차열도료용 Cool Pigment 및 Paint 개발

권면주¹, 도영웅¹, 하진욱^{1*}

¹순천향대학교 에너지환경공학과

Development of IR Reflective Cool Pigment and Paint

Myon-Joo Kwon¹, Young-Woong Do¹ and Jin-Wook Ha^{1*}

¹Dept. of Energy Environmental Eng., Soonchunhyang University

요 약 본 논문에서는 도심 열섬현상 방지 및 에너지 효율을 높이기 위하여 적외선 반사율이 30%이상인 건물 내·외장재용 흑색 차열안료 및 도료에 대한 연구를 하였다. 안료는 Fe_2O_3 과 Cr_2O_3 의 혼합원료를 900~1,200℃에서 소성하여 합성하였으며, 도료는 합성한 안료에 아크릴수지와 기타첨가제를 사용하여 제조하였다. 연구결과, Cr과 Fe을 1:0.9 몰비로 혼합하여 1,000℃에서 소성한 안료의 발색도가 가장 우수하였고, 차열안료 20%에 분산제 1.5%를 첨가하여 제조한 차열도료로 125 μm 두께의 도막을 형성시켰을 때 적외선 반사가 가장 우수하였다. 차열도료와 일반도료의 표면온도 차이는 36.5℃로 나타났으며 700~2,500nm 파장대의 적외선 반사율(TSR)은 39.3%로 측정되었다. 또한, 500시간의 내후성 평가에서 색상변화는 거의 나타나지 않았다.

Abstract Infrared(IR) reflective black cool pigment and paint which is used for interior/exterior materials(IR reflectance >30%) to prevent heat island effect and to increase energy efficiency were studied. Cool pigment was synthesized using mixture of Fe_2O_3 and Cr_2O_3 with calcination from 900 to 1,200℃. Cool paint was prepared by formulation of cool pigment, acrylic resins, and other additives. Results showed that optimum color fixation of pigment obtained by mole ratio of Fe to Cr was 0.9 with calcination temperature at 1,000℃. The cool paint formulated by 20% pigment and 1.5% dispersive additive with 125 μm thickness of coated layer showed optimum IR reflectance. Temperature difference on surface between cool paint and ordinary paint(STD) was 36.5℃ and IR reflectance(TSR) was 39.3% at wavelength from 700 to 2,500nm. And color change was not detected during 500hrs weathering test.

Key Words : Ceramic Pigment, Infrared Reflection, Coating, High performance pigments, Cool Paint

1. 서론

열섬현상에 의한 도시기온의 급격한 상승은 생태계나 인간 환경에 다양한 형태로 악영향을 주며 대기오염을 가중시키는 2차적인 악순환을 일으킨다. 이러한 열섬현상을 방지하기 위해서 정확한 원인파악이 필요하며, 주요 원인 중에 하나인 적외선(IR)을 차단하는 기술개발이 필요하다.

최근, 이러한 문제점을 해결하기 위해서 미국, 일본 등에서는 고기능성의 물리화학적으로 안정하고, 다양한 색

상이면서도 적외선 반사율이 우수한 안료(Pigment)를 개발하여 건축내·외장재에 적용함으로써 해결하려는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 일부는 실용화 단계에 도달한 상태이다.

따라서 국내에서도 생활수준의 향상으로 상품감성의 다양화 및 기능성에 대한 요구가 높아져 가고 있기 때문에 높은 안락감 및 안전성을 부여해줄 수 있는 고기능성 적외선 반사안료의 제조 및 이를 이용한 건축내장재용 도료 제조 기술이 반드시 필요한 상황이다. 이러한 적외선(IR) 차단기술은 도시의 열대야 현상, 축사지붕의 복사

본 논문은 순천향대학교 학술연구비의 일부 지원으로 수행하였음.

*Corresponding Author : Jin-Wook Ha

Tel: +82-10-9171-5542 email: chejwh@sch.ac.kr

접수일 12년 05월 09일

수정일 12년 06월 11일

게재확정일 12년 08월 09일

열에 의한 가축의 폐죽음, 건물 외벽의 급격한 온도상승 등을 방지함으로써 쾌적한 생활환경을 제공할 수 있는 첨단기술이다.

본 연구는 토목, 건설용 도료, 플라스틱, 고무, 잉크, 피혁, 콘크리트, 아스팔트 등의 광범위한 산업분야에 적용하기 위하여 도심 열섬현상 방지 및 에너지 효율을 높이는 데 목적을 두고 적외선 반사율이 30% 이상인 세라믹 안료 및 도료를 개발하였다.

