

## 유기 염료-무기 실리카 하이브리드 안료의 제조와 분산잉크로서 응용

전영민 · 김종규 · 공명선<sup>†</sup>

단국대학교 화학과

### Preparation of Organic Dye-Inorganic Silica Hybrid Pigment and It's Application for Inkjet Dispersion Ink

Young-Min Jeon, Jong-Gyu Kim and Myoung-Seon Gong<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(2006년 5월 22일 접수, 2006년 7월 4일 최종수정문 접수)

**Abstracts** Studies were performed on preparation of organic-inorganic hybrid silica dye in a dispersing ink system. The silica was subjected to surface modification using 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) in order to promote the chemical reactivity of the raw silica. On the surfaces of the aminosilane-functionalised silica, red vinylsulfone-containing azo dye was adsorbed. The dye was found to have chemically reacted with the aminosilane-grafted silica surface, which was proven by FT-IR spectra. Studies on morphology and microstructure were performed employing scanning electron microscopy. The SEM micrographs and particle size distributions showed that a homogeneous pigment can be obtained employing silica as a core. Particle size distribution was also examined using the technique of dynamic light scattering. The ensuing pigment was subjected to various physicochemical evaluation such as inkjet property, storage stability, color change as inkjet ink using printer, spectrophotometric, microscopic techniques. Studies on hybrid dyes from the silica surface demonstrated that, in general, stable pigments for inkjet dispersion ink were obtained.

**Key words** silica, hybrid pigment, azo dye, inkjet dispersion ink.

### 1. 서 론

실리카는 과거로부터 나노 입자의 형태로 널리 상용화 되어 왔다. 나노-실리카는 단열재, 특수도료, 염료, 잉크, 광선유, 태양전지, 실리콘 등의 첨가제, 반도체 웨이퍼의 연마제, 화장품 보습제, 고분자의 핵제, 반도체 방지용 에폭시의 충전제, 맥주용 안정제, 콘크리트 강화제 등까지 활용될 수 있다. 이러한 용도로서 실리카 표면의 구조와 반응성에 대하여 광범위하게 연구되어 왔으며 이러한 연구의 결과로 실리카는 광범위하게 변용될 수 있으며 그 표면이 새로운 기능을 가지는 유기화합물을 포함하여 새로운 기능을 수행할 수 있다.<sup>1-6)</sup>

실란 커플링제로서 aminosilane으로 변형된 실리카는 aldehyde, ketone 또는 ester와 같은 carbonyl기와 반응할 수 있어서 실리카를 다양하게 변용하여 응용할 수 있다.<sup>3)</sup> 또한 산업적으로 고분자의 충전제로 크게 활용되어 왔으며 최근에는 유기 안료나 염료계의 커플링제로서 빈도 높게 사용이 검토되고 있다. 이러한 과정은 실리카를 착색하는 공정에서 염료가 실란커플링제를 포함하는

실리카와 반응하는 단계를 포함하고 있다.<sup>7-11)</sup> 이러한 단계가 지난 후 실리카 입자는 실란커플링제에 의하여 염료와 공유결합을 이루며 결합되어 있어 그 표면이 염료 단위를 포함하는 실리카를 얻을 수 있으며, 특히 유기용매에 용해되지 않아 잉크젯 프린터용 잉크, DTP용 잉크, 세인트 및 토너의 착색 성분으로서 특성 등도 좋을 수 있어 응용성이 기대된다.<sup>12-18)</sup> 또한 피크먼트 입자가 수십 nm이하로 분산되면 빛을 투과시켜 투명성을 증가시키기 때문에 LCD의 컬러필터용 안료로 사용될 수 있으며, 색의 강도(tinting strength)나 안정성과 같은 피크먼트로서의 기본적 성질을 향상시킬 수 있다. 특히 잘 조절된 입자의 크기나 모양도 요구되는데 이러한 피크먼트를 실리카 핵을 포함하는 피크먼트에서 얻으려는 연구가 진행되고 있으며 기능성 충전제나 나노 복합체 제조 등에 활용될 수 있다.<sup>19,20)</sup>

염료를 분산시켜 잉크젯 잉크나 날염을 위한 분산성 잉크를 제조할 때에 안정된 콜로이드를 만드는 것이 중요하다. 그러나 안정한 콜로이드를 얻는 것은 매우 어렵기 때문에, 특별한 분산공정 즉 밀링(milling) 공정을 거쳐야 한다. 특히 분산성 잉크를 제조하기 위해서는 수계에서 염료와 분산제를 호모믹싱(homo mixing)한 다음 습

<sup>†</sup>E-Mail : msgong@dankook.ac.kr

식 bead mill이나 pressure mill 등을 통하여 분산한다. 이후 미립화 하여 만든 콜로이드를 적당하게 안정제 및 계면활성제를 넣고 배합하여 제조한다. 이와 같이 복잡한 공정을 거침에도 불구하고 분산안료가 이용되는 것은 잉크젯 헤드의 특성상 잉크의 점도가 낮아야 하기 때문이다. 기존 염료의 경우 색농도를 높이기 위해서는 염료의 양을 늘리면 잉크의 점도가 상승하게 되며 이를 방지하기 위해 콜로이드의 상태로 존재하여야만 점도의 상승이 크게 일어나지 않아 잉크화 할 수 있다. 분산안료는 분산염료를 색소로 하여 물에 색소와 분산제를 투입하여 분산시킨 다음 첨가제를 넣고 잉크화 한다. 특히 세라믹 코어에 염료를 반응시켜 하이브리드 피그먼트를 얻으려는 연구가 활발히 진행되어왔다.<sup>7,21-25)</sup>

