

프탈로시아닌계 안료의 함산소불소화가 수분산 특성에 미치는 영향

Effect of Oxyfluorination on Water Dispersion of Phthalocyanine Pigment

*Corresponding author

Euigyung Jeong
(wolpack@knu.ac.kr)

이민규, 배진석, 김태경, 안승현¹, 정민정², 이영석², 정의경*
경북대학교 섬유시스템공학과, ¹(주)잉크테크, ²충남대학교 응용화학부

Min Kyu Lee, Jin-Seok Bae, Taekyeong Kim, Seung-Hyun An¹, Min-Jung Jung²,
Young-Seak Lee² and Euigyung Jeong

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

¹IncTec Co., Ltd., Ansan, Korea

²Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon, Korea

Received_November 12, 2017

Revised_December 15, 2017

Accepted_December 18, 2017

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-4/2017-12/195-201

©2017 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract To study the effect of oxyfluorination on water dispersion of phthalocyanine blue(C.I. pigment blue 15:3), the pigment was oxyfluorinated using various oxygen to fluorine ratio of the reactant gas. After the oxyfluorination of the phthalocyanine blue pigment, no significant change in FT-IR spectra was observed, whereas XPS spectra showed the introduction of oxygen and fluorine containing functional groups. This suggests that the oxyfluorination of the pigment only occurred on the surface of the pigment particle and resulted in no significant change in UV-Vis spectra of the pigment. However, the oxyfluorinated pigments showed improved water dispersion, compared to the non-treated pigment. Especially, when the oxygen to fluorine ratio was 47:3, the water dispersion of the oxyfluorinated pigments significantly increased, compared to the non-treated pigments. This suggests that the oxyfluorination of the phthalocyanine blue pigment has a potential to be used as a water dispersion improving method.

Keywords digital textile printing, pigment ink, phthalocyanine blue, oxyfluorination, water dispersion

1. 서 론

디지털 텍스타일 프린팅 (Digital Textile Printing, DTP)은 일반적인 염색 공정과는 달리 미염착 염료 및 첨가제를 함유하는 페수 처리 부담이 감소되는 친환경 차세대 대표 염색 기술로 주목을 받으며 활발하게 관련 연구가 진행되고 있다^{1,2)}. 또한 DTP는 기존의 전통적인 날염 공정의 한계를 보완하며 제도 및 제판 공정을 생략할 수 있고 다양한 소비자의 요구에 부합하여 색상 표현이 향상된 제품의 생산이 가능할³⁾ 뿐만 아니라 IT기술과의 접목으로 최근 각광받고 있는 4차 산업혁명의 핵심 섬유 기술로서 적용될 수 있을 것으로 기대된다^{4,5)}.

DTP는 크게 승화 전사공정과 직접 출력공정으로 나뉜다. 승화전사공정은 전사지 위에 잉크를 출력하고 이를 열과 압력을 가해서 직물에 전사하는 방식으로 주로 폴리에스터 섬유에 적용되며 일부 나일론 섬유에도 적용되고 있다⁶⁻⁸⁾. 직접 출력공정은 노즐을 통하여 직물에 분사하는 방식으로 비교적 다양한 직물에 적용되고 있어 향후 그 활용도가 높은 공정으로 기대되고 있다. DTP 직접 출력공정에는 염료 잉크와 안료 잉크가 사용되고 있으며, 안료 잉크는 염료 잉크 대비 내수성과 내광성이 우수하며, 합성섬유, 혼방섬유, 천연섬유 등의 섬유의 종류에 상관없이 사용 가능한 장점이 있다^{9,10)}.

이러한 안료 잉크에 사용되는 대표적인 안료 중의 하나로 프탈로시아닌 블루(C.I. pigment blue 15:3)가

있다. 프탈로시아닌 블루 안료는 발색성과 일광 견뢰도가 우수하며 산이나 알칼리에 대한 저항성이 좋아 DTP 용 뿐만 아니라 다양한 용도로 사용되고 있다¹¹⁻¹⁴⁾. 하지만 프탈로시아닌 블루 안료는 물에 불용성이며 대부분의 유기 용매에 매우 낮은 용해도를 가지고 있어 잉크로 제조하기 위해서는 다양한 첨가제의 사용이 불가피하고 이에 따라 점도가 증가하게 되면 DTP용 잉크로 사용 시 노즐부가 막히거나 출력 속도가 저하되는 단점이 있다⁹⁾.

