

폴리에스터용 잉크젯 잉크의 분산안정성 개선에 관한 연구

¹최재홍·지병철·서인석*

경북대학교 염색공학과

*주)씨드

(2003. 9. 3. 접수/2003. 10. 11. 채택)

Improvement of Dispersion Stability of Ink-jet Ink for Polyester Fiber

¹Jae Hong Choi, Byung Chul Ji and In Seok Seo *

Department of Dyeing and Finishing, KyungPook National University, Daegu, Korea

*CID, Daegu, Korea

(Received September 3, 2003/Accepted October 11, 2003)

Abstract—In order for disperse dye based ink to be fitted with the critical requirements of ink jet printing, this study was undertaken to investigate the effects of 6 different dispersants on the milling efficiency of insoluble dye particles and dispersion stability of the final ink. It was found that a polystyrene dispersant with high molecular weight exerted relatively better dispersion stability which may be associated with its steric stabilization effect in the ink solution.

Keywords : ink jet printing, disperse dye, dispersion stability, particle size, viscosity

1. 서 론

잉크젯 프린팅 기술이 1980년대부터 SOHO용 프린터에 적용되기 시작하여 광고시장을 위한 Wide-format 프린팅 까지 성공적으로 적용되고 있으며, 21세기에는 부가가치의 향상을 위하여 새로운 신규 응용분야에서 관련기술에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 잉크젯 날염의 신규 시장으로는 바닥재, 벽지 장식재 및 가정용 가구 등이 유망한데, 특히 섬유 소재인 경우, 가정용 가구 세계시장이 약 190억불로¹⁾ 가장 발전 가능성이 높을 것으로 예상되고 있다. 그 이유는, 소비자들이 독창적이며 새로운 디자인의 제품을 선호함에 따라 소량다품종 생산이 가능하며 디지털 정보를 사용하여 디자인을 용이하게 개발·변경할 수 있는 잉크젯 프린팅 방법이 부각되고 있기

때문이다^{2,3)}.

종래의 스크린 프린팅 시장은 면, 폴리에스터 및 T/C 혼방이 80% 이상을 점하기 때문에 잉크젯 프린팅 시장도 면 및 폴리에스터 섬유를 중심으로 전개될 것으로 예측되고 있다⁴⁾. 면 프린팅에는 반응성염료를 사용하고, 폴리에스터 프린팅에는 분산염료를 사용하는데, 반응성염료는 수용성인 반면에 분산염료는 불용성인 반대 물성을 가지고 있다. 따라서, 분산염료를 종래의 스크린 프린팅법 적용시에는 사용상의 문제점이 적으나, 잉크젯 프린팅 적용시에는 잉크의 분산 안정성이 쉽게 파괴되어 프린터 노즐을 Clogging 하며 프린팅시 색상이 불균일해지는 문제점을 가지고 있다⁵⁾. 수용성인 반응성염료를 잉크로 제조하는 경우는 불용성의 무기물 및 염을 제거하면 잉크젯 프린터에 적용성을 확보할 수 있는 반면에, 불용성인 분산염료는 공정이 보다 까다로워 크게 2단계로 나누어 제조된다. 첫 단계는 순수한 분산염료를 적합한

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-950-5644; Fax.: +82-53-950-6617; e-mail : jaehong@knu.ac.kr

분산제 존재 하에서 평균입도 300nm 미만의 나노 입자화 하는 공정(밀링공정)이며, 다음 단계는 분산 안정성과 노즐 적용성 등을 핵심기술로 하는 잉크 배합 공정이다. 세계적으로도 일부 업체를 제외하고는⁶⁻⁹ 기술개발이 제대로 이루어지지 않은 분야이며, 특히 밀링공정시 분산제에 따른 염료 평균입도 영향성 및 잉크 제조시 분산 안정성에 대한 체계적인 연구결과가 보고 되어 있지 않다¹⁰. 따라서 본 연구에서는 세계적으로 차세대 시장으로 각광받는 섬유용 잉크젯 잉크 제조 기술 중에서 기술적으로 가장 어렵고 관련 연구개발이 시급히 요구되는 분산염료를 사용한 잉크 제조시 분산제에 의한 밀링 효율 및 분산 안정성에 관한 체계적인 연관성을 연구함으로써, 새로운 이론적인 성과뿐만 아니라 실제 산업계에서 요구하는 기반기술의 발굴을 목적으로 하였다. 현재까지 상업화되어 있는 폴리에스터용 잉크젯 잉크는 C. I. Disperse Yellow 54, Disperse Red 60을 보편적으로 가장 많이 사용하는데, 이 중에서 특히 Disperse Red 60을 사용한 Magenta 잉크는 분산 안정성이 상대적으로 가장 취약하여 잉크젯 프린팅 적용성이 가장 떨어지는 문제가 있어서, 본 연구에서는 Disperse Red 60을 사용한 잉크의 분산 안정성을 개선하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 염료

