

잉크젯용 염료잉크와 안료잉크의 흡수거동에 관한 연구

이희명*¹ · 이용규[†]

(2005년 3월 24일 접수: 2005년 5월 20일 채택)

Studies on the Absorption Behavior of Dye and Pigment Ink for Ink-Jet Printing

Hee-Myung Lee *¹ and Yong-Kyu Lee [†]

(Received on March 24, 2005: Accepted on May 20, 2005)

ABSTRACT

In technology of ink-jet coating, Image quality from correlation between paper and ink depends on the properties of printer and ink as well as those of paper material. Generally, According to the quality of ink that consists of colorants from 5 to 20 percent, It seems that absorption behavior of each ink is different.

In this study, we studied to estimate the effects of dye and pigment ink on the absorption and printing properties using 2-type papers on the market and 3-type silica-based coated papers whose pore structure is different.

Using the theory of contact angle to evaluate the absorption property, it was possible to measure the baseline length between paper and ink, volume of droplet as well as contact angle. Also, It was possible to calculate wetting energy(mN/m) and spreading coefficient(mN/m) using the surface tension of each ink. These measurements were available to estimate ink-jet qualities.

Keywords : *ink-jet, contact angle, dye ink, pigment ink, wetting energy, spreading coefficient, shape factor, optical density*

• 본 연구는 강원대학교 창강제지기술연구소 지원에 의해 수행된 것임.

• 강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Science, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

*1 현주소 : 금호석유화학(주) 중앙연구소 응용연구센터 LATEX연구팀

† 주저자(Corresponding author) : E-mail: yklee@kangwon.ac.kr

1. 서론

최근 몇 년 전부터 가정 및 사무실에서 가장 간단한 정보기록수단으로서 이용되고 있는 잉크젯 인쇄방식은 보통용지 뿐만 아니라 상질지, 코트지 및 입체물 등 다양한 매체에 인쇄가 가능한 비접촉 인쇄방식으로서 컬러화가 용이하고, 저가, 고속, 저소음이라고 하는 장점을 가지고 있는 한편, 사용되는 수성잉크로 인해 화상안정성 즉, 내수성이 결여되는 문제점을 가지고 있으며 노즐의 막힘, 인쇄물의 신뢰성 및 유지 등의 문제점을 해결해야하는 기록방식이다.¹⁻²⁾

잉크젯 도공기술에 있어서 종지와 잉크의 상호작용에 의한 인쇄물의 화상재현성은 기록용지의 특성뿐만 아니라 프린터 및 잉크의 특성에 의해서도 결정된다. 이 중 잉크는 5-20%의 색재를 포함하고 있는데, 주로 염료와 안료가 대부분이다.¹⁾ 안료잉크는 무기안료를 사용하던 예전과는 달리 큰 입자를 가지는 유기안료를 사용하여 투과성을 향상시킴으로서 그 수요가 더욱 증가하고 있고, 안료잉크를 사용하는 잉크젯 프린터의 보급이 활발해지고 있다.

안료잉크와 염료잉크는 잉크 내에서 존재하는 상태 및 특성이 다르기 때문에 일정한 공극을 가지는 용지에 흡수하는 거동은 다를 것으로 생각된다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이, 염료잉크의 경우는 인쇄에 의해 형성된 잉크 필름층이 전체적으로 종이내부로 흡수되면서 색이 발현되는 반면, 안료잉크는 종이내부로 잉크의 비히클 성분만을 급속하게 침투시키고 색재인 안료성분을 표면에 잔류시키면서 색을 발현하게 된다.¹⁾

본 연구에서는 이렇게 상이한 색재현 메커니즘을 가지는 염료잉크와 안료잉크에 따른 흡수특성 및 인쇄특성을 평가하고자 시판지(PPC용지, 잉크젯 전용지)와 공극구조가 다른 실리카계 도공지

3종에 대하여 평가하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 접촉각 측정장치를 이용한 흡수특성 평가

2.1.1 공시 재료

본 연구에서 사용된 피인쇄체는 일반 PPC용지 ((주)Lotte Canon), 고광택 잉크젯 전용지 (Tochiman, Japan)를 사용하였고, 잉크는 국내 리필잉크 전문회사인 (주)잉크테크에서 제조한 제품을 사용하였으며, 이들의 기본 특성은 Table 1과 같다.