본 연구에서는 프탈로시아닌 블루의 수분산성을 향상시키기 위하여 기상의 화학 반응인 함산소불소화를 진행하였다. 함산소불소화는 직접 불소화법의 하나로 불활성 기체인 질소에 반응성 기체인 불소와 산소를 혼합하여 기상 화학 반응을 유도하는 것으로 반응시간이 짧고 용매를 사용하지 않아 후속 공정이 필요 없는 장점이 있다¹⁵⁻¹⁸⁾. 또한, 불소와 산소 기체의 혼합 반응으로 카르보닐기, 카르복실산기, 수산화기가 도입되므로 친수성이 증가하고 표면 불소 도입으로 인한 입자의 응집성이 저하되므로 프탈로시아닌 블루의 분산성이 향상될 것으로 기대된다(Scheme 1).

따라서 본 연구에서는 질소, 불소 및 산소의 분압비를 달리하여 프탈로시아닌 블루 안료를 함산소불소화하고 이에 따른 수분산성의 변화를 분석하였다. 또한, 수분산성의 변화와 화학 구조 변화 간의 상관관계를 도출하기 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)와 FTIR(Fourier Transform Infrared) 분석을 수행하였으며, 화학 구조 변화에 따른 안료의 색상 변화를 확인하기 위하여 UV-Vis 분광광도분석을 수행하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

함산소불소화를 진행하기 위한 프탈로시아닌계 안료

는 C.I. pigment blue 15:3(Sigma Aldrich Co. USA)을 사용하였으며, 질소, 불소 및 산소 기체는 99.99%의 순도를 가지는 것을 사용하였다.

2.2 프탈로시아닌 블루 안료의 함산소불소화

5g의 C.I. pigment blue 15:3을 반응기(Figure 1)에 위치시키고 질소 기체로 30분간 퍼징을 하였다. 이후 질소:산소:불소 분압비를 각각 0.50:0.35:0.15, 0.50:0.45:0.05, 0.50:0.47:0.03, 총 기체 압력을 1bar가 되도록 하여 상온에서 10분간 함산소불소화를 진행하였다. 함산소불소화된 프탈로시아닌 안료는 산소와 불소의 분압비에 따라 각각 O235:F215, O245:F205, O247:F203으로 명명되었다.

2.3 함산소불소화 안료의 수분산성 평가

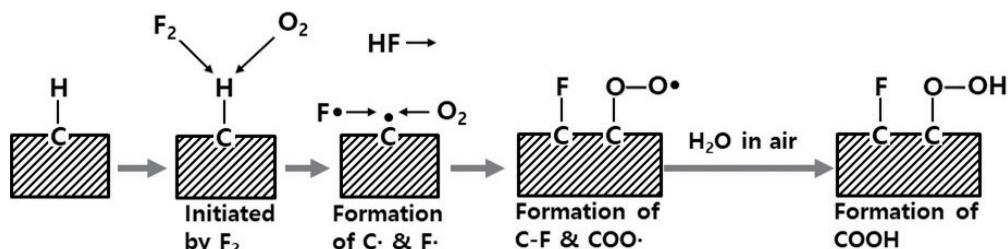
함산소불소화된 프탈로시아닌 블루 안료의 수분산성의 평가는 직접 관찰법과 UV-Vis 분광광도계법의 두 가지 방법으로 진행되었다.

50ml의 증류수에 안료 0.1g을 30분간 초음파세척기(WB-11, Daihan Scientific Co., Ltd. South Korea)로 분산시킨 용액을 준비하였다. 준비된 안료 분산액을 시간의 변화에 따라 관찰하여 분산성을 평가하였다. 또한, 준비된 안료 분산액을 UV-Vis 분광광도계(Mecasys Optizen 2120 UV, South Korea)로 측정하여 시간에 따른 투과도 변화로 분산성을 평가하였다.

