

표면개질 스페셜티 카본블랙의 제조 및 잉크 특성 평가

The Evaluation of the Preparation and Characterization of Inks based on Surface-modified Specialty Carbon Black(SCB)

*Corresponding author

Soo Youl Park
(syPark@kricr.re.kr)

박동준, 김승희, 박수열*

한국화학연구원 계면재료화학공정센터 그린화학공정연구본부

Dong Jun Park, Song Hui Kim and Soo Youl Park*

Green Chemistry Process Research Division, Interface Chemical Materials and Process Research Centre, Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea

Received_July 06, 2017
Revised_August 29, 2017
Accepted_September 10, 2018

Textile Coloration and Finishing

TCF 30-3/2018-9/168-179

©2018 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract The modified surface of specialty carbon black(SCB) is one of the main technical factors for producing a uniform color and stable dispersion. In this work, the carboxylation or sulfonation process of SCB was used to improve the dispersive properties of hydrophilic solvents such as 1,6-hexanediol and propylene glycol monomethyl ether acetate(PGMEA). The results showed that the color strength of SCB DC2500G changed little with a range of 0.128~0.941(ΔE) compared to other SCB DC2500G material. In contrast, in the case of SCB EG410, there was a uniform color value with a range of 0.144~0.252(ΔE). Also, in our experiments, a modified SCB was confirmed by printing ink material as a melt coating paper. It may be possible that the SCB EG410 material can be advantageous as a gravure ink product. Finally, the modified SCB obtained from this research will have a large impact on the industry as a potential material for toners, paint, rubber, fillers, and other carbon black additives.

Keywords specialty carbon black, surface modification, degree of blackness, dispersibility of the ink, alkyd resin, carboxylation and sulfonation

1. 서 론

현재 탄소나노튜브(carbon nanotube), 카본블랙(carbon black), 그래파이트(graphite) 등의 탄소계 물질이 다양한 용도의 전자잉크 복합소재로 적용되고 있다. 최근 인쇄 기술은 대량 인쇄가 가능하고, 고속화 등의 장점이 있는 전자인쇄공정이 많은 관심을 받고 있다¹⁾. 전자 인쇄공정은 잉크젯(ink-jet), 스프레이(spray), 그라비아(gravure), 스크린(screen), 리버스 오프셋(revers offset) 기술 등이 있다²⁾. 이 중 roll-to-roll(R2R) 방식의 그라비아 인쇄법은 요철부분에 도포된 잉크 중 표면부분의 잉크를 걷어내고 홈 안쪽에 남은 잉크를 기판에 전사하는 방법으로서, 홈의

깊이를 조절하는 것으로 전사된 잉크의 두께를 제어하기가 용이하기 때문에 간단한 공정 과정으로 현재 가장 실용적인 방법으로 각광받고 있다¹⁾. 이러한 그라비아 인쇄법에 사용되는 잉크 중 블랙 색상은 주원료로서 카본블랙(carbon black, CB)이 사용되고 있다.

CB은 무정형의 탄화수소이며, 대부분의 블랙 잉크의 주원료로 사용되어 왔지만, CB 표면 특성으로 인해 여러가지 컬러 제품 중 가장 고난이도의 기술력을 필요로 한다. 또한, CB의 분산이 나쁠 경우 시간이 지남에 따라 초기화상에 비해 화질이 떨어지고 탁한 회색을 띠는 문제점이 있다³⁾. 대부분의 CB은 탄소를 함유하는 원료를 불완전 연소 및 열 분해하여 비교적 손쉽게 얻을 수 있고, 다양한 분야에서 가격이 저렴하여 상업적

으로 경제성 있는 물질로 평가받고 있다³⁾. 가장 범용적으로 사용되는 CB는 furnace process로부터 만들어지는 퍼니스 블랙(furnace black)이 사용되고 있으며, 제조 원료에 따라 가스 블랙(gas black), 오일퍼니스 블랙(oil-furnace black), 스페셜티 카본블랙(specialty carbon black) 등으로 분류된다. 범용적으로 사용되는 퍼니스 블랙은 공정상에서 입자의 크기나 형태는 조절이 가능하지만, 표면 작용기의 수가 많지 않아 분산성, 전도성, 기계적 물성 등을 개선하는데 유연하지 못한 단점이 있다^{3,4)}.

미국의 Cabot 사와 일본의 Denka 사는 퍼니스 블랙의 단점을 보완하기 위해 아세틸렌을 원료로 사용하여 반응로에서 온도, 체류시간 및 throat size 등을 제어하여 초고순도의 카본블랙인 specialty carbon black(SCB)을 개발하였다.

SCB는 기존 카본블랙에 비해 고전도성 및 고색상을 선택적으로 부여할 수 있다는 장점이 있다⁵⁻⁷⁾. SCB는 기존 상용 CB의 대체물질로서 잉크, 토너, 타이어 등의 산업에서 색재, 전도성 보강재로서 사용되어 왔고, 최근에는 TFT-LCD, 스마트폰 등의 디스플레이에 사용되는 컬러필터의 색도를 제어하는 블랙 매트릭스에 도 적용되고 있다^{5,8,9)}.

하지만 SCB 역시 잉크 내에서의 분산성이 좋지 않기 때문에 전처리 없이 적용하는데 어려움이 있다. 분산이 제대로 되지 않을 경우, 흑색도가 떨어지는 문제점을 일으켜 잉크, 토너, 타이어 등의 응용분야 산업에서는 치명적인 단점이 있다^{3,9,10)}. 이러한 문제를 해결하기 위해 CB의 표면을 산화시켜 기능성기를 도입하는 고전적인 방법이 일반적으로 널리 사용되고 있다¹¹⁻¹³⁾.

CB를 산으로 처리하여 표면에 산 그룹(-COOH, -SO₃H)이나 카르복실 음 이온 그룹(-COO⁻, -SO₃⁻)을 도입하는 방법이 보고되어 있고, 많은 연구자들은 이를 활용하여 탄소 재료의 표면개질을 시도하고 있다^{2,3)}.

본 연구에서는 화학적 처리방법으로 카르복실기와 술폰기가 치환된 카본블랙을 제조하여 분산안정성과 색도 특성을 확인하고, 선별된 SCB를 사용하여 그라비아 인쇄용 잉크를 제조 및 평가하였다.

CB는 표면에 존재하는 관능기의 수가 적기 때문에 고분자 및 수지와 결합력이 약해 분산성이 좋지 않다^{14,15)}. 화학적 처리 방법을 이용한 표면개질을 통해 SCB에 작용기를 도입하고, 그라비아 잉크의 수지로 사용되는 알키드 수지와의 분산성을 증대시키고자 하였다.

SCB는 (주)OCI Chemical의 EG410(고전도성용 SCB)와 DC2500G(고색상용 SCB)를 사용하였다. 제조된 잉크는 분산성(dispersibility), 농도 및 광택(gloss), 점도(viscosity), 유동성(flow) 등 기본적인 물성에 대해 조사하여 인쇄특성이 우수한 SCB가 적용된 그라비아 잉크를 제조하기 위한 기초자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 재료

본 연구에서 사용한 SCB는 (주)OCI Chemical에서 제조한 EG410과 DC2500G를 사용하였다.

