

환경친화적 무독성 유·무기 복합안료 개발연구

도영웅¹, Zhao Hong¹, 하진욱^{1*}

Development of Environmental-friendly Nontoxic Organic · Inorganic Complex Pigment

Young-Woong Do¹, Zhao Hong¹ and Jin-Wook Ha^{1*}

요약 본 연구에서는 현재 국내에서 다량 사용하고 있는 중금속 크롬(Cr^{6+})과 납(Pb)이 포함된 녹색안료를 대체하기 위하여 유동층기상증착(FB-VD) 공정을 사용한 무독성 유·무기 복합안료를 개발하였다. 안료제조를 위하여 카올린(Kaolin) 계열의 화합물과 탄산칼슘($CaCO_3$)을 담체로 사용하였으며, 담체들의 표면특성과 구성성분은 SEM과 EDXS를 사용하여 고찰하였다. 또한 안료의 성능을 극대화하기 위하여 다양한 종류의 계면활성제를 사용하고, 그 성능 차이를 고찰하였다. 녹색안료의 색상발현 실험을 한 결과 건조상태나 색상발현에서 녹색물질 배합농도에 차이를 보였으나, 음이온 계면활성제를 사용한 경우 건조와 색상발현에 가장 적합하였다.

Abstract Non-toxic organic · inorganic complex green pigment using Fluidized Bed Vapor Deposition(FB-VD) process was developed to alternate green pigment used heavy metals chrome and lead in present domestic. Kaolin materials and $CaCO_3$ were used as supporter of pigment and surface and compositions of supporters were characterized by SEM and EDXS, respectively. Various kind of surface active agents(surfactants) were also used to optimize the dry condition or color revelation. Results showed that anion type surfactant is most suitable for dry and color revelation of pigment.

Key Words : Organic-Inorganic Complex Pigment, Nontoxic, Coating, FB-VD, Surfactant

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[1],[2].

현재 도료업계에서는 많은 안료를 수입에 의존하고 있으며 수입한 고가의 저독성 안료 대체로 인한 건자재의 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)를 대체하기 위해 유동층기상증착(fluidized bed vapor deposition, FB-VD)[3] 공정을 이용한 환경친화적 무독성 유·무기 복합형 녹색안료의 연구개발을 하였다.

2. 이론

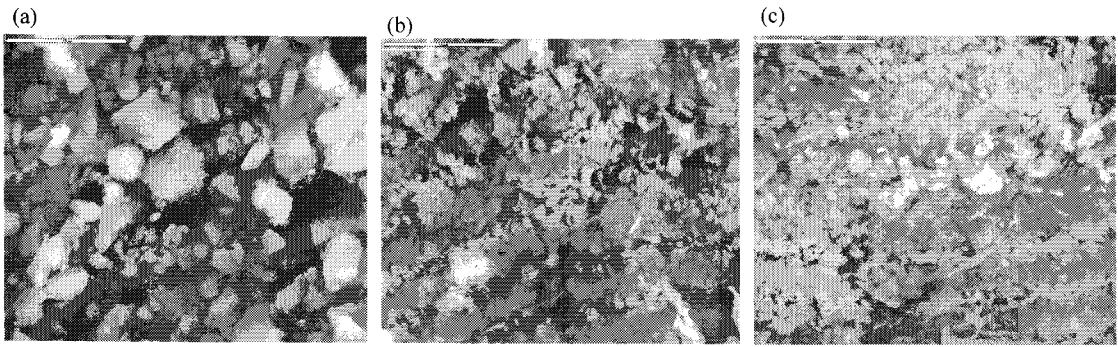
국내에서는 무기안료에 유기안료를 건식법으로 혼합

본 논문은 중소기업청 산학연공동기술개발컨소시엄사업 지원으로 수행되었음.

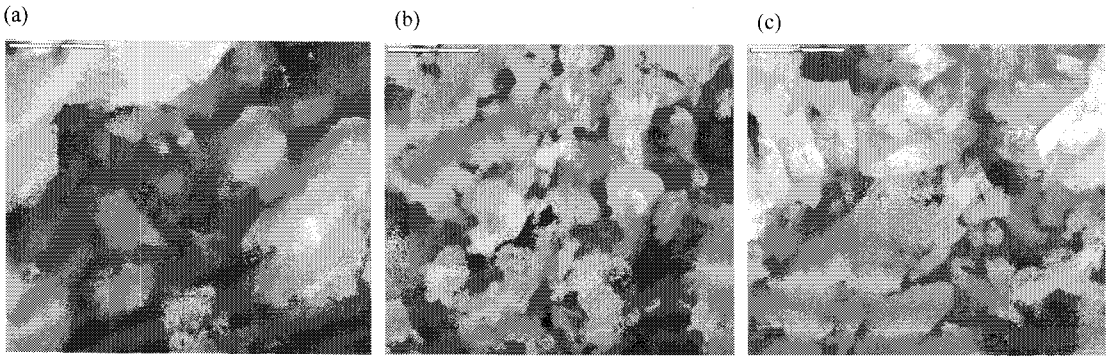
¹순천향대학교 화학공학 · 환경공학과

*교신저자: 하진욱(chejwh@sch.ac.kr)

