

## Enhancement in the physical properties of inorganic pigment layer in the color block by incorporation of a liquid additive

D.M. Lee, D.W. Park\*, J.H. Lee\*, S.M. Kim\*, D.Y. Kim\*, J.J. Kim\*\*, J.K. Kim and H. Cho†

Department of Nanosystem and Nanoprocess Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

\*Department of Materials Engineering, Miryang National University, Miryang 627-706, Korea

\*\*Taemyung Co., Ltd, Kimhea 621-872, Korea

(Received September 14, 2006)

(Accepted September 29, 2006)

**Abstract** Effects of a carboxylated styrene-butadiene-based liquid additive on the microstructure, mechanical strength and decolorization resistance of inorganic pigment layer in the color block have been examined. More dense inorganic pigment layer characterized by lower apparent porosity, lower water absorption and uniform pigment distribution has been achieved by incorporation of a liquid additive. Also significant enhancements in the mechanical strength and decolorization resistance have been observed.

**Key words** Color block, Inorganic pigment, Liquid additive, Carboxylated styrene-butadiene, Mechanical strength, Decolorization resistance

## 액상 첨가제에 의한 칼라 보도 블록 무기 안료층의 특성 향상

이동명, 박동욱\*, 이준희\*, 김상민\*, 김대영\*, 김정조\*\*, 김진곤, 조현†

부산대학교 나노시스템공정공학과, 밀양, 627-706

\*밀양대학교 신소재공학부, 밀양, 627-706

\*\*(주)태명, 김해, 621-872

(2006년 9월 14일 접수)

(2006년 9월 29일 심사완료)

**요약** Carboxylated styrene-butadiene계 액상 첨가제가 칼라 보도 블록 무기 안료층의 미세구조, 기계적 특성 및 탈색 저항성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 액상 첨가제를 첨가함에 따라 겉보기 기공률과 흡수율이 감소한 더 치밀한 미세구조와 균일한 안료 분포를 나타내는 무기 안료층을 얻을 수 있었다. 또한 기계적 강도 및 탈색저항성이 현저히 향상됨을 확인하였다.

### 1. 서론

최근 산업성숙기로 접어면서 각종 토목 및 건축 구조물들도 회색 일변도의 규격화, 획일화된 기존의 틀에서 벗어나 다양한 칼라 및 디자인을 부여하여 도시 미관을 개선하는데 많은 사회적 투자가 이루어지고 있다. 또한 각종 사회복지를 위한 기반시설 및 스포츠·레저, 생활체육 문화에 대한 사회적 관심과 요구가 급증함에 따라 다양한 color 및 형태의 보도 블록, 자전거 전용도로, 하안

제방 및 시설물, 공원산책로 시설 등 안료(pigment) 수요 시장이 급성장해오고 있는 추세이다. 그동안 석유화학산업의 발전에 의존하여 국내외적으로 페인트 등 유기질 안료 개발에 치중하여 왔기에 무기질 안료 개발에 대한 국내 기술기반은 상대적으로 취약하고 현재 거의 대부분의 토목 및 건축 구조물, 칼라 보도 블록 등에는 주로 분체 무기 안료가 주로 사용되고 있다[1-4].

그러나 기존 분체 무기 안료를 적용한 칼라 보도 블록의 경우 다양한 기후조건 및 응력 등 외부환경에 노출되는 상부 안료층의 기계적 특성(강도 특성)과 color 탈색에 대한 저항성으로 대표되는 내구성이 취약함에 따라 발생하는 짧은 제품 수명 및 재시공으로 인한 경제적 손실 등의 문제점이 대두되고 있으며 이를 해결할 수 있는

†Corresponding author

Tel: +82-55-350-5286

Fax: +82-55-350-5653

E-mail: hyuncho@pusan.ac.kr

새로운 무기 안료 제품 또는 혼화제 개발에 대한 산업적 요구가 급증해 오고 있다[5-7].

본 연구에서는 가장 대표적인 녹색 보도 블록 상부 무기 안료층의 내구성 향상을 확보하기 위하여 기존 무기 안료층의 강도 특성 및 탈색저항성에 미치는 첨가제의 영향에 대하여 조사하였다. Carboxylated styrene-butadiene (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)계 액상 첨가제를 녹색 무기 안료층에 일정량 첨가함에 따라 무기 안료층의 기공률과 흡수율이 감소하고 구성 성분 간 결합력 향상을 유도함으로써 압축 및 인장강도 특성이 현저하게 증진되는 동시에 더 우수한 탈색 저항성을 나타냄을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

