

졸-겔법을 이용한 실리카 핵을 가지는 하이브리드 안료의 제조와 잉크젯 분산 잉크로서 응용

전영민 · 김종규 · 공명선[†]
단국대학교 화학과

Preparation of Silica Core-Hybrid Pigment via Sol-Gel Process and It's Application for Inkjet Dispersion Ink

Young-Min Jeon, Jong-Gyu Kim and Myoung-Seon Gong[†]

Department of Chemistry and Institute of Basic Science, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(2006년 6월 2일 접수, 2006년 10월 2일 최종수정본 받음)

Abstract N-(3-triethoxysilylpropyl)-1,4-diaminoanthraquinone-2,3-dicarboximide (TESP-DADI), an organic blue pigment, has been prepared and incorporated into silica solid matrix reacting triethyl orthosilicate (TEOS) via sol-gel method. Morphology and microstructure of resulting hybrid pigment were studied employing SEM and TEM. The micrographs and particle size distributions showed that uniform pigment can be obtained employing TEOS-based sol-gel method forming silica core. Particle size distribution of dispersed pigment in water was examined using the technique of dynamic light scattering. The ensuing pigment dispersion ink was subjected to various physicochemical evaluation such as viscosity, surface tension, inkjet stability, storage stability, and color change as inkjet ink using spectrophotometric, and microscopic techniques.

Key words Blue Anthraquinone dye, sol-gel process, hybrid pigment, inkjet dispersion ink.

1. 서 론

유기 안료나 형광체와 같이 기능성을 가진 분자를 졸-겔 방법으로 **silicon oxide** 매트릭스에 결합시켜 새로운 기능을 수행할 수 있는 하이브리드 재료에 대한 연구가 광범위하게 연구되어 왔다.^{1,2} 특히 센서, 광학기기, 크로마토그램, 촉매 그리고 착색 코팅 등에 이르기 까지, 안정하고 광학적으로 투명한 호스트 매트릭스로서 다양하게 응용되고 있다. 이러한 매트릭스는 주로 졸-겔 법으로 TEOS, 유기-실리콘 전구체로서 알콕시실란($R-Si(OR)_3$), 분, 촉매 그리고 반응 용매 등을 혼합하여 가수분해 되고, TEOS와 같이 축합되어 유-무기 하이브리드를 형성하여 얻을 수 있다.^{3,7} 즉 기능성 분자를 가지는 유기-실리콘 전구체는 기능성 작용기와 알콕시실란과 반응할 수 있는 관능기를 도입하여 분자를 설계한 후 기능성 작용기를 알콕시실란 화합물을 합성하고, 이것을 실리카 핵을 형성할 수 있는 TEOS와 졸-겔법으로 동시에 반응시켜 얻는 것이다.

특히 안료를 실리카 매트릭스에 도입하면 유기용매에 용해되지 않아 잉크젯 프린터용 잉크, DTP 용, 날염 잉

크, 페인트 및 보너의 착색 성분으로서 특성도 줄일 수 있으며,^{8,9} 색의 강도(tinting strength)를 높이고 안정성이 높은 안료로서의 기본적 성질을 향상시킬 수 있다. 특히 잘 조절된 입자의 크기나 모양도 요구되는데 이러한 안료를 실리카 핵을 포함하는 안료로서 기능성 충전제나 나노 복합체 제조 등에 활용될 수 있다.¹²⁻¹⁸⁾

안료를 분산시켜 잉크젯 잉크나 날염을 위한 분산성 잉크를 제조할 때에 안정된 콜로이드를 만드는 것이 중요하다. 이와 같이 복잡한 공정을 거침에도 불구하고 분산 잉크가 이용되는 것은 잉크젯 헤드의 특성상 잉크의 점도가 낮아야 하고 또한 내광성 등 잉크의 여러 가지 조건에서 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 기존 안료의 경우 색농도를 높이기 위해서, 안료의 양을 늘리면 잉크의 점도가 상승하게 된다. 점도의 증가를 최소화하기 위해서는 콜로이드 상태로 존재하여 잉크화 할 수 있다. 분산잉크는 분산안료를 색소로 하여 물에 색소와 분산제를 투입하여 분산시킨 형태이며, 특히 세라믹 코어에 안료를 반응시켜 하이브리드 안료를 얻으려는 연구가 활발히 진행되어왔다.^{19,22)}

본 연구에서는 안트라퀴논계 안료에 3-amino propyl triethoxysilane(APTES)을 도입하여 알콕시실란기가 결합된 반응성 안트라퀴논계 안료, TESP-DADI를 제조한 후

[†]E-Mail : msgong@dankook.ac.kr

TEOS와 반응한 후 sol-gel법으로 축합반응을 진행하여 안정한 유-무기 하이브리드 안트라퀴논계 안료를 제조하였다. 이들 분에 분산하여 유-무기 하이브리드 실리카 핵을 가지는 잉크젯 분산 잉크로서의 여러 가지 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 기기