2.1.2 접촉각 측정 원리

접촉각은 고체표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서, 대부분 고착된 물방울에 의해 측정된다. Fig. 2에 나타난 바와 같이, 낮은 접촉각은 높은 젖음특성과 높은 표면 에너지를 나타내고, 높은 접촉각은 낮은 젖음특성과 낮은 표면 에너지를 나타낸다. 평평한 고체표면에 접촉한 액체의 접촉각은 액체-고체-기체의 접합점에서 물방울 곡선의 끝점과 고체 표면의 접촉점에서 측정되어 다음과 같이 Young's equation [1]으로 나타낼 수 있다.³⁻⁴⁾

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_{sl}) / \gamma_l \quad [1]$$

본 연구에 사용된 접촉각 측정장비(SEO Phoenix 300, Fig. 3)는 접촉각을 측정하기 위하여 Sessile drop방법을 사용하고 있다. 이 방법은 정적 접촉각과 동적 접촉각을 결정하기 위한 방법으로 나뉘어질 수 있으며, 동적 접촉각은 전진각과 후진각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 그러나 동적 접촉각을 나타내는 전진각과 후진각은 소수성 시료에서

Table 1. The properties of dye and pigment ink

Ink model	Colorant type	Viscosity(mPa·s)	Condition
HPI-8645ND	Pigment	2.30	suspension(approxi. 100nm)
HPI-8426NS	Dye	2.23	solution

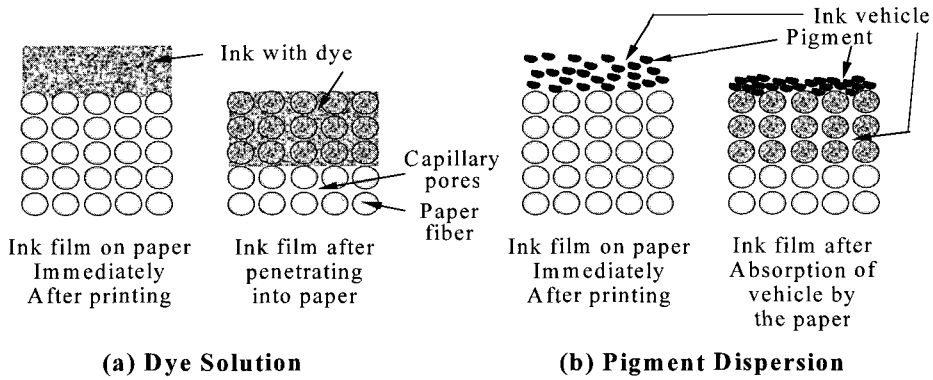


Fig. 1. Color reproduction mechanism of dye and pigment ink on the paper.

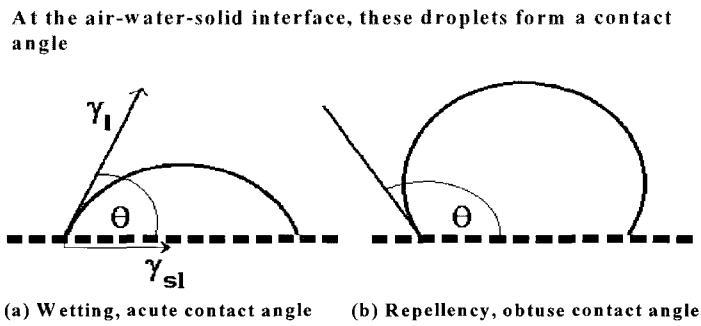


Fig. 2. Surface tension forces for idealized sessile drops of liquid on a plane solid surface.

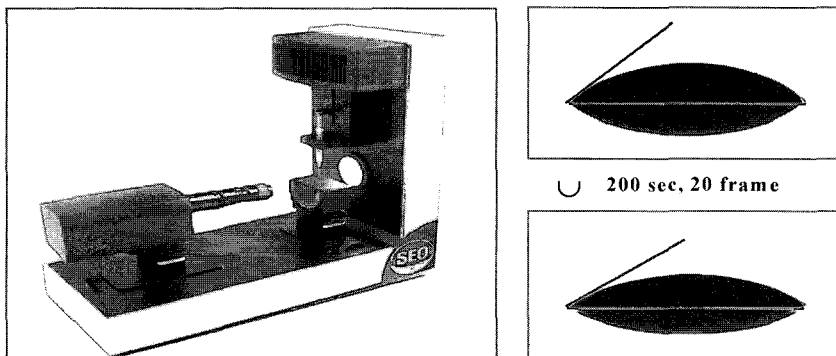


Fig. 3. The photo and method of dynamic contact angle measurement.

Table 2. The properties of precipitate silicas for ink jet

Type	Product	Mean size(um)	Oil Absorption (DOP;mL/100 g)	Designation
Precipitate Silica	Rhodoline HP 34M	2.27	349	Silica A
	Tixosil 34K	3.40	336	Silica B
	Tixosil 43K	10.30	329	Silica C

주로 측정되며, 종지와 같이 표면이 수분을 흡수하거나 변성이 생길 경우에는 측정할 수가 없기 때문에 본 연구에서는 가장 보편적이면서 널리 쓰이는 표면 측정방법인 정적 접촉각을 측정하여 종지의 흡수성을 평가하였다.

