

플라스틱 착색제

서 영 관

1. 머릿 말

현재 플라스틱의 보급은 대단해서 천연자원이 적은 우리나라에서는 특히 플라스틱에 의존하는 경우가 많다. 플라스틱은 대량생산이 가능하며 강도있는 제품을 만들수 있고 다른재료에는 없는 특별한 성질을 가진 것을 만들 수 있다는 장점을 가지고 있어 일용잡화품, 전기 기구, 문구등 가정용품에서 기계부품, 콘테이너관계, 건축자재, 농수산용품등에 이용되고 이들 용도의 대부분이 착색되고 있다.

플라스틱에 착색을 하는 목적은 먼저 상품가치를 높이기 위한 장식효과로서 제품에 연속적인 염막을 형성하여 물체에 내한, 내충, 내유, 내약품등의 성능을 주고 그 표면을 보호하는 동시에 색채, 광택, 모양, 평활성등을 부여하여 미화 장식하거나 또는 방청, 방충, 곰팡이 방지효과를 올리는 수도 있고 방음, 방오, 방온 나아가서는 카본블랙에서의 플라스틱의 자외선보호 등의 보강효과도 줄 수 있다.

이와같이 플라스틱의 상품가치까지 좌우하는 안료는 충분히 그 특성을 파악해서 플라스틱의 종류, 성형법, 온도에 따라 사용해야 한다.

보통 착색에는 안료와 염료가 사용되는데 이중 안료란 백색또는 유색의 무기 화합물및 유기 화합물이며 미립자상태의 분말로 되어 있고 그대로의 상태로는 물체에 염착되는 성능이 없지만 비히클(vehicle)의 도움에 의해 물체에 고착되거나 또는 물체중에 미세하게 분산되어 착색된다. 한편 염료는 일반적으로 물, 기름, 용제 등에 녹는 유색의 유기 화합물로 용액상태 또는 분산상태에 있어서 스스로 물체에 염착되어 조색하는 성능을 갖고 있으나, 승화성(sublimation), 이행성(migration) 등의 결점을 가져 플라스틱 착색에는 그 사용량이 적으므로, 본 글에서는 주로 안료에 대해 다루기로 한다.

2. 본 문

2.1 안료의 분류

안료는 크게 유기안료와 무기안료로 나뉘는 외에 그 종류나 용도에 따라서도 여러종의 분류법이 있다.

2.1.1 색에 의한 분류

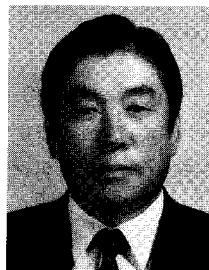
- ① 백색안료 : 이산화티탄, 산화아연 등
- ② 유색안료 : 흑연, 카본블랙, 프탈로시아닌 블루 등

2.1.2 형태에 의한 분류

- ① 분말안료 : 일반분말안료, 드라이컬러, 초미분말안료
- ② 습윤안료 : 페이스트 컬러, 마스터 배치, 프레쉬드 컬러

2.1.3 용도에 의한 분류

안료는 여러 분야의 착색제로서 염료를 제외한 모든 인공적으로 만들어진 것의 착색에 사용되고 있다. 도료 안료, 플라스틱용 안료, 화장품용 안료, 요업용 안료, 제지용 안료, 문구용 안료, 고무용 안료, 건축용 안료 등



서영관

1962~ 영남대학교 섬유공학과 졸업
1968
1992 경북대학교 경영대학원 수료
1993~ 제19대 Lions Club 309-D지구
1994 총재
1989~ (주)삼성색소공업 대표이사
현재

Staining Agents for Plastics

(주)삼성색소공업(Young Kwan Seo, Sam Sung Color Ind. Co. Ltd., 321-26, Sindang-dong, Dalseu-ku, Taegu, 704-200, Korea)

표 1. 안료의 분류

	분 류	주 요 종 류
유기안료	불활성아조안료	벤지딘옐로우, 한자옐로우, 레이크레드4P
	활성아조안료	레이크레드C, 카아민6B, 보드로우10B
	동탈로시아닌계 안료	프탈로시아닌블루, 프탈로시아닌그린
	염기성 염레이크	메틸바이올렛레이크
	산성 염레이크	퀴놀린옐로우레이크, 파스트스카이블루
	퀴나트리돈계안료	싱카시아레드B
	디옥사진계안료	디옥사진 바이올렛
카본블랙	축합아조계안료	크로모프탈
	카본블랙	
무기안료	크롬산 페로시아화물	황연, 징크크로미트, 몰리브데이트,오렌지 감청
	산화물	티탄백, 아연화, 백가라, 산화크롬그린
	황산화셀레늄화물	카드늄레드, 황산수은, 카드늄옐로우
	황산	황산바륨, 황산납
	탄산	탄산칼슘, 탄산마그네슘
	금속분말	알루미늄분
염료	유용성염료	오일블루, 오일레드
	분산성염료	셀리톤핑크

2.2 안료의 물리적, 화학적 성질

2.2.1 색

사람은 전자파 속에서 대략 380~780 nm에 걸친 파장대의 방사를 광으로서 느낄 수 있다.

