

카민이 코팅된 마이카 펄 광택안료의 제조 및 특성

이동규[†] · 이진화 · 박선영*

충북대학교 공과대학 공업화학과, (주)젠텍*
(2008년 9월 10일 접수 ; 2008년 12월 18일 채택)

Preparation and Characteristics of Carmine coated Mica Pearlescent Pigment

Dong-Kyu Lee[†] · Jin-Hwa Lee · Seon-Young Park*

Department of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University
Cheongju 361-763, Korea

*Xentech Co., Songjeong-Dong, Heungdeok-Gu, Cheongju, 361-290, Korea

(Received September 10, 2008 ; Accepted December 18, 2008)

Abstract : We make high-functional inorganic-composite pearlescent pigment material that coated with carmine on the plate-type particle such as mica. In this experiment, we synthesized composite powder using pH control precipitation method. We make an experiment with changing as synthesis factors that are concentrations of starting material and precipitation materials. We analyzed pearlescent powder's shape, and crystallization with FE-SEM, XRD, and EDS. Optimum condition for preparation of carmine coated mica pearlescent pigment is pH 4.5~5.5.

Keywords : carmine, pearlescent pigment, mica

1. 서론

최근 새로운 화장품의 종류와 유형들이 확대됨에 따라 인체에 무해하고 부드러운 광택을 내는 진주 광택안료를 포함한 제품의 범위 또한 확대되고 있다. 기존의 화이트 또는 투명한 제품에 입자감 있는 진주 광택안료를 사용할 경우 제품의 안정도와 장식효과를 동시에 향상시킬 수 있다. 진주 광택안료는 빛의 일부는 반사하고 일부는 통과하는 높은 반사율을 가진 얇은 판상물질로 입사광의 일부는 표면에서 반

사되고 잔여광은 투과 및 내부반사를 한다. 진주 광택안료의 역사는 오래되어 1656년 프랑스인 Jaczuin에 의해 천연의 펄 옛센스가 발견되어 공업적인 인조진주의 제조가 시작되었다[1]. 그러나 천연의 펄 옛센스는 고가이기 때문에 합성의 진주광택안료의 개발이 요망되어 염화제일수은, 인산수소납, 비산수소납, 염기성 탄산납이 개발되어 천연의 펄 옛센스와 동등한 진주광택이 얻어지게 되었다. 그러나 이들의 안료는 어느 것이나 수은 혹은 납이 함유된 화합물이기 때문에 화장품용으로서 사용할 수 없고, 대신에 옥시염화비스머스가 개발되었지만 안정성이 떨어졌다. 1965년 듀폰사에 의해 획기적인 이산화티탄 피복운모가 개발되며, 현재는 이 안

[†] 주저자 (e-mail : dklee@chungbuk.ac.kr)

료가 진주 광택안료의 주류가 되고 있다. 이산화티탄 피복운모는 운모를 평활한 박편상 입자로 하여 이것을 핵으로서 그 표면에 이산화티탄의 균일층을 형성시킨 것이다. 즉 티탄염의 산성용액중에 박편상 운모를 분산시키고 가수분해하여 산화티탄의 수화물을 석출시키고 900~1000℃로 소성한 것이다[2]. 진주 광택안료의 발색은 착색안료의 발생 원리와는 다르다. 착색안료는 광의 흡수 및 산란 현상을 이용한 것인데 반하여 진주 광택안료의 경우 박편상의 입자가 피착색물 중에서 규칙적으로 배열하여 광을 반사시켜 반사광이 간섭을 일으켜 진주광택을 부여한다. 운모티탄의 경우에는 운모와 티탄의 계면에서도 광이 분산되어 간섭을 일으키고 산화티탄 층의 두께에 따라 간섭하여 광의 파장을 변화시켜 여러 가지 간섭색이 얻어진다[3]. 천연색소는 합성색소에 비해 착색력, 내광성, 내약품성 등이 떨어지며 원료 공급에도 불안정한 면이 있다. 그러나 천연색소는 고대로부터 사용되어 온 것으로 안정성 및 효능성 측면에서 최근 천연색소의 활용이 기대 되고 있다. 카민(carmin)은 사보텐에 기생하는 연지벌레(*Coccus cacti* L.)의 암컷의 건조된 몸에서 추출되는 적색 염료인 코치닐에서 얻는 적색 또는 적자색 안료이다[4,5]. 합성 착색제가 출현하기 전에는 수채화 그림물감과 미세한 자동차 차체용 안료로 널리 사용되었다. 그 후로는 천연색소를 필요로 하는 한정된 경우에만 쓰였다. 서양에서는 옛날부터 립스틱에 이용되어 왔다. 카민은 암모니아나 탄산나트륨 용액에 가루 상태의 곤충 몸체를 넣어 가열한 후 불용성 물질을 여과시켜 얻은 카민산의 맑은 염 용액에 백반을 첨가해 적색 알루미늄 염 형태로 침전시켜 만든다. 색의 순도는 철의 존재량에 좌우되며, 염화주석, 구연산, 붕사, 젤라틴을 첨가하여 침전물 생성 정도를 조절한다. 백반에 석회를 첨가하면 자색을 띤다. 화학적으로 보면 카민산은 복잡한 안트라퀴논 유도체이다. 무독성이므로 식품류, 화장품, 생체조직의 염색에 사용된다. 다소 특수한 용도로서는 회투류원소의 검출용 시약 등에 쓰인다. 이산화티탄이 피복된 운모는 산이나 알칼리에 강하고 800℃에 이르기 까지 안정하다[6]. 이 안료는 불연성이고 전기가 전도되지 않으며 사람의 건강에 해롭지 않다. 이런 이유로 거의 모든 열가소성 물질과 화장품, 식품 포장지, 장난감, 페인트