2.1.3 접촉각 측정방법 및 시스템의 구동원리

본 접촉각 측정 시스템은 가로 12 cm×세로 6 cm 크기의 종지시편 위에 주사기 펌프에 의해 정량 공급된 물방울을 형성시켜 고유한 값의 접촉각을 얻게 된다. 후면광이 광학창(optical aperture)을 통해 평행광으로 바뀌어 시료에 비추지면 물방울은 약간의 그림자를 가지는 모습으로 CCD camera에 촬영되는데, 이 화상은 이미지 그래버(image grabber)를 통해 실시간으로 저장되고, 소프트웨어에서 디지털화된 화상을 자동으로 분석한다. 전체 시스템의 개략적인 구동원리를 Fig. 4에 나타내었다. 이미지 분석을 통해 좌우 접촉각 뿐만 아니라 액적(droplet)의 부피 및 높이, 접합면의 길이를 얻을 수 있으며, 액체의 표면장력과 접촉각을 이용하여 종지의 표면에너지 및 액체의 젖음 에너지(wetting energy), 퍼짐 계수(spreading coefficient), 접착

력(work of adhesion) 등을 다음 [2]~[4]식에 의거하여 계산 할 수 있다.⁵⁾

$$\text{Wetting Energy}(mN/m) = \gamma_l \cos \theta \quad [2]$$

$$\text{Spreading Coefficient}(mN/m) = \gamma_l (\cos \theta - 1) \quad [3]$$

$$\text{Work of Adhesion}(mN/m) = \gamma_l (\cos \theta + 1) \quad [4]$$

2.2 실리카 입자크기에 따른 잉크의 흡수거동 평가

2.2.1 공시재료

잉크제트용 염료잉크와 안료잉크의 흡수거동을 평가하기 위해 도공층의 공극구조를 달리 제어한 잉크제트용 도공지를 제조하였다. 도공 원지로는 국내 제지회사에서 제조한 평량 75 g/m²의 중성지를 사용하였으며, 도공안료로는 다공성과 높은 비표면적으로 잉크제트 도공지에 일반적으로 사용되는 실리카 3종(Precipitate Silicas; Rhodia silica, Korea)을 사용하였으며, 이들의 형상과 특성을 Fig. 5와 Table 2에 나타내었다. 또한 바인더로는 강한 친수성을 나타내는 PVA(Polyvinyl Alcohol; PVA-117, Kuraray, Japan)를 사용하였으며, 도공액의 pH를 조절하기 위하여 10% NaOH를 사용하였다.

2.2.2 실험방법

(가) 잉크제트용 염료잉크와 안료잉크의 표면장력 측정

종지와 수성잉크의 흡수특성을 평가하기 위해 염료잉크와 안료잉크의 표면장력을 측정하였다. 잉크제트용 수성잉크의 표면장력은 접촉각 측정기를

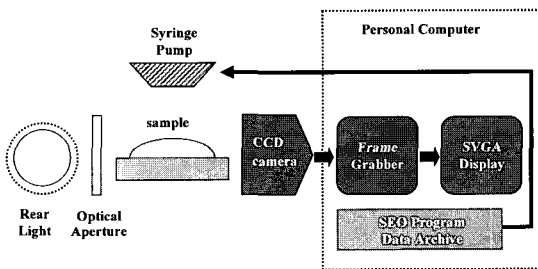


Fig. 4 The outline of dynamic contact angle measuring system.

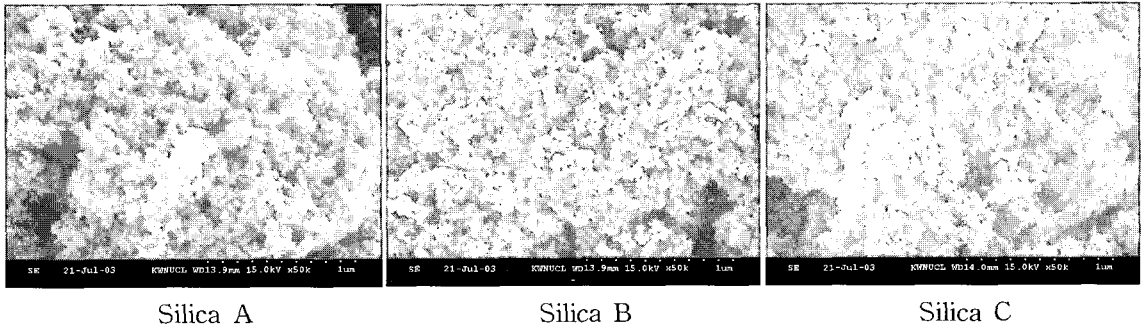


Fig. 5. SEM photograph of precipitate silica.

Table 3. Coating color formulation for ink jet

Components	Ingredients	Parts on pigment 100
Pigment	Precipitate Silicas	100
Binder	PVA(PVA-117®)	30
Additives	Dispersant(WY-117®)	0.2
	NaOH(10%)	0.15

이용하여 측정하였다.

