

환경친화적 유·무기 복합안료 개발에 대한 연구

도영웅, 권면주¹, 주현규², 윤재경², 하진욱*
 순천향대학교
¹(주)한일
²한국에너지기술연구원
 (chejwh@sch.ac.kr*)

Development of Nontoxic Organic-Inorganic Complex pigment

Young-Woong Do, Myeon-Joo Kwon¹, Hyun-Ku Joo², Jae-Kyung Yoon², Jin-Wook Ha*
 Soonchunhyang University
¹Hanil co., Ltd.
²Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research
 (chejwh@sch.ac.kr*)

1. 서론

최근 선진국에서는 환경관련 산업이 대두되고 있으며, 유해중금속이 포함된 도료용 안료의 사용으로 인한 환경오염의 심각성이 부각되고 있다.

다양한 중금속 가운데서도 특히 독성이 강한 카드뮴(Cd), 크롬(Cr⁺⁶), 납(Pb), 수은(Ag), 비소(As) 등의 특정유해물질은 잔류성이 매우 강하여 어떤 형태로든 환경에 유입되면 여러 형태로 토양이나 해양을 오염시키게 되고, 먹이사슬의 마지막 단계인 인간에게 유입, 인체에 급성 또는 만성중독을 일으킨다. 이러한 이유로 환경부에서는 2008년부터 환경규제 법규를 강화하여 인체에 중독성이 강한 카드뮴(Cd), 크롬(Cr⁺⁶), 납(Pb), 수은(Ag), 비소(As) 등을 포함한 8대 중금속이 포함된 안료의 사용을 법적으로 규제할 방침이다.

현재 도료업계에서는 많은 안료를 수입에 의존하고 있으며 수입한 고가의 저독성 안료 대체로 인한 전자재의 가격이 상승되는 국내 현실을 감안할 때 저가의 친환경·무독성 안료의 개발과 이를 통한 다양한 색상 안료의 안정적 공급이 절실히 필요하다.

본 연구는 현재 국내에서 다량으로 사용하고 있는 중금속 크롬(Cr⁺⁶)과 납(Pb)이 포함된 안료(Chrome Oxide Green, Chrome Lead Green, Chrome Lead Yellow 등)를 대체하기 위해 유동층화학기상증착(fluidized bed chemical vapor deposition, FB-CVD) 공정을 이용한 환경친화적 무독성 유·무기 복합형 녹색안료의 개발을 목표로 한다.

2. 이론

국내에서는 무기안료에 유기안료를 건식법으로 혼합하여 색상을 제조하는 기술이 보고되고 있으며, 국외의 경우 Ciba Specialty Chemical(스위스)는 유·무기 복합안료로, BASF(독일)는 세라믹 안료 등에 많은 특허를 보유하고 있다.

무기의 녹색, 노란색 안료는 유독성 중금속이 포함되지 않은 반면 최근 사용량이 급격히 증가하고 있는 유·무기 복합안료 및 유기안료에는 인체에 유해한 크롬(Cr⁺⁶), 납(Pb) 등의 중금속이 다량 함유되어 있다.

즉, 일상생활과 밀접하게 연관된 페인트 및 플라스틱 등에 색상을 내는 녹색계열의 안

료는 색의 선명도는 우수하지만, 크롬과 납이 다량 함유되어 있어 인체와 환경에 대단히 치명적인 안료이기 때문에 본 연구에서는 다양한 형상 및 크기의 분말과 3차원 입자표면과 내부기공에 나노 스케일로 균일하게 코팅할 수 있는 FB-CVD 공정의 장점을 이용하여 CaCO₃ 담체를 기본실험으로 진행하고, 최종적으로는 무독성 무기계 화합물인 카올린 계열(카올리나이트; Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, 할로이사이트; Al₂O₃·SiO₂·4H₂O)의 백색 다공성 분말 담체에 무독성 유기염료를 분말표면과 내부기공에 균일하게 코팅하여 분말에 원하는 색상을 나타내는 기술과 분말 내·외부에 유기염료를 균일하게 코팅함으로써 분쇄공정 후의 미세분말 상태에서도 도료의 색상이 변하지 않는 기술을 개발하고자 하였다.