2.4 함산소불소화 안료의 화학구조 분석

함산소불소화로 인한 프탈로시아닌 블루 안료의 화학구조 변화를 확인하기 위하여 FT-IR(Perkin-Elmer Frontier L1280002, USA) 분석을 실시하였다.

FT-IR분석은 KBr 펠렛을 제조하여 ATR(attenuated total reflection)모드로 500~4000cm⁻¹ 범위에서 분석하였다. 또한, XPS(ULVAC-PHI Quan-



Scheme 1. Schematic diagram of oxyfluorination mechanism¹⁹⁾.

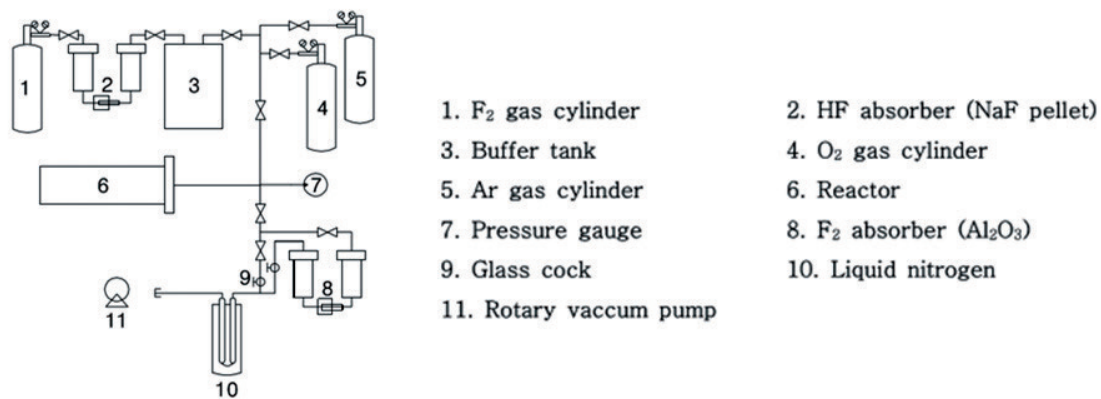


Figure 1. Schematic diagram of oxyfluorination apparatus²⁰⁾.

tera SXM, Japan)를 이용하여 안료 입자 표면의 화학구조 변화를 확인하였다. XPS 분석에는 Al K α (1485.6 eV) X-선을 14.9 keV 음극전압, 4.6A 필라멘트 전류, 220mA 방출 전압을 사용하였고 모든 시료는 10⁻⁹ mbar로 진공감압하여 불순물을 제거하였다.

2.5 함산소불소화 안료의 색상 변화 분석

함산소불소화로 인한 프탈로시아닌 블루 안료의 색상 변화 여부를 확인하기 위하여 UV-Vis 분광광도계 분석을 수행하였다. 분석을 위한 안료 용액은 프탈로시아닌 블루 1g을 160g의 DMSO(dimethyl sulfoxide)에 용해시켜 준비하였고 이를 400~800nm 범위에서

분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 함산소불소화 프탈로시아닌 블루 안료의 수분산성 변화

함산소불소화 후 프탈로시아닌 블루 안료의 수분산성 변화를 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다.

Figure 2에 나타낸 바와 같이 미처리된 안료는 30분 후에 침전되거나 수면위로 떠올라 수분산성이 좋지 않은 반면에 함산소불소화 조건에 상관없이 모든 분산액의 분산안정성이 향상된 것을 볼 수 있다. 그 중에서도 O247:F203 샘플의 경우, 3시간 이상에서도 높은 분