바늘 끝에 잉크방울을 형성시킨 후, 사용된 잉크의 밀도값과 공기중의 밀도값의 차이를 입력하면 잉크의 표면장력이 자동으로 분석된다. 이와 같이 사용되는 액체의 표면장력을 측정함으로써 종이의 표면에너지 및 종이와 액체 상호간의 흡수특성을 평가할 수 있는 액체의 젖음 에너지 및 퍼짐 계수를 산출할 수 있다.⁵⁾

(나) 잉크젯 도공지의 제조

실리카계 안료를 분산시킨 후, 바인더 및 기타 첨가제를 투입하여 고속교반기(Kadymill, Kady International, U.S.A)로 30분간 교반시켜 약 15%의 고형분으로 잉크젯용 도공액을 제조하였으며, 그 배합비율은 Table 3에 나타난 바와 같다.

도공지는 실험실용 반자동 코터(K-control coater, RK print coat instruments Ltd.)를 이용하여 평면 도공량 8±1 g/m²을 도포하고, 105℃에서 30초간 열풍건조 처리를 실시하여 제조하였다.

(다) 잉크젯 도공지의 흡수특성 및 인쇄특성 평가

제조된 3종의 도공지에 염료잉크와 안료잉크 각각의 접촉각을 측정하여 종이와 잉크의 흡수특성을 평가하였다. 종이 위에 액적이 형성되기 시작한 시

점부터 시간에 따른 종지와 잉크의 접합면의 길이를 측정하여 잉크의 번짐을 나타내는 척도로 사용하였으며, 각 잉크의 표면장력과 접촉각을 이용하여 젖음 에너지 및 번짐 계수를 산출하였다.

또한 각각 제조된 도공지에 안료잉크(HP C1823D color ink)를 사용하는 HP deskjet 710C 프린터와 염료잉크(black ink cartridge)를 사용하는 Epson stylus color II 프린터로 인쇄하여 인쇄물의 선명도를 나타내는 광학적 농도를 측정하였다. 또한 화상분석기(BMI Plus, BumMI Universe Co., LTD)에 장착되어 있는 CCD camera를 광학 현미경에 연결하여 망점을 촬영한 후, 흑백영상 전환, 흑백영상의 이치화, 영상반전이라는 분석절차를 거쳐 망점의 형상을 관찰하였으며, 망점의 면적과 테둘레의 길이를 측정하여 진원도(shape factor)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각 측정장치를 이용한 흡수특성 평가

일반 PPC용지와 고풍택 잉크젯 전용지에 대하여 염료잉크와 안료잉크를 각각 떨어뜨려 시간경

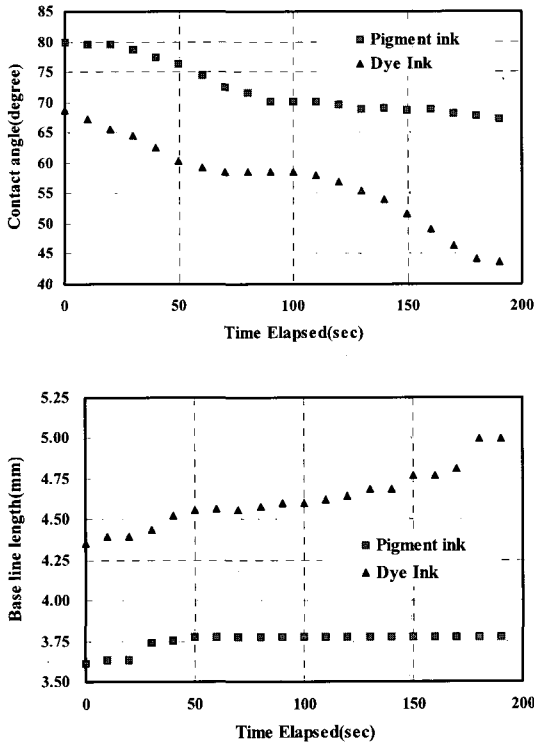


Fig. 6. Contact angle and base line variation of PPC with time elapsed(sec).

