

바인더의 공중합체 조성에 따른 안료잉크의 발색성 및 견뢰도 연구

Color Strength and Fastness of Pigment Ink with Various Binder Monomer Compositions

*Corresponding author

Euigyung Jeong
(wolfpack@knu.ac.kr)

권웅, 이민규, 정의경*, 배진석**

경북대학교 섬유시스템공학과

**Co-corresponding author

Jin-Seok Bae
(jbae@knu.ac.kr)

Woong Kwon, Minkyu Lee, Euigyung Jeong* and Jin-Seok Bae**

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received_November 21, 2018

Revised_November 26, 2018

Accepted_December 03, 2018

Textile Coloration and Finishing

TCF 30-4/2018-12/256-263

©2018 The Korean Society of

Dyers and Finishers

Abstract The binder polymers for digital textile printing(DTP) pigment inks were prepared using miniemulsion polymerization with various monomer compositions to study effects of monomer compositions on particle size distribution, average molecular weight, Tg, and color strength and rubbing fastness of the dyed fabrics with the prepared binder based pigment ink. The monomers used were MMA(Methyl methacrylate), BA(Butyl acrylate), MAA(Methacrylic acid), NMA(N-methylol acrylamide), NEA(N-ethylol acrylamide) and the ratios of the monomers were changed. The particle size was the smallest with 136nm when the MMA to BA weight ratio was 4:16 and the largest with 290nm when the MMA, BA, MAA, NEA ratio was 2.5:17:0.25:0.25. However, the glass transition temperature was lowest with -41.90°C and the color strength and rubbing fastness of the resulting sample were the best when the MMA, BA, MAA, NEA ratio was used. This suggested that the introduction of the NEA monomer to the binder polymer for the pigment ink could be an efficient way to enhance the rubbing fastness of the DTP pigment inks present.

Keywords miniemulsion polymerization, binder, self-crosslinking, color strength, fastness

1. 서 론

Digital Textile Printing(DTP)은 효율성, 신속성, 정확성이 뛰어나 다품종 소량생산에 유리하고 폐수 및 폐기물이 적게 배출되어 친환경적인 섬유 염색 방법이다¹⁾. DTP는 크게 염료기반의 프린팅 방법과 안료기반의 프린팅 방법으로 분류되는데 안료기반의 프린팅 방법은 내수성 및 내광성이 우수하지만 섬유에 흡착, 확산 될 수가 없어 안료를 섬유에 고정시키기 위해 바인더를 필요로 한다²⁾.

일반적으로 사용되는 바인더는 아크릴계 단량체를 포함한 랜덤 공중합체로, 주로 높은 유리전이온도를 가지는 Methyl methacrylate(MMA)와 낮은 유리전이

온도를 가지는 Butyl acrylate(BA)를 적절히 혼합하여 유화중합을 통해 중합한다^{3,4)}. 또한 바인더의 물성을 향상시키기 위하여 Self cross-linking이 가능한 N-methylol acrylamide(NMA)와 같은 단량체도 비닐계 단량체와 함께 공중합의 형태로 중합하는 것으로 알려져 있다⁵⁾. NMA는 다양한 단량체와 공중합하여 물성을 향상시킬 수 있는 유용한 단량체이지만 가교를 할 경우 formaldehyde와 같은 독성을 가지는 화합물이 생성된다는 단점을 가지고 있다^{5,6)}.

DTP에 적합한 바인더는 작은 입자크기, 표면장력, 점도, 분산 안정성 등 많은 요구사항을 필요로 하고 최근 이와 같은 요구사항을 만족시키기 위하여 미니에멀전 중합을 통한 바인더 합성 연구가 진행되고 있다^{6,7)}.

미니에멀전 중합은 물, 오일, 유화제, 공안정제를 포함하여 강한 전단력으로 제조되어 30~500nm 크기의 안정한 오일 액적으로 수분산 되는 중합으로 기존의 유화중합에 비해 작은 입자크기를 갖고 n-Hexadecane(HD)과 같은 공안정제의 첨가로 인해 Ostwald ripening 현상을 억제하여 높은 안정성을 가지고 있다⁸⁾. 또한 개시제, 유화제, 공안정제 등의 함량과 반응 온도, 균질화시간 등의 여러 조건을 이용하여 입자크기 및 분산 안정성 등을 다양하게 조절할 수 있다^{9,10)}.

