

## 폴리스티렌 기질 고분자안료의 물성

정 신 혜\* · 장 춘 학 · 하 창 식<sup>+</sup> · 조 원 제  
부산대학교 고분자공학과, \*(주)우성화학 부설연구소  
(1993년 2월 10일 접수)

### Properties of Polystyrene-based Polymeric Pigments

Sin-Hae Jung\*, Chun-Hag Jang, Chang-Sik Ha<sup>+</sup>, and Won-Jei Cho

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*Research Institute, Woo Sung Chem.Ind.Co.,Ltd., Pusan 612-060, Korea

(Received February 10, 1993)

**요 약** : 폴리스티렌을 기질로 하는 몇 가지 저분자 및 고분자 안료를 합성하였다. 중간체로서는 폴리니트로스티렌과 폴리아미노스티렌을 사용하였고 중간체들의 구조는 적외선 분광법과 원소분석에 의해 확인하였다. 폴리아미노스티렌은 분산상태로 디아조화시킨 후 아세토아세토톨루이드, 4-클로로-2,5-디메톡시아세토아세타닐리드, 3-메틸-1-페닐-5-피라졸론, 2-나프톨, 2-히드록시 나프타아닐리드로 커플링시켰다. 이러한 안료들의 색은 컬러컴퓨터(color computer)로 결정하였다. 얻어진 고분자안료들의 내광성, 내열성 및 내용매성을 조사하고 저분자안료들의 물성과 비교검토하였다.

**Abstract** : Monomeric and polymeric pigments from polystyrene were prepared. Polynitrostyrene and polyaminostyrene were used as intermediates. The structure of these intermediates were identified by Infrared spectroscopy and Elemental analysis. Polyaminostyrene was diazotized in dispersion state, and then coupled with *o*-acetoacetotoluidide, 4-chloro-2,5-dimethoxy-anilide, 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone, 2-naphthol, 2-hydroxy naphthanilide. The colors of these pigments were determined by the color computer. The light resistance, heat resistance, and solvent resistance of polymeric pigments were investigated. The properites of the polymeric pigments were compared to those of monomeric pigments.

#### 서 론

염료 및 안료는 실용적인 입장에서 보면 그것의 사용 목적에 의해 색 이외의 특성을 필요로 한다.

다양한 요구를 충족 시켜 주기 위해 그 특성을 향상시키는 노력이 있어왔다. 그중에서 염료 분자 중심에 반응성 관능기를 도입하여 섬유와 화학적으로 결합시킨 "반응성 염료"를 대표적인 예로 들 수 있다. 이

<sup>+</sup> To whom all correspondences should be addressed.

반응성 염료를 중합체에 화학적으로 도입하여 염료의 제반 특성을 향상시키고 아울러 특징 있는 고분자 재료 연구 개발을 시도하게 되었다.<sup>1</sup>

이들 고분자 염료 및 안료 합성 방법은 1) 중합 가능한 관능기를 가진 단량체 염료 및 안료를 합성하여 기존 중합 방법으로 중합하여 고분자화 하는 방법, 2) 이미 만들어진 고분자와 염료 및 안료를 반응시키는 방법으로 이 때 두성분은 상호 반응성 관능기를 가지고 있어 고분자와 염료 및 안료 사이에 화학 결합을 형성한다. 3) 고분자를 적당히 변형시켜 고분자 염료 및 안료를 합성하는 방법으로 고분자 사슬에 유리 아미노기를 도입하여 이를 디아조화, 커플링시키는 방법 등이 있다.<sup>2-4</sup> 고분자 염료로서는 안트라퀴논계, 아조(azo)계, 트리메틸메탄계, 폴리메틴(polymethine)계 염료, 니트로(nitro)계 염료 등이 있으며 감광성 색소 쪽에도 응용되고 있다.<sup>5,6</sup>

본 연구에서는 위에 서술한 3) 의 방법에 의해 폴리스티렌을 기질로 한 아조계의 몇 가지 고분자 안료들을 합성하고 그들의 물성을 조사하는 것을 목적으로 하였다. 폴리스티렌에 니트로기를 도입한 후 환원시켜 폴리아미노스티렌(polyaminostyrene)을 합성하고 2-나프톨(2-naphthol), 3-메틸-1-페닐-5-피라졸론(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone), 4-클로로-2,5-디메톡시-아세토아세타닐리드(4-chloro-2,5-dimethoxy-acetoacetanilide), 2-히드록시나프타닐리드(2-hydroxy naphthanilide), 및 아세토아세톨루이드(*o*-acetoacetotoluidide)를 커플링제(coupler)로 하여 고분자안료들(polymeric pigments)을 합성하였다. 합성된 이들 안료들의 내용매성, 내광성, 내열성을 측정하였다. 또한 저분자안료들(monomeric pigments)도 합성하여 물성을 비교검토하였다.