2. 실험

2.1 안료 제조방법

2.1.1 재료 및 제조방법

안료 제조 시 Fe_2O_3 (중국 99.5%), Cr_2O_3 (중국 99.5%)를 몰%에 따라 배합비를 달리하고 믹서기로(필립스 HR 2860, 네덜란드) 1분간 건식 혼합하였다. 혼합된 원료를 고온($900 \sim 1,200^\circ\text{C}$)으로 소결하여 결정화하고 Jar Mill을 사용하여 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 크기로 습식분쇄한 후, 100°C 에서 12시간동안 건조하였다. 또한 건조한 원료를 믹서기로 미분쇄하여 세라믹 안료를 제조하였다.

2.1.2 최적 소결온도 선정

안료의 최적 소결온도를 선정하기 위하여 900°C , $1,000^\circ\text{C}$, $1,100^\circ\text{C}$, $1,200^\circ\text{C}$ 의 4구간을 설정하고, X선 회절 분석(Rigaku, 일본)를 통하여 결정상을 확인하였으며, 색상은 Macbeth사의 색차계(Color Eye 7000A, 미국)로 확인하였다.

2.2 도료 제조방법

2.2.1 재료 및 제조방법

도료 제조에 사용한 시약 및 재료는 적외선 반사안료((주)한일), 아크릴수지(노루페인트), xylene(덕산이화학), 침강방지제 bentone27(elementis specialties, 미국), 습윤 분산제 Disperbyk-191(BYK-Chemie, 미국)를 사용하였으며, 원료혼합을 거친 후 안료의 고른 분산을 하기위하여 2mm 크기의 ZrO_2 비드가 있는 Ring Mill(암스텍산업)을 사용하여 약 3,000rpm으로 10분간 분쇄 및 분산을 하였다.

고속 분산 후, 숙성(안정화) 과정을 거쳐 최종적으로 제조한 흑색도료를 PE 필름에 도막을 형성시켜 오븐에서 80°C , 10분간 건조시킨 후 도료의 표면온도, 적외선 반사율(%), 내후성(Q.U.V)을 평가하였다.

2.2.2 표면온도

2개의 250W 적외선 램프(필립스), 단열재(스티로폼), 온도측정기(HANSUNG, HS55CT)를 사용하여 표면온도 측정시스템을 구성하였다.

온도는 90분 동안 5분 간격으로 측정하였고, 적외선 램프와 도료시편과의 거리는 20cm를 유지하였다. 또한 램프에서 나오는 적외선으로부터 도료시편을 제외한 부분에 영향을 미치지 않도록 단열 처리를 하였다.

2.2.3 적외선 반사율 측정 방법

제조된 안료의 적외선 반사율을 측정하기 위하여 아크릴수지에 안료를 분산하여 투명 PE필름에 코팅시편을 제작하였다. 적외선 반사율 측정은 Perkin Elmer사의 Lambda 950 UV/VIS/NIR Spectrophotometer로 하였다.

2.2.4 내후성 측정 방법

축진내후성은 ASTM G-53에 따라 accelerated weathering tester(Q-Panel Co.)를 사용하였으며 광원은 UV-B313 램프($280 \sim 315\text{nm}$, 일본, Sankyo Denki)를 사용하여 시간대에 따른 색상차를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 안료의 조성선정

S사 흑색안료의 EDS 분석결과에서 Cr과 Fe가 약 1:1의 몰비로 이루어져 있음을 확인할 수 있었으며, squioxide인 CrFe_2O_3 의 화학양론적 조성과도 일치하는 결과이다.

본 실험에서는 Cr과 Fe의 1:1 몰비를 기준으로 하되 Fe을 0.7~1.2범위에서 0.1mol씩 변화를 주면서 발색 정도를 확인하였다. 실험결과 Cr과 Fe가 약 1:0.9 일 때 발색이 양호하였다.

조성비에 따라 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 소성한 결과 1, 2번 조성에서는 Cr의 함량이 Fe보다 과량으로 첨가되어 Cr이 관찰되었고, 3, 4, 5번에서는 관찰되지 않았다.

소결이 완료된 조성별 색감을 확인하기 위해 필름지에 $100\mu\text{m}$ 의 두께로 일정한 도막을 입혀 색차값을 측정한 결과 1, 2번에서는 a값이 기존 조성보다 상대적으로 높게 나타났으며, 이는 CrFe_2O_3 으로 결합되고 남은 Cr과 Fe의 영향으로 유추해 볼 수 있다. 3, 4, 5번 조성은 STD(Cr:Fe=1:1)와 유사한 색차 값을 보이나 그중 3번 ΔE 값이 상대적으로 STD 안료와 유사 하였다.

