

금속산화물이 코팅된 마이카 티타니아 진주광택 안료의 제조 및 색차변화

이관식 · 강국현 · 이진희 · 이동규[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2013년 4월 18일 접수; 2013년 6월 27일 수정; 2013년 6월 27일 채택)

Preparation and Chrominance of Metal Oxide Coated Titania/Mica Pearlescent Pigment

Kwan-Sik Lee · Kuk-Hyoun Kang · Jin-Hee Lee · Dong-Kyu Lee[†]

*Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
(Received April 18, 2013 ; Revised June 27, 2013 ; Accepted June 27, 2013)*

요약 : 무지개 빛을 내는 무기진주광택안료는, 내광성, 내용제성 및 내열성 등이 물리적 화학적 안정성이 우수하여 다양한 분야에서 응용되고 있다.

본 연구는 수열합성방법을 사용하여 마이카 티타니아에 파란색 코팅 안료인 염화코발트를 기본으로 화장품 안료로 사용되는 진주광택안료를 합성하였다. 코발트에 의한 안료의 색상을 보완하고자 코발트와 금속 염의 비를 달리하여 안료를 코팅하고, 이를 통해 금속염의 종류에 따라 다양한 색차값을 구현하는 진주광택 안료를 합성하였다. 코발트와 첨가된 금속 염 전구체의 조성비와, 금속 염의 종류에 따라 코팅 특성과 색상을 조절할 수 있었고, 안료의 다양한 색차변화 특성을 색차계를 통해 확인 하였다. 합성된 안료는 SPM, SEM, XRD, EDS 기기를 통해 특성을 분석하였다.

Abstract : The inorganic pearlescent pigment have high physical and chemical stability, thus it is used in a variety field, which has better light stability, solvent resistance and thermostability.

In this paper, we were synthesized the pearlescent pigment for cosmetics which was coated cobalt chloride for base of blue color metal oxide on mica titania substrate using hydrothermal synthesis method. To complement the color of the pigment by cobalt, pearl pigment were coated by different metal salt and cobalt ratio, to implement a variety of color value, depending on the kind of metal salts were synthesized. Synthesized pearlescent pigments appear various color as kind of added metal salt precursor and molar ration of cobalt and other metals. We controlled coating and color by composition of metal salt and type of metal salts, and that confirm the pigment characteristics of color changes through the analysis of color difference meter. Synthesized pigment was characterized by SPM, SEM, XRD, and EDS.

Keywords : Cobalt Compound, Pearlescent Pigment, Spectrophotometer, Blue Color, Hydrothermal Synthesis Method

[†]Corresponding author (E-mail: dklee@cbnu.ac.kr)

1. 서 론

미려한 외관과, 심미적 기능을 부여하기 위해 사용되는 안료는 탄화수소 물질이 포함되어있는 유기안료와 발색 성분이 무기물질로 이루어진 무기안료로 구분되어 진다. 유기안료는 선명한 색조와 높은 착색력을 갖지만 내광성·내열성이 떨어진다는 단점이 있다[1,2]. 반면 무기안료는 유기안료보다 내광성, 내용제성 및 내열성이 우수하고 은폐력이 커서 주로 제품의 색채와 은폐력을 부여하고 내구력, 기계적 강도의 보강을 필요로 하는 분야에서 다양하게 사용된다[3,4].

다양한 소재의 무기안료 중에서 주목받고 있는 물질은 진주광택안료이다. 이는 무지개빛 또는 금속성 느낌을 주는 물질로, 높은 굴절률을 가지고 있어 특수한 광학적 효과를 나타낸다. 특히 진주광택안료의 각도 의존적 광학효과는 장식 목적뿐만 아니라 사진이나 복사기에서 문서가 위조되는 것을 방지하는 보안용 인쇄 또는 광학필터 분야에서 사용된다. 또한 인체에 무해하고, 새롭고 독특한 색상을 나타내어 플라스틱, 도료산업 및 화장품산업 등 다양한 분야에서 응용되어 진다[5,6].

진주광택안료는 어패류의 부산물에서 추출한 물질인 천연안료와 금속산화물이 마이카나 실리카에 코팅되어 제조한 합성안료로 구분된다[7,8]. 자연에서 얻어지는 천연 진주광택안료는 무독이며 우수한 광택을 나타내나 증가하는 수요에 비해 수득량이 한정적이며 가격이 비싸 활용 범위가 제한된다. 따라서 천연 진주광택안료의 문제점을 개선하고자 합성 진주광택안료에 대한 연구가 진행되었다[9]. 합성 진주광택안료는 높은 굴절률을 가지고 있는 금속산화물들이 마이카나 실리카에 피복되어 합성되어진다. 이를 제조하기 위한 대표 기질로는 사용되는 마이카는 인체에 무해하며, 전기 절연성과 내열성이 우수한 특징을 지니고, 천연광물 중 가장 얇은 판상구조를 지니고 있다. 이 물질 표면에 다른 티타니아 또는 산화철 등의 금속 또는 금속산화물을 코팅시킴으로써 다양한 색상의 진주광택안료를 제조 할 수 있다. 합성안료 제조에 사용되는 대표적 금속산화물 중에 하나인 티타니아는 마이카 표면에 나노미터 두께로 코팅되었을 경우 두께에 따라 황색, 금색, 청색 및 녹색의 반사광을 나타내며, 마이카 티타니아 위에 착색안료를 더 입히면 더 진하고 깊은 색상을 띄는 안료가 만들어 진다[10]. 이러한 마

이카를 이용하여 제조되는 합성 진주광택안료를 광범위한 분야에서 사용하기 위하여 다양한 색상을 표현하고자하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 일례로, 마이카 표면 위에 코팅되는 산화철의 함량을 조절하여 노란색과 붉은색 계열의 안료를 합성할 수 있다[11-13]. 특히 청색 계열의 안료는 기질인 마이카 위에 페릭페로시아나이드를 코팅하는 방법과 기질 위에 코발트와 알루미늄 전구체를 이용하여 코발트블루를 코팅하는 등 다양한 물질에 의해서 합성되어진다[14-16].