### 실 험

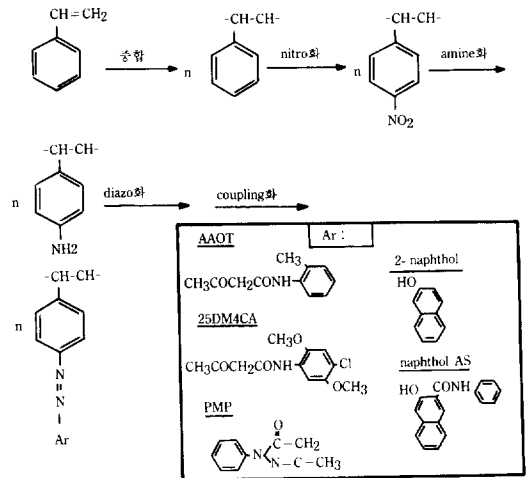
**시 약.** 스티렌(styrene ; Japan Katayama Chem.), 과산화벤조일(benzoyl peroxide ; BPO, Fluka), 페닐히드라진(phenyl hydrazine ; BDH, England), *p*-톨루이딘(*p*-toluidine ; Wako) 및 기타

용매 등은 시약용을 표준방법대로 정제하여 사용하였다. 커플링제인 2-나프톨(2-naphthol ; Sumkane Chem.), 3-메틸-1-페닐-5-피라졸론(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone ; PMP, Kiwa Chem.), 4-클로로-2,5-디메톡시-아세토아세타닐리드(4-chloro-2,5-dimethoxy-acetoacetanilide ; 25DM4CA, Mitsubishi Chem.), 2-히드록시나프타닐리드(2-hydroxy naphthanilide ; naphthol AS, Mitsui Chem.), 및 아세토아세톨루이드(*o*-acetoacetotoluidide ; AAOT, 삼성)는 공업용을 정제하여 사용하였다.

물성측정용 수지로서는 저밀도폴리에틸렌(LDPE ; 한양화학, 303 grade, MI 6) 및 폴리스티렌(PS ; 한남화학, 425TV grade, MI 3)을 사용하였다.

**합 성.** 본 연구에서는 Ahn과 Zho의 방법<sup>7</sup>을 응용하여 폴리스티렌으로부터 폴리니트로스티렌을 거쳐 폴리아미노스티렌을 합성하고 이를 디아조화한 후 커플링(coupling)시켜 5종류의 고분자안료를 합성하였다(Scheme I). 또한 비교를 위하여 *p*-톨루이딘으로부터 저분자안료도 합성하였다. 생성물의 확인은 IR spectrum(Perkin-Elmer 1330)과 원소 분석(Elemental Analyzer, Carlo Erba 1108)으로 행하였다.

**스티렌의 중합 :** 스티렌 25 ml를 0.3 g BPO를 개



시제로 사용하여 질소 기류하에서 80°C에서 6시간 피상 중합시킨 후 벤젠에 녹여 메탄올에 적가시켜 흰 침전물을 얻었다. 여과 후 데시케이터에서 진공 건조시켰다. 합성된 폴리스티렌의 분자량은 THF를 용매로 하여 23°C에서 겔침투크로마토그래피(gel permeation chromatography; GPC, Waters 244)를 사용하여 측정하였다.

**폴리니트로스티렌의 합성** : 10 g의 폴리스티렌을 10 ml의 사염화탄소에 녹인 후 0°C로 유지하면서 질산 8 ml 와 황산 9 ml의 혼산을 서서히 적가하였다. 적가 후 50°C에서 3시간 반응시킨 후 미색의 겔 상태의 반응물을 80°C정도의 더운물에 넣어 고상의 폴리니트로스티렌을 얻었다. 여러번 수세하여 산을 제거한 후 여과하여 건조시킨 결과물을 DMF에 녹이고 메탄올로 정제하여 사용하였다.