본 연구에서는 상기 유기안료의 용해에 의하여 야기되는 특성을 제거하고 특히 나노입자로서 안정한 분산 안료를 이룰 수 있는 목적으로 실리카 나노 입자에 아미노실란으로 표면 처리하여 미닐실존계 반응성 염료를 반응시켜 나노 하이브리드 실리카 안료를 제조하였다. 이를 일반 유기 안료의 분산 조건에서 분산하여 분산성 피그먼트 안료로서의 여러 가지 기본 성능을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시약 및 기기

Silica 원료는 Aerosil 200(Aldrich Chem. Co.) 시약용 재품을 그대로 사용하였으며 실리카 표면처리를 위한 실란 커플링제는 3-aminopropyltrimethoxysilane(APTMS, Aldrich Chem. Co.)을 사용하였다. 그 밖에 메탄올, 그리고 아세트산은 시약용 재품을 그대로 사용하였다. 분산제 겸 바인더는 아크릴산 공중합체인 J-67(Johnson & Johnson Co. Ltd.)를 사용하였다. 입자의 크기는 동적 광산란을 이용한 Zeta Plus Apparatus(Brookhaven Instruments Corp.)를 사용하여 측정하였다. FT-IR 스펙트러는 Biorad exaliber FTS-3000MX spectrophotometer를 사용하여 얻었다. 원료 실리카와 기능화된 실리카는 Carlo-Erba EA 1108 장치로 정량 원소분석(C, H, N and S analysis)을 실시하여 얻었다. Nano-sized composite pigment의 분산은 Wiely A. Bachofen(Swiss)사의 DYNO-MILL KDL A를 사용하였다. UV/Vis 스펙트러는 Shimadzu 1601PC를 사용하여 chloroform 용매에 용해하거나 분산시켜 흡광도를 측정하여 얻었다. 표면장력은 표면장력계 Surface Tensiomat 21(Fisher Scientific Inc.)로 측정하였으며, 점도는 DV-II+viscometer(Brookfield Inc.)를 사용하여 측정하였다. 색변화도 ΔE의 측정은 Spectrodensito Meter(Q.A Rite 500 Series)를 이용하였다. 잉크 도출 테스트는 Epson printer(Stylus Color 1290)을 사용하였다.

### 2.2 적색 아조염료의 제조

4-Aminophenyl vinylsulfone(18.3 g, 0.1 mol)을 증류수(100 mL)에 분산하고 교반하며 HCl (6 N, 30 mL)을 서서히 적하하여 용해하였다. 염용을 사용하여 5°C 이하로 냉각한 후 sodium nitrite(15%, 70 mL) 수용액을 교반하며 15분 동안에 서서히 적하하였다. 생성된 디아조늄염에 2-dimethylamino-4-acetylmino anisole(23.4 g, 0.1 mol)을 녹인 sodium hydroxide 용액(10%, 150 mL)을 혼합하여 3~5°C를 유지하며 격렬하게 교반하여 40분 동안 커플링 반응을 진행하였다. 최종적으로 반응 혼합물을 HCl (2 N)을 첨가하여 중화시킨 후 반응을 종결하였다. 침전된 아조염료를 여과하고 여러 차례 증류수로 세정한 후 킬링을 사용하여 정제하였다.

Yield 86%. IR (KBr): 3350-3400 (N-H), 3050-3010 (aromatic C-H and vinyl C-H), 2890-1850 (aliphatic C-H), 1726 (C=O), 1694 (N=N), 1662 (C=C), 1305 (SO<sub>2</sub>), 1250-1050 (C-N and C-O)cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ= 10.05 (s, 1H, -CONH-), 7.98, 7.90 (2 d, 4H, aromatic protons in -SO<sub>2</sub>-Ph-N=N-), 8.20, 7.30 (2 s, 2H, aromatic protons in coupler), 7.17, 6.17, 5.71 (s, m, d, 3H, vinyl protons), 3.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-), 3.10 (q, 4H, 2 -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.3 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CONH-), 1.13 (t, 6H, 2 -N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). UV-vis: λ<sub>max</sub>=408 nm. Anal. Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S(417.504); C, 57.54; H, 13.42; N, 13.42; S, 7.68. Found: C, 57.58; H, 13.85; N, 13.32; S, 7.62.

### 2.3 실리카의 아미노실란 처리

미이커(1000 mL)에 APTMS(10 g), 메탄올(350 g) 그리고 1 M의 아세트산(150 g)을 넣고 고속교반기(homogenizer)를 사용하여 10000 rpm, 25°C, 30분 동안 혼합하여 알콕시 실란의 가수분해 반응을 진행하였다. 다음 평균입径이 14 nm인 Aerosil 200 실리카 (50 g)를 30분에 걸쳐서 조금씩 연속적으로 투입하면서 2시간 동안 교반 혼합하여 표면반응을 진행하였다. 이 후 원심분리기를 이용하여 실리카 표면에 부착하지 않은 여분의 APTMS를 1차 제거하였으며 계속하여 메탄올로 세정한 후 과량의 증류수 (2 L)로 90°C에서 25 min 동안 잘 분산한 다음 원심분리 여과하였다. 최종 아미노실란 처리된 실리카는 120°C에서 2시간 동안 유지하여 건조하여 얻었다.

### 2.4 적색 하이브리드 안료의 제조

콘덴서가 설치된 둥근바닥 플라스크(250 mL)에 상기 아미노실란 표면 처리된 실리카(5 g)를 메탄올(100 mL)에 교반하며 분산시켰다. 여기에 과량의 미닐실존계 반응성 적색 아조 염료(1 g)을 첨가한 후 약 12시간 정도 환류시켰다. 반응이 완료되면 원심분리기를 이용하여 반응된 유기 하이브리드 실리카를 여과 분리하고 기 반응 반응

성 염료를 1차 제거하였다. 염료가 결합된 실리카를 methylene chloride로 적색의 염료가 용출되어 나오지 않을 때까지 세척하여 최종 적색 염료가 결합된 유-무기 하이브리드 피그먼트를 제조하였다.