3. 실험

유·무기 복합안료(녹색)의 담체를 다공성이 큰 CaCO₃로 선정하고, Lab scale의 FD-CVD 공정(열공급원료: 물)을 이용하여 그림 1의 혼합안료 제조공정 순서로 코팅액을 제조하되 다양한 종류의 계면활성제 처리를 하고, 그 외 첨가제를 첨가하였다.

안료의 색상발현 실험시 90℃, 24hr의 상태로 건조를 하였으며, 원료특성, 건조상태, 시료의 색상성능평가를 하였다.

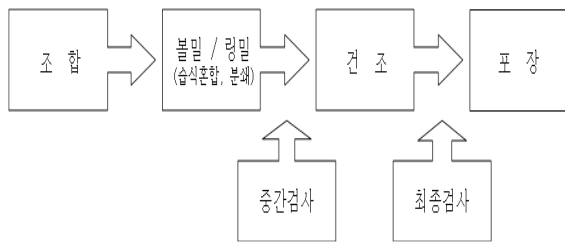


그림 1. 혼합안료 제조공정.

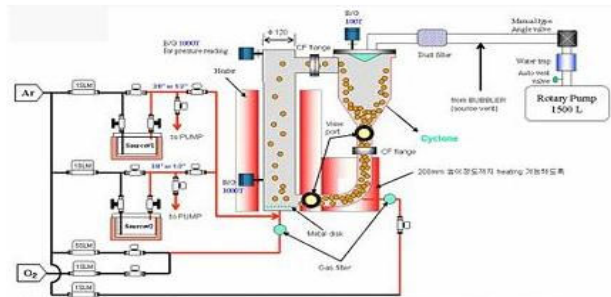


그림 2. FB-CVD 공정도.

4. 결과 및 토론

4.1 CaCO₃ 및 Kaolin계열 담체의 표면특성(SEM) 및 성분(EDXS) 고찰

유·무기 복합안료(녹색)의 담체로 CaCO₃ 및 Kaolin계열의 표면특성 및 성분을 Oxford사의(영국) SEM과 EDXS를 이용하여 고찰하였다.

SEM은 각 시료를 7,500배와 30,000배율로 측정하였고, Kaolin계열보다 CaCO₃가 입자가 크다. 추후 그림 4,5의 (b), (c)의 Kaolin계열 담체가 입자크기도 굵고 유기물을 포함하여, 추가연구로 Kaolin계열의 담체를 사용하여 진행되어야 할 것으로 판단하였다.

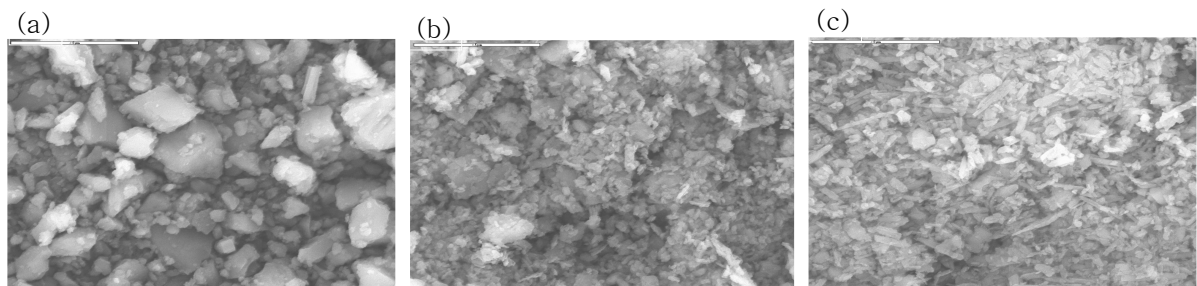


그림 3. 담체 표면특성(SEM, Oxford(영국) ×7,500).
(a) CaCO₃ (b) Calcined Kaolin (c) Halloysite(Kaolin)