본 실험은 염화코발트와 금속염 전구체인 염화알루미늄, 염화마그네슘, 염화칼슘 및 염화아연의 금속 염화물을 기질인 마이카 티타니아에 수열합성법을 이용하여 코팅하였다. 코팅의 조건으로 pH, 금속 염화물의 종류 및 코발트와 금속의 조성비를 조절하여 색상의 차이를 비교 하였다. 금속 염화물의 종류와 조성비에 따른 색상의 차이를 비교하기 위해 SPM 분석을 진행하였고, 기질의 형상과 코팅된 기질의 표면 차이를 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 진행하였다. 마이카 티타니아와 금속 염화물이 코팅된 물질의 결정성과 물성의 차이를 XRD 분석으로 비교 하였으며, 불순물과, 첨가된 물질의 조성비는 EDS를 통해 알아보았다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

마이카 티타니아 위에 코발트 화합물이 코팅된 합성 진주광택안료를 제조하기 위해 사용된 물질은 다음과 같다. 안료의 코팅기질로 마이카 기체에 티타니아가 피복되어 간섭색상이 청색인 마이카 티타니아 진주광택안료 EL 400(CQV Co., Ltd. Korea)을 사용하였다. 기질위에 코발트 산화물을 코팅하기 위해 염화코발트(cobalt(II) chloride hexahydrate, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 95%, Junsei Chemical, Japan)를 주요 전구체로 사용하였으며, 다른 금속 전구체인 염화알루미늄(aluminium(III) chloride hexahydrate, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Junsei Chemical, Japan), 염화아연(zinc chloride, ZnCl_2 , 95.0%, Samchun Chemical Co., Ltd., Korea), 염화칼슘(calcium chloride anhydrous, CaCl_2 , 95.0%, Kanto Chemical Co., Inc., Japan), 염화마그네슘(magnesium chloride hexahydrate,

MgCl₂·6H₂O, 98.0%, Samchun Chemical Co., Ltd., Korea)을 추가로 사용하였다. 합성 진주광택안료를 제조하는데 있어서 pH 조절을 위해 염산(hydrochloric acid, HCl, 35%, Samchun Chemical Co. Ltd., Korea)과 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 98%, Samchun Chemical Co., Ltd., Korea)을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

간접색상이 청색인 마이카 티타니아 기질 위에 코발트 화합물을 코팅된 안료를 제조하기 위한 실험방법은 다음과 같다. 마이카 티타니아 30 g 과 증류수 300 mL를 사구 플라스크에 넣고, 80°C를 유지시키며, pH를 조절 하였다. 교반속도는 500rpm으로 유지하고 전구체인 염화코발트 용액 및 염화코발트와 일정한 비로 혼합된 금속 염화물 용액을 정량펌프로 미량 공급하여 반응시켰다. 반응 시 pH를 일정하게 유지하기 위하여 수산화나트륨을 이용하였다. 전구체 용액을 모두 첨가한 뒤 80°C에서 10분 동안 교반시켜주고, 24시간 정치시킨 후 증류수로 수회 세척하고 여과한다. 얻어진 물질을 100°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 800°C에서 30분 소성하면, 마이카 티타니아 표면에 코발트 및 금속이 코팅된 안료를 얻을 수 있다. 실험변수로 pH, 금속 전구체의 종류 및 코발트와 금속물질의 몰 비를 변화시켜 실험을 진행하였다. 실험에 따른 간략한 공정도는 Fig. 1에 나타내었다. 각 실험 변수 중 CM-01부터 CM-04는 코발트 전구체인 염화코발트와 수산화나트륨을 이용해 최적의 코발트 코팅 pH를 확인하였고, 이를 기반으로 CM-05부터 CM-09

를 코발트와 금속의 몰비 기준으로 삼아 CM-10부터 CM-24까지 Co : Al의 비와 동일하게 정하여 실험을 진행 하였다. 이를 Table 1에 나타내었고, 이를 통해 파란색 진주광택안료의 색차를 조절하였고, 이의 특성을 조절하기 위해 금속은 알루미늄, 마그네슘, 칼슘 및 아연을 이용하였다.

