

바인더 단량체 조성 변화에 따른 안료 잉크의 마찰견뢰도 연구

Investigation on Rubbing Fastness of Pigment Ink with Polymer Binders having Various Comonomer Compositions

***Corresponding author**

Euigyung Jeong
(wolfpack@knu.ac.kr)

한민우, 권웅, 정의경*, 배진석**

경북대학교 섬유시스템공학과

****Co-corresponding author**

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

Minwoo Han, Woong Kwon, Euigyung Jeong* and Jin-Seok Bae**

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

Received_May 30, 2019

Revised_June 13, 2019

Accepted_June 18, 2019

Textile Coloration and Finishing

TCF 31-2/2019-06/77-87

©2019 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract To improve rubbing fastness of the printed fabrics, the binder polymers for Digital Textile Printing(DTP) pigment inks were synthesized with miniemulsion polymerization using various acrylic monomers, which are MMA(Methyl methacrylate), BA(Butyl acrylate), and Self-crosslinking monomers, such as NEA(N-Ethylol acrylamide) and MAA(Methacrylic acid). The acrylic monomer compositions were varied when synthesizing the binder polymers and their particle size distributions, average molecular weights, and Tgs were investigated. The prepared binder polymers were applied to prepare Cyan, Black, Yellow and Magenta pigment ink for DTP and the prepared inks were used to dye cotton fabrics. Then, color strength, and rubbing fastness were also investigated to study the effect of the comonomer compositions of the binder polymer on the color strength and rubbing fastness of the resulting pigment inks.

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

1. 서 론

Digital Textile Printing(DTP)은 효율적으로 다 품종 소량생산이 가능하고 그에 따라 빠른 시장 변화에 민첩하게 대응하게 할 수 있는 장점을 가지고 있는 염색 방법이다^{1,2)}. DTP에는 안료 잉크와 염료 잉크가 사용되는데 안료 잉크는 다양한 직물에 적용 가능하고, 섬유에 염색 후 특별한 수세 공정 없이 건조 공정 및 열처리 공정을 진행하여 폐수가 발생하지 않아 환경친화적인 장점을 가지고 있다²⁾. 하지만 안료가 섬유와의 친화력이 부족하여 안료 자체만으로 섬유에 고정될 수 없어 바인더를 적용하여 섬유 표면에 고착시켜 착색하므로 마찰 견뢰도가 낮은 단점이 있다³⁾.

안료잉크의 바인더에 적용되는 단량체로는 부타디

엔, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴계 및 우레탄계 화합물 등이 있다⁴⁻⁶⁾. 일반적으로 아크릴계 단량체를 많이 사용하고, 경도와 유연성을 모두 부여하기 위하여 높은 유리전이온도를 가지는 메틸 메타크릴레이트(MMA)와 낮은 유리전이온도를 가지는 부틸 아크릴레이트(BA)를 랜덤 공중합하여 합성한다⁷⁾. 이러한 바인더용 아크릴계 랜덤 공중합체의 중합 방법으로는 주로 미니 유화 중합법을 사용하는데, 기존의 유화 중합법과는 다르게 초음파 분쇄기와 같은 장치를 이용하여 강한 전단력을 가하고 분산상에는 용해되지만 연속상에는 불용성인 공안정제가 첨가되면서 액적에 큰 안정성을 부여하여 일반 유화 중합법보다 작은 입자크기를 얻어 낼 수 있는 장점이 있다^{8,9)}.

최근에는 MMA와 BA 공중합체 계열 바인더의 마찰

견뢰도를 향상시키기 위하여 메타크릴산(MAA), N-메틸을 아크릴아마이드(NMA)와 같은 Self-crosslinking 단량체를 첨가하여 공중합하여 바인더를 합성하고 이를 안료잉크에 적용하면 마찰견뢰도가 향상되는 연구가 보고된 바 있다¹⁰⁾. 하지만 NMA를 공단량체로 사용하여 합성된 바인더는 유독성 물질인 포름 알데하이드를 방출하는 단점이 있었다. 이를 보완하고자 Self-crosslinking 단량체인 NMA 대신에 N-에틸을 아크릴아마이드(NEA)를 공단량체로 사용하여 MMA:BA:MAA:NEA의 4원 공중합체 바인더를 합성하여 마찰견뢰도 및 기초 물성에 대해 비교한 연구 결과가 보고된 바 있다¹¹⁾. NEA가 NMA 대신 첨가되면서 기존의 MMA:BA나 MMA:BA:MAA:NMA 바인더보다 낮은 Tg와 높은 마찰견뢰도를 나타내었으며 포름 알데하이드 방출 문제가 해결된 것으로 보고 되었다¹¹⁾. 하지만 MMA:BA:MAA:NMA 바인더 적용 안료잉크 연구는 오직 Cyan 잉크에만 적용되었으므로 색상별 안료의 화학 구조 차이에 따라 섬유와의 친화성이 달라질 수 있으므로 모든 색상에 동일한 결과를 나타낼 수 있는지는 확인되지 않았다.