**폴리아미노스티렌의 합성** : 4 g의 폴리니트로스티렌을 100 ml의 페닐히드라진에 녹여 질소 기류하에서 벤젠과 물을 제거하면서 200°C에서 2시간 동안 반응시켰다. 얻어진 겔 상태의 반응물을 메탄올에 부어 생성물을 얻고 이것을 피리딘에 녹이고 메탄올로 정제하여 사용하였다.

**디아조(diazo)화 반응**<sup>8</sup> : 폴리아미노스티렌 1 g (8.3 mmol)을 20 ml의 증류수에 잘 분산시키고 2.5 ml의 염산을 가한다. 온도를 0°C로 유지하면서 0.69 g의 sodium nitrite를 소량의 물에 녹여 서서히 가한 후 1시간 반응시켰다. 이때 디아조 화합물이 분해되어 히드라진(hydrazine)이 되지 않도록 온도를 5°C 이하로 유지하였다.

**커플링 반응**<sup>9</sup> : 커플링제들을 각 8.5 mmol로 준비하여 1N NaOH 10 ml 에 녹이고 온도를 30~40°C로 유지하면서 1시간동안 교반시킨 후 디아조액을 서서히 적가시켰다. 50°C에서 1시간동안 반응시킨 후 여과하여 잔여 커플링제는 메탄올로 씻어내고 50°C에서 건조하였다.

**저분자안료 합성** : *p*-톨루이딘 1.05 g (10 mmol)을 25 ml의 증류수에 잘 분산시킨 후 2.7 ml의 염산을 가했다. 빙냉하에서 0°C로 유지하면서 0.76 g의 sodium nitrite를 소량의 물에 녹여 서서히 가한 후 1

시간 동안 디아조화시켰다. 커플링제들을 각 10 mmol로 준비하여 1N NaOH 10 ml에 녹여 1시간 교반시킨 후 준비된 디아조액을 서서히 적가시키고 50°C에서 1시간 동안 반응시킨 후 여과, 수세하여 50°C에서 건조하였다.

#### 물성 시험.

**색상**<sup>10</sup> : 얻어진 안료들의 색상은 육안판별은 물론 컬러컴퓨터(color computer)(Swiss Datacolor 3890)에서 분광 반사율 곡선을 측정하여 비교하였다.

**입도 분포 측정** : 적당량의 안료를 메탄올에 분산시킨 후 초음파로 30초간 분산시킨 후 레이저 beam을 투과시켜 입자의 크기를 측정하는 Marvern system 3601을 이용하여 안료의 입도 분포를 측정하였다.

**내용매성** : 안료 0.2 g을 각 용매 10 ml에 녹여 5분간 혼든 후 2시간 두었다가 다시 5분간 혼든 후 스포이드로 여과지와 유사한 시험용지에 떨어뜨린 (spot) 후 퍼짐상태를 육안 판별하였다.

**내광성** : 1) 안료 0.1 g이 혼합된 100 g의 PS 수지를 사출기(고려유압 KSV30)를 이용하여 240°C에서 사출하여 나온 시편 중 일정한 색상이 나오는 부분의 중간을 선택한 후 2×5 cm가 되도록 잘라 시편으로 하였다. 이 시편을 Weathering Tester(Atlas Co. ; Q-panel UV B313)에 넣고 온도 60°C, 상대 습도 65%의 조건에서 215~280 nm의 파장을 가진 B313 UV 램프로 일정시간 조사한 후 원 시편과의 색차(color difference ;  $\Delta E$ ) 값을 컬러컴퓨터로 측정하여 비교하였다. 6개의 시편에 대한 평균값을 취하였다.

2) 안료 0.1 g이 혼합된 50 g의 LDPE 수지를 200°C에서 6" 2가닥롤밀(2-roll mill ; 경용기계)로 5분간 분산시켜 일정한 두께로 압착(press)한 후 3×10 cm의 시편을 얻어 1)과 같은 방법으로 시험하였다. 여기서는 고분자 안료와 *p*-톨루이딘을 디아조로 하여 합성한 저분자안료의 내광성을 원 시편과의  $\Delta E$  값으로 측정하여 비교하였다.

