 수율 및 순도 계산은 I 장의 3-4와 3-5절의 방법으로 수행하였으며, 측정은 I 장의 3-6절의 방법으로 수행하였다.

4. Results and Discussion

4-1. CuPc 합성 수율 및 순도

무용매 마이크로파 합성법으로 170~250℃의 온도 범위에서 2시간동안 CuPc를 합성했을 때, CuPc의 합성 수율 및 순도를 반응 온도의 함수로서 Table 5에 나타내었다. 이 결과에 따르면, CuPc의 합성 수율과 순도는 170℃에서 75wt%, 95%, 180℃에서 80wt%, 95%, 190℃에서 81wt%, 96%, 200℃에서 82wt%, 96%, 210℃에서 82%, 95%, 220℃에서 85%, 96%, 230℃에서 85%, 96%, 240℃에서 85%, 96%, 250℃에서 85%, 97%이었다. 즉, 무용매 마이크로파 합성법에서 반응 온도가 230℃까지 증가할수록 시료의 합성 수율과 순도가 증가하는 경향을 볼 수 있었고, 230℃이상에서는 약 85%의 수율로 거의 일정한 경향을 나타내었다. 한편, 기존의 용매를 사용한 합성법으로 193℃이상에서 CuPc를 합성시키면, 부 반응물인 불용성 melamine이 형성되므로 시료들의 합성 수율 및 순도가 떨어지는 결과를 초래한다. 그러나, 무용매 마이크로파 합성법은 200℃이상에서도 시료들의 합성 수율 및 순도가 떨어지지 않았다. 이는 기존의 용매를 사용한 CuPc 합성법과 무용매 마이크로파 합성법의 반응 메카니즘이 상이하였다고 사료된다. 이 상이한 메카니즘은 승온 시간의 조절, OTP의 양 조절, CuCl의 양 조절 등의 2차 실험을 통하여 차후 체계적으로 연구되어져야 하리라 사료된다.

Table 5. The yield and purity of CuPc samples synthesized at various temperature under microwave synthetic method

Temperature (°C)	Yield (%)	Purity (%)
170	75.00	95.0
180	79.93	95.0
190	81.17	96.0
200	82.04	96.0
210	82.49	95.0
220	84.51	96.0
230	85.14	96.0
240	84.81	96.0
250	85.15	97.0

상기의 결과에서 230℃이상에서는 최대 수율로 거의 동일한 경향을 나타내었으므로 무용매 마이크로파 합성법으로 230℃에서 0.25~2시간동안 합성된 CuPc의 합성 수율 및 순도를 반응 시간의 함수로서 Table 6에 나타내었다. 이 결과에 따르면, CuPc의 합성 수율과 순도는 0.25h에서 81.09%, 95%, 0.5h에서 82.46%, 95%, 1h에서 83.58%, 95%, 2h에서 85.14%, 96%이었다. 반응 시간이 증가할수록 시료의 합성 수율과 순도가 증가하는 경향을 볼 수 있었다.

상기의 CuPc의 합성 수율 및 순도 등의 결과들을 비교 검토해 보면, 기존의 용매를 사용한 합성법 대신에 무용매 마이크로파 합성법을 도입하면 용매를 제거하고 세정하는 불필요한 공정을 없앨 수 있었고, 용매가 완전히 제거되지 않아 정제 후 반응물들의 수율 및 순도가 떨어지는 문제점도 해결할 수 있었으며, 반응중 생성된 암모니아 가스와 phthalimide가 용매의 점도에 의해 응축기의 벽에 붙어서 구멍이 막히는 현상이 발생하지 않았다. 또한, 기존의 합성법은 193℃이상에서 부 반응물인 불용성 melamine이 형성되므로 시료들의 합성 수율 및 순도가 떨어지는 결과를 초래하였지만, 무용매 마이크로파 합성법은 반응 메카니즘의 차이로 200℃이상에서도 melamine이 생성되지 않았다. 한편, 기존의 용매를 사용한 합성법과 무용매 마이크로파 합성법에서 최적의 수율을 얻는 합성 조건은 다르므로 무용매 마이크로파 합성법에서 상이한 입도 분포 및 결정 크기 등을 가진 합성물의 제조가 가능하고, 무용매 마이크로파 합성시 빠른 승온 속도를 제공할 수 있으므로 합성 시간의 단축 및 에너지 절약이 가능하다고 추측된다.