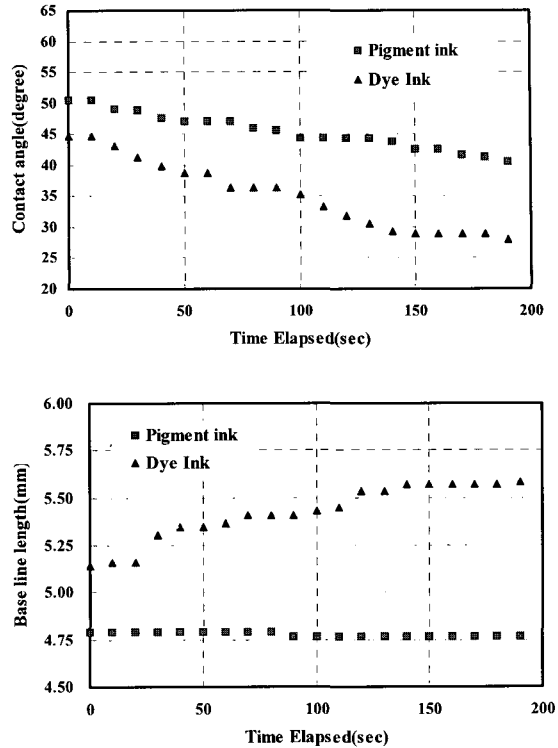


Fig. 7. Contact angle and base line variation of glossy ink-jet paper with time elapsed(sec).

과에 따른 접촉각의 변화를 측정하였다.

Fig. 6에 나타낸 PPC의 접촉각 및 접합면의 길이변화를 볼 때, 높은 초기 접촉각으로 낮은 젖음특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 잉크의 접촉각은 시간변화에 따라 비례하다가 잉크의 침투가 평형에 달하면 비례관계가 형성되지 않아 Lucas-Washburn 가설에 한계를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 그 원인으로는 잉크의 침투로 인해 섬유가 팽창하여 잉크의 침투 경로가 차단된 것으로 생각되며, 그 이후로는 섬유가 포화되어 다시 시간경과에 따라 비례하는 것으로 생각된다.

또한 안료잉크는 접촉각의 변화가 적고, 일정시간이 지난 후에는 물방울의 번짐이 거의 없는데 반하여 염료잉크는 시간에 따른 접촉각의 변화가 크고, 잉크방울의 번짐이 안료잉크에 비해 큰 것을 알 수 있다.

고광택 잉크제트 전용지의 경우(Fig. 7), 상대적

으로 낮은 초기 접촉각을 가지면서, 시간에 따른 접촉각의 변화율도 크게 나타나 상당히 우수한 흡수특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 염료잉크와 안료잉크의 흡수거동은 PPC의 경우와 유사하면서도 안료잉크의 번짐에 대해서는 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

3.2 잉크제트 도공지의 흡수특성 및 인쇄특성 평가

각각 제조된 도공지에 염료잉크와 안료잉크의 흡수특성을 평가하기 위하여 시간에 따른 접촉각의 정시변화를 측정한 후, 잉크 각각의 표면장력을 적용하여 젖음 에너지와 번짐 계수를 산출하여 Fig. 8~11에 나타내었다.

전체적으로 안료잉크의 경우, 염료잉크의 초기 접촉각보다 약 7~10°정도 높은 값을 나타내었다. 또한 염료잉크의 경우 상대적으로 빠른 흡수속도를

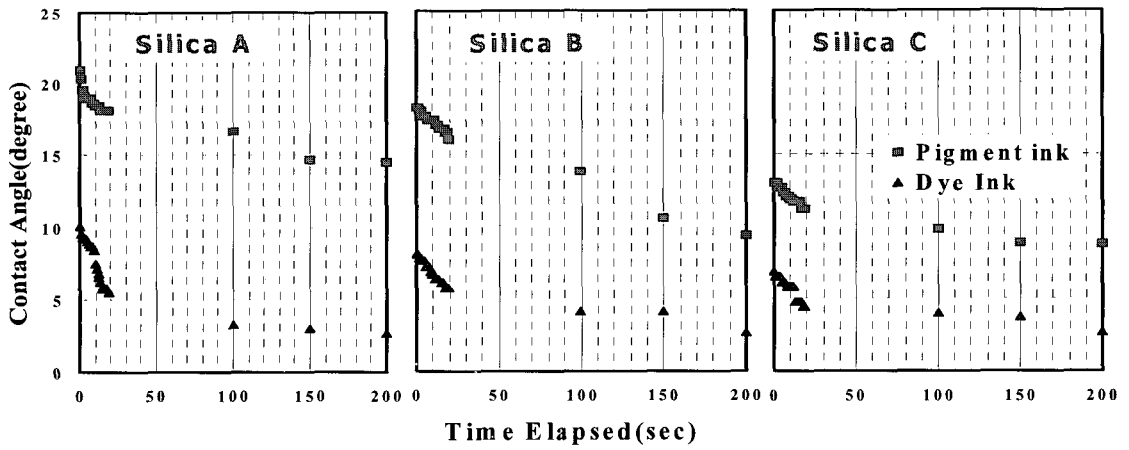


Fig. 8. Contact angle of ink-jet coated paper with time elapsed(sec).