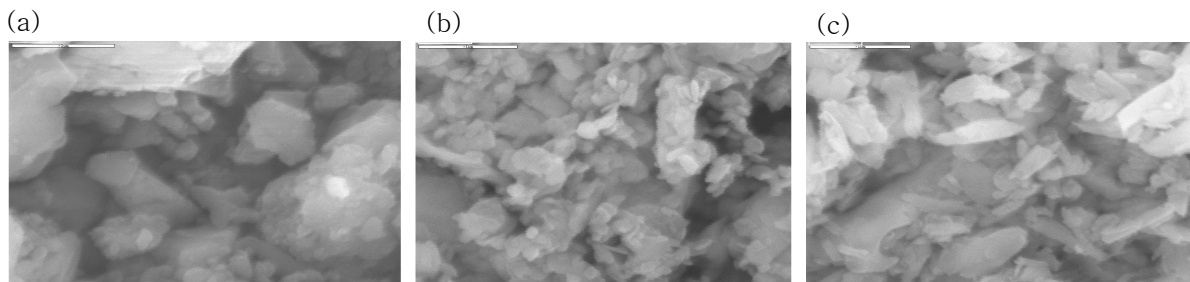


그림 4. 담체 표면특성(SEM, Oxford(영국) ×30,000).
 (a) CaCO₃ (b) Calcined Kaolin (c) Halloysite(Kaolin)

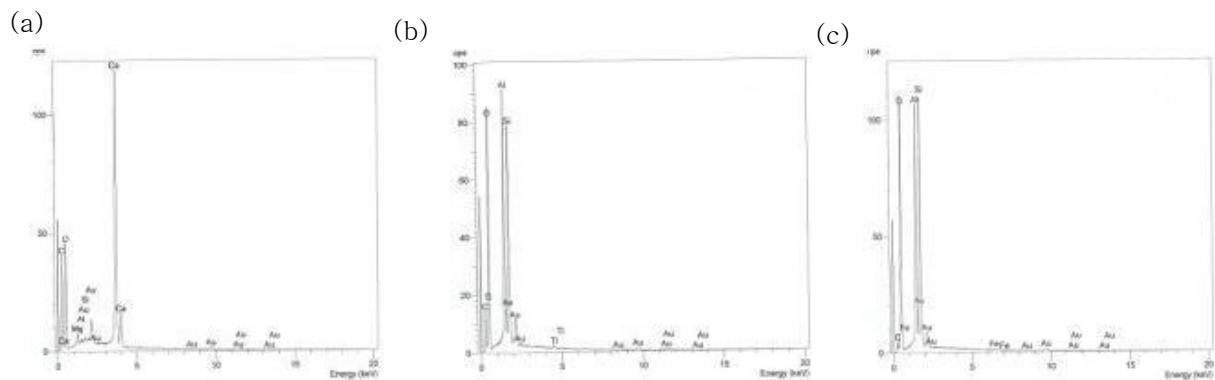


그림 5. 담체 표면성분(EDXS).
 (a) CaCO₃ (b) Calcined Kaolin (c) Halloysite(Kaolin)

4.2 계면활성제 선정

다양한 종류의 계면활성제 처리 후 제조한 녹색안료의 색상발현을 실험한 것으로, 녹색 안료(Green7)의 비율을 고농도와 저농도로 나누어 실험하였다. 표 2의 고농도 I 물성실험 결과에서 건조상태가 모두 양호하지는 않았지만, 계면활성제 2,3,5,6을 혼합한 안료가 다른 계면활성제를 혼합한 안료보다 건조상태와 색상평가에서 좀 더 좋은 결과를 보였다.