### 2.5 나노 안료 분산액의 제조

먼저 플라스크 (500 mL)에 결합제 겸 분산제인 J-67 (8.3 g) 그리고 증류수 (185 mL)를 넣고 교반하면서 pH가 8.5 정도 유지되도록 potassium hydroxide를 넣어 중화하면서 용해하였다. 이 용액에 나노 분말 복합 안료 (25 g)과 소포제로서 Sulfinol 504 (0.08 g)을 넣어 자석 교반기로 30분 동안 안료를 가분산하였다. Dyno-Mill KDL A 밀 (mill) 분산기에  $ZrO_2$  (0.5 mm) 비드가 80% 충전되어 있는 상태에서 순환하면서 25°C에서 30분 동안 밀 분산하여 피그먼트 분산 액을 제조하였다. 상기 분산액 20%, 에틸렌글리콜 20%, 글리세린 10%, Pluronic L62 (BASF Co.) 1% 그리고 증류수 49%를 혼합하여 테프론(PTFE) 재질의 막 필터(Advantec MFS, Inc, Pore size 0.45  $\mu\text{m}$ )를 사용하여 여과함으로써 불순물 및 분쇄되지 않은 염료 입자를 제거하였으며 이 상태에서 잉크젯 잉크의 표면장력과 점도를 측정하였다.

### 2.6 분산 잉크의 안정성 평가

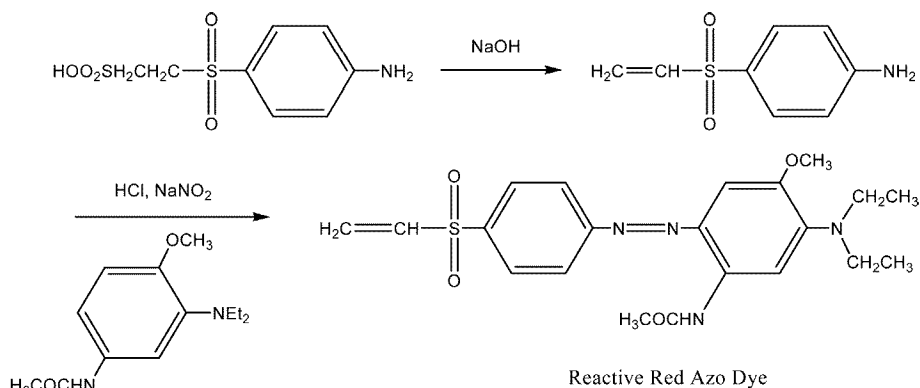
피그먼트 분산잉크의 안정성은 분산잉크 (15 mL)를 바이알 (20 mL)에 넣고 밀봉하고 80°C의 오븐에 8주간 보관 후 물성 변화를 측정하거나 침전물 발생을 필터를 사용하여 여과되지 않은 응집된 피그먼트의 비율을 측정하여 평가하였다. 필터는 테프론(PTFE) 재질의 막 필터를 사용하여 여과함으로써 응집된 염료 입자를 제거한 후 무게를 측정하여 평가하였다. 인쇄물의 색변화는 인쇄물을 60°C 오븐에 7주간 보관한 후 즉시 출력한 인쇄물과의 색변화를 측정하였다. 색밀도는 Spectrodensito Meter(Q.A Rite 500)을 이용하여 측정 후 계산하여 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

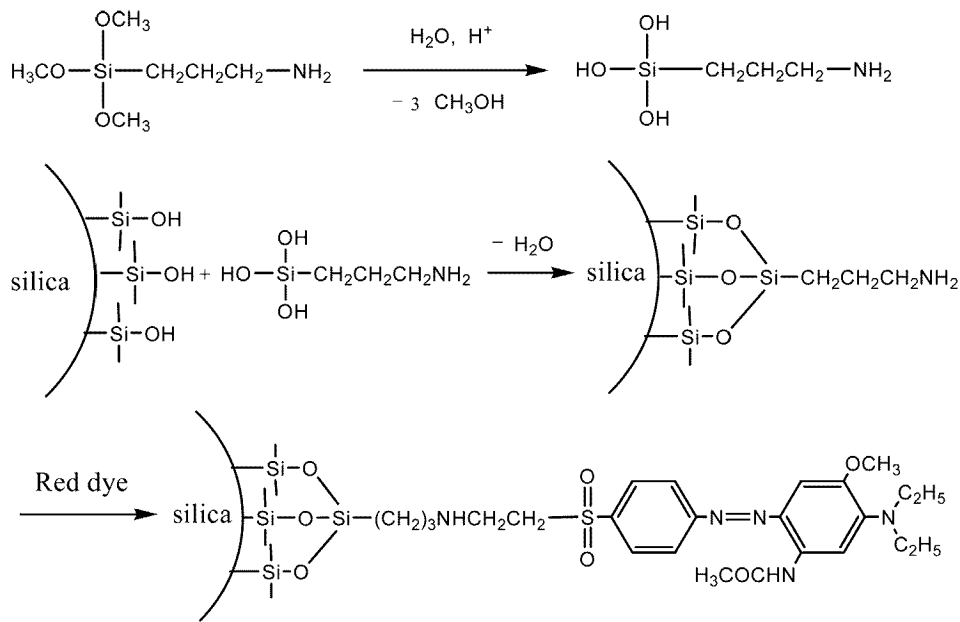
비닐설폰 반응성 작용기를 가지는 적색 아조염료는 Scheme 1에 나타난 바와 같이 4-aminophenyl vinyl-sulfone과 커플러로서 2-dimethylamino-4-acetylamino anisole의 아조커플링 반응에 의하여 86%의 수율로 합성하였다. 염료의 화학 구조 분석은  $^1\text{H NMR}$ , IR 그리고 원소분석에 의하여 확인하였다. FT-IR 스펙트럼에서, 1662, 1694 그리고  $1726\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수밴드는 반응성 염료의 비닐기, 아조기 그리고 아마이드의 카르보닐기가 나타남을 확인할 수 있었으며 그 밖에 sulfone의 S=O 결합의 흡수밴드는  $1305\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타남을 확인할 수 있었다.  $^1\text{H NMR}$  스펙트럼에서 7.17, 6.17 그리고 5.71 ppm에서 비닐기의 3개의 양성자 피크를 확인할 수 있었으며, 10.05 ppm에서 아마이드의 N-H 흡수밴드를 확인할 수 있었다. 또한 염료의 원소분석의 결과는 모두 예상된 화학 구조의 값과 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