따라서 MMA:BA:MAA:NMA 바인더를 다른 색상

의 안료 잉크에 적용 시 마찰견뢰도의 변화가 있는지에 대한 확인이 필요하며 바인더의 조성 변화로 선행 연구들보다 마찰견뢰도의 향상이 가능한지에 연구가 필요할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 선행 연구에서 Cyan 잉크에만 적용되었던 MMA:BA:MAA:NEA 바인더를 Magenta, Yellow, Black등의 기본 4색 안료 잉크(Figure 1)에 적용하여 마찰견뢰도의 변화를 조사하였다. 또한 Self-crosslinking 단량체인 MAA, NEA를 MMA와 BA에 공단량체로 적용하여 다양한 단량체 조성의 3원 또는 4원 공중합체로 합성하고 합성한 바인더의 기초 물성과 합성 바인더 적용 안료잉크의 면직물에 대한 마찰견뢰도를 평가하여 선행 연구보다 향상된 마찰견뢰도를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 연구에서는 아크릴계 단량체인 MMA(Methyl methacrylate, DUKSAN, Korea)와 BA(Butyl acrylate, Daejung Chem., Korea), MAA(Methacrylic

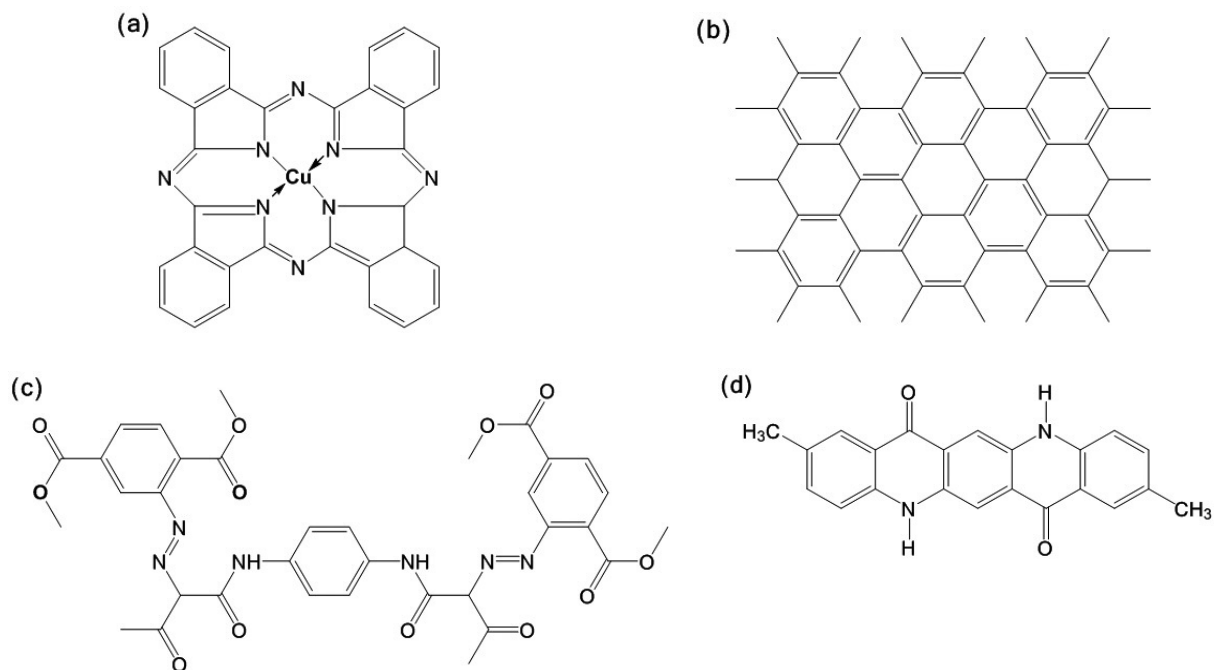


Figure 1. Chemical structures of the pigment used in this study; (a) Cyan (CI Pigment Blue 15:3), (b) Black (CI Pigment Black 7), (c) Yellow (CI Pigment Yellow 155), (d) Magenta (CI Pigment Red 122).

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	3.9:15.6:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	0.72	0.35	0.02	0.007
3	80	3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:MAA)	0.72	0.35	0.02	0.007
4	80	3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:NEA)	0.72	0.35	0.02	0.007
5	80	2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	0.72	0.35	0.02	0.007
6	80	2.5:17:0.5 (MMA:BA:MAA)	0.72	0.35	0.02	0.007
7	80	2.5:17:0.5 (MMA:BA:NEA)	0.72	0.35	0.02	0.007

acid, Daejung Chem., Korea), NEA(N-Ethylol acrylamide, Sigma Aldrich, USA)를 중합금지제를 제거 한 후 사용하였고, 비이온 계면활성제(Sodium Dodecyl Sulfate, DUKSAN, Korea)를 사용하였다. HD (n-Hexadecane, Alfa Aesar, UK)을 공안정제로 사용하였고, 개시제로는 KPS(Potassium persulfate, Daejung Chem., Korea), 완충제로 Sodium bicarbonate(DUKSAN, Korea)를 사용하였다.