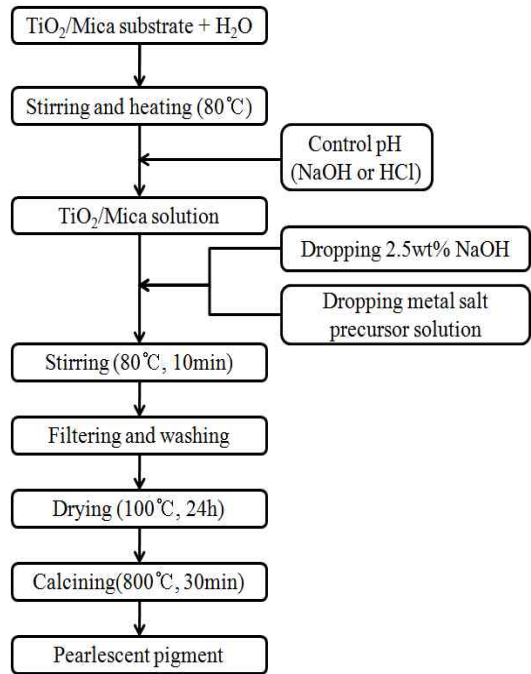


Fig. 1. Preparation procedure of metal oxide coated titania/mica pearlescent pigment.

Table 1. Formulation of Synthetic Multicolored Pearlescent Pigment with Cobalt/Metal Ratio

Material Code	EL 400 (g)	pH	Co : Al (molar ratio)	Co : Mg (molar ratio)	Co : Ca (molar ratio)	Co : Zn (molar ratio)
CM-01		9.0				
CM-02	5.0	8.0				
CM-03		7.0				
CM-04		6.0				
CM-05			0.5 : 2.5	CM-10	CM-15	CM-20
CM-06			1 : 2	CM-11	CM-16	CM-21
CM-07	5.0	9.0	1.5 : 1.5	CM-12	CM-17	CM-22
CM-08			2 : 1	CM-13	CM-18	CM-23
CM-09			2.5 : 0.5	CM-14	CM-19	CM-24

2.3. 분석

합성한 진주광택안료의 색상 특성은 CIE 값을 나타내주는 색차계(Spectrophotometer, Konica Miolta Sensiny CM-2500C)를 사용해 색상분석을 분석하였다. CIE 값은 명도(L*), a*, b*로 색상을 나타낸다. 이 중 명도(L*)는 0~100의 숫자로 표현하며 명도 값이 증가할수록 색상은 밝아지며, 감소할수록 색상이 어두워짐을 나타낸다. 색상을 표현하는 a* 값은 (+)일 때에는 붉은색을 (-)일 때에는 녹색을 나타내고, 또한 b*는 (-)일 때 청색, (+)일 때 노란색을 나타낸다. 채도 값을 나타내는 C*는 무채색인 0으로 부터의 거리로 나타낸 색상을 척도화한 것이다. 합성한 샘플의 입자 형태와 표면 특성은 전계방사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, Model LEO-1530FE, Hitachi Co., Germany)을

이용하였다. 코발트 화합물과 마이카 티타니아의 결정상은 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer, Model RTP300RC, Rigaku Co., Ltd., Germany)를 통하여 분석하였으며 합성된 진주광택안료의 성분 분석을 위하여 에너지 분산형 분광계(Energy Dispersive Spectroscopy, IXRF Analyzer Model 550i, Germany)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속 진구체의 종류와 함량에 따른 CIE 값 변화

코팅되어 간섭색상이 청색인 기질 위에 코발트 화합물을 코팅한 안료를 측정된 CIE 값을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. CIE Value of Synthesized Multicolor Pearlescent Pigment Using Cobalt and Different Metal Ratio

Material Code	Parameter	CIE value			
		L*	a*	b*	C*
CM-01	pH 9	69.08	-9.17	17.11	19.42
CM-02	pH 8	71.95	-13.20	16.61	21.21
CM-03	pH 7	72.22	-3.73	14.40	14.88
CM-04	pH 6	85.16	-6.87	18.44	19.68
CM-05		79.20	-7.00	-9.30	11.64
CM-06	Co : Al (molar ratio)	76.02	-8.72	-15.40	17.70
CM-07		74.95	-9.20	-2.40	9.51
CM-08		71.75	-11.36	1.39	11.44
CM-09		60.74	-3.94	10.39	11.11
CM-10		81.12	-6.40	-1.67	6.61
CM-11	Co : Mg (molar ratio)	75.97	-7.92	-5.03	9.38
CM-12		72.76	-11.65	-3.05	12.04
CM-13		66.81	-13.91	8.57	16.33
CM-14		65.87	-15.44	6.69	16.83
CM-15		66.02	-7.90	17.15	18.89
CM-16	Co : Ca (molar ratio)	71.10	-7.98	17.89	19.59
CM-17		67.36	-11.88	14.30	18.59
CM-18		62.05	-13.99	11.53	18.13
CM-19		52.34	-5.38	9.42	10.85
CM-20		80.53	-0.62	-5.99	19.22
CM-21	Co : Zn (molar ratio)	75.94	0.24	25.89	25.90
CM-22		66.26	-13.98	5.65	15.08
MC-23		64.04	-4.48	18.45	18.99
CM-24		63.03	-13.20	7.34	15.10

반응 pH를 9 ~ 6로 변화시켜 합성한 진주광택 안료인 CM-01 ~ CM-04를 분석한 결과 pH에 따라서 CIE 값이 다양하게 나타난다. pH가 낮아질수록 명도 값이 증가하여 색상의 선명도가 떨어지고, a^* 값은 전체적으로 녹색을 띄는 (-) 값이며, b^* 값은 노란색을 나타내는 (+) 값을 갖는다. pH가 9일 때, CIE 값이 L^* 은 69.08, a^* 은 -9.17, b^* 는 17.11이며, C^* 는 19.42를 나타내는 것을 통해 채도값이 가장 높아 진주광택 안료를 합성하는데 있어서 가장 선명한 색상을 나타낼 수 있음을 확인 할 수 있었다. 이로써 pH 9를 유지하며 실험을 진행하였을 때 가장 뚜렷한 색상의 진주광택 안료가 합성됨을 확인하였다.

