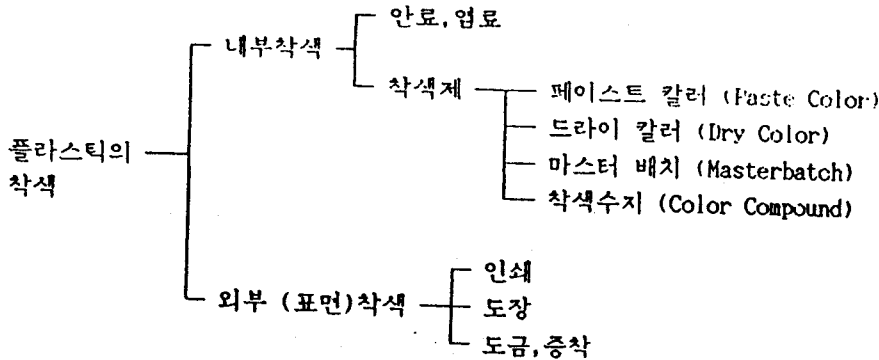


I. 서론

플라스틱은 자유로운 조형성(造形性), 디자인이 우수한 제품을 만들수 있고, 금속, 목재, 종이 등 종래의 소재대용품으로서의 이미지를 벗어나 독자적인 소재로서의 지위를 확보하게 되었다. 그 중에서 색(色)은 플라스틱의 이미지를 높이는데 그 중요도가 점차 증가하고 있다. 또 플라스틱의 내후성을 향상시키고 용기의 내용물을 광(光)에 의한 번질로부터 보호하는 등 착색제는 플라스틱이 갖고 있지 않는 기능을 부여하는 기능재(機能材)로서의 용도가 넓다. 플라스틱의 착색방법은 다음과 같이 내부착색과 외부(표면)착색으로 크게 나눌수가 있다.



착색제는 플라스틱의 착색성형시에 양호한 분산성, 분배성, 취급성등을 좋게 가공한 가공안료를 말한다. 기본조성은 염안료(染顔料), 분산제, 수지등으로 구성되어 있다. 착색수지는 엄밀히 말해 착색제라고는 할수 없으나 플라스틱의 착색성형에 큰 비중을 차지하고 있으며 착색제의 한 형태라고 볼수 있는 것도 많다. 염료는 투명하고 선명한 착색을 할 수 있으나 결점이 많고, 안료는 염료에 비해 선명도와 투명도는 떨어지나 내광성, 내용제성등 성질이 우수하므로 다량 사용되고 있다. 안료에는 무기안료와 유기안료가 있는데, 무기안료는 플라스틱에 적합한 성질을 갖고 있는 반면 유기안료는 플라스틱의 종류, 성형온도에 따른 제한을 받고 있다. 성형온도가 높은 플라스틱일 수록 사용가능한 안료의 수는 적어지는 것이 당연하며 성형온도가 300° C를 넘는 경우는 무기안료가 주로 사용되고 있다. 산화티탄 및 카본블랙의 소요량이 전체 플라스틱용 착색제의 과반을 차지하고 있다 표1은 플라스틱을 착색제로서 착색하는 목적과 효과를 정리한 것이다.

표 1 플라스틱착색의 목적과 효과

착색의 목적과 효과	예
(1) 착색에 의한 상품가치의 향상	가전제품, 자동차내외장품, 장남감 화장품명, 비닐레저
(2) 색에 의한 색구분	전선피복, 각종포장재료
(3) 내용물의 은폐	각종포장필름, 강판피복
(4) natural resin의 내후성 향상	전선피복, 용기류, 탱크류
(5) 내용물의 보호	blow bottle의 착색에 의한 내용식품의 변질방지, 등유관의 착색에 의한 등유의 변질방지
(6) 광학적성질의 개질	조명기구용 PMMA수지의 착색
(7) 전기적성질의 개질	Carbon Black에 의한 전도성부여
(8) 기 타	동식물의 발육촉진

II. 착색제의 종류

플라스틱용 착색제를 크게 나누면 페이스트 칼러(Paste color), 드라이 칼러(Dry color) 마스터 배치(Masterbatch), 착색수지(Color compound) 등이 있다.

Paste color는 toner color 라고도 하는데 PVC용과 열경화성수지용 Paste color와 액상 칼러(Liquid color)로 나누어진다.

Dry color는 분말상착색제인데, 이것은 과립상(beads)으로 만든 Beads color도 dry color의 일종으로 볼수 있다.

Masterbatch는 통상 Pellet상으로서 폴리올레핀에 가장 많이 사용되고 있는데 PVC용 판상(板狀)마스터 배치도 있다.

착색수지는 natural resin 을 착색한 것, filler가 혼합된 PP로 대표되는 복합재료 착색수지 등이 있고 PVC compound 도 착색수지의 일종이다.

이들 착색제의 종류와 형태는 압출, 사출등의 성형가공방법, 또는 플라스틱, 가소제, 왁스등의 착색제의 조성상 특성, 안료분산등의 품질상 특성, 자동계량등의 계량성의 특성에 의해서 결정된다.

표 2는 착색제의 형태와 특징을 나타낸 것이다.

(표2) 플라스틱용 착색제의 종류 및 특징과 용도

분 류		특 징	제조법 및 예소합량	주요도 및 적용수지	성형가공법
가공안료 (Color Concentrate)	분말 Color	<ul style="list-style-type: none"> • 올레핀계수지의 사출성형을 중심으로 플라스틱착색의 모든 분야에 고두 쓰이는 착색제의 전형이다. • 타 착색제에 비해 값이 비교적廉하지만 분말이기 때문에 가루날림에 의한 오염을 비롯, 취급상의 불편한 점이 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 안료 표면에 여러종류의 표 면처리제, 분산조제를 부착, 코팅시켜 극미립자 상태로 분쇄한 분말상으로 수지표면에 균일한 부착성과 강한 분산성을 부여 함으로써 쉽게 착색되도록 처리한다. • 일반적으로 쓰이는 분산제는 비이온계 환성제, 스테아린산 금속염등이 있고 분산조제로는 사중 합성왁스등을 병용 한다. • 일반적으로, 헨셀믹서(Kenschell Mixer)나 보울-발에서 수시간 또는 48시간 혼합 밀링 한 후 아톰마이저와 같은 고속분산기에서 미분화한다. • 색소함량은 40~80% 	<ul style="list-style-type: none"> • PE, PP, PS, AS, ABS, PVC수지류의 일반성형, 피이프, 필름 및 증공용기용 착 색제 용도로 사용된다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 압출, 사출 인플레이션
	과립상착색제(Master Powder)	<ul style="list-style-type: none"> • Dry Color의 가루날림을 개량한 타입으로 비산성과 계량성을 좋게한 과립상의 분말 가공 착색제 	<ul style="list-style-type: none"> • 안료를 수지중에 고농도로 분산시킨후 이를 입분말상으로 가공한 것 • 색소함량은 40~80% 	<ul style="list-style-type: none"> • PVC, PE, PS, ABS 수지류의 전선, 필름, 시트 및 타일 용 착색제 용도로 사용된다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 압출, 사출, 인플레이션
	유성 Color(Wet Dry Color)	<ul style="list-style-type: none"> • 일반적으로 고농도의 습윤성 과립상으로 비산성을 개선한 역분산성 착색제이다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 습윤성부여제로 가소제 및 유제를 쓰고 분산조제로 합성, 왁스류로 해서 그 비하중에 안료를 가열, 혼합하여 가열3분 로울에서 밀링 분산시켜 냉각 고화한 후 분쇄한다. • 색소함량은 40~80% 	<ul style="list-style-type: none"> • 분말 컴파운드에 간단히 혼합시켜 주로 전선용, 필름, 시이트, 파이프등에 이용된다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 압출성형에 적당하다
액상착색제	Paste Color	<ul style="list-style-type: none"> • 연질 PVC를 비롯하여 불포화 폴리에스테르 수지, 아크릴수지 등의 착색에 쓰이는 가공안료로 사용 및 계량할 때 오염 등의 취급상 불편함이 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> • PVC 수지에는 DOP, DBP와 같은 가연제를 비하중으로 쓰며, 수지분산가운데 분산유 위해 지방산유도체, 동도 병용하여 1차적으로 반죽상태로 혼합한후 3분로울등에서 혼연 분산시킨다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 필름, 시트, 레저, 전계, 발포물 등의 착색에 주로 사용되며, 적용수지로는 불포화 폴리에스테르, 에폭시수지, PVC, 아크릴수지 등에 널리 쓰인다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 사출, 압출

분 류		특 징		제조법 및 색소함량	주용도 및 적용수지	성형가공법
				<ul style="list-style-type: none"> • 이외에도 안료의 함수케이크 상태에서 기소제를 혼합하여 Flushing법으로 만들기도 하는데, 이때는 색조경이 어려움이 있다. • 색소함량은 20-70% 		
		Liquid Color (액상 Color)	<ul style="list-style-type: none"> • 일반적으로 paste color와 같은 조성이나 점도가 낮게 조성되어 있다. • 자동계량기의 조합하여 사용한다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 유제로 분산제, 폴리머, 착소부여제(Thixo付劑) 등의 비히클을 안료를 분산시킨 것으로 콜로이드일 보울필 샌드밀, 3롤밀 등에서 연목하여 만든다. • 색소함량은 20-70% 	<ul style="list-style-type: none"> • 일반성형 가공이나 PU, PVC 레저 등에 쓰인다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 사출
	마스터배치	Pellet 상 Chip 상 Flake 상 편상	<ul style="list-style-type: none"> • 마스터배치는 수지중에 고농도로 안료를 착색, 분산시켜 pellet 상, Chip 상, Flake 상, 편상 등의 형태로 만든 것으로 사출 및 압출성형을 할 때 착색과 성형가공이 동시에 가능하기에 사용이 편리한 편이다. 	<ul style="list-style-type: none"> • PS, PE 등의 플라스틱 마스터배치는 안료의 피착색수지용 고속 절단력을 지닌 2롤로울 또는 반비리 밀시들의 주연기중에서 섞어 안료를 예비분산시켜 만든다. 이외에도 고도의 분산을 시키는 경우는 분산조제를 비히클로하여 가열 3롤로울에서 충분히 분산시킨 후, 수지중에 분산시키는 방법이 있다. • 색소함량은 착색농도의 배수 (~60%) 	<ul style="list-style-type: none"> • 주성배치는 PVC, Leather, Sheet 용에 많이 쓰이며, 석유판은 유리올레핀의 사출 및 압출성형을 착색제로 사용되고 있다. • 적용수지로는 PE, PP, PS, ABS, PVC 와 고무를 들 수 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 사출, 압출, 연공제 이선 분공등
Color Compound	Pellet	착색 Pellet	<ul style="list-style-type: none"> • 플라스틱제품의 최종색상을 나타낼 수 있는 최종농도로 수지속에 안료를 분산시킨 착색된 원료로 일정한 색편리의 품질이 요구되는 분야에 사용된다. • 쉽게 성형할 수 있기때문에 용도가 넓다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 알라머스터배치의 미착색수지를 덩어리에 혼합 또는 드라이 밀러들과 섞어 연속식 기압 나이더와 엑스트루더로 압출하여 절단한다. • 색소함량은 착색될 농도에 맞게 한다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 주로 일반성형, 공압용, 부품에 착색제로 많이 쓰이며 적용수지로는 PP, PE, ABS, AS, PS, PMMA 등이 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 사출

가) Paste Color (Toner color)

① PVC 용 Paste color

PVC 의 가스제인 DOP에 안료를 20-70% 함량으로 분산시킨 것이다.

연질 PVC에 주로 사용되고 Kneader, banbury mixer 등을 사용하여 Compounding 할때 다른 안료와 함께 투입한다.

안료농도는 사용안료의 흡유량에 의해서 달라지는데, 안료농도를 높이면 페이스트 칼러의 점도가 상승하여 취급이 불편하게 되고 분산성의 문제가 발생하므로 통상 무기안료는 70% 유기안료가 50%, Carbon black은 40%가 상한이 된다.

제조방법은 안료 프레스케이크(presscake)를 사용하는 flushing 법과 건조분말안료와 DOP를 혼련하는 방법이 있는데, 전자는 안료 프레스케이크의 공급에 제한이 따르므로 거의 후자의 방법이 채택되고 있다. 건조분말안료를 사용하는 방법에서는 우선 안료와 예비혼합(Premix)하여 안료표면을 DOP로서 잘 습윤시킨다.

이 혼합물을 주분산기인 3-roll Mill에서 목적하는 색과 분산도를 얻을때까지 밀링한다. 3-Roll Mill 이외에 Sand Mill등도 점도가 낮은 경우에는 사용되고 있다. 또 Vehicle로서는 DOP 이외의 가스제도 사용 대상컴파운드의 성질에 맞추어 사용되기도 한다.

② 열경화성수지용 Paste Color

불포화폴리에스테르용, 에폭시용, 폴리우레탄용이 대표적이다.

이들의 액상불포화폴리에스테르, 액상에폭시수지, 폴리올(Polyol)등을 비히클(Vehicle)로 하여 PVC용 paste color와 거의 동일한 방법으로 제조한다.

비히클은 용도에 따라서 구조, 분자량등이 다른 것을 선택한다.