TEOS와 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)은 Aldrich Chem. Co.의 시약용 제품을 그대로 사용하였다. 반응에 사용한 안료는 하기 그림에 나타난 바와 같이 안트라퀴논계로 N-(3-methoxypropyl)-1,4-diaminoanthraquinone-2,3-dicarboximide (DB-60)와 1,4-diaminoanthraquinone-2,3-dicarboximide (DADI)은 (주) InkTec에서 공급 받아 사용하였다. 그 밖에 메탄올, 에탄올, THF, 염산 그리고 아세트산은 시약용 제품을 그대로 사용하였다. 분산제 겸 바인더는 아크릴산 공중합체인 J-67 (Johnson and Johnson 사제)을 사용하였다.

분산액의 입자의 크기와 분포는 동적 광산란을 이용한 Zeta Plus Apparatus (Brookhaven)를 사용하여 측정하였다. 적외선 스펙트라는 Biorad excaliber FTS-3000MX spectrophotometer를 사용하여 얻었다. 원소분석은 Carlo-Erba EA 1108 장치로 정량 원소분석을 실시하여 얻었다. 안료의 분산은 Wicly A. Bachofen (Swiss)사의 Dyno-Mill KDL A를 사용하였다. UV/Vis 스펙트라는 Shimadzu 1601PC를 사용하여 얻었다. 표면장력은 Fisher Scientific Inc.에서 제조한 표면장력계 Surface Tensiomat 21로 측정하였으며, 점도는 Brookfield Inc.에서 제조한 점도계 DV-II viscometer를 사용하여 측정하였다. 색변화도, ΔE 의 측정은 Spectrodensito Meter Q.A Rite 500 Series를 이용하였다. 잉크 보충 테스트는 Epson printer (Stylus Color 1290)를 사용하였다.

2.2. N-(3-Triethoxysilylpropyl)-1,4-diaminoanthraquinone-2,3-dicarboximide (TESP-DADI)의 합성

3구 둥근바닥 플라스크 (1 L)에 질소 주입구, 콘덴서를 장치한 후, DADI (30 g)과 APTES (20 g)를 무수 1,4-디옥산 (500 mL)에 용해하여 넣고 질소 흐름을 유지하면서 80°C로 승온하였다. 100°C에서 24시간 동안 교반을 유지하고 반응이 종결된 후 반응액을 무수 메탄올 (1 L)에 부어 침전시켰다. 침전물을 수분을 차단한 후 상온에서 1시간 정도 방치한 다음 생성된 안료 분말을 감압 상태에서 여과하고 무수 메탄올로 2회 세정하였다. 얻어진 실란화된 안료, TESP-DADI를 건조하여 95.6%의 수율로 얻었다.

Yield 95.6%. IR (KBr): 3500-3300 (N-H), 3030-3005

(aromatic C-H), 2890-1880 (aliphatic C-H), 1762 (-CO-N-CO-), 1721 (anthraquinone C=O), 1612 (aromatic C=C), 1270-1050 (C-N, C-O, Si-O) cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ =8.22, 7.78 (2 d, 4 H, aromatic proton), 3.80 (q, 6 H, 3 - CH_2O -), 3.62 (m, 4 H, 2 - NH_2), 2.3, 1.58, 0.65 (t, 2 H, -N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Si-), 1.20 (t, 9 H, 3 - OCH_2CH_3). UV-vis (CHCl_3): λ_{max} =680 nm. Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_7\text{Si}$ (MW, 520.61): C, 57.68; H, 5.61; N, 9.80; Si, 5.39. Found: C, 57.58; H, 5.85; N, 9.72; Si, 5.32.

2.3. Sol-Gel 법에 의한 하이브리드 안료의 제조

둥근바닥 플라스크 (500 mL)에 TESP-DADI (5.20 g, 10 mmol), TEOS (10.13 g, 50 mmol)을 에탄올 (150 mL)과 THF (100 mL) 혼합용매에 잘 용해하여 넣은 후, 증류수 (18.0 g, 1.0 mol)를 첨가하였다. 여기에 촉매로 1 M HCl (3.6 mL)을 주입하고 상온에서 2시간 동안 교반한 후 60°C에서 약 24시간 가열하였다. 반응이 완료되면 원심분리기를 이용하여 반응된 유-무기 하이브리드 실리카 안료를 여과 분리하고 이 반응 반응성 안료를 1차 제거하였다. 안료가 결합된 실리카를 methylene chloride로 정색의 안료가 용출되어 나오지 않을 때까지 세척하여 최종 안트라퀴논 이비드 정색 안료가 결합된 유-무기 하이브리드 안료를 제조하였다.