Table 6. The yield and purity of CuPc samples synthesized at 230°C for various time under microwave synthetic method

Time (h)	Yield (%)	Purity (%)
0.25	81.09	95.0
0.5	82.46	95.0
1	83.58	95.0
2	85.14	96.0

4-2. 결정화 거동

무용매 마이크로파 합성법으로 170~250℃에서 2시간동안 합성시킨 CuPc 시료들의 X선 회절 패턴을 Figure 16에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료들은 모두 β-CuPc 결정상으로 존재하였고, 합성 온도가 증가할수록 시료들의 X선 회절 피크는 거의 변화가 없었으나, 기존의 용매를 사용하는 재래식 합성법으로 합성시킨 시료들은 모두 β-CuPc 결정상으로 존재하였고, 합성 온도가 증가할수록 시료들의 X선 회절 피크가 뚜렷하게 증가하였다. 따라서, 동일한 조건에서 기존의 용매를 사용하는 재래식 합성법에 비해 무용매 마이크로파 합성법으로 합성된 시료들의 결정 성장이 더 잘 일어났음을 알 수 있었다.

무용매 마이크로파 합성법으로 230℃에서 0.25~2시간동안 합성시킨 CuPc 시료들의 X선 회절 패턴을 Figure 17에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료들의 결정상은 모두 β-CuPc 상이었고, 합성 시간이 증가할수록 X선 회절 피크의 강도가 크게 증가하였다.

상기의 결과를 종합해 보면, 무용매 마이크로파 합성법으로 합성된 CuPc 시료들의 X선 회절 패턴은 합성 온도가 증가할수록 피크의 강도 변화가 없었으나, 합성 시간이 증가함에 따라 피크 강도가 크게 증가하였다.

4-3. 미세 구조

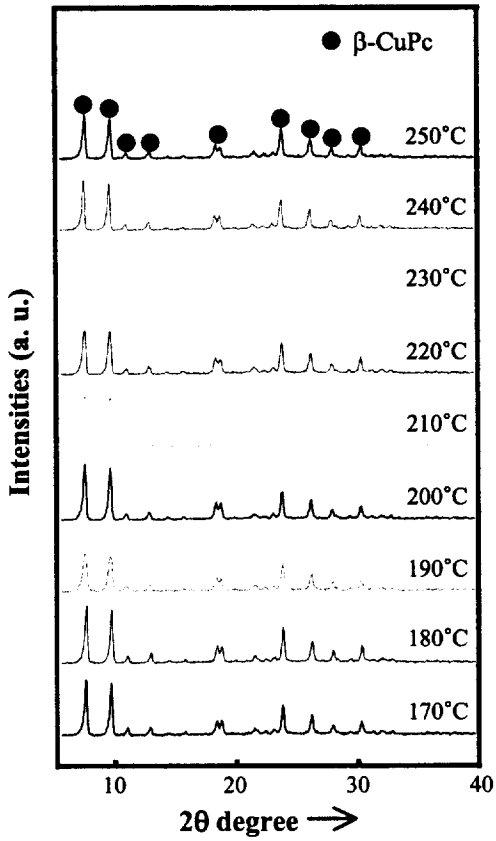

Figure 16. X-ray diffraction patterns of samples synthesized at various temperature for 2h under microwave synthetic method.

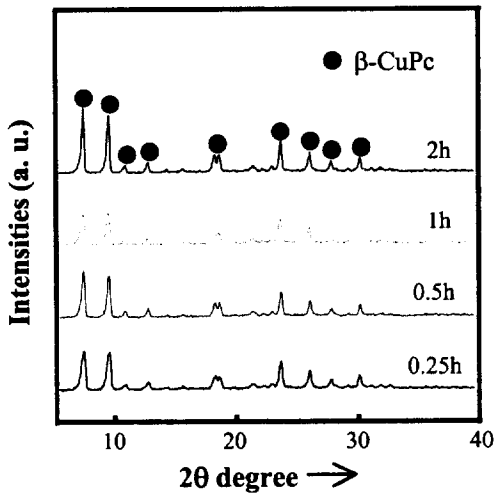

Figure 17. X-ray diffraction patterns of samples synthesized at 230°C for various time under microwave synthetic method.