앞선 연구에 따르면 MMA와 BA의 미니에멀전 중합에서 공중합체 조성에 따라 전환율, 유리전이온도, 입자크기와 같은 기초 물성의 차이가 생기는 것으로 보고되었지만¹¹⁾, MMA, BA의 미니에멀전 중합을 바인더로 안료잉크에 적용하고 공중합체 조성에 따른 발색성 및 견뢰도를 평가한 연구는 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 안료잉크 기반의 프린팅에 사용하기 위하여 MMA와 BA를 단량체로 미니에멀전 중합을 통해 나노크기의 고분자 입자를 가지는 바인더를 중합하였고 미니에멀전 중합의 공중합체 조성을 조절하여 중합된 바인더의 유리전이온도 및 입자크기와 같은 기초 물성을 비교하였다. 또한 Methacrylic acid(MAA)와 Self cross-linking 단량체인 NMA를 포함한 4원 공중합체의 형태로 바인더를 중합하였고 NMA에서 생성되는 formaldehyde를 방지하며 바인더의 물성을 향상시키기 위해 N-ethylol acrylamide(NEA)를 MMA, BA, MAA등과 4원 공중합체 형태로 바인더를 중합하여 기초물성 및 면직물에 대한 발색성과 견뢰도를 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 재료

본 연구에서는 단량체로 MMA(Methyl methacrylate, DUKSAN, Korea), BA(Butyl acrylate, Daejung Chem., Korea), NMA(N-methylol acrylamide, Tokyo Chemical Industry CO., LTD., Japan), NEA(N-ethylol acrylamide, Sigma Aldrich, USA), MAA(Methacrylic acid, Daejung Chem., Korea)를 사용하였고, 계면활성제로는 비이온 계면활성제인 SDS(Sodium dodecyl sulfate, DUKSAN, Korea)를 사용하였다. 공안정제는 HD(n-Hexadecane, Alfa Aesar, UK), 개시제로는 KPS(Potassium persulfate, Daejung Chem., Korea), 완충제로 Sodium bicarbonate(DUKSAN, Korea)를 사용하였다. 단량체는 중합금지제를 제거 후 사용하였다.

can, Alfa Aesar, UK), 개시제로는 KPS(Potassium persulfate, Daejung Chem., Korea), 완충제로 Sodium bicarbonate(DUKSAN, Korea)를 사용하였다. 단량체는 중합금지제를 제거 후 사용하였다.

2.2 미니에멀전 중합

단량체인 MMA와 BA를 각각 1:4, 2:3, 3:2, 4:1의 중량비와 MMA:BA:NMA(NEA):MAA를 17:2.5:0.25:0.25의 중량비로 공안정제와 15분간 300rpm으로 교반 후 계면활성제와 완충제가 녹아있는 증류수에 첨가하여 20분간 300rpm으로 교반하였다. 이것을 Sonicator(Sonics and Materials, VCX 750)로 ice bath에서 10분간 균질화하였고, 균질화된 용액에 개시제를 넣고 환류냉각기가 설치된 삼구 플라스크에 옮긴 후 질소가스를 주입하며 70℃의 온도에서 3시간 동안 반응시켰다.

Table 1은 본 연구에서 사용된 단량체 및 시약 조성을 나타내었다.

2.3 염색 및 고착

미니에멀전 중합으로 만들어진 바인더와 Cyan 안료 분산체를 각각 증류수 100g에 5wt%를 첨가하여 30분간 교반 후 면섬유에 침지법으로 적용하였다. 안료잉크가 적용된 면섬유에 Padding mangle을 이용하여 3m/min의 속도로 패딩하였고(Wet Pick Up 57±3%), 180℃의 온도에서 3분 동안 고착하여 최종 결과물을 얻었다.