2.6 하이브리드 안료 분산액 및 잉크젯 잉크의 제조

플라스크 (1 L)에 J-67 (9.96 g) 그리고 증류수 (225 mL)를 넣고 교반하면서 pH 10이 유지되도록 KOH를 넣어 중화시키면서 용해하였다. 이 용액에 유-무기 하이브리드 실리카 안료 (30 g)와 소포제로서 Sulfinol 504 (0.10 g)을 넣어 교반기로 30분 동안 안료를 분산하였다. 밀 분산기 (ZrO_2 , 0.5 mm; 80% 충전)를 순환하면서 25°C에서 2시간 동안 분산하여 안료 분산액을 제조하였다.

상기 분산액 20%, 에틸렌글리콜 20%, 프로필렌글리콜 10%, Pluronic L62 (BASF Co.) 1% 그리고 증류수 49%를 혼합한 후 필터(Advantec MFS, Inc, Pore size 0.45 μm)로 여과하여 잉크를 제조하였다.

2.7 잉크젯 분산 잉크의 평가

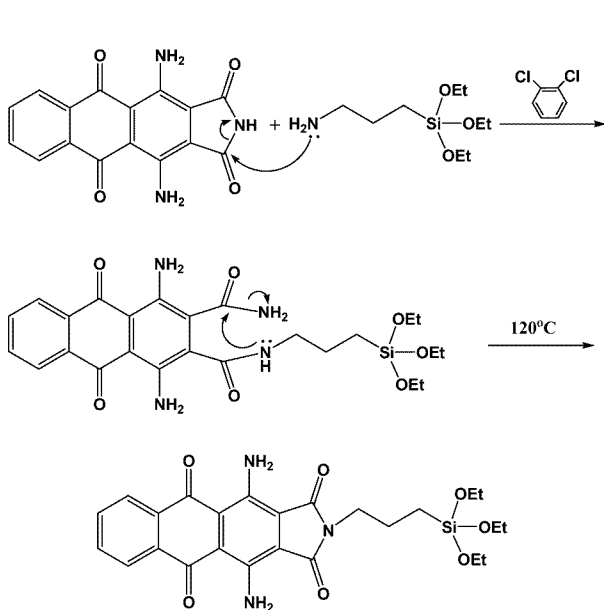
안료 분산잉크의 안정성은 분산잉크 (15 mL)를 바이알 (20 mL)에 넣고 밀봉하고 80°C의 오븐에 8주간 보관 후 분성 변화를 측정하였으며, 침전물 발생을 필터를 사용하여 여과되지 않은 용집된 안료의 비율을 측정하여 평가하였다. 필터는 테프론(PTFE) 재질의 막 필터를 사용하여 여과함으로써 용집된 안료 입자를 제거한 후 무게를 측정하여 평가하였다. 인쇄물의 색변화는 인쇄물을 60°C 오븐에 7주간 보관한 후 즉시 출력한 인쇄물과의

색변화를 측정하였다. 색밀도 측정은 Spectrodensity Meter 를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

알콕시 실란 반응성 작용기를 가지는 청색 안료는 Scheme 1에 나타난 바와 같이 DADI와 APTES의 이미드-교환 반응을 진행하여 합성하였다. DADI는 1차 아민에 의하여 공격을 받아서 이미드 환이 열리고 이 상태에서 두개의 아마이드끼리 평형이 이루어진다. 두 아마이드 중 암모니아가 결합된 아마이드가 공격을 받으면 끊는 힘이 낮아서 연속적으로 제거되어 평형이 알콕시실란이 치환된 이미드 TESP-DADI로 이동되어 최종 96.5%의 수율로 얻었다. 상업용 안료로 DB-60을 사용할 경우 비점이 높은 3-methoxypropylamine이 생성되어 이미드 교환 반응이 깨끗하게 진행되지 않아 순수한 알콕시실란 치환 안료가 얻어지지 않았다.

안료의 화학 구조 분석은 ¹H NMR, IR 그리고 원소 분석에 의하여 확인하였다. Fig. 1(b)에 나타난바와 같이 FT-IR 스펙트럼에서, 1762 그리고 1726 cm⁻¹ 부근의 흡수밴드는 아마이드와 안트라퀴논의 카르보닐기가 각각 나타남을 확인할 수 있었으며 그 밖에 C-O, C-N 그리고 Si-O 결합의 흡수밴드는 1250~980 cm⁻¹ 사이에서 강하게 나타남을 확인할 수 있었다. ¹H NMR 스펙트럼에서 8.12, 7.88 ppm에서 TESP-DADI 부분의 방향족 양성자 피크를 확인할 수 있었으며, 2개의 아민기의 양성자는 3.62 ppm에서 확인할 수 있었다. 또한 안료의 CHN 원소분석의 결과는 모두 예상된 화학 구조의 값과 잘 일치함을 확인할 수 있었다.