무용매 마이크로파 합성법으로 170~240℃에서 2시간동안 합성시킨 CuPc 시료들의 SEM 사진을 Figure 18에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료들의 미세 구조는 모든 온도 범위에서 침상형 결정 형태로 잘 성장하였고, 결정 크기 비교는 곤란하였다.

무용매 마이크로파 합성법으로 230℃에서 0.25~2시간동안 합성시킨 시료들의 SEM 사진을 Figure 19에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 시료들의 미세 구조는 모든 시간 범위에서 침상형 결정 형태로 잘 성장하였고, 결정 크기 비교는 곤란하였다. 또한, 기존의 용매를 사용하는 합성법에 비해 무용매 마이크로파 합성된 시료들이 보다 둥근 모양의 결정 형태로 이루어져 있었다. 이는 무용매 마이크로파 합성된 시료들에서는 Cu^{+} 이온의 향산된 확산 효과에 의해 길이 방향으로 성장하는 일축 핵 성장이 아닌 너비 방향으로 성장하는 이축 핵 성장이 발생되기 때문이라고 사료된다. 상기의 SEM 분석 결과를 종합해 보면, 기존의 용매를 사용하는 합성법 대신에 무용매 마이크로파 합성법을 도입하면, 상이한 미세 구조인 작은 크기로서 조절된 막대형의 결정 형태를 가진 CuPc를 얻을 수 있다고 사료된다.

4-4. 입도 분포

무용매 마이크로파 합성법으로 170~240℃에서 2시간동안 합성시킨 CuPc 시료들의 평균 입경 및 입도 분포를 Figures 20 및 21에 나타내었다. 주어진 그

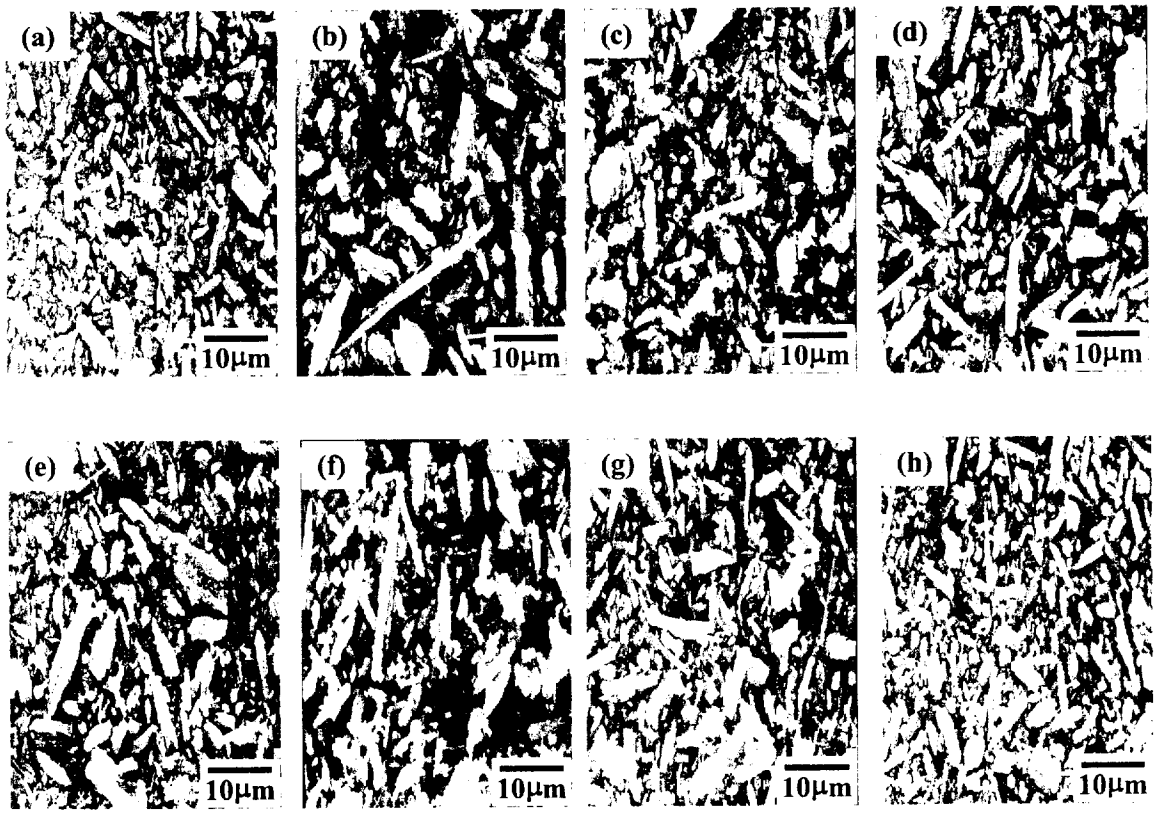

Figure 18. SEM micrographs of samples synthesized for 2h at (a) 170°C, (b) 180°C, (c) 190°C, (d) 200°C, (e) 210°C, (f) 220°C, (g) 230°C, and (h) 240°C under microwave synthetic method.