③ 액상칼러(Liquid color)

액상칼러는 착색성형의 목적으로 개발된 액상칼러시스템에 사용되는 착색제이다. 액상칼러 시스템은 그림1에서와 같이 액상칼러를 직접성형기에 공급하는 것으로서 다음과 같은 특징이 있다.

- a) 칼러는 직접 성형기에 공급되므로 수지와 칼러의 예비혼합이 불필요하다.
- b) 색교환은 그림 1의 시스템 1 에서와 같이 탱크로부터 성형기에 이르는 튜브를 교환하면 되고 공급기의 세척이 불필요하다.

- c) 색교환시 세척해야할 부분이 없이 다른칼러를 주입함으로써 끝난다. 그림 1에서 (시스템1)은 액상칼러는 용기로부터 계량펌프에 의해 계량되어 hopper하단에 직접공급되고 (시스템2)는 복수의 펌프를 색수에 맞추어 착색하고자하는 펌프만의 운전함으로써 다품종의 착색에 대응할수 있고 펌프의 세척이 필요없다.

액상칼러시스템은 PO, PS, ABS, PVC, PET등에 사용되고 있다. 비히클은 식물유, 가소제 비이온계면활성제, 폴리에스테르등이 사용된다.

액상칼러는 공급기의 계량정밀도를 유지하기 위하여 30-80 Poise의 점도를 유지할 필요가 있으며 액상칼러의 안료농도는 무기안료 50%, 유기안료 30%가 상한이다.

제조방법은 PVC용 paste color와 비슷하다.

액상칼러는 통상 1-2phr (per hundred resin)의 첨가량이 사용된다.

다량으로 첨가하면 수지의 성형기내의 스크류에서 slip하여 공급이 잘 되지 않는다. 통상 위의 첨가량으로 충분하지만 필름에서 은폐력을 필요로 하거나 filler가 함유된 수지등에서는 착색력이 부족할 수가 있다.

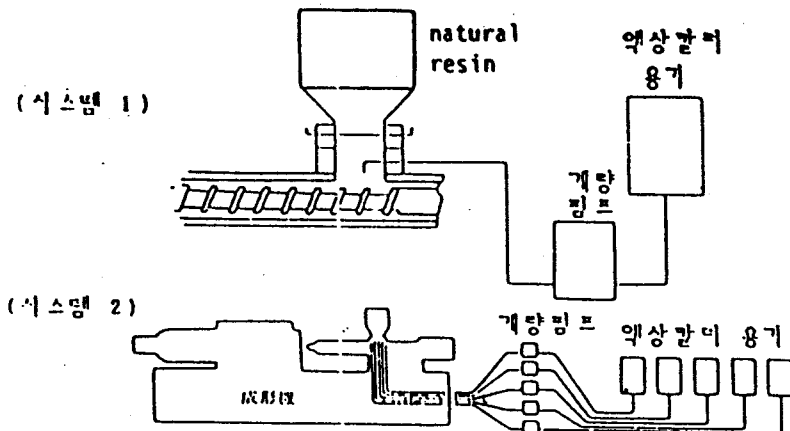


그림 1. 액상칼러 시스템

나) Dry color

dry color는 코스트가 가장 낮은 착색방법으로서 대부분 열가소성수지에 사용되고 있다. 또 착색수지용 착색제로서 널리 사용되고 있다. dry color는 안료와 분체상의 분산제를 혼합한 착색제로서 분산제의 역할은 다음과 같다.

- ① 미세한 분산제가 안료입자사이에 분포하여 수지와 혼합하거나, 성형기중에서 용융전에 압축을 받았을때 안료의 응집을 막는 역할을 한다.
- ② dry color를 수지pellet의 표면에 균일하게 부착시킨다.
- ③ 성형기중에서 수지보다 먼저 용융하여 액상으로 되어 안료표면을 둘러싸 안료의응집을 막는다.
- ④ 안료표면을 습윤(wetting)시켜 수지가 용융되었을때 안료가 수지중에 쉽게 혼합되게 한다.

따라서 분산제는 미세해야 하고 (150mesh pass등), 용점이 성형수지보다 낮아야 하며 (80-150 ° C정도), 용융되어 안료표면에 습윤이 잘되고 수지와와의 상용성이 좋아야 한다. 대표적인 분산제의 물성은 표3과 같다.

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

표 3. 주요 분산제의 물성

분 산 제	조 성 식	용 점 (° C)	금속함유량(%)	입 도	분자량
Ca-stearate	CaSt ₂	150-155	6.5-7.0	325/95	606
Al-stearate	Al(OH)St ₂ /Alst ₂	110-125	3.5-4.0	325/95	약 600
Mg-stearate	MgSt ₂	116-121	4.0-4.5	325/95	590
Ba-stearate	BaSt ₂	225이상	19.5-20.5	200/99	703
Zn-stearate	ZnSt ₂	117-122	10.0-11.0	325/99	631
PE wax	-(CH ₂ -CH ₂) _n -	109	-	150/99	1000-5000

(주) St=(C₁₇ H₃₅ COO), 입도 : mesh/pass %

다) Masterbatch

① masterbatch 의 농도와 희석비(稀釋比)

마스터배치의 안료농도는 분산성 및 분배성(distribution)과 밀접한 관계가 있고, 희석비와도 긴밀한관계가 있다.

표현방법에 다음과 같이 몇가지가 있다.

- a) 착색 pellet를 기준으로하여 그것에 대해 몇 배로 되어 있는가를 나타낸다.
(예, 20배 마스터 배치)
- b) 희석비 또는 첨가량으로 나타낸다. (예, 5/100 마스터 배치, 5phr첨가의 마스터 배치)
- c) 마스터배치의 안료농도를 나타낸다. (예, 40% 마스터 배치)

실용상 b) 가 널리 사용되고 있다.

c) 는 TiO₂ 마스터배치나 카본블랙마스터 배치(CMB)와 최종제품의 안료농도가 기술상 중요한 곳에 사용되는 표현이다.

② masterbatch의 종류

표 4는 마스터배치를 수지별, 용도별로 분류한 것이다. 이 분류에 따라서 설명해 나가고자 한다. 생산량에서보면 ABS, PET 용이 증가하고 있으나, PE용이 전체의 70-80% 를 차지하고 있다고 추정된다.

표 4. 수지별 마스터배치 (MB) 일람

대상	수지	마스터배치 종류	희석비	용도
PVC	연질 PVC	판상 Pellet	5/100-1/100 5/100-1/100	Sheet, leather 잡화, 전선
PE	LDPE	필름용 압출용 laminat용	10/100-2/100 10/100-2/100 50/100-10/100	포장필름, 중포대 전선, PLP 종이, 필름 등의 lamination
		CMB	10/100-2/100	필름, 전선, 파이프
		사출성형용	10/100-5/100	Cap류
	L-LDPE	필름용 사출성형용	10/100-5/100 10/100-5/100	포장필름, 중포대 용기의 뚜껑

PE	HDPE	blow성형용 강화필름용 압출성형용 사출성형용 CMS	10/100-3/100 5/100-2/100 10/100-2/100 10/100-5/100 10/100-2/100	병류, 용기, 대형blow 쇼핑백, 필름 monofilament, 전선, 파이프 잡화, 콘테이너, 자전거부품 파이프, 필름, 대형브로우
PP		압출성형용 사출성형용	10/100-2/100 10/100-5/100	잡화, 자전거부품 가전제품, 공업부품 압출시이트, 진공성형시이트
PS	HIPS GP, HIPS	압출성형용 사출성형용	10/100-2/100 10/100-5/100	압출시이트, 진공성형시이트 가전제품, 일반잡화
ABS		사출성형용	10/100-5/100	가전제품, 자동차부품 공업부품, 발포제품
PET		bottle용	10/100-5/100	2축 연신 blow용기
ENPLA	PA PC Polyacetal PPO, PBT	사출성형용	10/100-5/100	공업부품, 자동차부품 정밀기기용 부품

③ PVC용 masterbatch

a) 조성 : 기본적인 조성은 다음과 같다.

PVC	29%	14%
DOP(또는 다른 가소제)	29	14
안료	(유기) 40	(무기) 70
안정제	2	2
	100%	100%

b) 제조법 : 제조공정도는 그림 2와 같다.

상기원료를 Kneader등에 투입하여 예비혼합 (Premix)을 행한다.

여기서 충분한 분산이 얻어진 경우(무기안료)는 혼합물을 그대로 2-roll mill

로 공급된다. 분산이 충분하지 않을 경우는 3-roll mill등에서 밀링한다음

2-roll mill로 공급된다. 2-roll mill에서 제품을 시이트상에서 취출하여, 그것을

절단 하여 판상(sheet)으로 한다.

또, 필요에 따라서 dicer또는 pelletizer로 절단하여 角 pellet를 만들수 있다.

이 角 pellet 를 입출기를 통과시키면 원주상의 pellet 가 얻어진다.

분산기로 banbury mixer를 사용한 경우는 충분한 분산이 얻어지므로 재료는

2-roll mill로 공급한다.

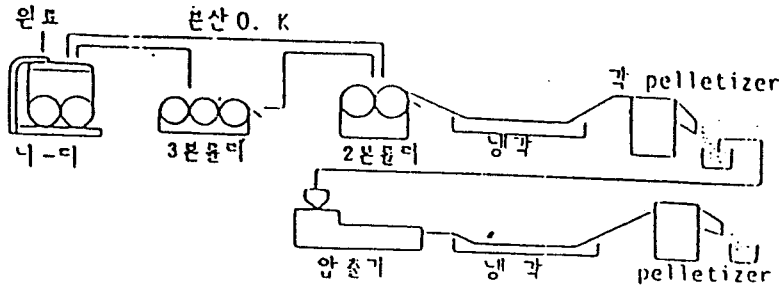


그림 2. PVC masterbatch 생산 라인

c) 용도 : 판상마스터배치는 PVC compound를 banbury mixer나 2-roll mill로 제조할때 다른 원료와 함께 투입하여 혼련하여, 이것을 그대로 calender roll상에 떨어뜨려 sheet 나 leather를 가공하는가 착색컴파운드로서 취출하여 다른공정에서 사용한다.

라) Polyolefin 용 masterbatch

마스터배치의 조성을 결정할 때는 용도에 따른 요구조건을 만족시켜야함은 물론이나 충분한 분산성, 작업성을 얻을수 있도록 제조기와의 관련도 고려해야 한다. 폴리올레핀용 마스터배치는 조성상 세가지 타입으로 나누어 지는데, 이것을 표 5에 나타내었다.

마스터배치의 base resin은 통상 희석수지와 같은 것을 사용하는데 마스터배치의 용융점도를 낮추기 위하여 유동성이 좋은 grade를 사용하는 경우도 있다.

또 형태는 pellet의 것이 일반적이나 분말형태를 사용하는 경우도 있다.

표 5(1)의 대표적인 것으로서 산화티탄 마스터배치와 카본블랙 마스터 배치, (2)의 대표적인 것은 일반 color masterbatch이다.

표 5. 폴리올레핀용 masterbatch type

No.	조 성	base resin	MB 대표 예	제 조 기계
(1)	안료/수지 (분산제 포함하지 않음)	pellet	TiO ₂ MB	banbury mixer
		pellet	CHB	banbury mixer 연속혼련기
(2)	안료/분산제/수지	pellet powder	각종유색 MB	단축 압출기, 2축 압출기
(3)	분산처리 안료/수지	pollet powder	각종유색 MB	단축 압출기, 2축 압출기

① TiO₂/Masterbatch

a) 조성 : TiO₂/수지 = 60/40 또는 50/50

base resin은 희석수지와 같은 LDPE, L-LDPE, HDPE등이 사용된다.
이중 MFR(melt flow rate)이 1.0-15.0정도의 LDPE base 가 범용적인 것이지만
각종 수지를 사용하는 것도 많다.

b) 제조법 : banbury mixer에 의한 제조법이 가장 일반적이다.
그림 3은 제조공정을 나타낸것이다.

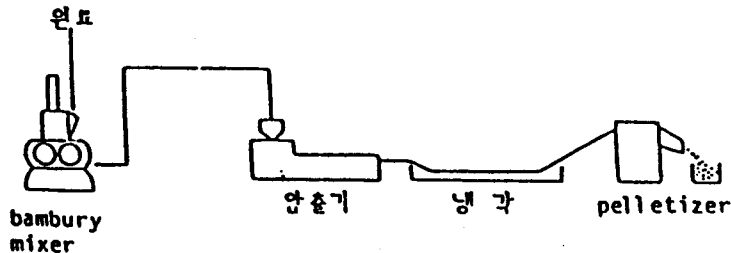


그림 3. TiO₂/카본블랙 MB 생산 라인

c) 용도 : 쇼핑백에 사용되는 강화필름(고분자량 HDPE film)용으로서 용도가 가장 많고
L-LDPE와 LDPE의 포장용 필름에도 사용되고 있다.