등에 사용된다.

본 연구에서는 이산화티탄 피복운모에 카민을 흡착시켜 적색의 진주광택안료를 제조하였다. 청색의 이산화티탄 피복운모에 적색의 안료로 피복하여 간섭색은 청색이고 투과색은 적색인 안료를 제조하였다. XRD를 이용하여 결정상을 확인하고 EDS를 이용하여 안료의 성분을 확인하고 FE-SEM를 이용하여 입자의 표면을 관찰하였다.

2. 실험

운모에 TiO_2 가 피복된 적색 마이카 진주 광택안료를 얻기 위해 출발물질로 마이카 파우더(Bo-kwang Chemical Co., LTD), 카민(SHOWA Chemical Co., LTD), 염화알루미늄(97%, Shinyo Pure Chemicals Co., LTD), 수산화나트륨(98%, Shinyo Pure Chemicals Co., LTD)을 사용하였다. pH를 조절하기 위하여 수산화나트륨(98%, Shinyo Pure Chemicals Co., LTD)과 염산(35%, Waco Pure Chemical Co., LTD)을 과량의 증류수에 희석하여 사용하였다 [7,8]. Fig. 1과 Table 1은 마이카 진주 광택안료 제조에 대한 개략적인 공정도와 반응조건을 나타낸 것이다. 실험 방법은 TiO_2 가 피복된 마이카 파우더 30g과 증류수 100ml를 넣고 혼합하고, 카민과 증류수 5ml를 넣고 교반시켜 카민을 용해시킨 후, TiO_2 가 피복된 마이카 파우더 분산용액에 천천히 첨가 교반한다. TiO_2 가 피복된 마이카에 카민을 흡착 코팅시키기 위해 염화알루미늄과 수산화나트륨을 증류수 5ml에 각각 용해하고 용해 된 염화알루미늄과 수산화나트륨을 정량펌프로 일정하게 주입한다. 염화알루미늄과 수산화나트륨을 모두 주입하면 2시간 동안 교반을 한다. 교반이 끝나면 카민의 흡착코팅을 안정화하기 위해 24시간 동안 실온에서 숙성한 후, 숙성이 끝난 마이카 파우더는 수세를 한다. 수세 후 2시간 동안 재숙성한 후, 숙성이 끝난 마이카 파우더를 다시 3~4번의 수세를 하며 감압 하에 여과한 후 건조기로 건조한다. 이때 염화알루미늄과 수산화나트륨 주입시 묽은 염산과 묽은 수산화나트륨 용액으로 pH를 4.5~5.5로 조절한다.