Scheme 1

안료를 결합시켜 색조가 높은 유-무기 하이브리드 안료를 제조하기 위해서는 실리카 핵의 표면에 유기안료가 가능한 한 많이 존재하여야 한다. 실리카 안료 전구체인 TESP-DADI의 용해성을 고려하여 에탄올/THF (3/2)의 혼합 용매를 사용하였다. Scheme 2에 나타난 바와 같이 본 연구에서는 실리카 핵을 이루는 전구체는 TEOS를 사

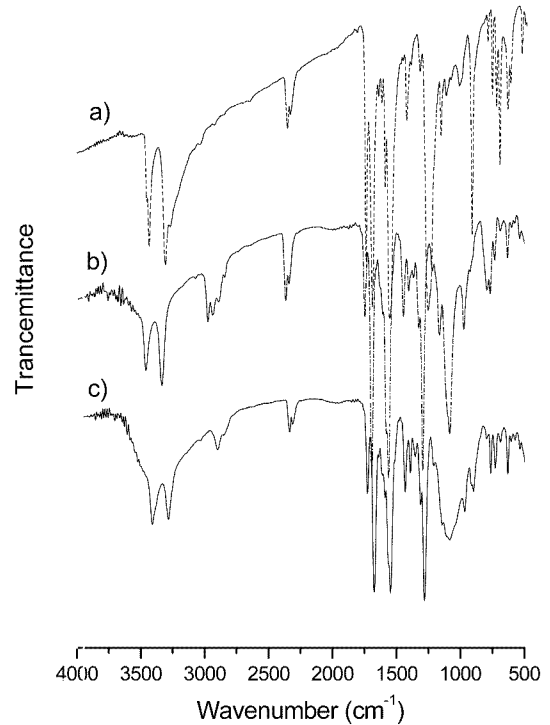
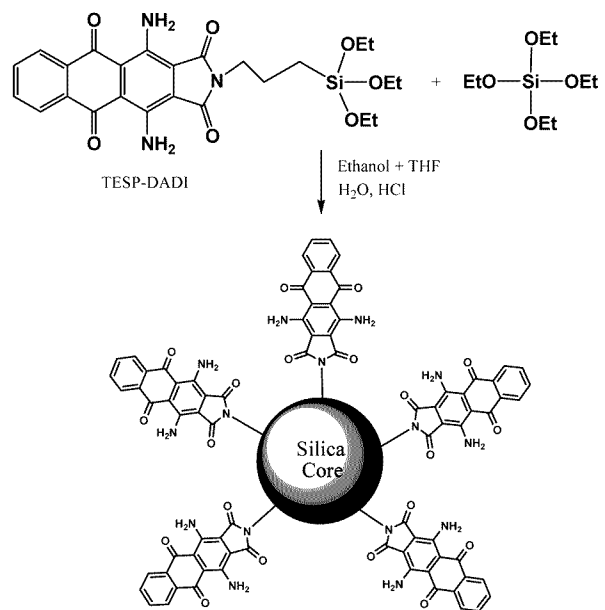


Fig. 1. Superimposed FT-IR spectra of a) DADI, b) TESP-DADI, c) hybrid silica pigment obtained from sol-gel method.



Scheme 2

용하였으며 TESP-DADI와의 비는 5대 1로 사용하였다. 일반적으로 실란을 이용한 졸-겔 화학에서 실리카의 형성은 가수분해와 축합의 두 과정으로 나누어진다. 이 과정에서 실란/물의 비가 낮을 경우에 필연적으로 저분자량 부생성물이 생성된다. 생성되는 실리카 핵을 이루는 겔의 구조는 실란/물의 상대적인 양과 깊은 관련이 있음이 알려져 있으며 본 연구에서는 알콕시실란 몰수의 10배 및 20배로 사용하였다. 즉 물의 양이 적을 때에는 선상 또는 가지가 달린 실록산 쇄가 얻어지며 8배 이상 될 때에는 선상으로 성장보다는 분자 내에서 환화반응이 일어나기 쉬워진다. 그래서 물의 양을 16배 이상 충분히 사용하였을 때에는 축합반응이 일어나면서 삼차원적으로 결합하여 콜로이드 입자가 촘촘히 환상으로 형성되는 구조가 얻어진다.²³⁾

본 연구에서 10배의 물을 사용할 때 얻어진 생성물은 용매에 용해되는 부분이 많았으며 수율이 84% 정도로 상대적으로 낮게 나타남을 알 수 있었다. 그러나 물의 양을 충분히 사용하였을 때 사용한 용매 내에서 안료가 침전으로 형성되었으며 93%의 높은 수율을 보여주었다. 얻어진 침전을 methylene chloride로 세척하였을 때 초기에 미 반응 안료가 소량 용해되어 나오는 것을 제외하고는 더 이상 용해되는 현상이 나타나지 않았다. 이러한 현상은 TESP-DADI가 일반용매에 잘 용해되는 것과는 달리 안료가 TEOS와 함께 실리카 핵에 반응되어 불용성이 된 것으로 볼 수 있다.