**내열성** : 안료 0.1 g과 50 g의 LDPE 수지를 잘 섞은 후 2가닥롤밀로 5분간 분산시켜 일정한 두께로

**Table 1.** Elemental Analysis Data of Intermediates and Naphthol AS-coupled Polymeric Pigment

Materials	C(%)		H(%)		N(%)		O(%)	
	Calcd.	Found*	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found
Polynitrostyrene	64.43	62.8	4.7	4.74	9.38	9.72	21.47	22.57
Polyaminostyrene	79.93	79.11	7.55	7.29	12.5	11.58	—	2.09
Naphthol AS-coupled Polymeric Pigment	76.33	75.99	4.83	5.17	10.68	10.52	8.14	9.16

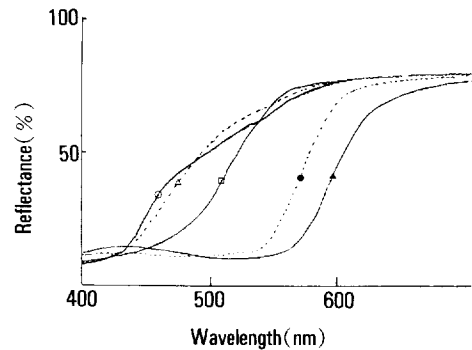
압착한 후 3×5 cm의 시편을 만들어 유리판 사이에 넣은 후 300°C의 전기로에서 5분간 두었다. 이들 열처리된 시편과 원 시편과의 ΔE 값을 컬러컴퓨터로 측정하여 고분자 안료들과 p-톨루이딘을 디아조로 하여 합성한 저분자안료들의 내열성을 비교하였다.

**결과 및 고찰**

**합성물의 특성.** 폴리스티렌 및 중간체들의 확인은 IR 스펙트럼과 원소분석으로 하였다. GPC로 측정된 합성 폴리스티렌의 분자량은 수평균 분자량 26,000, 중량 평균 분자량 156,000 이었다. Table 1은 중간체들인 폴리니트로스티렌과 폴리아미노스티렌 및 naphthol-AS로 커플링된 고분자안료의 원소분석 결과를 정리한 것이다. 원소분석 결과 폴리니트로스티렌의 경우 벤젠환 한개당 1.03개의 니트로기가 치환된 것으로 확인되었으며(이론 질소 함량으로 나눔) IR 분석 결과, Wiffen<sup>11</sup>과 Ahn과 Zho<sup>7</sup>의 보고<sup>7</sup>를 기준으로 볼 때 1180 cm<sup>-1</sup>, 1110 cm<sup>-1</sup>, 1050 cm<sup>-1</sup> 3곳에서 흡수띠가 나타나 니트로기는 파라(para) 위치에 치환된 것으로 판단되었다. 또한, 폴리아미노스티렌의 경우 820 cm<sup>-1</sup>와 540 cm<sup>-1</sup> 두 곳의 벤젠환의 면외(out-of-plane) 흡수띠로 유리 아미노기가 파라 위치에 치환되었음을 재차 확인 하였으며 원소분석 결과 니트로기가 92% 정도 환원되었음을 알 수 있었다. 디아조화 반응과 커플링 반응이 분산 상태에서 이루어졌으므로 아미노기가 모두 디아조화, 커플링 반응이 일어났는지를 확인하기 위해 naphthol AS를 커플링제로 하여 안료를 원소 분석한 결과 폴리스티렌 한 개당 naphthol AS가 0.91개 정도 붙어 있음을 알 수 있었다. 한편, 저분자안료들의 구조와

**Table 2.** The Colors of Polymeric Pigments with Different Couplers

coupler	AAOT	25DM4CA	PMP	2-Naphthol	Naphthol AS
color	light yellow	yellow	light orange	light red	dark red



**Fig. 1.** Reflectance curves of polymeric pigments with different couplers : —○— AAOT, ...△... 25DM4CA, —□— PMP, ●●● 2-naphthol, —▲— naphthol AS.

기본물성들은 이미 잘 알려져 있어<sup>12,13</sup> 특별히 고찰하지 않았다.