Table 1. Synthesis Conditions of Carmine Coated Pearlescent Pigment Powder

Sample No.	Carmine (wt%)	AlCl ₃ (mole)	NaOH (mole)	Temp. (°C)	Variables
1	2.5	1.1	0.6	100°C	Carmine
2	3.0				
3	3.5				
4	4.0				
5	3.5	0.9	0.6	100°C	AlCl ₃
6		1.1			
7		1.2			
8		1.3			
9	3.5	1.0	0.5	100°C	NaOH
10			0.6		
11			0.7		
12			0.8		

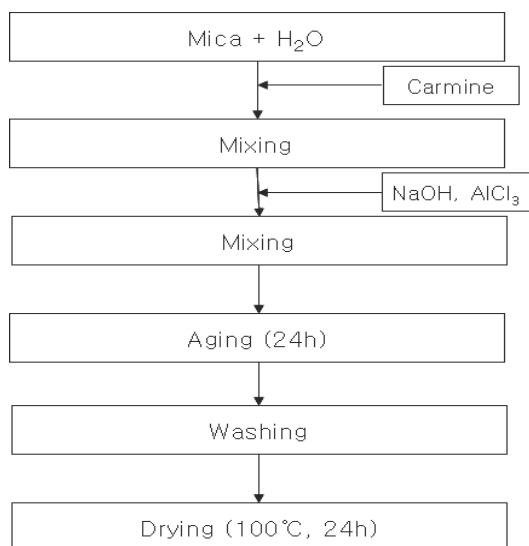


Fig. 1. Preparation procedure of carmine coated mica pearlescent pigment.

3. 결과 및 고찰

3.1. 카민의 양에 따른 SEM 분석

Fig. 2는 카민 양의 변화에 따른 TiO₂가 피복된 적색 마이카 진주광택안료의 입자크기와 표면 상태를 확인하기 위한 SEM의 분석 결과이다. (a), (b), (c)는 pH를 조절하지 않은 경우(pH 8~9)이고, (d), (e), (f)는 pH를 4.5~5.5로 조절한 경우이다.

pH가 조절되지 않은 경우 마이카에 코팅되는 물질이 균일성이 상대적으로 떨어지며 코팅되는 물질의 입자크기도 커짐을 확인할 수 있었다. pH를 조절하지 않은 (b) 3.0wt%일 때 입자의 모양 및 크기의 균일성을 확인할 수 있는 반면, (a) 2.5wt%일 때는 마이카 표면에 카민의 흡착코팅이 적어져 입자 크기가 작고 외관색이 현저히 연해지는 것을 확인할 수 있었다. (c) 3.5wt%의 경우 코팅되는 입자의 크기도 커지고 균일성도 떨어짐을 확인할 수 있었다. pH를 4.5~5.5로 조절한 경우에는 (e) 3.5wt%일 때 입자의 모양 및 크기의 균일성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다. (d) 3.0wt%일 때는 입자가 불균일하고 전체적으로 색이 연하고, (f) 4.0wt%일 때의 입자의 모양 및 크기는 전체적으로 고르지 못하고 응집된 형태를 보여준다. Fig. 3은 pH를 조절한 (d), (e), (f)의 색상 차이를 나타내는 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 카민이 소량이나 과량으로 들어간 (d)와 (f)보다 (e)의 색상이 가장 진한 것을 알 수 있다. 이는 카민의 양은 TiO₂가 피복된 마이카 진주광택안료의 색상에 중요한 역할을 하는데 소량으로 들어갈 경우 기질인 TiO₂가 피복된 마이카에 비하여 카민의 양이 적어서 색상이 연해지고 표면 상태가 좋지 못하게 된다. 또한 과량으로 들어갈 경우 카민이 응집되는 형태가 되고 이는 색상에 영향을 미쳐 광택과 색상이 저하되게 된다[9].