Fig. 1의 적외선 스펙트리는 순수한 DADI, TESP-DADI, 그리고 하이브리드 안료를 각각 보여주고 있다. 청색 안료 DADI는 Fig. 1(a)에서 1760-1720 cm^{-1} 사이의 안트라퀴논과 이미드의 C-O 결합의 신축밴드가 강하게 나타나는 특성을 보여주었다. 3500 cm^{-1} 부근에서 나타나는 밴드는 안트라퀴논에 치환된 아민과 이미드의 N-H 기의 전형적인 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. Fig. 1(c)에서 졸-겔 반응을 통하여 실리카 핵이 형성되어 3500 cm^{-1} 부근에서 강한 흡수밴드가 나타나며 안료와 유사한 스펙트럼을 보여주었다. 그 밖에 방향족 및 지방족 알킬기와 Si-O에 의한 1250~950 cm^{-1} 에 나타나 실리카가 형성되어 실리카 핵이 형성됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 DB-60 안료와 실리카 하이브리드 안료의 자외선-가시 스펙트럼에서 특성적인 최대 흡수밴드는 650과 680 nm에서 각각 보여주었다. 실리카 하이브리드 안료는 최종 물에 분산시킨 분산액용 물에 희석하여 얻은 것이며 DB-60은 클로로포름에 용해한 상태에서 얻은 것이다. 발색단과 조색단의 차이는 크게 다른 것이 없지만 스펙트럼에서 보여주는 최대흡수밴드의 모양은 다르다. 하이브리드 안료 분산액이 조금 더 넓은 흡수 밴드를 보여 주었다. 이것은 두개의 흡수 스펙트럼을 얻을 때 콜로이드와 용액으로 각각 차이가 있고

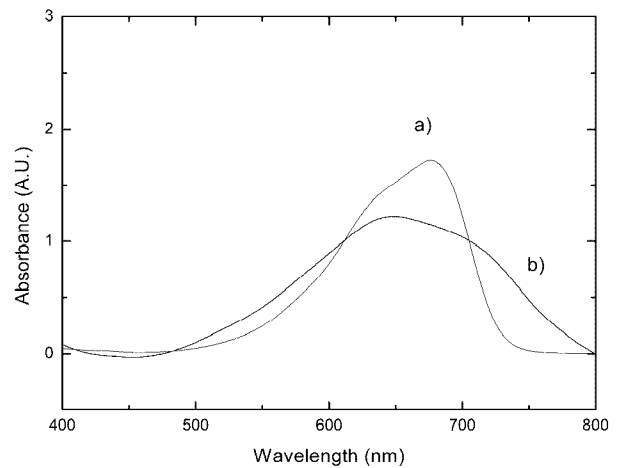


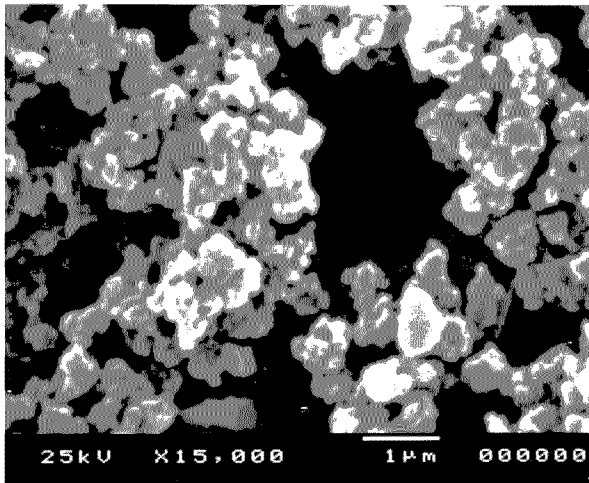
Fig. 2. The UV-VIS absorption spectra of a) TESP-DADI and b) dispersion ink obtained from organic dye-inorganic silica hybrid pigment.

용매의 극성이 다르므로 나타나는 현상으로 추정할 수 있다.

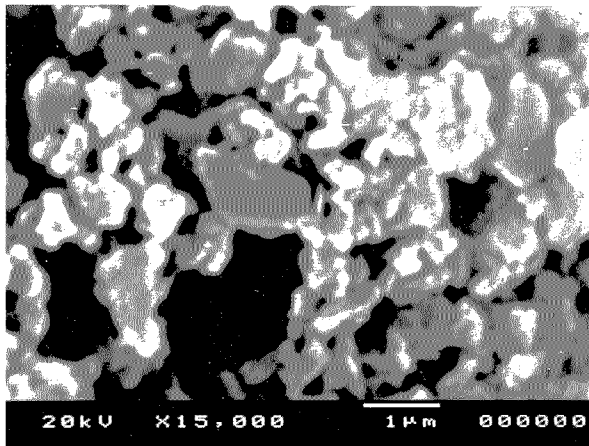
실리카 하이브리드 안료의 전자현미경 사진은 Fig. 3(a)에 각각 나타나 있다. 주 입경은 500 nm 이하의 입자들로 구성되어 있었으며 여러 가지 작은 입자가 모인 다각형 모양을 보여주었다. 입자는 여러 가지 분포를 가지고 있으며 작은 입자는 수십 나노 크기에 해당하는 입자들도 보여주었다. 따라서 이들 입자들은 좀더 작은 입자가 응집된 aggregates와 agglomerates임을 보여주고 있다. 물의 양이 TESP-DADI와 TEOS의 몰수의 10 당량일 때 좀더 작은 입자가 형성되었으며 Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 20 당량일 경우에는 상대적으로 큰 입자가 형성되었다.