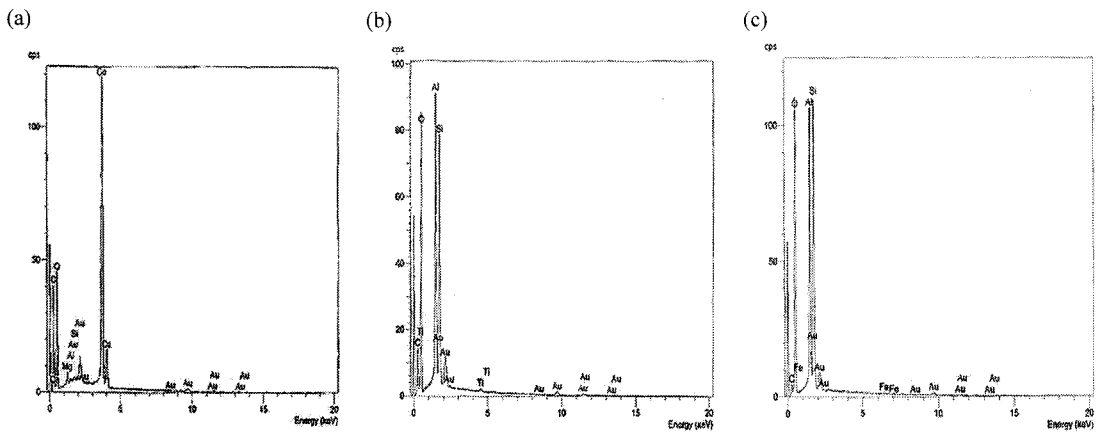
접수일 08년 07월 16일 수정일 (1차 08년 09월 20일, 2차 08년 11월 10일, 3차 08년 12월 05일) 게재확정일 08년 12월 16일



[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)

[표 1] kaolin 계열 담체의 특성

광 물	Kaolinite	Halloysite	
화 학 식	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$	
결 정 계	단 사	단 사	
굴절율	α	1.561	n=1.549~1.551 (metahalloysite) n=1.528~1.542 (halloysite)
	β	1.565	
	γ	1.566	
(010)의 소광각	1~3½°	-	
광 학 성	(-)	-	
격자상수	a	5.14A°	5.15A°
	b	8.90	8.0
	c	14.50	7.57
경 사 각 β	100°12'	100°0'	
단위격자 중의 분자수	4분자	2분자	
비 중	2.609	2.0	
비 고	결정은 일반적으로 층상이다. 염료를 흡수하여 다색성이 된다.	점토광상에 수반된다. 결정화가 진행하면 kaolinite가 된다.	

4.2 FB-VD 공정

Kaolin 계열 무기담체의 경우 내약품성이나 내열성에서 우수하고, 색의 수, 착색성, 색 선명도, 은폐력 등에서는 무기안료에 비해 유기안료의 특징이 두드러지는 바[4] FB-VD 공정으로 Kaolin 계열 무기담체에 유기안료를 박막코팅하여 두 가지의 장점을 가진 유무기 복합안료를 제조하였으며, 코팅공정 조건은 표 2와 같다.


















[표 2] FB-VD 코팅공정 조건

변 수	코팅조건
Pressure(Torr)	4.0
Temperature(°C)	800
Ar 유량(l/min)	3
Supporter 양(kg)	5, 10
발포기 온도(°C)	60
발포기 유량(cc/min)	100
Source line 온도(°C)	60
Deposition Time(hr)	1

[표 3] 안료 배합비율






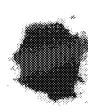
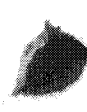
			철황	Yellow14	Green7	CaCO ₃ / Kaolin 계	합계	첨가제		
								계면활성제	분산제	소포제
계면활성제	1	Green Dark	25.63	11.7	32.67	30	100	-	-	-
	2	Green Dark	25.63	11.7	32.67	30	100	3	2	1
		Green Light	47.35	13.54(TiO ₂)	9.11	30	100	3	2	1

[표 4] Green Dark의 물성실험결과(첨가제 제외)

계면활성제	1	2	3	4	5	6	7	8	9
원료특성	비이온I	비이온II	음이온I	음이온II	양이온I	양이온II	양이온II	양쪽성I	양쪽성II
건조상태 (90°C, 24hr)	건조안됨	거의 건조됨	충분리 미약	충분리	충분리 미약	충분리 미약	건조안됨	충분리	충분리
									
색상평가	양호 ^a	양호 ^a	양호 ^a	양호 ^a	양호 ^a	양호 ^a	사용불가 ^b	사용불가 ^b	사용불가 ^b
시편	-								

a: 표준색상과 제조한 안료의 색차 값이 0.5이하인 경우
b: 표준색상과 제조한 안료의 색차 값이 0.5이상인 경우

[표 5] Green Dark와 Green Light의 물성실험결과(첨가제 첨가)