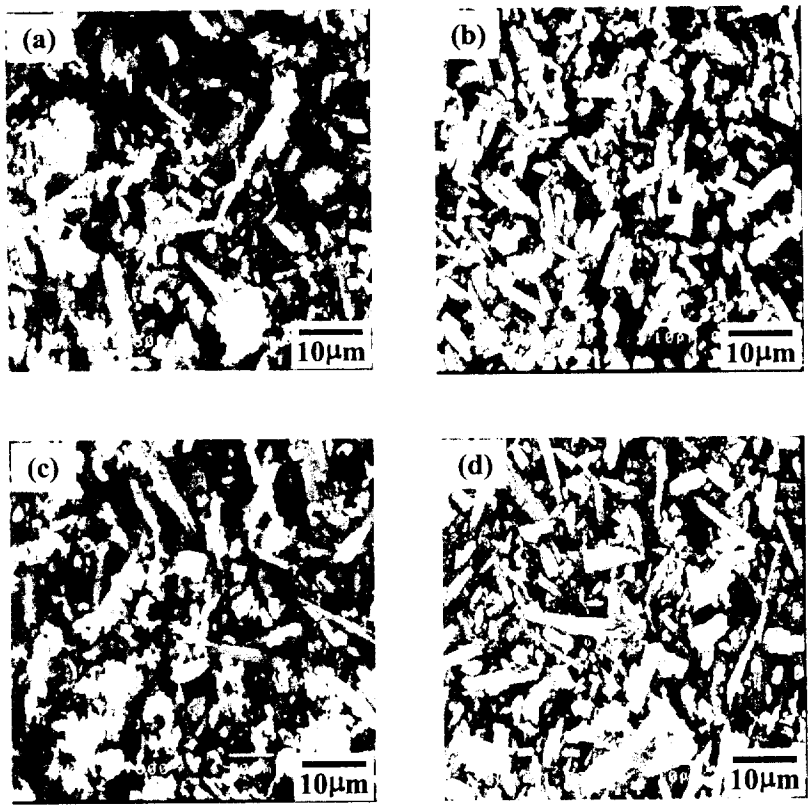

Figure 19. SEM micrographs of samples synthesized at 230°C for (a) 0.25h, (b) 0.5h, (c) 1h, and (d) 2h under microwave synthetic method.

림들을 살펴보면, 무용매 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들의 평균 입경은 각각 6.50~7.66μm이었고, 반응 온도와 무관하게 약 0.5μm, 1μm 및 3μm의 입경에서 최고 빈도수를 나타내는 입도 분포 형태를 보였다.

무용매 마이크로파 합성법으로 230℃에서 0.25~2시간동안 합성시킨 CuPc 시료들의 평균 입경 및 입도 분포를 Figure 22에 나타내었다. 주어진 그림들을 살펴보면, 시료들의 평균 입경은 각각 7.10~7.55μm이었고, 반응 시간과는 무관하게 약 0.5μm, 1μm 및 3μm의 입경에서 최고 빈도수를 나타내는 입도 분포 형태를 보였다. 그러나, 기존의 용매를 사용하는 재래식 합성법으로 155℃에서 0.5~4h의 시간 범위에서 제조된 시료들의 평균 입경은 각각 7.81~15.98μm이었고, 반응 시간과 무관하게 약 1μm 및 3μm의 입경에서 최고 빈도수를 나타내는 입도 분포 형태를 보였다. 따라서, 모든 시간 범위에서 기존의 용매를 사용하는 재래식 합성법에 비해 무용매 마이크로파 합성된 시료들이 비교적 작은 입경 및 좁고 균일한 입도 분포를 나타내었다.