전 파	적외선	가시광선	자외선	X선	γ선				
	20km	1mm	700nm	400nm	10nm	1pm(0.01Å)			
		750	700	650	600	550	500	450	400nm
적외선	적	등	황	녹	청	감	자	자외선	

안료의 색은 안료와 가시광선에너지와의 상호관계에서 생긴다.

가시광선 → 안료	화학구조	선택흡수	반사 → 시각을 자극
	결정형		투과
	입자의 대소		간섭
	분산성		회절
	기타		

안료의 삼원색은 빛의 삼원색과 달라서 황(파스트 옐로우, 크롬 옐로우), 적(마젠타), 청(시아닌 블루)이며 빛과 마찬가지로 다른 어떠한 색을 섞어도 발색할 수는 없다.

2.2.2 무기안료와 유기안료의 성질 비교

무기안료와 유기안료와의 일반적인 성질의 정성적인 비교를 하면 다음과 같다.

각각은 그 성질에 장단점이 있고 또 그 화학구조에 따라서도 차이가 있으므로 사용시에는 목적이나 조건에 따라 선택해야만 한다.

표 2. 안료의 성질 비교

성 질	무기안료	유기안료	성 질	무기안료	유기안료
비 중	크 다	작 다	내약품성	작 다	크 다
목적비중	낮 다	높 다	내수성	크 다	작 다
색의종류	적 다	많 다	내용제성	크 다	작 다
채 도	낮 다	높 다	내광성	크 다	작 다
착 색 력	작 다	크 다	내후성	크 다	작 다
은 페 력	크 다	작 다	내열성	크 다	작 다
흡 유 량	낮 다	높 다	가 격	낮 다	높 다

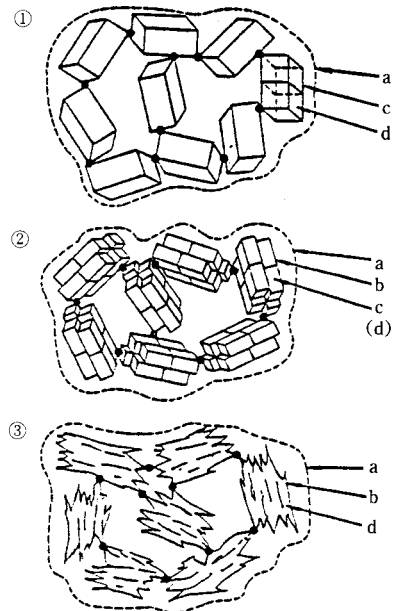
2.2.3 안료의 입자 상태와 성질

안료는 염료보다도 일반적으로 그 화학구조가 간단하기는 하나 비용해성이므로 결정형이나 친화성등의 문제가 복잡하며 집합도도 매우 크다. 집합도(集合度) 생장의 모양을 생각하면 우선 최초의 단결정이 여러개 모여 제1단의 집합(crystallinities)을 시작한다. 다음에 이 집합이 수십개 모여 총합되어 제2집합체(agggregates)를 만든다.

우리들이 실제로 사용하고 있는 안료는 이 제2집합체가 수십, 수백집합된것으로 소위 제3차 집합체(agglomerates)라고 불리는 것이다. 보통 3차 집합체를 2차 집합체까지 어떻게 능률적으로 분산시키느냐가 큰 문제이다.

또한 안료의 집합도는 안료의 성질에 영향을 준다.

착색력은 입자가 작아짐에 따라커지고 은페력은 안료의 굴절율이 클수록 표면반사가 증대하여 커진다.



a : 제3차 집합체 (Agglomerates)
 b : 제2차 집합체 (Aggregates)
 c,d : 제1차 집합체 (Crystal)

그림 1. 안료의 정의.

표 3. 안료의 집합상태와 성질의 관계

색 조	적 색 황 색 녹 색	명 색 도 색 력 색 광 색 제 색 피 색	집 합 도 大		집 합 도 小	
			정 색 적 색 을 리	색 색 색 색 브	황 색 녹 색 황 색	색 색 색 색 색 색
성 질	선 투 차 흡 내 용 부 은	명 투 명 투 색 광 제 성 피 성	그 올 불 투 小 小 小 大 大 大	음 음 명 명 小 小 小 大 大 大	막 막 투 투 大 大 小 小 小 小	음 음 명 명 小 小 小 小

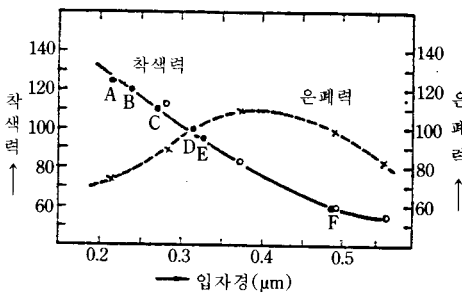


그림 2. 물리블레이트오렌지의 입자크기와 은폐력 착색력의 관계.

이상과 같이 안료의 광학적 성질은 입자의 굴절율, 흡수율, 입자의 크기에 따라 정해진다.