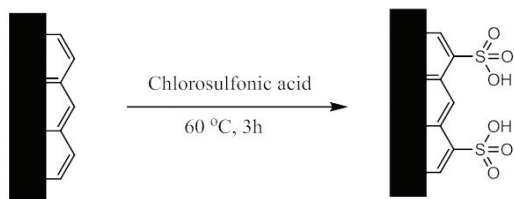
Table 1은 EG410과 DC2500G의 물성을 나타낸다. 카본블랙은 구조가 잘 발달하게 되면 공극 부피가 많이 존재하게 되어 Dibutylphthalate(DBP) 용액의 흡수량이 증가하게 된다. 즉, DBP 용액의 흡수량을 카본블랙의 구조발달 정도로 판단할 수 있다. 또한, 카본블랙은 비표면적에 따라 착색도에 차이가 나는데, 보통 비표면적이 증가할수록 흑색도가 높아진다.

본 연구에서는 이 두 가지 상반되는 물성을 가진 SCB를 각각 선정하여 표면개질을 수행하고 잉크를 제조하여 그에 대한 물성을 평가하고자 하였다. SCB의 표면 산화 처리를 위해 (주)KANTO CHEMICAL의

Table 1. The mechanical and chemical properties of EG410 and DC2500G

	EG410	DC2500G
Specific surface area(m ² /g)	122.3	71.6
DBP adsorption(ml/g)	0.471	1.019
Chroma(% , ITRB*)	131.2	103.3
Average particle diameter(nm)	90	90

*ITRB : Industrial Tint Reference Black



Specialty carbon black

Figure 1. The scheme for sulfonation of SCB's surface.

chlorosulfonic acid(98.0%), (주삼전 화학의 nitric acid(60%)와 sulfuric acid(95%)를 사용하였고, 중화처리를 위해 (주삼전 화학의 sodium hydroxide(98%)를 사용하였다.

2.2 Surface functionalization

SCB는 산 처리(carboxylation, sulfonation)을 통해 표면개질을 수행하였다. Park 등¹³⁾은 MWNT를 두 가지 방식의 산 처리를 통해 MWNT 표면에 작용기를 도입하였다. 본 연구에서는 강한 산성분위기에서 고분자 및 탄소재료를 산 처리하는 방법¹⁶⁻¹⁹⁾을 일부 수정하여 두 가지 방법으로 실시하였다.

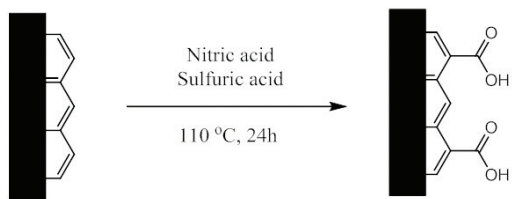
Figure 1과 Figure 2는 SCB를 산 처리하여 SCB 표면에 작용기가 도입되는 과정을 나타낸다. 두 가지 산화처리 방법은 아래와 같다.

2.2.1 EG410 및 DC2500G의 술폰화(Sulfonation) 처리

EG410과 DC2500G 10.0g을 chlorosulfonic acid 70.0ml에 각각 서서히 첨가하였다. 반응액은 온도를 60℃까지 승온시키고 온도를 유지시키면서 3시간 동안 교반하였다. 이후 반응액은 상온(23℃)에서 냉각과정을 거친 후, ice bath와 증류수 혼합용액에서 반응액을 10wt%의 NaOH 수용액 45.0ml에 서서히 적가하여 1시간 동안 중화처리 하였다. 석출된 결정은 증류수로 5회의 세척 및 여과 과정을 반복한 후 건조하여 술폰화된 EG410과 DC2500G를 각각 87%, 84%의 수율로 얻었다.

2.2.2 EG410 및 DC2500G의 카르복실화(Carboxylation) 처리

EG410과 DC2500G 각각 10.0g을 nitric acid 120ml와 sulfuric acid 40ml에 서서히 첨가하였다.



Specialty carbon black

Figure 2. The scheme for carboxylation of SCB's surface.

반응액은 내부 온도를 110℃로 승온 및 유지시키면서 3시간동안 일정하게 교반하였다. 이후 반응액은 상온(23℃)에서 냉각과정을 거친 후, ice bath와 증류수 혼합용액에서 10wt%의 NaOH 수용액 45.0ml에 적가하여 1시간 동안 교반하여 중화처리하였다. 반응액은 증류수로 5회 여과 및 세척과정을 거친 후 건조하여 카르복실화된 EG410과 DC2500G를 각각 78%, 82%의 수율로 얻었다.

2.3 표면개질된 스페셜티 카본블랙을 이용한 잉크 제조

본 연구에서는 향후 인쇄용 잉크를 제조하여 잉크의 재료로서의 기초자료를 확보하고자 하였다. 사전 screening test를 통해 선정된 C-EG410과 EG410을 사용하여 잉크를 제조하였고, 각각의 물성을 측정하고 비교 및 평가하였다.

Figure 3은 잉크의 전반적인 제조 및 분산공정을 나타낸다. 먼저, EG410 및 C-EG410 안료 30g을 각각 알키드 수지(regin) 20.0g, 용제(carrier) 30.0g과 혼합하였다. 혼합된 용액은 오븐에서 50℃의 일정한 온도에서 30분간 wetting 시켰다. 그 후 wetting 과정을 거친 용액은 프리믹싱 기기를 사용하여 물에 가압하고, 좌우 롤에 압력을 균등하게 가하여 분산 형태가 부채꼴인 잉크를 제조하였다. 좌우 말단 부분의 잉크들을 모아 7~8회 분산 과정을 반복 수행하였고, 잉크 분산도의 입도가 3 NPRI(7.5) 이하가 되도록 분산시켰다. 마지막으로 최종 분산된 잉크에 옵셋용 바니쉬인 RI-0406를 넣어 연육과정을 거쳐 최종적인 잉크를 제조하였다²⁰⁾.

표면개질된 EG410과 개질되지 않은 EG410의 기초적인 물성에 대한 테스트를 위해 분산성, Tack value, 점도, 유동성, 농도 및 광택의 총 5가지 시험을 진행하였다.