2.4 바인더의 입자크기 분석

미니에멀전 중합된 바인더의 입자크기에 공중합체 조성이 미치는 영향을 확인하기 위하여 바인더 유화액을 증류수에 희석하여 Electrophoretic light scattering spectro-photometer(Otsuka Electronics Co., ELS-8000, Japan)를 사용해 입자크기를 분석하였다.

2.5 바인더의 유리전이온도 분석

바인더의 유리전이온도를 측정하기 위해 DSC(TA Instrument, Q2000) 분석을 진행하였다. 바인더의 고형분을 추출하여 -90~200℃의 온도 범위에서 10℃/min의 승온 속도로 질소 분위기 하에서 분석하

Table 1. Monomer compositions to prepare the binder polymers in this study

Sample	DI Water (g)	Monomer compositions	HD (g)	SDS (g)	KPS (g)	Buffer (g)
1	80	4:16 (MMA:BA)	0.72	0.35	0.02	0.007
2	80	8:12 (MMA:BA)	0.72	0.35	0.02	0.007
3	80	12:8 (MMA:BA)	0.72	0.35	0.02	0.007
4	80	16:4 (MMA:BA)	0.72	0.35	0.02	0.007
5	80	2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:NMA:MAA)	0.72	0.35	0.02	0.007
6	80	2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:NEA:MAA)	0.72	0.35	0.02	0.007

였다.

2.6 바인더의 분자량 분석

바인더의 분자량을 분석하기 위하여 GPC(Waters, Alliance e2695) 분석을 통하여 확인하였다. GPC는 미니에멀전 중합된 바인더의 고형분을 추출한 뒤 THF(Tetrahydrofuran)에 용해 후 35℃에서 1mL/min의 유속으로 Waters Styragel HR Column을 통과시켜 측정하였다.

2.7 염색 시편의 발색성 및 견뢰도 평가

안료잉크와 바인더를 적용한 면직물의 발색성은 측색기(Konica-Minolta spectro-photometer, CM-360d)를 D65광원, 관측시야 10°의 조건으로 Kubelka-Munk Equation을 이용하여 K/S 값을 나타내었다.

Cyan 안료잉크 및 바인더가 적용된 면직물의 마찰견뢰도를 KS K ISO 105-X12 : 2016(크로코미터법)를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공중합체 조성에 따른 입자크기 변화

Figure 1에 Table 1과 같은 공중합체 조성 변화가 중합된 바인더의 입자크기에 미치는 영향을 나타내었다.

Figure 1에서 나타난 바와 같이 MMA, BA의 비율이 12:8까지는 MMA의 비율이 증가할수록 입자크기

가 각각 136, 154, 178nm로 증가했지만 MMA, BA의 비율이 16:4일 때 163nm로 다시 감소하는 경향을 보였으며 입도분포는 16:4 비율일 경우 다른 비율에 비하여 더 넓은 것을 알 수 있었다. 또한 Self cross-linking 단량체인 NMA 혹은 NEA와 MAA가 포함된 바인더의 경우 입자크기가 각각 273nm, 290nm로 MMA, BA 공중합체만으로 중합된 것에 비하여 입자크기가 약 100nm가량 증가함을 확인하였다.

이러한 결과로 보아 본 연구에서 수행된 미니에멀전 중합조건에서는 친수성 단량체의 함량이 증가할수록 고분자 입자크기가 증가하는 것으로 판단되는데 이는 친수성 단량체가 W/O형태의 에멀전 형성에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 여겨진다.

3.2 공중합체 조성에 따른 유리전이온도의 변화

고분자의 유리전이온도가 상온보다 높을 경우 고분자는 상온에서 유리상으로 존재하게 된다. 따라서 바인더의 유리전이온도가 상온보다 높게 되면 잉크젯 프린팅의 최종 결과물이 상온에서 뻣뻣해지기 때문에 잉크젯 프린팅에서 바인더의 유리전이온도는 촉감에 영향을 미치는 매우 중요한 인자이다.