C. I. Disperse Red 60(1-Amino-2-bromo-4-hydroxyanthraquinone, 경인양행) 을 분산제가 포함되지 않은 press cake 상태로 사용하였다.

2.1.2 시약 및 조제

잉크제조에 사용되는 분산제로는 화학구조가 상이한 상업화된 6종을 사용하였고, 물은 deionized water를 사용하여 제조하였으며, 점도 및 표면장력을 조절하는 첨가제들은 시약 1급을 사용하였다. 잉크의 점성실험에 사용된 xanthan gum과 mey gum은 알드리치사의 시약용을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 습윤

효율적인 밀링공정을 위하여 먼저 염료(press cake)와 분산제 그리고 deionized water 를 사용하여 충분히 혼합을 시켜주었다. 이때 deionized water 를

비커에 넣고 mechanical 교반장치를 사용하여 교반하면서 분산제를 가입한 다음 3~4시간 정도 추가 교반하여 분산제를 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 된 용액에 염료파우더를 넣어주고 하루 정도 충분히 교반시켜 염료를 충분히 습윤시켰다.

2.2.2 분쇄

0.3mm 지르코늄 비드를 사용하였으며, 분쇄공정에 사용된 장비는 NETZSCH사의 분쇄기를 사용하였고, 입도분석기기는 오즈카전자의 동적 광산란법을 이용하는 particle size analyzer로 측정하였다. 분쇄시간은 같은 조건하에서 실험을 하기위해 8시간을 하였다.

2.2.3 잉크 배합

분쇄공정을 통해 만들어진 액상 염료는 점도 및 염료농도가 높다. 이러한 액상을 잉크젯 프린터에 사용할 수 있는 잉크상태로 만들기 위해 적절한 조제와 물성 조절제를 추가로 혼합시켜 최적의 물성을 가진 잉크를 제조하였다. 먼저 deionized water와 잉크 원액을 1:1로 섞어서 1시간 교반시킨 후, UV-Vis Spectrophotometer 측정을 통해 잉크농도를 확인하고, 점도 및 표면장력 조절제 등의 첨가제를 가입하여 제반 물성을 측정하였다.

2.2.4 잉크의 저장 안정성(분산 안정성) 시험

배합 완료된 잉크의 저장 안정성을 평가하기 위해 원심분리기를 사용하였으며, 3,600rpm에서 20분 동안 원심분리하고, 원심분리후 잉크 상하층간의 염료 최대흡수 파장인 515nm에서의 UV 흡수도 값의 차이를 통해 저장 안정성을 간접적으로 평가하였다. 또한 분산 안정성이 상대적으로 우수한 분산제 2종을 선정하여 21일 동안 실제 저장시간이 경과함에 따른 잉크의 UV 흡수도 값의 변화를 관찰함으로써 잉크의 가장 중요한 물성인 저장 안정성을 평가하였다.

2.2.5 잉크의 점도 조절

잉크의 점도는 프린팅시에 중요한 물성으로서, 점도를 조절하는 여러 가지 조제들이 있지만, 본 연구에서는 gum을 사용하여 잉크의 점도조절을 시도하였다. 먼저 xanthan gum을(시약급) 0.2~1%의 농도로 수용액을 만든 다음, 잉크용액의 1, 3, 5, 7%의 비율로 가입하여 최종잉크를 만들었다. 또 mey gum은 0.5, 1, 1.5, 5, 7% 의 수용액을 만든 다음, 잉크용액의 1, 3, 5 및 7% 비율로 가입하여 최종잉크를 만들었다. 점도 측정은 Brookfield 점도계를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

분산염료 잉크젯 잉크는 몇 단계의 공정을 통해서 제조되지만, 품질에 영향을 주는 중요한 인자는, 염료 입자크기, 적절한 분산제와 조성비, 잉크의 점도 및 표면장력등이¹¹⁾ 있다. 사용하는 염료의 특성에 따라서 이러한 여러 가지 조건들을 만족시킬 때, 잉크젯 잉크로서의 좋은 품질을 유지할 수 있다.