Tack value 테스트는 1.30cc의 스포이트에 잉크를

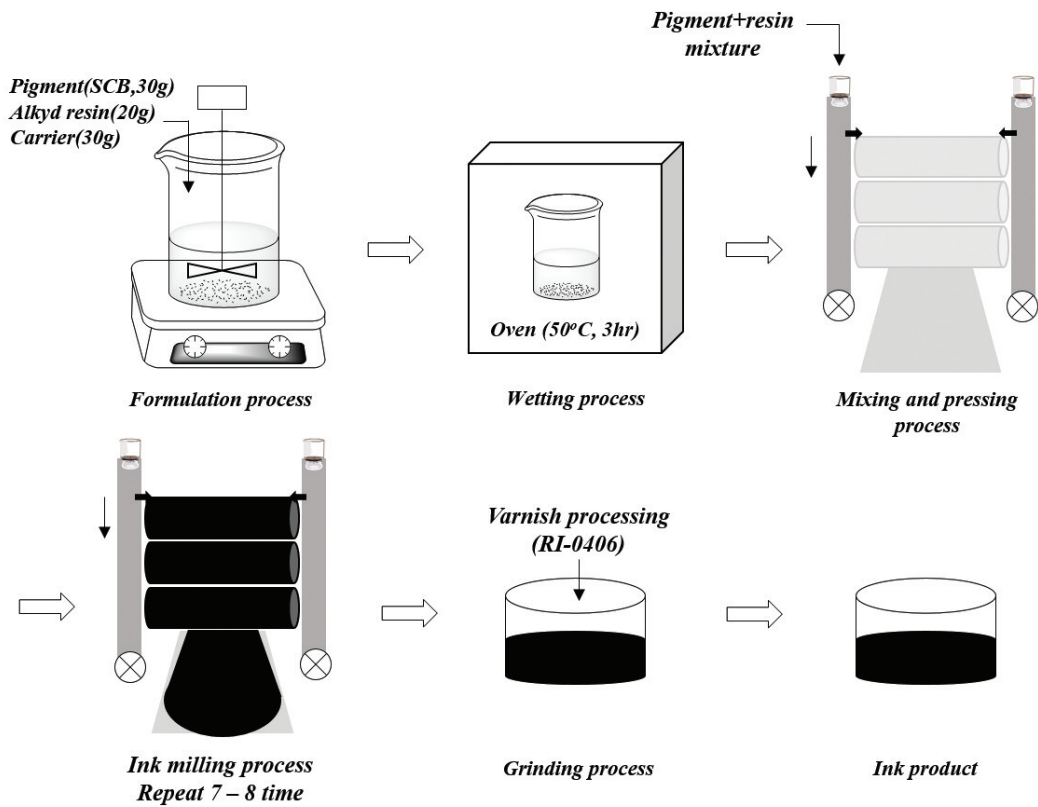


Figure 3. Ink manufacturing process and dispersion process.

넣고 Ink-o-meter의 고무 롤에 전이시킨 후 Ink-o-meter를 400rpm, 32°C의 조건으로 1min 동안의 값을 측정하였다.

점도 테스트는 평형 점도계에 일정량의 잉크를 담아 눈금표시 기능이 있는 유리판을 세팅한 후, 유리판이 떨어짐과 동시에 시간을 체크하면서 10/60sec의 좌우 눈금의 값을 더해준 값으로 판단하였다.

유동성 테스트는 항온조를 통해 60 angle glass의 내부를 항온 유지시키고, 스포이트에 잉크를 담아 flow 판의 끝 부분에 잉크를 짜낸 후 긁어주면서 잉크의 흐름성을 확인하여 10min, 60min 동안 잉크의 흐름성을 측정하였다.

농도 및 광택의 측정은 스포이트에 0.10cc의 잉크를 담아 R.I. TESTER기의 고무 롤에 고르게 퍼바르고 120g의 아트지에 잉크를 전이시켰다. 라이트 부스에서 색차계를 이용하여 동일선상에서 EG410을 사용한 잉크 standard와 C-EG410을 이용한 잉크를 비교하여 농도 및 색차를 확인한 후 광택계를 이용하여 상단, 중단, 하단의 3부분을 대상으로 측정하여 평균값을 내어 산출하였다.

2.4 색차 및 분산안정성 측정

색차 측정은 SCB와 표면개질된 SCB 10.0g을 각각 석영셀에 넣고, 바이브레이터 기기를 사용하여 1분간 분산시켰다. 일정하게 분산된 석영셀은 Spectroflash 500(분광램프 D65 광원)을 사용하여 측정하였으며, 3번 측정 후 색차의 평균값을 산출하였다.

Kim 등¹⁶⁾은 나노다이아몬드 응집체를 미세화하고, 재응집 방지를 위해 분산제 사용하였고, 분산안정성을 평가하고자 극성 용매인 물과 에탄올을 이용하여 분산 특성을 측정하였다.

본 연구에서는 SCB와 표면개질된 SCB 0.10g과 물 99.9g을 100ml 유리병에 넣고, 바이브레이터 기기를 사용하여 1분간 일정하게 분산시켰다. 유리병을 밀폐하고 상온에서 1, 7, 30일 동안 보존한 후 시료의 분산 상태를 측정 및 평가하였다.

2.5 스페셜티 카본블랙의 표면 분석

2.5.1 Fourier Transform Infrared spectrometer(FT-IR)

표면개질 전·후의 SCB의 표면에 카르복실기(-COOH)과 술폰기(-SO₃H)의 도입을 확인하기 위해

Table 2. Analysis condition of field emission scanning electron microscope(FE-SEM)

Model name	Carl zeiss(Sigma HD)
Detector	In-Lens detector
Acceleration voltage(kV)	10.0
Pretreatment-coating	CRESSINGTON SPUTTER coater 108 (Pt coating-120 sec)

Fourier transform infrared spectrometer(FT-IR) 분석을 수행하였다. FT-IR은 BRUKER사의 EQUINOX 55 FT-IR Spectrometer를 사용하였다.

2.5.2 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM)

본 연구에서는 SCB가 표면개질됨에 따른 구조상의 변형 및 손상을 Field emission scanning electron microscope(FE-SEM)을 사용하여 확인하였다. FE-SEM 분석은 Sigma HD(Carl Zeiss, Germany)을 사용하였고, 세부 분석조건은 Table 2에 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 카르복실화 및 술폰화에 의한 SCB의 산화 처리

본 연구에서는 nitric acid/sulfuric acid 및 chloro-

sulfuric acid를 사용하여 SCB의 표면개질을 수행하였다. 강산을 이용한 표면 산화는 처리가 과도하면 SCB의 표면이 손상되고 길이는 절단되어 고유의 성질이 저하될 수 있다²¹⁻²³. 표면개질된 SCB가 질산과 황산 등에 의해 모폴로지 상에서 탄소의 aggregate의 변형 또는 손상이 발생하였는지 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 수행하였다.