② 카본블랙 Masterbatch (CMB)

a) 조성 : 표 6에 주요한 CMB의 조성을 나타내고 있다.

b) 제조법 : TiO_2 마스터배치와 동일. banbury mixer 에 의한 방법이 가장 일반적 이다. TiO_2 가 비교적 분산이 쉬운 반면 카본블랙은 분산이 꽤 어렵다. 고농도의 카본블랙을 사용하여 이것을 마스터 배치의 소정농도까지 어느 단계에서 희석하는 방법이 취해지고 있다. 또 banbury mixer는 밧지식의 생산방식이므로 생산의 효율성, 품질안정성의 측면에서 결전이 있다. 이것을 개선할 목적으로 연속혼련기를 사용하기도 한다. 연속혼련기로서는 FCM (Farrel 사), KCM (신호제강,일본) CIM(일본제강소)등이 있다. (그림 4. 참조)

표 6. 주요 CMB의 조성

CMB의 종류 (용도)	카본블랙의 종류 (입경 μ)	마스터배치의 조성		희석비	제품의 카본농도
		카본농도	base resin		
통신 케이블	중급 FC(19 μ)	26%	LDPE	10/90	2.6%
수도 파이프	GF FC(20 μ)	30%	L-LDPE	10/100- 7/100	2.0~3.0%
농업용 필름	일반용 FC(20- 30 μ)	30-40%	LDPE	10/100- 5/100	2.0~4.0%

(주) FC : Furnace Carbon Black, GF : good flow

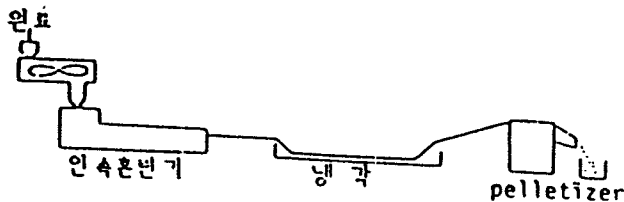


그림 4. 연속혼련기에 의한 MB 생산 라인

c) 용도 : 표 6의 용도이외에도 각종 공업부품, 자동차외장부품, 파이프등 내후성을 필요로 하는 용도로서 PE, PP를 중심으로 한 폴리올레핀에 널리 사용된다. 내후성과 카본블랙농도 및 분산성은 밀접한 관련이 있다.

③ 일반 마스터 배치

a) 조성 : 표 5(2) 및 (3)의 조성을 가지고 있다. (2)와 (3)은 최종적으로는 동일조성인데 (2)는 분산제와 안료를 각기 따로 첨가혼합하는데 비해 (3)은 분산제에 안료를 예비 분산시킨 것이다. 즉 처리안료를 사용하는 점이 다르다. 분산제로서는 PE wax (분자량 1000-8000), 금속석검등이 사용된다. 분산제처리안료는 두가지 형태가 있다. 1) 안료와 분산제를 분체 그대로 혼합한 것, 2) 안료를 분산제중에 용융혼련하거나 flushing하여 분산시킨것. 안료/분산제는 40-70/60-30의 비율이다. PE wax중에서 flushing 에 의해 안료를 분산시킨것을 PE flush라 하는데 섬유용미스터 배치등 고도의 분산을 요구하는 경우에 사용된다.

b) 제조법 : 그림 5의 제조공정에서와 같이 원료는 고속믹서(예, Henschell mixer)에서 혼합한후 단축 또는 2축압출기로 압출가공한다. 이 공정에 의해 생산될수 있는 마스터배치의 최대안료농도는 다음과 같다.

안 료	단축 압출기	2축 압출기
무기 안료	40%	60%
유기 안료	20%	30%

c) 용도 : 표 4에서와 같이 폴리에틸렌의 전범위에 걸쳐 광범위하게 사용된다. 종래에는 분배성에 결점이 있어 마스터배치가 그다지 사용되지 않았던 사출성형의 분야에서도 조성의 검토에 의해 분배성을 개량하여 널리 사용하게 되었다.

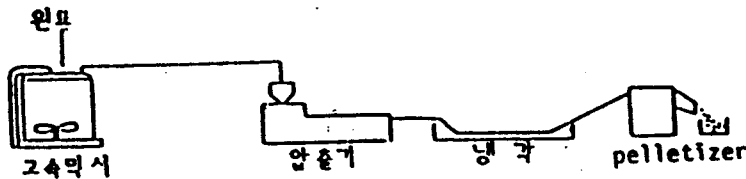


그림 5. 일반 마스터배치 생산라인

마) PS, ABS 용 Masterbatch

a) 조성 : 표 5의 (2) (3)과 조성이 구성상 같다. 단, 분산제로서는 금속 석검, 저분자량 PS가 사용되고 base resin으로는 PS용은 PS, ABS용은 ABS 및 AS수지가 사용된다. 분산제의 첨가량, 안료농도 등은 폴리에틸렌의 경우와 거의 동일하다.

b) 제조법 : 그림 5와 거의 동일한 공정이다.

- c) 용도 : 진공성형에 의한 컵등 주로 식품용기의 착색, 압출에 의한 시이트의 착색, 사출 성형에 의한 가전제품, 잡화등의 착색에 사용된다.
ABS는 가전, 자동차등을 중심으로 공업부품분야에 사출성형용으로 사용되고 있다.

바) PET bottle용 Masterbatch

- a) 조성 : 기본적으로는 (안료/PET수지) 또는 (처리안료/PET수지)의 조성이다.
처리안료는 (안료/금속석검)계의 예비혼합물이 사용되고 있다.
bottle용으로는 표 7에서와 같이 green, ambre, silver가 많고, 안료의 조성은 표와 같다. PET bottle의 위생성수준으로 FDA인가상당수준을 요구하는 것이 많으며 이들 3색은 FDA규제를 만족시키는 안료로 구성되어 있다.
- b) 제조법 : 기본적으로 그림 5와 유사한데, 이공정이전에 PET 수지의 결정화 및 건조 공정이 있다. 이것은 PET수지가 압출가공중에 가수분해를 일으켜 분자량저하를 초래하기 쉬우므로 이것을 방지하기 위하여 수분이 50ppm 이하까지 건조한다.
결정화는 수지의 건조중에 blocking을 일으키지 않도록 130-160° C에서 2시간동안 행한다. 압출가공한 마스터배치도 결정화공정을 거쳐 제품화한다.

표 7. PET bottle용 마스터 배치

색 상	안료 조성	MB중 안료농도	희석비	bottle용도
green (투명)	Phthalo blue + PY-151 or PY-147	1.5%	10/100-5/100	청량음료
ambre(투명)	투명 vengala	2.0-5.0%	10/100-5/100	주류, 식용유
silver(불투명)	TiO ₂ + titan mica	40.0%	15/100-10/100	맥주
각색(투명, 불투명)	각종 안료	0.5-40.0%	15/100-3/100	화장품, 식품

(주) PY-151 : Hostaperm Yellow H4G (Hoechst)
PY-147 : Filester Yellow RN (Ciba-Geigy)

사) ENPLA용 Masterbatch

폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈에 많이 사용되는 흑색의 마스터배치를 비롯하여 마스터배치의 개발이 활발히 진행중이다.

⑦ Masterbatch의 사용방법

마스터배치를 사용한 착색성형라인의 예를 그림 6에 표시하였다.

라인-1은 통상 행하고 있는 방법으로서 수지, 마스터배치를 계량하여 이것을 tumbler나 고속믹서등으로 혼합하여 성형기에 공급한다. 이방법은 인력이 소요되므로 이것을 자동화한 것이 라인-2, 라인-3이다. 라인-2는 하나의 색을 다수의 성형기에서 성형하는 경우이고, 라인-3은 다색의 성형을 행하는 경우이다.

라인-2와 라인-3의 성형기를 1대로하면 라인-1의 합리화 방식이 되는데 이방법도 라인-1-3의 방법과 함께 실제의 생산라인에 이용되고 있다.

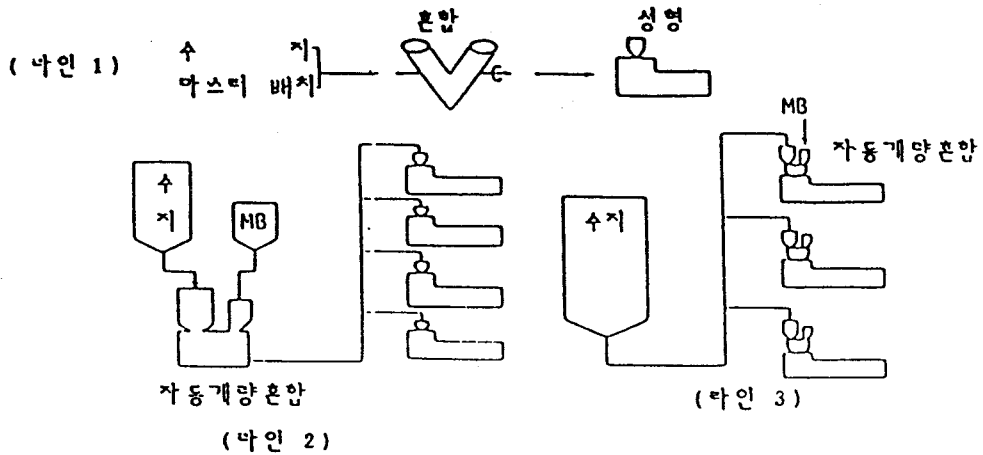


그림 6. 마스터배치에 의한 착색성형라인

Ⅲ. PLASTIC 착색제의 특성

가) 플라스틱용 착색제에 요구되는 성질

① 색체가 선명하고 착색력이 높을 것

상품가치가 색에 의해서 좌우되는 시대이므로 기본적으로 선명한 색조를 지니는 것은 불가결한 조건이다.

일반적으로 조색(color matching)에 의해서 채도를 떨어뜨리는 것은 쉬우나 그 반대는 어렵다. 또 착색력이 큰 것은 착색코스트의 절감, migration 및 crocking의 발생 가능성의 감소, 플라스틱물성변화의 방지등 여러면에서 유리하다. 이들 특성은 주로 착색제에 사용되는 염안료의 화학구조, 입자의 크기, 결정형등에 의해서 정해지는데 착색제를 제조하는 분산도에 의해서도 색조의 선명도, 착색력이 달라지기도 한다. 일반적으로 채도, 착색력은 염료>유기안료>무기안료의 순이다.

② 분산성이 양호할 것

가장 기본적인 요구성질로서 염안료의 입자분산성(particle dispersion)이 우수해야 되지만, 착색제 자체의 폴리머중에서의 희석속도(reduceability)도 우수하지 않으면 색일특등 문제의 원인이 된다.

일반적으로 염료의 분산은 쉽지만, 최근 내성(耐性)이 강한 염료중에는 안료의 분산과 맞먹는 거동을 나타내는 것도 있으므로 주의할 요한다.

분산성은 플라스틱제품의 외관 (appearance), 색조에 큰 영향을 줄 뿐아니라 기계적 강도 내후성등의 물성에도 관여하므로 착색제의 설계에 있어서 가장 중요한 요소가 된다.

③ 내열성이 양호할 것

플라스틱의 성형 가공온도에서 열분해를 일으켜 변색하는 염안료는 사용할 수가 없다. 일반적으로 내열성은 무기안료가 우수한 반면 염료, 유기안료는 약간 떨어진다. 그러나 유기안료중에서 프탈로시아닌을 비롯한 다환계 유기안료(Polycyclic pigments)는 무기안료에 필적하는 내열성을 지닌 것이 있는 반면, 무기안료중에서 황연과 같이 내열성이 떨어지는 것도 있다. 안료가 플라스틱의 열열화(熱劣化)를 촉진시키는 경우도 있으므로 플라스틱과의 상관성을 충분히 고려해야 한다.

④ 내후(광)성이 양호할 것

옥외 용도의 플라스틱제품은 내후성 변색, 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 안료중에는 섬유에 염색한 경우나 NC 탁커에 사용한 경우에는 우수한 내광성을 나타내지만, PVC에 사용하면 현저히 떨어진다. 또 유용성 염료중에는 폴리아크릴레이트 PS에서는 내광성이 좋으나 섬유소에스테르에서는 쉽게 퇴색하는 경향이 있다. 또한 사용되는 안정제와 경화제의 잔존등도 안료의 내광성에 영향을 준다. 합성수지의

노화(老化)에 직접 또는 간접으로 안료가 영향을 주는 경우가 있는데, 예를 들면 산화티탄, 아연화등은 광산화(光酸化)의 촉매작용을 하여 다른 안료의 변색을 촉진하는 한편 합성 수지의 노화를 조장한다.

카본블랙은 항산화제(抗酸化劑)로서, PE의 내광성을 보강하는 역할을 한다.

⑤ 내이행성 (migration resistance)이 양호할것

플라스틱중의 각종 첨가제(가소제, 안정제등)에 염안료가 용해되어 bleeding 하는 경우와 플라스틱자체가 염안료의 용매가 되는 경우가 있다. 후자의 경우 예를 들면 PE(특히 고압법)는 가소제를 함유하고 있지 않아도 migration을 일으킨다.

일반적으로 무기안료는 문제가 없고, 염료, 유기안료중에는 심한것들이 많으므로 주의를 요한다. 유기안료중에서 프탈로시아닌계안료는 이러한 문제가 없다.

안료의 분산상태가 불량하여 표면에 안료입자가 노출되어 마찰에 의해 색이 묻어나오는 경우가 있는데 이것을 crocking 이라 한다.

안료의 사용량이 많을때는 migration, crocking 이 심하게 생기지만 사용량을 줄이면 이것을 방지할 수 있는 경우도 있으므로 각 안료에 대하여 허용량(포화량)을 확실히 알아 둘 필요가 있다. 이행성의 문제는 가공공정에서도 Calender roll에의 plate-out, 사출성형시의 금형 오염등이 발생할 수 있으므로 염안료의 선택과 동시에 사용하는 각종 첨가제의 영향을 충분히 고려하여 착색제를 설계할 필요가 있다.