그림 1과 표 1은 S사의 흑색안료를 Standard로 하여

물비별 색상 시험한 시편과 색차값이다.

[그림 1] 조성비에 따른 발색도.

[Fig. 1] Color fixation of different composition ratio.

[표 1] 색차 측정값

[Table 1] Measurement value of color difference

	STD	1	2	3	4	5	6
L	25.564	25.778	25.753	25.772	25.816	25.825	25.773
a	1.122	1.317	1.273	1.175	1.217	1.160	1.225
b	0.876	1.097	1.064	0.999	1.069	1.028	1.004
ΔL		0.214	0.189	0.208	0.252	0.261	0.209
Δa		0.195	0.151	0.053	0.095	0.038	0.103
Δb		0.221	0.189	0.123	0.194	0.152	0.128
ΔE		0.364	0.307	0.247	0.332	0.305	0.226
Strength		98.623	98.898	99.914	98.519	98.410	98.657

3.2 안료의 최적 소결온도 선정

X선 회절분석 결과, 결정피크(peak)가 모두 유사한 것을 확인할 수 있었으나 색상은 표 2와 같이 온도가 상승할수록 L값이 높아지며 a값과 b값이 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 900℃에서 STD와 L, a, b값이 가장 유사하였으나 Strength가 낮았으며, 1,100℃와 1,200℃의 경우 a값이 낮게 측정되었다.

이와 같은 결과는 출발원료의 물성을 확인하여 볼 때, 대부분의 원료가 상변화 하는데 필요한 온도영역이 있으며 900℃ 이하에서는 발색이 매우 약하게 되고, 1,200℃ 이상에서는 자화되는 현상이 나타나기 때문으로 보인다.

따라서 최적 소결온도는 Strength 값에서는 가장 높고, ΔL 값이 -값으로 색감이 Dark하게 측정된 1,000℃를 선정하였다.

[그림 2] 소성온도에 따른 색상.

[Fig 2] Color of different calcination temperature.

[그림 3] 소성온도에 따른 XRD patterns.

[Fig. 3] XRD patterns of different calcination temperature.

[표 2] 색차 측정값

[Table 2] Measurement value of color difference

	STD	1	2	3	4
L	25.564	25.619	25.547	25.720	25.903
a	1.122	1.127	0.895	0.651	0.472
b	0.876	0.855	0.729	0.662	0.708
ΔL		0.055	-0.017	0.156	0.339
Δa		0.005	-0.227	-0.471	-0.650
Δb		-0.021	-0.147	-0.213	-0.0167
ΔE		0.059	0.271	0.540	0.752
Strength		99.475	100.634	100.1260	99.551

3.3 도료의 조성

아크릴수지를 이용한 적외선 차열도료(일반도료 조성 비 기준)의 기본 배합비는 표 3에 나타내었다.

적외선 반사기능이 있는 도료와 일반도료의 성능차이를 확인하기 위해 안료 함량(10%, 20%, 30%, 40%), 첨가제 영향(1%, 1.5%, 2%, 2.5%)에 따라 차열도료를 제조하고, 제조한 도료를 도막두께(75 μ m, 100 μ m, 125 μ m, 150 μ m)에 따라 준비하여 (주)한일에서 생산하는 일반도료와 도료의 색상 및 차열성능을 비교·분석함으로써 최적의 제조조건을 선정하였다.

우선 도료 제조 시(표 3) 적당한 안료의 함량은 안료 색상에 관계없이 전체함량 대비 10% 일 때, 도료로 사용하기에 묽었으며, 30% 이상에서는 점성이 높아 물체 표면에 코팅하여 사용하기에 적당하지 않았다.

따라서 일반도료와 유사한 색상을 발현시키며, 도료로 사용할 수 있는 상태의 안료(전량대비 20%)를 선정하여 분산제와 도막두께에 따른 차이를 고찰하였다.(표 4)

[표 3] 차열도료의 조성

[Table 3] Composition of cool paint

성분	함량(wt%)
아크릴 수지	67
흑색안료	20
희석제(Xylene)	12.95
침강방지제(Bentone27)	0.05
합계	100

[표 4] 차열도료의 물성평가

[Table 4] Evaluation of properties for cool paint

No.	흑색안료(20%)	
	첨가제(%)	도막두께(μm)
B-1	1	75
B-2	1	100
B-3	1	125
B-4	1	150
B-5	1.5	75
B-6	1.5	100
B-7	1.5	125
B-8	1.5	150
B-9	2	75
B-10	2	100
B-11	2	125
B-12	2	150
B-13	2.5	75
B-14	2.5	100
B-15	2.5	125
B-16	2.5	150

[표 5] 차열도료의 도막상태

[Table 5] Layer status of cool paint.