Fig. 4(a)에서 물의 당량이 10배로 제조된 하이브리드 안료의 TEM 전자현미경 사진에서 입자의 크기가 확대되어 나타났으며 100 nm 부근의 입자로 이루어진 것을 알 수 있었다. 또한 20배의 물을 사용한 경우 Fig. 4(b)에서 좀 더 큰 입자가 생성됨을 알 수 있었다. 전자와 비교하여 1 μm 이하이지만 작은 입자가 더욱 응집되어 있는 현상을 알 수 있었다. 즉 작은 나노 입자들이 1차 및 2차 입자의 형태로 더욱 응집되어 다각형 모양의 매우 불균일한 입자가 더 큰 크기로 형성되어 나타남을 알 수 있었다.

수분산 잉크를 제조하기 실리카 핵을 가지는 하이브리드 안료의 분산매로 물을 사용하였으며 분산제는 아크릴산 공중합체인 J-67을 사용하였다. 바인더는 순수한 물에 용해되지 않기 때문에 카르복시기를 염기로 중화시켜 용해하여 사용하였으며 전체 수용액은 pH 10의 칼리성을 유지하도록 하였다. 안료 분산은 지르코니아 비드가 충전된 회전 밀 분산기를 사용하였으며 다른 유기 안료



(a)

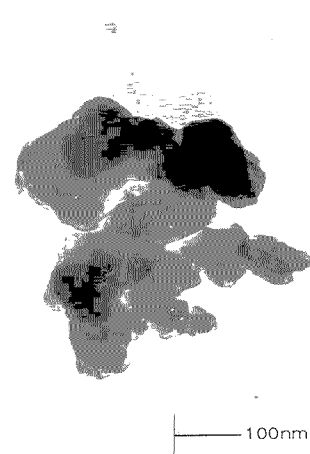


(b)

Fig. 3. Scanning electron micrograph of hybrid silica obtained from TESP-DADI, TEOS, and a) 10 and b) 20 equivalent H₂O.

보다 비교적 빠른 속도로 1시간 이내에 겔화가 진행됨이 없이 나노 분산체가 형성됨을 확인하였다.

pH 10부근에서 청색 안료가 결합된 유-무기 하이브리드 안료를 분산한 분산액의 평균 입자반경, 다분산성 및 zeta potential 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 밀 분산기를 사용하여 분산된 입자는 비교적 일정한 크기와 형태로 존재하지만 어느 정도 분산도를 가진다. 입자 크기는 밀 분산기를 사용한 물리적 마쇄 과정에서 변화하였는데 이것은 1차 및 2차 입자가 파괴되어 원래 입자로 돌아가 분산되었음을 알 수 있었다. 평균 입자 크기는 152 nm를 나타내 주었으며 다분산도는 0.22를 보여주었다. Multimodal size distribution에서 뚜렷하게 trimodal 형태의 특성을 보여 주었으며 작은 입자의 경우 전체 입자의 3% 가량을 차지하여 비록 작은 비율을 가지고 있으나 크기는 25 nm 부근임을 보여주었다. 중간 입자는



(a)

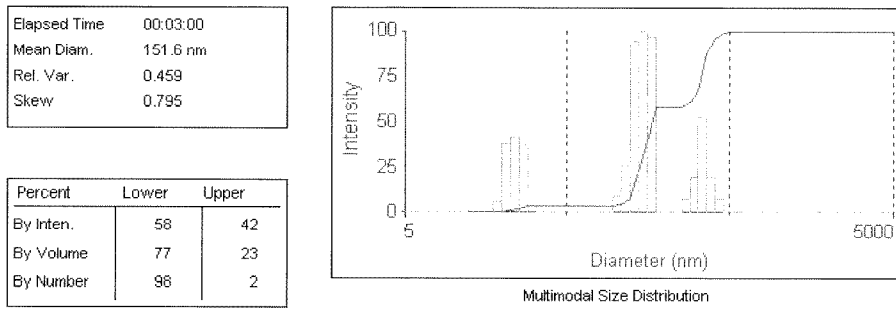


(b)

Fig. 4. TEM micrograph of hybrid silica obtained from TESP-DADI, TEOS and a) 10 and b) 20 equivalent H₂O.