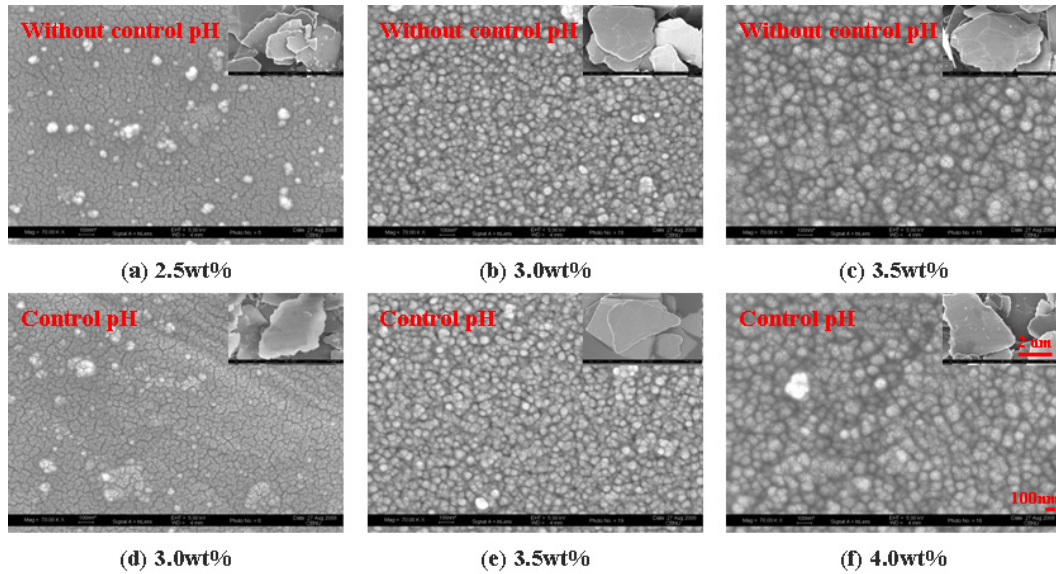


Fig. 2. SEM images of carmine coated mica with various amount of carmine.



Fig. 3. Photographs of carmine coated mica with various amount of carmine for control pH.

3.2. 카민의 양에 따른 XRD, EDS 분석

Fig. 4는 카민과 TiO₂가 피복된 마이카와 카민이 코팅된 TiO₂ 피복 마이카의 pH 조절 유무에서의 XRD 패턴 비교 그림이다. XRD 패턴을 관찰해 보면 pH를 조절한 것과 조절하지 않은 것에서 동일하게 마이카와 카민의 결정상을 확인할 수 있었다. XRD 분석에서 pH는 진주 광택안료의 색과 표면 상태에는 영향을 주지만 결정상 자체에는 영향을 주는 것이 아님을 보여주고 있다[10].

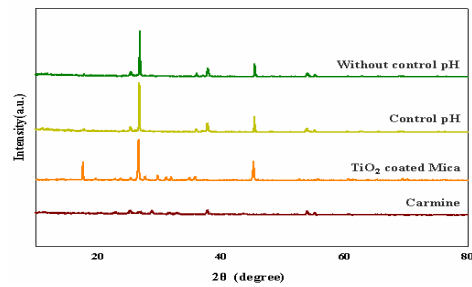


Fig. 4. XRD patterns of carmine, TiO₂ coated mica and carmine coated mica.

EDS 분석결과는 진주광택 안료의 정성분석을 위해 확인한 것으로 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5 (a) 3.5wt%는 pH를 조절하지 않은 것이고, (b) 3.5wt%는 pH를 조절한 것이다. EDS분석도 XRD분석과 마찬가지로 카민의 양에 따라 변화를 하지 않고 있는 것을 관찰할 수 있다. 또, pH를 조절한 것과 조절하지 않은 것을 비교해도 큰 차이를 볼 수 없다. EDS 분석에서도 pH는 색을 결정하는 것이지만 성분을 변화시키는 것이 아님을 보여주고 있다[11].

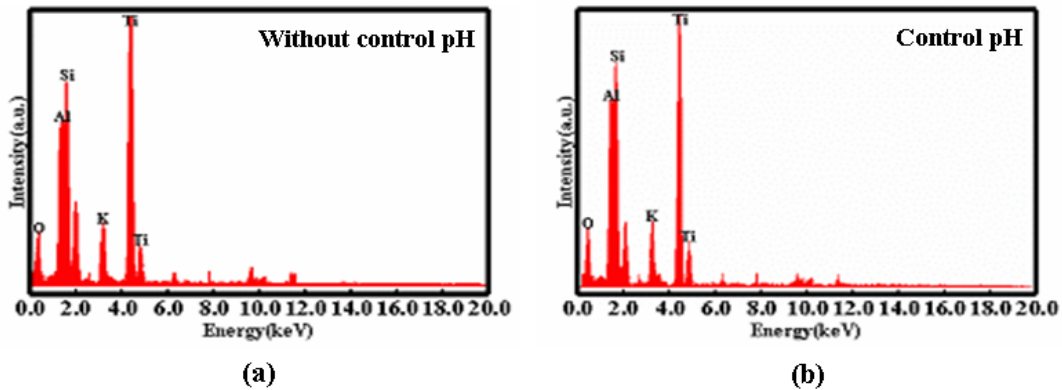


Fig. 5. EDS result of carmine coated mica with various amount of carmine.