구분	B-2	B-3	B-5	B-7
외관
물성	보통	보통	양호	양호

3.4 도료의 표면온도 특성 분석

흑색도료의 도막상태는 B-5, 7 시편이 양호하게 나타났으나, B-2, 3 도료가 PE 필름 전면에 고르게 도포되지 않았는데, 이는 도료 제조시 부족한 분산제로 인하여 충

분한 분산이 이루어지지 않아 나타난 결과로 추측한다. 일반도료와의 표면온도 차이는 평균 34.5℃이었으며, B-7 시편은 36.5℃로 측정되었다.

이상의 결과에서 흑색도료(B-7)는 안료 20%, 분산제 1.5%로 제조하여, 125 μm 으로 도막을 형성시켰을 때 가장 우수한 결과를 보였으며, 대체적으로 반사안료의 함량이 높으며, 도막이 고르게 형성될 경우 효율이 우수하였다.

[그림 4] 차열도료의 표면온도 변화.

[Fig. 4] Surface temperature variation of cool paint.

3.5 도료의 적외선 반사율 특성 비교

차열도료의 도막 물성과 표면온도 결과로부터 선정된 흑색의 적외선 반사율을 측정해본 결과, 그림 5와 같이 약 700~1,200nm 혹은 700~2,500nm 파장대에서 대체로 높은 반사율이 측정되었으며 최종적으로 Shepherd사(미국)의 흑색도료와 적외선 차열성능을 비교하였다.

[그림 5] 차열도료의 적외선 반사율.

[Fig. 5] Infrared reflectance of cool paint.

흑색도료는 700~1,200nm 구간에서 20.8%, 700~2,500nm 구간에서는 39.3%로 비교적 높게 측정되었으며, Shepherd사의 적외선 반사 그래프와 비교해 볼 때, 유사한 곡선을 나타내고 있으며 1,000nm 이상의 구간에서는 제조한 도료의 적외선 반사율이 더 우수하게 나타남을 알 수 있다.

3.6 도료의 내후성(Q.U.V) 평가

내후성 평가결과를 표 5와 같이 나타냈으며, 적외선 차열도료의 옥외폭포시 도료의 고유색상 상태를 판단하기 위하여 도막이 형성된 철판을 Q.U.V(Q-Panel) 시스템에서 최대 1,000hr 동안 UV-B Light(50℃)에 4hr 노출시킨 후 2hr 동안 수분(습기) 분사(40℃)를 반복적으로 진행하면서 촉진내후성을 평가하였다. 내후성 평가시 1시간을 1일로 보았으며, 제조한 도료의 내후성 평가 후 도막 표면 변화를 육안으로 관찰하고, 내후성 평가 전, 후(STD, 500hr, 1,000hr)의 색차값을 수치화하여 비교·분석을 하였다.

【표 6】 차열도료의 내후성(Q.U.V) 평가
【Table 6】 Weathering test of cool paint

구분	STD	500hr	1,000hr
외관
물성	양호	양호	색상 벌어지고, 균열이 생김.

【표 7】 차열도료의 색차값
【Table 7】 Color difference values of cool paint

	흑색도료		
	STD	500hr	1,000hr
L	25.702	25.779	27.102
a	0.495	0.531	0.518
b	0.728	0.701	0.509
ΔL		0.078	1.400
Δa		0.038	0.023
Δb		-0.027	-0.219
ΔE		0.088	1.417

일반도료(표준시료: STD)의 경우 제조한 차열도료(내후성 평가전: 0hr)와의 색차가 거의 없어 일반도료를 기준으로 하여 색차평가를 하였고, 표 7은 색상의 변화정도

를 Lab 표색계 색차(ΔE)로 평가(KSA 0063)한 결과이다.

흑색도료의 내후성 평가 후 육안으로 표준시료(STD)와 비교하였을 때, 500hr 경과 후, 표준시료(STD)와 표면상태나 색차에서 거의 변화가 없었으며, 1,000hr이 경과하면 색상이 벌어지는 것을 확인할 수 있었고, 미세한 균열이 발생하였다.