2.2.4 분산성

안료의 분산성은 안료가 플라스틱 성형품에서 색, 은폐력, 착색력등의 최대의 효과를 발휘할 수 있는 최적 입도까지 만드는 것이라 할 수 있다. 착색제의 제조공정이나 플라스틱의 성형공정에서 안료의 응집체가 생기지 않도록 하는 것이 좋다. 성형공정 및 착색제의 제조공정에서 응집체가 어떻게 생기는가를 다음 그림에서 보여주고 있다.

응집체 형성은 안료에 따라 다른데 일반적으로 유기안료와 카본블랙은 무기안료에 비해 응집이 쉽게 일어난다. 이것은 비표면적이 크기 때문만이 아니라 응집체의 경도와 탄성이 크기 때문이다. 안료농도가 높을수록 기벽과 pellet간, pellet과 pellet간에 큰 응집체를 형성하기 쉽다.

2.2.4.1 분산성의 평가

① 착색력 및 색에 의한 평가 실제 첨가량에 따라 희석 성형하거나 이산화티탄을 첨가하여 tint를 만들어 평가한다.

② 큰입자(coarse particles)의 분포수에 의한 평가

분산체중의 큰 입자의 분포수가 전체의 응집상태를 대표한다고 할 수 있다. 성형물의 육안으로 판정하는 방법과 광학현미경 (100배정도)으로 관찰하는 방법 등이 있다.

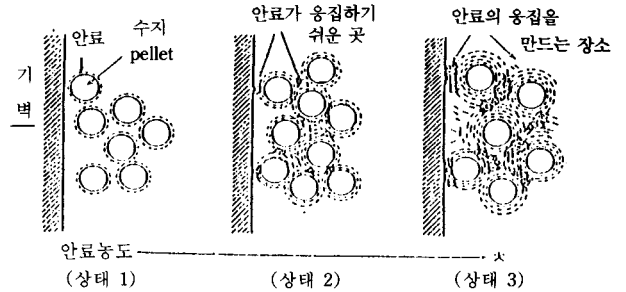


그림 3. 안료 응집체의 생성.

③ SCREEN PACK법

플라스틱에 착색제를 첨가하여 연속 압출 테스트를 행하여 스크린의 막힘 상태를 측정, 실제로는 수지압, 토출량, 스크린회전 토크 등의 시간적 변화를 측정함으로써 분산성을 평가한다.

2.2.4.2 분산불량이 플라스틱의 물성에 미치는 영향

① 외관성의 영향: 성형품 표면의 광택저하, 평활성 불량, 시이트, 파이프의 표면 거칠기의 원인이 된다.

② 기계강도의 영향: 충격강도 및 인장강도를 저하시킨다.

③ 성형성에의 영향: 성형시 생산성이 떨어지고 압출기 등으로 성형중에 다이 토출구에 열화 생성물이 축적되는 현상이 발생하는데 이것은 안료의 큰입자가 성형기의 내면에 부착되는 것이 원인이다.

④ 내후성에의 영향: 수지의 내후성을 향상할 목적으로 사용한 카본블랙의 경우 영향이 크다. 분산불량은 자외선 흡수등을 저하시켜 제품의 수명을 단축시킨다.

2.2.5 내열성

안료의 내열성은 그 용도, 가공방법, 피착색 물질의 진보에 따라 더욱더 중요한 인자가 되어 왔으며, 안료로서 요구되는 주요한 조건이다. 일반적으로 무기안료는 내열성이 크며 유기안료는 이에 뒤지기는 하나 개개에 대해서 그 화학구조에 따라 거의 결정된다. 성형 가공온도가 상승함에 따라 사용가능한 안료의 종류는 급격히 적어진다. 특히 성형온도가 300°C가 넘는 플라스틱에 사용할 수 있는 유기안료는 극히 제한되어 있고 무기안료가 주로 사용된다.

2.5.1 안료가 플라스틱의 열열화에 미치는 영향

안료가 플라스틱의 열열화에 미치는 영향은 다음의 2가지 경우가 있다고 생각된다.

① 성형과정에서의 열열화(고온 단시간 용융상태)

- 산화에 의한 폴리머의 분자량저하(폴리올레핀)

- 탈염산과 그것에 잇따른 산화열화(PVC)

- 가수분해에 의한 분자량저하(축합계 폴리머)

② 성형품 사용시의 열열화(저온 장시간 고체)

이 경우를 열노화성이라 부른다. 어느 경우에는 열열화에 의해 성형품의 강도가 저하되며 극단의 경우는 사용시

표 4. 안료의 종류와 내열성의 한계 및 용도

안료의 종류	온도의 범위	수 지 예
카드늄계, 프탈로시아닌계	300~350℃	폴리카보네이트
카드늄계, 프탈로시아닌계, 워칭계	150~350℃	폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌
카드늄계, 오일염료계	200~300℃	폴리프로필렌
불활성아조	50~200℃	폴리에틸렌, 폴리스티렌
활성아조	50~150℃	염화비닐
염료, 잉크	80~150℃	

파괴에까지 이른다. 일반적인 플라스틱은 금속과 접촉함으로써 쉽게 열열화가 촉진된다. 플라스틱의 열열화에 대한 안료의 영향으로서 다음과 같은 사례와 측정이 보고되어 있다.