Figure 4는 EG410과 DC2500G가 표면개질되었음에도 불구하고 판상형의 탄소 구조의 특별한 깨짐 및 변형없이 개질 전과 동일하게 나타나는 것을 확인하였다. SCB의 표면개질 여부를 확인하기 위하여 실시한 FT-IR 분석결과를 Figure 5와 Table 3에 나타내었다. 기존 EG410과 DC2500G에서는 아무런 특성피크를 찾을 수 없지만, 산화반응을 거친 스펙터리 카본블랙은 다양한 작용기가 형성되었음을 확인할 수 있다. 카르복실화 및 술폰화를 통해 산처리를 수행하고, 작용기의

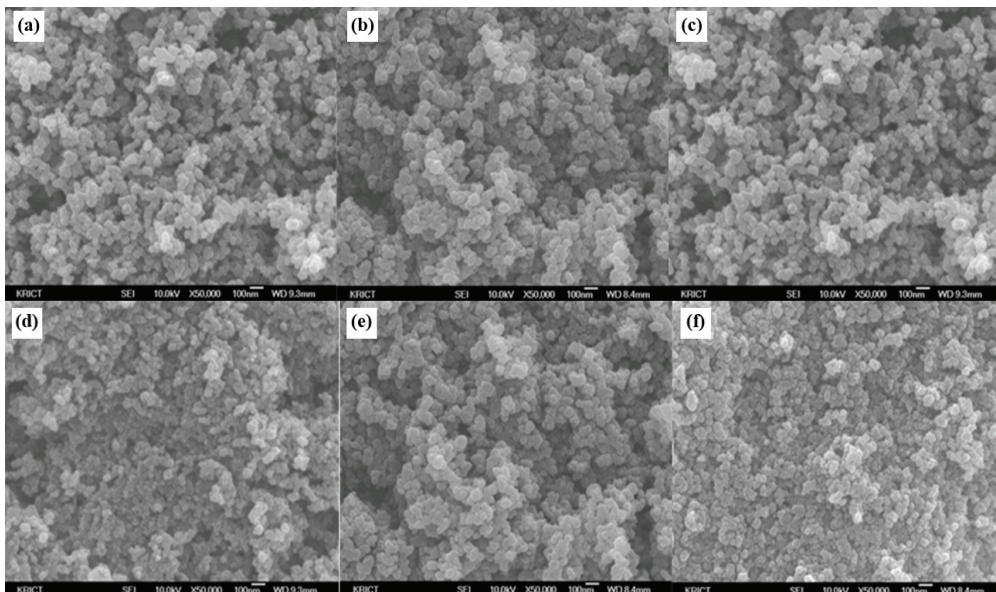


Figure 4. FE-SEM images of unfunctionalized- and functionalized-SCB; (a) DC2500G, (b) C-DC2500G, (c) S-DC2500G, (d) EG410, (e) C-EG410, (f) S-EG410.

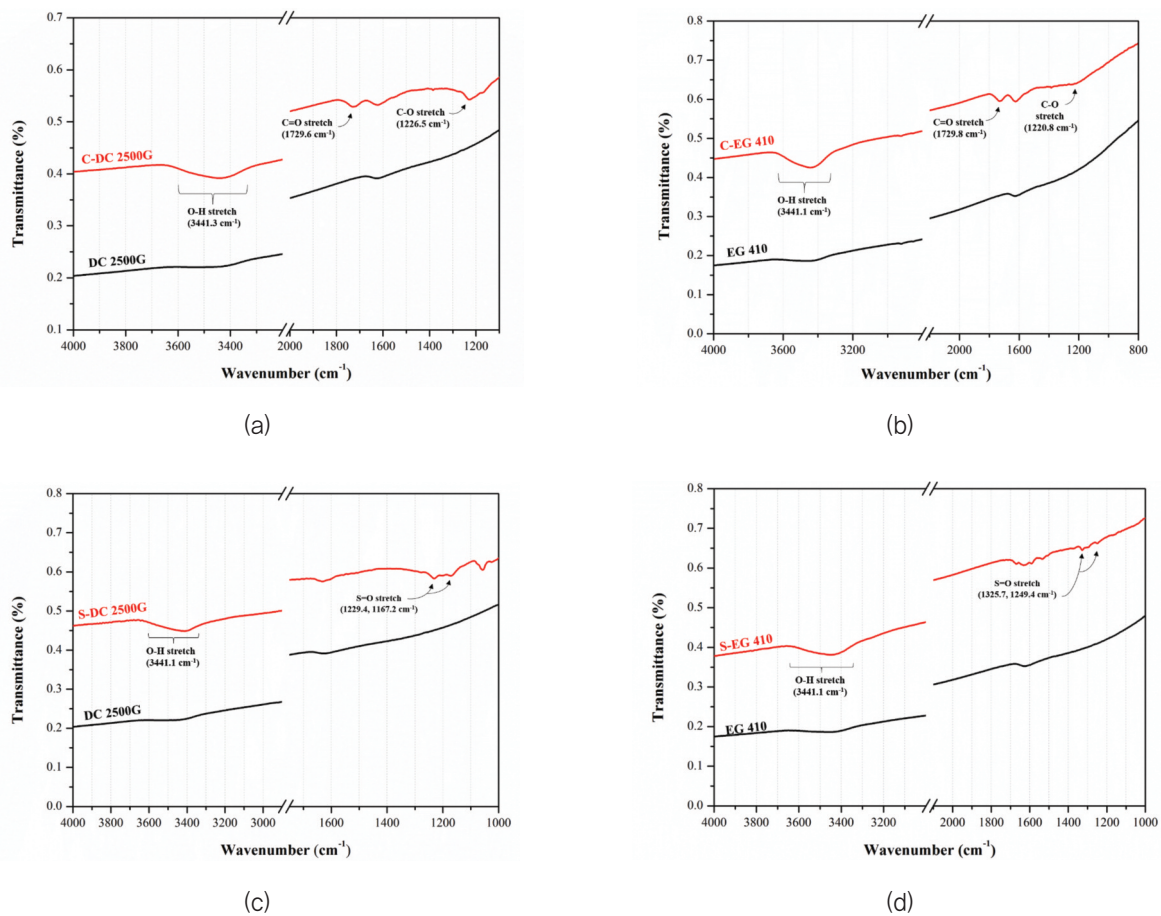


Figure 5. Infrared spectra of SCB and SCB derivatives; (a) C-DC2500G, (b) C-EG410, (c) S-DC2500G, (d) S-EG410.

형성 여부는 이전에 많은 연구자들에 의해 FT-IR을 통해 보고되어 왔다^{4,24-28}.

카르복실화를 거친 EG410과 DC2500G은 3440cm^{-1} 에서 다량의 히드록시기(-OH stretch)가 형성되었고, 1730cm^{-1} 과 1220cm^{-1} 부근에서 각각 C-O stretch와 C=O stretch에 대한 피크가 나타나 카르복실기(-COOH)가 형성되었음을 확인하였다. 각각의 stretch의 피크가 sharp하게 나타나지 않는 이유는 SCB이 탄소의 함량이 지배적이기 때문에 산화처리에 따른 작용기의 피크가 상대적으로 broad하게 나타날 수 있다. 술폰화 과정을 거친 DC2500G와 EG410은 3440cm^{-1} 부근에서 다량의 히드록시기(-OH stretch)가 형성되었고, 1300cm^{-1} , 1200cm^{-1} 에서 각각 S=O의 비대칭 신축과 대칭 신축에 대한 피크가 나타나 술폰기(-SO₃H)가 형성되었음을 최종적으로 확인할 수 있다.