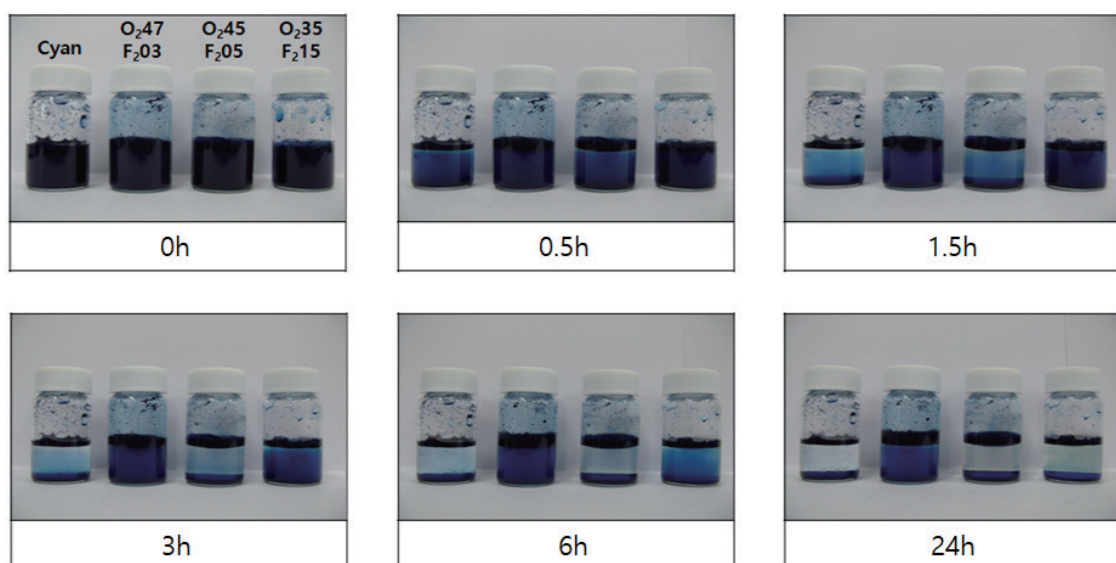


Figure 2. Images of the non-treated and oxyfluorinated phthalocyanine blue in water after 0.5~24h.