2.2 바인더의 미니에멀전 중합

단량체인 MMA와 BA를 각각 2.5:17 혹은 3.9:15.6의 질량비로 3원 공중합체의 경우 Self-crosslinking 단량체 0.5g 4원 공중합체의 경우 Self-crosslinking 단량체 각각 0.25g과 공안정제 첨가 후 15분간 300rpm으로 교반 후 증류수, 계면활성제, 완충제를 첨가하여 30℃에서 20분간 300rpm으로 교반하였다.

본 연구에 사용된 단량체 및 물질의 조성에 관련된 내용은 Table 1에 나타내었다. 이것을 Sonicator(Sonics and Materials, VCX 750)의 강한 전단력으로 용액의 온도 상승을 방지하기 위하여 Ice bath 안에서 10분간 균질화 하였다. 균질화된 용액을 환류냉각기가 설치된 삼구 플라스크에 옮긴 후 개시제를 첨가하여 70℃의 온도에서 질소 분위기 하에 3시간 동안 반응을

진행시켰다.

2.3 염색 및 고착

증류수 100g에 합성된 바인더와 Cyan, Black, Yellow 또는 Magenta 색상의 안료 분산체를 각각 5wt%가 되도록 첨가하여 30분에 걸쳐 교반 하여 잉크를 제조하였다. 제조된 4색의 잉크에 면섬유를 30분간 침지시키고 Padding mangle을 이용하여 3m/min의 속도로(Wet Pick Up 57±3%) padding한 후, 180℃의 온도에서 3분 동안 고착하여 최종 결과물을 얻었다.

2.4 바인더의 입자크기 및 입도분포 분석

합성한 바인더의 입자크기 및 입도분포를 측정하기 위해서 바인더를 증류수에 희석하고 Electrophoretic light scattering spectro-photometer(Otsuka Electronics Co., ELS-8000, Japan)를 사용해 입자크기 및 입도분포를 분석하였다.

2.5 바인더의 유리전이온도 분석

합성한 바인더의 고형분을 추출하여 DSC(TA Instrument, Q2000) 분석을 -90~200℃의 온도범위에서 10℃/min의 승온 속도로 질소 분위기 하에서 수행하여 유리전이온도를 측정하였다.

2.6 바인더의 분자량 분석

바인더의 평균 분자량 측정을 위하여 합성된 바인더의 고형분을 추출한 뒤 THF(Tetrahydrofuran)에 용해 후 35°C에서 1mL/min의 유속으로 Waters Styragel HR Column을 통과시켜 GPC(Waters, Alliance e2695) 분석을 진행하였다.

2.7 염색 시편의 발색성 및 견뢰도 평가

안료잉크와 바인더를 적용 한 면직물의 발색성은 측색기(Konica-Minolta spectro-photometer, CM-360d)를 D65 광원, 관측시야 10°의 조건으로 Kubelka-Munk Equation을 이용하여 K/S 값을 나타내었다.

Cyan, Black, Yellow, Magenta 안료잉크 및 바인더가 적용된 면직물의 마찰견뢰도를 KS K ISO 105-X12 : 2016(크로크미터법)를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공중합체 조성변화에 따른 입자크기 변화

Table 1에 나타나 있는 공중합체의 조성에 따라 중합된 바인더의 입자크기 변화를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 볼 수 있는 것처럼 선행 연구에서와 같이 MMA:BA 질량비가 4:16일 때 평균 입자 크기는 136nm를 나타내었고, MMA:BA 비율이 3.9(1):15.6(4) 이면서 Self-crosslinking 단량체 MAA와 NEA를 0.25:0.25 비율로 첨가하여 4원 공중합체 형태로 합성하였을 때는 평균 입자 크기가 132nm로 나타났다. MAA나 NEA만 사용하여 3원 공중합체 형태로 MMA:BA:MAA 비율이 3.9:15.6:0.5 0.5로 합성하였을 때 평균 입자 크기는 187nm이며, MMA:BA:NEA 비율이 3.9:15.6:0.5로 합성하였을 때 평균 입자 크기는 179nm를 나타내었다. 또한 MMA:BA 비율이 2.5:17이면서 Self-crosslinking 단량체 MAA와 NEA를 0.25:0.25 비율로 첨가하여 4원 공중합체 형태로 합성하였을 때는 평균 입자 크기가 150nm로 나타났다. MAA나 NEA만 사용하여 3원 공중합체 형태로 MMA:BA:MAA 비율이 2.5:17:0.5로 합성하였을 때 평균 입자 크기는 209nm이며, MMA:BA:NEA 비율이 3.9:15.6:0.5로 합성하였을 때 평균 입자 크