계면활성제	Green Dark				Green Light		
	2	3	5	6	2	3	4
원료특성	비이온II	음이온I	양이온I	양이온II	비이온II	음이온I	음이온II
건조상태 (90℃, 24hr)	충분리	양호	충분리	충분리	충분리	양호	양호
							
색상평가	양호 ^a	양호 ^a	양호 ^a	양호 ^a	양호 ^a	양호 ^a	양호 ^a
특이사항	첨가제, 물 90ml 첨가 후 Ball Mill 90분 혼합				물 150ml		물 90ml
					첨가제 첨가 후 Ball Mill로 90분 혼합		

a : 표준색상과 제조한 안료의 색차 값이 0.5이하인 경우

4.3 계면활성제 선정

다양한 종류의 계면활성제 처리 후 제조한 녹색안료의 건조상태와 색상평가를 한 것으로, 녹색안료의 비율에 따라 고농도(Green Dark)와 저농도(Green Light)로 나누어 실험하였다. 표 4의 Green Dark 물성실험결과에서 건조상태가 모두양호하지는 않았지만, 계면활성제 2, 3, 5, 6을 혼합한 안료가 다른 계면활성제를 혼합한 안료보다 건조상태와 색상평가에서 상대적으로 좋게 나타났다.

4.4 첨가제(분산제, 소포제) 첨가 효과 비교

Green Dark 실험을 통해 선정된 계면활성제 2, 3, 5, 6에 대해서 계면활성제 외의 첨가제를 첨가하여 실험하였을 때, 첨가제를 첨가함으로써 좋은 결과를 얻을 수 있었으며, 음이온 계면활성제[5]를 사용한 3이 농도와 관계없이 건조상태나 발색성능에서 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

5. 결론

본 연구는 현재 국내에서 다량으로 사용하고 있는 중금속 크롬(Cr⁶⁺)과 납(Pb)이 포함된 안료를 대체하기 위하여 FB-VD공정으로 환경친화적 무독성 유·무기 복합형 녹색안료의 개발을 목표로 진행하였다.

선행실험으로 CaCO₃ 및 Kaolin계열 담체의 표면특성(SEM) 및 성분(EDXS)을 고찰하였으며, 상대적으로 다공구조가 잘 발달되어있고 염료흡수가 잘 되는 Kaolin 계열 담체를 선정하였다.

코팅안료 배합에 있어 다양한 종류의 계면활성제를 처

리한 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 안료건조와 색상발현에 가장 적합하였다.

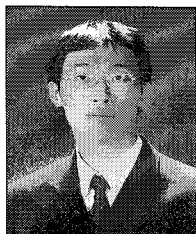
추후 무독성 유·무기복합안료를 개발하기 위하여 계면활성제 이외에 수성 바인더, 상용화를 위한 건조, 용출, 색상평가 등 추가연구가 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] 유럽연합(EU) 심의회, “유해물질 사용제한지침 2003
- [2] 최은경, 김상용, 박영환, “염료 및 안료 제품에 대한 EU 환경규제”, 한국섬유공학회, Vol.15 No.3, pp150-154, 2001
- [3] 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
- [4] 특허청, “염안료”, 2002 신기술동향조사 보고서, 화학/약품 분야 Vol 5, 2002
- [5] 이진희, 남기대, 이향우, 주명중, “올리고머형 음이온성계면활성제 수용액에서 안료의 분산안정성”, 한국유화학학회지, Vol.14 No.1, pp109-115, 1997

도 영 웅(Young-Woong Do)

[정회원]



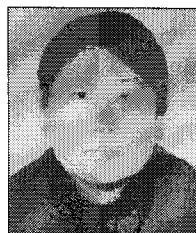
- 2006년 2월 : 순천향대학교 화학공학과 (공학사)
- 2008년 2월 : 순천향대학교 화학공학환경공학과 (공학석사)
- 2008년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 화학공학-환경공학과 박사과정

<관심분야>

광촉매, 기능성 코팅, 대기·수질 정화, 친환경소재, 대체에너지 분야

赵 红(Zhao Hong)

[준회원]



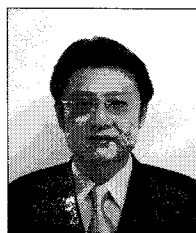
- 1998년 7월 : 南京大學校 化學科 (理學士)
- 2008년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 화학공학-환경공학과 석사과정

<관심분야>

광촉매, 기능성 코팅, 대기·수질 정화, 친환경소재, 대체에너지 분야

하 진 옥(Jin-Wook Ha)

[종신회원]



- 1986년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학사)
- 1990년 8월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과 (공학석사)
- 1993년 5월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과 (공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 에너지환경공학과 교수

<관심분야>

광촉매, 기능성 코팅, 대기·수질 정화, 친환경소재, 대체에너지 분야