도료의 색차(ΔE)는 500hr에서 0.088, 1,000hr에서 1.417로 표준시료와 비교적 색차값의 차이가 있어 향후 1.0 이하의 색차값을 갖는 성능개선 연구를 수행할 예정이다.

4. 결론

적외선 반사 특성을 갖는 세라믹 안료를 합성하기 위하여 Fe₂O₃, Cr₂O₃의 원료를 900~1,200℃에서 소성하여 결정상과 적외선 반사율을 분석하였으며, 적외선 반사안료와 아크릴수지를 사용하여 차열도료를 제조하고 첨가제와 도막두께에 따라 PE 필름 위에 형성된 도막상태의 표면온도, 적외선 반사율(%), 내후성(Q.U.V), 색차를 평가하여 다음과 같은 결론을 유추해 낼 수 있었다.

1. Cr과 Fe의 몰비에 따른 안료의 발색을 측정한 결과 Cr과 Fe가 약 1:0.9 일 때 가장 우수하였다.
2. 1,000℃에서 안료를 소성하였을 때, X선 회절분석에서 결정피크 값이 양호하고, Strength 값이 가장 높으며, ΔL값이 -값(색감이 짙음)으로 측정되었다. 또한 적외선 반사율(TSR)은 35.08%로 나타났다.
3. 도료의 표면온도 평가에서는 흑색안료 20%, 분산제 1.5%, 125μm으로 도막을 형성시켰을 때(B-7) 가장 우수하였으며, 대체적으로 도막두께가 두껍고, 기능성 물질의 함량이 높으며, 도막이 고르게 형성될 경우 효율이 우수하였다.
4. 도료의 적외선 반사율이 700~1,200nm에서는 20.8%, 700~2,500nm에서는 39.3%로 나타나 대부분 적외선 파장영역에서 양호하였다.
5. 내후성 평가시간에 따른 색차는 STD(철판표면에 형성된 도막의 초기 Color값) 대비 500hr 까지 자외선에 노출이 되어도 Color의 고유값 및 도막상태에 변화가 거의 나타나지 않았으나, 1,000hr 지난 후 색차값이 크게 나타났다.

References

- [1] Malshe VC, Sikchi MA. "Basics of Paint Technology", Published by VC. Malshe, UICT, Mumbai 2002.
- [2] Kwang-Ho Lee, Buung-Ha Lee, "Preparation and Characterization of Black Zirconia Ceramics by Black Color Spinel Pigment", Journal of Korean Ceramic Society, Vol.45, No.4, PP. 214- 219, 2008.
- [3] Bretz, S. and H. Akbari., "Long-term Performance of High-Albedo Roof Coatings for Energy Efficient Buildings," Energy and Buildings-Special Issue on Urban Heat Islands and Cool Communities, Vol. 25, No. 2, pp. 159-167, 1997.
- [4] Ashwini K. Bendiganavale and Vinod C. Malshe. "Infrared Reflective Inorganic Pigments" Recent Patents on Chemical Engineering, 2008, 1, 67-79
- [5] White JP., "Complex inorganic color pigments: Durable pigments for demanding applications", Paint Coat Ind, Vol. 16, No. 3, pp. 54-56, 2000.
- [6] D-W Kim, G-H Bang, T-S Lee, H-D Kim, "Experimental Investigation of Reducing The Heat Island Effects Using The Newly Developed Isolation-heat Paint and The Heat Exchanging Paint", Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, pp. 87-96, 2009.
- [7] Kai L. Uemoto, Neide M. M. Sato, Vanderley M. John, "Estimating Thermal Performance of Cool Colored Paints", Energy and Buildings, Vol. 42, pp. 17-22, 2010.

도 영 웅(Young-Woong Do)

[정회원]

- 2006년 2월 : 순천향대학교 화학공학과 (공학사)
- 2008년 2월 : 순천향대학교 화학공학·환경공학과 (공학석사)
- 2008년 3월 ~ 2010년 8월 : 순천향대학교 화학공학·환경공학과 박사수로

<관심분야>

친환경소재, 기능성 코팅, 광촉매, 대기·수질 정화

하 진 욱(Jin-Wook Ha)

[정회원]

- 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>

친환경소재, 기능성 코팅, 광촉매, 대기·수질 정화

권 면 주(Myon-Joo Kwon)

[정회원]

- 1995년 2월 : 명지대학교 무기재료공학과 (공학사)
- 2002년 2월 : 단국대학교 재료공학과 (공학석사)
- 2010년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 화학공학·환경공학과 박사과정

<관심분야>

기능성세라믹안료, 다공성유리, 친환경소재, 기능성 코팅