

폴리에스테르-폴리아민 분산제의 합성 및 카본 분산 특성

손정매¹ · 육정숙¹ · 이상준² · 김주현³ · 김남균¹ · 신지훈¹ · 김영운^{1,2*}

¹한국화학연구원 융합화학연구본부 산업바이오화학연구센터

²과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물학 전공, ³전남과학고등학교

Synthesis of Polyester-Polyamine Dispersants and Their Carbon Dispersing Properties

Jeong-Mae Son¹, Jeong-Suk Yuk¹, Sangjun Lee², Juhyun Kim³, Nam-Kyun Kim¹,
Jihoon Shin¹ and Young-Wun Kim^{1,2*}

¹Integrated Chemistry Research Division, Industrial Bio-based Materials Research Group,
KRICT, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

²Department of Green Chemistry and Environmental Biotechnology, University of Science & Technology
(UST), 113 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

³Jeonnam Science High School, 33 Ogang-gil, Naju, Jeonnam, 520-824, Korea

(Received May 12, 2014 ; Revised July 10, 2014 ; Accepted July 13, 2014)

Abstract – We prepared polyester-polyamines to improve the effect of carbon black dispersibility for use in thermal transfer ink, and synthesized polymeric dispersing agents by two-step reactions. In the first step, we made polyester by polycondensing 1,6-hexanediol and adipic acid. The resulting polymers had carboxylic acid, which was linked with polyamine via an acid-base reaction. We then characterized the polyester-polyamine structure by NMR spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). We also determined the basic characterizations such as total acid numbers (TAN) (5.0–67.5 mgKOH/g), hydroxyl values (27.1–67.5 mgKOH/g), and molar masses ($M_n = 1.6$ –8.4 kg mol⁻¹) for the polyester and total base numbers (TBN) (15.3–57.1 mgKOH/g), hydroxyl values (33.0–79.8 mgKOH/g), and nitrogen contents (1.02–3.48%) for the polyester-polyamine polymers. We thus prepared thermal transfer ink using carbon blacks and the polyester-polyamine dispersing agents, and evaluated the resulting mixtures for printability, adhesive force, storage stability, ink appearance, ink gloss, and processability. These mixtures showed significant dispersibility for carbon black in the ink. Thus, we concluded that the dispersibility of the polymeric materials depended on the polyamine structure and the hydrophilicity-hydrophobicity distribution of the polymeric dispersants.

Keywords – carbon dispersion (카본 분산), polyester-polyamine dispersant (폴리에스테르-폴리아민 분산제), thermal transfer ink (열전사 잉크)

1. 서 론

요즈음 직접 인쇄가 불가능한 소재에 원하는 디자인을 표현하기 위한 간접인쇄 (Hot Stamping Foil, 열전

사 필름) 방식의 잉크 코팅제가 휴대폰 및 디스플레이 시장의 확대로 수요가 증가하고 있다[1-5]. 마치 종이에 잉크로 문서를 찍어내듯 옷감, 플라스틱 등에 전자회로를 찍어낼 수 있는 다양한 프린트기술이 개발됨으로 전자회로 프린트를 이용한 회로 대량생산기술이 멀지 않았으며 전자책 · RFID · 전자알약 등 활용분야에 대한 기대감을 높여주고 있다[6-14]. 전자인쇄는 인쇄기술과

*Corresponding author : ywkim@kRICT.re.kr
Tel: +82-42-860-7605, Fax: +82-42-860-7049

염색기술을 복합시킨 디지털 인쇄방식으로 제판과정이 없이 전사잉크로 프린트한 전사지를 피전사물에 전사시켜 단 한 번의 가열공정으로 완성품을 만드는 대표적 첨단 디지털 인쇄기술이다[15]. 전사는 160 °C~220 °C의 특정 온도와 압력에서 작업이 끝났을 때 프린트된 전사지의 잉크는 피전사물의 표면에 전사가 된다. 전사잉크는 고온상태에서 액체과정을 거치지 않고 기화되며 동시에 피전사물 표면의 구멍이 열리고 기체의 염료가 유입되고 다시 온도가 떨어지면 그 구멍은 다시 닫히고 그 기체는 다시 고체의 상태로 되돌아가게 된다. 열전사 필름용 잉크 코팅액은 최근에 유행하는 전자제품의 칼라와 질감에 맞추어 내화학성, 내스크래치성, 내용제성 등을 구현하는 기능성 필름의 핵심원료로 전자재료용, 휴대폰 및 배터리 등의 코팅 분야에 응용되고 있다[16-17].

또한, 탄소나노튜브를 비롯한 나노카본 재료는 뛰어난 열적, 전기적, 기계적 물성을 가지고 있음에도 불구하고 유기 용매 또는 고분자 매트릭스 내에서의 균일한 분산이 어려울 뿐 아니라 각각의 나노튜브를 일정한 방향으로 배열하는데 어려움이 있어 그 응용이 제한되고 있다[18-20]. 특히, 카본 블랙은 착색성, 전기전도성, 내후성, 내화학성 등의 물리화학적 물성이 뛰어나며 고무 또는 수지 같은 고체물질이나 유기용매와 같은 액체 내에 균일하게 분산시켜 광범위한 응용성을 얻을 수 있다. 이중 PC-Black 잉크는 전도성 잉크로 전기를 통하면서 내화학성, 내용제성 등을 구현하는 잉크로 휴대폰 등의 코팅제로 응용되며 PN-Black 잉크는 비 전도성 잉크로 전기의 흐름을 차단하여 내알칼리성, 내용제성 등을 구현하는 잉크로 배터리의 코팅제로 응용된다[21-24]. 하지만, 카본 입자의 응집력이 상대적으로 강하여 용매에 분산시키기가 매우 어렵다는 문제를 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 카본 블랙 표면의 기능기의 양에 따른 계면활성제의 최적 흡착량 및 흡착등온선을 구하기 위하여 농도를 변화시켜 열분석을 수행하는 등 카본 블랙의 표면 개질 연구 등을 많이 수행하였다[25]. 또한, 코팅제의 물성을 좌우하는 요인으로 카본 입자의 분산정도에 따라 코팅제의 성능이 좌우되기 때문에 카본 입자를 분산할 수 있는 분산제의 선택은 매우 중요하다. 카본을 분산할 수 있는 분산제로 알킬 페놀[26], 이산화탄소 감응 분산제[27], 숙신산 이미드계 분산제[28-29], 폴리머형 분산제[30-31], 비이온성 계면활성제[32] 등이 다양하게 사용되고 있다.