금속염 전구체의 종류와 양에 따라서 합성된 안료 중 염화코발트와 염화알루미늄을 이용하여 안료를 합성한 CM-5 ~ CM-09를 분석한 결과와 순수한 산화코발트와 비교하며, a^* 의 값은 (-) 값으로 비슷하게 나오고, b^* 의 값은 순수 산화코발트와 비교시 C_0 에 첨가되는 Al의 비가 1.5 이상인 경우 정반대인 (-) 값이 나오는 것을 확인 할 수 있었고, 1 이하인 경우 (+) 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 색차 값을 비교 시 코발트와 알루미늄의 몰 비율이 1 : 2 인 경우 청색을 나타내는 b^* 의 (-) 값이 -15.40으로 가장 강하게 나타나 가장 선명한 청색의 안료를 합성 할 수 있음을 알 수 있다.

염화마그네슘을 첨가염으로 하여 제조된 CM-10 ~ CM-14는 코발트의 양이 증가하고, 마그네슘의 함량이 감소할수록 명도인 L^* 값이 감소하며, a^* 의 (-)이 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 b^* 값은 코발트와 마그네슘의 몰 비율이 1 : 2 가 될 때 까지 청색 값인 (-)을 나타내다 (+) 값으로 변하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 코발트와 마그네슘이 1 : 2로 혼합되었을 때 밝은 청색 계열인 하늘색을 합성하는 것을 확인할 수 있었다.

코발트와 칼슘의 몰 비율을 조절하여 진주광택 안료를 합성한 CM-15 ~ CM 19의 색차계 분석 결과인 CIE 값을 나타내었다. 육안으로 확인하였을 경우 초록색을 나타내며, 이는 CIE 값으로도 확인 할 수가 있다. 코발트의 함량이 증가하고, 칼슘의 함량이 감소할수록 b^* 값이 감소하며, 녹색을 구현하는 a^* (-)값은 2 : 1 일 때, 가장 높은 것을 확인 할 수 있다. 이를 통하여 코발트와 칼슘의 몰 비율이 2 : 1 일 때, 가장 선명한 초록색을 띄는 안료가 합성되는 것을 확인

할 수 있었다.

염화아연을 사용하여 합성된 코팅 안료의 몰 비율에 따른 색상 변화를 분석 한 경우 초록색의 진주광택 안료가 합성되었다. 이의 색차계 분석 결과인 CIE 값을 보면, 코발트의 함량이 증가하고 아연의 함량이 감소할수록 명도인 L^* 값은 감소하며, a^* 와 b^* 의 값이 변화되는 것을 확인 할 수 있다. 이 중 코발트와 아연의 몰 비율이 1.5 : 1.5 인 경우 초록색을 나타내는 a^* 의 (-)이 -13.98로 가장 높은 값을 가지며, b^* 값이 (+) 값 중에서 5.65로 가장 낮은 값을 나타냄을 확인 할 수 있었다. 이는 코발트와 아연의 몰 비율이 1.5 : 1.5 인 경우 가장 선명한 초록색을 구현함이 확인된다.

CIE 값 분석을 통하여 pH 9인 조건하에서 코발트와 다른 금속의 몰 비율에 따라서 청색 또는 녹색 계열의 색상이 다양하게 나타남을 확인 할 수 있었다.

3.2. 합성된 안료의 외관 색상

염화코발트와 다른 염화금속들을 이용하여 합성한 안료의 색상을 나타내는 사진을 Table 3에 나타내었다. 염화코발트를 사용하여 산화코발트를 마이카 티타니아 위에 코팅시킬 때 pH를 변화시켜 제조한 안료 CM-01 ~ CM-04를 보면, pH에 따라서 색상이 각기 다르게 나타나며, pH 6인 경우에는 색상이 거의 백색임을 확인 할 수 있다. 또한 코발트의 청색을 가장 잘 나타내고 있는 안료는 CM-01임을 사진을 통해서 알 수 있다.

염화코발트와 염화알루미늄의 조성비를 조절하여 실험한 안료 CM-05 ~ CM-09를 보면, 코발트의 함량이 증가하고 알루미늄의 함량이 감소할수록 청색 계열에서 녹색 계열의 색상으로 변하는 것을 확인 할 수 있다. 코발트와 알루미늄의 조성비가 1 : 2 인 CM-06의 경우 안료의 색상이 선명한 청색을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

























마이카 티타니아 기질 위에 염화코발트와 염화마그네슘의 함량을 조절하여 실험한 안료 CM-10 ~ CM-14의 색상을 보면, 코발트의 함량이 증가하고 마그네슘의 함량이 감소할수록 밝은 청색에서 밝은 녹색으로 색상이 변하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 코발트와 마그네슘의 조성비가 1 : 2 인 CM-11인 경우 선명하고 밝은 청색계열의 색상이 나타남을 확인 할 수 있다.

코발트와 칼슘의 조성비를 변화시켜 기질위에 금속산화물을 코팅시킨 안료인 CM-15 ~ CM-19의 색상을 보면, 코발트와 칼슘의 조성에 따라서 색상이 다르게 나타나며, 코발트의 함량이 증가할수록 녹색계열로 가는 경향성을 보여 준다. 코발트와 칼슘의 조성비가 2 : 1인 CM-18인 경

우, 진한 녹색의 안료가 합성되었음을 확인 할 수 있다.