Table 2는 유리전이온도가 공중합체 조성에 의해 미치는 영향을 확인하기 위하여 MMA, BA, NMA, NEA와 MAA의 공중합체 조성에 따른 유리전이온도를 DSC분석을 통하여 평가한 결과이다.

Table 2에서 보는 바와 같이 미니에멀전 중합된 바

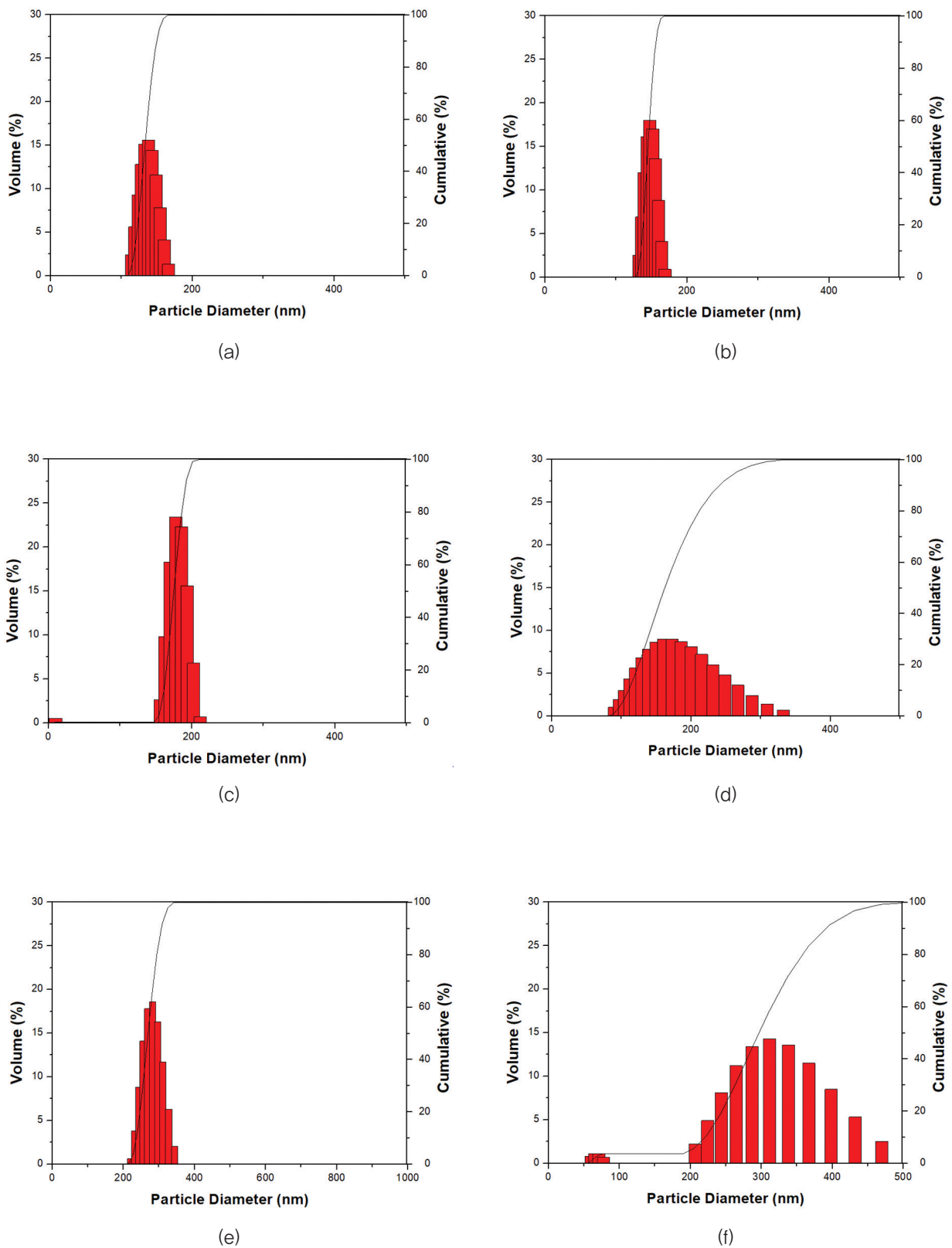


Figure 1. Effect of the monomer compositions on the particle size distribution of the miniemulsion polymerized binders: (a) MMA:BA=4:16, (b) MMA:BA=8:12, (c) MMA:BA=12:8, (d) MMA:BA=16:4, (e) MMA:BA:NMA:MAA=2.5:17:0.25:0.25, (f) MMA:BA:NEA:MAA=2.5:17:0.25:0.25.