⑥ 수지의 열열화(熱劣化)를 촉진시키지 않을것

착색공정이나 성형공정에서 열가공시에 특정의 착색제와 수시간에 발생하는 수지의 분자량 저하현상으로서 수지중에 배합된 안정제의 종류와 량에 따라서 달라진다.

착색제중에 함유되어 있는 특정의 금속염류, 수분, pH등도 열열화에 영향을 주는 경우가 많다. PP, PC, 폴리아세탈등에 이 현상이 심하다.

⑦ 수지의 자외선열화를 촉진하지 않을것

안료가 수지의 자외선열화를 촉진하는 경우와 억제하는 경우가 있다.

전자는 안료중의 금속안료의 촉진작용으로, 후자는 안료에 의한 자외선 차폐효과 때문이라고 생각된다.

⑧ 성형성을 나쁘게 하지 않을것

PE, PP와 같은 결정성 플라스틱에 있어서 종류에 따라 결정화 온도, 결정화 속도등이 변화하여 변형 (distortion)과 crack가 발생하는 경우가 있다. 유기안료중에서 특히 프탈로시아닌이 심하다.

⑨ 사용목적에 대응하는 특수성을 지닐것

a) 전기절연성

플라스틱의 대부분은 전기절연성이 좋아 전기기구, 전선, 절연재료등 전기관계제품에 많이 사용되고 있다. 전기절연성은 안료의 화학구조에 의해 좌우되는데 안료의 사용량 플라스틱의 조직구성의 상태등에 의해서도 영향을 받는다.

이외에 안료 제조시의 불순물, 염류, 수분, 표면처리제등에 의해서도 영향을 받는다고 생각된다.

b) 내약품성

세탁과 관련된 제품에는 비누와 알카리에 대한 내성이 좋아야 하고, 약품용기에는 내산 내알칼리성이 특히 요구된다.

또 식기류에는 내 boiling 성이 요구된다.

c) 독성

착색제는 일반적으로 독성이 없는 것이 바람직하지만, 식품, 완구등에는 특히 무독성이 중요한 조건이 된다.

안료의 독성에 관하여 좀 더 구체적으로 후술하고자 한다.

나) 착색제의 필요특성

착색제는 그 용도가 다양함으로 다양한 성능이 요구된다.

착색제의 성형성, 휘급성등이 주로 성형방법에 의해서 결정되는데 대해 내구성면의 요구는 성형품의 품질설계, 플라스틱의 종류에 의해서 결정된다.

1) 분산성, 분비성

① 분산성 (分散性, Dispersibility)

a) 분산성

착색제의 분산성은 안료가 플라스틱 성형품에서 색, 은폐력(투명성), 착색력등이 최대의 효과를 발휘할 수 있는 최적입도까지 만드는 것이라 할수 있다.

일반적으로 착색제의 제조공정이 플라스틱의 성형공정에서 안료의 응집체가 생기지 않는 것을 말한다.

안료는 각종 혼련기(Kneading machines)에 플라스틱과 혼합되는데 이들 기계는 기본적으로 안료를 마쇄하는 능력을 갖고 있지 않다. 따라서 착색제에 있어서 분산이라는 것은 안료를 breakdown 하는 것이 아니라 응집체를 형성하지 않고 계면을 공기로부터 플라스틱으로 치환하는 것이라 할수 있다.

이들 혼련기에 있어서도 안료제조공정에서 형성된 약한 응집체(agglomerates)는 breakdown된다.

성형공정 및 착색제의 제조공정에서 응집체가 어떻게 생기는가를 그림 7에서 보여주고 있다. 응집체형성은 안료에 따라 다른데 일반적으로 유기안료와 카본블랙은 무기안료에 비해 응집이 쉽게 일어난다. 이것은 비표면적이 크기 때문만이 아니라 응집체의 경도와 탄성이 크기 때문이다.

그림 7에서(상태 1)은 안료가 수지 pellet의 표면에 부착해 있는 상태로서 pellet-pellet, pellet-기벽간에 힘을 가하여도 안료의 응집이 일어나지 않는다.
 (상태 2)는 안료가 수지의 표면으로부터 돌출해 있는 상태로서 pellet-pellet, pellet-기벽간에 안료의 응집이 쉽게 일어난다.
 (상태 3)은 안료농도가 높은 상태로서 pellet-pellet, pellet-기벽간에 큰응집체를 형성하기 쉽다.

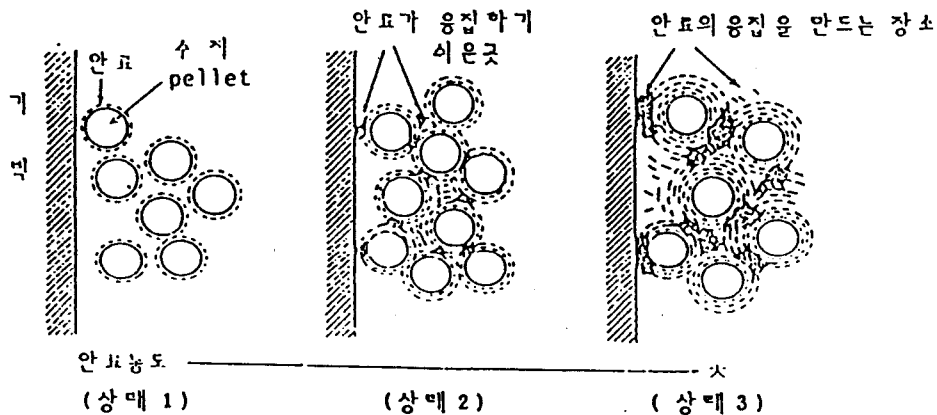


그림 7. 안료응집체의 생성

b) 분산성의 평가

실용화되고 있는 분산성의 측정법은 다음과 같다.

i) 착색력 및 색에 의한 평가

실제 첨가량에 따라 희석성형한다. TiO_2 를 첨가하여 tint를 만들어 평가한다.

ii) 큰입자 (Coarse particles)의 분포수에 의한 평가

분산체중의 큰 입자의 분포수가 전체의 응집상태를 대표한다고 할수 있다.

성형물을 육안으로 판정하는 방법과 광학현미경(100배정도)으로 관찰하는 방법 등이 있다.

iii) Screen Pack 법 : 플라스틱에 착색제를 첨가하여 연속압출테스터를 행하여 스크린의 막힌 상태를 측정. 실제로는 수지압, 토출량, 스크린회전 torque 등의 시간적 변화를 측정함으로써 분산성을 평가한다.

c) 분산불량이 플라스틱의 물성에 미치는 영향

i) 외관상의 영향 : 성형품 표면의 광택저하; 평활성 불량, 시이트, 파이프의 표면 거칠기의 원인이 된다.

ii) 기계강도에의 영향 : 충격강도 및 인장강도를 저하시킨다.

iii) 성형성에의 영향 : 충격성형시 스크린 막힘 (Screen clogging)이 빠르게 발생하여 생산성이 떨어진다. 압출기등으로 성형중에 die토출구에 열화 생성물(저분자 폴리머 주체)이 accumulate 하는 현상이 발생하는데 이것은 안료의 coarse particles이 성형기의 내면에 부착되는 것이 원인이다.

이런 현상이 증대하면 성형품의 표면에 부착되기 때문에 성형도중에 기계를 세워 씻어낼 필요가 생긴다.

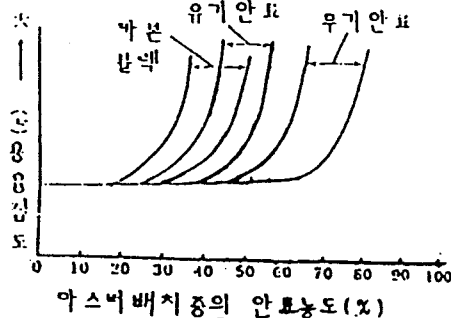
iv) 내후성에의 영향 : 수지의 내후성을 향상할 목적으로 사용한 카본블랙의 경우, 영향이 크다. 분산불량은 자외선의 흡수등을 저하시켜 제품의 수명을 단축시킨다.

② 분배성(分配性, Distribution)

분배성은 플라스틱의 성형공정에서 안료가 편재하지 않고 균일하게 분포되어 있는 것을 말한다. 분배성은 특히 마스터배치에서 문제가 되는 경우가 많다.

a) 마스터배치와 희석수지와의 관계

일반적으로 희석수지보다 마스터배치의 용융점도가 낮은 것이 좋은 분배성을 쉽게 얻을수 있다. 특히 희석수지의 용융점도가 낮을수록 마스터배치의 점도를 낮게 하여 그 차이를 크게 하지 않으면 좋은 분배를 얻을 수 없다. 마스터배치의 용융점도는 Carrier resin을 일정하게 하면 사용되는 안료의 흡유량과 안료농도에 의해 정해진다. 동일한 안료농도에서는 흡유량에 따라 카본블랙, 유기안료, 무기안료의 순으로 용융점도가 낮다. 또한 점도는 어떤 임계점(PVC에 상당)을 넘어서면 급격히 상승한다. 이들의 관계를 그림8에 나타내었다. 마스터 배치의 안료농도를 높이는 것은 경제적으로는 유리하지만 용융점도가 상승하고 희석비율이 커지므로 분배성은 나빠진다.



(그림 8) 안료의 종류, 농도와 마스터 배치의 용융점도

b) 성형기와 분배성

성형기의 혼련능력과 분배성은 밀접한 관계가 있다.

일반적으로 사출성형기는 압출성형기에 비해 분배성이 떨어진다.

스크류의 L/D가 작고, 스크류가 후퇴하는데 따라 혼련시간이 적은 수지가 공급되며 금형내의 flow가 복잡한 것등에 의한다. 성형의 측면에서 분배성을 향상하는 수단으로 다음과 같은 것이 있다.

- i) 스크류형상의 연구
- ii) 노즐선단에 static mixer설치
- iii) 사출금형에서 weld부가 눈에 띄지않는 부분에 오도록 설계

c) 분배성의 평가

표준방법은 없으나 일반적으로 실제의 성형품이나 성형조건을 가능한한 재현할수 있는 방법으로 시편을 만들어 판정한다. 미소면적측색계를 이용하여 각 부위의 색차로부터 분배성을 평가하는 방법도 있다.

2) 열적 특성

① 안료의 내열성

각종 플라스틱의 성형온도와 이들에 사용되는 안료에 필요한 내열온도는 표 8과 같다. 안료의 변퇴색은 다음과 같은 원인에 의해 기인한다.

- a) 열에 의한 구조의 파괴
- b) 열에 의한 폴리머의 부분적 용해
- c) 열에 의한 결정형의 전이
- d) 폴리머 산화, 환원작용에 의한 구조의 파괴
- e) 안료의 동질다형에 의한 구조변화
- f) 폴리머중의 첨가제와의 반응에 의한 변색

성형온도가 300° C가 넘는 플라스틱에 사용할수 있는 유기안료는 극히 제한되어 있고, 무기안료가 주로 사용된다.

② 안료가 플라스틱의 열열화에 미치는 영향

안료가 플라스틱의 열열화에 미치는 영향은 다음의 두가지 경우가 있다고 생각된다.

a) 성형과정에서의 열열화 (고온, 단시간, 용융상태)

- 산화에 의한 폴리머의 분자량저하 (폴리올레핀)
- 탈염산과 그것에 잇다른 산화열화(PVC)
- 가수분해에 의한 분자량저하 (축압계 폴리머)

b) 성형품사용시의 열열화 (저온, 장시간, 고체)

이 경우를 열노화성이라 부른다. 어느경우에서는 열열화에 의해 성형품의 강도가 저하되며, 극단의 경우는 사용시 파괴에 까지 이른다.

표 8. 각종 플라스틱의 성형온도 (° C)

플라스틱	용 점	성 형 온 도	안료에 필요한 내열성
LDPE	105-115	150-270	260
HDPE	125-134	160-290	280
EVA	65-90	95-230	200
염소화 PE	125	150-220	200
Lonomer	90-96	140-290	250
PP(Homopolymer)	168	200-300	280
PP(Copolymer)	160-168	200-300	280
ABS	60-115	170-290	300
P S	75-100	200-270	250
Nylon 6	216	230-290	300
Nylon 6.6	265	270-330	350
Nylon 6.12	217	230-290	300
Nylon 11	194	250-290	300
Polyacetal	165-175	180-250	250
Polycarbonate	130-140	230-300	300
Polyester(PET)	245	280-320	300
Polyester(PBT)	232-267	220-280	280
Polymethylpentene	230-240	270-320	300
PVC(연질)	70-80	140-200	200
PVC(경질)	80-90	140-220	220

(주) 안료에 필요한 내열성은 통상의 성형에 필요로하는 내열온도를 나타낸다.
 용 점 : 용점 또는 연화점을 나타낸다.

플라스틱의 열화기구에 관해서는 많은 문헌이 소개되어 있으므로 생략하고 여기서는 특히 안료와 관련된 것을 간단히 말하고자 한다.

일반적인 플라스틱은 금속과 접촉함으로써 쉽게 열화가 촉진된다.