먼저 잉크에서 분산염료의 입자크기가 가장 중요한 물성인데, 평균입도가 최적 조건보다 크게 되면 출력시 프린터 노즐을 막는 Clogging 문제를 야기할 수 있다. 평균입도뿐만 아니라 입도분포가 가능하면 좁은 범위에 분포하여야 액상화된 잉크의 저장 안정성을 확보할 수 있다. 또한 염료특성에 적합한 분산제를 사용하여야만 염료입자를 효율적으로 작게 만들 수 있고, 밀링된 염료입자들이 액상에서 재 응집되는 문제를 방지할 수 있다.

본 연구에서는 보편적으로 많이 사용되고 있는 상업화된 분산제들 중에서 화학적인 특성에 따라 6종의 분산제를 선정하여 밀링공정을 통해 C. I. Disperse Red 60을 각각 미세입자화 하였는데 Table 1은 분산제 6종에 대한 염료와 분산제와의 비율을 나타내었다. 분산제로는 polystyrene계, styrene/maleic anhydride 공중합물, 나프탈렌계, 리그닌계 2종(SD-60 및 Ultrazine Na)을 사용하였고 분산제의 종류와 사용비에 따른 밀링효율을 파악하기 위하여, 분산제 비율을 염료대비 50%, 67% 및 100%로 각각 실험을 하였다. 리그닌계 분산제인 경우 일반적으로 분산염료 대비 분산제 사용비율이 약 33%가 최적인 것으로 알려져 있으나, 다른 종류의 분산제와의 동일한 실험조건을 유지하기 위하여 최소 비율 50%의 분산제를 사용하였다.

Table 1. Composition of some dispersants studied

dispersant	chemical type	ratio of dispersant to dye		
A	polystyrene-1	50/100	67/100	100/100
B	styrene/maleic anhydride copolymer			
C	naphthalene			
D	lignin(SD-60)			
E	lignin (Ultrazine-Na)			
F	polystyrene-2			

Table 1의 분산제 A 및 F는 동일한 polystyrene계 이나, Table 2에 정리된 대로 분자량, VOC 함량 등 분산제의 특성 차이가 있다. 특히 분자량과 VOC 함량에서 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서 이러한 물성차이에 따른 분산제의 효율을 본 실험을 통해 확인을 하였다.

Table 2. Characteristics of dispersant A and F

	Molecular weight	VOC weight(%)	Acid number (NV)	density (g/cc)
dispersant A	8500	1.3	165	1.13
dispersant B	16500	2.8	155	1.07

Fig. 1 및 Table 3은 6종의 분산제별로 염료에 대한 분산제의 사용비율을 각각 50%, 67%, 100%로 다르게 하여 C. I. Disperse Red 60을 8시간 밀링한 후 측정된 평균입도이다. 분산제 B를 제외한 나머지 분산제 5종인 경우 거의 유사한 평균 입자크기 분포를 보였으며, 특히 분산제 F를 염료대비 50% 사용시 가장 미세한 158nm의 평균입도를 나타내었다. 분산제 B인 경우 420nm 이하의 미세입자화는 진행되지 않았다. 분산제 사용비율에 따른 염료 평균입도는 큰 차이를 보이진 않았으나, 분산제의 비율이 높아질수록 평균입도가 전반적으로 약간 커지는 경향을 보이고 있다. 이는 과량의 분산제 사용시 분산제가 염료입자를 분쇄하는 것 보다는 분산제 입자들 간의 작용이 오히려 많아져서 분쇄효율이 떨어지는 것으로 판단된다. 예외적으로 리그닌계 분산제인 SD-60(분산제 D)을 사용하

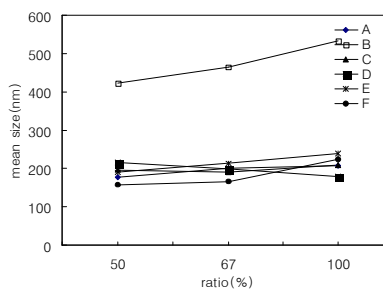


Fig. 1. The particle size of red ink with various dispersing agent.