폴리프로필렌에 대하여 감청(Fe), 프탈로시아닌 블루(Cu), 코발트 바이올렛(Co), 코발트 블루(Co), 프탈로시아닌 그린(Cu), 산화철(Fe) 등이 카르보닐기의 생성을 촉진하여 열열화를 촉진하고 군청(Na, Al), 크롬그린(Cr), 이산화티탄(Ti), 카드늄 레드 및 옐로우(Cd) 등은 열열화를 촉진시키지 않는다.

2.2.5.2 안료가 플라스틱의 자외선열화에 미치는 영향

안료의 플라스틱에의 영향은 다음의 3가지 유형으로 구분할 수 있다.

- ① 안료가 폴리머를 자외선열화로 부터 보호하는 것
예) 카본블랙, 카드늄 옐로우, 카드늄 레드, 벵가라, 산화티탄, 프탈로시아닌 블루프탈로시아닌 그린
- ② 안료가 폴리머의 자외선 열화를 촉진하는 것
예) 군청, 코발트 블루, 산화티탄, 대부분의 유기안료
- ③ 거의 영향이 없는 것
예) 산화티탄, 티탄 옐로우, 산화크롬, 황연

2.2.6 안료와 비히클의 관계

안료의 내광성은 이차적으로 물리성에 영향을 주나 일반적으로 결정형이 클수록 내광성은 향상된다고 한다. 또 안료의 내광성은 사용하는 비히클에 따라서도 크게 영향을 받는다. 가령 심한 예로서 유기안료에서는 내광성이 가장 좋은 것에 속하는 퀴나크리논계 안료를 알키드계, 멜라민계, 니트로 셀룰로오스계 안료에 사용한 경우 앞의 두 가지에 있어서는 매우 우수하기는 하나 니트로 셀룰로오스 래커에 사용한 경우는 뒤진다는 것이 나타나 있다. 그러므로 안료자체의 내광성에 대해서도 신중히 고려할 것도 중요하지만 비히클과의 상호작용, 반응성, 부생물 등에 의한 영향도 생각하며 사용할 필요가 있다.

2.3 플라스틱용 안료에 요구되는 성질

2.3.1 색채가 선명하고 착색력이 클것

상품가치가 색에 의해 좌우되는 시대이므로 기본적으로 선명한 색조를 지니는것은 불가결한 조건이다. 착색력이 큰 것은 착색 코스트의 절감, migration 및 crocking의 발생

표 5. HDPE의 내후성에 미치는 안료의 영향

안 료	Weater-O-Meter 폭로시간				
	0	500	1000	1500	2000
HDPE(natural)	100	81.4	63.9	57.7	24.7
Cadmium Yellow	100	90.4	65.4	31.7	12.0
Cadmium Red	100	98.9	94.6	41.3	23.9
Vengala	100	91.4	98.9	37.6	16.6
Condensed Azo Yellow(1)	100	95.9	53.4	30.1	7.5
Condensed Azo Yellow(1)	100	85.9	44.2	18.9	5.1
Quinophtalone Yellow	100	96.5	83.7	46.5	22.2
Condensed Azo Red(1)	100	100.0	36.6	11.8	3.0
Condensed Azo Red(2)	100	89.1	29.7	5.6	2.2
Perylene Red	100	98.9	89.9	39.3	15.3
Quinacridone Red	100	91.3	80.8	28.8	14.0
Phthalocyanine Blue	100	97.0	85.9	85.8	48.5
Phthalocyanine Green	100	98.9	100.0	98.0	99.1

(주) : 안료 첨가량 : 무기안료 0.3%, 유기안료 0.15%, 카본블랙 2.0 %

가능성 감소, 플라스틱의 물성변화 방지 등 여러면에서 유리하다. 일반적으로 염료>유기안료>무기안료의 순이다.

2.3.2 분산성이 양호 할것

가장 기본적인 요구성질로서 염안료의 입자분산성이 우수해야 되지만 착색제 자체의 폴리머 중에서의 회석속도도 우수하지 않으면 색일록 등 문제의 원인이 된다. 분산성은 플라스틱 제품의 외관(appearance), 색조에 큰 영향을 줄 뿐아니라 기계적강도, 내후성 등의 물성에도 관여하므로 착색제의 설계에 있어서 가장 중요한 요소가 된다.

2.3.3 내열성이 양호할 것

플라스틱의 성형가공온도에서 열분해를 일으켜 변색하는 염안료는 사용할 수가 없다. 일반적으로 내열성은 무기안료가 우수한 반면 염료, 유기안료는 약간 떨어진다. 안료가 플라스틱의 열열화를 촉진시키는 경우도 있으므로 플라스틱과의 상관성은 충분히 고려해야 한다.