상기의 결과와 합성 수율의 결과를 종합하여 보면, CuPc 및 유도체들의 합성에 무용매 마이크로파 합성법을 도입하면, 합성 수율이 높은 반응 조건에서 작은 입경 및 좁고 균일한 입도 분포의 결정들로 구성된 시료들을 합성할 수 있다고 판단되어진다.

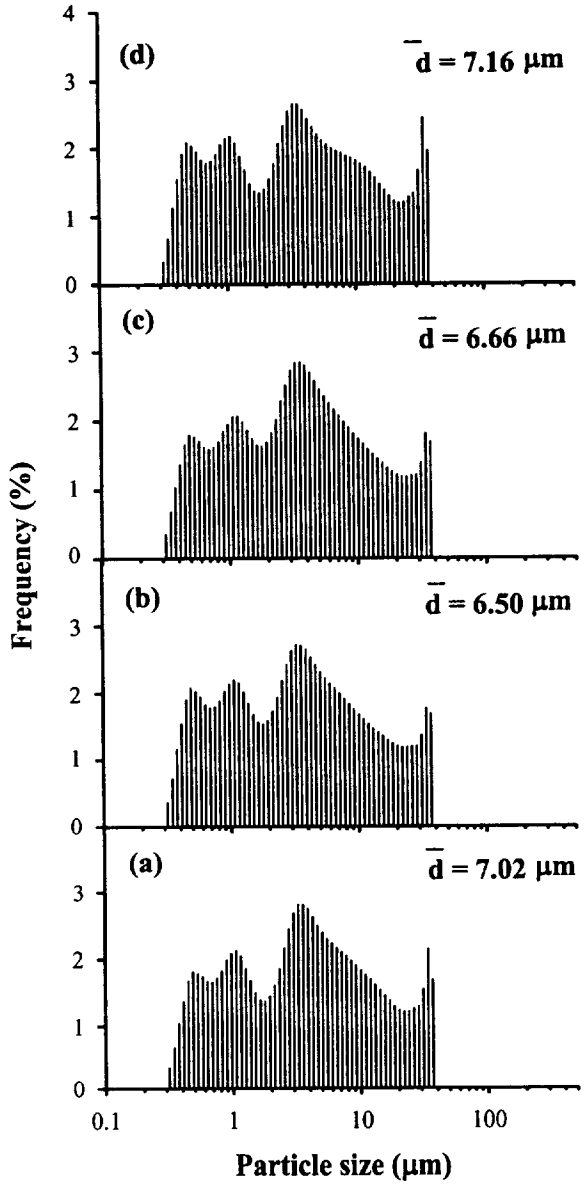

Figure 20. The distribution and average size of particles in the samples synthesized for 2h at (a) 170°C, (b) 180°C, (c) 190°C, and (d) 200°C under microwave synthetic method.