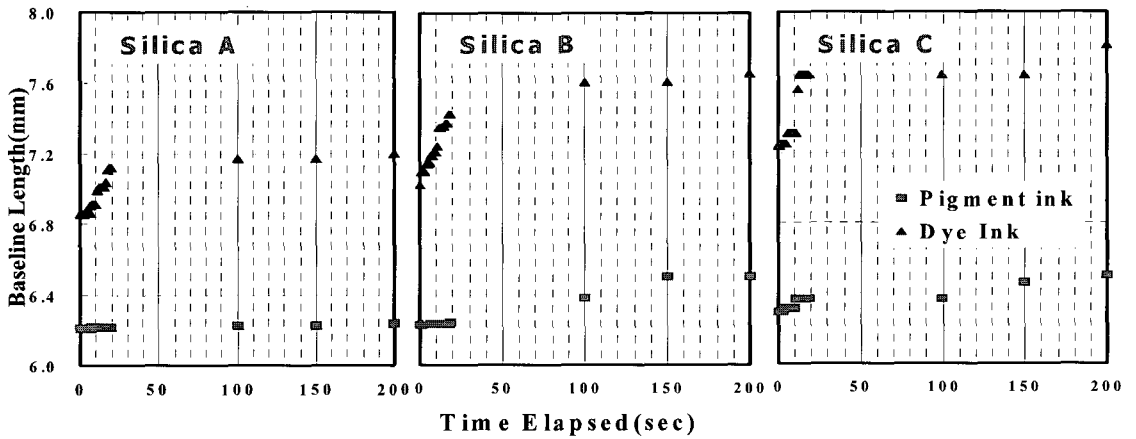


Fig. 9. Baseline length of ink-jet coated paper with time elapsed(sec).

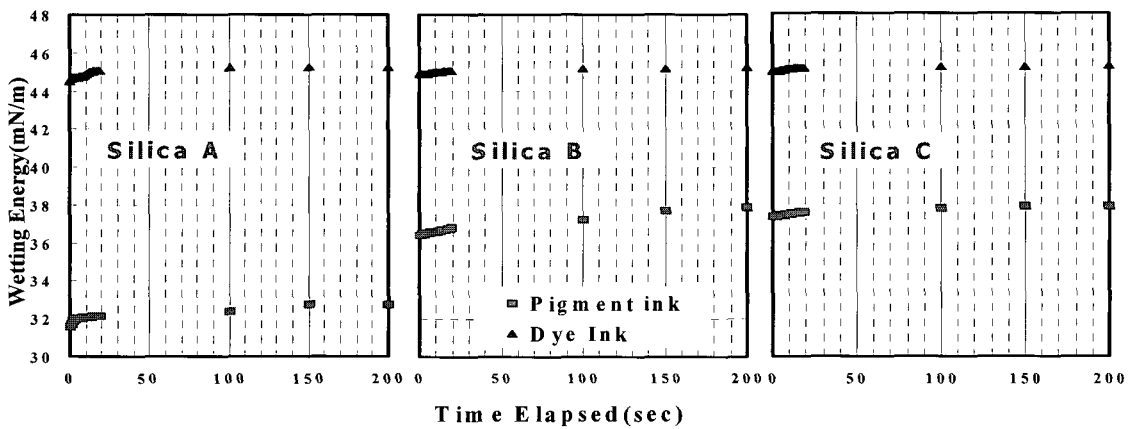


Fig. 10. Wetting energy of ink-jet coated paper with time elapsed(sec).

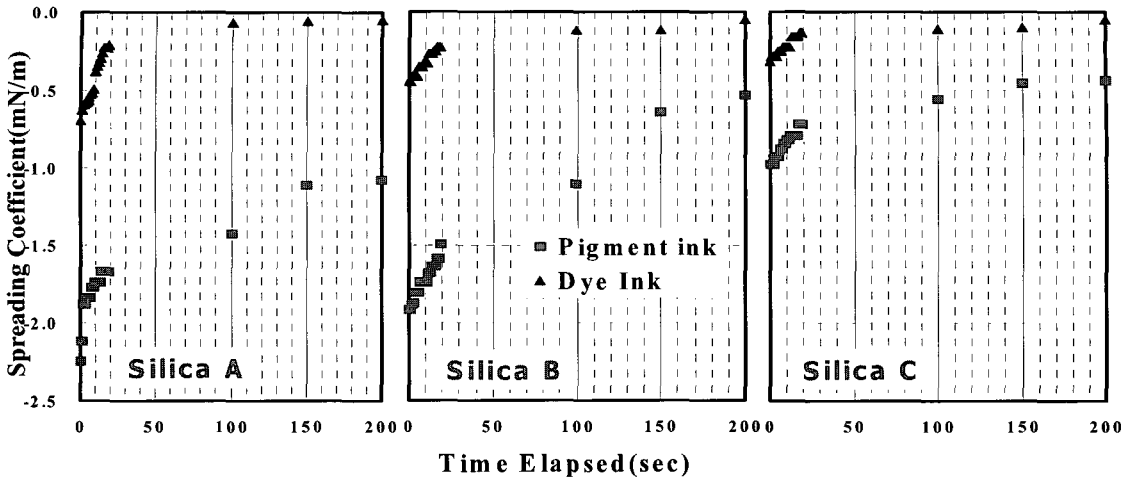


Fig. 11. Spreading Coefficient of ink-jet coated paper with time elapsed(sec).