기는 128nm를 나타내었다. 공단량체 조성에 따라서 바인더의 평균 입자크기가 증가하거나 감소하기는 하나 그에 따른 화학구조와 입자 크기와의 상관관계는 뚜렷이 나타나지 않으나, 공단량체 조성비와 상관없이 4원 공중합체 중합 시에는 150nm 이하의 작은 평균 입자크기를 나타내므로 DTP 장비의 헤드 노즐에서 토출시 노즐 막힘 현상이 적게 발생할 것으로 기대된다.

3.2 공중합체 조성에 따른 유리전이온도의 변화

바인더 고분자의 유리전이온도는 프린팅된 직물의 촉감에 큰 영향을 미칠 수 있다. 바인더의 유리전이온도가 상온보다 높으면 상온에서 유리상으로 존재하여 촉감이 떨어지며, 상온보다 낮으면 낮을수록 촉감이 좋을 것으로 예상된다.

Table 2는 공중합체 조성의 변화에 따른 유리전이온도의 변화를 나타내고 있다. Table 2에서 나타난 것과 같이 공중합체의 조성에서 BA의 함량이 커질수록 유리전이온도가 낮아지는데 이는 MMA 대비 BA의 부틸기가 더 벌키하므로 분자간의 팩킹을 방해하여 자유부피가 커졌기 때문인 것으로 판단된다. 반면에, MAA의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 높아지는데 이는 MAA의 카르복실산기들이 수소결합을 형성하여 분자간에 작용하는 힘이 커지기 때문인 것으로 판단된다. 또한, MAA가 사용되더라도 NEA가 같이 사용되었을 때는 낮은 유리전이온도를 나타내는데 이는 NEA내에 존재하는 하이드록시에틸기가 벌키하여 자유부피가 커졌기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 공단량체 조성의 변화에 따라 유리전이온도가 높아지거나 낮아지게 되는데 BA의 비율이 높으면서 NEA를 사용한 바인더 5의 경우에는 유리전이온도를 높이는 MAA가 사용되어도 합성된 바인더 중 가장 낮은 유리전이온도를 나타내므로 촉감의 저하가 적게 나타날 것으로 기대된다.

3.3 공중합체 조성에 따른 분자량의 변화

DTP안료 잉크에 사용되는 바인더의 경우에는 미니 유화 중합으로 합성하여 유화 상태의 고분자 형태이기 때문에 잉크에 첨가되어 있을 경우 적절한 수준의 농도와 분자량의 고분자가 요구된다^{12,13}. 바인더 고분자가 잉크젯 프린팅용 잉크에 용해된 상태일 경우, 농도 또는 분자량에 따라 4가지의 다른 거동을 보이는데, 그 중 농도 또는 분자량이 너무 낮을 경우에는 Long lig-