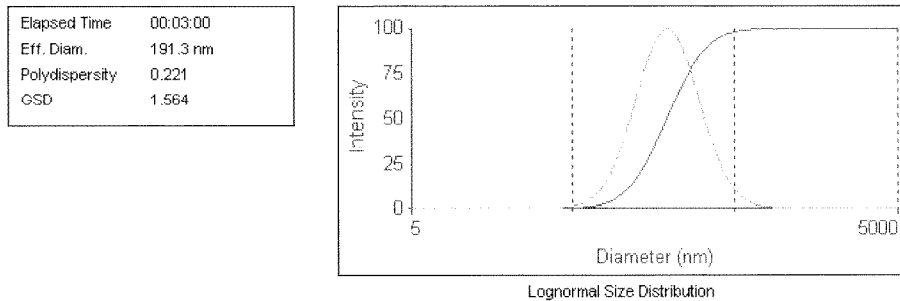
140 nm 부근의 입자이며 전체 57%정도를 차지하였다. 큰 입자군은 330 nm 부근에 분포되어 있고, 전체의 40% 정도를 차지하고 있었다.

보통 잉크젯용 분산잉크에서 평균 입도를 150 nm 정도가 적합하다고 알려져 있다. 본 연구에서 얻어진 분산액의 평균입도는 152 nm 정도로 유지하고 있으므로 적합한 범위에 속함을 알 수 있다. 특히 노즐의 크기는 25 µm 정도 이므로 입경이 큰 입자가 잉크젯 헤드의 노즐을 막아 연속적인 토출을 불가능하게 하는 일은 없을 것으로 생각된다. 이와 같이 미립자의 크기 때문에 잉크젯 잉크의 안정성을 유지하는 것은 어려운 문제이며, 저장 안정 상태가 보통 6개월 이상 그리고 동시에 열 안정성 등도 확보되어야 한다. 이와 같이 까다로운 공정을 거침에도 불구하고 분산과정을 거치는 것은 잉크젯 헤드의 특성상 잉크의 점도가 10 cps이하로 매우 낮아야 하



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
13.0	0	0	48.7	0	3	183.1	0	58
14.6	0	0	55.0	0	3	206.6	0	58
16.5	0	0	62.0	0	3	233.0	0	58
18.6	5	0	69.9	0	3	262.8	7	60
21.0	37	1	78.9	0	3	296.4	19	67
23.7	41	2	89.0	0	3	334.3	52	88
26.7	36	3	100.3	9	4	377.0	19	97
30.1	2	3	113.2	25	8	425.2	7	100
34.0	0	3	127.6	95	22	479.6	0	100
38.3	0	3	144.0	100	40	540.9	0	100
43.2	0	3	162.4	97	58	610.1	0	100

(a)



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
91.7	26	5	170.8	97	40	258.5	80	75
107.9	44	10	180.8	99	45	278.7	70	80
120.4	58	15	191.3	100	50	303.9	58	85
131.3	70	20	202.4	99	55	339.3	44	90
141.5	80	25	214.2	97	60	399.0	26	95
151.4	87	30	230.0	92	66			
161.1	93	35	241.8	87	70			

(b)

Fig. 5. Particle size distribution of organic dye-inorganic silica hybrid pigment dispersed in water; a) multimodal size distribution and b) lognormal size distribution.

기 때문이다. 따라서 점도의 증가를 방지하기 위해 콜로이드의 상태로 존재하여야만 점도의 상승이 일어나지 않아 잉크젯용으로 잉크화 할 수 있다.

분산성 잉크젯용 잉크에서 색소로 쓰이는 분산성 안료의 비율은 3.0 중량 % 정도이며, 이와 더불어 잉크젯 프린터의 헤드에 적합한 액 유동성을 확보하고 습윤성을 주기 위하여 글리세린 그리고 프로필렌글리콜 등을 20~30 중량%로 사용하였다. 잉크의 표면장력을 유지하면서, 가

소재에 대한 침투성을 조절하기 위하여 비이온성 계면활성제를 첨가하였다. 비이온성 계면활성제로 알킬체인에 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드 블록공중합체를 사용하였다. 최종 잉크젯용 분산잉크는 0.45 μm 필터를 사용하여 여과함으로써 불순물 및 분쇄되지 않은 안료 입자를 제거하였으며 표면장력 37 dyn/cm², 점도가 3.4 cps인 잉크를 제조하였다.

제조된 잉크를 상온에서 6개월 이상보관 하여 물성 변

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

Properties	Sample	Before	After
Inkjet Stability ^a		no clogging the nozzle	no clogging the nozzle
Storage Stability ^b (%)		-	< 3.0 ^c
Color Change, ΔE^d		-	< 0.05
Surface Tension (dynes/cm)		36	35.5
Particle Size (nm)		153	155
Viscosity (cps)		3.4	3.5

^aEstimated with printing 20 papers (A4, 20 cm×25 cm) without clogging the inkjet head nozzle.

^bEstimated with storage at 80°C for 8 weeks.

^cResidue after filtering with 0.45 μ m membrane filter.

^dCalculated as the difference in the L, a, b values before and after storage of printing paper at 60°C for 2 weeks.