처리되지 않은 원료 실리카는 염료 용액과의 단순한 흡착이 될 뿐, 염료와의 화학반응은 진행되지 않았다. 그러므로 실리카에 단순히 흡착된 염료는 methylene chloride로 세척할 때 모두 용해됨을 확인할 수 있었다. 비닐설폰 반응기를 가지는 염료는 알킬아민과 Michael 첨가반응이 쉽게 진행되어 2차 또는 3차 아민을 형성하는 성질이 있다.<sup>26-29</sup> 실리카 표면에 이러한 염료를 최대한 결합시켜 색조가 높은 유-무기 하이브리드 피그먼트를 제조하기 위해서는 실리카 표면에 가능한 많은 아미노실란을 반응시켜야 한다. 본 연구에서는 이전에 보고된 방법과 같이 APTMS로 표면 처리를 진행하였다.<sup>18</sup> 또한 아미노실란과의 반응은 실리카 표면에 소수성을 부여하기 때문에 염료와 반응할 때 사용한 에탄올에 분산 및 혼화성을 증가시켜 염료와의 효율적인 반응이 진행됨을 알 수 있었다.

실리카 표면에 염료와 반응할 수 있는 반응성 아미노기의 도입은 Scheme 2에 나타난 바와 같이 실리카 표면



Scheme 1



Scheme II

의 실라놀(silanol)기와 알콕시 실란이 산에 의하여 가수 분해되어 생성된 실라놀과의 축합반응에 의하여 진행된다. 따라서 실리카 표면과 아미노실란의 반응은 알콕시 실란의 양이 증가 할수록 실리카 표면의 실라놀 사이의 반응도 증가하게 된다. 본 연구에서 처리되지 않은 실리카의 표면적은  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며 bulk density는  $1.95 \text{ g}/\text{cm}^3$ , 평균 입자 크기는  $14 \text{ nm}$  표면 pH는 3.7-4.7인 실리카를 사용하였으며 표면과 충분히 반응할 수 있도록 실리카 증량에 대해 20 wt%의 APTMS를 사용하였다. 과량의 아미노실란끼리의 축합이 진행되거나 실리카 입자들을 응집시키는 작용을 하기 때문이다. 아미노 알콕시실란의 표면 처리는 화학적 친화성을 크게 증진 시키는데 이는 표면의 실라놀기를 아미노기로 치환하기 때문이다. Aminosilane이 처리된 실리카의 표면에 반응성 비닐설폰을 포함하는 아조염료의 흡착은 매우 효과적으로 일어났으며 이것은 Scheme 2에 나타난 바와 같이 실리카 표면의 아미노기와 적색 염료의 비닐기 사이에 공유결합으로 안정한 화학반응이 형성되었음을 보여주고 있다. 가능한 반응기구는 Scheme 2에 나타나 있으며 Michael 첨가반응에 의한 vinylsulfone ( $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ )이 실리카 표면의 아민기가 포함된 커플링제와 반응하여  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-SO}_2-$  결합이 생성되는 것으로 볼 수 있다. 이렇게 생성된 2차아민은 다시 한번 vinylsulfone기와 반응하는 것으로 알려져 있으며 본 연구에서는 과량의 반응성 염료를 사용하였지만 2차 아민까지 충분히 반응은 진행되지 않았다.

실리카, 커플링제 그리고 염료 사이의 반응 여부는 시료를 KBr 펠레트화하여 적외선 스펙트럼을 사용하여 측

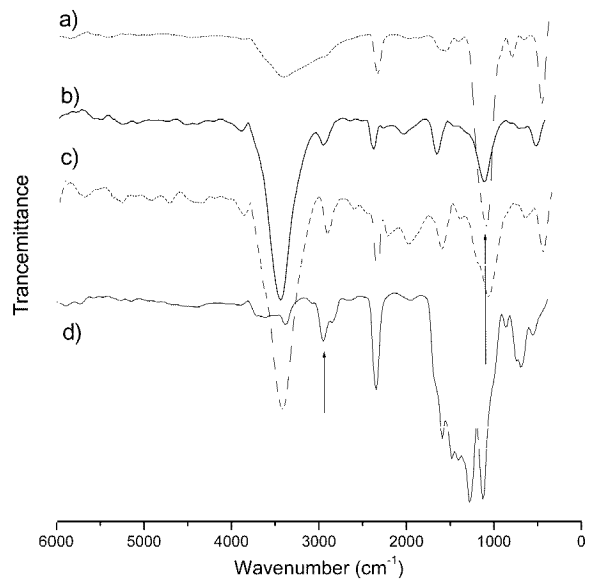
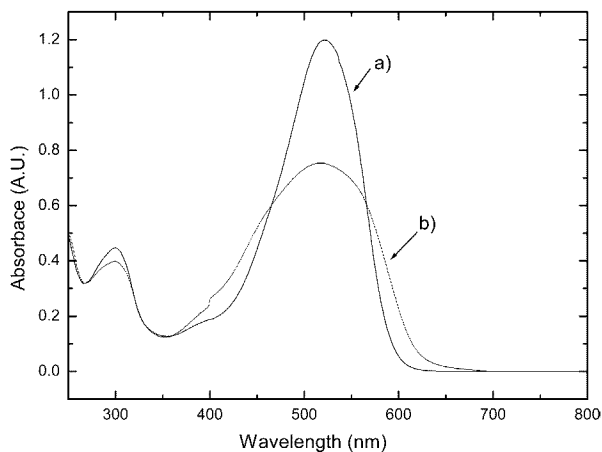