Table 3. The particle size of ink after grinding of disperse red 60 with various dispersing agent

dispersant \ ratio	mean size(nm)		
	50%	67%	100%
A	176	199	206
B	423	465	534
C	195	190	208
D	215	199	179
E	189	213	239
F	158	166	225

는 경우 분산제의 사용비율이 증가함에 따라 염료 평균입도가 지속적으로 미세화 되었다. 하지만 분산제 F를 염료대비 50% 사용시 평균입도 대비 약간 큰 179nm 수준이었다. 따라서 분산제 F를 염료 무게 대비 50% 혹은 67%를 사용하는 경우가 본 연구의 밀링 효율 면에서 가장 우수하였다.

Fig. 2 및 Fig. 3은 전술한 6종의 분산제를 사용하여 1차 밀링된 염료 분산액을 최종 잉크로 제조한 다음, 6종 잉크의 저장 안정성을 간접적으로 비교 평가하기 위해 잉크를 원심분리 후 고체성분의 침전여부를 잉크 상하층간의 UV 흡수도 값의 차이 및 원심분리 전 대비 원심분리 후 잉크 상층의 UV 흡수도 값의 차이를 실험한 그림이다. 이때 원심분리 전 상층잉크의 UV 흡수도 값에 대한 원심분리 후 상층잉크의 UV 흡수도 값의 비율이 1에 가까울수록 잉크 고체성분의 침전 현상이 적어서 잉크의 저장 안정성이 좋은 것으로 평가할 수 있다. Fig. 2 및 Table 4는 분산제 비율 50%에서의 원심분리 평가 결과이며, Fig. 3 및 Table 5는 분산제 비율 67%에서의 원심분리 평가 결과이다. 특히, 분산제 B인 경우 분산제 비율 50% 및 67% 경우 모두 원심분리 후 잉크상층의 염료성분이 원심분리 전 대비 40%이하의 아주 낮은 비율을 나타내어 저장 안정성이 가장 떨어졌다. 반면에 나머지 5종의 분산제인 경우 70% 이상의 수치를 나타내고 있는데, 이 중에서 분산제 F는 95% 이상의 높은 분산 안정성을 가진 것으로 평가되었다. 또한 동일한 polystyrene 계인 분산제 A와 분산제 F를 비교해 보면, 분산제 A가 분산제 비율에 따라 72% 및 77%의 낮은 분산 안정성을 보여 주고 있는데, Table 2에 정리된 것과 같이 두 분산제의 가장 큰 차이점은 분자량이며, 분산제 F가 분산제 A 대비 약 2배의 분자량을 가진다. 일반적으로 분산제가 분산액의 안정성에 미치는 가장 중요한 두 가지

요인이 electrostatic repulsion 및 steric stabilization 인데¹²⁾, 높은 분자량의 분산제 F가 분산제 A 보다 상대적으로 염료입자를 효율적으로 둘러싸 염료입자간의 응집현상을 억제하는 에너지 장벽을 보다 높게 형성하는 것으로 판단된다. 분산염료를 사용한 기존의 상업화된 잉크를 원심분리 방법으로 저장 안정성 평가 시 90% 이상의 분산 안정성을 나타내면 매우 우수한 것으로 판단되는 사실을 감안할 때, 본 연구에서 발굴된 분산제 F는 분산 안정성 측면에서 보다 진일보한 물성 개선효과를 이룬 것으로 사료된다.

Fig. 4는 동일한 polystyrene 계 분산제 A 및 분산제 F를 사용하여 최종 잉크를 제조 후 실온하에서 21일동안 보관하면서 잉크의 저장 안정성을 관찰한 결과이다. 평가는 시간이 경과함에 따라 상층 잉크의 UV 흡수도값을 측정하여 처음 측정한 UV 흡수도 값과의 비율을 수치로 나타내어 비교하였는데, 저장 후 2일, 5일, 6일, 14일 및 21일에 UV

Table 4. Results of UV absorbance tested by centrifuge with 50% dispersing agent

dispersant	UV absorbance (before centrifuge)	UV absorbance (after centrifuge)	
		upper layer	lower layer
A	0.3172	0.2446	0.2686
B	0.2854	0.1110	0.1292
C	0.2951	0.2681	0.2939
D	0.3089	0.2386	0.2766
E	0.3148	0.2472	0.2670
F	0.3199	0.3078	0.3207

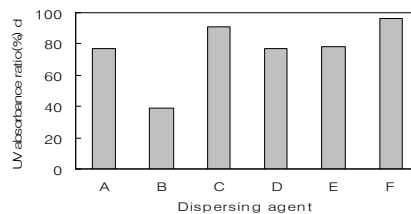


Fig 2. Reduction of UV absorbance of dye particles in ink by centrifuge with 50% dispersing agent.