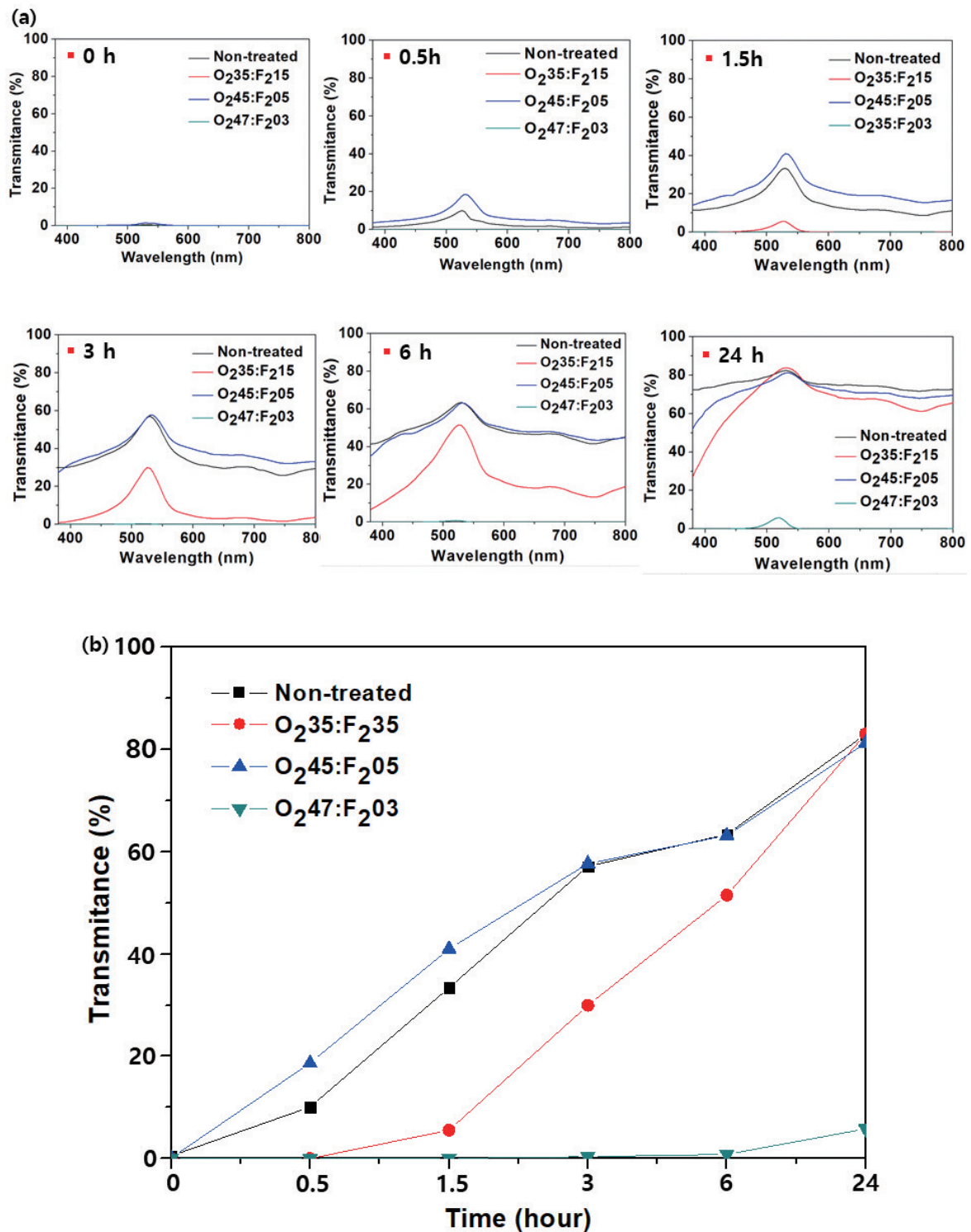


Figure 3. (a) UV-Vis spectra and (b) transmittance at 525nm of the non-treated and oxyfluorinated phthalocyanine blue in water after 0.5~24h.

산 안정성을 나타내고 24시간 이후에도 안정적으로 수분산되어 있는 성분이 있는 것으로 확인되었다.

Figure 3에는 직접 관찰한 함산소불소화 안료의 수분산성 변화를 정량화하기 위하여 실시한 안료 수분산액의 시간에 따른 UV-Vis 분광광도 분석 결과를 나타내었다. 수분산액 상에서 미처리 및 함산소불소화 안료 모두 525nm에서 최대 흡수파장을 나타내었으며 최초 분산 직후에는 안료의 고른 분산으로 투과도가 0으로 나타났다. 분산 30분 후에는 침전 및 부유하는 안료 입자가 생성되기 시작하는 미처리 및 O245:F205에서 525nm의 흡수 피크가 나타나기 시작하였다. 분산 90분 후에는 O235:F215에서 525nm의 흡수 피크가 나타나기 시작하였으며, 24시간 후에 미세한 흡수피크가 O247:F203에서 나타나기 시작하였다. 이것으로 보아 수분산 안정성은 미처리 안료 <O245:F205<O235:F215<O247:F203 순으로 높은 것을 알 수 있으며, 특히 O247:F203의 경우에는 수분산성이 매우 높은 성분이 포함된 것으로 판단된다.

3.2 함산소불소화 프탈로시아닌 블루 안료 화학구조변화

함산소불소화 프탈로시아닌 블루 안료의 화학구조 변화는 Figure 4와 Figure 5에 나타낸 것과 같이 FT-IR과 XPS 분석으로 확인하였다.

Figure 4에 나타낸 바와 같이 미처리 안료와 함산소불소화 안료의 FT-IR 분석 결과가 동일하게 나타났다.

반면에 Figure 5에 나타낸 바와 같이 함산소불소화된 안료에는 산소와 불소의 함량이 증가하였다. 이것은

본 연구에서 사용한 함산소불소화 조건이 매우 온화하여 각각의 프탈로시아닌 블루 분자 모두의 화학구조를 변화시키지는 못하고 안료 입자의 표면에 존재하는 프탈로시아닌 블루 분자만 함산소불소화하여 화학구조를 변화시켰기 때문인 것으로 판단된다.

Table 1에는 Figure 5의 XPS 분석 결과를 바탕으로 미처리 및 함산소불소화 안료의 표면화학조성 변화를 나타내었다.