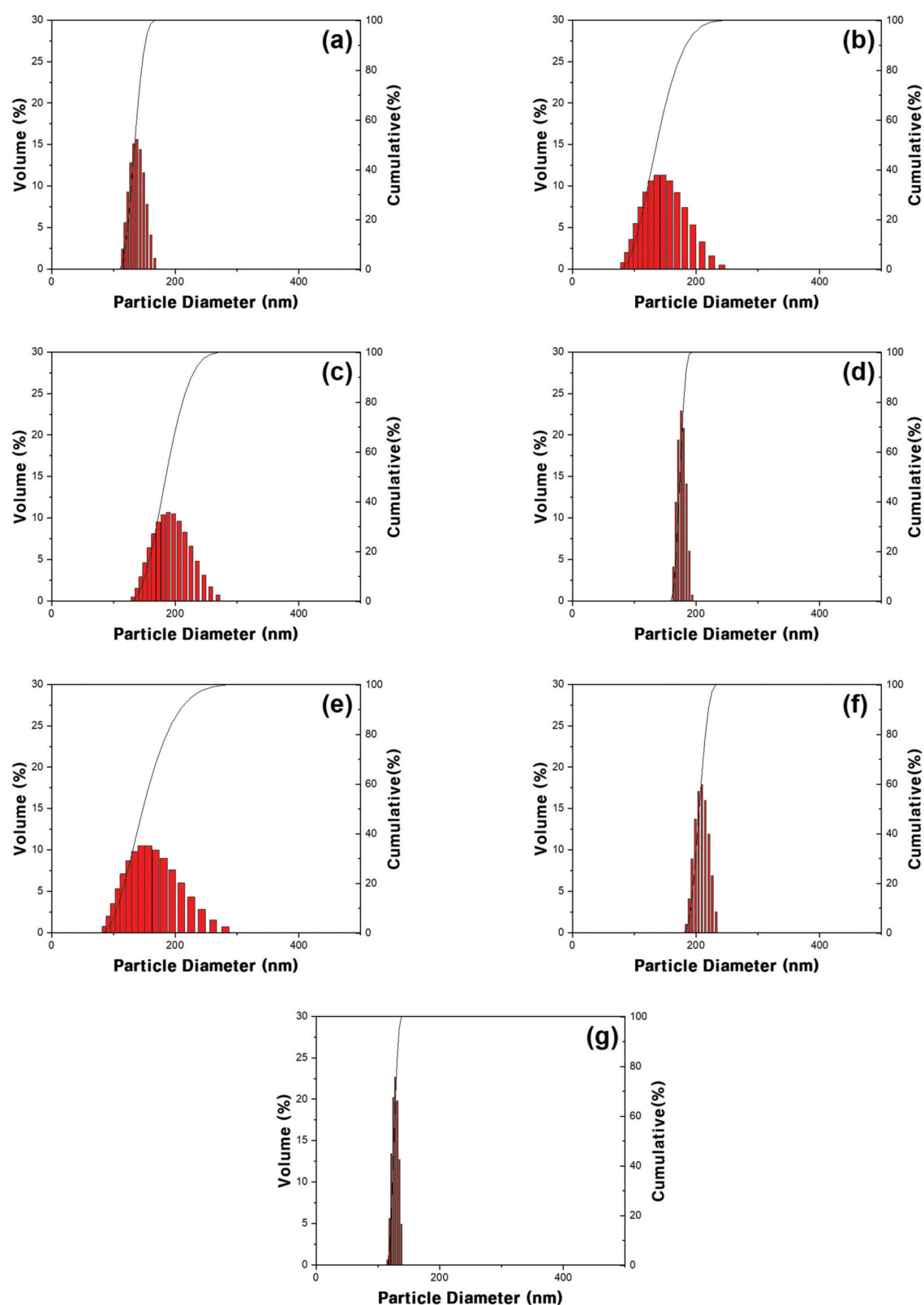


Figure 2. Effect of the monomer compositions on the particle size distribution of the miniemulsion polymerized binders; (a) MMA:BA = 4:16, (b) MMA:BA:MAA:NEA = 3.9:15.6:0.25:0.25, (c) MMA:BA:MAA = 3.9:15.6:0.5, (d) MMA:BA:NEA = 3.9:15.6:0.5, (e) MMA:BA:MAA:NEA = 2.5:17:0.25:0.25, (f) MMA:BA:MAA = 2.5:17:0.5, (g) MMA:BA:NEA = 2.5:17:0.5.

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

Sample	Monomer compositions	Measured Tg (°C)
1	4:16 (MMA:BA)	-36.7
2	3.9:15.6:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	-33.21
3	3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:MAA)	-30.29
4	3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:NEA)	-33.68
5	2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	-41.90
6	2.5:17:0.5 (MMA:BA:MAA)	-34.08
7	2.5:17:0.5 (MMA:BA:NEA)	-40.22

ament 현상을 보이며 프린팅 된 최종 결과물에서 낮은 품질을 나타내고, 농도나 분자량이 너무 높을 경우에는 잉크가 다시 노즐로 역류하는 현상이 나타난다고 보고 되었다¹³⁾.

Table 3은 GPC를 이용하여 합성한 바인더의 수평균 분자량과 중량평균 분자량을 분석한 결과를 나타낸 것이다. Table 3에서 나타낸 것처럼, MMA, BA, MAA, NEA의 4원 공중합체 형태로 합성된 바인더의

수평균 분자량이 MMA, BA 2원 공중합체 바인더나 MMA, BA와 MAA 또는 NEA의 3원 공중합체 바인더보다 매우 높은 분자량을 가지고 있다. 이는 MAA와 NEA를 Self-crosslinking 단량체로 사용하면 두 단량체의 시너지 효과로 인하여 높은 자기가교 반응성을 나타내어 바인더 유화액으로부터 고분자 성분을 분리할 때 바인더 고분자 간 화학반응이 발생하였기 때문인 것으로 추정된다.