각 커플링제별 색상은 Table 2에 나타나 있다. 색상은 육안관찰로도 가능하나 컬러컴퓨터를 이용하여 분광 반사율 곡선을 측정함으로써 확인하였다.<sup>14</sup> Fig. 1은 합성된 고분자안료의 커플링제별 분광반사율 곡선이다. 같은 디아조 골격이라도 발색단인 아조(340 nm)를 중심으로 각각 흡수 파장이 다른 조색단을 붙였으므로 색상이 다르게 나타났다. AAOT 커플링제의 경우를 보면 기본 조색단 페닐기가 붙어 400~450 nm 부근에서 빛을 흡수하여 노란 색을 나타내고, 25DM4CA 경우 페닐기에 조색단인 메톡시

기가 2개 붙어 장파장 쪽으로 이동하였다. PMP를 보면 페닐기에 C=N기가 있는 공명(resonance) 가능한 오각환이 붙어 더 장파장 쪽으로 이동하여 오렌지 색을 띠었다. 즉, 기본 조색단에 붙은 조색단의 영향으로 색상이 달라짐을 알 수 있다.<sup>15</sup>

2-naphthol의 경우 기본 조색단이 나프틸기의 영향으로 뚜렷한 붉은색을 나타내었으며 naphthol AS는 나프틸기에 붙은 페닐기의 영향으로 더 짙은 붉은색을 나타내었다.

Fig. 2는 *p*-톨루이딘을 디아조로 하여 합성한

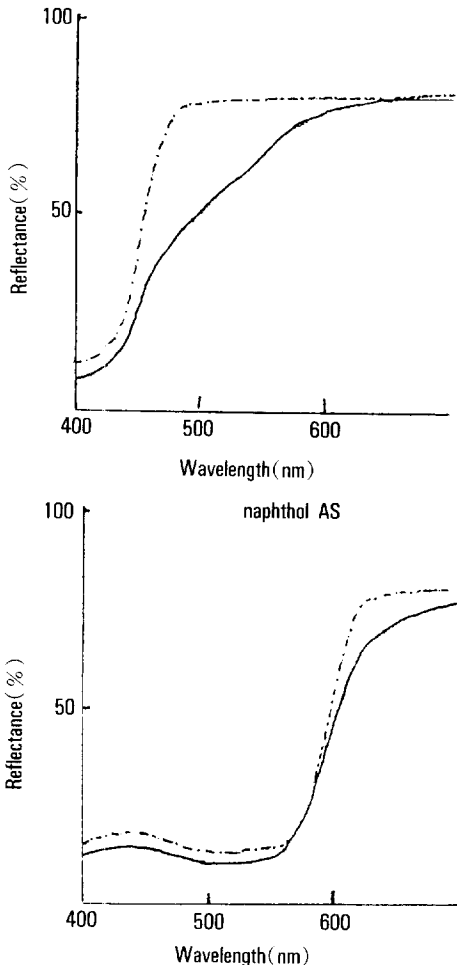


Fig. 2. Reflectance curves of polymeric and monomeric pigments ; — polymeric pigment ; ..... monomeric pigment.

AAOT와 naphthol AS를 커플링제로 한 두 가지 종류의 대표적인 저분자 안료와 고분자 안료의 색상을 분광 반사율 곡선으로 비교한 것이다. Fig. 2를 보면 고분자안료 쪽이 커플링제의 종류에 관계없이 전체적으로 흡수가 크고 곡선이 완만함을 알 수 있다. 일반적으로, 안료는 입자경의 크기에 따라 착색력, 은폐력, 색상 등을 비롯하여 흡유량, 표면 성질 및 안료를 사용한 제품의 강도와 내구성에 영향을 미친다. 안료의 사용 목적에 따라 적절한 크기의 입자가 요구되며 보통 한 제품의 안료일지라도 입자경이 다르므로 보통 평균 입자경의 개념을 필요로 한다. 본 연구에서 합성한 고분자 안료의 입도 분포와 평균 입자경을 Marvern system 3601을 이용하여 측정할 결과, 최대 입경이 AAOT 커플링제의 경우 약 90  $\mu\text{m}$ , 25DM4CA 경우, 약 78  $\mu\text{m}$ , PMP 65  $\mu\text{m}$ , 2-naphthol 75  $\mu\text{m}$ , naphthol AS 60  $\mu\text{m}$  정도로 naphthol AS>PMP>2-naphthol>25DM4CA>AAOT 커플링제 순으로 입자경이 작아짐을 알 수 있었다. 한편 입자경은 커플링시의 반응조건에도 영향을 받는데 이를테면 커플링시의 온도나 PH가 클수록 입자가 커진다고 알려져 있다.<sup>13</sup>