Figure 6은 각각의 산화 표면처리된 SCB 표면의 XPS spectra이다. 미처리 SCB는 284.3eV 부근의

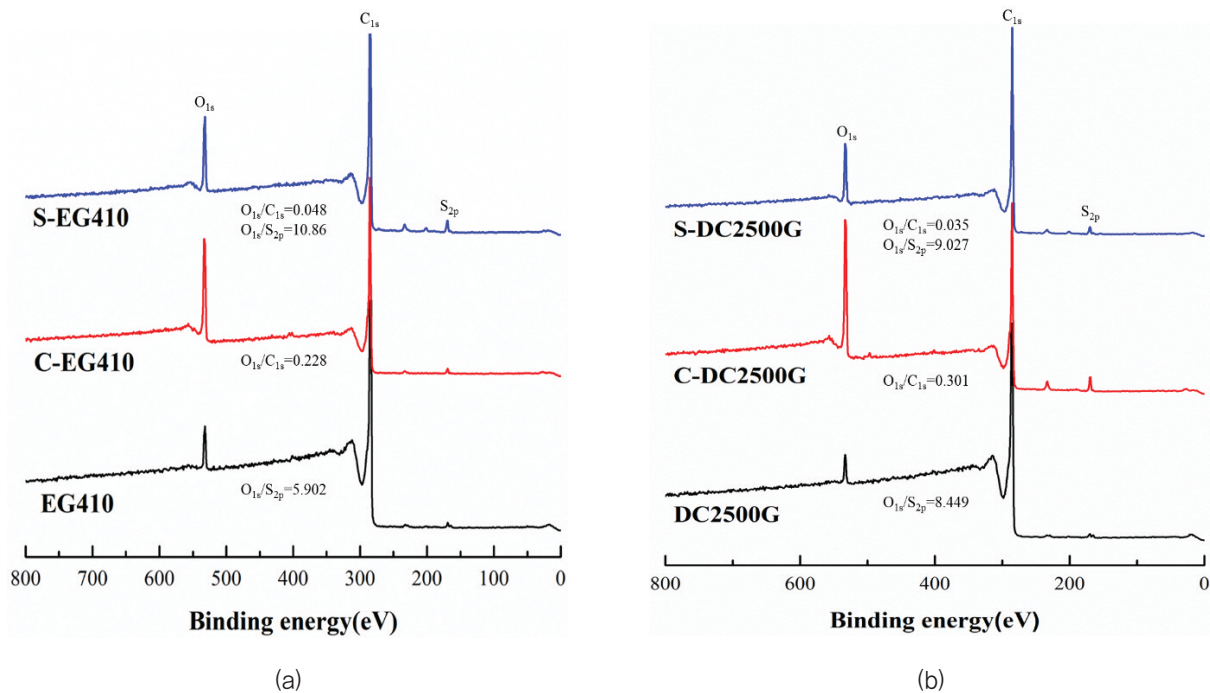
탄소피크, 532.0eV 부근의 산소피크와 169.0eV 부근의 황 피크로 이루어져 있다²⁹⁻³². EG410과 DC2500G의 O_{1s}/C_{1s}의 비는 각각 0.048, 0.035로 나타났고, O_{1s}/S_{2p}의 비는 각각 10.86, 9.027로 나타났다.

카르복실화가 수행된 EG410의 경우 산소피크가 크게 증가하여 O_{1s}/C_{1s}의 비가 약 4.7배 증가하였다. 카르복실화가 수행된 DC2500G 역시, 산소피크가 크게 증가하면서 O_{1s}/C_{1s}의 비가 약 8.6배 증가하였고, 이는 FT-IR의 결과에서 살펴본 바와 같이 OH 그룹인 -COOH, C-OH, CO₃²⁻ 그룹들의 증가로 인한 것으로 사료된다^{32,33}.

Figure 7에서 술폰화가 수행된 EG410과 DC2500G는 산소 피크의 소폭 증가 및 황 피크가 크게 증가하면서 O_{1s}/S_{2p}의 비가 감소하였다. 또한 S_{2p} 피크의 면적값(atomic percent, %)을 비교하였을 때, SCB 표면에 sulfonic acid 그룹(S=O)이 크게 증가함을 확인하였다³⁴. 이러한 산소의 함량이 크게 증가하는 결과는

Table 3. Experimental- and literature-transmittance of functionalized-EG410 and functionalized-DC2500G

Experimental ATR (cm ⁻¹)	Literature (cm ⁻¹)	Peak characteristics
C-DC2500G		
3441.3	3570 – 3200 ^[4,24,25]	H-bonded OH stretch
1729.6	1613 – 1750 ^[4,25]	C=O, C–C stretch
1226.5	1042 – 1280 ^[4,25,26]	C–O stretch
C-EG410		
3441.1	3570 – 3200 ^[4,24,25]	H-bonded OH stretch
1729.8	1613 – 1750 ^[4,25]	C–C bond, C=O stretch
1220.8	1042 – 1280 ^[4,25,26]	C–O stretch
S-DC2500G		
3441.1	3200 – 3570 ^[4,24,25]	O–H stretch
1630.0	1600 ^[25]	C=C bond
1229.4	1200 – 1300 ^[26,27,28]	O=S=O stretch(symmetric and asymmetric)
1167.2	1034 – 1170 ^[26,27,28]	Sulfonic acid group
S-EG410		
3441.1	3200 – 3570 ^[4,24,25]	O–H stretch
1628.0	1600 ^[25]	C=C bond
1325.7	1200 – 1300 ^[26,27,28]	O=S=O stretch(symmetric and asymmetric)
1249.4	1034 – 1170 ^[26,27,28]	Sulfonic acid group

**Figure 6.** XPS survey scan spectra (a) before and (b) after surface modification.

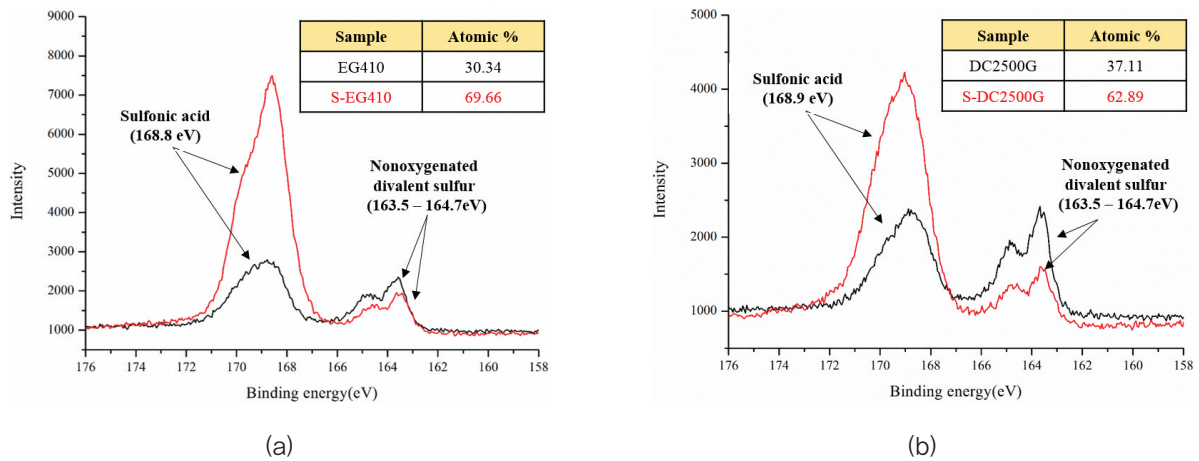


Figure 7. The XPS analyses of sulfonated (a) EG410 and (b) DC2500G.