2.3.4 내후(광)성이 양호할 것

옥외 용도의 플라스틱제품은 내후성변색, 물성열화가 제품설계상 중요한 요소가 된다. 내후광성은 주로 사용하는 염안료의 화학구조에 기인하는데 일반적으로 무기안료>유기안료>염료의 순이다. 염안료의 내후(광)성은 사용하는 수지에 의해서도 달라진다. Threne계 안료는 섬유에 염색한 경우에 우수한 내광성을 나타내지만 PVC에 사용하면 현저히 떨어진다. 또 유용성 염료는 폴리아크릴레이트 PS에서는 내광성이 좋으나 섬유소 에스테르에서는 쉽게 퇴색하는 경향이 있다, 합성수지의 노화에 직접 또는 간접으로 안료가 영향을 주는 경우가 있는데 카본블랙은 항산화제로서 PE의 내광성을 보장하는 역할을 한다.

2.3.5 내이행성이 양호할 것

플라스틱중의 각종 첨가제(가소제, 안정제 등)에 염안료가 용해되어 블리딩(bleeding)하는 경우와 플라스틱 자

체가 염안료의 용매가 되는 경우가 있다. 후자의 경우 예를 들면 PE(특히 고압법)는 가소제를 함유하고 있지 않아도 migration을 일으킨다.

일반적으로 무기안료는 문제가 없고, 염료, 유기안료 중에는 심한 것들이 많으므로 주의를 요한다. 유기안료 중에서 프탈로시아닌계 안료는 이러한 문제가 없다. 안료의 분산 상태가 불량하여 표면상에 안료입자가 노출되어 마찰에 의해 색이 묻어나오는 경우가 있는데 이것을 crocking이라 한다.

2.3.6 성형성을 나쁘게 하지 않을 것

PE, PP와 같은 결정성 플라스틱에 있어서 종류에 따라 결정화온도, 결정화속도 등이 변화하여 변형과 crack이 발생하는 경우가 있다. 유기안료중에서 특히 프탈로시아닌이 심하다.

2.3.7 사용목적에 대응하는 특수성을 지닐 것

- 전기절연성: 플라스틱의 대부분은 전기절연성이 좋아 전기기구, 전선, 절연재료 등 전기관계 제품에 많이 사용되고 있다. 전기절연성은 안료의 화학구조에 의해 좌우되는데 안료의 사용량 플라스틱의 조직구조의 상태 등에 의해서도 영향을 받는다.

- 내약품성: 세탁과 관련된 제품에는 비누와 알칼리에 대한 내성이 좋아야 하고 약품용기에는 내산, 내알칼리성이 특히 요구된다.

- 독성: 착색제는 일반적으로 독성이 없는 것이 바람직하지만 식품, 완구 등에는 특히 무독성이 중요한 조건이 된다.

2.4 플라스틱용 안료의 예

2.4.1 무기안료

① 산화티탄(Titanium Dioxide)

다른 백색안료에 비해 굴절률이 높고 입도가 가늘어서 백색도, 은폐력, 착색력 등의 광학적 성질이 우수하다. 또한 광이나 열에 대해서도 우수하고 내약품성도 우수하다. 산화티탄은 응집체 형성이 어려우므로 착색제로 사용할 때 분산성에 지장이 생기는 경우는 적다. 분산성의 차이는 주로 산화티탄의 표면처리가 다르기 때문이고 표면처리에는 무기처리와 유기처리가 있다. 산화티탄은 자외선을 차폐하여 플라스틱의 열화를 억제시키는 작용이 있지만 플라스틱이나 도막의 열화를 촉진시키는 작용도 크다.

② 티탄 옐로우

니켈안티몬 티탄옐로우($\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{OTiO}_2$; PY-53)과 크롬안티몬 티탄옐로우($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{OTiO}_2$; PB-24)의 2종류가 있다. 둘다 착색력과 색의 선명도는 그다지 좋지 않으나 내열성 및 내후성이 우수하여 거의 모든 플라스틱에 사용되고 있다.

③ 산화철계 안료

황색 산화철($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 벵가라(Fe_2O_3), 아연 Ferrite(ZnFeO_4) 및 철흑(FeO , Fe_2O_3) 등 네 종류가 사

용되고 있다.

벵가라는 내열성, 내후성이 양호하며 모든 플라스틱에 사용할 수 있는 반면 나머지는 내열성에 제약이 있기 때문에 용도가 제한되어 있다. 황색 산화철은 PVC에 널리 사용된다. 불포화 폴리에스테르에서 카본블랙의 사용은 경화제를 흡착하여 경화저해를 일으키기 때문에 이경우에 철흑을 사용한다.

④ 군청

선명한 색조를 띤 청색안료로서 각종 내성도 양호하여 프탈로시아닌 블루와 함께 잘 사용되고 있다. 내알칼리성이 떨어지고, 폴리올레핀의 자외선열화를 촉진하는 등 결점이 있으므로 사용시 주의를 요한다.

⑤ 크롬산 납계 안료

크롬산 납계안료로서 플라스틱에 사용되는 것은 황연, 크롬옐렌지, 몰리브덴레드의 세 종류가 있다. 색조는 선명하나 내열성, 내약품성(특히 내유화성)이 약하다. 내열성의 한계가 200°C 까지이므로 용도는 PVC, 열경화성수지에 집중으로 사용되고 있다. 납계안료의 사용은 안료의 무독성, 무공해화 추세에 따라 사용량이 대폭 감소하고 있다.