이것은 폴리머에의 산소의 adduct에 의해 생성한 과산화물의 분해가 금속에 의한 접촉 분해에서 촉진되거나, 금속화합물이 활성산소를 발생하여 촉매적으로 열화를 촉진하기 때문이다. 따라서 금속을 함유한 무기안료 및 유기안료, 분산제 등은 열화를 촉진하기 쉽다. 금속을 함유하지 않은 유기안료라하더라도 열에 의해 스스로 분해하여 폴리머분해의 연쇄반응을 개시시키는 radical source가 되는 수도 있다.

플라스틱의 열화에 대한 안료의 영향으로서 다음과 같은 사례와 측정이 보고되어 있다. PP에 대하여 갈청(Fe), 프탈로시아닌블루(Cu), 코발트바이올렛(Co), 코발트블루(Co) 프탈로시아닌그린(Cu), 산화철(Fe), 등이 카보닐기의 생성을 촉진하여 열화를 촉진하고 군청(Na, Al), 크롬그린(Cr), 이산화티탄(Ti), 카드뮴레드 및 옐로우(Cd) 등은 열화를 촉진시키지 않는다.

③ 안료가 플라스틱의 자외선열화에 미치는 영향

안료의 플라스틱에의 영향은 다음의 3가지 유형으로 구분할 수 있다.

각유형에서 예로 든 안료는 폴리올레핀에서의 예이지만 다른 플라스틱에서도 예외는 있으나 공통점이 많다고 생각된다.

a) 안료가 폴리머를 자외선열화로부터 보호하는것

(예) 카본블랙, 카드뮴옐로우, 카드뮴레드, 벵가라, 산화티탄(내후 grade)
프탈로시아닌블루, 프탈로시아닌그린

b) 안료가 폴리머의 자외선열화를 촉진하는것

(예) 군청, 코발트 블루, 산화티탄(anatase, 표면처리하지 않은 rutile) 대부분의 유기안료

c) 거의 영향이 없는것

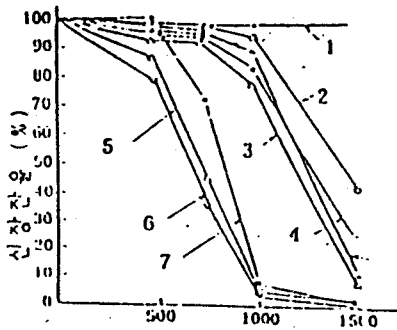
(예) 산화티탄(rutile, 일반 grade), 티탄옐로우, 산화크롬, 황연

폴리올레핀에 있어서 내후성시험에 의한 안료의 영향을 실측한 예를 그림 9, 표 9 표 10에 또 경질 PVC의 Chalking에 미치는 안료의 영향을 표 11에 나타내었다.

표 9. HDPE의 내후성에 미치는 안료의 영향(신장잔율%)

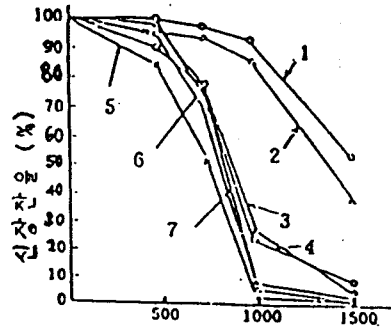
안료	Weather-O-Meter 폭포시간				
	0	500	1000	1500	2000
HDPE(natural)	100	81.4	63.9	57.7	24.7
Cadmium Yellow	100	90.4	65.4	31.7	12.0
Cadmium Red	100	98.9	94.6	41.3	23.9
Vengala	100	91.4	98.9	37.6	16.6
Condensed Azo Yellow(1)	100	95.9	53.4	30.1	7.5
Condensed Azo Yellow(2)	100	85.9	44.2	18.9	5.1
Quinophthalone Yellow	100	82.2	7.0	3.9	2.2
Isoindoline Yellow	100	96.5	83.7	46.5	22.2
Condensed Azo Red(1)	100	100.0	36.5	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%



Weather-o-Meter 폭포시간
안료첨가량 : 무기안료 0.5%
카본블랙 1%

(a) 무기안료의 내후성



Weather-o-Meter 폭포시간
안료첨가량 : 0.2%

(b) 유기안료의 내후성

그림 9. HDPE의 내후성에 미치는 안료의 영향

④ 안료가 플라스틱을 자외선열화로부터 보호하는 mechanism

상기 a)에 속한 안료는 자외선을 흡수하여 무해한 에너지(주로열)로서 없애버리든가 또는 자외선을 산란시킴으로서 폴리머를 자외선으로부터 보호한다고 생각된다. 폴리머의 자외선 열화를 보호하는 안료중에서도 카본블랙은 특히 중요하다.

카본블랙은 통신케이블에 많이 사용하는데 입자경(1차 입자)이 20 μ 이하의 카본블랙을 LDPE에 2.5% 첨가하면 충분한 내후성을 얻을수 있다는 것이 보고되어 있다.

이것을 기초로하여 카본블랙 마스터배치는 분산등을 고려하여 카본블랙의 농도를 26%로 하여 10/90으로 희석시켜 최종 2.5% 가 되도록 제품 설계를 할수 있다.

카본블랙은 통신케이블이외의 용도에도 많이 사용되므로 카본블랙의 입자크기, 분산상태와 내후성의 관계를 검토할 필요가 있다.

카본블랙의 종합적인 내후성향상능력을 평가하는 수단으로서 375nm에서의 흡광계수를 이용하는 방법이 Bell Telephone 에 의해 제안되었고 그측정법도 확립되어 있다.(ASTM D3349)

표 10. PP의 내후성에 미치는 안료의 영향(신장잔율%)

안료	Weather-O-Meter 폭로시간(hr)					
	0	400	800	1200	1600	2000
PP (natural)	100	97.5	40.0	17.5	17.5	5.0
Isoindolinone Yellow	100	54.5	34.1	31.8	31.8	36.4
Condensed Azo Red	100	75.1	40.1	35.2	27.6	11.0
Quinacridone Red	100	88.1	52.4	33.3	30.1	19.0
Phthalocyanine Blue	100	81.8	48.5	42.4	42.4	45.5
Phthalocyanine Green	100	59.5	37.8	29.7	27.0	24.3
Cadmium Red	100	85.4	54.1	39.0	39.0	36.6

(주) 안료 첨가량 : 무기안료 0.3%, 유기안료 0.15%

표 11. 경질 PVC의 Chalking에 미치는 안료의 영향 [단위 DE(Hunter)]

안료	Weather-O-Meter 폭로시간(개월)						
	0	1	3	6	9	12	15
Titan Yellow	0.0	1.3	2.5	4.0	5.3	8.3	10.2
Vengala	0.0	1.0	1.1	2.0	4.5	11.8	45.0
Condensed Azo Brown	0.0	1.0	1.0	2.1	2.3	2.4	4.6
Condensed Azo Red	0.0	2.1	3.8	4.1	6.1	8.0	11.6
Condensed Azo Yellow	0.0	0.4	1.9	3.6	4.8	5.1	9.0
Isoindolinone Yellow	0.0	1.1	2.0	3.1	3.1	4.1	5.2
Quinacridone Red	0.0	1.3	1.4	3.2	3.3	3.5	10.5
Perylene Red	0.0	1.9	2.3	3.8	4.8	7.5	13.2
Phthalocyanine Blue	0.0	1.0	2.0	2.2	3.1	5.0	8.8
Phthalocyanine Green	0.0	1.2	1.2	2.2	2.4	4.5	8.0

(주) 안료 첨가량 : 무기 안료 1.0phr, 유기안료 0.5phr
Chalking을 ΔE 로 표시하였는데, ΔE 의 태반은 ΔL 의 기여에 의함.

⑤ 안료가 플라스틱의 자외선 열화를 촉진하는 mechanism

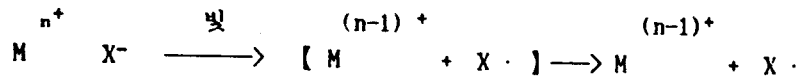
플라스틱의 자외선열화는 광산화반응에 의한 것으로 개시반응으로부터 분자개열을 거쳐 종결에 이르는 라디칼반응 (radical reaction)이다.

이 반응을 증감하는 물질로서 폴리머중에 존재하는 촉매잔사, 이중결합, 카보닐기, 하이드로퍼 옥사이드(hydroperoxide), 외부로부터의 불순물로서의 금속, 안료, 산화방지제, 다환방향족 화합물등을 들수 있다.

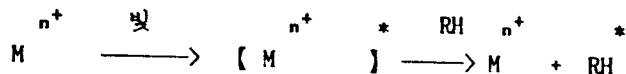
안료에 의한 자외선 열화의 mechanism은 다음과 같이 추정된다.

a) 무기 안료

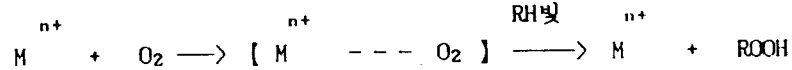
i) 금속이 광원인과 동시에 라디칼을 발생



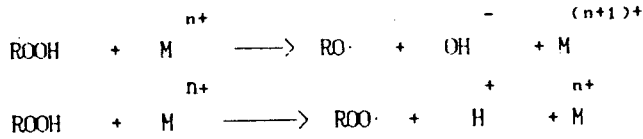
ii) 광증감제로서 폴리머를 여기(excite)한다.



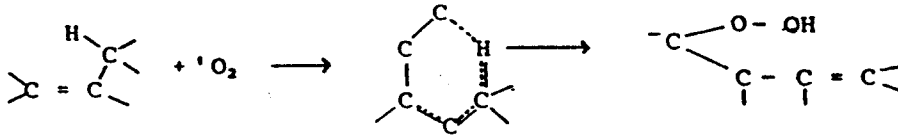
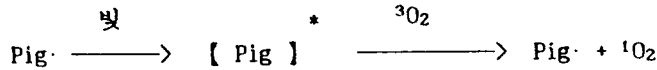
iii) 산소와 전가이동착제를 만들어 폴리머를 산화시킨다.



iv) hydroxyperoxide를 분해하여 라디칼 발생



b) 유기안료는 다음과 같이 1중항산소를 생성하여 폴리머를 산화시킨다고 생각한다.



이와 같이 안료는 일련의 인쇄반응중에서 개시반응에 관여하고 있다고 생각한다.

다) 착색제가 성형가공에 미치는 영향

앞에서 언급한 바와 같이 착색제의 종류와 형태는 압출, 사출등의 성형가공방법 또는 플라스틱, 가소제, 왁스등 착색제의 조성상특성, 분산등의 품질상특성, 자동계량등의 특성에 의해서 결정된다. 압출성형 가공의 경우 스크린이 막혀 성형작업을 나쁘게 하거나, 2차가공에서 필름의 heat seal 불량등이 생기는 등 성형가공성에 영향을 미치는 경우가 많다. 여기서는 주요플라스틱제품별로 착색제가 성형가공에 어떤 영향을 미치는가에 대하여 설명하고자 한다. 표 12는 제품형상별 착색의 포인트를 나타내었다

표 12. 세공기술별 약액의 요인

수 기	세공대상	유 도	약액	상임가공예의 요인	상임공예의 영향
LDPE (HDPE, PP, EVA)	필름	포상업	M/B	fish eye (본산, 이물질), 본산 색일독, screen clogging, 발포 (수분)	blocking, heat-seal, 인쇄적상, blooming, migration, 내후성
LDPE	아이네이프	아이네이프	M/B	fish eye, screen clogging, 산적상, 수분, 발포, 내일상 색일독 (Color shading)	blocking, slip상, 내후성
	강화 용기, 원구 포화	용기, 원구 포화	D/C	색일독 (Color shading)	무독성
LDPE	신선 비복, 신선 실인	비복 실인	M/B, C/P	표면분당 (수분)	내후성, 기계적 강도
	공보에	비복보에	M/B	Pin hole, 색일독, clogging, 내일상	내후성, 전기특성, 기계특성, MI
HDPE	중공성형	중공성형	D/C, M/B	blocking, fish eye	heat-seal, 인쇄, 내약품성
	각이브, 수도바이브, 보드필라멘트	수도바이브, 보드감	M/B, C/P	본산상, 색일독, drawdown	내약품성, ESCR, 독성
PP (HDPE)	용기류 (flat yarn)	성형용, 국물포대, 실내장식	M/B	표면분당상, 본산상, screen clogging, 내일상, 질단	내후성, clip특성, 기계적강도, 신장강도
			D/C, M/B	변형 (distortion)	내후성, 기계적강도, 인쇄 신장강도, tearing, 독성
PP	공업부품	규격병	D/C	색일독, silver streak (수분, 본산)	강도
	필름, fibre	포상유	M/B, M/B	flow	신장강도, 내후성
PS	비이브	일반 배관	M/B	die 선단에 용융물의 피직	기계적 강도, 내일, 내후일화
	강화, 용접부품	용기, 케미칼	D/C	색일독, 내일상	무독성
ABS	상임용	공업부품	D/C, C/P	색일독, silver streak	신장강도, 광학특성
EVA	상임용	mat	M/B, C/P	silver streak, 수지의 scorch	내용특성
PVC (강질)	필름		M/B	색일독, 본산	내후성
	leather	일반 포장, 농업용, 차량, 의류	paste, M/P	calender roll에의 plate-out	plate-out, migration, blooming
	신선 실인	실인	paste, M/B	Calender roll에의 plate-out, 발포	plate-out, 발포상, migration, blooming
	신선 비복, flooring	비복상재	M/P, M/B	screen clogging, 색일독, 잉상 불량	내일상, 제적고유저항, 연장 강도, migration, 내후성
PVC (강질)	sheet	수도바이브	M/P, D/C, M/P	screen clogging, 표면잉상분방, rolling상	기계적강도, 내후성, migration, 내후성, 내약품성, 세제에 대한 저항
	깃발 용품	건재	D/C, M/P	안출의 slip, 잉상분방, 안출의 ship	수지액의 일일화, 안출상, 내후성
PMMA	상임용	전기부품	D/C	일일형, 안출의 ship	안출상, 수지액의 일일화, 내후성
실코와 본이, 에스텍스	주형용	관판	C/P	본산, 색일독, flash (수분)	무독성, 내일상
	상임용	육포제	pellet	색일독, 색분미, silver streak	내후성
PII	인전발포제	상구	paste	강화방해, 색분미, pin hole, contraction, gel time, 점도, thixotropic	내후성, boil proof, thixotropic 점도, 경도
	leather, 경질 상임용 bumper	의류	paste, paste, M/B	색일독, 발포속도, cell 과근밀상, 색분미, PII에 의한 반응상, 강화 방해, 유동성	Cell 의 근밀상, migration, bleed, 인쇄적상, 내후성
Phenol Urea	상임용	전기부품	본발안료	경화특성, 내환원성	독성
PA	상임용	의류	본발안료	pH, 수축성	내관성
PC	상임용	전기부품	M/B	M/B	기계적강도, screen clogging
	상임용	mat	D/C	기계적강도	내일상, 내환원성
고무	상임용	mat	M/B	유형과의 반응에 의한 인쇄	pH, 일일화, 내일상, migration