Fig. 1. Superimposed FT-IR spectra of a) Aerosil 200, b) aminosilane-coated silica, c) red dye-coated silica and d) red reactive dye.

정하였다. Fig. 1의 적외선 스펙트라는 순수한 실리카 (Aerosil 200), 아미노실란 처리된 실리카, 적색 염료가 반응된 실리카 그리고 순수한 적색염료를 각각 보여주고 있다. 처리되지 않은 원료 실리카는 Fig. 1(a)에서  $1000\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$  사이의 Si-O 결합의 신축밴드가 강하게 나타나며 전통적인 실리카의 표면과 같은 화학적 특성을 보여 주었다.  $3500 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 밴드는 실리카 표면에 유리된 실라놀기, geminal 또는 vicinal 실라놀 기의

전형적인 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)의 아미노실란이 처리된 실리카의 경우 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  사이에서 보다 강한 흡수밴드가 나타나는데 이는 실라놀기와 반응한 아미노실란의 N-H 흡수밴드를 확인할 수 있는 반면에 2965-2850  $\text{cm}^{-1}$  강한 밴드는 아미노실란의 세개의  $-\text{CH}_2-$  (아미노프로필)기에 의해 나타나는 것으로 추정할 수 있다. 특히 Fig. 1(c)에서 염료가 반응된 실리카의 경우 여전히 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 강한 흡수밴드가 나타나는 것은 1차아민과 vinylsulfone의 반응에 의하여 2차아민이 생성되기 때문이다. 또한 염료의 특성을 나타내는 1694  $\text{cm}^{-1}$  부근의 아조 ( $\text{N}=\text{N}$ )기와 1662  $\text{cm}^{-1}$  부근의 비닐기( $\text{C}=\text{C}$ ) 그리고 방향족 및 지방족 알킬기가 3050-1900  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나 실리카와 하이브리드 결합이 형성됨을 확인할 수 있었다. 염료와 반응할 때 연속적으로 채취한 시료들의 적외선 스펙트럼들은 아미노실란 처리된 실리카의 표면과 염료의 반응이 증가할수록 관련된 적외선 흡수밴드도 증가함을 알 수 있었다. 이러한 증거는 시료로 쓰여진 실리카의 원소 분석에 의해서도 확인할 수 있다. 아미노실란 처리된 실리카와 염료와 하이브리드된 실리카는 원소분석에서 각각 15.1% 그리고 15.7%의 아미노실란과 아조계 적색 염료가 반응했음을 알 수 있었다. 이것은 실리카가 연소가 되지 않고 실리카의 표면에 반응한 유기물만 연소하여 연소가스에 의하여 대략적으로 계산할 수 있었다.

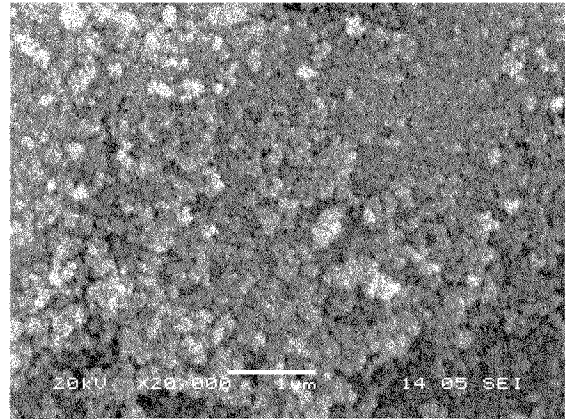
Fig. 2에 나타난 바와 같이 적색 반응성 염료와 실리카 하이브리드 피그먼트의 자외선-가시 스펙트럼에서 모두 특징적인 최대 흡수밴드는 525 nm에서 보여주었으며 이것은 아조벤젠의 양쪽에 강한 전자주개 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )와 전자받개 ( $-\text{SO}_2-$ ) 조색단을 가지는 것에 기인한 것으로 추정된다. 실리카 하이브리드 피그먼트는 클로로포름에 분산시킨 상태에서 얻은 것이며 두개의 흡수 스펙트



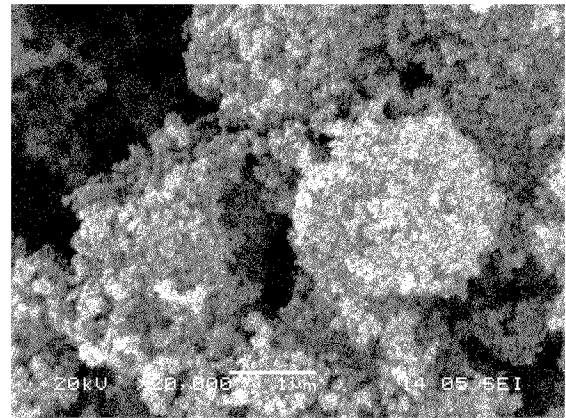
**Fig. 2.** The UV-VIS absorption spectra of a) red vinylsulfone-containing azo dye and b) organic dye-inorganic silica hybrid pigment.