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
3.9:15.6:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	5.80	10.37
3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:MAA)	4.04	9.04
3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:NEA)	2.31	7.21
2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	21.03	22.68
2.5:17:0.5 (MMA:BA:MAA)	3.89	7.66
2.5:17:0.5 (MMA:BA:NEA)	4.80	7.68

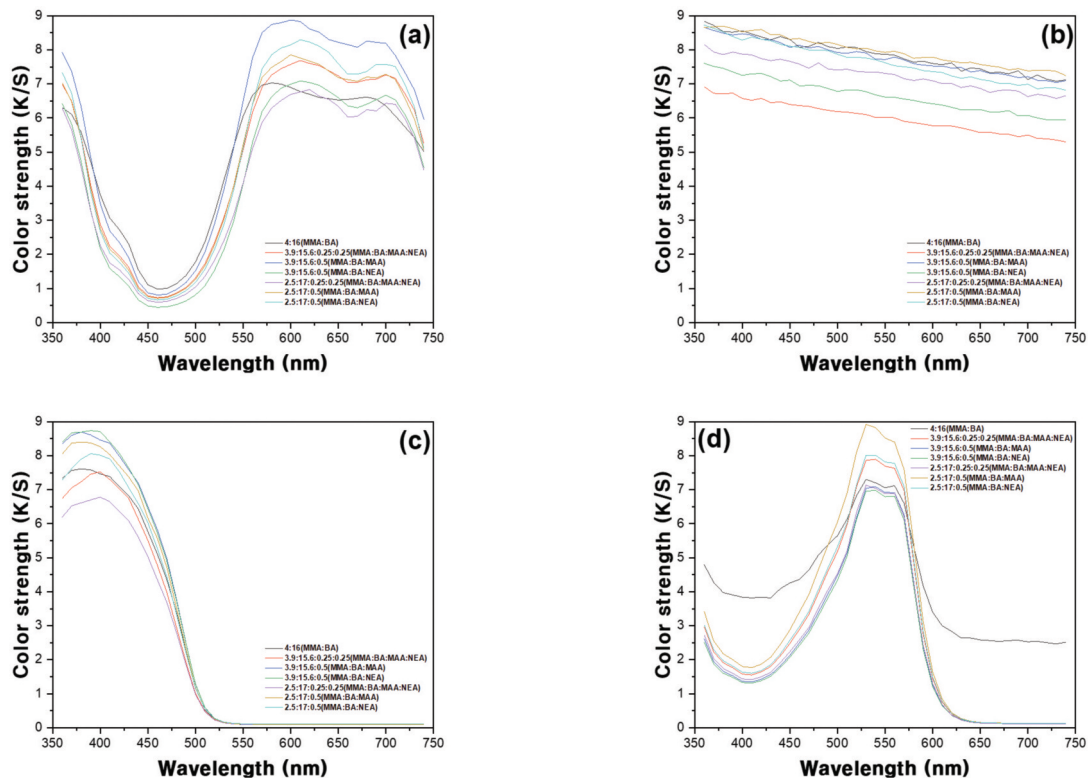


Figure 3. Color strength of the dyed cotton fabrics using the binders with various monomer compositions: (a) Cyan color, (b) Black color, (c) Yellow color, (d) Magenta color.

3.4 바인더의 공중합체 조성에 따른 염색 시편의 발색성과 견뢰도 변화

Figure 3에는 공중합체 조성을 달리하여 합성한 바인더를 기본 4색 안료잉크인 Cyan, Black, Yellow, Magenta 안료 잉크에 적용하여 면직물에 대한 발색성을 평가한 결과를 나타내었다. Figure 3에서 나타난 것과 같이 Cyan 잉크에서는 MMA:BA:MAA 질량비를 2.5:17:0.5로 합성한 바인더가 가장 높은 발색성을 나타내었는데, 이는 Cyan 안료의 화학구조가 소수성이므로 소수성의 BA 함량이 높으면서 MAA의 함유로 안료의 C-N결합과 극성결합을 강하게 할 수 있는 카르보닐기를 가지는 바인더와 친화도가 높기 때문인 것으로 여겨진다.

Black 잉크에서는 MMA:BA 질량비가 4:16 인 바인더가 전체 흡수 파장 값이 가장 높은 수치를 나타내는데, 이는 Black 안료의 화학구조가 극성기가 없고 소수성의 성질을 나타내므로 가장 소수성이 큰 바인더와 친화도가 크기 때문인 것으로 판단된다. Yellow 잉크에서는 MMA:BA:NEA 질량비를 3.9:15.6:0.5로

합성한 바인더에서 가장 높은 발색성을 나타내는데, 이는 Yellow 잉크의 다양한 극성기와 NEA의 아민기와 히드록실기 간의 상호작용으로 둘 사이의 친화도가 크기 때문인 것으로 보인다. Magenta 잉크에서는 MMA:BA:MAA를 2.5:17:0.5 비율로 합성한 바인더에서 가장 높은 발색성을 나타내는데, Cyan 안료와 마찬가지로 Magenta 안료는 소수성이므로 소수성의 BA 함량이 높으면서 MAA의 함유로 안료와 극성결합을 강하게 할 수 있는 카르보닐기를 가지는 바인더와 친화도가 높은 것으로 여겨진다.