Table 2. The glass transition temperatures of the binders with various monomer compositions

Sample	Monomer compositions	Measured Tg(°C)
1	4:16 (MMA:BA)	-36.78
2	8:12 (MMA:BA)	-30.95
3	12:8 (MMA:BA)	43.12
4	16:4 (MMA:BA)	51.20
5	2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:NMA:MAA)	-37.62
6	2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:NEA:MAA)	-41.90

인더의 단량체 중 상대적으로 MMA의 비율이 증가할수록 유리전이온도가 증가하는데, 이는 MMA의 분자간력이 BA보다 크기 때문인 것으로 판단된다. 특히 MMA와 BA의 비율이 12:8 이상일 경우 유리전이온도가 40°C를 넘어 면직물에 적용하였을 때 상온에서 촉감에 부정적인 영향을 미쳐 잉크젯 프린팅용 바인더로써 부적합할 것으로 판단된다.

NMA, NEA, MAA를 포함한 4원 공중합체 바인더의 경우에는 BA의 비율이 높고 NMA와 NEA에 존재하는 벌키한 메틸올과 에틸올기의 영향으로 분자간력이 작아져 유리전이온도가 각각 -37.62°C, -41.90°C로 낮은 유리전이온도를 갖는 것으로 사료된다.

3.3 공중합체 조성에 따른 분자량의 변화

앞선 연구에 따르면 잉크젯 프린팅의 잉크에 고분자가 용해되어있을 경우에는 농도 또는 분자량에 따라 4가지의 다른 거동을 보이는데, 분자량이 너무 낮을 경우에는 Long ligament 현상과 함께 낮은 프린팅 품질을 나타내고 분자량이 너무 높을 경우에는 잉크가 다시 노즐로 들어가는 현상이 나타난다고 보고되어있다¹²⁾.

이와 달리 유화된 상태의 고분자가 잉크에 첨가되어 있을 경우에는 보다 고농도, 높은 분자량의 고분자를 사용할 수 있다고 보고되어있다^{12,13)}.

Table 3은 각 바인더의 GPC를 통한 수 평균 분자량과 중량평균 분자량을 나타낸 것으로 MMA, BA,

Table 3. The molecular weights of the binders with various monomer compositions

Monomer compositions	Mn (x10 ⁵)	Mw (x10 ⁵)
4:16 (MMA:BA)	5.31	9.86
8:12 (MMA:BA)	4.96	7.15
12:8 (MMA:BA)	6.43	7.99
16:4 (MMA:BA)	4.22	6.23
2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:NMA:MAA)	4.53	7.30
2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:NEA:MAA)	21.0	22.7

NEA, MAA 4원 공중합체 바인더의 수평균 분자량 및 중량평균 분자량이 각각 21.0×10^5 , 22.7×10^5 으로 다른 비율의 바인더에 비해 매우 높은 분자량을 가지는 것을 확인하였다.

3.4 바인더의 공중합체 조성에 따른 염색 시편의 발색성과 견뢰도 변화

미니에멀전 중합 된 바인더의 공중합체 조성에 따라 면직물에 대한 발색성을 비교하기 위하여 측색기를 통해 발색성을 평가하고 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2를 보면 바인더의 공중합체 조성과 관련 없이 모두 600nm에서 최대 K/S 값을 가졌고 BA의 비율이 높아질수록 최대파장에서 K/S 값도 각각 7.37, 7.74, 7.78, 8.22로 높아지는 경향을 보였으며, Self cross-linking 단량체인 NMA의 공중합체는 8.01, NEA의 공중합체는 9.18로 MMA, BA, NEA, MAA의 4원 공중합체 바인더의 발색성이 가장 우수하게 나타남을 확인하였다.