⑥ 카드뮴계 안료

카드뮴계 안료는 황색으로부터 적색에 이르는 색영역을 가진 선명한 색조의 안료이다. 내성도 내산성을 제외하고 우수하며 플라스틱용으로서 널리 사용되고 있다. 안료의 무공해화 추세에 따라 사용량이 대폭 감소하고 있다.

2.4.2 유기안료

① 아조계 안료

—아조레이크 안료(Azo Lake Pigments): 아조레이크 안료는 내열성 내후성 등이 우수하지 않으므로 일부 LDPE에 사용될수 있는 것도 있으나 대부분 PVC 및 열경화성수지(페놀, 에폭시, 폴리에스테르 우레탄 등)에 사용된다. 색조가 선명하고 착색력이 크며 가격이 저렴하므로 이들의 용도에 다량으로 소비되고 있다.

—디아릴라이드 안료(Diarylide Pigments): 디아릴라이드 안료로서 디아릴라이드 옐로우와 피라졸론레드가 있다. 내열성, 내후성 등이 그다지 강편은 아니고 PVC를 중심으로 사용되고 있다.

—벤즈이미다졸론 안료(Benzimidazolone Pigments): 이 계통의 안료는 내성면에서 중급부터 일부 고급안료까지 있고 색상도 황, 등, 적, 갈색까지 분포해있다. 용도는 PVC, PO가 중심이고 ABS등에도 사용가능한 것도 있다. 이 계통의 안료는 도료, 인쇄잉크 등에도 사용되는데 특히 중급안료로서 용도가 넓은 중요한 안료이다.

② 프탈로시아닌

—프탈로시아닌 블루(Phthalocyanine Blue): 이계통의 안료는 각종 플라스틱에 널리 사용되고 있다. a-form은 고온(200°C 부근)에서 b-form으로 결정 전이하여 착색력이 약하게되고 색상이 황미를 띄므로 PVC 및 열경화성 수지등

성형온도가 낮은 플라스틱에 사용되고 있다.

- 프탈로시아닌 그린(Phthalocyanine Green) : 고염소화 프탈로시아닌과 저브롬화프탈로시아닌이 각종 플라스틱에 널리 사용된다.

③ 축합다환안료

- 이소인돌리돈(Isoidolinone Pigment) : 이들 안료는 내열성, 내후성 등이 유기안료중에서 우수하여 카드뮴계 안료의 대체품으로 중요한 안료이다.

- 퀴노프탈론 안료(Quinophthalone Pigments) : 내열성, 내후성 등이 우수하나 폴리올레핀의 자외선열화를 촉진시키는 결점이 있다.

- 페릴렌계 안료(Perylene Pigments) : 내후성은 퀴나크리돈에 버금가는 수준이고 내열성은 엔지니어링플라스틱에도 사용가능한 정도로 높다. 이 중에서도 perylene red 는 색조가 특히 선명하여 널리 사용되고 있다.

2.4.3 카본블랙(Carbon Black)

현재 플라스틱용으로는 도전성을 목적으로한 도전성 카본블랙과 아세틸렌 카본블랙을 제외하고 대부분이 furnace black이 사용된다. 플라스틱에 카본블랙을 사용하는 목적은 착색과 내후성향인데 용도면에서의 요구도에 따라 입자지름이 15 μ m부터 수십 μ m까지 흡유량, pH 등 다양한 furnace black이 사용되고 있다. 카본블랙을 첨가함으로써 거의 모든 플라스틱의 내후성을 향상시킬 수 있기 때문에 그 용도는 특히 중요하다.

2.4.4 염료

염료는 승화성(sublimation)이 있고 내후성이 약하며 이행성(migratidon)이 쉬운 결점 등이 있기 때문에 안료에 비해 사용량이 적다. 플라스틱용 용용성염료(solvent soluble dyes)를 중심으로 사용된다. 용도는 PS, ABS가 중심이고, 그외 PS, PMMA, NYLON, PC, 폴리에스테르(PET, PBT), PPO, PPE 등에 사용되는 경우도 있다. 폴리올레핀에는 일체 사용되지 않는다.

2.5 플라스틱용 안료의 유해성

2.5.1 무기안료

플라스틱에 사용되고 있는 무기안료로서 규제대상이 되고 있는 것은 황연, 몰리브덴레드, 카드뮴엘로우, 카드뮴레드 등 Pb, Cd의 중금속을 함유한 것들이다. 이들 안료를 제조 또는 취급하는 경우에는 대기중에 분진비산, 폐수방류(무처리) 등이 규제되어 있고, 또한 이들 안료를 함유한 플라스틱폐기물은 유해산업폐기물로서 규제되고 있다.