나타내면서 높은 번짐 계수를 나타내는 것을 알 수 있었다.

실리카의 입자크기에 따른 흡수특성을 비교해 볼 때, 염료잉크는 실리카의 입자크기가 클수록 젖음 에너지의 큰 변화를 관찰할 수 없었지만, 안료잉크의 경우는 실리카의 입자크기가 커질수록 젖음 에너지는 증가하는 것을 알 수 있다. 젖음 에너지가 높다는 것은 낮은 접촉각을 의미하기 때문에 잉크의 초기 침투가 큰 것으로 생각할 수 있다.⁶⁾

안료잉크 내의 안료성분은 일반적으로 10 nm에서 500 nm로 조절되는데,¹⁾ 실리카계 도공지의 공극이 작을 경우, 잉크 내의 비휘발 성분만 도공층 내부로 침투하고, 도공층 표면에 잔류하게 되는 안료입자의 응집체는 도공층의 공극을 막아 모세관 현상에 의한 흡수거동이 감소되며, 이러한 원인으로 비휘발의 침투거동도 제한될 것으로 생각된다.

그러나 실리카의 입자크기가 커짐에 따라 이러한 경향이 감소되어 초기 접촉각이 감소되고, 이에 따라 젖음 에너지는 증가하는 것으로 생각된다.

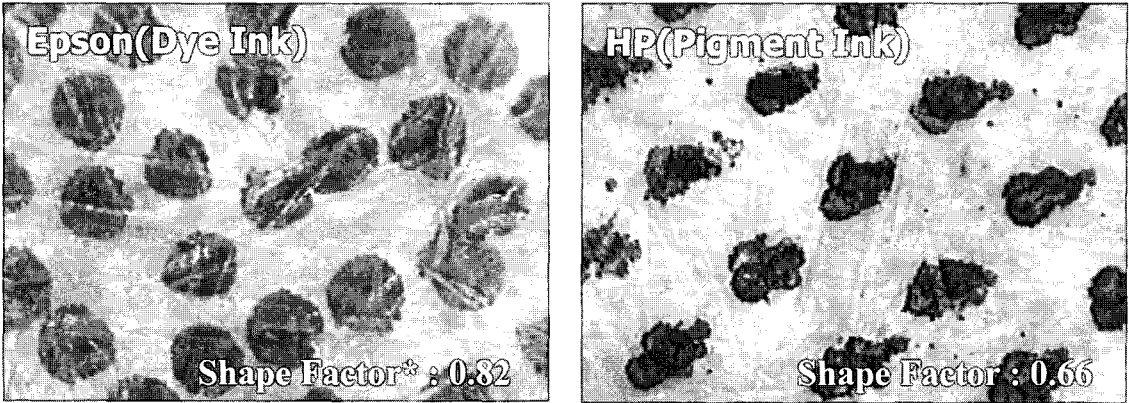
잉크젯 인쇄에 있어서 수성잉크에 의한 초기 접촉각은 잉크의 번짐을 최소화하기 위해서 커야되고, 접촉각의 변화율도 커야 우수한 흡수특성을 나타낸다.⁷⁾ 번짐 계수의 결과에서도 볼 수 있듯이 실리카의 입자크기가 작을수록 높은 초기 접촉각을 가지면서 번짐 계수값은 작은 것을 알 수 있으며,

이러한 경향은 안료잉크에서 크게 나타났다.

Fig. 12는 염료잉크를 사용하는 Epson 프린터와 안료잉크를 사용하는 HP 프린터로 흑색영역을 인쇄하여 망점의 형상 및 진원도를 나타내었다. 빠른 잉크의 침투 및 건조특성을 나타내는 염료잉크의 경우 높은 진원도를 가지는 망점을 형성하는 반면, 안료잉크의 경우는 상대적으로 낮은 진원도를 가지는 망점이 인쇄된 것을 관찰할 수 있었으며, 육안으로도 잉크에 따른 인쇄물의 선명도의 차이를 볼 수 있었다.

Fig. 13은 실리카의 입자크기에 따른 광학적 농도를 측정하였다. 염료잉크를 사용하는 Epson 프린터로 인쇄한 경우에는 광학적 농도값의 변화가 없는 반면, 안료잉크를 사용하는 HP 프린터로 인쇄하였을 때는 실리카의 입자크기 즉, 도공층의 공극이 커짐에 따라 광학적 농도값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 위에서 설명한 바와 같이 염료잉크보다 안료잉크를 사용하였을 경우 광학적 농도값이 크게 나타났고, 염료잉크와는 달리 안료잉크는 도공층의 공극이 커짐에 따라 표면에 잔류하는 잉크의 안료성분이 감소하기 때문에 광학적 농도값은 점차 감소되는 것으로 생각된다.