마지막으로 염화코발트와 염화아연을 사용하여 기질위에 금속산화물을 코팅시킨 진주광택안료 CM-20 ~ CM-24를 보면, 전체적으로 연두색에서 초록색까지 녹색 계열의 색상이 나타났음을

Table 3. Color Image of Metal Oxide Coated Titania/Mica Pearlescent Pigment

Sample	CM-01	CM-02	CM-03	CM-04	
Image					
Sample	CM-05	CM-06	CM-07	CM-08	CM-09
Image					
Sample	CM-10	CM-11	CM-12	CM-13	CM-14
Image					
Sample	CM-15	CM-16	CM-17	CM-18	CM-19
Image					
Sample	CM-20	CM-21	CM-22	CM-23	CM-24
Image					

확인 할 수 있다. 또한 코발트의 함량이 증가하고 아연의 함량이 감소할수록 진하고 짙은 녹색 안료가 합성됨을 확인 할 수 있다.

위의 결과는 앞서 분석한 색차계의 CIE 값과 비슷한 경향성을 나타내며, 색차계 분석과 육안으로 관찰한 색상분석을 통하여, 코발트와 다른 금속물질과의 최적의 조성비를 알아 낼 수 있었다.

3.3. SEM 분석

마이카 티타니아 기질 위에 코팅된 입자의 크기 및 형상을 확인하기 위한 SEM 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 기질로 사용된 마이카 티타니아의 분석결과를 (a)에, 순수한 산화코발트를 pH에서 코팅시킨 시료인 CM-01의 분석결과를 (b)에 나타내었으며, 염화코발트와 염화알루미늄을 사용하여 기질위에 코발트블루를 코팅시킨 물질인 CM-06의 분석결과를 (c)에 나타내었다. 적절한 물 비율로 염화코발트와 염화마그네슘을 사용하여 금속산화물을 코팅시킨 안료인 CM-11의 분석결과를 (d), 기질위에 염화코발트와 염화칼슘을 사용하여 금속산화물을 코팅시킨 안료 중 최

적의 물 비율을 지닌 CM-18의 분석결과를 (e)에, 마지막으로 염화코발트와 염화아연을 사용하여 합성한 안료 중 선명한 색상을 나타내는 금속산화물을 코팅시킨 CM-22의 분석결과를 (f)에 나타내었다.

마이카 위에 티타니아가 코팅되어 있는 기질인 (a)를 보면, 구형의 평균 입자 크기가 45 nm인 입자가 코팅되어 있음을 확인 할 수 있었다. 첨가물질 없이 염화코발트를 이용하여 마이카 티타니아 기질 위에 산화코발트를 코팅한 (b)는 기질 위에 구형의 입자가 균일하게 형성되었으며, 코팅 입자의 크기가 평균 60 nm 임을 볼 수 있다. 입자의 크기가 (a)보다 더 커진 것을 통하여, 염화코발트와 산화코발트가 코팅되었음을 알 수 있었다.

염화알루미늄을 첨가하여 합성한 안료인 (c)는 기질 위에 코팅된 입자들의 응집된 형상의 입자들이 마이카 티타니아 위에 코팅되었음을 확인 할 수 있었다. 염화마그네슘이 첨가된 안료 (d)는 기질 위에 구형의 입자가 코팅되었으며, 부분적으로 응집 현상이 나타났다. 입자는 평균 75 nm