라는 큰 차이가 없었으나 하이브리드 피그먼트가 더 넓은 흡수 밴드를 보여 주었다.

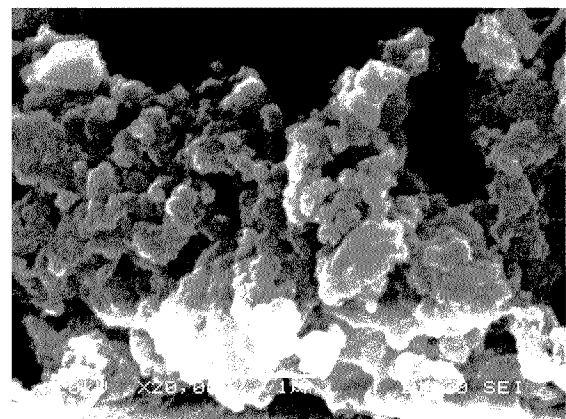
처리가 되지 않은 실리카의 전자현미경 사진은 Fig. 3(a)에 각각 나타나 있다. 입자들이 일정한 모양을 형성하고 있는 것이 아니라 여러 가지 크기의 불규칙한 다각형 모양을 보여주었다. 입자의 크기도 넓은 분포를 가지고 있는데 작은 입자는 수십 나노미터의 크기를 보여



(a)



(b)



(c)

**Fig. 3.** Scanning electron micrograph of a) Aerosil 200, b) aminosilane-coated silica and c) red dye-coated silica.

주고 있으며 이들은 aggregate와 agglomerates임을 보여 주고 있다. 실리카 중량의 20%의 APTMS를 사용하여 표면 처리한 실리카의 입자는 Fig. 3(b)의 SEM 전자현미경 사진에 나타나 있다. 입자의 크기는 순수한 실리카와 비교하여 큰 변화는 없었다. 아미노실란이 처리된 실리카는 물에 분산시켰을 때 처리하지 않은 실리카에 비해 소수성이 증가하여 물에 친화성이 현저하게 저하되었으나 에탄올에는 좋은 친화성을 보여주었다. 적색 염료가 반응된 실리카는 Fig. 3(c)에 나타난 바와 같이 1 μm 이하이지만 원료 실리카나 아미노실란 처리된 실리카보다 입자가 더욱 응집되는 현상을 알 수 있었다.

즉 표면의 아조염료가 소수성을 띄고 있기 때문에 입자들끼리 소수성 결합을 형성하여 입자들이 응집되어 큰 agglomerates를 형성하여 큰 입자 형태로 나타남을 알 수 있었다. 입자 모양은 역시 다각형의 매우 불균일한 입자가 형성됨을 확인할 수 있었다.

유-무기 하이브리드 실리카 안료를 이용한 분산액의 제조는 물을 분산매로 사용하였으며 분산제 겸 바인더로서 유기안료의 분산제로 널리 사용되는 아크릴산을 포함하

는 공중합체를 적용하였다. 이 바인더는 그대로 물에 용해되지 않기 때문에 카르복시기를 염기로 중화시켜 용해하여야 하며 전체 수용액은 pH 9-10 사이의 약알칼리성을 유지하도록 하여 진행하였다. 또 다른 첨가제로는 분산기 회전 중 생성되는 거품을 제거하고 점도를 저하시켜 효과적인 분산을 위하여 Surfinol 504를 첨가하여 진행하였다. 안료 분산은 실험용 비드회전 분산기를 사용하였으며 유기안료보다 빠른 속도로 미세분산이 진행됨을 알 수 있었다. 일반적인 유기안료는 2~12시간 정도의 분산 작업이 필요하나 하이브리드 안료는 30분 안에 겔화가 진행되지 않고 나노 분산체가 형성됨을 확인하였다. 이것은 약한 소수성결합을 하며 이루어진 agglomerates들이 쉽게 파괴되어지기 때문이다.

유-무기 하이브리드 실리카 피크먼트를 이용한 분산액의 콜로이드 균일성과 다분산성에 대한 정보를 알기 위하여 zeta potential을 이용하여 얻은 입자분포 그래프를 사용하였다. pH 10부근에서 적색 염료가 결합된 유-무기 하이브리드 피크먼트를 분산액의 평균 입자반경 및 다분산성 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 비교적 낮은 다분산