안료잉크를 사용한 잉크젯 프린팅의 경우 일반적으로 안료잉크의 뛰어난 내수성 및 내광성으로 인하여 세탁, 일광견뢰도는 모두 우수한 성질을 가지고 있지만 섬유와의 친화력이 없어 마찰견뢰도가 상대적으로 낮게 나타나고, 바인더의 물성이 최종 결과물의 마찰견뢰도에 영향을 미친다.

따라서 미니에멀전 중합을 통하여 합성된 바인더의 공중합체 조성이 마찰견뢰도에 미치는 영향을 분석하였

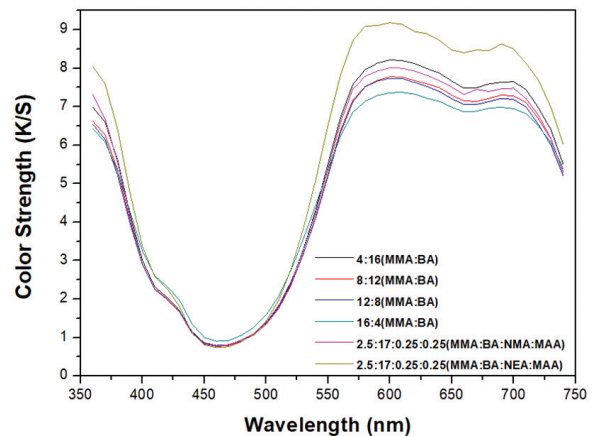


Figure 2. Color strength of the dyed cotton fabrics using the binders with various monomer compositions.

고 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에 나타난 바와 같이 Self cross-linking 단량체가 포함되어 있지 않은 바인더의 경우 견마찰 견뢰도는 MMA, BA 비율이 16:4 일 때 가장 우수하고 습마찰 견뢰도는 12:8, 16:4와 같은 경우 1-2로 잉크젯 프린팅용 바인더로 사용하기에는 다소 낮은 결과를 나타내었다. Self cross-linking 단량체가 포함되어 있는 바인더의 경우에는 NMA를 사용 하였을 때 견마찰 견뢰도는 3, 습마찰 견뢰도는 2로 Self cross-linking 단량체를 사용하지 않았을 때보다 마찰견뢰도가 향상됨을 확인하였으며, NEA를 사용 하였을 때 NMA에 비해 견마찰 견뢰도 중 위사의 견뢰도가 소폭

Table 4. Rubbing fastness of the dyed cotton fabrics with the binders with various monomer compositions

Monomer compositions	Rubbing fastness			
	Dry Warp	Dry Weft	Wet Warp	Wet Weft
4:16 (MMA:BA)	2-3	2-3	2	2
8:12 (MMA:BA)	2-3	2-3	2	2
12:8 (MMA:BA)	2-3	2-3	1-2	1-2
16:4 (MMA:BA)	3	3	1-2	1-2
2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:NMA:MAA)	3	3	2	2
2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:NEA:MAA)	3	2-3	2-3	2-3

감소하였으나 습마찰 견뢰도는 모두 증가하여 가장 우수한 마찰견뢰도를 나타내었다. Self cross-linking 단량체의 첨가에 따른 마찰견뢰도의 향상은 잉크 적용 후 고착과정에서 NMA, NEA의 methylol 또는 ethylol 기가 MAA의 카르복실기, BA와 MMA의 ester기와 고분자 내 자기 가교결합을 형성하여 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