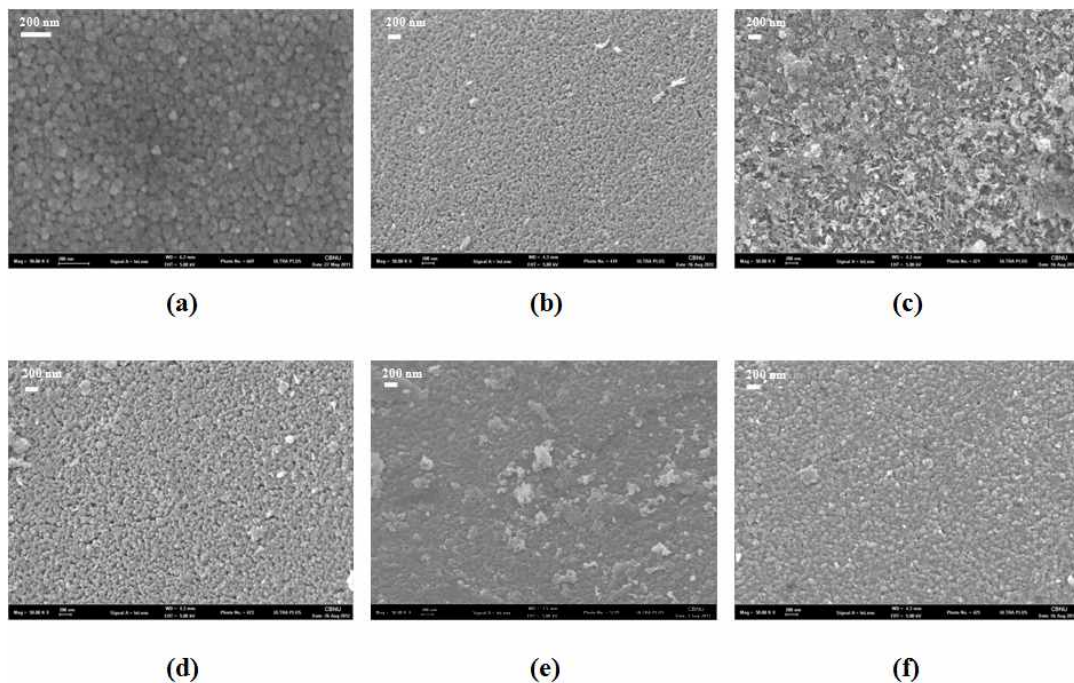


Fig. 2. SEM images of synthesized pearlescent pigment as different kind of metal salt precursor. (a) Titania/Mica, (b) CM-01, (c) CM-06, (d) CM-11, (e) CM-18, (f) CM-22.

크기를 갖는 것을 확인 할 수 있었다. 염화칼슘을 첨가한 (e)는 마이카 티타니아 기질 위에 75 nm 크기의 구형 입자가 균일하게 코팅되었으며, 부분적으로 응집된 부분이 있음을 확인 할 수 있었다. 염화아연을 첨가한 (f)는 기질 위에 형상이 일정하지 않은 입자가 코팅되었으며, 부분적으로 응집된 입자가 코팅됨을 확인할 수 있다.

3.4. XRD 분석

염화코발트와 여러 종류의 금속염 전구체를 이용하여 합성한 진주광택안료의 결정성을 확인하기 위한 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 분석 결과는 각각 기질로 사용한 순수 마이카 티타니아의 분석 결과인 (a)와 육안 또는 색차계 분석을 통하여 최적의 조성비로 혼합되어 합성된 안료의 분석 결과인 (b) ~ (f)로 나타내었다. 기질의 분석인 (a)와 비교 결과 다양한 금속염 전구체가 도핑된 안료는 기질위에 코팅된 금속산화물에 의해 결정성 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이 때 각각의 금속산화물 피크는 각 이온이 마이카 티타니아를 기준으로 불순물로 작용되어 코팅했을 경우 XRD 분석에서 확실한 결정성이 나타나지 않는 것으로 볼 수 있다[17]. 코발트 산화물의 경우는 JCPDS 카드 No. 421300에 의해 34.1도 57.3도 68.4도 39.6도에서 XRD 피크 위치가 나타나고, 이는 마이카 티타니아 피크와 겹치는 것을 알 수 있다. 알루미늄 산화물과 마그네슘 및 칼슘의 함유량은 전체 중량 대비 함

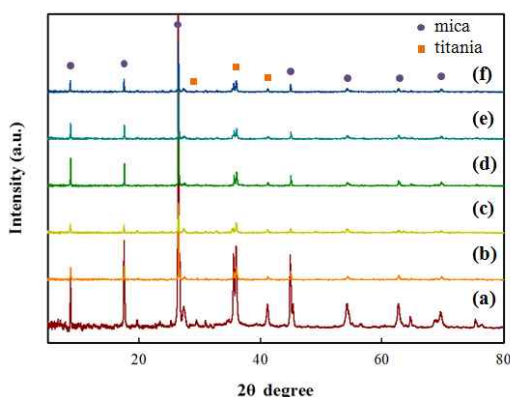


Fig. 3. XRD pattern of titania/mica substrate and synthesized sample about optimal condition. (a) Titania/Mica (b) CM-01, (c) CM-06, (d) CM-11, (e) CM-18, (f) CM-22

유량이 작아 기질의 결정 피크에 가려져 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 코팅된 전구체를 확인하는 것은 마이카 티타니아의 결정 피크 강도가 감소한 결과를 통해 코팅 특성을 알 수 있다[18].

3.5. EDS 분석

다양한 금속 전구체를 첨가하여 합성된 진주광택안료의 성분을 확인하기 위한 EDS 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 염화코발트를 사용하여 순수한 산화코발트를 기질위에 코팅시켜 합성한 안료는 (a)에 나타내었으며, 다른 종류의 금속 전구체와 염화코발트를 첨가하여 합성한 안료의 분석 결과를 각각 (b), (c), (d), (e)에 나타내었다. 기질 위에 순수한 산화코발트를 코팅하여 합성한 안료인 (a)에서 마이카 티타니아의 주성분 Si, Al, Ti, O, K를 확인하였으며, 안료의 색상을 나타내는데 중요한 역할을 하는 코발트가 4.92 wt% 함유되어 있음을 확인할 수 있었다.

염화코발트와 염화알루미늄을 첨가하여 합성된 진주광택안료인 (b)의 경우 마이카 티타니아의 성분인 Si, Al, Ti, O, K를 확인할 수 있었으며, 코발트가 3.25 wt% 정도 함유되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 첨가된 염화알루미늄에 의해 (a)와 비교하였을 때 알루미늄의 함량이 9.60 wt%에서 14.79 wt%로 증가하는 것을 확인 하였다.

염화마그네슘과 염화코발트를 첨가하여 금속산화물이 코팅된 진주광택안료의 성분분석 결과를 (c)에 나타내었다. 기존 마이카 티타니아의 성분인 Si, Al, Ti, O, K를 확인하였으며, 코발트 함량이 5.87 wt%임을 확인할 수 있었다. 또한 첨가된 마그네슘이 3.42 wt% 첨가되어 있음을 나타낸다.