한편 잉크의 관점에서 볼 때, 잉크의 안료입자가 크면 내광성을 높이고 표면에 잔류하는 잉크량을 높여 인쇄물의 선명도를 높게 하지만 프린터의 노



* Shape Factor = $4\pi \times (\text{Area}) / (\text{Perimeter})^2$

Fig. 12. Dot shape and shape factor of printed dots on the coated paper(silica A).

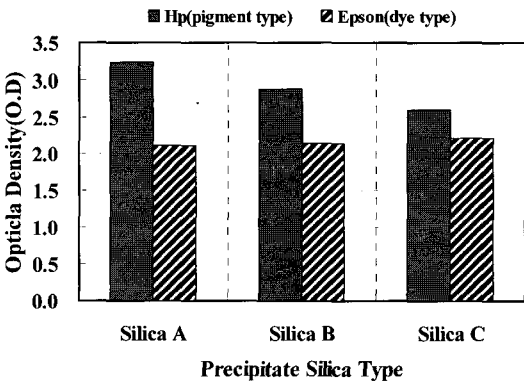


Fig. 13. Optical density of printing with pigment and dye ink.

줄을 막는 문제점을 가지고 있다. 반면에 안료입자의 크기가 너무 작으면 잉크의 점도를 상승시켜 잉크의 유동성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그러므로 종이의 특성, 잉크의 특성 또한 종지와 잉크의 상호작용 모두를 고려하여 안료잉크의 입자특성을 제어한다면 보다 고품질의 인쇄물을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

잉크젯의 흡수특성을 평가하기 위해 접촉각 이론을 적용하여 자동으로 계측한 결과, 접촉각 뿐만 아니라 잉크와 종이 접합면의 길이, 액적의 부피

등을 측정할 수 있었으며, 각 잉크의 표면장력을 적용하여 젖음에너지 및 번짐계수를 산출할 수 있었다. 이러한 측정들은 잉크젯 용지의 흡수특성을 평가하는데 매우 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

보통지의 경우와는 달리 잉크젯 전용지의 경우에는 충분히 높은 초기 접촉각을 나타내면서 빠르고 우수한 흡수특성을 나타내는 것을 알 수 있었으며, 용액상태로 존재하는 염료잉크와는 달리 수백 nm 크기의 안료로 구성된 안료잉크는 낮은 침투속도를 나타내면서 안료입자가 표면에 잔류하여 높은 광학적 농도를 나타내었다. 그러나 도공층의 공극이 커짐에 따라 안료입자가 도공층 내로 침투되어 높은 젖음 특성 및 광학적 농도의 감소를 나타내는 것을 확인하였다.

이렇게 평가한 염료잉크와 안료잉크의 특성을 살펴보면, 염료잉크는 빠른 침투, 건조로 접촉각의 변화율이 안료잉크보다 크기 때문에 원에 가까운 망점을 형성하는데 효과적으로 판단되고, 안료잉크의 경우는 잉크 내 안료입자가 분산상태로 존재하기 때문에 번짐을 최소화할 수 있도록 높은 초기 접촉각을 나타내고, 종이 표면에 잉크 내 색재가 잔류하여 높은 광학적 농도로 선명한 고화질의 인쇄 품질을 나타낼 것으로 사료된다.

또한 안료잉크는 내수성 및 내광성이 우수한 것으로 알려져 있으며, 잉크 내에 존재하는 안료의 크기를 제어할 수 있기 때문에 잉크의 측면에서 볼

때 고품위의 인자품질을 나타내는데 효과적으로 대처할 수 있을 것으로 생각된다.

인용문헌

1. Jurgens, M. C., Preservation of Ink Jet Hardcopies, August 27 (1999).
2. Morea-Swift, G. and Jones, H., The use of synthetic silicas in coated media for ink-jet printing, TAPPI Coating Conference and Trade Fair, pp. 317-328 (2000).
3. Neimo, L., Internal sizing of paper, in "Papermaking Chemistry", Book 4, Papermaking Science and Technology, pp. 152-158 (1999).
4. Heimenz, P. C., Surface tension and contact angle, in "Principles of Colloid and Surface Chemistry", pp. 287-352 (1986).
5. "Administrative Software Guide", Surface & Electro-Optics Corporation (2002).
6. Chapman, D. M., Coating structure effect on ink-jet print quality, TAPPI Coating Conference Proceedings, p.173 (1997).
7. "고품질 잉크젯 인쇄를 위한 종이의 기본적 과제", The Paper Industry Journal, 311(8), pp. 75-79 (1998).