고분자안료의 물성. 유기 안료는 무기 안료에 비해 일반적으로 내용매성이 떨어진다. 또한 유기 안료의 화학적인 구조와 내용매성과의 사이에 다음과 같은 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 즉, ① -NH<sub>2</sub>, -Cl, -NO<sub>2</sub>, -CO, -CONH 등의 기를 가진 것은 일반적으로 내용매성이 좋다. ② -SO<sub>3</sub>H, -COOH와 같은 산성기를 가진 금속염은 내용매성이 낮다.<sup>16</sup> 또한 일반적으로 분자량이 큰 안료가 내용매성이 좋은 것으로 밝혀져 커플링제의 벤젠환에 -Cl, -NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -NHCOCH<sub>3</sub>기 등을 도입하여 분자량을 늘려 이를 개선하기도 한다. 본 연구에서도 *p*-톨루이딘을 디아조로 한 저분자 안료와 비교하였을 때 모두 고분자 안료쪽이 내용매성이 우수함을 알 수 있었다. 이는 분자량이 커서 개선된 성질로 보인다. Table 3은 각 커플링제별 고분자안료의 몇가지 용매의 내용매성결과로 25DM4CA를 커플링제로 한 고분자안료가 가장 내용매성이 좋았으며 PMP 커플링 안

Table 3. Solvent Resistance of Polymeric Pigments

Solvent	Acetone	IPA	MEK	Toluene	Xylene
AAOT	○	○	○	○	○
25DM4CA	◎	◎	◎	◎	◎
PMP	△	△	△	×	×
2-naphthol	○	○	○	×	×
naphthol AS	△	○	△	△	△

◎ : very good ○ : good △ : fair × : poor  
 IPA : isopropyl alcohol MEK : methyl ethyl ketone

료의 경우가 가장 내용매성이 나빴음을 알 수 있다. 커플링제에 따른 이러한 내용매성의 차이는 커플링제의 구조와 그 기본 구조에 대한 관능기의 효과에 기인하는 것으로 여겨지나 보다 명확한 원인에 대해서는 더 연구가 필요할 것으로 생각된다.

햇빛 특히 자외선이 착색물에 닿으면 산화 또는 열화되어 안료 분자간 절단과 피착색물의 성능을 떨어

어지게 하며 이 현상이 표면까지 미치면 노화 현상을 일으키게 된다. 안료의 내광성은 안료 자체의 화학 구조에 의해 지배되는데 고급 유기 안료를 제외하고는 대체로 무기 안료가 내광성이 우수하며, 간단한 구조보다 다환계의 복잡한 구조를 가진 것이 우수하다.

Fig. 3은 LDPE 및 PS 수지판에 착색된 AAOT, PMP, 2-Naphthol 및 Naphthol AS를 각각 커플링제로 한 저분자 및 고분자 안료의 내광성을 색차(ΔE)로 나타낸 그림들이다. UV 조사에 의한 안료의 변색 정도를 ΔE 값으로 나타내었을 때 그 값이 작을수록 내광성이 좋음을 나타낸다.<sup>17,18</sup> 10 시간에서 80시간 까지의 ΔE를 측정하였다.

PS 수지판에 착색된 고분자안료는 내광성이 우수한 것으로 나타났는데, 이는 디아조 성분의 벤젠환에 아조기에 대해 *o*-, *p*-위치에 -Cl, -NO<sub>2</sub>기 같은 전자