기질인 마이카 티타니아 위에 염화코발트와 염화칼슘을 사용하여 안료를 합성한 CM-18의 성분분석결과를 (d)에 나타내었다. 기질의 기본 성분인 Si, Al, Ti, O, K의 함량을 확인할 수 있으며, 코발트는 7.54 wt%, 칼슘은 2.24 wt% 존재함을 확인하였다.

마지막으로 염화코발트와 염화아연을 사용하여 합성된 안료의 성분분석을 (e)에 나타내었다. 다른 물질과 마찬가지로 기본 기질의 Si, Al, Ti, O, K 성분이 확인되었다.

또한 염화코발트와 염화아연의 첨가에 의해서 나타나는 코발트 성분 9.32 wt%와 아연 성분 3.82 wt%를 확인할 수 있었다.

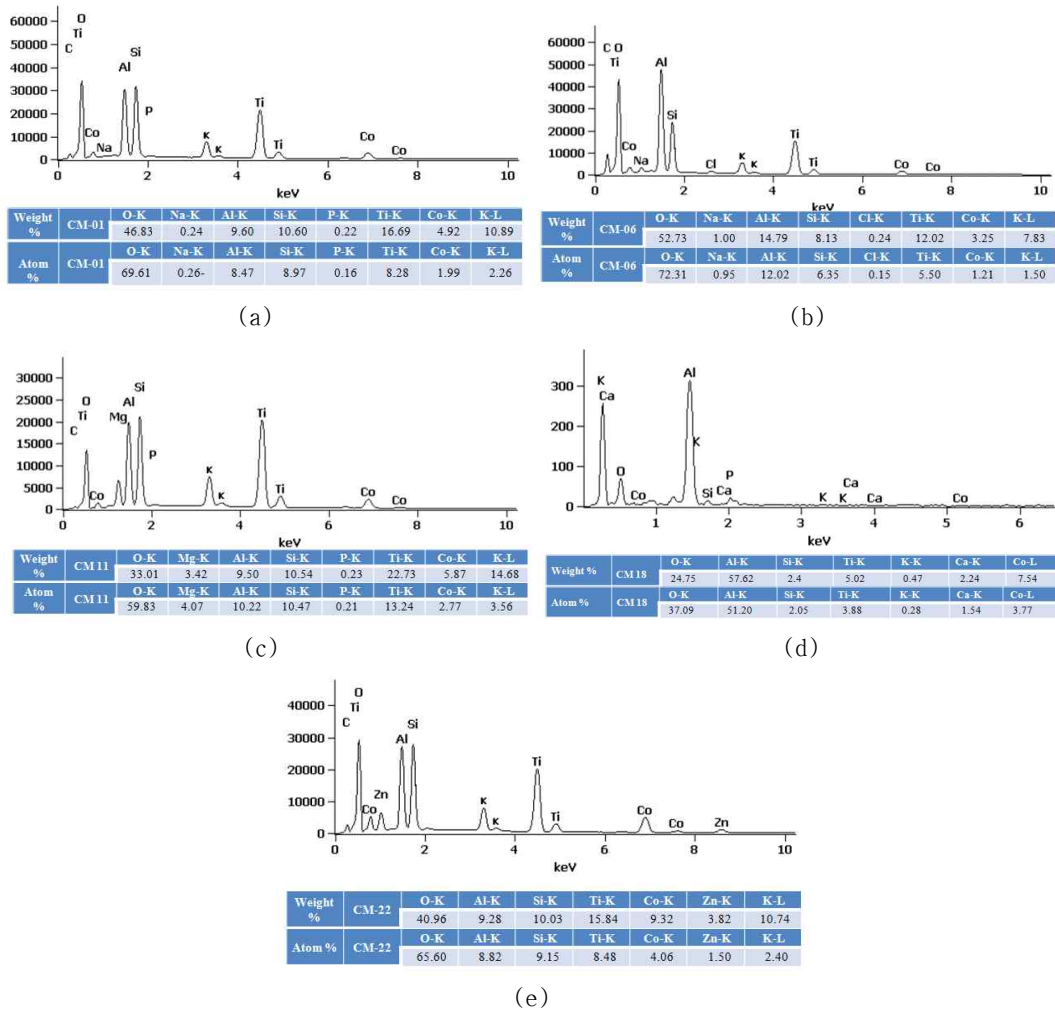


Fig. 4. EDS of synthesized pearlescent pigment. (a) CM-01, (b) CM-06, (c) CM-11, (d) CM-18, (e) CM-22

4. 결론

수열합성법으로 티타니아가 코팅된 마이카 위에 염화코발트와 여러 종류의 금속염 전구체를 사용하여 다양한 색상의 진주광택안료를 합성하였다. 기질위에 코팅되는 코발트와 다른 금속의 조성비에 따라 합성되는 안료의 색상의 변화를 연구하여, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 염화코발트와 4가지의 금속 전구체를 이용하여 코팅한 결과 모든 샘플들은 청색, 녹색 계

열의 색상을 띄며, 코발트와 첨가된 금속의 비율 및 종류에 따라서 색상 및 색차값이 다르게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

2. 코발트와 금속 전구체의 비에 따라 가장 선명한 색상을 나타내는 조건은 코발트와 알루미늄의 조성비가 1 : 2, 코발트와 마그네슘의 비는 1 : 2 이며, 코발트와 칼슘의 조성비가 2 : 1, 그리고 코발트와 아연의 조성비가 1.5 : 1.5 인 경우였다.