3.3. pH의 조절에 따른 카민의 코팅량 분석

Fig. 6은 pH의 조절에 따른 카민의 코팅량을 확인한 결과이다. 제조된 진주 광택안료에 흡착 코팅된 카민 양을 pH 조절 유무에 따라 어떻게 변화하는가를 확인하기 위해 카민 3.5wt%, AlCl₃ 1mol, NaOH 0.7mol의 pH를 조절하지 않은 시료와 pH를 조절한 시료 1g을 400℃에서 4시간 동안 소성하여 소분된 카민의 양을 계산하였다. pH를 조절하지 않은 경우 카민의 코팅량은 평균 0.028g이고, pH를 조절한 경우 카민의 코팅량은 평균 0.033g 이었다. 이것으로 보아 pH를 조절한 경우 3.3wt%로 pH를 조절하지 않은 경우인 2.8wt%보다 0.5wt%정도 코팅 효과가 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 pH 조절이 반응에서 중요한 역할을 하는데 pH가 4이하가 되거나 6이상일 경우 카민은 TiO₂가 피복된 마이카 표면에 흡착 코팅되지 못하고, 반응시나 수세시 사용되는 증류수에 녹아 씻겨 나가게 된다. pH를 조절하지 않고 실험을 하였을 때 pH는 약 8~9를 나타냈는데, 이는 알칼리영역의 pH에서 카민이 TiO₂가 코팅된 마이카 표면에 침착하지 못하고 수세시 배출되어 위와 같은 결과가 나타났으며 최적의 카민 흡착 코팅은 4.5~5.5의 pH 범위가 된다.

3.4. AlCl₃의 양에 따른 SEM 분석

AlCl₃는 응집제 역할을 하여 카민이 TiO₂가 피복된 마이카 표면에 흡착 코팅되는데 AlCl₃가 소량으로 들어갈 경우 응집제의 양이 충분하지 못하여 카민이 완전히 흡착 코팅되지 못하고

과량으로 들어갈 경우에는 염수화물을 생성하여 TiO₂가 피복된 마이카 위에 침적되면서 광택과 색상이 저하되게 만든다. Fig. 7은 AlCl₃의 양에 따른 TiO₂가 피복된 적색 마이카 진주 광택안료의 입자크기와 표면 상태를 확인하기 위한 SEM의 분석 결과이다. (a), (b), (c)는 pH를 조절하지 않은 경우이고, (d), (e), (f)는 pH를 4.5~5.5로 조절한 경우이다. pH를 조절하지 않은 경우 (c) 1.1mol일 때의 입자의 크기 및 균일성이 뛰어난 것을 확인할 수 있었으나, (a) 0.9mol과 (b) 1.0mol일 때의 입자는 크기가 균일하지 않고 응집되었다. pH를 4.5~5.5로 조절한 경우 (e) 1.0mol일 때의 입자가 표면이 깨끗하며 색도 가장 우수한 것을 관찰할 수 있다. (d) 0.9mol은 코팅이 완벽하게 일어나지 않고, (f) 1.1mol일 때의 입자는 입자의 크기가 불균일하며 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

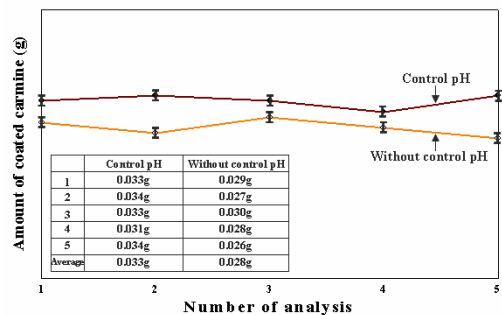


Fig. 6. Amount of coated carmine for control pH and without control pH.