FT-IR의 결과에서 확인한 바와 같이 SCB 표면이 산성용액에 의해 산성작용기 그룹이 형성되어 SCB의 표면이 산성화된 결과 때문이라 판단된다²⁹⁻³⁴.

SCB 표면의 OH에 관련된 피크를 좀 더 상세히 분석하기 위해 각각 XPS spectra의 decomposition을 수행하였다. Decomposition을 수행한 XPS spectra는

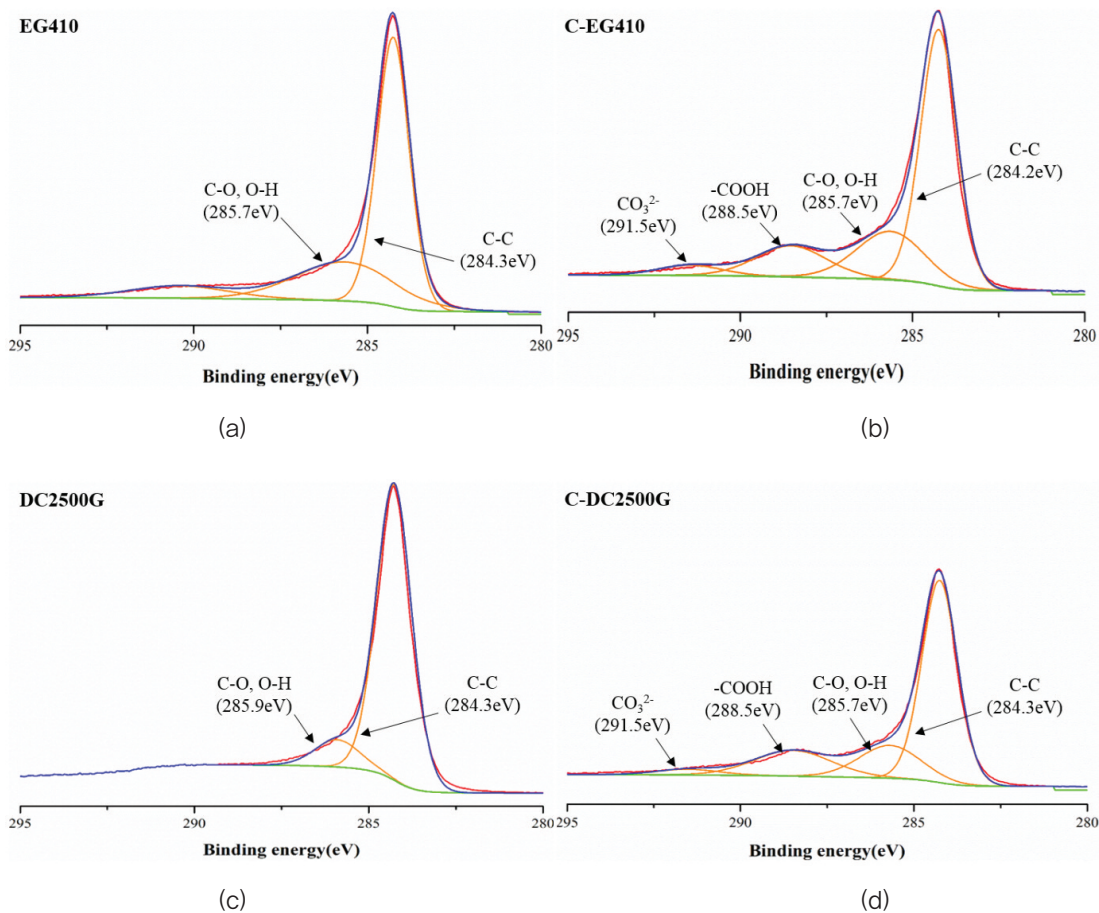


Figure 8. Carbon 1s(C_{1s}) core level spectrum(decomposition of XPS spectra) of (a) EG410, (b) C-EG410, (c) DC2500G and (d) C-DC2500G.

Table 4. Dispersion stabilities of SCBs by surface functionalization

Day	S-DC2500G	S-EG410	C-DC2500G	C-EG410
1 day	O	O	O	O
7 day	O	O	O	O
30 day	O	O	△	O

S: Sulfonated; C: Carboxylated; O: Good dispersed in water; △: Moderate precipitate, but if lightly shake, again dispersed in water; X: Bad dispersed in water

Figure 8에서 확인할 수 있다. 미처리된 EG410과 DC2500G에서는 $-C-C$ 피크(284.3 eV)와 $-C-O$, $O-H$ 피크(285.7~285.9 eV)가 관찰되었다^{29,32}. 산 처리를 수행하였을 경우 SCB 표면에 $C-C$ 결합에 의한 피크가 284.3 eV에서 주로 나타났고, $-COOH$ (288.5 eV)와 CO_3^{2-} (291.5 eV) 새로운 작용기가 탄소에 포함되어 있음을 최종적으로 확인할 수 있었다^{29,32}.

3.2 분산안정성

본 연구에서는 SCB 표면에 작용기를 부여하기 위해 oxidation을 통한 표면개질을 수행하고, 개질된 SCB를 증류수에 분산시켜 분산안정성을 확인하였다.

Table 4는 표면개질된 SCB의 시간에 따른 분산안정성을 나타낸다. Oxidation 과정을 거친 SCB는 전반적으로 물에 대한 높은 분산안정성을 나타냈다. C-DC2500G의 경우, 장기간 보존했을 때 약간의 침전물이 생기지만 다시 흔들어 섞어주기만 해도 쉽게 재분산되었다. EG410은 표면이 개질됨에 따라 전반적으로 분산안정성이 우수하였고, 이는 친수기로 작용하는 카르복실기와 술폰기가 표면에서 분산을 향상시키는 역할을 하기 때문으로 판단된다. CB은 표면에 존재하는 관능기의 수가 적기 때문에 고분자 및 수지와와의 결합력이 약해 분산성이 좋지 않다^{14,15}. 산화 처리를 통한 관

능기의 도입은 이전보다 잉크 수지로 사용되는 알키드 수지와와의 호환 및 영감 현상이 적어 분산성이 향상된 것으로 판단된다.

3.3 SCB 표면개질에 따른 색에 대한 영향

Table 5는 표면개질된 SCB의 수율과 색차를 3회 측정된 결과의 평균치이다. C-DC2500G는 카르복실화 처리 이후 색차(ΔE^*)가 0.9 이상으로 흑색도가 현저하게 떨어졌다. 이는 C-DC2500G가 용매의 분산안정성이 다소 떨어지기 때문에 색차가 크게 나타나는 것으로 판단된다. 하지만 개질된 EG410은 개질되지 않은 EG410과 색차가 0.15 미만으로 높은 흑색도를 유지하였다. EG410은 황산 및 질산에 의한 카르복실화가 흑색도에 주는 영향이 크지 않지만, DC2500G는 카르복실화에 의해 흑색도가 크게 떨어져 잉크의 안료로는 큰 단점이 될 것으로 사료된다. 반면 DC2500G와 EG410은 모두 술폰화 이후 색차가 0.3 미만으로 높은 흑색도를 유지함을 확인하였다.