시멘트, 무기 안료, 골재 등 주요 성분에 대해 액상 첨가제를 5 wt% 첨가한 녹색 무기 안료 시제품(TM-510S)과 기존 분체 무기 안료 시제품(TM-510)의 겉보기 기공률, 흡수율 및 미세구조를 분석하였다. 두 종류의 혼합체를 성형 전용 금속 몰드에 충전한 후 연속타동방식으로 가로 5 cm, 세로 7.5 cm, 두께 1.5 cm의 시제품을 동일한 조건으로 가압 성형하였다. 성형된 시험체는 대기 중에 노출된 상태로 직사광선이 차단된 곳에서 30일간 양생하였다. 양생된 시제품의 겉보기 기공률과 흡수율은 아르키메데스법으로 조사하였으며, 자동연마기(Struers RotoPol 25/RotoForce 4)에서 연마한 후 광학현미경(Olympus BX60M)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

TM-510S와 TM-510 시제품의 압축 및 인장 강도 비교 분석은 두 종류의 혼합체를 KS F 2477(시멘트 공시체의 강도 시험 방법), KS L 5104(시멘트 공시체 인장강도 실험)에 의거하여 규격 몰드에서 가압 성형하고 각각 3, 7, 28일간 양생한 후 실시하였다. 강도 측정 시 신뢰도 제고를 위하여 각 양생 기간에 대하여 각각 10개의 시편에서 얻어진 측정치를 평균하였으며 압축 및 인장강도 시험 조건을 Table 1에 나타내었다.

TM-510S 및 TM-510 2종의 시제품의 탈색저항성을 비교하기 위하여 내수내후성 및 화학적 성분 변화 분석을 하였다. 동일한 크기의 TM-510S 및 TM-510 2종 시제품을 35~40°C의 일정 온도로 유지된 항온조 내에 위치시키고, 근자외선에서 가시광선 영역의 파장범위를 갖

Table 1  
Test conditions for compressive and tensile strength analysis

Compressive strength		Tensile strength	
test area	0.001274 m <sup>2</sup>	test area	0.006452 m <sup>2</sup>
Cross head speed	1.0 mm/min	Cross head speed	6.0 mm/min
Full scale load range	100 kN	Full scale load range	10,204 kgf

는 광을 연속적으로 조사한 상태에서 시편이 충분히 젖을 정도의 수분을 가해준 후 완전히 건조시키는 과정을 반복하면서 강제적인 탈색을 유도하였다. 내수내후성 분석은 0~120시간의 범위에서 실시하였으며 각각 36, 84, 120 시간 이후에 시편 내에 존재하는 대표적인 발색 성분 중의 하나인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 변화를 에너지 분산형 X선 분석법(EDX)으로 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

동일한 무기 안료 함량 및 성형조건으로 제작된 TM-510S 및 TM-510 시제품의 겉보기 기공률 및 흡수율 분석 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. 그래프에서 보듯이 TM-510S 시제품이 TM-510 시제품에 비해 현저히 낮은 겉보기 기공률을 나타내어 더 치밀한 소지를 이루고 있는 것으로 조사되었다. 이는 액상 첨가제를 첨가함에 따라 일정한 수준의 점도를 가지는 액상 첨가제가 각 구성성분 간에 존재하는 공극을 채우거나 미세

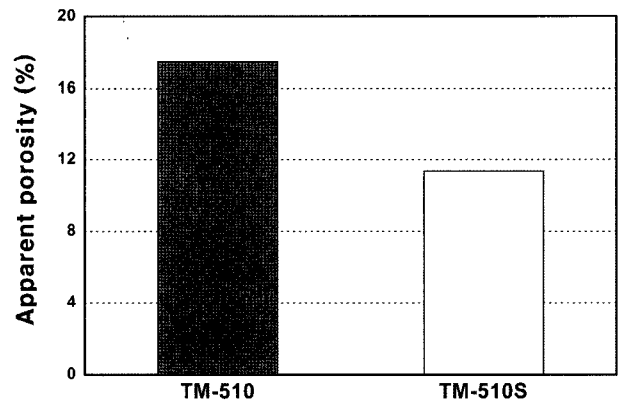


Fig. 1. Comparison of apparent porosity values measured from TM-510S and TM-510 with incorporation of a liquid additive.