본 연구에서는 카본 입자와 친화성을 갖는 동시에 고분자 바인더와도 친화성을 갖는 양친성 폴리에스테르-폴리아민 기능성 고분자계 분산제를 합성하여 카본 전사잉크 코팅액을 제조한 후 잉크의 코팅 물성을 평가하였다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 실험

2-1-1. 시약 및 분석방법

폴리에스테르 합성을 위하여 아디프산(adipic acid, Aldrich, 99.5%+), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol, UBE fine chemicals, 98%+), 촉매 Titanium(IV) isopropoxide (Aldrich, 97%)를 사용하였다. 폴리에스테르-폴리아민 분산제 합성을 위하여 에틸렌디아민(Ethylenediamine, EDA, Sigma-Aldrich, 99%+), 디에틸렌트리아민 (Diethylenetriamine, DETA Sigma-Aldrich, 99%), 트리에틸렌테트라아민(Triethylenetetraamine, TETA, TCI, 60%+), 테트라에틸렌펜타아민(Tetraethylenepentamine, TEPA, Aldrich, Technical grade)를 사용하였으며 카본 분산 잉크 제조시 카본 입자, 폴리머바인더로 비닐 레진 및 아크릴 레진을 사용하였으며 시클로헥산, 에틸아세테이트 용매는 EP급의 시약을 별도의 정제 없이 사용하였다.

합성 폴리에스테르와 폴리에스테르-폴리아민 분산제의 구조는 ¹H-NMR(300 MHz, Bruker), ¹³C-NMR(75 MHz, Bruker), FT-IR(FTS165, Bio-Rad)을 통하여 분석하였다. 합성한 폴리에스테르의 분자량은 Agilent 1260 LC를 사용하여 측정하였으며(검출기 RI, 컬럼은 3개의 PLgel Mixed 컬럼 5 μm, 300 × 7.5 mm), 질소 함량 분석은 Thermo Scientific Flash 2000 모델을 사용하여 분석하였다. OH가(Hydroxyl number)는 Metrohm 888 titrando를 사용하여 ASTM E1899-97 분석 방법으로 분석 하였다[33]. TAN(Total Acid Number)은 Metrohm 888 Titrando Model을 사용하여 ASTM D664 분석방법으로 분석하였으며[34] TBN(Total Acid Number)은 Metrohm 702 SM Titrimo Model을 사용하여 ASTM D2896 분석 방법으로 분석 하였다[35]. 전사잉크의 브룩필드 점도는 BROOKFIELD Viscometer DV-II + Pro 점도계로 분석하였다.

2-2. 합성과정

폴리에스테르-폴리아민 분산제는 아래 Fig. 1에서 보는 바와 같이 축합 에스테르화 반응 및 산-염기 중

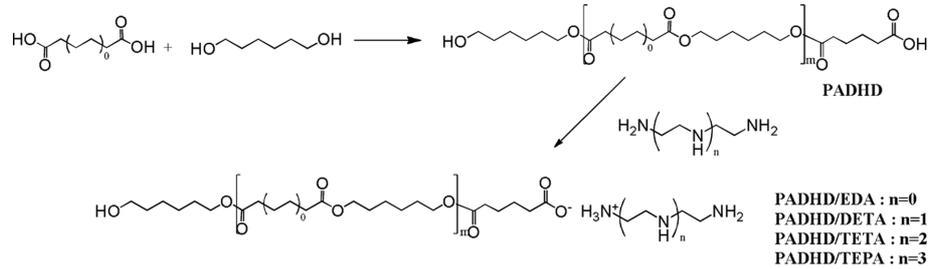


Fig. 1. Synthetic scheme of polyester-polyamine derivatives.

화반응을 행하여 합성하였다.

2-2-1. 폴리에스테르 합성(PADHD)

일반적으로 폴리에스테르는 이염기산과 폴리올의 축합반응에 의하여 합성된다. 본 논문에서는 이염기산인 아디프산과 폴리올인 1,6-헥산디올을 사용하여 축합반응을 행하여 문헌의 방법에 따라 폴리에스테르를 합성하였으며 합성방법은 다음과 같다[36]. 4구 1 L 반응기에 온도계, 콘덴서, 트랩, 압력장치를 장착하고 아디프산 146 g(1 mol), 1,6-헥산디올 118 g(1 mol), 촉매로 Titanium(IV) isopropoxide 0.43 g(아디프산의 0.15 mol%)을 가하고 질소를 1 시간 퍼지하여 반응기에 존재하는 산소를 제거하였다. 그 후 질소를 끄고 진공펌프로 반응기의 진공도를 300 torr로 유지하고 온도를 150 °C까지 승온하여 축합반응이 진행되면서 생성되는 물을 제거하면서 6 시간 동안 반응한 후 폴리에스테르(PADHD-4)를 얻었다. 합성 폴리에스테르의 구조는 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 및 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였으며 폴리에스테르의 TAN은 54.6 mgKOH/g, OH가 값은 67.5 mgKOH/g, 무게 평균 분자량은 3,735 g/mol, 분산도는 2.32를 나타내었다.