(*) M/B : Masterbatch, D/C : Dry Color, M/P : Master Powder, C/P : Colored Pellet

IV. PLASTIC 용 안료

플라스틱용안료는 여러 관점에서 선정하는데 그중에서도 내열성, 내이행성은 최저한의 필수 조건이다. 내후성은 용도에 따라 필수조건은 아니지만 거의 모든 경우 고려해야 할 조건이다. 따라서 플라스틱용 안료의 3대 필요특성은 내열성, 내이행성, 내후성이라 할수있다.

일반적으로 무기안료는 광범위한 플라스틱에 적성을 가지고 있으나 유기안료는 플라스틱의 종류와 성형온도에 의한 제한을 받는다. 성형온도가 300° C를 넘는 플라스틱에는 주로 무기안료가 사용된다. 산화티탄과 카본블랙이 플라스틱전체의 사용량중 과반을 차지한다.

표 13은 안료의 분류를 나타내고 있다.

무기안료와 유기안료의 일반적성질을 비교하면 다음과 같다.

성 질	무기안료	유기안료	성 질	무기안료	유기안료
비 중	크 다	작 다	내약품성	작 다	크 다
용적비중	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
착색력	작 다	크 다	내후성	크 다	작 다
은폐력	크 다	작 다	내열성	크 다	작 다
흡유량	낮 다	높 다	가 격	낮 다	높 다

가) 무기안료

플라스틱에 사용되는 무기안료는 표 14와 같다.

① 산화티탄(Titanium Dioxide)

산화티탄을 플라스틱용으로 선택하는데 있어서 필요특성은 색, 은폐력, 착색력, 분산성, 내후성의 영향, 내황변성등이다.

a) 색, 은폐력, 착색력

플라스틱은 투명한 것이 많고 그것에 은폐력을 부여하기 위하여 산화티탄을 사용한다. 산화티탄의 색, 착색력은 결정형 입자크기에 의해 결정된다.

i) anatase는 rutile에 비해 400nm부근의 파장에서 반사율이 높기 때문에 청미를 띄고, 전체의 반사율이 낮아 농도감이 떨어지고 은폐력도 떨어진다.

ii) rutile은 입자경이 입사광의 1/2일때 광의 산란이 최대가 되므로 입자경이 0.2 μm (400nm * 1/2)부터 0.35 μm (700nm * 1/2)까지인데 0.2 μm 에 가까울수록 단파장측의 빛을 많이 산란하므로 색은 blue tone 이 되고 전체의 반사도 높게 되어 은페력은 커진다. 반사가 높아지는 것은 입자가 작은 것이 동일침가량에서 입자수가 많아져 계면이 증가하기 때문이다.

iii) 착색력은 입자가 작은것 (0.2 μm)이 큰것 (0.35 μm)보다 크다.

iv) 광선투과율은 입자가 큰것이 크고 투과색은 blue tone이 된다.

b) 분산성

산화티탄은 응집체의 형성이 어려우므로 착색제로서 사용할 때 분산성에 지장이 생기는 경우는 적다. 그러나 마스터배치의 생산에서와 같이 대량으로 플라스틱중에 분산시키는 경우는 산화티탄 grade에 따라 분산성의 차이가 생길수 있다.

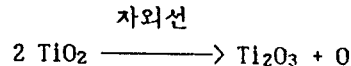
분산성의 차이는 주로 산화티탄의 표면처리가 다르기 때문이고, 표면처리에는 무기처리와 유기처리가 있다.

유기처리에는 유기silane처리, 유기 titanate처리, amine처리, polyol 처리등이 있는데 일반적으로 플라스틱에의 습윤을 좋게하고 분산성을 향상시킨다.

Paste color에 있어서도 분산성과 침강성을 계량한 것이 있고, 플라스틱용으로서 유기처리한 산화티탄의 비중이 높아지고 있다.

c) 플라스틱의 내후성에의 영향

산화티탄은 자외선을 차폐하여 플라스틱의 열화를 억제시키는 작용이 있지만 플라스틱이나 도막의 열화를 촉진시키는 작용도 크다. 산화티탄이 자외선을 받으면 다음과 같이 환원시 생성되는 원자상산소가 주위의 폴리머를 산화시켜 열화를 촉진시킨다.



anatase는 이러한 자외선에 의한 열화촉진작용이 상당히 크므로 플라스틱용으로는 거의 사용되고 있지 않다. rutile에 있어서도 이러한 작용이 있으므로 활성점을 파괴할 목적으로 표면처리를 행한다.

d) 안정제와의 반응에 의한 변색

페놀계산화방지제는 폴리올레핀을 비롯하여 널리 사용되고 있는데 조건에 따라서는 황변(yellowing)을 나타내는 수가 있다. 특히 산화티탄이 공존하는 경우는 황변이 일어나기 쉽다. 그 원인은 산화티탄과 페놀계화합물이 반응하여 배위화합물(coordination compound)을 생성하기 때문이라고 생각된다.

배위체를 만드는 활성티탄원자를 표면처리함으로써 황변을 방지할 수가 있다. 따라서 내후성 grade(내 chalking grade)의 산화티탄을 사용함으로써 황변을 억제할 수가 있다. 황변의 정도는 위에서 언급한 바와 같이 산화티탄의 grade에 따라서도 다르고, 또 산화방지제의 종류에 따라서도 달라진다. 황변성은 아연화합물의 첨가에 의해서 억제하는 한편 자외선흡수제, 대전방지제, hindered amine 계 광안정제 등의 첨가로 촉진되는 등 복잡한 거동을 나타낸다.

3 염기성스테아린산아연, 스테아린산 납, 2 염기성 스테아린산 납으로 안정화한 경질 PVC에 산화티탄을 첨가하여 빛을 쬐이면 흑변하는데, 이것도 TiO_2 가 빛에 의해 환원생성된 Ti_2O_3 등이 PbO를 환원하여 금속납을 생성하기 때문이라고 생각된다. 내후성 grade의 산화티탄이 anatase나 일반 rutile 보다 흑변현상이 적다.

② 티탄옐로우(Titan Yellow)

니켈안티몬티탄옐로우($NiO \cdot Sb_2O_3 \cdot 20TiO_2$; PY-53)과 크롬안티몬티탄옐로우($Cr_2O_3 \cdot Sb_2O_3 \cdot 20TiO_2$; PBr-24)의 2종류가 있다. 둘다 착색력과 색의 선명도는 그다지 좋지 않으나 내열성 및 내후성이 우수하여 거의 모든 플라스틱에 사용되고 있다.

③ 산화철계 안료(Iron Oxide)

황색산화철($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), vengala(Fe_2O_3), 아연 ferrite($ZnFe_2O_4$) 및 철흑($FeO \cdot Fe_2O_3$) 등 4종류가 플라스틱에 사용되고 있다.

Vengala는 내열성, 내후성이 양호하여 모든 플라스틱에 사용할 수 있는 반면 다른 3종은 내열성에 제약이 있기 때문에 용도가 제한되어 있다. 황색산화철은 PVC에 널리 사용된다. 불포화폴리에스테르에서 카본블랙의 사용은 경화제를 흡착하여 경화저해를 일으키기 때문에 이 경우에 철흑을 사용한다.

산화철계안료는 표면의 친수성이 강하여 다음과 같은 결점이 있으므로 사용시 충분한 주의가 필요하다.

- i) 유기물인 플라스틱, 특히 무극성플라스틱중에서 응집을 일으키기 쉽다.
- ii) 플라스틱의 산화열화를 촉진한다.
- iii) 납계안정제가 배합된 경질 PVC의 chalking 을 촉진한다.

④ 군청 (Ultramarine Blue)

선명한 색조를 띤 청색안료로서 각종 내성도 양호하여 프탈로시아닌블루와 함께 잘 사용되고 있다. 내알칼리성이 떨어지고, 폴리올레핀의 자외선열화를 촉진하는 등 결점이 있으므로 사용시 주의를 요한다. 또 PVC에서 안정제등과 반응하는 경우도 있다.

⑤ 코발트블루 (Cobalt Blue)

각종 내구성은 착색력이 약하고 가격이 비싸므로 다량으로는 사용되고 있지 않다. 불포화폴리에스테르에서 프탈로시아닌 블루가 색분리 및 경화촉매 (BPQ) 등의 산화작용에 의한 퇴색때문에 사용할 수 없는 경우에 코발트블루가 잘 사용된다.

⑥ 산화크롬 (Chromium Oxide)

내구성은 우수하나 색조의 선명도가 떨어지고 그 자체의 경도가 높아 성형기틀 마모 하기 쉬우므로 그다지 사용되고 있지 않다.

⑦ 스피넬 그린 (Spinel Green)

스피넬형구조 (Spinel structure)를 갖고 있기 때문에 산화크롬에 비해 아주 선명한 색조를 띠고 각종 내구성도 우수하여 최초 플라스틱에 사용되기 시작한 녹색안료이다.

⑧ 크롬산 납계안료(Lead chromates)

크롬산납계안료로서 플라스틱에 사용되는 것은 황연, 크롬오렌지, 몰리브덴레드의 3종류가 있다. 색조는 선명하나 내열성, 내약품성(특히 내유화성)이 약하다. 내열성의 한계가 200°C까지이므로 용도는 PVC, 열경화성수지에 집중으로 사용되고 있다. 내열성 및 내후성을 향상하기 위하여 물유리등으로 표면처리한것도 있는데 이것은 폴리올레핀까지 사용할 수 있다. 납계안료의 사용은 안료의 무독성, 무공해화추세에 따라 사용량이 대폭 감소하고 있다.

⑨ 카드뮴계안료

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

나) 유기안료

플라스틱에 사용되고 있는 대표적인 유기안료는 표 15와 같다.

① 아조계안료(Azo Pigments)

a) 아조레이크안료(Azo Lake Pigments)

아조레이크안료는 내열성, 내후성등이 우수하지 않으므로 일부 LDPE에 사용할수 있는 것도 있으나 대부분 PVC 및 열경화성수지(페놀, 에폭시, 폴리에스테르우레탄 등)에 사용된다.

색조가 선명하고 착색력이 크며 가격이 저렴하므로 이들의 용도에 따라므로 소비되고 있다. 대표적인 안료의 용도와 내성은 표 15와 같다.

b) 디아릴라이드안료(Diarylide Pigments)

디아릴라이드안료로서 디아릴라이드 옐로우와 피라졸론레드가 있다. 내열성, 내후성등이 그다지 강한 편은 아니고 PVC를 중심으로 사용되고 있다.

C. I. Pigment Yellow 83는 PE에도 사용가능하다. 용도 및 내성은 표15와 같다.

c) 벤즈이미다졸론안료(Benzimidazolone Pigments)

이 계통의 안료는 내성면에서 중급부터 일부 고급안료까지 있고, 색상도 황 ~ 등 ~ 적 ~ maroon ~ 갈색까지 분포해 있다. 용도는 PVC, PO가 중심이고 ABS등에도 사용가능한 것도 있다. Hostaperm Yellow H4G(Pigment Yellow 151)은 녹색의 PET bottle용 마스터배치에 사용되고 있는데 프탈로시아닌블루와 조색하여 사용된다. H4G는 FDA의 인가 (Opinion Letter 취득)를 받아 위생성의 문제가 없고, PET 성형온도에도 견디며, 자외선의 흡수능이 있고, 내용물을 자외선에 의한 변질을 막을수 있다는 것들이 PET에의 사용이유가 된다.