3.4 스페셜티 카본블랙을 이용한 잉크의 물성 평가

앞선 분산안정성과 색도 성능을 고려할 때, 고색상 부여용 SCB인 EG410과 표면개질한 C-EG410을 선별하여 잉크를 제조하였고 기초 물성에 대한 screen-

Table 5. Color-difference measurement value and yield of surface functionalized EG410 and DC2500G

		ΔE^*			
Spectrum lamp	A	B	C	D	
D65/10°	0.128	0.252	0.941	0.144	
A	B	C	D	E	
Yield(%)	84.0	87.0	82.0	78.0	

A: Sulfonated-DC2500G; B: Sulfonated-EG410; C: Carboxylated-DC2500G; D: Carboxylated-EG410

Table 6. The properties of inks with EG410 and C-EG410

Property	EG410	C-EG410	Test condition
Dispersibility	△	○	Distribute to 3 NPIRI(7.5 μm) or less while comparing particle sizes
Tack	12.7	12.1	Ink-o-meter 400 rpm, 32°C, 1 min, ≤7-8
Viscosity	△	○	Spread meter, 25°C, 60 sec
	23.0/27.5 (10sec/60sec)	25.5/31.0 (10sec/60sec)	
Flow	△	○	10 min/60 min on angle glass
	50.0/52.0	100/196	
Density	○	△	1/2/3 Pass on art paper
	2.17/2.11/2.00	2.11/1.90/1.72	
Gloss	△	○	RI Tester
	30.8/29.1/29.8	57.7/53.9/53.5	

ing test를 진행하였다. DC2500G는 고전도성을 부여할 수 있는 SCB지만, 앞선 색 및 분산안정성에 대한 성능이 우수했던 EG410을 대상으로 우선적으로 잉크를 제조 및 평가하였다.

Table 6는 선별한 SCB를 안료(pigment)로 사용하여 제조한 잉크의 다양한 물성 측정 결과이다. 잉크 안료로 EG410을 사용할 시 완전한 분산이 이루어지지 않았고, 흔들거나 교반을 통해 분산성을 높여주게 되면 완전 분산되는 것을 확인하였다. 하지만 C-EG410은 완전 분산되어 높은 분산성을 가지는 것을 확인하였다. 잉크의 인쇄 분산성이 좋지 않으면 잉크의 유동성과 광택이 감소하거나, 인쇄시 얼룩진 상태로 재현되는 현상인 인쇄모틀을 유발한다^{35,36}.

EG410은 상대적으로 낮은 분산성을 보이기 때문에 광택도 크게 떨어짐을 확인하였다. 또한 낮은 Tack value와 잉크가 퍼질 때의 직경(DM)이 작으면, 잉크 전이의 변수로 작용하여 인쇄물 품질 안전성을 떨어뜨리거나, 인쇄의 유동성을 감소시켜 잉크 첨가제 및 보조제 함량의 증가가 발생한다³⁷⁻³⁹.

C-EG410은 강산을 통해 표면개질하였음에도 불구하고 Tack value의 변화폭이 낮았고, EG410보다 약 3.50의 더 높은 점도를 나타냈다. 또한 표면개질을 통해 광택이 약 20.0 이상 증가하여 기존 EG410보다 광

택 측면에 더 높은 성능을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 그라비아 인쇄용 잉크의 안료로 사용되는 기존 카본블랙을 대체하여 스페셜티 카본블랙을 적용할 수 있는 기초 물성 자료를 확보하고, 스페셜티 카본블랙의 분산성 향상을 위해 SCB의 표면을 산화 개질하였다.

두 가지 SCB(DC2500G, EG410)는 산화과정을 통해 카르복실기와 술폰기가 SCB 표면에 결합된 형태로 제조되었다. DC2500G는 산화 처리 후 분산성이 좋지 않았고, 색차도 많이나 흑색도가 떨어짐을 확인하였다. 하지만 EG410은 산화 처리 후 particle 및 aggregate의 손상이 없고, 우수한 분산성 및 흑색도를 나타내었다. 특히 카르복실화된 EG410(C-EG410)은 잉크 분산성이 탁월하였고, 점도, 유동성 및 광택 측면에서도 개질되지 않은 EG410보다 우수함을 확인하였다.

본 연구에서 확인한 C-EG410의 기초 물성 자료를 기반으로 향후 추가적인 연구를 수행하여 최종적으로 그라비아 인쇄용 또는 옵셋용 블랙잉크의 안료로서 적용성을 평가하고자 한다.

감사의 글

이 논문은 산업통산자원부가 지원한 ‘산업핵심기술 개발사업’ 으로부터 지원을 받아 수행된 연구결과입니다[과제명: 고색상, 고전도용 스페셜티카본블랙 제조 및 응용제품기술개발, 10048652].

References

1. S. H. Kang and S. W. Hong, Recent Progress in Flexible/Wearable Electronics, *J. of Welding and Joining*, **32**(3), 34(2014).
2. J. Y. Park and J. S. Park, The Present Status and Future Aspects of the Market for Printed Electronics, *J. of Korea Institute of Information and Communication Engineering*, **17**(2), 263(2013).
3. E. H. Lee and D. S. Kim, Effects of Surface-modification of Carbon Black on the Characteristics of Polymerized Toner, *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(5), 628(2013).
4. K. Y. Kim, H. Y. Rhyoo, S. J. Cho, K. E. Yoon, and S. I. Yang, Oxidation and Surface Functional Group Analyses under Ozone Treatment of Carbon Black, *Elastomer and Composites*, **40**(3), 188(2005).
5. Ministry of Knowledge Economy, “Report C”, Ministry of Knowledge Economy, Sejong, 2012.
6. K. J. Lee, B. S. Seo, J. S. Yang, B. Y. Seong, and D. H. Park, Thermal Properties of Semi-conductive Composites for DC Power Cable, *J. of the Korean Institute of Electrical and Electronic Materials Engineers*, **26**(1), 49(2013).
7. J. M. Lee, S. R. Ryu, and D. J. Lee, Electrical and Mechanical Properties of Carbon Particle Reinforced Rubber for Electro-active Polymer Electrode, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, **37**(12), 1465(2013).
8. J. M. Lee, S. R. Ryu, D. J. Lee, and Z. J. Lin, An Experimental Study for Electro-active Polymer Electrode and Actuator, *Composites Research*, **26**(5), 289(2013).
9. M. S. Park, Suspension Polymerization with Hydrophobic Silica as a Stabilizer II, Preparation of Polystyrene Composite Particles Containing Carbon Black, *Polymer(Korea)*, **30**(6), 505(2006).
10. M. Y. Lee, K. E. Bae, S. H. Kim, S. C. Lim, and S. Y. Nam, Effect of Dispersant Contents on the Dispersity of Conductive Carbon-black and Properties of Screen-printed Source-drain Electrodes for OTFTs, *Polymer (Korea)*, **33**(5), 397(2009).
11. S. W. Song, E. H. Min, D. W. Lee, J. S. Kim, and W. T. Oh, Structural and Thermal Characteristics of Graphites Treated in Acidic Solutions, *Korean J. Mater. Res.*, **27**(2), 113(2017).
12. G. W. Lee, J. S. Kim, J. H. Yoon, J. S. Bae, B. C. Shin, I. S. Kim, and W. T. Oh, Structural Characterization of Carboxylated Multi-walled Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*, **8**(12), 1012(1996).
13. G. Y. Park, J. S. Kim, and Y. J. Jeong, Comparison of Characteristics of Multi-walled Carbon Nanotubes Functionalized using Various Methods, *Textile Science and Engineering*, **45**(6), 359(2008).
14. H. K. Han, J. W. Lee, D. W. Park, and S. E. Shim, Surface Modification of Carbon Black by Oleic Acid for Miniemulsion Polymerization of Styrene, *Macromol. Res.*, **18**(5), 435(2010).
15. H. S. Jang, J. H. Hong, J. W. Lee, and S. E. Shim, Microencapsulation of Surface-modified Carbon Black by Miniemulsion Polymerization, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(4), 669(2008).
16. C. U. Pittman, G. R. He, B. Wu, and S. D. Gardner, Chemical Modification of Carbon Fiber Surfaces by Nitric Acid Oxidation Followed by Reaction with Tetraethylenepentamine, *Carbon*, **35**(3), 317(1997).
17. K. Kamegawa, K. Nishikuba, M. Kodama, Y. Adachi, and H. Yoshida, Oxidative Degradation of Carbon Blacks with Nitric Acid II, Formulation of Water-soluble Polynuclear Aromatic Compounds, *Carbon*, **40**, 1447(2002).
18. F. Trotta, E. Drioli, G. Moraglio, and E. B. Poma, Sulfonation of Polyetheretherketone by Chlorosulfuric Acid, *J. of Applied Polymer Science*, **70**(3), 477(1998).
19. R. Guan, H. Zou, D. Lu, C. Gong, and Y. Liu, Polyether-sulfone Sulfonated by Chlorosulfonic Acid and its Membrane Characteristics, *European Polymer J.*, **41**, 1554(2005).