일반적으로 프탈로시아닌 블루 안료는 산소를 함유하고 있지 않으나, 미처리 프탈로시아닌 블루 안료에서는 산소 원소를 포함하는 것으로 나타났다. 이는 프탈로시아닌 블루 안료가 공기 중의 수분을 흡착하였기 때문인 것으로 판단된다. O247:F203는 미처리 안료 대비 약 10%의 산소원소를 더 함유하고 있는 것으로 나타났다. 불소 원소는 검출되지 않았는데 이는 불소 분압이 낮아 불소로부터 형성된 라디칼에 산소만 반응하였기 때문인 것으로 판단된다. O245:F205는 미처리 안료보다 산소 함량은 감소하고 불소 함량은 증가하였는데 이는 산소 대 불소의 분압비가 45:05인 조건에서는 O247:F203보다 불소 분압비가 높아져 불소도 안료의 표면에 많이 반응하였기 때문인 것으로 여겨진다. O235:F215는 미처리 안료 대비 산소 함량이 약 48% 증가하였고, 불소도 O245:F205 대비 약 4배 정도 증가한 것을 볼 수 있다.

따라서 O245:F205는 친수성의 산소 관련 관능기는 감소하고 소수성의 불소 관련 관능기는 증가하여 미처리 안료 대비 표면이 소수화 되어 수분산성이 미처리 안

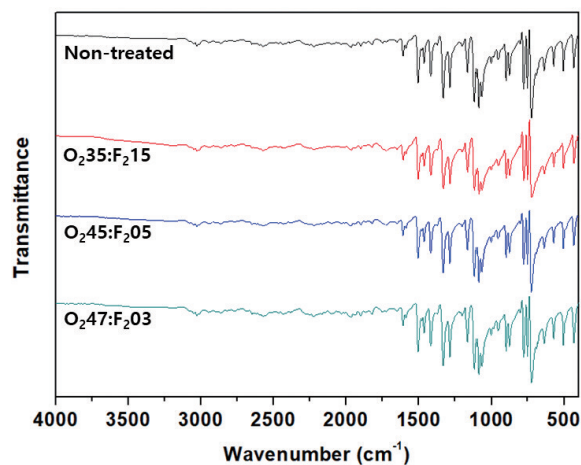


Figure 4. FT-IR spectra of the non-treated and oxy-fluorinated phthalocyanine blue.

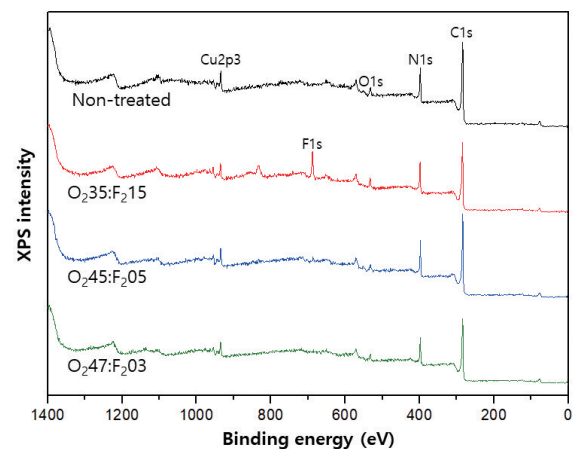


Figure 5. XPS survey spectra of the non-treated and oxyfluorinated phthalocyanine blue.

Table 1. Relative atomic concentration of non-treated and oxyfluorinated phthalocyanine blue