PADHD-4 :

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ 1.33 (m, 4H), 1.61 (m, 8H), 2.28 (m, 4H), 4.01 (t, 4H)

¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): δ 176.5, 173.4, 64.3, 64.2, 62.6, 62.5, 33.8, 33.4, 28.4, 28.5, 25.7, 25.5, 25.3, 24.3, 24.2

FT-IR (thin film on KBr, cm⁻¹)=3522, 2954, 2867, 1732 (C=O), 1400, 1371 1263, 1173

2-2-2. 폴리에스테르-폴리아민 합성 (PADHD/PA)

앞에서 합성한 폴리에스테르(PADHD-4)를 사용하여

다양한 폴리아민(에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민)과 산-염기 중화반응을 통하여 폴리에스테르-폴리아민 분산제를 합성하였다. 대표적으로 테트라에틸렌펜타아민을 사용하여 합성한 폴리에스테르-폴리아민 분산제의 합성방법은 다음과 같다.

100 mL bottle에 에틸아세테이트 20 mL를 넣고 합성 폴리에스테르 화합물 10 g을 가한 후 60 °C로 승온하여 투명하게 녹인다. 여기에 테트라에틸렌펜타아민 1 g을 천천히 적가한 후 1시간 반응하여 분산제를 제조하였으며 FT-IR 스펙트럼을 통하여 산-염기 반응에 의하여 생성된 염의 생성을 확인하였다. 합성한 폴리에스테르-폴리아민 분산제(PADHD-4/TEPA0.1)의 OH가 값은 64.5 mgKOH/g, TBN 값은 54.2 mgKOH/g을 나타내었다.

PADHD-4/TEPA0.1 :

FT-IR (thin film on KBr, cm⁻¹)=3417, 2937, 2866, 1730 (C=O), 1661 (salt), 1464, 1372, 1265, 1178

2-3. 카본 분산 전사잉크 제조 및 분산성 평가

합성한 폴리에스테르-폴리아민 분산제를 사용하여 다음 Fig. 2 및 Table 1에서와 같이 카본 분산 전사잉크를 제조하였다.

합성 폴리에스테르-폴리아민 분산제를 함유한 카본 분산 전사잉크의 분산성능은 다음의 물성을 분석하여 평가하였다.

전사잉크의 입도(μm)는 일본 Toyoseiki 사 입도계로 측정하였으며 인쇄성은 바코드 방법으로 필름위에 전사잉크를 도포한 후 바코드로 코팅하여 도포면의 건조 속도, 레벨링 및 색상의 밝음 정도(색차계 및 육안 확인)를 상대적으로 비교하였다.

부착력은 ASTM D3359에 의하여 평가하였다[37].



Fig. 2. Preparation process of carbon transfer inks.

Table 1. Formulation of carbon dispersion transfer inks

Transfer Inks	EDA 0.025	EDA 0.05	DETA 0.025	DETA 0.05	TETA 0.025	TETA 0.05	TETA 0.1	TEPA 0.025	TEPA 0.05	TEPA 0.1
Dispersant	PADHD-4/EDA 0.025	PADHD-4/EDA 0.05	PADHD-4/DETA 0.025	PADHD-4/DETA 0.05	PADHD-4/TETA 0.025	PADHD-4/TETA 0.05	PADHD-4/TETA 0.1	PADHD-4/TEPA 0.025	PADHD-4/TEPA 0.05	PADHD-4/TEPA 0.1
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Carbon	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Vinyl Resin	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Solvent	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46
Varnish	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
Drying Solvent	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Total (wt%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

구체적으로 잉크 코팅막에 커터로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

잉크 외관은 Zhan컵 점도계를 통해 측정하였다. Zhan컵 점도계로 잉크의 외관을 평가하는 방법은 잉크의 흐름성, 점도의 변화 유무, 인쇄성 및 분산성을 통해 평가하였다. 광택성은 Glossmeter(Gardner 사)를 이용하여 85도 각도에서 반사 각도로 도포면에 빛을 조사할 때의 반사량을 측정하여 평가하였다. 저장 안

정성은 Zhan컵 점도계, 브룩필드 점도계, 육안식별로 점도를 측정하여 잉크의 처음 점도 대비 2 개월 후 점도의 증가율을 %로 나타내었다. 작업성은 작업자가 안료 및 수지를 혼합하여 분산시키기 용이한 정도를 주관적으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 폴리에스테르의 합성

카본 분산 전사잉크용 분산제를 합성하기 위하여 Fig. 1에서와 같이 이염기산인 아디프산과 폴리올인 1,6-헥산디올을 촉매 존재 하에 고온에서 축합중합반응을 행하여 폴리에스테르(PADHD) 전구체를 합성하였다. 폴리에스테르의 합성은 이염기산과 다가 알콜의 축합반응으로 생성되는 물을 효과적으로 제거하면서 진행하였으며 반응 후 폴리에스테르 전구체의 구조는

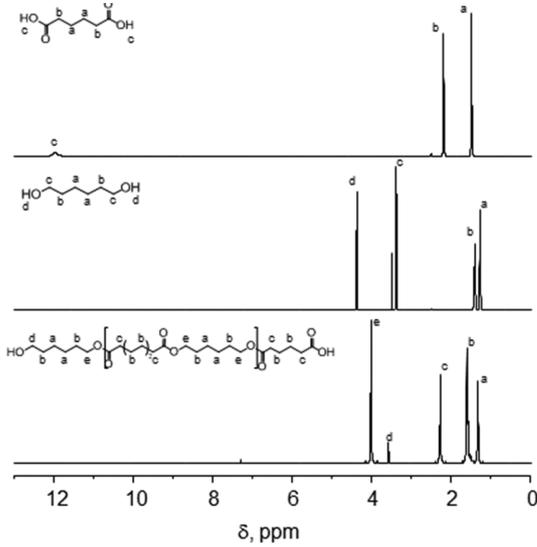


Fig. 3. ¹H-NMR spectra of adipic acid, 1,6-hexanediol, and polyester (PADHD-4).