납 및 카드뮴계 안료자체는 불용성이며 플라스틱중에 존재할 때는 소수성(hydrophobic)의 고분자에 둘러싸여 있으므로 그 용출은 극히 미량이라고 생각한다. 따라서 안료 분말의 취급, 플라스틱 폐기물의 소각시의 가스분진화 및 화합물변화 등에는 극히 신중하게 대처할 필요가 있으나 착색한 플라스틱제품을 극도로 두려워할 필요는 없다고 생각된다. 그러나 토탈개념의 환경오염방지, 무공해화를 배

표 6. 각종 금속원소의 독성

원소	독성	화합물	독성
Ti	독성 적음	TiO ₂	독성 없음
Zn	독성 적음, 인체필수원소	ZnO, ZnS	독성 없음
Cd	독성 있음	CdO	독성 있음, 최고작업농도(0.1mg/m ³)
		CdS	독성 적음
Hg	중기는 독성있음	HgS	독성 없음
		HgO	맹독
Se	독성 있음	CdSe	독성 있음
Pb	독성 있음	PbO	맹독, 분진도유해
		PbCrO ₄	맹독
		Pb ₂ O(CrO ₄)	맹독
Sb	독성 있음	Sb ₂ O ₃	LD ₅₀ =20g/kg
Cr	3가는 독성없음 6가는 독성있음	Cr ₂ O ₃	독성 없음
		PbCrO ₄	맹독
Ni	경구독성적음	NiO	불용독색독말
Co	독성 없음, 조혈원소	CoO	독성 없음
Fe	독성 없음, 조혈원소	Fe ₂ O ₃	독성없음, 분진15mg
Ba		수용성염료	맹독
		BaSO ₄	독성 없음, 물에 불용

경으로 하여 세계의 추세가 납, 카드뮴계 안료의 사용을 금지하는 방향으로 움직이고 있는 것을 부인할 수 없다.

따라서 납 및 카드뮴계 안료의 대체품의 개발이 진전되어 왔는데 현재로는 다환계 고급유기안료, 유기안료와 염료의 조합, 무기-유기 복합안료 등이 소개되고 있는 정도이다. 이 이외의 무기안료로서 플라스틱용으로서 분진의 규제 대상이 되고 있는 것은 산화철, 카본블랙, 산화티탄, 규산계를 함유한 충전제(filler) 등이 있다.

2.5.2 유기안료

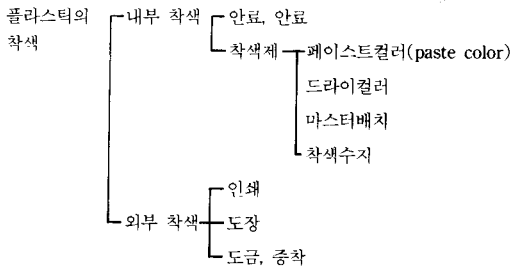
유기안료의 불용성(insolubility)과 화학적 불활성(chemical inertness)의 성질때문에 대부분의 유기안료는 비독성(non-toxic)으로 미국의 연방유해물질규칙에서 규정하고 있다. 미국의 FDA는 프탈로시아닌 블루와 그린을 비롯한 유기안료는 작업장에서의 노출에 의한 인체유해성이 없다는 것을 인정하고 있으며 또한 장난감, 완구류의 착색, PP수출 봉합사의 착색, 식품포장용 플라스틱용기 등에 사용할 수 있다고 인정하고 있다.

플라스틱용 유기안료중에서 Ba-laked pigments 예를 들면 pigment red 53 : 1, pigment red 48 : 1과 같은 안료중에 함유된 가용성 바륨(soluble barium)이나 프탈로시아닌계 안료중의 잔존구리이온 등이 문제가 될수 있으나 이들 가용성 금속이온들은 안료 제조시 정제공정을 통해 충분히 제거되며 실제로 플라스틱착색시에는 1% 미만의 함량이므로 이들 가용성 금속으로 인한 문제는 없다고 보아야 한다. 그러나 이들 안료를 취급할 때는 작업장의 환경이 충분한 상태에서 취급하는 것이 좋다.

2.6 플라스틱 착색제의 종류

플라스틱의 내후성을 향상시키고 용기의 내용물을 빛에 의한 변질로부터 보호하는 등 착색제는 플라스틱이 갖고

있지 않는 기능을 부여하는 기능제로서의 용도가 넓다.
 플라스틱의 착색방법은 다음과 같이 내부착색과 외부(표면)착색으로 크게 나눌 수가 있다.



2.6.1 Paste Color(Toner Color)

① PVC용 Paste Color

PVC의 가소제인 DOP에 안료를 20~70% 함량으로 분산시킨 것이다.

연질 PVC에 주로 사용되고 kneader, banbury mixer 등을 사용하여 compounding 할 때 다른 안료와 함께 투입한다. 안료농도는 사용안료의 함유량에 의해서 달라지는데, 안료농도를 높이면 페이스트 컬러의 점도가 상승하여 취급이 불편하게 되고 분산성의 문제가 발생하므로 통상 무기안료는 70%, 유기안료가 50%, 카본블랙은 40%가 상한이 된다. 제조방법은 안료 프레스케이크(presscake)를 사용하는 flushing법과 건조분말안료와 DOP를 혼련하는 방법이 있는데, 전자는 안료 프레스케이크의 공급에 제한이 따르므로 거의 예비혼합(premix)하여 안료표면을 DOP로 잘 습윤시킨다.