Table 4~Table 7에는 기본 4색 Cyan, Black, Yellow, Magenta 안료 잉크에 합성한 바인더를 적용하고 이를 면섬유에 염색한 시편의 마찰 견뢰도 평가 결과를 나타내었다. 안료 잉크는 일반적으로 우수한 세탁 및 일광견뢰도를 나타내는 반면에 섬유와의 친화력이 부족하며 표면흡착 위주로 염착되므로 마찰견뢰도가 가장 문제가 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 합성된 바인더의 공중합체 조성이 마찰견뢰도에 미치는 영향을 분석하였다.

Table 4. Rubbing fastness of the Cyan color 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
3.9:15.6:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	2	2	2	2
3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:MAA)	2	2	2	2
3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:NEA)	2	2	2	2
2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	3	2-3	2-3	2-3
2.5:17:0.5 (MMA:BA:MAA)	2	2-3	2	1-2
2.5:17:0.5 (MMA:BA:NEA)	2	2	1-2	1-2

Table 4에 나타난 것과 같이 Cyan 잉크로 염색하였을 때에는 4원 공중합체 형태로 MMA:BA:MAA:NEA 질량비가 2.5:17:0.25:0.25가 되도록 합성한 바인더가 견마찰 견뢰도는 경사 방향 3등급과 위사방향 2-3등급을 나타내고, 습마찰 견뢰도는 경사, 위사방향에

서 모두 2-3등급을 나타내어 향상되어진 마찰견뢰도를 보였다.

Table 5에 나타난 것과 같이 Black 잉크로 염색하였을 때에는 Self-crosslinking 단량체가 적용되지 않은 바인더에서 건·습 마찰견뢰도가 모두 1-2등급

Table 5. Rubbing fastness of the Black color 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)	1-2	1-2	1-2	1-2
3.9:15.6:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	2	2	2	2
3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:MAA)	2	2	2	2
3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:NEA)	2	2	2	2
2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	2	2	2	2
2.5:17:0.5 (MMA:BA:MAA)	2	2	2	2
2.5:17:0.5 (MMA:BA:NEA)	2	2	2	2

Table 6. Rubbing fastness of the Yellow color 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)	3	3-4	3	3
3.9:15.6:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	2	2	2	2
3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:MAA)	2	3	2	2-3
3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:NEA)	2-3	2-3	3	2-3
2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	3-4	3-4	3	3
2.5:17:0.5 (MMA:BA:MAA)	2-3	3	2	2
2.5:17:0.5 (MMA:BA:NEA)	3	3	2	2-3

을 나타내는 반면 Self-crosslinking 단량체가 적용된 바인더에서는 건·습 마찰 견뢰도가 모두 2등급으로 나타나 낮은 마찰견뢰도를 보이지만 Self-crosslinking 단량체를 바인더에 도입 시 마찰견뢰도가 향상될 수 있음을 나타낸다.

Table 6에 나타난 것과 같이 Yellow 잉크로 염색하였을 때에는 MMA:BA:MAA:NEA 질량비가 2.5:17:0.25:0.25가 되도록 합성한 바인더가 건마찰 견뢰도는 경위사 방향 모두 3-4등급을 나타내고, 습마찰 견뢰도는 경위사 방향 모두 3등급을 나타내어 가장 향

Table 7. Rubbing fastness of the Magenta color 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
3.9:15.6:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	2	2	2	2
3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:MAA)	2	2	2	2
3.9:15.6:0.5 (MMA:BA:NEA)	2	2	2	2
2.5:17:0.25:0.25 (MMA:BA:MAA:NEA)	3	2	2-3	2
2.5:17:0.5 (MMA:BA:MAA)	2	2	2	2
2.5:17:0.5 (MMA:BA:NEA)	2	2	2	2

상된 마찰견뢰도를 나타내었다.

Table 7에 나타난 것과 같이 Magenta 잉크로 염색하였을 때에는 MMA:BA:MAA:NEA 질량비가 2.5:17:0.25:0.25가 되도록 합성한 바인더가 건마찰 견뢰도는 경사 방향 3등급과 위사 방향 2-3등급을 나타내고, 습마찰 견뢰도는 경위사 방향 모두 2-3등급을 나타내어 가장 향상된 마찰견뢰도를 나타내었다.

따라서 본 연구에서 실험한 공중합체 조성비에서는 MMA:BA:MAA:NEA 질량비가 2.5:17:0.25:0.25가 되도록 합성한 바인더가 잉크의 색상에 상관없이 가장 향상된 마찰견뢰도를 나타내었으며, 각 색상별 마찰견뢰도 등급은 Yellow, Cyan, Magenta, Black 잉크 순으로 우수하였다. 이러한 잉크의 색상별로 마찰견뢰도 차이가 나타나는 이유는 안료의 화학구조 때문인 것으로 판단된다.