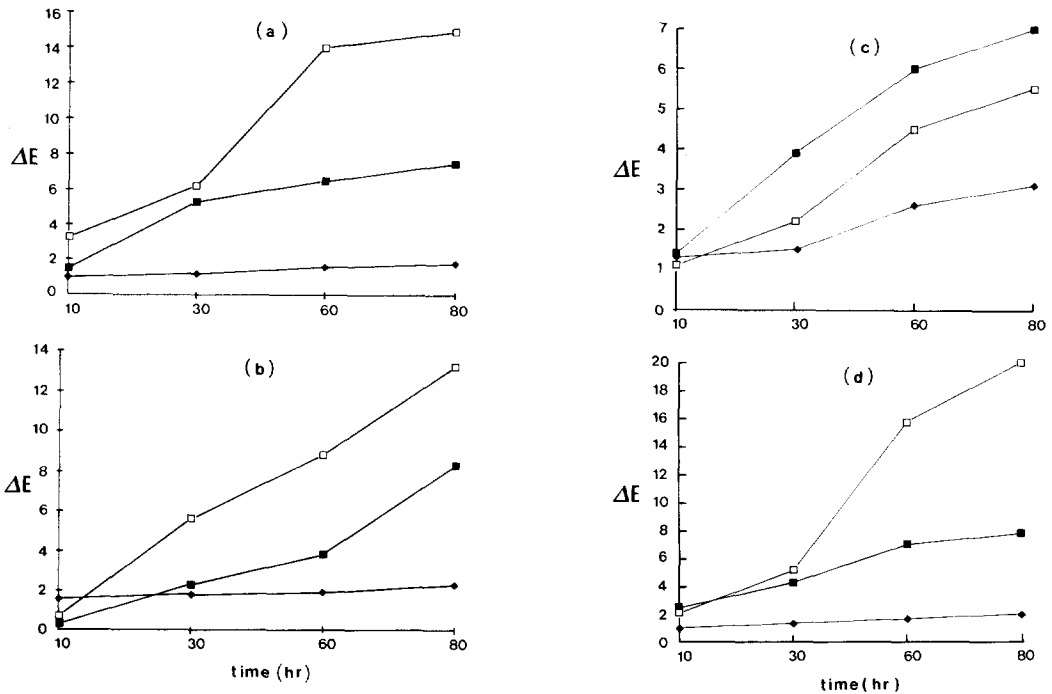


Fig. 3. Color differences of PE and PS colored by polymeric and monomeric pigments with different couplers ; (a) ■ AAOT(M/PE), □ AAOT(P/PE), ◆ AAOT(P/PS) (b) ■ PMP(M/PE), □ PMP(P/PE), ◆ PMP(P/PS), (c) ■ 2-naphthol(M/PE), □ 2-naphthol(P/PE), ◆ 2-naphthol(P/PS), (d) ■ naphthol AS(M/PE), □ naphthol AS(P/PE), ◆ naphthol AS(P/PS) ; M/PE, P/PE, and P/PS denote that PE or PS are colored by monomeric(M) or polymeric(P) pigments.

흡입기(electron acceptor)를 도입하여 디아조 성분의 전자 밀도를 적게 하는 대신 커플링제 성분의 벤젠환에  $-CH_3$ 와 같은 전자 공급기(electron donor)를 도입하여 전자 밀도를 크게함으로써 아조기를 안정하게 하여 내광성이 우수한 것으로 생각된다.<sup>1</sup> 그러나, 사용되어지는 수지와의 상용성에 의해서 내광성이 달라졌다. PS수지에 착색한 것이 LDPE 수지에 착색한 것보다 내광성이 월등히 나왔다. 이는 PS를 주쇄로 한 안료와 수지간의 상용성이 좋아서 생긴 결과로 보인다. 또한 *p*-톨루이딘을 디아조로 한 저분자 안료와 비교하였을 때 2-naphthol을 커플링한 안료만 예외적으로 고분자 안료가 조금 우수하였으나 대체로 저분자 안료에 비해 내광성이 떨어짐을 확인하였다.

안료에 열이 작용하면 화합물의 분해, 함유하고 있는 수분의 방출 혹은 화학 구조의 변화에 따라 색이 변하거나 불안정한 화합물로 변하게 된다. 유기 안료는 대체로 내열성이 약한 편이나 축합 다환계의 경우는 내열성이 우수한 편이다. 그리고 안료의 결정형이나 블렌딩시키는 수지의 종류에 따라서도 그 성질이 좌우된다.<sup>19</sup> 내열성이 좋다는 것은 내광성과 마찬가지로 열에 의한 안료의 변색 정도를  $\Delta E$  값으로 나타내어 그 값이 작은 것을 말한다. Table 4는 Fig. 3과 유사한 방법으로 *p*-톨루이딘을 디아조로 한 저분자 안료와 고분자 안료의 내열성을 비교한 결과로 고분자 안료 경우 AAOT>PMP>2-Naphthol>Naphthol AS 커플링제 순으로 내열성이 우수하고 커플링제 종류에 관계없이 고분자 안료 쪽이 저분자 안료보다 내열성이 우수함을 확인하였다.