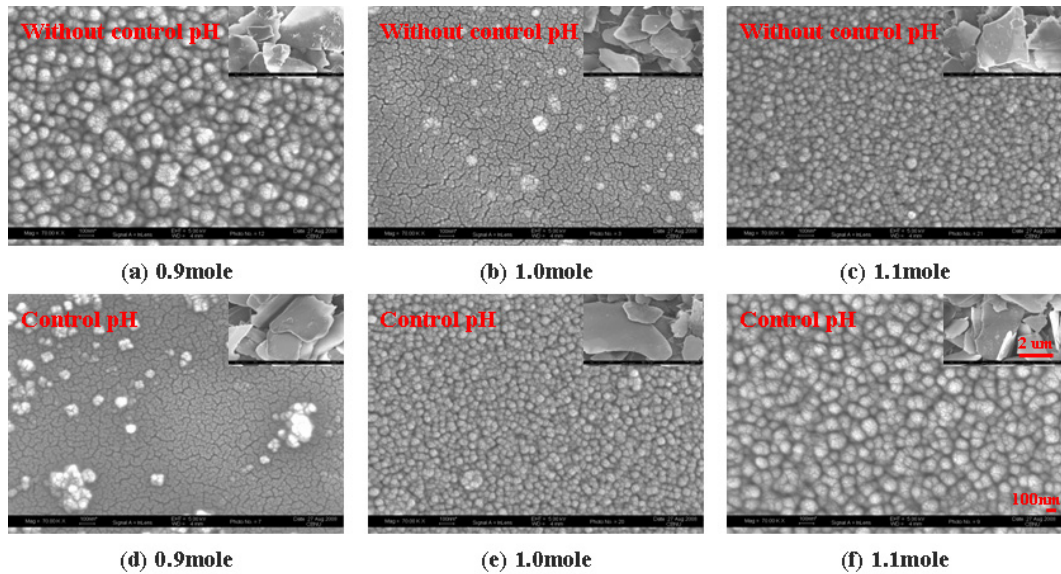


Fig. 7. SEM images of carmine coated mica with various amount of AlCl_3 .

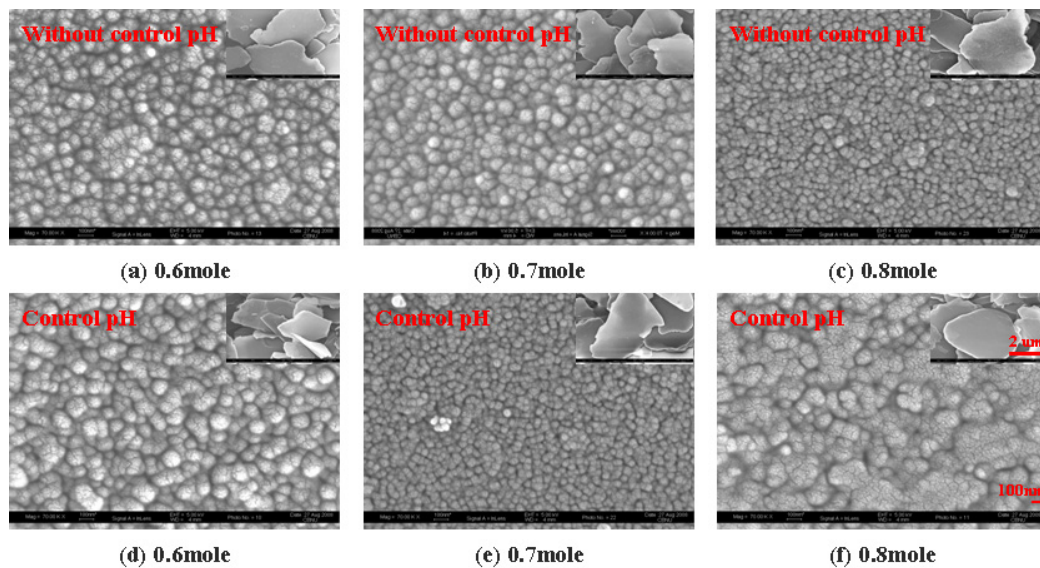


Fig. 8. SEM images of carmine coated mica with various amount of NaOH .