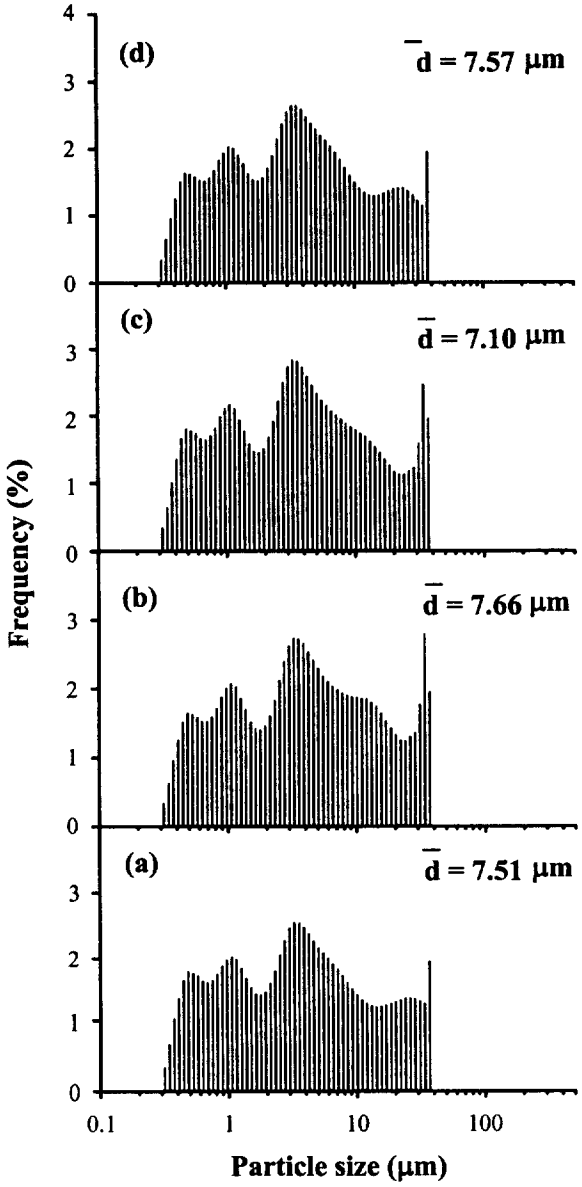

Figure 21. The distribution and average size of particles in the samples synthesized for 2h at (a) 210°C, (b) 220°C, (c) 230°C, and (d) 240°C under microwave synthetic method.

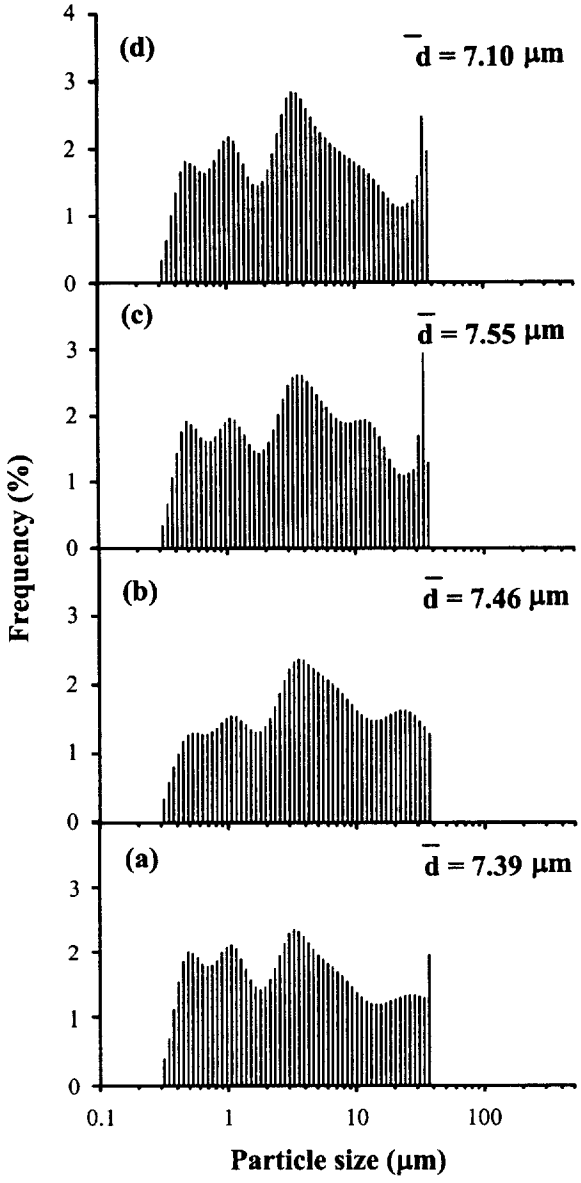

Figure 22. The distribution and average size of particles in the samples synthesized at 230°C for (a) 0.25h, (b) 0.5h, (c) 1h, and (d) 2h under microwave synthetic method.

5. Conclusions

Phthalic anhydride/urea 공정법에 무용매 마이크로파 합성법으로 CuPc를 합성한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 반응 온도가 증가할수록 CuPc의 합성 수율 및 순도가 상대적으로 증가하는 결과를 나타내었다. XRD 분석 결과, 무용매 마이크로파 합성된 시료들은 모두 β-CuPc 결정상으로 존재하였고, 반응 시간이 증가할수록 CuPc 시료들이 강한 X선 회절 피크를 나타내었다. SEM 분석 결과, CuPc 시료들은 모두 침상형 미세구조가 잘 발달되었으나, 기존의 용매를 사용한 합성법의 CuPc 시료들에 비해 더 둥근 결정 형태로 이루어져 있었다. PSA 분석 결과, 기존의 용매를 사용하는 합성법은 약 1 μm 및 3μm의 입경에서 최고 빈도수를 나타내는 반면에, 무용매 마이크로파 합성법은 약 0.5μm, 1μm 및 3μm의 입경에서 최고 빈도수를 나타내는 입도 분포 형태를 보였고, 무용매 마이크로파 합성법이 비교적 작은 입경 및 좁고 균일한 입도 분포를 가지고 있었다. 따라서, 기존의 용매를 사용한 합성법 대신에 무용매 마이크로파 합성법을 도입하면 용매를 제거하고 세정하는 불필요한 공정을 없앨 수 있으므로 더 효율적인 공정일뿐만 아니라, SEM과 PSA 분석 결과로 알 수 있듯이 시료들이 둥근 결정 형태를 가지고 있고, 작은 입경 및 균일한 입도 분포를 가지므로, 안료의 착색시 중요시되는 둥근 모양의 작고 균일한 시료들의 합성이 가능하다고 사료된다.