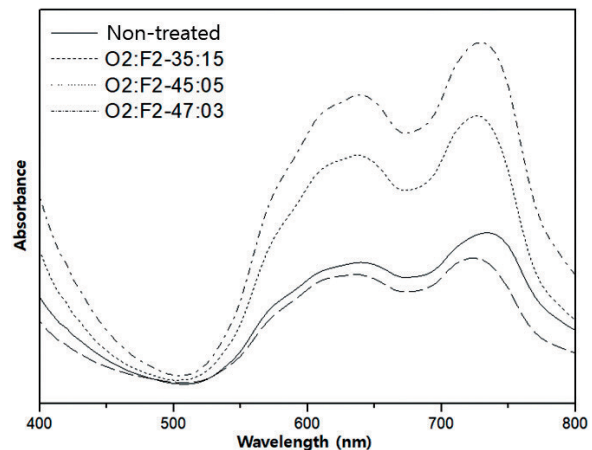
Sample	Relative atomic concentration(%)					O/C	F/C
	C1s	N1s	O1s	Cu2p ₃	F1s		
Non-treated	76.3	16.9	3.5	3.3	0	0.046	0
O ₂ 35:F ₂ 15	69.3	15.5	4.7	3.8	6.7	0.068	0.097
O ₂ 45:F ₂ 05	77.6	15.1	3.0	2.5	1.8	0.039	0.023
O ₂ 47:F ₂ 03	78.1	15.5	3.9	2.5	0	0.050	0

료 대비 향상되지 못한 것으로 보인다. 반면에 O₂35:F₂15는 산소 관능기와 불소 관능기의 수가 모두 증가하여 미처리 안료 대비 수분산성이 향상되었으나 친수성의 산소 관능기보다 많은 소수성 불소 관능기가 도입되어 수분산 안정성이 친수성의 산소 관능기만 도입된 O₂47:F₂03 대비 낮은 것으로 판단된다.

3.3 함산소불소화 프탈로시아닌 블루 안료의 색상 변화

미처리 안료와 함산소불소화 안료의 색상 변화를 안료/DMSO 용액을 제조하여 확인하였다.

Figure 6에 나타난 바와 같이 약 610nm와 730nm에서 흡수 피크가 나타났으며 함산소불소화 조건에 상관없이 안료의 색상 변화는 미미한 것으로 판단된다. 이는 FT-IR과 XPS 분석 결과로 설명된 바와 같이 본 연구에서 사용한 함산소불소화 조건이 매우 온화하여 고상의 안료와 기상의 불소 및 산소 기체가 반응 시 소수의 표면 안료 분자에만 함산소불소화 반응이 일어나고 다수의 입자 내부 안료에는 함산소불소화 반응이 일어나지 못했기 때문인 것으로 이해된다.

**Figure 6.** UV-Vis spectra of non-treated and oxyfluorinated phthalocyanine blue pigments solution in DMSO.

안료가 미처리 안료 대비 향상된 수분산성을 나타내었으며, O₂47:F₂03의 경우 미처리 안료 대비 유의미한 수분산 안정성의 향상을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2017년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(과제번호 10078307).

References

1. <http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2014/VTT-CR-04462-14.pdf>, 2017.08.01.
2. D. S. Jeong and T. I. Chun, Color Fastness of Digital Textile Printing on Silk Fabrics : The Effect of the Mixed Pre-treatment Agent, *J. of The Korean Society of Cloth-*

4. 결 론

프탈로시아닌 블루 안료의 수분산성 향상을 목적으로 산소와 불소의 분압비를 달리하여 안료의 함산소불소화를 수행하였다. FT-IR과 XPS 분석 결과로부터 고상의 안료와 기상의 산소 및 불소 기체가 반응 시 안료 입자의 표면에서만 함산소불소화가 일어나 전체적인 안료 분자의 화학구조에는 변화가 없고 일부 입자 표면상의 안료 분자에만 화학구조 변화가 일어난 것으로 판단된다. 그 결과로 함산소불소화 안료와 미처리 안료 간의 색상 차이는 거의 나타나지 않았다. 하지만 안료 입자의 표면화학구조가 변화함에 따라 함산소불소화