3.5. NaOH의 양에 따른 SEM 분석

NaOH 는 카민을 녹이는 역할과 금속염의 가수분해를 촉진시키는 역할을 하는데, NaOH 가 과량이나 소량이 들어갈 경우 AlCl_3 의 금속염의 가수분해를 충분히 하지 못하거나 과량의 가수

분해반응에 의해 입자가 응집을 유발한다. Fig. 8은 NaOH 의 양에 따른 TiO_2 가 피복된 적색 마이카 진주 광택안료의 입자크기와 표면 상태를 확인하기 위한 SEM의 분석 결과이다. (a), (b), (c)는 pH를 조절하지 않은 경우이고, (d),

(e), (f)는 pH를 4.5~5.5로 조절 한 경우이다. pH를 조절하지 않은 경우 (c) 0.8mol일 때 입자의 크기 및 분포 면에서 균일한 것을 관측할 수 있었다. (a) 0.6mol과 (b) 0.7mol일 때의 입자는 크기가 균일하지 않고 뭉쳐 있는 것을 관찰할 수 있었다. pH를 4.5~5.5로 조절한 경우 (e) 0.7mol일 때 입자의 크기 기 분포가 균일하고 색도 가장 우수한 것을 관찰할 수 있었다. (d) 0.6mol일 때의 입자는 색이 연하며 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있었고, (f) 0.8mol일 때는 (e) 0.7mol에 비해 과량의 $Al(OH)_3$ 가 생성되어 외관색이 연해짐을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 TiO_2 가 피복된 마이카의 진주 광택안료에 대표적인 적색 안료인 카민을 흡착 코팅하였고 pH의 조절과 카민의 양, $AlCl_3$ 의 양, NaOH의 양에 따른 조건에서 제조된 TiO_2 가 피복된 적색 진주 광택안료의 색상과 입자 표면 및 구조를 분석하였다.

1. TiO_2 가 피복된 마이카 진주광택안료에 카민을 코팅하는 최적 제조 조건은 pH조절 하에서 카민 3.5wt%, $AlCl_3$ 1.0mol, NaOH 0.7mol일 때 가장 좋은 적색 마이카 진주 광택안료가 제조되었다.
2. TiO_2 가 피복된 적색 마이카 진주광택안료의 입자상태는 pH를 4.5~5.5로 조절하는 경우 입자의 형태가 가장 비응집이고 표면의 코팅 표면이 깨끗하게 유지되었으며, pH가 산성에 가까워짐에 따라 코팅된 외관 색상이 점점 적등색에 가까워지는 것을 확인할 수 있었다
3. 각각 카민 3.5wt%, $AlCl_3$ 1mol, NaOH 0.7mol의 pH를 조절하지 않은 시료와 pH를 조절한 시료 1g에 대한 카민의 코팅량은 pH를 조절하지 않은 경우 평균 0.028g pH를 조절한 경우 평균 0.033g으로 pH를 조절한 경우 0.5wt% 더 코팅되었다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며,

이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Patrícia M. Tenoório Cavalcante, Ceramic application of mica titania pearlescent pigments, *Dyes and Pigments*, **74**, 1 (2007)
2. Tan Junru, The preparation and characteristics of cobalt blue mica coated titania pearlescent pigment, *Dyes and Pigments*, **52**, 215 (2002)
3. Cheong Taek Kim, Yun Hee Chang, Sang Hwa Lee, Sang Jin Kang, Wan Goo Cho, New Whitening Agent, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **31(1)**, 17 (2005)
4. Y. S. Song, B. Y. Chung, S. G. Park, M. E. Park, S. J. Lee, W. G. Cho and S. H. Kang, Coating composition containing very fine mica, *Cosmetics & Toiletries*, **114(6)**, 53 (1999)
5. N. G. Kang, J. M. Chang, S. G. Park, W. G. Cho, and S. Y. Choi, Pearlescent pigments in powder coating, *IFSCC Magazine*, **8(2)**, 94 (2005)
6. Sung-Su Kim, Preparation and conductive mechanism of mica titania conductive pigment, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **10(1)**, 62 (2004)
7. Merck, Korean Patent 0014122 (1987).
8. Merck, Korean Patent 7010337 (2002).
9. T. Junru, H. Yunfang, H. Wenxiang, C. Xiuzeng, and F. Xiansong, The preparation and characteristics of cobalt blue mica coated titania pearlescent pigment, *Dyes and Pigments*, **52(3)**, 215 (2002).
10. S. Bertaux, The reaction of ceria coatings on mica with H_2S : An in-situ X-ray diffraction study, *Materials Research Bulletin*, **39**, 793 (2004)
11. K. S. Kim, Korean Patent 0061177 (1999).
12. Merck, Korean Patent 0068502 (2001).