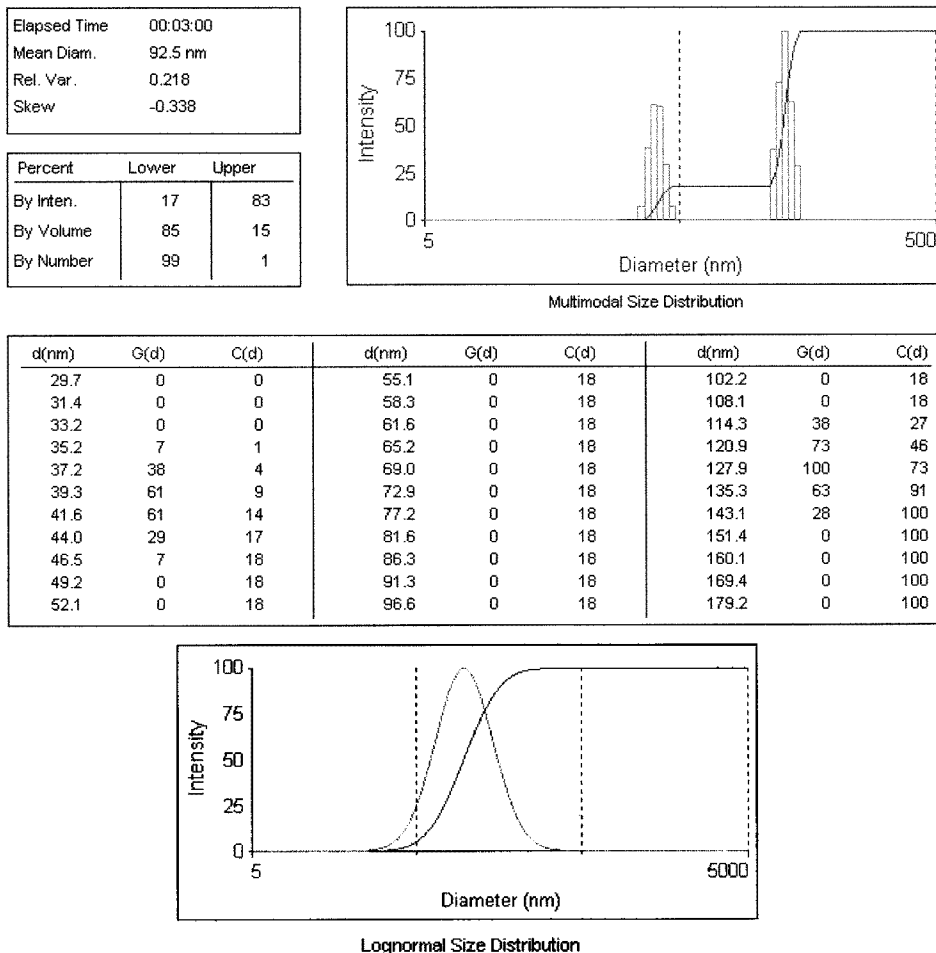


Fig. 4. Particle size distribution of inkjet dispersion ink obtained from organic dye-inorganic silica hybrid pigment.

도는 밀분산기를 사용하여 분산된 입자가 비교적 일정한 형태와 크기로 존재함을 나타내주고 있지만 어느 정도 분산도를 가짐을 의미한다. 또한 아미노실란 처리된 후에 염료와의 반응에 의하여 입자 성질이 크게 변화되었으며 밀분산기를 사용한 물리적 마쇄 과정에서 크게 변화가 있었음을 알 수 있다. Fig. 4에서 multimodal size distribution과 cumulative number percent 분포도에서 뚜렷하게 bimodal 형태의 특성을 보여 주었다. 평균 입자 크기는 92.5 nm로서 다분산도는 0.173로 logmodal size distribution 그래프를 이용하여 얻었다. 작은 입자의 경우 전체 입자의 18% 가량을 차지하고 크기는 40 nm의 크기를 보여주었다. 큰 입자 군은 전체 80%정도를 차지하며 130 nm 부근에 분포되어 있었다.

보통 잉크젯용 분산잉크에서 평균 입도를 150 nm 이하로 유지하지 않으면 입장이 큰 입자가 잉크젯 헤드 노즐을 막아 연속적인 도출을 불가능하게 한다. 반대로 분산을 너무 과도하게 하면 입도가 작은 입자가 과도하게 증가하면서 잉크의 물성이 변하여 잉크젯 헤드에서의 도출안정성이 변하게 된다. 이와 같이 기립자의 크기에 따라서 안정성을 유지하기 힘들고, 저장 안정 상태가 짧아지며 열 안정성 등도 확보하기 힘들다. 이와 같이 까다로운 공정을 기침에도 불구하고 분산과정이 필요한 이유는 잉크젯 헤드의 특성상 잉크의 점도가 매우 낮아야 하기 때문이다. 기존 분산염료의 경우 색농도를 높이기 위해서는 염료의 양을 늘려야 하고 그러면 잉크의 점도가 상승한다. 이를 방지하기 위해 할로이드의 상태로 존재하여야만 점도의 상승이 일어나지 않아 잉크젯용으로 잉크화 할 수 있다.

분산성 잉크젯용 잉크에서 색소로 쓰이는 분산성 염료의 잉크내 구성비율은 3.0% 이하이며, 잉크젯 프린터의 헤드에 적합한 액 유동성을 확보하고 습윤성을 주기 위한 다가 알콜류인 글리세린과 에틸렌글리콜 등은 30%이다. 그리고 잉크의 표면장력을 유지하면서, 각 소재에 대한 침투성을 조절하기 위하여 미이온성 계면활성제를 첨

가하였다. 최종 잉크젯용 분산잉크를 제조하기 위해서는 상기 분산액에 습윤제, 미이온성 계면활성제 등 여러 가지 첨가제를 혼합하여 0.45  $\mu\text{m}$  필터를 사용하여 여과함으로써 불순물 및 분쇄되지 않은 염료 입자를 제거하였으며 표면장력 35  $\text{dyn/cm}^2$ , 점도가 4.8 cps인 잉크를 제조하였다.

가속 수명 테스트를 위해 제조된 잉크를 물성 변화 및 침전여부를 80°C에서 8주간 방치한 후 변화로 비교하였다. 주요 물성으로 Table 1에 나타난 나와 같이 상온 도출성, 저장 안정성, 색 변화, 표면 장력, 입자의 크기 그리고 점도의 변화율을 측정하였으며 물성 변화는 모두 3% 이내의 변화를 보여주어 매우 안정한 분산 잉크가 형성됨을 알 수 있었다.