이계통의 안료는 도료, 인쇄잉크등에도 사용되는데 특히 플라스틱용 중급안료로서 용도가 넓은 중요한 안료이다. 용도와 내성은 표 15 참조.

d) 축합아조안료(Condensed Azo Pigments)

이 계통의 안료는 플라스틱용으로서 중급 고급안료의 내성을 나타내고 황 ~ 등 ~ 적 ~ maroon ~ 갈색에 이르는 넓은 색상을 가지고 있다.

용도는 PO를 중심으로 PVC, ABS등에 사용되는 중요한 안료이다.

② 프탈로시아닌(Phthalocyanine Pigments)

a) 프탈로시아닌 블루(Phthalocyanine Blue)

이 계통의 안료는 각종 플라스틱에 널리 사용되고 있다. α -form은 고온(200°C 부근)에서 β -form으로 결정전이하여 착색력이 약하게되고 색상이 황미를 띠므로 PVC 및 열경화성수지 등 성형온도가 낮은 플라스틱에 사용되고 있다.

β -form과 저염소화블루는 enpla를 비롯한 모든 플라스틱에 사용된다.

불포화폴리에스테르에서 경화촉매로 BOP(Benzoyl peroxide)를 사용하는 경우와 같이 산화를 심하게 받는 용도에서는 퇴색한다.

b) 프탈로시아닌 그린(Phthalocyanine Green)

고염소화프탈로시아닌(Pigment Green 7)과 저브롬화프탈로시아닌(Pigment Green 36)이 각종 플라스틱에 널리 사용된다. 후자는 2Y-type(Br가 4개정도)부터 6Y-type(Br가 9개정도)까지 있다.

③ 축합다환안료(Polycyclic pigments)

a) 이소인돌리논 (Isoindolinone pigments)

청미의 황, 황, 오렌지 등 3종의 안료가 판매되고 있다. 이들 안료는 내열성, 내후성 등이 유기안료중에서 우수하여 카드뮴계안료의 대체품으로서 중요한 안료이다.

b) 퀴노프탈론 안료(Quinophthalone pigments)

플라스틱용으로는 pigment Yellow 138 (palliothol Yellow L0960HD)이 사용되고 있다. 내열성, 내후성 등은 우수하나 PO의 자외선열화를 촉진시키는 결점이 있다.

c) 퀴나크리돈 안료(Quinacridone pigments)

각종 퀴나크리돈계 안료중에서 무치환 퀴나크리돈(Unsubstituted)의 2종의 r-form (Y-type 과 B-type)과 2,9-Dimethyl 치환계(Pink E)가 플라스틱용으로서 중요한 안료이다. 내열성, 내후성이 유기안료중에서 최고에 속하며 용도가 넓다. B-type은 열에 의해 흑변현상이 생겨 용도가 약간 제한되어 있다. 즉 ABS, PET nylon, PC, POM 등에는 사용이 되지 않는다.

d) 페릴렌계 안료(Perylene Pigments)

시판되고 있는 이계통의 안료중에서 Pigment Red 178(Perylene Red), Red 179 (Perylene Maroon), Red 149 (Perylene Scarlet) 등이 플라스틱에 사용되고 있다. 내후성은 퀴나크리돈에 버금가는 수준이고 내열성은 enpla에도 사용가능한 정도로 높다. 이 중에서도 perylene Red는 색조가 특히 선명하여 널리 사용되고 있다.

e) 안트라퀴논계 안료(Anthraquinone pigments)

이 계통의 안료는 내열성, 내후성이 우수하여 enpla에까지 사용가능한 것도 많다. 플라스틱용으로는 pigment yellow 147 (Filester Yellow RN), pigment Red 177 (Chromophthal Red A3B), pigment Blue 60등이 중요하다. pigment Yellow 147은 PET bottle 용으로서 FDA 의 인가를 취득하고 있다.

f) 페리논계 안료(Perinone Orange)

Pigment Orange 43이 사용되고 있는데 PO 등에서 240-250° C 에서 용해성을 나타내 색상이 황미로 변색하는 결점이 있다. PS, ABS, PET, nylon, PC, POM 등에는 부적당.

g) 디옥사진 바이올렛(Dioxazine Violet)

내성면에서 우수하나 색상면에서 수요가 적고, blue ink 등에 shading 을 목적으로 일부 사용되고 있다.

다) 카본블랙(Carbon Black)

현재 플라스틱용으로는 도전성을 목적으로한 도전성카본블랙과 아세틸렌 카본블랙을 제외하고 대부분이 furnace black이 사용된다. 플라스틱에 카본블랙을 사용하는 목적은 착색과 내후성향인데 용도면에서의 요구도에 따라 입자경이 15 μ 부터 수십 μ 까지, 흡유량(Structure), pH등 다양한 furnace black이 사용되고 있다. 주로 입자경이 18-30 μ 의 범위의 것이 잘 사용된다. 카본블랙을 첨가함으로써 거의 모든 플라스틱의 내후성을 향상시킬수 있기 때문에 그 용도는 특히 중요하다.

라) 염료

염료는 승화성(Sublimation)있고 내후성이 약하며 이행성(migration)이 쉬운 결점등이 있기 때문에 안료에 비해 사용량이 적다. 플라스틱용으로는 용용성염료(solvent soluble dyes)를 중심으로 사용된다. 용도는 PS, ABS가 중심이고, 그외 AS, PMMA, nylon, PC 폴리에스테르(PET,PBT), PPO, PPE등에 사용되는 경우도 있다. 폴리올레핀에 일체 사용되지 않는다. 사용되고 있는 염료는 안트라퀴논계가 가장 많고, 페리논계, 아조계가 사용되는 경우도 있다. 또 nylon을 비롯한 enpla및 PET수지등에 사용할수 있는 유기염료가 적기 때문에 최근에는 이들 enpla 에도 사용가능한 내성을 구비한 염료의 개발이 성행되고 있다.

금속착제염료(metal complex dye)등이 그 예이다.

V. PLASTIC 착색제의 유해성

가) 무기 안료

플라스틱에 사용되고 있는 무기안료로서 규제대상이 되고 있는 것은 황연, 몰리브덴레드 카드뮴옐로우, 카드뮴레드등 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.

플라스틱중의 납 카드뮴계안료는 거의 용출되지 않으므로 용출시험에 의한 규제의 경우는 대부분 문제가 되지 않는다.

그러나 소각한 경우는 황화카드뮴(Cd S)이 일부산화하여 물에 대한 용해도가 상승한다고 보고되어 있으므로 주의를 요한다. 또 크롬산납(Pb CrO₄)은 소각에 의해서 형태변화를 일으키지 않지만, 고온에서는 납의 대부분이 Sludge로서가 아니라 분진(dust)이 된다 고 하므로 이점을 주의해야 할 필요가 있다.

Pb, Cd는 다른 중금속과 같이 (표15참조)인형질독으로서 Pb금속 또는 Pb화합물, Cd금속 또는 Cd화합물의 fume 이나 dust를 흡입 또는 섭취함으로써 중독을 일으켜 Pb의 경우는 골수, 신경조직, Cd의 경우는 간장, 신장등에 장해를 일으킨다고 보고되어 있다. 또 경구독성보다 흡입독성쪽이 강하게(약 10배이상) 나타내고 있고, 호흡에 의해 흡입된 나. 물질이 폐에서 액체에 용해되어 직접 폐보다 혈액중에 흡수되어 독성을 발휘한다고 한다.

납, 카드뮴계 안료를 구성하는 화합물의 용해도는 극히 적기때문에 대부분은 몸 밖으로 배출되어 인체에 미치는 영향은 적다고 생각되지만, 대량흡입, 섭취에 의한 만성중독의 위험이 없다고 판정할수가 없기 때문에 안료 분진의 취급에는 주의를 요한다.

OSHA(미국직업안전위생국)는 카드뮴함유분진에 대하여 작업장최고 허용농도를 8시간중량 평균치로 0.2mg Cd/m³(15분간의 최고한계농도는 0.6mg Cd/m³)이하로 규제하고 있다. 그러나 카드뮴계안료의 불용성 (insolubility) 화학적 안정성측면에서 안료에 대한 규제는 완화하는 쪽으로 보는 경향도 있다. BOHS(영국직업위생협회)도 모든 카드뮴 화합물에 대하여 0.05mg/m³, 0.1N-HCL에 약간 용해하는 카드뮴화합물에 대해서 0.2mg /m³의 규제치를 권장하고 있다.

또한 카드뮴화합물의 흡입에 의한 흡착실험의 결과에서는 (1)카드뮴안료분진 (2)카드뮴 fume 또는 탄산염을 비교한 경우 (2)는 생체중에 높은 잔존율을 나타내는 반면 (1)은 아주 적다는 것을 보고하고 있다.

표 16. 각종금속원소의 독성

원 소	독 성	화 합 물	독 성
Ti	독성적임	TiO ₂	독성없음
Zn	독성적임, 인체필수원소	Zn O, Zn S	독성없음
Cd	독성있음	Cd O	독성있음, 최고작업농도 0.1 mg/m ³
		Cd S	독성적임
Hg	증기는 독성있음	Hg ₂ S	독성없음
		Hg O	맹 독
Se	독성있음	CdSe	독성있음
Pb	독성있음	Pb O	맹독, 분진도유해
		PbCrO ₄	맹 독
		Pb ₂ O(CrO ₄)	맹 독
Sb	독성있음	Sb ₂ O ₃	LD ₅₀ =20g/Kg
Cr	3가는 독성없음 6가는 독성있음	Cr ₂ O ₃	독성없음
		PbCrO ₄	맹 독
Ni	경구독성적임	NiO	불용녹색분말, 녹색적임
Co	독성없음, 조혈원소	Co O	독성없음
Fe	독성없음, 조혈원소	Fe ₂ O ₃	독성없음, 분진 15mg/m ³
Ba	-	수용성 염류	맹 독
		BaSO ₄	독성없음, 물에불용

납계안료의 독성, 생물화적작용에 관한 미국의 한 연구에서 쥐, 개를 사용한 실험에서 황연, 몰리브덴레드의 생체에의 흡수는 Pb로서만 흡수되고 Pb흡수는 안료의 산가용성부분이라는 것이 확인되었다.

황연, 몰리브덴의 급성중독은 LD₅₀=10g/Kg이상이라고 보고되어 있고 이들 안료의 플라스틱제 용기류에의 사용에 대한 규제가 강화되고 있다.

OSHA는 납분진의 폭로로부터 작업자를 보호하기 위하여 작업장에서 공기중의 납함유분진의 최고허용한계를 8시간 중량 평균치로서 0.05mg Pb/m³이하로 규제하고 있다. 이규제치는 크롬산납계의 모든 착색제에 적용되고 있다.

카드뮴계안료는 극히 미량의 용해성 Cd를 함유하고 있을 뿐으로 용해성의 Cd화합물에 비하면 독성이 낮고 LD₅₀(rat)=10g/Kg이상인 것으로 보고 되어 있다.

납 및 카드뮴계 안료자체는 불용성이며 플라스틱중에 존재할때는 소수성(hydrophobic)의 고분자에 둘러싸여있으므로 그 용출은 극히 미량이라고 생각된다. 따라서 안료분말의 취급, 플라스틱 폐기물의 소각시의 가스분진화 및 화합물변화등에는 극히 신중하게 대처할 필요가 있으나 착색한 플라스틱제품을 극도로 두려워할 필요는 없다고 생각된다.

그러나 토탈개념의 환경오염방지, 무공해화를 배경으로 하여 세계의 추세가 납, 카드뮴계 안료의 사용을 금지하는 방향으로 움직이고 있는 것은 부인할 수는 없다. 따라서 납, 및 카드뮴계 안료의 대체품의 개발이 진전되어 왔는데 현재로는 다환계고급유기안료, 유기안료와 염료의 조합, 무기-유기복합안료등이 소개되고 있는 정도이다.

이 이외의 무기안료로서 플라스틱용으로서 분진의 규제대상이 되고 있는 것은 산화철 카본블랙, 산화티탄, 규산계를 함유한 충전제(filler)등이 있다.

미국의 FDA에서 인가하고 있는 플라스틱용 무기안료로서는 산화티탄, 카본블랙, 군청 산화철계 안료, 코발트 블루, 황산바륨, 탄산칼슘, 수산화알루미늄, 규산알루미늄등이다.

우리나라에서도 구리염류, 바륨화합물(황산바륨제외), 납화합물, 카드뮴화합물, 크롬산염류등을 독극물로서 법적인 규제를 하고 있다.

나) 유기안료

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

미국의 DCHA(Dry color Manufacturers Association)는 94종의 유기안료의 LD₅₀ 값을 조사한 결과 모두 2.5g/Kg이상임을 밝혀냈고, 유럽의 ETAD(Ecological and Toxicological Association of the Dye stuff Manufacturing Industry)의 조사에 의하면 35종의 주요 유기안료중에 한 안료만 LD₅₀=2g/Kg 이상이고 대부분 10g/Kg이상 인것으로 보고하고 있다. 또한 약 4500종류의 염류 및 유기안료시판 제품에 관한 조사에서 LD₅₀(rat, oral)이 5g/Kg이상인 것이 82%, 2-5g/Kg인것이 10%, 0.25g/Kg이하인 것이 1% 이하라고 보고 되어 있다.