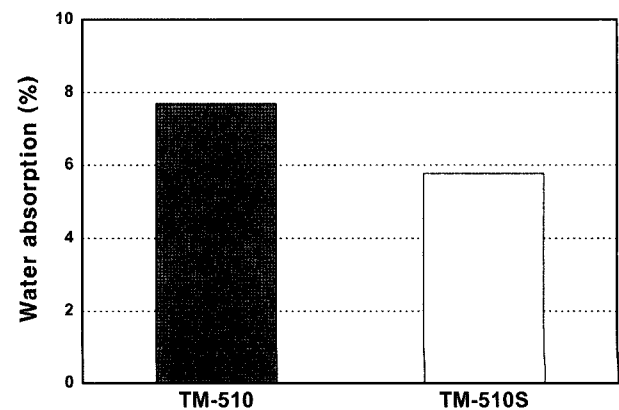


Fig. 2. Comparison of water absorption values measured from TM-510S and TM-510 with incorporation of a liquid additive.

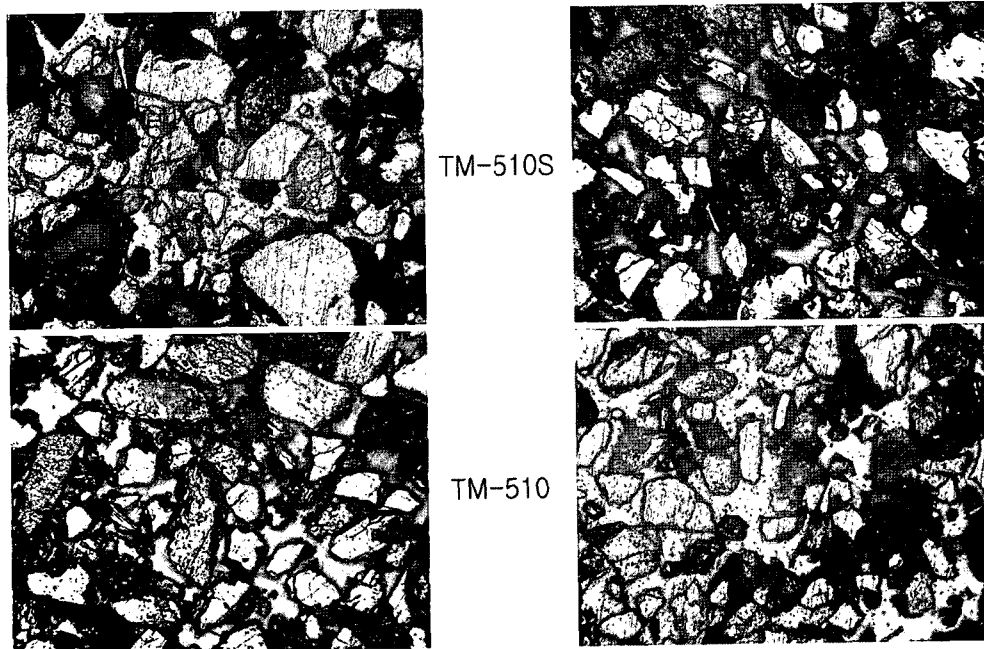


Fig. 3. Optical micrographs of TM-510S and TM-510 (magnification :  $\times 100$ ).

한 입도를 가지는 시멘트 또는 안료 분체가 제품 내에 존재하는 공극으로 이동해서 공극을 채울 수 있도록 하는 윤택작용을 함으로써 좀 더 치밀한 소지 제조가 가능한 것으로 판단되며, 이러한 결과는 제품의 기계적 특성(강도 특성)과 밀접한 연관성을 가지게 된다.

TM-510S, TM-510 두 종류 시제품에서 측정된 흡수율 분석 결과는 겉보기 기공률 분석 결과와 동일한 경향성을 나타내고 있다. 칼라 보도 블록은 외부 기후에 노출된 옥외에 설치되고 우천과 건조가 반복되는 국내 기후 특성상 흡수율은 우천 이후 상부 무기 안료층이 완전히 건조되는데 필요한 소요시간을 가름하는 척도가 될 뿐만 아니라 미세구조, 기공률 등과 함께 제품의 내구성 즉 칼라 탈색 저항성에 직접적인 영향을 미치게 된다.

Fig. 3에 광학현미경을 이용하여 관찰한 TM-510S, TM-510 시제품의 미세구조를 비교하였다. TM-510S의 경우 사진에서 보는 바와 같이 녹색 칼라의 안료층(흑백 사진의 경우 짙은 회색 영역)이 골재 주위를 촘촘히 에워싸는 형태를 이루면서 전체적으로 관찰한 면적에 걸쳐 균일한 분포를 이루고 있는 반면에 TM-510의 경우 안료층이 시편 전 면적에 걸쳐 균일하게 분포되지 않고 특정한 영역에 편중되어 분포하고 있을 뿐만 아니라 TM-510S에 비해 골재 주위에 분포된 안료층의 두께도 상대적으로 더 얇게 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉, 액상 첨가제를 첨가함에 따라 무기 안료와 골재 등 각 구성성분 간 혼합 효율을 향상시켜 시제품 전체 면적에 걸쳐 더 균일한 배합비율 분포를 확보하는 효과를 나타내는 것으로 판단하였다.