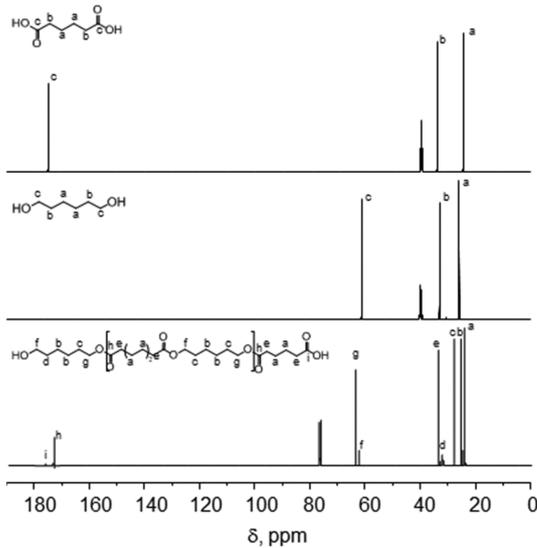


Fig. 4. ¹³C-NMR spectra of adipic acid, 1,6-hexanediol, and polyester (PADHD-4).

¹H-NMR(Fig. 3), ¹³C-NMR(Fig. 4) 및 FT-IR(Fig. 5) 스펙트럼을 통하여 확인하였다. Fig. 3의 ¹H-NMR 스펙트럼에 의하면, 중합반응시간이 경과함에 따라 아디프산의 카르복실산 프로톤(-COOH)에 기인한 δ 12.0 ppm의 피크와 1,6-헥산디올의 히드록시 그룹(-OH)의 프로톤에 기인한 δ 4.5 ppm의 피크는 사라지고 폴리에스테르 합성에 의해 생성되는 폴리에스테르에 존재

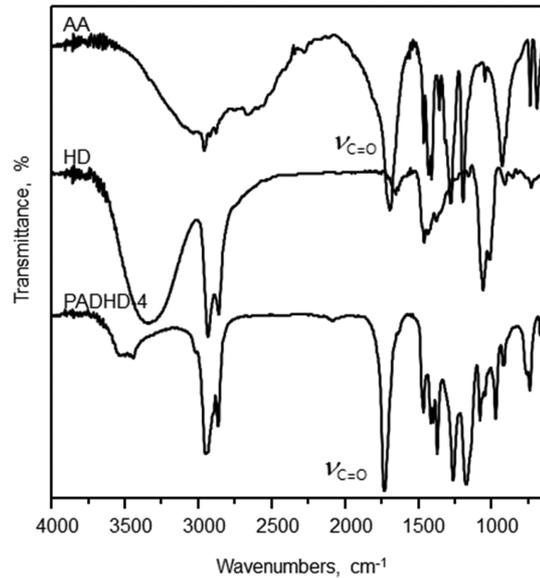


Fig. 5. FT-IR spectra of adipic acid, 1,6-hexanediol, and polyester (PADHD-4).

하는 에스테르 α-프로톤(-CH₂COO-)에 기인한 δ 4.0 ppm의 피크가 생성되는 것으로부터 폴리에스테르가 합성됨을 확인할 수 있었다. ¹³C-NMR 스펙트럼 분석 결과로부터 아디프산의 카르복실기 카본 피크가 δ 174.8 ppm에서 나타났으나 폴리에스테르 카본 피크는 δ 176.5 및 173.4 ppm에서 나타나는 것으로 폴리에스테르가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5의 FT-IR 스펙트럼 분석에서는 아디프산의 카르복실산 그룹에 의한 피크(ν 1690 cm⁻¹)와 1,6-헥산디올의 수산화기에 의한 피크(ν 3500 cm⁻¹)는 사라지고 폴리에스테르에 함유하고 있는 에스테르 그룹에 기인한 피크(ν 1732 cm⁻¹)가 새롭게 나타나는 것으로 폴리에스테르가 합성되었음을 확인하였다.

폴리에스테르 전구체를 1,6-헥산디올과 아디프산의 몰비와 반응온도를 달리하여 여러 종류를 합성하였으며 분석결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 1,6-헥산디올과 아디프산의 몰비가 1.1인 폴리에스테르의 경우 TAN은 5.0 mgKOH/g, OH가 45.8 mgKOH/g, 수 평균 분자량의 경우 8,460 g/mol, 무게 평균 분자량은 14,305 g/mol, 분산도 1.69를 나타 내었다.

카본 분산을 용이하게 하기 위해서는 분산제 구조 내에 폴리아민과 같은 친수성 그룹이 적당하게 함유되어야 한다. 이와 같이 친수성 그룹을 분산제에 도입하

Table 2. Physical properties of polyesters

Polyesters	Mol Ratio [OH]/[COOH]	Reaction Temp. ¹ °C	Reaction Time, h	TAN, mgKOH/g	OH Value, mgKOH/g	GPC, g/mol		
						<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	PDI
PADHD-1	1.1	150(5)-200(7)	12	5.0	45.8	8,460	14,305	1.69
PADHD-2	1.0	150(5)-200(7)	12	27.4	27.1	5,562	11,205	2.02
PADHD-3	1.0	150	12	34.4	50.2	2,382	5,946	2.50
PADHD-4	1.0	150	6	54.6	67.5	1,613	3,735	2.32

1.Parentheses means reaction hour.