REFERENCES

1. L. Perreux and A. Loupy, Tetrahedron, 57, 9199 (2001).
2. T. Patonay, R. S. Varma, A. Vass, A. Levai, and J. Dudas, *Tetrahedron Letters,* **42,** 1403 (2001).
3. K. S. Jung, J. P. Ko, S. B. Park, C. Y. Park, S. K. Min, J. H. Kwon, I. H. Oh, and S. S. Park, *J. Korean Polymer,* **25**(5), 609 (2001).
4. A. Oussaid, E. Pentek, and A. Loupy, *New J. Chem.,* **21,** 1339 (1997).
5. F. Chemat and M. Poux, *Tetrahedron Letters,* **42,** 3693 (2001).
6. B. Kaboudin and R. Nazari, *Tetrahedron Letters,* **42,** 8211 (2001).
7. J. Quiroga, C. Cisneros, B. Insuasty, R. Abonia, M. Nogueras, and A. Sanchez, *Tetrahedron Letters,* **42,** 5625 (2001).
8. A. Vass, J. Dudas, J. Toth, and R. S. Varma, *Tetrahedron Letters,* **42,** 5347 (2001).
9. A. Loupy, D. Monteux, A. Petit, J. M. Aizpurua, E. Dominguez, and C. Palomo, *Tetrahedron Letters,* **37**(45), 8177 (1996).
10. M. T. Genta, C. Villa, E. Mariani, A. Loupy, A. Petit, R. Rizzetto, A. Mascarotti, F. Morini, and M. Ferro, *Inter. J. Pharmaceutics,* **231**, 11 (2002).
11. A. Loupy, A. Petit, D. B. Delpon, *J. Fluorine Chemistry,* **75**, 215 (1995).
12. 박성수, 정기석, 박상보, 김은경, 문명준, *한국인쇄학회,* **19**(3), 79 (2001).

13. S. S. Park, K. S. Jung, J. Y. Lee, J. H. Park, G. D. Lee, and C. S. Suh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(7), 750 (2001).

14. K. S. Jung, J. Y. Ro, J. Y. Lee, and S. S. Park, J. Materials Science Letters, will be published (2001).

감사의 글

제 평생에 결코 잊을 수 없는 지난 2년 간의 대학원 생활을 보내면서 이렇게 큰 열매를 맺을 수 있도록 항상 가까운 곳에서 밝은 미소와 따뜻한 격려로 보살펴 주신 지도 교수님께 먼저 고개 숙여 깊은 감사를 드립니다.

학부 시절부터 많은 학문적인 지식과 조언을 해 주신 김정곤 교수님, 원용돈 교수님, 민성기 교수님, 박찬영 교수님, 박상보 교수님, 이봉 교수님, 문명준 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

학문의 연을 맺어 그 동안 힘들 때나 어려울 때 같이 동고동락했던 실험실의 준호, 지영, 진필, 은지, 상은, 준식, 명기와 대학원 동기들의 앞날에도 무궁한 발전이 있기를 기원합니다. 그리고 실험을 하는 동안 많은 도움을 준 부산대학교 무기재료공학과 정밀재료 실험실의 병찬이 형, 경태 형, 병우 형, 창희 형, 상은, 성환, 성완, 재현이에게도 감사를 드립니다.

그 외에도 조언과 충고를 아끼지않고 항상 힘이 되어준 지연이와 친구들에게도 깊은 감사를 드립니다.

28년 동안 늘 저를 위해 묵묵히 뒷바라지해주신 내 사랑하는 부모님과 동생 기향이에게 이 논문을 바칩니다.

2002년 1월 4일 마이크로파 실험실에서

정 기 석