상온도출성은 25  $\mu\text{m}$  구경의 헤드 노즐을 가진 프린터로 A4용지를 이용하여 20 cm 넓이로 20상 출력할 때 헤드 노즐이 막힘이 없이 출력됨을 확인함으로써 평가하였다. 바로 제조하거나 보관 후의 잉크들은 모두 분량이 없이 출력됨을 확인하여 안정한 잉크젯 잉크를 형성함을 알 수 있었다. 또한 분산염료의 색 안정성은 용지에 출력된 색변화를 측정하여 알 수 있었는데, 출력 후 60°C에서 2주간 보관한 후의 색과 출력 직 후 용지의 색을 비교하여 측정하였다. Spectrodensitometer를 이용하여 각각의 L, a 그리고 b (L, 명도; a, 적녹의 상대적세기; b, 청황의 상대적세기) 값을 측정하여  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ 를 구하고 식  $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 에 넣어 최종  $\Delta E$  값을 구하였을 때 그 변화율 값이 0.05 이하로 얻어져 매우 안정된 분산 염료임을 알 수 있었다. 그 밖에 표면 장력, 입자의 크기 그리고 점도 등의 물성 변화는 3% 이내에 존재함을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

아미노실란으로 무기 나노 실리카의 표면을 아미노화 한 후 미이온성 계면활성제를 첨가하여 분산성 잉크를 제조하였다.

Table 1. Properties of inkjet dispersion ink obtained from organic-inorganic hybrid silica dye.

Properties	Sample	Before	After
Inkjet Stability <sup>a</sup>		no clogging the nozzle	no clogging the nozzle
Storage Stability <sup>b</sup> (%)		-	<3.0 <sup>c</sup>
Color Change, $\Delta E$ <sup>d</sup>		-	<0.05
Surface Tension (dyne/cm)		35.0	35.2
Particle Size (nm)		93	95
Viscosity (cps)		4.8	4.9

<sup>a</sup>Estimated with printing 20 papers (A4, 20×25 cm) without clogging the inkjet head nozzle. <sup>b</sup>Estimated with storage at 80°C for 8 weeks. <sup>c</sup>Residue after filtering with 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter. <sup>d</sup>Calculated as the difference in the L, a, b values before and after storage of printing paper at 60°C for 2 weeks.

유기 하이브리드 실리카 피그먼트를 제조하였다. 제조한 피그먼트는 아크릴계 분산제 및 내염안료 사용하되 30분 동안 밀 분산기를 사용하여 수분산 분산액을 제조하였으며 용이하게 광학 입자의 지름 92 nm의 분산액을 얻을 수 있었다. 상기 분산액으로 잉크젯 잉크를 제조한 결과 잉크젯 도출성, 반색도, 저장안정성 그 밖에 요구되는 물리적 성질 등이 우수하여 잉크젯 분산 잉크 및 날염 잉크로서의 응용 가능성을 보여주었다.

### 감사의 글

본 연구는 지방대 육성과제 (KRF-2002-041-C00188) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. A. P. Legrand, *The Surface Properties of Silicas*, John Wiley & Sons, New York, 145 (1998).
2. E. F. Vansant, P. Van Der Voort and K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, (1995).
3. K. I. Mittel, *Silane and Other coupling Agents*, VSP, Utrecht, (1992).
4. N. R. E. N. Impens, P. Van Der Voort and E. F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials*, **28**, 217 (1999).
5. R. K. Iler, *The chemistry of silica*. John Wiley & Sons, New York, 462 (1979).
6. H. E. Bergana *The colloid chemistry of silica*, *Advances in Chemistry Series 234*. ACS, Washington, D.C., (1994).
7. E. Matijević, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1357 (1998).
8. A. Krysztalkiewicz, S. Binkovski and I. Wysoka, *Powder Technol.*, **132**, 190 (2003).
9. D. Lo, J. E. Parris and J. L. Lawless, *Appl. Phys. B*, **56**, 385 (1993).
10. S. K. Parida and B. K. Mishra, *J Colloid. Interf. Sci.*, **182**, 473 (1996).
11. S. K. Parida and B. K. Mishra, *Colloid. Surf. A*, **134**, 249 (1998).
12. R. Ledger and E. J. Stellwagen. *Chromatogr.*, **299**, 175 (1984).
13. H. Giesche and E. Matijević, *Dyes and Pigments*, **17**, 323 (1991).
14. G. Wu, A. Koliadima, Y. S. Her and E. Matijević. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **195**, 222 (1997).
15. F. M. Winnik, B. Keoshkerian, J. R. Fuller and P. G. Hofstra, *Dyes and Pigments*, **14**, 101 (1990).
16. T. Jesionowski, *Dyes and Pigments*, **55**, 133 (2002).
17. T. Jesionowski, M. Pokora, W. Tylus, A. Dec and A. Krysztalkiewicz, *Dyes and Pigments*, **57**, 29 (2003).
18. T. Jesionowski, A. Krysztalkiewicz and S. Binkovski, *Dyes and Pigments*, **65**, 267 (2005).
19. US Patent 4,566,908 (1986).
20. US Patent 4,576,888 (1986).
21. US Patent 4,877,451 (1989).
22. F. M. Winnik, B. Keoshkerian, J. R. Fuller and P. G. Hofstra, *Dyes and Pigments*, **14**, 101(1990).
23. W. P. Hsu, R. Yu and E. Matijević, *Dyes and Pigments* **19**, 222 (1992).
24. A. Tentorino, E. Matijević and J. P. Kratochvil, *J. Colloid. & Interf. Sci.*, **77**, 418 (1980).
25. E. Matijević, B. Aiken and W. P. Hsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 845 (1988).
26. Z. Rappoport, "Advances in Physical Organic Chemistry", Vol. 7, Academic Press, London & New York, (1969).
27. C. K Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell Univ. Press, (1953), p 193.
28. P. Nobler, Jr., T. G. Borgardt and W. L. Reed, *Chem. Rev.*, **64**, 19 (1964).
29. S. Patai and Z. Rappoport, *The Chemistry of Alkenes*, Ch.8, John Wiley & Sons. New York, (1964).