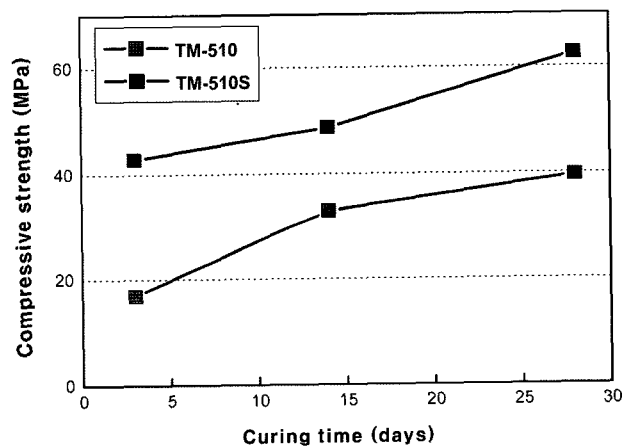


Fig. 4. Compressive strength of TM-510S and TM-510 with variation of curing time.

TM-510S, TM-510 2종의 시제품을 각각 3일, 7일, 28일 간 양생한 후 측정된 압축강도 및 인장강도 분석 결과를 Fig. 4와 5에 도시하였다. 그림에서 보듯이 TM-510S 시제품이 TM-510 시제품에 비해 월등히 향상된 압축 및 인장강도 특성을 나타냄을 알 수 있다. 압축 강도의 경우 액상 첨가제를 첨가함에 따라 동일한 양생기간에 대해 TM-510S가 TM-510에 비해 평균 1.7배 정도 향상된 결과를 나타내었고, 인장강도의 경우 28일 양생기간을 기준으로 1.5배 정도 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 압축 및 인장 강도 특성 향상은 첨가된 액상 첨가제가 결합체의 역할을 수행하여 시편의 전 영역에 걸쳐 각 구성 성분들 간의 물리적 결합력을 균일하게

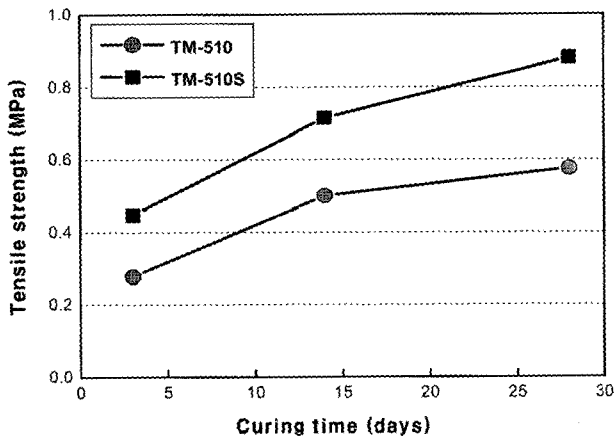


Fig. 5. Tensile strength of TM-510S and TM-510 with variation of curing time.

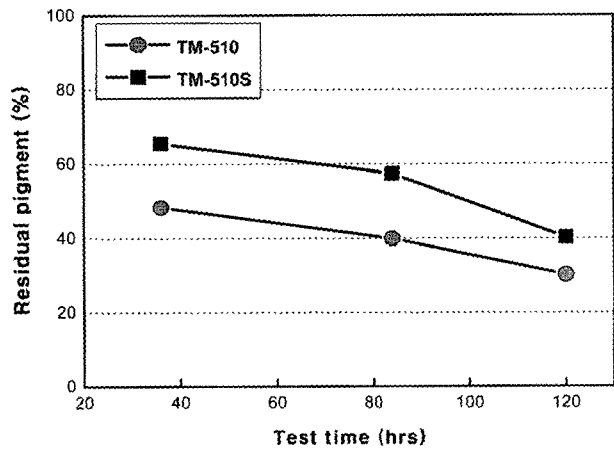


Fig. 6. Weather-O-meter test results of TM-510S and TM-510 with variation of time.

강화시키는 동시에 Fig. 1에서 제시한 바와 같이 TM-510S가 TM-510에 비해 동일한 평균 입경 조건 하에서 더 낮은 겔보기 기공률 즉, 더 치밀한 미세구조를 가져 더 우수한 강도 특성을 나타내는 것으로 생각된다. 강도 특성 향상은 무기 안료층의 특성을 평가하는데 있어서 매우 중요한 기계적 내구성의 향상을 의미하는 것으로써 칼라 탈색 저항성과 함께 제품의 수명 연장에 직접적인 영향을 미치게 된다.