3. 간섭색상이 청색인 기질에 코발트화합물을 코팅한 경우 pH가 낮아질수록 명도가 증가하여 선명도가 감소했으며, 최적 색상은 pH 9였다. 코발트와 알루미늄을 코팅한 경우 알루미늄의 비가 1 이하인 경우 b^* 값이 (-)를 갖으며 1.5 이상인 경우 (+)가 된다. 코발트와 마그네슘의 경우 마그네슘 함량이 감소할 때 명도가 감소되는 것을 볼 수 있으며, 칼슘 함량이 감소할 경우 b^* 값이 감소하였다. 코발트와 아연의 경우 아연함량이 감소하면 L^* 값이 감소됨이 나타났다.
4. EDS 분석을 통한 분석 결과 Co는 각 안료에 3% 이상 함유되었으며, 염화알루미늄을 사용하여 마이카 티타니아 위에 금속산화물을 코팅한 안료에서 알루미늄은 기본 기질에 포함되어 있는 알루미늄의 함량보다 5.19 더 많이 포함됨이 나타났다. 마그네슘은 4.42%, 칼슘은 2.24%, 아연은 3.82% 함유됨이 분석되었다.

References

1. D. Thetford, A.P. Chorlton, J. Mason, "Investigation of 1,1',5,1" -trianthrimide as a potential high pearformance pigment", *Dyes and Pigm.*, **62**, 235 (2004).
2. M. Robert, Christie, D. Bruce, Howie, "Potential alternatives for 3,3'-dichlorobenzidine as tetrazo components for diarylide yellow and orange pigments, Part 1: p-phenylenediamine and its derivatives", *Dyes and Pigm.*, **80**, 245 (2009).
3. V. S. Vishnu, G. Giable, V. Divya, M. L. P. Reddy, "Synthesis and characterization of mew environmentally benign tantalum-doped $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ yellow pigment: Application in coloring of plastics", *Dyes and Pigm.*, **82**, 53 (2009).
4. Y. C. Zhang, H. Q. Ye, H. Liu, "Preparation and characterization of blue color aluminium pigments Al/SiO₂/PB with double-layer structure", *Powder Technol.*, **217**, 614 (2012).
5. H. A. Kwak, E. Y. Choi, B. S. Chang, "Characteristics of pearlescent Pigment using in Make-up Cosmetics", *Korean J. Microscopy*, **39**, 41 (2009).
6. M. Patricia, C. C. Tenorio, D. Michele, G. R. Guia, M. Fernanda, Barros, B. D. L. Adao, "Ceramic application of mica titania pearlescent pigments", *Dyes and Pigm.*, **74**, 1 (2007).
7. D. K. Lee, J. H. Lee, S. Y. Park, "Preparation and Characteristics of Carmine coated Mica Pearlescent Pigment", *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **25**, 511 (2008).
8. J. R. Tan, Fu, Xiansong, W. X. Hou, X. Z. Chen, L. Wang, "The preparation and characteristics of a multi-cover-layer type, blue mica titania, pearlescent pigment", *Dyes and Pigm.*, **56**, 93 (2003).
9. H. W. Lee, S. H. Kang, D. K. Nam, "Characteristics of Inorganic Pigments Used for Cosmetics", *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, vol. 11, **2** 7 (1994)
10. C. Jing, S. X. Hanbing, "The preparation and characteristics of cobalt blue colored mica titania pearlescent pigment by microemulsions", vol. 75, **3** 766 (2007).
11. J. W. Jun, J. H. Min, K. H. Kim, C. H. Kwak, T. S. Suh, "Preparation on the pearlescent pigment TiO₂ coated mica and their optical properties", *Theories and Application of chem. Eng.*, **1**, 903 (1995).
12. B. B. Topuz, Gunduz, B. Mavis, U. Colak, "The effect of thin dioxide(SnO₂) on the anatase-rutile phase transformation of titania (TiO₂) in mica-titania pigments and their use in paint", *Dyes Pigm.*, **90**, 123 (2011).
13. M. R. Tohidifar, E. Taheri-Nassaj, P. Alizadeh, "Optimization of the synthesis of a nano-sized mica-hematite pearlescent pigment", *Mater. Chem. Phys.*, **109**, 137 (2008).
14. P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. raimondo, G. Baldi, "Colour performance of ceramic nano-pigments", *Dyes Pigm.*, **80**, 226 (2009).

15. J. S. Choi, K. H. Kang, D. K. Lee, "Preparation of cobalt blue coated titania/mica pearlescent pigment by microemulsion method", *Industrial Science and Technology Institute*, **25**, 77 (2011).
16. K. S. Lee, D. K. Lee, "Synthesis and Characteristic of Ferric Ferrocyanide Coated Titania/Mica Pearlescent Pigments by Hydrothermal Synthesis Method", *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **3**, 335 (2011).
17. J. R. Tan, L. Z. Shen, X. S. Fu, W. X. Hou, X. Z. Chen, "Preparation and Conductive Mechanism of Mica Titania Conductive Pigment", *Dyes and Pigments* **62**, 107 (2004).
18. H. Y. Du, C. X. Liu, J. Y. Sun, Q. R. Chen, "An investigation of angle-dependent optical properties of multi-layer structure pigments formed by metal-oxide-coated mica", *Powder Technol.*, **185**, 291 (2008).