기 위해서는 폴리에스테르 전구체에 적당한 카르복실기가 존재하여야 한다. 1,6-헥산디올과 아디프산의 몰비가 1.1인 폴리에스테르 전구체의 경우 TAN값이 5.0 mgKOH/g을 나타내어 폴리아민과 결합할 수 있는 카르복실산 그룹이 별로 없어 분산제의 적용은 제한적일 것으로 판단된다. 1,6-헥산디올과 아디프산의 몰비가 1.0인 폴리에스테르의 경우 TAN은 27.4~54.6 mgKOH/g, OH가는 27.1~67.5 mgKOH/g, 수 평균 분자량은 1,613~5,562 g/mol, 무게 평균 분자량은 3,735~11,205 g/mol, 분산도 2.02~2.50을 나타내었다. 또한, 반응온도 및 반응시간에 따라 분자량의 차이를 나타내었는데 반응온도가 높고 반응시간이 길수록 높은 분자량을 나타내었다. 본 연구에서 카본 분산 전사잉크의 분산제로 적용하기 위해서는 TAN 값이 비교적 높은 PADHD-4 폴리에스테르를 사용하여 진행하였다.

3-2. 폴리에스테르-폴리아민 분산제의 합성

앞서 합성한 PADHD-4 폴리에스테르 중합체를 에틸 아세테이트 용매를 사용하여 50 wt% 용액을 제조하고 여기에 폴리아민(TEPA, TETA, DETA, EDA) 일정량 넣고 60 °C에서 1시간 반응하여 폴리에스테르-폴리아민 분산제를 합성하였다. 합성한 분산제의 구조를 FT-IR 스펙트럼으로 분석하여 폴리에스테르의 카르복실산 그룹과 폴리아민의 아민 그룹간의 중화반응에 의하여 생성되는 카르복실산-아민 염 그룹이 생성되는지를 확인함으로써 분산제가 합성되었는지 확인하였다. FT-IR 스펙트럼(Fig. 6)에서는 카르복실산-아민 염 그룹에 기인한 피크가 1640 cm⁻¹ 근처에서 새롭게 나타나는 것으로 폴리에스테르-폴리아민 분산제가 합성되었음을 알 수 있었다.

폴리에스테르-폴리아민 분산제의 질소함량, OH가, TBN 값을 분석하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 질소함량은 1.76~3.48%, OH가 값은

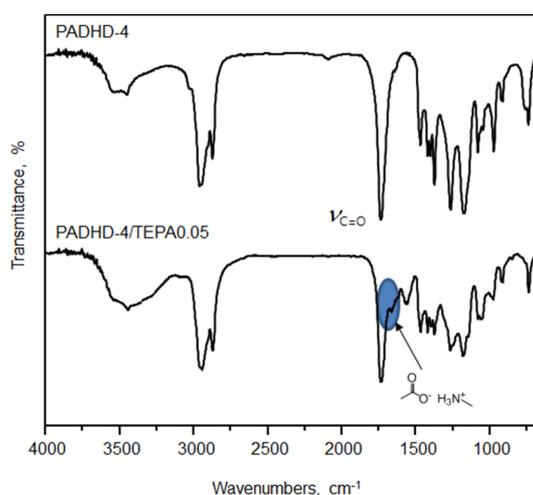


Fig. 6. FT-IR spectra of polyester (PADHD-4) and polyester-polyamine (PADHD-4/TEPA0.1).

39.4~79.8 mgKOH/g, TBN 값은 23.1~57.1 mgKOH/g을 나타내었다. TBN 값은 N 함량이 높을 수록 큰 값을 나타내었으며 이는 폴리아민에 함유되어 있는 질소의 함량에 따라 카본 분산성에 영향을 나타낼 것으로 판단된다.

3-3. 폴리에스테르-폴리아민 유도체의 카본분산 성능

카본 분산 전사 잉크의 인쇄성능을 향상하기 위해서는 잉크에 함유되어 있는 카본이 일정하게 고르게 분산되어 있어야한다. 본 연구에서는 폴리에스테르-폴리아민 분산제를 합성하여 Table 1에서와 같이 분산제 1 wt%를 첨가하여 카본 분산 전사잉크를 제조하였다. 분산제의 성능은 카본 분산 전사잉크의 인쇄성, 부착력, 저장안정성, 잉크외관, 광택성, 작업성 등의 물성으로 평가하였으며 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 보는 바와 같이 일본 Toyoseiki 사 입

Table 3. Physical Properties of Polyester-Polyamine Dispersants.