미국의 NTD(The National Toxicology program)의 실험에 의하면 프탈로시아닌계안료를 13주동안 0.3-5.0% 투여량을 실험용생쥐에 투여한 결과 전연 독성이 발견되지 않았다고 보고하고 있다.

1) 중금속 (Heavy metal)

플라스틱용 유기안료 중에서 Ba-laked pigments, 예를들면 Pigment Red 53:1, Pigment Red 48:1과 같은 안료중에 함유된 가용성 바륨(Soluble barium)이나 프탈로시아닌계안료중의 잔존구리이온등이 문제가 될수 있으나, 이들 가용성 금속이온들은 안료제조시 정제공정을 통해 충분히 제거되며 실제로 플라스틱착색시에는 1% 미만의 함량이므로 이들 가용성 금속으로 인한 문제는 없다고 보아야 한다.

그러나 이들 안료를 취급할때는 작업장의 환기가 충분한 상태에서 취급하는 것이 좋다.

DCMA의 조사에 의하면 유기안료중의 중금속함유는 산업위생학적으로 문제가 없다고 보고하고 있다. OSHA규정에 의하면 작업장의 수용성바탕화합물의 노출허용한계치는 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 으로 규정하고 있으나, 안료자체는 수용성이 아니므로 문제가 없다.

2) Aromatic amines

3,3-dichlorobenzidine(DCB)를 합성성분으로하는 디아릴라이드계안료의 경우 동물성 발암물질로 판명된 DCB가 안료중에 어느정도 유리존재하는가가 문제가 될수 있다. OSHA규정에는 디아릴라이드계 황색안료중에 함유된 DCB의 허용한계를 1% 이하로 규정하고 있고, 우리나라의 산업안전보건법에서도 이물질의 함유물이 1% 이하인 것은 유해물질대상에서 제외한다고 되어 있다. 또한 이 계통의 안료는 인체내에서 DCB까지 대사(metabolism)가 일어나지 않는다고 보고 되어 있다.

디아릴라이드안료에 대한 최근의 실험보고에 의하면 200°C 이상의 온도에서 아조결합이 열분해에 의해 파괴되어 모노아조화합물과 함께 소량의 DCB가 존재한다고 하므로 200°C 이상의 성형온도 존재하에서 이 계통의 안료를 사용하지 않는것이 요구된다.

3) Polychlorobiphenyls(PCBs)

PCB는 특히 프탈로시아닌블루의 축합반응에 사용되는 반응용매로서 염소화 방향족탄화수소 (특히 trichlorobenzene)를 사용한 경우 생성되는 독극물이다.

미국의 TSCA 및 EPA 는 PCB를 25ppm이상을 함유한 안료의 제조 및 판매를 금지하고 있고, 일본에서는 PCB-free로서 자주적으로 규제하고 있다.

우리나라의 경우도 PCB의 제조 및 사용을 규제하고 있다.

이러한 PCB의생성을 방지하기 위하여 최초에는 반응용매로서 alkylbenzene이나 nitrotoluene 과 같은 염소비함용제를 사용하고 있기 때문에 PCB에 관한 문제는 안심해도 된다.

VI. 조색의 의미와 과정

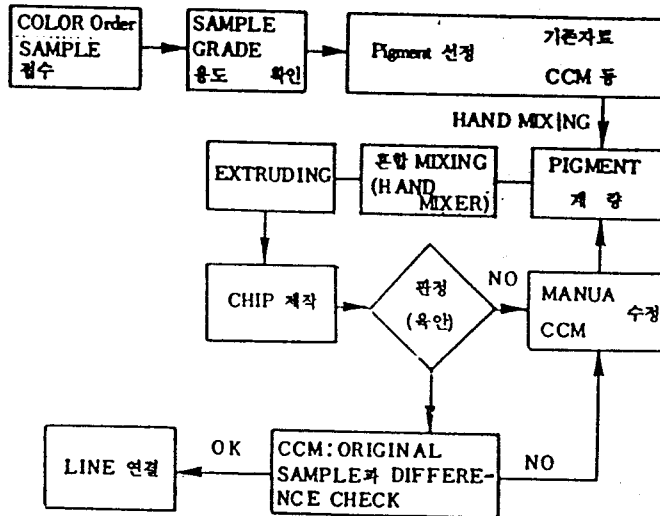
조색이란 고객으로부터 의뢰받은 색조를 재현하여 착색제의 기본 배합처방을 확립하는 것으로 고객에 제출할 조색건본 (사출 성형판 또는 펠릿)을 제작하며, 착색 생산에 이행할 착색제 배합처방을 확립한다는 목적을 가지고 있다.

조색작업은 지정된 색조에 일치시키기 위해 착색 테스트를 행하여 착색제의 기본 배합처방을 결정하는 시험작업으로 착색된 수지의 품질을 결정하는 중요한 작업이다.

조색작업시의 중요 관건은 '어떠한 착색제를 선택할 것인가', '선택된 착색제를 어떻게 조합시킬 것인가', '조합된 착색제의 배합비율과 농도를 어떻게 결정할 것인가' 인데 이 사항들을 효과적으로 수행하기 위해서는 상당한 지식과 경험을 필요로 한다.

하지만 아직까지 조색기술은 일정하게 표준화된 기술이 없기때문에 개인적인 경험에다 독자적인 기술을 확립하는 것이 매우 중요하다.

조색작업의 기본사항으로는 색의 건본색의 표시법, 색조관찰을 위한 광원 등을 들수 있는데 '색의 건본'은 조색에 있어서 원칙적으로 실제 건본이 되며, 이것을 바탕으로 하여 조색작업을 하는 것이 조색의 효율을 높인다.



조색작업의 공정도

고객이 희망하는 컬러는 성형품, 펠릿(Pellet), 도장건본, 색표, 색지 등의 실제건본과 색명 색표번호, 측색치 등의 컬러표시로 지정되며, 조색결과를 자료로서 보존하는 경우, 단기적일 때는 컬러 건본과 배합데이터를 보존하는 것이 좋지만 장기적일 때는 색 표시로 바꾸어 보존하는 것이 좋다.

'색의 표시법'에는 색명으로 표시하는 방법, 색의 3속성에 의한 색표에 따른 표시방법 측색지에 의하여 정량적으로 색표시를 하는 방법등이 있다.

'색조 관찰을 위한 광원'에는 자연광과 인공광원이 있다.

조색과정에서 가장 먼저 이루어지는 것이 용도 그레이드에 맞는 안료를 선정하는 것이다. 안료를 선정하는데 있어서는 다음 사항에 유의하여야 한다.

첫째, 제품의 용도가 옥외는 옥 내용인지 구분하여 안료를 선정해야 한다.

옥외용일 경우 내후성이 뛰어난 안료는 사용불가이며 특히 염료 사용에 있어서는 유의해야 한다.

둘째, 제품의 용도가 무엇인지 구분하여 안료를 선정하는데 완구류, 식품용기일 경우 독성안료의 사용을 금하며, 셋째, 은폐를 요구하는 제품에 있어서는 은폐력이 강한 무기 안료를 선택하는 것이 바람직하며 염료의 사용은 제한하는 것이 바람직하다.

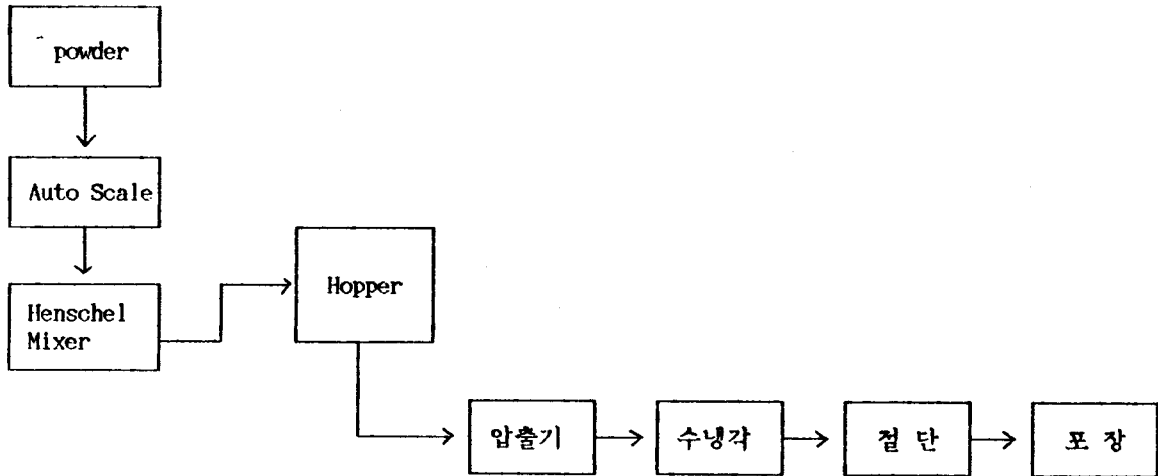
컬러의 배합처방 조성방법은 기존 지료를 활용, 같은 그레이드를 찾고, 최근의 자료와 비슷한 색상에서 찾는다. 이것으로 처방조성이 힘들 경우에는 컬러 컴퓨터 (COLOR COMPUTER), 색착계를 이용하여 처방을 조성한다.

컬러 컴퓨터(COLOR COMPUTER)에 의해 처방조성시에는 조건동색 현상의 가이이 없어야 한다.

즉, 광원에 따른 차이가 없어야 한다는 것이다. 또 L.A.B의 차가 없어야 한다.

수치가 근사치라 하더라도 코스터(COST)가 높은 처방이면 좋은 처방이 될수 없으며, 안료의 조합이 6가지 이상이어도 좋은 처방이라고 할 수 없다.

좋은 처방을 얻기 위해서는 측색을 정확하게 해야 하는데 측색하고자 하는 샘플의 표면에 오일이나 손때 등 이물질의 부착이 없는지 유의하고, 항상 동일 조건에서 측색되어야 함에 유의한다.



착색 펠릿 (COLOR COMPOUND)공정도

처방이 조성되었으면 안료를 계량해야 하는데 정확하게 계량하기 위해서는 첫째, 밸런스의 영점 조정은 매 계량시 마다 확인한다. 둘째, 진동에 유의하여 계량한다. 셋째, 안료는 소량부터 계량한다. 넷째, 계량된 안료는 비닐봉투에 담아 분산제와 혼합, 1차 핸드믹싱(HAND MIXING)한다 등에 주의하여 조작한다. 이후 펠릿(PELLET)을 믹서(MIXER)에 넣고 1차 핸드믹싱(HAND MIXING)된 안료를 투입후 믹싱(MIXING)한다(1-3분). 믹싱(MIXING)완료된 펠릿(PELLET)을 꺼내어 압출한다. 이때 스크류의 R.P.M은 조색완료시까지 동일조건이어야 하며, 홀딩(HOLDING)에 주의하여야 한다 (탄화현상 방지). 펠릿(PELLET)을 칩(CHIP)으로 제작할 때에는 수분이 함유되어 있으면 시편에 기포가 발생하므로 반드시 수분을 제거후 제작하도록 하며 오염 및 광택에 주의해야한다.

제작된 컬러 칩(COLOR CHIP)과 샘플과의 비교판정시에는 컬러 칩(COLOR CHIP)은 반드시 냉각후 비교판정하고, 판정의 조건은 육안 판정이 최우선이므로 판정에 신중을 기하며, 다음으로 측정기를 사용하여 판정한다. 또 육안 판정시 장기간 쳐다보면 갈색 보이므로 약 30초 이내에 판정하도록 유의한다. 색의 판정에 이상이 없으면 칩을 보관하고 이상이 있을 경우에는 재처방하여 조색과정을 반복한다.

색의 비교시에는 다음사항에 유의하여야 한다. 먼저, 샘플과 시모를 놓고 비교측정할 때 배경색의 영향으로 판단의 착오를 일으킬 가능성이 있으므로 측정하고자 하는 컬러보다 약간 낮은 배경색에서 비교 판정한다. 둘째, 시모색과 표준색은 관찰시야에서 45° 방향으로 좌우교체하며 비교한다. 셋째, 원칙적으로 직사일광을 피하고 자연광을 이용하며, 실내 조명은 밝거나 1000LUX 이상이 좋다. 넷째, 절은 시모는 어둡게 보이므로 칩(CHIP)을 충분히 건조한 후에 비교하도록 한다. 다섯째, 조건등색 현상에 주의한다. 여섯째, 보는 방향에 따라 컬러가 붉게 보이는 브론즈(BRONZE)현상에 주의한다.

컬러 칩(COLOR CHIP)의 보관방법은 항상 처방과 같이 조색카드에 붙여 파일박스에 보관하며 오리지널 샘플은 냉암소에 보관하는 것을 원칙으로 한다. 또 플라스틱 칩 자체에는 정전기가 소량 발생함으로 먼지가 응착되어 색상의 판정시 어려움이 있으므로 분진의 응착을 미연에 방지토록 한다.

조색과정시 조색에 영향을 미치는 요인은 다음과 같으며 항상 이점에 대한 주의가 요구된다. 특히 밝은 색상의 계통은 빛과 먼지에 쉽게 오염되므로 주의를 요한다.

보관 칩은 컬러넘버, 로트(LOT)넘버 등을 기입하여 비닐백 속에 넣고 밀봉하여 보관하도록 한다.