- ing Industry*, **12**(5), 808(2013).
3. Y. S. Chung, A Comparative Study of Digital Textile Printing and Traditional Screen Printing, *J. of Korean Society Design Science*, **6**(2), 49(2004).
 4. S. H. Lee, D. S. Jeong, and T. I. Chun, Effect of Pre-treatment Agents on the Digital Textile Printing of Silk Fabric, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(4), 263 (2011).
 5. S. Y. Park, D. W. Jeon, Y. C. Park, and B. S. Lee, Effects on Printing Quality according to Yarn Twist and Knitting Structure of Media in Digital Textile Printing(I), *Textile Coloration and Finishing*, **22**(3), 282(2010).
 6. S. B. Ki, H. J. Seo, J. P. Hong, S. H. Yoon, and K. Shin, Research of Possibility of Carrageenan as DTP Pre-treatment Thickening Agent for Cellulosic Fabric, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(4), 318(2015).
 7. K. H. Eom and M. H. Cho, A Study on the Application of Digital Transfer Printing -Focused on the Full Width of Minhwa Wallpaper Design-, *J. of Korean Society of Design Culture*, **11**(4), 118(2005).
 8. M. H. Cho, A Study on Optimal Transfer Conditions for Sublimation Transfer Digital Textile Printing, *The Korean Society of Fashion Design*, **10**(4), 59(2010).
 9. M. M. Marie, Y. H. El-Hamaky, D. Maamoun, D. F. Ibrahim, and S. M. Abbas, Pigment Ink Formulation for Inkjet Printing of Different Textile Materials, *International J. of Innovation and Applied Studies*, **4**(1), 239(2013).
 10. C. Yoon and J. H. Choi, Syntheses of Polymeric Dispersants for Pigmented Ink-jet Inks, *J. of the Society of Dyers and Colourists*, **124**, 355(2008).
 11. S. Lelu, C. Novat, C. Graillat, A. Guyot, and E. Bourgeat-Lami, Encapsulation of an Organic Phthalocyanine Blue Pigment into Polystyrene Latex Particles using a Miniemulsion Polymerization Process, *Polymer International*, **52**(4), 542(2003).
 12. B. Kim, J. Jeong, A. K. Mohanty, T. Lee, S. Han, J. Heo, K. S. Jung, J. Kum, and H. Paik, Quaternized Poly(poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate)-b-poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) as Block Copolymers by Sequential Monomer Addition: Dispersion of Copper Phthalocyanine, *Reactive and Functional Polymers*, **120**, 127(2017).
 13. M. Gsanger, D. Bialas, L. Huang, M. Stolte, and F. Wurthner, Organic Semiconductors Based on Dyes and Color Pigments, *Advanced Materials*, **28**(19), 3615 (2016).
 14. M. Anghelone, D. Jemrith-Simburger, V. Pintus, and M. Schreiner, Photostability and Influence of Phthalocyanine Pigments on the Photodegradation of Acrylic Paints under Accelerated Solar Radiation, *Polymer Degradation and Stability*, **146**, 13(2017).
 15. E. Jeong, T. S. Bae, S. M. Yun, S. W. Woo, and Y. S. Lee, Surface Characteristics of Low-density Polyethylene Films Modified by Oxyfluorination-assisted Graft Polymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **373**(1-3), 36(2011).
 16. J. Yun, J. S. Im, Y. S. Lee, and H. I. Kim, Effect of Oxyfluorination on Electromagnetic Interference Shielding Behavior of MWCNT/PVA/PAAc Composite Microcapsules, *European Polymer J.*, **46**(5), 900(2010).
 17. H. R. Yu, J. G. Kim, J. S. Im, T. S. Bae, and Y. S. Lee, Effects of Oxyfluorination on a Multi-walled Carbon Nanotube Electrode for a High-performance Glucose Sensor, *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**(2), 674(2012).
 18. J. Yun, J. S. Im, H. I. Kim, and Y. S. Lee, Effect of Oxyfluorination on Gas Sensing Behavior of Polyaniline-coated Multi-walled Carbon Nanotubes, *Applied Surface Science*, **258**(8), 3462(2012).
 19. S. M. Yun, S. W. Woo, E. Jeong, B. C. Bai, I. J. Park, and Y. S. Lee, Effects of Oxyfluorination on Surface Graft Polymerization of Low Density Polyethylene Film and its Surface Characteristics, *Applied Chemistry and Engineering*, **21**(3), 343(2010).
 20. J. W. Lim, J. M. Lee, S. M. Yun, B. J. Park, and Y. S. Lee, Hydrophilic Modification of Polyacrylonitrile Membranes by Oxyfluorination, *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, **15**(6), 876(2009).