Dispersants	PA ¹	[PA]/[PADHD]	N, %	OH Value, mgKOH/g	TBN, mgKOH/g
PADHD-4/EDA0.025	EDA	0.025	1.23	36.8	16.2
PADHD-4/EDA0.05	EDA	0.05	2.22	68.4	33.4
PADHD-4/DETA0.025	DETA	0.025	1.12	37.6	16.6
PADHD-4/DETA0.05	DETA	0.05	1.94	57.7	25.6
PADHD- 4/TETA0.025	TETA	0.025	1.06	33.0	17.1
PADHD-4/TETA0.05	TETA	0.05	1.82	43.1	26.3
PADHD-4/TETA0.1	TETA	0.1	3.48	79.8	57.1
PADHD-4/TEPA0.025	TEPA	0.025	1.02	31.2	15.3
PADHD-4/TEPA0.05	TEPA	0.05	1.76	39.4	23.2
PADHD-4/TEPA0.1	TEPA	0.1	3.36	64.5	54.2

Table 4. Carbon dispersion properties of transfer inks containing polyester-polyamine dispersants

Transfer Inks	EDA 0.025	EDA 0.05	DETA 0.025	DETA 0.05	TETA 0.025	TETA 0.05	TETA 0.1	TEPA 0.025	TEPA 0.05	TEPA 0.1
Particle Size, μm	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5
Printability	○	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎
Adhesive Force ¹ , kgf/m ²	3B	4B	3B	5B	3B	5B	4B	4B	5B	4B
Ink Gloss ²	87.2	93.1	88.6	94.5	90.1	94.9	95.8	91.4	95.5	96.6
Storage Stability ³ , %	284	326	290	329	273	331	420	291	387	371
Appearance	△	◎	△	◎	△	◎	○	△	◎	○
Processability	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

(◎ : Excellent, ○ : Good, △ : normal, X : Bad)

1. Evaluated by ASTM D3359 method.

2. Gloss of 85 degree angle measured by Glossmeter.

3. Change of brookfield viscosity of transfer inks after 2 months.

도계로 측정된 전사잉크의 입도는 1.5 μm 이하로 카본 입자가 아주 미세하게 분산되었음을 확인하였다.

전사잉크의 인쇄성은 필름 위에 전사 잉크를 도포한 후 바코드로 코팅하여 도포면의 건조속도, 레벨링 및 색상의 밝음 정도(색차계 및 육안 확인)를 상대적으로 비교하였는데 분산제의 종류에 관계없이 전체적으로 우수하였다.

전사잉크의 부착력은 ASTM D3359의 방법으로 3M 스카치 테이프의 부착력을 사용하여 평가하였으며 Table 4 및 5에서 보는 바와 같이 분산제의 종류에 따라 다른 특성을 나타내었다. TEPA 및 TETA 함유 분산제를 사용한 전사 잉크의 부착력이 EDA 및 DETA 함유 분산제를 사용하여 제조한 전사 잉크의

부착력 보다 우수하였다. 또한, 폴리아민의 함유량이 많을수록 부착력이 상대적으로 나쁘게 나타났는데 이러한 이유는 친수성과 친유성 그룹이 적절하게 분산제의 구조 내에 존재하여야 함을 나타내는 것으로 판단된다.

전사잉크의 광택성은 Glossmeter(Gardner 사)를 이용하여 85도 각도에서 반사 각도로 도포면에 빛을 조사할 때의 반사량을 측정하여 평가하였다. EDA 함유 분산제를 포함하고 있는 전사잉크의 광택도는 87.2~93.1, DETA 함유 분산제를 포함하고 있는 전사 잉크의 광택도는 88.6~94.5, TETA 함유 분산제를 포함하고 있는 전사잉크의 광택도는 90.1~95.8, TEPA 함유 분산제를 포함하고 있는 전사잉크의 광택도는 91.4~96.6 였다. TETA 함유 전사잉크의 광택성 보다

Table 5. 3M Tape adhesion results of transfer inks

EDA 0.025	DETA 0.025	TETA 0.025	TEPA 0.025	EDA0.05
DETA 0.05	TETA 0.05	TEPA 0.05	TETA 0.1	TEPA0.1

TEPA를 함유한 잉크의 광택성이 상대적으로 우수하였다. 또한, 상대적으로 많은 폴리아민을 함유하고 있는 분산제를 사용한 전사잉크의 광택도가 더 우수하였다.

저장 안정성은 Zhan꺽 점도계, 브룩필드 점도계, 육안식별로 점도를 측정하여 잉크의 처음 점도 대비 2개월 후 점도의 증가율을 비교하여 평가하였다. Table 6 및 Fig. 7에서 보는 바와 같이 TEPA 함유 분산제를 사용한 전사잉크의 2개월 보관 후 브룩필드 점도증가율이 상대적으로 높았으며 TEPA 함유 분산제 > TETA 함유 분산제 > DETA 함유 분산제 > EDA 함유 분산제의 순으로 높은 점도 증가율을 나타내었다.

잉크 외관은 Zhan꺽 점도계를 통하여 잉크의 흐름성, 점도의 변화 유무, 인쇄성 및 분산성을 통해 평가하였다. 다음 Fig. 8에 대표적으로 PADHD-4/TEPA0.1

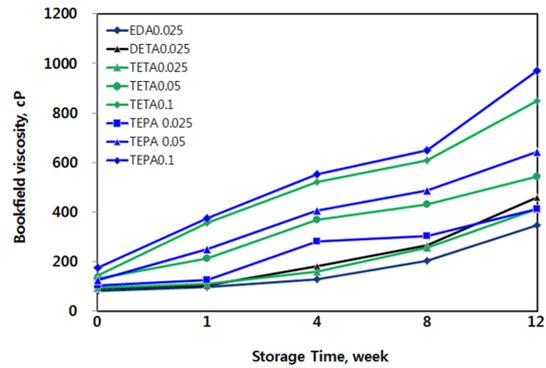


Fig. 7. Brookfield viscosity change of transfer inks containing polyester-polyamine dispersants.



Fig. 8. Appearance of transfer inks formulated without dispersant (left) and with dispersant (right).