이 혼합물을 주 분산기인 3-Roll Mill에서 목적하는 색과 분산도를 얻을때까지 milling한다. 3-Roll Mill이외에 Sand Mill 등도 점도가 낮은 경우에는 사용되고 있다. 또 비히클(Vehicle)로서는 DOP이외의 가스도도 사용대상 컴파운드의 성질에 맞추어 사용되기도 한다.

② 열경화성수지용 Paste Color

불포화 폴리에스테르용, 에폭시용, 폴라우레탄용이 대표적이다.

이들의 액상 불포화 폴리에스테르, 액상 에폭시수지, 폴리올(Polyol)등을 비히클(Vehicle)로 하여 PVC용 Paste Color와 거의 동일한 방법으로 제조한다. 비히클은 용도에 따라서 구조, 분자량 등이 다른 것을 선택한다.

③ 액상 컬러(Liquid Color)

액상 컬러는 착색성형의 목적으로 개발된 액상 컬러 시스템에 사용되는 착색제이다. 액상 컬러를 직접 성형기에 공급하는 것으로서 수지와 컬러의 예비혼합이 필요없다.

2.6.2 Dry Color

Dry Color는 코스트가 가장 낮은 착색방법으로서 대부분의 열가소성 수지에 많이 사용되고 있다. 또 착색수지용

표 7. 분산제의 물성

분산제	조성식	용점 (°C)	금속 함유량	분자량
Ca-Stearate	CaSt ₂	150~155	6.5~7.0	606
Al-Stearate	Al(OH)St ₂ /AlSt ₂	110~125	3.5~4.0	약 600
Mg-Stearate	MgSt ₂	116~121	4.0~4.5	590
Ba-Stearate	BaSt ₂	225 이상	19.5~20.5	703
Zn-Stearate	ZnSt ₂	110~122	10.0~11.0	631

착색제로서 널리 사용되고 있다. Dry Color는 안료와 분체상의 분산제를 혼합한 착색제로서 분산제의 역할은 다음과 같다.

① 미세한 분산제가 안료입자 사이에 분포하여 수지와 혼합하거나 성형기중에서 용융 전에 압축을 받았을때 안료의 응집을 막는 역할을 한다.

② Dry Color를 수지pellet의 표면에 균일하게 부착시킨다.

③ 성형기중에 수지보다 먼저 용융하여 액상으로 되어 안료표면을 둘러싸 안료의 응집을 막는다.

④ 안료표면을 습윤(wetting)시켜 수지가 용융되었을때 안료가 수지중에 쉽게 혼합되게 한다.

따라서 분산제는 미세해야하고 용점이 성형수지보다 낮아야 하며(80~150°C) 용융되어 안료표면에 습윤이 잘되고 수지와와의 상용성이 좋아야 한다.

대표적인 분산제의 물성은 표 7과 같다.

이들 분산제는 단독 또는 복잡한 것을 적절하게 선택하여 사용하는데 선택기준은 경험에 의한 것이 대부분이다.

2.6.3 MasterBatch

Master Batch란 base resin중에 고농도로 염료와 안료를 착색분산시켜 pellet상, chip상, flate상등의 형태로 만든 것을 말한다. 이것은 압출기와 Mixing Roll을 사용하는 공정에 적당한 착색제로서 플라스틱의 압출성형및 사출성형시 착색과 성형가공이 동시에 이루어지므로 pigment분산제로 특히 단색에 사용하기 편리하다.

한편 Master Batch는 생산원가를 절감시키고, 불량율을 극소화하여 생산수율을 높이는 경제적인 면과 작업을 용이하게 하고 오염을 해소하는 환경적인 면의 장점을 가지며 제품에 균일한 색상을 부여할 수 있고, UV protect등 고품위 제품을 얻을 수 있어 널리 사용되고 있다.

3. 맺음말

지금까지 미약하나마 안료에 대해 전반적인 원리와 플라스틱에 어떤 방법으로 응용되고 있는가를 다루었다. 자료와 지식의 부족으로 보다 자세한 내용을 다루지 못해 아쉬우나, 플라스틱이 중요한 재료로서 인정받고 있고, 또 디자인과 색상면에서 소비자의 요구가 날로 고급화, 다양화해져

가는 추세에 있으므로 기계공학산업과 연계한 고품위 안료 생산 및 개발 등이 절실히 요청되고 있음은 의심할 여지가 없다. 더구나 현재 강조되고 있는 환경문제로 안료를 어떻게 오염없이(low-dusting) 현재 작업에 이용하는가에 대한 연구, 더불어 여러가지 첨가제-산화방지제, 광안정제, 대전방지제, 난연제등-와 고른 분산성을 가지며 어떤 가공조건하에서도 무리없이 쓸 수 있는 안료의 설계는 우리나라 안료산업이 꼭 해결해야 할 문제이다.

참 고 문 헌

1. B-Honigmann, *J. Paint Technology*, **38**, 77 (1966).
2. *Ind. Eng. Chem.*, Aug., 1955, p. 1505.
3. 안료입문.
4. 월간지, "塗裝技術"(일어판).
5. 도료학, 三原一幸.
6. Master Batch 가공 및 응용기술(KIT).