**Table 4.** Color Differences of Heat-treated PE Sheets Colored by Polymeric and Monomeric Pigments with Different Couplers

Sample	$\Delta E$	
	Polymeric pig.	Monomeric pig.
AAOT	2.8	3.7
PMP	2.9	7.5
2-naphthol	5.3	6.8
naphthol AS	6	6.9

## 결 론

폴리스티렌에 니트로기를 도입한 후 환원시켜 폴리아미노스티렌을 합성하고 여기에 2-나프톨(2-naphthol), 3-메틸-1-페닐-5-피라졸론(PMP), 4-클로로-2,5-디메톡시-아세토아세타닐리드(25M4CA), 2-히드록시 나프타아닐리드(Naphthol AS), 아세토아세토톨루이디드(AAOT)를 커플링하여 저분자 및 고분자안료들을 합성하였다. 이들 안료의 내용매성, 내광성, 내열성을 측정된 결과 얻은 중요한 결론은 다음과 같다.

1. 입도 측정에 의해 naphthol AS>PMP>2-naphthol>25DM4CA>AAOT 커플링제 순으로 고분자 안료의 입자경이 작아짐을 알 수 있었다.
2. 각 커플링제 별 고분자안료의 내용매성은 화학 구조에 영향을 받으며 안료를 고분자화 함으로써 저분자 안료보다 내용매성이 우수하였다.
3. 고분자안료의 경우 2-naphthol 커플링제를 제외하고는 대부분이 저분자 안료에 비해 내광성이 떨어졌다. 그리고 착색시킨 수지의 종류에 따라서 내광성이 달라짐을 확인하였는데 이는 안료와 수지와의 상용성 때문이라고 생각된다.
4. 고분자안료의 내열성은 저분자 안료에 비해 우수하였다.

## 참 고 문 헌

1. 박 경기, "유기 안료(하)", 상문사, 서울(1983), pp. 1-18.
2. 犬飼, 工業化學雜誌, 74, 5, 1030 (1970).
3. R. Lovrien, and J. C. B. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2315 (1964).
4. T. Ida, S. Takahashi, and S. Utsumi, *Yakukaku Zasshi*, 89, 4, 517 (1969).
5. 内海, 伊田, 渡邊, 高橋, 橋本, 工業化學雜誌, 73, 1151 (1970).
6. G. H. Brown, "Photochromism", Wiley-Interscience, New York (1987), chap. 2.
7. T. O. Ahn and J. Y. Cho, *J. Kor. Soc. Text. Eng. & Chem.*, 19, 3, 13 (1982).

8. 掘口, “綜合 合成 染料”, 三共 出版, 東京 (1963), pp. 117-120.
9. *ibid.*, pp. 124-129.
10. 色材 協會 分析部會, “色材の 分析, 試驗法 핸드ブック”, 丸善, 東京 (1986), pp. 570-572.
11. A. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1350 (1956).
12. 박 경기, “유기 안료(상)”, 상문사, 서울 (1983).
13. 박 경기, “유기 안료(하)”, 상문사, 서울 (1983), pp. 19-31.
14. A. H. Munsell, “A Color Notation”, Ellis, Boston, Mass. (1985).
15. R. Lampman, T. Kriz, and S. Pavia, “Introduction to Spectroscopy”, W. B. Saunders Company, Philadelphia, (1979), pp. 183-220.
16. R. W. Carr, *J. Oil & Color Chem. Assoc.*, **54**, 155 (1971).
17. Y. O. Bae, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Eur. Polym. J.*, **27**, 2, 12(1991).
18. C. S. Ha, S. K. Choi, D. S. Lim, and W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 2159 (1992).
19. 石井, 工業 材料, **20(7)**, 29 (1972).