분산제를 첨가한 전사잉크와 분산제를 첨가하지 않은 잉크의 외관을 사진으로 나타내었다. 분산제를 첨가하지 않은 전사잉크의 경우 카본 잉크의 응집현상이 눈에 관찰할 수 있었으며 분산제를 첨가한 전사 잉크

Table 6. Brookfield viscosity change of transfer inks containing polyester-polyamine dispersants

Transfer Inks	Brookfield Viscosity ¹ , cP				
	initial	After 1week	after 4weeks	after 8weeks	after 12weeks
EDA0.025	82	96	128	203	345
EDA0.05	102	156	208	333	445
DETA0.025	91	102	181	264	458
DETA0.05	140	251	343	460	542
TETA0.025	94	108	158	257	413
TETA0.05	130	214	368	431	543
TETA0.1	145	357	523	609	850
TEPA0.025	104	125	280	303	413
TEPA0.05	126	249	405	487	642
TEPA0.1	175	374	553	649	969

1. Spindle #2, 4 rpm

의 경우 아주 고르게 카본 입자가 잘 분산되어 흐름성을 유지하고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

전사잉크의 카본 분산성을 향상시킬 목적으로 폴리에스테르-폴리아민 분산제를 합성하여 전사잉크의 분산성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 1,6-헥산디올과 아디프산의 몰비와 반응온도를 달리하여 폴리에스테르를 합성하였으며 폴리에스테르의 TAN은 5.0~54.6 mgKOH/g, OH기는 27.1~67.5 mgKOH/g, 무게 평균 분자량은 3,735~11,205 g/mol, 분산도 2.02~2.50을 나타내었다.

2) 폴리에스테르와 폴리아민의 산-염기 중화반응을 행하여 폴리에스테르-폴리아민 분산제를 합성하였으며 질소함량은 1.76~3.48%, OH가 값은 39.4~79.8 mgKOH/g, TBN 값은 23.1~57.1 mgKOH/g을 나타내었다.

3) 폴리에스테르-폴리아민 분산제를 사용하여 카본 분산 전사잉크를 제조하였으며 카본 분산 전사잉크의 인쇄성, 부착력, 저장 안정성, 잉크외관, 광택성, 작업성 등의 물성을 평가한 결과 분산성능이 우수하였다.

4) 폴리에스테르-폴리아민 분산제의 분산성능은 폴리아민의 구조에 따라 다른 경향을 나타내었으며 친유성과 친수성을 갖는 구조가 적절하게 분포되어 있어야 분산성능이 우수한 결과를 나타내었다.

Acknowledgement

본 논문은 산업통상자원부 글로벌전기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호: 10033530).

References

- [1] Ha, Y. W., Chung J. H., Heo, P. S., "Printed Electronics, Future of the Electronics", *Electronics and Telecommunication Trend*, Vol. 26, No. 2, 2011. (111-125)
- [2] Yoon, S. H., Lee, J., Lee, S. H., Lee, B.-J., Shin, J.-K., "A Study on Processing of TFT Electrodes for Digital Sinnacle Display using a Reverse Offset Printing", *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, Vol. 31, No. 6, 2014. (497-504)
- [3] Calson, A., Bowen, A. M., Huang, Y., Nuzzo, R. G., Rogers, J. A., "Transfer Printing Techniques for Materials Assembly and Micro-Nanodevice Fabrication", *Advanced Materials*, Vol. 24, 2012. (5284-5318)
- [4] Lee, S., Na, Y., "Effect of roll patterns on the Ink transfer in R2R printing process", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol. 10, 2009. (123-130)
- [5] Lee, S., Na, Y., "Analysis on the Ink Transfer Mechanism in R2R Application", *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 24, 2010. (293-296)
- [6] Ahmed, D. H., Sung, H. J., Kim, D.-S., "Simulation of non-Newtonian Ink Transfer between Two Separating Plates for Gravure-offset Printing", *International Journal of Heat and Fluid Flow*, Vol. 32, No. 1, 2010. (298-307)
- [7] Merilampi, S., Laine-Ma, T., Ruuskanen, P., "The characterization of electrically conductive silver ink patterns on flexible substrates", *Microelectronics Reliability*, Vol. 49, No. 7, 2009. (782-790)
- [8] Merilampi, S. L., Bjorninen, T., Vuorimaki, A., Ukkonen, L., Ruuskanen, P., Sydanheimo, L., "The Effect of Conductive Ink Layer Thickness on the Functioning of Printed UHF RFID Antennas", *Proceedings of The Ieee*, Vol. 98, No. 9, 2010. (1610-1619)
- [9] Bjorninen, T., Merilampi, S., Ukkonen, L., Ruuskanen, P., Sydanheimo, L., "Performance Comparison of Silver Ink and Copper Conductors for Microwave Applications", *Jet Microwaves Antennas & Propagation*, Vol. 4, No. 9, 2010. (1224-1231)
- [10] Merilampi, S., Björninen, T., Haukka, V., Ruuskanen, P., Ukkonen, L., Sydanheimo, L., "Analysis of Electrically Conductive Silver Ink on Stretchable Substrates under Tensile Load", *Microelectronics Reliability*, Vol. 50, No. 12, 2010. (2001-2011)
- [11] Merilampi, S. L., Bjorninen, T., Ukkonen, L., Ruuskanen, P., Sydanheimo, L., "Characterization of UHF RFID Tags Fabricated Directly on Convex Surfaces by Pad Printing", *International Journal Of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 53, No. 5-8, 2011. (577-591)
- [12] Pongpaibool, P., Jantarachote, V., Siwamogsatham, S., "An Optimization Study On Cost-Efficient Dipole And Bow-Tie Antenna Designs For Printed Uhf Rfid", *Microwave and Optical Technology Letters*, Vol. 53, No. 11, 2011. (2676-2679)
- [13] Merilampi, S., Bjorninen, T., Ukkonen, L., Ruuskanen, P., Sydanheimo, L., "Embedded Wireless Strain Sensors based on Printed RFID Tag", *Sensor Review*, Vol. 31, No. 1, 2011. (32-40)
- [14] David, T. G., Claypole, T. C., "Printed Silver Cir-