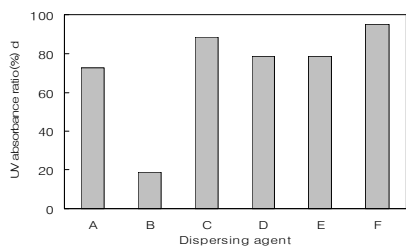


Fig 3. Reduction of UV absorbance of dye particles in ink by centrifuge with 67% dispersing agent.

흡수도 값을 각각 측정하였다. 분산제 A의 경우, 저장 5일 후부터 고체성분의 침전이 많이 발생됨에 따라 상층 잉크의 염료성분 함량이 급격히 떨어져 21일 후에는 저장전과 비교하여 약 50% 정도의 고체성분이 침전되어 실제 잉크젯용 잉크로 사용하기에 부적합한 수준이었다. 반면에, 분산제 F인 경우 21일 저장 후에도 염료성분의 침전이 거의 발생하지 않았다. 이는 원심분리 방법에 의하여 평가된 분산 안정성 결과(Fig. 2 및 Fig. 3)와 정확하게 일치하는 결과로서, 동일한 polystyrene계 분산제이지만 분자량의 차이가 잉크의 저장 안정성에 결정적인 영향을 주는 것으로 판단된다. Fig 2 및 Fig. 3에서와 마찬가지로 분산제의 분자량이 크면 입체효과에 의해 분산제가 염료입자주위를 잘 둘러싸 염료입자의 응집을 효율적으로 억제하기 때문이다.

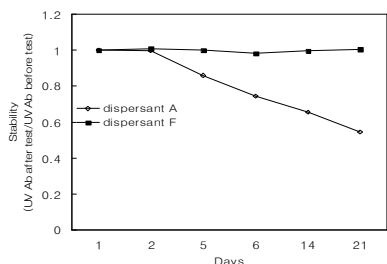


Fig 4. Storage stability of inks

고체 입자의 콜로이드나 에멀전 상태에서 침전 현상을 나타내는 Stokes law가 있는데¹³⁾, 이때 분산매체의 점도 (n)가 높아지거나, 입자 반경 (r)이 적을수록 입자의 침전속도 (V)는 줄어든다 본 연구에서는 최종 잉크의 여러 가지 물성 중에서 분산 안정성에 기여할 수 있는 요인인 분산액 점도의 효율적인 조절 방법을 모색하였다.

$$V = \frac{2 r^2 (d_1 - d_2) g}{9 n} \quad (\text{Stokes law})$$

잉크젯 방식은 크게 Drop-on-Demand 방식과 Continuous 방식이 있으며, Drop-on-Demand 방식은 다시 피에조 방식과 Thermal(Bubble jet) 방식으로 세분할 수 있다. 본 연구는 이 둘 중에서 가장 중요한 피에조 방식 프린터에 적용성을 목표로 하였고, 피에조 방식에서 요구하는 잉크 점도 10 ~20 cPs를 효율적으로 조절하는 기술은 최종 잉크의 Jet 발생효율 및 분산 안정성 등을 확보하는데 매우 중요하다. 2종류의 점증제를 사용하였는데 먼저 xanthan gum을 0.2%~1.0% 수용액으로 희석하여 잉크 무게의 1, 3, 5 및 7% 를 사용한 경우의 최종 잉크의 점도의 변화를 Fig. 5에 나타냈다. 전반적으로 xanthan gum의 사용량이 많아질수록 잉크 점도가 지속적으로 증가하였으나, 0.8% 미만의 xanthan gum 희석 수용액은 원하는 10 cPs 이상의 점도를 얻을 수가 없었다. 0.8% 및 1.0% 희석액인 경우에도 잉크용액의 5% 이상을 가입하여야 점도가 10 cPs 이상으로 증가하였다 다음으로 두 번째 점증제인 Mey gum을 사용한 잉크의 점도 변화 실험 결과를 Fig. 6에 정리하였는데, xanthan gum과