Figure 1에서 보여진 바와 같이 Yellow 안료는 분자 내에 에스터 기를 가지고 있어 바인더와 극성결합을 가장 크게 할 것으로 기대된다. Cyan 안료는 C-N 결합, Magenta 안료는 카르보닐기와 C-N 결합이 극성결합으로 바인더 고분자의 에스터기, 히드록실기, 아민기 등과 극성결합을 할 수 있는 것으로 판단된다. 반면에, Black 안료는 카본 블랙의 구조를 가지며 다른 안료들에 비하여 극성기가 없으면서 분자크기는 크므로 바인더와 강한 물리적 결합을 하기가 어려울 것으로 판단된다. 그래서 바인더와 극성결합 형태로 가장 큰 물리적 결합을 할 것으로 예상되는 Yellow 안료가 가장 높은 마찰견뢰도를 나타내었다. 또한, Cyan, Magenta, Yellow 안료의 경우 분자량이 작은 단분자 물질인 반면에 Black 안료로는 카본블랙이라는 분자량이 매우 큰 물질이므로 섬유 내부의 침투가 거의 불가능하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

DTP용 안료 잉크의 바인더를 MMA, BA, MAA, NEA의 공중합체 조성을 달리하여 미니 유화 중합법으로 합성하고 합성된 바인더의 입자크기, 유리전이온도, 분자량 등을 분석하였다. 또한, 공중합체 조성을 달리하여 합성한 바인더를 Cyan, Black, Yellow, Magenta 안료 잉크에 적용하여 면직물을 염색하고 그 발색성과 견뢰도를 고찰하였다. MMA:BA:MAA:

NEA 질량비가 2.5:17:0.25:0.25인 바인더 고분자는 유리전이온도가 가장 낮아 프린팅 시 촉감 저하가 가장 적을 것으로 기대되었고 마찰 견뢰도가 색상에 상관없이 향상되어 안료 잉크용 바인더로의 활용 가능성이 가장 높을 것으로 기대되었다. 또한, Self-crosslinking 단량체인 MAA와 NEA를 동시에 적용하여 바인더를 합성하면 MMA와 BA에 MAA 또는 NEA Self-crosslinking 단량체를 하나만 적용한 것보다 높은 마찰견뢰도를 나타내는 것으로 보아 MAA와 NEA가 동시에 적용된 바인더 구조의 심화 연구가 필요할 것으로 사료된다. 그러므로 본 연구에서 제시된 바인더를 실제 잉크로 제조하고 프린팅하는 연구도 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(과제번호 10078307).

References

1. T. L. Dawson and C. J. Hawkyard, A New Millennium of Textile Printing, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, **30**, 7(2000).
2. Y. Yang and V. Naarani, Improvement of the Lightfastness of Reactive Inkjet Printed Cotton, *Dyes and Pigments*, **74**(1), 154(2007).
3. Q. Cao, An Investigation into the Development of Environmentally Friendly Pigment Colouration, Ph.D. Thesis, The University of Manchester, 2013.
4. U. Khromiak, Synthesis and Properties of Adhesive Polymer-Methyl Methacrylate Materials, *International J. of Polymer Science*, **2018**, 9(2018).
5. B. Neral, Properties of UV-cured Pigment Prints on Textile Fabric, *Dyes and Pigment*, **68**(2-3), 143(2006).
6. J. Zhang, X. Li, X. Shi, M. Hua, X. Zhou, and X. Wang, Synthesis of Core-shell Acrylic-polyurethane Hybrid Latex Asbinder of Aqueous Pigment Inks for Digital Inkjet Printing, *New J. of Chemistry*, **22**(1), 71(2012).
7. 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).
8. L. A. W. Abdou, M. M. El-Molla, O. A. Hakeim, M. S. El-Gammal, and R. Shamey, Synthesis of Nanoscale Binders through Miniemulsion Polymerization for Textile Pigment Applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **52**(6), 2195(2013).
 9. M. Antonietti and K. Landfester, Polyreactions in Miniemulsions, *Progress in Polymer Science*, **27**(4), 689(2002).
 10. S. Krishnan, A. Klein, M. S. El-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).
 11. W. Kwon, M. K. Lee, E. G. Jeong, and J. S. Bae, Color Strength and Fastness of Pigment Ink with Various Binder Monomer Compositions, *Textile Coloration and Finishing*, **30**(4), 256(2018).
 12. 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).
 13. D. Xu, V. S. Romaguera, S. Barbosa, W. Travis, J. Wit, and S. G. Yeates, Inkjet Printing of Polymer Solutions and the Role of Chain Entanglement, *J. of Materials Chemistry*, **17**(46), 4902(2007).

Authors

- | | |
|-----|------------------------|
| 한민우 | 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생 |
| 권웅 | 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생 |
| 정의경 | 경북대학교 섬유시스템공학과 교수 |
| 배진석 | 경북대학교 섬유시스템공학과 교수 |