- cuits for FMCG Packaging”, *Circuit World*, Vol. 39, No. 4, 2013. (188-194)
- [15] Elsayad, S., “Some Factors Affecting Ink Transfer in Gravure Printing”, *Pigment and Resin Technology*, Vol. 31, 2002. (234-240)
- [16] Huang, W. X., “Simulation of Liquid Transfer between Separating Walls for Modeling Micro-gravure Offset Printing”, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, Vol. 29, 2008. (1436-1446)
- [17] Perl, A., Reinhoudt, D. N., Huskens, J., “Microcontact Printing: Limitations and Achievements”, *Adv. Mater.*, Vol. 21, 2009. (2257-2268)
- [18] Shulaker, M. M., Hills, G., Patil, N., Wei, H., Chen, H.-Y., Philip, H.-S., Mitra, S., “Carbon Nanotube Computer”, *Nature*, Vol. 501, 2013. (526-530)
- [19] Qian, H., Greenhalgh, E. S., Shaffer, M. S. P., Bismarck, A., “Carbon Nanotube-based Hierarchical Composites: a review”, *J. Mater. Chem.*, Vol. 20, 2010. (4751-4762)
- [20] Nizam, R., Mahdi, S., Rizvi, A., Azam, A., “Electronic Transport in Single Carbon Nanotube Structures”, *Int. J. Sci. Technology*, Vol. 1, No. 4, 2011. (163-168)
- [21] Rwei, S.-P., Ku, F.-H., Cheng, K.-C., “Dispersion of Carbon Black in a Continuous Phase: Electrical, Rheological, and Morphological Studies”, *Colloid Polym Sci*, Vol. 280, 2002. (1110-1115)
- [22] Jeong, K.-C., Eom, S.-H., Kim, Y.-K., Cho, M. S., “Dispersion Characteristics of Carbon Black Particles in a High Viscous Simulated Solution”, *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 24, No. 2, 2013. (165-170)
- [23] Pomchaitaward, C., Manas-Zloczowera, I., Feke, D. L., “Investigation of the Dispersion of Carbon Black Agglomerates of Various Sizes in Simple-shear Flows”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, 2003. (1859-1865)
- [24] Kim, S. H., “Design and Application Technologies of Nano-Paste”, *Journal of KWJS*, Vol. 26, No. 2, 2008. (122-126)
- [25] Lee, M. Y., Bae, K. E., Kim, S. H., Lim, S. C., Nam, S. Y., “Effect of Dispersant Contents on the Dispersion of Conductive Carbon-black and Properties of Screen-printed Source-drain Electrodes for OTFTs”, *Polymer*, Vol. 33, No. 5, 2009. (397-406)
- [26] Goual, L., Sedghi, M., Wang, X., Zhu, Z., “Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols”, *Langmuir*, Vol. 30, 2014. (5394-5403)
- [27] Ding, Y., Chen, S., Xu, H., Wang, Z., Zhang, X., “Reversible Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes Based on a CO₂-Responsive Dispersant”, *Langmuir*, Vol. 26, No. 22, 2010. (16667-16671)
- [28] Zhang, M., Li, L., Xu, J., Sun, D., “Effect of Polyisobutylenesuccinimide on Low-temperature Rheology and Dispersibility of Clay Particles in Mineral Oil”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 431, 2013. (133-141)
- [29] Dubois-Clochard, M.-Cl., Durand, J.-P., Delfort, B., Gatean, P., Barre, L., Blanchard, I., Chevalier, Y., Gallo, R., “Adsorption of Polyisobutenylsuccinimide Derivatives at a Solid-Hydrocarbon Interface”, *Langmuir*, Vol. 17, 2001. (5901-5910)
- [30] Hashmi, S. M., Quintiliano, L. A., Firoozabadi, A., “Polymeric Dispersants Delay Sedimentation in Colloidal Asphaltene Suspensions”, *Langmuir*, Vol. 26, No. 11, 2010. (8021-8029)
- [31] Kumari, S., Nigam, D., Nigam, I., “Synthesis and Characterization of Alkali Modified Styrene-maleic Anhydride Copolymer (SMA) for Dispersion of Carbon Black”, *Int J Plast Technol*, Vol. 15, No. 2, 2011. (113-132)
- [32] Zhang, Z., Qu, C., Zheng, T., Lai, Y., Li, J., “Effect of Triton X-100 as Dispersant on Carbon Black for LiFePO₄ Cathode”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 8, 2013. (6722-6733)
- [33] E1899-97, “Standard Test Method for Hydroxyl Groups Using Reaction with p-Toluenesulfonyl Isocyanate (TSI) and Potentiometric Titration with Tetrabutylammonium Hydroxide”, ASTM international, West Conshohocken, PA, 2013.
- [34] D664, “Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration”, ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
- [35] D2896, “Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration”, ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
- [36] Jianhui, Zhu, Jiali, Cai, Wenchun, Xie, Pin-Hsuan Chen, Massimo, Gazzano, Mariastella Scandola and Richard A. Gross, “Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate) a Biobased Alternative to PBT: Synthesis, Physical Properties, and Crystal Structure”, *Macromolecules*, Vol. 46, 2013. (796804)
- [37] D3359, “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test”, ASTM international, West Conshohocken, PA, 2013.