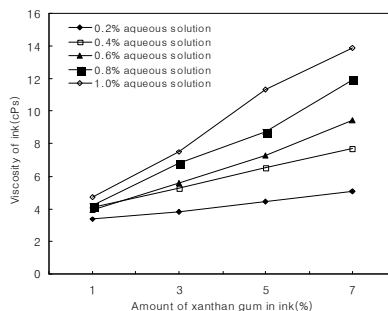


Fig 5. Effect of xanthan gum on the viscosity of ink

는 달리 5.0% 미만의 희석액을 사용하면 잉크 점도 5 cPs 이상을 얻을 수가 없었고, 7.0% 희석 수용액을 사용하여 잉크용액의 5% 혹은 7% 가입시 6 cPs 이상으로 점도가 증가하였다 하지만 xanthan gum 과 비교할때 점증효과는 상대적으로 매우 낮았다. 따라서 잉크의 점도를 원하는 수준 까지 증가시키기 위한 점증제로서 xanthan gum의 사용이 가장 적합하였다.

4. 결 론

잉크젯 프린팅용 분산염료 잉크의 분산 안정성 개선을 목적으로 6종의 상업화된 분산제에 따른 C. I. Disperse Red 60의 밀링 효율을 평가하였고, 원심분리 방법 및 실제 저장시 최종 잉크의 분산 안정성에 관한 상호 연관성을 연구함으로써 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

- 1) 6종의 분산제 중에서 styrene/maleic anhydride copolymer계 분산제의 밀링효율이 가장 떨어지며, 나머지 5종 분산제는 유사한 효율성을 보여 평균입도 200nm 미만의 나노입자를 제조할 수가 있다.
- 2) 염료대비 분산제 사용량이 증가하면 밀링시 염료 평균입도가 커지는 경향을 보인다. 이는 과량의 분산제 입자들 간의 접촉이 증대되면서 염료 입자의 분쇄 효율이 약해지기 때문이다.
- 3) 최종 잉크의 분산 안정성을 원심분리 방법 및 실제 21일 동안 실온 저장하여 평가한 결과, 6종의 분산제 중에서 분자량이 큰 poly-styrene계 분산제가 가장 우수한 안정성을 나타내며 이때 침전발생이 거의 일어나지 않았다. 이것은 분산제의 입체효과에 의하여 염료 입자들 간의 응집을 효율적으로 방지하기 때문이다.
- 4) 분산액의 점도 조절이 잉크 배합시 가장 중요한 기술 중 하나인데, 피에조 방식에 적합한 10 cPs 이상의 점도를 얻기 위하여 점증

제로서 xanthan gum이 가장 효율적이며, 0.8% 이상의 희석액을 잉크무게 대비 5% 이상을 가입하여야 한다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 경북대학교의 연구비에 의하여 연구되었음. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. P. Williams, "5th Annual Digital Printing of Textiles Conference", Savannah (2001).
2. Melliand-Textilberichte/International Textile Reports, E172, p.7(1994).
3. S. Partridge, "5th Annual Digital Printing of Textiles Conference", Savannah (2001).
4. L. T. Creagh, "5th Annual Digital Printing of Textiles Conference", Savannah (2001).
5. P. Gregory, "Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems", Blackie Academic & Professional, London, U. K., p. 119(1996).
6. Konica, J. Patent 239980(2000).
7. Konica, J. Patent 239979(2000).
8. Ciba, E. Patent 924335(1999).
9. BASF, DE 19754025(1999).
10. T. Tsutsumi, M. Sawada and Y. Nakano, "IS&Ts NIP16: 2000 International Conference on Digital Printing Technologies", Vancouver, p.507(2000).
11. S. Y. P. Chang, "IS&Ts NIP16: 2000 International Conference on Digital Printing Technologies", Vancouver, p.536(2000).
12. R. J. Hunter, "Foundations of Colloid Science", Vol. I, Clarendon Press, Oxford, p.450(1989).
13. K. J. Lissant, "Demulsification", Marcel Dekker Inc., New York, p.11(1983).