화 및 침전여무를 관찰하는 대신에 80°C에서 8주간 방치한 후 변화로 비교하였다. 주요 물성으로 Table 1에 나타난 바와 같이 상온 토출성, 저장 안정성, 색 변화, 표면 장력, 입사의 크기 그리고 점도의 변화율을 측정하였으며 물성 변화는 모두 3% 이내의 변화를 보여주어 매우 안정한 분산 잉크가 형성됨을 알 수 있었다.

상온토출성은 25 μ m의 노즐을 가진 헤드를 가진 프린터로 A4용지를 이용하여 20 cm 넓이로 20장 출력할 때 헤드 노즐이 막힘이 없이 출력됨을 확인함으로써 평가하였다. 바로 제조하여 출력한 시료나 상기 보관 후 잉크 모두 노즐의 막힘이 없이 출력됨을 확인하여 안정한 잉크젯 잉크를 형성함을 알 수 있었다. 또한 분산안료의 색 안정성은 용지에 출력한 후의 색변화도를 측정하여 평가하였으며, 프린터로 용지에 출력한 후 60°C에서 2주간 보관한 후 색과 바로 출력한 용지의 색을 비교하여 측정하였다. Spectrodensitometer를 사용하여 각각의 L, a 그리고 b 값을 측정하여 값의 차이 ΔL , Δa , Δb 를 구하고 식 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 를 이용하여 최종 ΔE 값을 구하였으며 그 변화율 값이 0.06 이하로 얻어져 매우 안정된 분산 안료임을 알 수 있었다. 그 밖에 표면 장력, 입사의 크기 그리고 점도 등의 물성 변화는 모두 3%이내 존재함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

안트라퀴논계 안료인 DADi에 APTES를 도입하여 반응성 안트라퀴논계 안료를 합성하였으며 합성된 반응성 안료는 TEOS와 sol-gel법으로 반응시켜 유-무기 하이브리드 안트라퀴논계 안료를 제조하였다. 이 때 TEOS는 5 몰 농도를 사용하고 물의 양을 변화시켜 입사의 크기가 다른 안료를 얻을 수 있었다. 이러한 하이브리드 안료는

입사가 안정하여 2시간 정도의 시간 동안 필 분산한 결과 평균 입사의 지름은 152 nm를 보여주었다. 상기 분산액으로 잉크젯 잉크를 제조한 결과 잉크에 필요한 분성, 발색도 및 저장 안정성 등이 우수하여 분산 잉크 및 날염 잉크로서의 응용 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 지방대 육성과제 (KRF-2003-002-C00193) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5956 (1984).
2. D. Avnir and V. R. Kaufmann, *J. Non-Crys. Solids*, **74**, 395 (1985).
3. C. Whitehurst, D. J. Shaw and T. A. King, *SPIE Proc. (Sol-Gel Optics)*, **1328**, 183 (1990).
4. J. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1989.
5. C. J. Brinker, *J. Non-Crys. Solids*, **100**, 31 (1988).
6. O. Lev, M. Tsionsky, L. Rabinovich, V. Glezer, S. Sampath, I. Pankratov and J. Gun, *Anal. Chem.*, **67**, 22A (1995).
7. D. Avnir, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 328 (1995).
8. R. Ledger and E. J. Stellwagen, *Chromatogr.*, **299**, 175 (1984).
9. H. Giesche and E. Matijević, *Dyes and Pigments*, **17**, 323 (1991).
10. G. Wu, A. Koliadima, Y. S. Her and E. Matijević, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **195**, 222 (1997).
11. E. M. Winnik, B. Keoshkerian, J. R. Fuller and P. G. Hofstra, *Dyes and Pigments*, **14**, 101 (1990).
12. T. Jesionowski, *Dyes and Pigments*, **55**, 133 (2002).
13. T. Jesionowski, M. Pokora, W. Tylus, A. Dec and A. Krysztafkiewicz, *Dyes and Pigments*, **57**, 29 (2003).
14. T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz and S. Binkovski, *Dyes and Pigments*, **65**, 267 (2005).
15. US Patent 4,566,908 (1986).
16. US Patent 4,576,888 (1986).
17. US Patent 4,877,451 (1989).
18. E. M. Winnik, B. Keoshkerian, J. R. Fuller and P. G. Hofstra, *Dyes and Pigments*, **14**, 101(1990).
19. E. Matijević, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1357 (1998).
20. W. P. Hsu, R. Yu and E. Matijević, *Dyes and Pigments*, **19**, 222 (1992).
21. A. Tentorino, E. Matijević and J. P. Kratochvil, *J. Colloid. & Interf. Sci.*, **77**, 418 (1980).
22. E. Matijević, B. Aiken and W. P. Hsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 845 (1988).
23. V. N. Balbyshev, K. L. Anderson, A. Sinsawat, B. L. Farmer and M. S. Donley, *Prog. Org. Coatings*, **47**, 337 (2003).