안료잉크 기반의 잉크젯 프린팅용 바인더의 공중합체 조성에 따른 발색성 및 견뢰도를 고찰하기 위하여 MMA, BA, MAA 및 Self cross-linking 단량체인 NMA와 NEA를 공단량체로 하여 미니에멀전 중합을 통해 바인더를 중합하고 그에 따른 입자크기, 유리전이 온도, 분자량, 발색성 및 견뢰도를 비교하였다. MMA, BA 비율이 4:16일 때 입자크기가 가장 작게 나타났으며 Self cross-linking 단량체를 첨가할 경우 입자크기가 약 100nm정도 증가하였고, 유리전이온도는 MMA의 비율이 많아질수록 증가하여 잉크젯 프린팅에 적용하였을 때 MMA의 비율이 높은 바인더보다 BA의 비율이 높은 바인더가 상대적으로 촉감이 부드러울 것으로 예상된다. 발색성은 BA 비율이 증가할수록 최대 흡수 파장에서의 K/S 값이 증가하여 발색성이 향상되었으며, Self cross-linking 단량체인 NEA를 첨가할 때 가장 우수하였다. 마찰견뢰도는 MMA의 비율이 증가할수록 건마찰 견뢰도가 증가하고 습마찰 견뢰도가 감소하는 경향을 보였고 Self cross-linking 단량체가 첨가될 경우에는 건, 습 마찰 견뢰도가 모두 향상됨을 확인할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2018년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(과제번호 10078307).

References

1. Y. Yang and V. Naarani, Improvement of the Lightfastness of Teactive Inkjet Printed Cotton, *Dyes and Pigments*, **74**(1), 154(2007).

2. L. A. W. Abdou, M. M. El-Molla, O. A. Hakeim, M. S. E. Gammal, and R. Shamey, Synthesis of Nanoscale Binders through Miniemulsion Polymerization for Textile Pigment Applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **52**(6), 2195(2013).
3. C. Sayer, E. L. Lima, J. C. Pinto, G. Arzamendi, and J. M. Asua, Molecular Weight Distribution in Composition Controlled Emulsion Copolymerization, *Polymer Chemistry*, **38**(7), 1100(2000).
4. S. Parouti, O. Kammona, and C. Kiparissides, A Comprehensive Experimental Investigation of the Ethyl Methacrylate/butyl Acrylate/acrylic Acid Emulsion Terpolymerization, *Polymer Reaction Engineering*, **11**(4), 829(2003).
5. S. Krishnan, A. Klein, M. S. E. Aasser, and E. D. Sudol, Influence of Chain Transfer Agent on the Cross-linking of Poly(N-butyl methacrylate-co-N-methylol acrylamide) Latex Particles and Films, *Macromolecules*, **36**(10), 3511(2003).
6. C. H. Xue, M. M. Shi, H. Z. Chen, G. Wu, and M. Wang, Preparation and Application of Nanoscale Microemulsion as Binder for Fabric Inkjet Printing, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **287**(1-3), 147(2006).
7. E. B. Lami, Organic-Inorganic Nanostructured Colloids, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **2**(1), 1(2002).
8. K. Landfester, Polyreactions in Mimiemulsions, *Macromolecular Rapid Communication*, **22**(12), 869(2001).
9. J. W. Gooch, H. Dong, and F. J. Schork, Waterborne Oil-modified Polyurethane Coatings via Hybrid Miniemulsion Polymerization, *J. of Applied Polymer Science*, **76**(1), 105(2000).
10. Y. T. Choi, M. S. E. Aasser, E. D. Sudol, and J. W. Vanderhoff, Polymerization of Styrene Miniemulsions, *J. of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, **23**(12), 2973(1985).
11. M. A. Bradley, S. W. Prescott, H. A. S. Schoonbrood, K. Landfester, and F. Grieser, Miniemulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate

- by Ultrasonic Initiation, *Macromolecules*, **38**(15), 6346(2005).
12. D. Xu, V. S. Romaguera, S. Barbosa, W. Travis, J. D. Wit, and S. G. Yeates, Inkjet Printing of Polymer Solutions and the Role of Chain Entanglement, *J. of Materials Chemistry*, **17**(46), 4902(2007).
13. A. S. Johns and C. D. Bain, Ink-jet Printing of High Molecular Weight Polymers in Oil in Water Emulsions, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **9**(27), 22918(2017).

Authors

- 권 옹 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
이민규 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
정의경 경북대학교 섬유시스템공학과 교수
배진석 경북대학교 섬유시스템공학과 교수