표 1. 안료 배합비율

		철황	Yellow14	Green7	CaCO ₃	합계	첨가제		
							계면활성제	소포제	분산제
계면활성제	고농도 I	25.63	11.7	32.67	30	100	-	-	-
	고농도 II	25.63	11.7	32.67	30	100	3	2	1
	저농도	47.25	13.44	9.1	30	99.79	3	2	1

표 2. 고농도 I 의 물성실험결과(첨가제 제외)

계면활성제	1	2	3	4	5	6	7	8
원료특성	비이온	비이온	음이온	음이온	양이온	양이온	양쪽성	양쪽성
건조상태 (90℃, 24hr)	건조안됨	건조안됨	충분리	충분리	충분리	양호	충분리	충분리
색상평가	양호	양호	양호	양호	양호	양호	사용불가	사용불가

4.3 첨가제(소포제, 분산제) 첨가 효과 비교

고농도 I 실험을 통해 선정된 계면활성제 2,3,5,6에 대해서 첨가제를 첨가하여 실험하였을 때, 첨가제를 첨가하므로써 첨가하지 않았을 경우보다 좋은 결과를 얻을 수 있었으며, 음이온 계면활성제를 사용한 3이 농도와 관계없이 건조상태나 발색성능에서 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

표 3. 고농도 II와 저농도의 물성실험결과(첨가제 첨가)

계면활성제	고농도				저농도		
	2	3	5	6	2	3	4
원료특성	비이온	음이온	양이온	양이온	비이온	음이온	음이온
건조상태 (90℃, 24hr)	충분리	양호	충분리	충분리	충분리	양호	양호
색상평가	양호	양호	양호	양호	-	-	-
특이사항	* 첨가제, 물 90ml 첨가 후 POT Mi11 90분 혼합				* 첨가제, 물 150ml 첨가 후 POT Mi11로 90분 혼합		

5. 결론

본 연구는 현재 국내에서 다량으로 사용하고 있는 중금속 크롬(Cr^{+6})과 납(Pb)이 포함된 안료를 대체하기 위해 FB-CVD 공정을 이용하여 환경친화적 무독성 유·무기 복합형 녹색 안료의 개발을 목표로 진행하였다.

기초실험으로 CaCO_3 및 Kaolin계열 담체의 표면특성(SEM) 및 성분(EDXS)을 고찰하여, 1차 실험대상으로 CaCO_3 를 담체로 선정하였다. 코팅안료 배합에 있어 다양한 종류의 계면활성제를 처리한 후 제조한 녹색안료의 색상발현 실험을 한 결과 건조상태나 색상발현에서 비이온계, 음이온계열의 계면활성제를 첨가하였을 때 비교적 양호한 결과를 보였고, 첨가제(소포제, 분산제) 첨가시 녹색물질 배합농도에 차이를 보였으나, 음이온 계면활성제를 사용한 계면활성제 3이 안료 건조와 색상발현에 가장 적합하였다.

또한 계면활성제이외에 무독성재질의 유·무기 복합안료를 개발하기 위하여 최적 바인더 선정을 위한 추가연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 산학컨소시엄사업 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. 유럽연합(EU) 심의회, "유해물질 사용제한지침(RoHS)", 2003.
2. 최은경, 김상용, 박영환, "염료 및 안료 제품에 대한 EU 환경규제", 한국섬유공학회, Vol.5 No.3, pp150-154, 2001
3. 이진희, 남기대, 이향우, 주명중, "올리고머형 음이온성계면활성제 수용액에서 안료의 분산안정성", 한국유화학학회지, Vol.14 No.1, pp109-115, 1997
4. Lim, N.-Y. Lee, S. Y. Park, J. Kwak, J. Park, H. W, "Photocatalytic Activities of Titania Deposited Beads by FB-CVD as Operation Variables", JOURNAL-KOREAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, Vol.44 No.3, pp300-306, 2006