Fig. 6에 TM-510S 및 TM-510 2종의 시제품의 내수 내후성 test에 의한 강제적인 탈색을 실시하면서 각각 36, 84, 120시간 이후에 시편 내에 존재하는 대표적인 칼라 발색 성분 중의 하나인  $Fe_2O_3$  함량 변화를 분석한 결과를 나타내었다. 내수내후성 test를 실시하기 전에 시편 내에 존재하였던 최초  $Fe_2O_3$  함량과 비교할 때, 우선 TM-510S 시편이 TM-510에 비해  $Fe_2O_3$  함량 감소 속도가 더 낮고 120시간 동안의 내수내후성 test 이후 최초  $Fe_2O_3$  함량의 60%가 잔류하는데 비해 TM-510은 최초 함량의 70% 가량이 소실된 것으로 조사되어 액상

첨가제를 첨가함에 따라 무기 안료층의 탈색 저항성이 크게 향상되었음을 확인하였다.

액상 첨가제에 의한 color 탈색 저항성 향상 기구를 이해하기 위해서는 TM-510S의 기공률/흡수율, 구성 성분 간 결합력, 미세구조 등 여러 요인의 복합적인 효과를 고려하여야 한다. 무기 안료층의 탈색은 무기 안료 성분의 자연 증발(휘발)에 의한 소실과 수분에 의한 용출/물질이동 소실에 의해 발생하게 된다. 이 두 가지의 서로 다른 소실 기구는 모두 무기 안료층의 기공률/흡수율 및 안료 성분과 기타 골재 및 시멘트 성분과의 결합력과 직접적인 연관이 있다. 즉 무기 안료층의 기공률/흡수율이 낮을수록 제품 내의 안료 성분 소실에 참여할 수 있는 수분의 총량과 용출/물질 이동 통로의 전체 체적이 감소하게 되어 안료 성분 소실을 억제하게 될 것이다. 또한 안료 성분이 균일하게 분포된 미세구조를 가지면서 구성 성분 간의 결합력이 강할수록 안료 성분 함량 감소에 대한 저항성은 증가하게 될 것이다. 이러한 요인에 기인하여 앞에서 제시한 바와 같이 TM-510에 비해 더 낮은 기공률/흡수율, 더 높은 안료 성분 분포 균일도와 더 강한 구성 성분간 결합력을 나타내는 TM-510S가 더 우수한 칼라탈색 저항성을 나타내는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

Carboxylated styrene-butadiene계 액상 첨가제를 첨가함에 따라 칼라 보도 블록 상부 무기안료층의 특성이 향상됨을 조사하였다. 일정 비율의 액상 첨가제를 첨가한 무기 안료 시제품이 기존 분체 무기 안료 시제품에 비해 더 치밀한 미세구조와 시제품 전 면적에 걸쳐 더 균일한 안료 성분 분포를 나타내었다. 또한 액상 첨가제가 구성 성분간 결합력을 증진시키는 결합제 역할을 함으로써 시제품의 압축 및 인장 강도 특성이 향상될 뿐만 아니라 더 우수한 탈색 저항성을 나타냄으로써 칼라 보도 블록 제품의 내구성을 현저하게 증진시키는 것을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Cischem.com. CO., Ltd, "Report on domestic and international market for paints & coatings and related environmental issues" (Cischem.com. CO., Ltd, 2006) p.60.
- [2] The Freedonia Group, "Pigments to 2009: Inorganic, Organic and Specialty" (The Freedonia Group, 2005) p. 34.
- [3] Global Industry Analysts, "Pigment & Dyes" (Global Industry Analysts, 2005) p. 103.
- [4] D.S. Shin, B.J. Lee and S.H. Park, "Studies on the

papermaking and coating of domestic inorganic pigments for the substitution of imported pigments for paper”, J. TAPPIK 20 (1988) 7.

- [ 5 ] Korea Concrete Institute, “Admixture materials for concrete” (Geomoondang, Co, Ltd, 2001) p.105.  
[ 6 ] Y.J. Kwon and J.M. Kim, “ReFresh systems for the

improvement in the durability, load carrying capability and aesthetic view of facilities: The origin and management for efflorescence occurred in concrete facilities’ (Hongyong General Construction, Co., Ltd, 2001) p.310

- [ 7 ] K.D. Oh, “Development of pigments for cement blocks’ (2000).