20. C. K. Kim, G. J. Lee, and C. K. Rhee, Deaggregation and Ultradispersion of Detonation Nanodiamonds in Polar Solvent using Physicochemical Treatments, *J. of Korean Powder Metallurgy Institute*, **20**(6), 469(2013).
21. M. L. Sham and J. K. Kim, Surface Functionalities of Multi-wall Carbon Nanotubes after UV/ozone and TETA Treatments, *Carbon*, **44**, 768(2006).
22. C. E. Hong, J. H. Lee, P. Kalappa, and S. G. Advani, Effects of Oxidative Conditions on Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes in Polymer Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1027(2007).
23. G. W. Lee, J. S. Kim, J. H. Yoon, J. S. Bae, B. C. Shin, I. S. Kim, W. Oh, and M. Ree, Structural Characterization of Carboxylated Multi-walled Carbon Nanotubes, *Thin Solid Films*, **516**, 5781(2008).
24. C. K. Chung, M. H. Lee, and E. K. Choe, Characterization Cotton Fabric Scouring by FT-IR ATR Spectroscopy, *Carbohydrate Polymers*, **58**(4), 417(2004).
25. A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, and C. P. Bergmann, H₂SO₄/HNO₃/HCl-Functionalization and its Effect on Dispersion of Carbon Nanotubes in Aqueous Media, *Applied Surface Science*, **255**(5), 2485(2008).
26. H. Zhang, W. P. Low, and H. K. Lee, Evaluation of Sulfonated Graphene Sheets as Sorbent for Micro-solid-phase Extraction Combined with Gas Chromatography-mass Spectrometry, *J. of Chromatography A*, **1233**(13), 16(2012).
27. C. C. Lin, C. B. Chang, and Y. Z. Wang, Preparation and Properties of Cross-linked Sulfonated Poly(imide-siloxane) for Polymer Electrolyte Fuel Cell Application, *J. of Power Sources*, **223**(1), 277(2013).
28. J. C. Yang, M. J. Jablonsky, and J. W. Mays, NMR and FT-IR Studies of Sulfonated Styrene-based Homopolymers and Copolymers, *Polymer*, **43**(19), 5125(2002).
29. S. J. Park, J. S. Hwang, W. K. Choi, H. K. Lee, and K. M. Huh, Enhanced Hydrophilicity of Polyethersulfone Membrane by Various Surface Modification Methods, *Polymer(Korea)*, **38**(2), 205(2014).
30. G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J. P. Dodelet, and E. Sacher, The Surface Analytical Characterization of Carbon Fibers Functionalized by H₂SO₄/HNO₃ Treatment, *Carbon*, **46**(2), 196(2008).
31. G. Jung, C. W. Nah, M. K. Seo, J. H. Byun, J. H. Lee, and S. J. Park, Influence of Acid and Base Surface Treatment of Multi-walled Carbon Nanotubes on Mechanical Interfacial Properties of Carbon Fibers-reinforced Composites, *Polymer(Korea)*, **36**(5), 612(2012).
32. A. Jung, R. Graupner, L. Ley, and A. Hirsch, Quantitative Determination of Oxidative Defects on Single Walled Carbon Nanotubes, *Physica Status Solidi(b)*, **243**(13), 3217(2006).
33. S. J. Park, J. S. Shin, and J. Kawasaki, Ammonia Removal of Activated Carbons Treated by Anodic Oxidation, *J. of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **14**(4), 418(2003).
34. M. M. Nasef and H. Saidi, Surface Studies of Radiation Grafted Sulfonic Acid Membranes: XPS and SEM Analysis, *Applied Surface Science*, **252**(8), 3073(2006).
35. G. W. Lee, J. S. Kim, J. H. Yoon, J. S. Bae, B. C. Shin, I. S. Kim, W. Oh, and M. Ree, Structural Characterization of Carboxylated Multi-walled Carbon Nanotubes, *Thin Solid Films*, **516**, 5781(2008).
36. Y. B. Ha, S. S. Oh, and W. J. Lee, The Study of the Printability on the Phenol Free Heat-set Web Inks (II), *J. of Korea TAPPI*, **44**(3), 41(2012).
37. Y. B. Ha, Y. K. Lee, C. K. Kim, S. S. Oh, and J. H. Lim, The Study of Printed Mottle on Properties of Coated Paper and Ink Dispersion(I), *J. of Korea TAPPI*, **38**(4), 47(2006).
38. K. S. Nam, S. M. Yoon, S. H. Lee, D. S. Kim, and C. H. Kim, Effect of Properties of Conductive Ink on Printability of Electrode Patterning by Gravure Printing Method, *J. Korean Society Precision Engineering*, **30**(6), 573(2013).
39. Y. B. Ha, S. S. Oh, and W. J. Lee, The Study of the Printability on the Phenol Free Heat-set Web Inks(III), *J. of Korea TAPPI*, **44**(4), 77(2012).

Authors

- 박동준 한국화학연구원 그린화학공정연구본부 연구원
 김송희 한국화학연구원 그린화학공정연구본부 연구원
 박수열 한국화학연구원 그린화학공정연구본부 책임연구원