

# 안료 잉크용 바인더의 입자 크기가 직물의 태에 미치는 영향

## Effect of Particle Sizes of Polymer Binders for Pigment Inks on Touch of Fabrics

### \*Corresponding author

Euigyung Jeong  
(wolfpack@knu.ac.kr)

박성민, 한민우, 정의경\*  
경북대학교 섬유시스템공학과

### Seongmin Park, Minwoo Han and Euigyung Jeong\*

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

Received\_November 30, 2020

Revised\_December 14, 2020

Accepted\_December 22, 2020

### Textile Coloration and Finishing

TCF 32-4/2020-12/226-231

© 2020 The Korean Society of  
Dyers and Finishers

**Abstract** This study investigated effect of particle sizes of polymer binders for digital textile printing(DTP) pigment inks on touch of fabrics. The polymer binders were synthesized via miniemulsion polymerization of methyl methacrylate(MMA), butyl acrylate(BA), N-ethylolacrylamide(NEA) and methacrylic acid(MAA). The prepared binders were applied to black pigment inks and those black pigment inks were used to dye cotton fabrics. Then, color strength, rubbing fastness, stiffness, surface and bending properties of the dyed fabrics were investigated. Depending on the particle size of the polymer binder used, color strength, friction fastness, stiffness, surface and bending properties change. Generally, the larger the particle size of the polymer binder, the softer properties.

**Keywords** digital textile printing, pigment ink, miniemulsion polymerization, polymer binder, fabric touch

## 1. 서 론

Digital Textile Printing(DTP)은 공업 폐수가 대량으로 발생하고 높은 열 에너지를 사용하는 기존의 염색 공정과는 달리, 간단한 공정으로 수질 오염 및 에너지 소비를 낮추고 환경 오염에 대한 우려를 제거함과 동시에 빠른 출력 속도와 전환율로 다품종 소량생산을 가능하게 해 격변하는 시장에 빠르게 응답할 수 있는 장점을 가진 기술로 다양한 연구가 진행되고 있다<sup>1,2)</sup>.

DTP에서 사용되는 잉크로는 크게 염료 타입과 안료 타입이 있다. 안료 타입의 잉크를 사용하는 경우 직물의 전처리 공정이 필요하지 않으며, 염료 타입의 프린팅 공정에서 필수적으로 요구되는 스팀 공정과 수세 공정 또한 생략할 수 있기 때문에 일반적인 염색 공정에 비해 친환경적인 방법이다<sup>1)</sup>.

하지만 섬유고분자 내부에 침투하여 염착되는 염료와는 달리, 안료는 안료 자체가 불용성을 지니고 있을 뿐 아니라 섬유에 대한 친화력이 떨어져 섬유고분자의 표면에만 흡착되므로, 안료를 섬유고분자 표면에 고정시키기 위하여 안료 잉크용 고

분자 바인더와 같은 첨가제를 필요로 한다<sup>3,4)</sup>.

일반적으로 고분자 바인더를 제조하는 방법으로는 유화 중합이 있으며, 유화 중합은 연속상에 불연속상을 분산시켜 고분자를 합성하는 방법으로, 반응열의 분산이 용이하며 에멀전 상태로 직접 사용이 가능할 뿐만 아니라 안료 잉크용 고분자 바인더 등의 접착성 고분자의 중합에 효과적이다. 이러한 랜덤 공중합체 바인더는 주로 미니 유화 중합법을 사용해 중합한다.

미니 유화 중합법은 기존의 유화 중합법과는 다르게 초음파 분쇄기나 균질기와 같은 기기를 이용하여 강한 전단력을 가할 뿐 아니라, 분산상에는 용해되지만 연속상에는 불용성인 공안정제를 첨가하여 액적에 안정성을 부여하여 일반적인 유화 중합법보다 더 안정하고 작은 입자 크기의 고분자를 얻을 수 있다는 장점이 있다<sup>5-7)</sup>. 이러한 고분자 바인더의 입자 크기는 공단량체의 조성, 중합 온도, 첨가한 개시제의 양 등의 요인에 따라 변화하며<sup>8,9)</sup>, 입자 크기의 변화는 발색성, 견뢰도, 촉감 등 다양한 인자의 변화를 초래한다.

본 논문에서는 선행 연구<sup>8-10)</sup>에서 보고된 공단량체 MMA, BA, MAA, NEA를 각각 2.5:17:0.4:0.1의 질량비로 첨가하여

합성한 안료 잉크용 고분자 바인더 입자 크기의 변화가 태에 미치는 영향에 대해 연구하고자 하였다. 서로 다른 입자 크기를 가지는 동일한 공단량체 조성의 바인더를 합성한 후, Black 색상의 안료 분산체를 각각의 고분자 바인더에 적용하여 만든 안료 잉크를 면섬유에 침지하여 염색 시편을 제조하였고, 강연도, 가와바타 표면 및 굴곡 특성을 평가하였다. 또한 염색 시편의 마찰견뢰도를 평가하여 바인더의 입자 크기가 잉크의 견뢰도에 미치는 영향도 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 재료

본 연구에서는 고분자 바인더의 단량체로 MMA(Methyl methacrylate, DUKSAN, Korea), BA(Butyl acrylate, Daejung Chem., Korea), MAA(Methacrylic acid, Daejung Chem., Korea), NEA(N-ethylol acrylamide, Sigma Aldrich, USA)를 사용하였으며, 계면활성제로 음이온 계면활성제인 SDS(Sodium dodecyl sulfate, DUKSAN, Korea)를 사용하였다. 또한 HD(n-Hexadecane, Alfa Aesar, UK)를 공안정제로 사용하였으며, 완충제로 Sodium bicarbonate(DUKSAN, Korea), 개시제로 KPS(Potassium persulfate, Daejung Chem., Korea)를 사용하였다. 합성된 바인더로 Black 색상의 안료 잉크를 제조하였으며, 염색 시편을 제작하기 위해 정련 면섬유(50수, 1/1, 63inch)를 사용하였다.

### 2.2 미니에멀전 중합

단량체인 MMA와 BA를 각각 2.5:17의 질량비로 첨가하였고,

Self-crosslinking 단량체인 MAA:NEA를 각각 0.4:0.1 질량비로 첨가하였다. 단량체 용액에 공안정제 첨가 후 15분간 300rpm으로 교반한 후, 교반된 용액에 증류수, 계면활성제, 완충제를 첨가하여 30°C에서 20분간 300rpm으로 교반 하였으며, Sonicator(Sonics & Materials, VCX 750, USA)를 이용하여 Amplitude 80%으로 10분간 5 pulse on, 9 pulse off 조건 하에 Ice bath 안에서 균질화를 진행하였다. 균질화 된 용액을 Reflux condenser가 설치된 삼구 플라스크에 옮긴 후, 개시제를 첨가하여 질소 분위기 하에 70°C의 온도에서 3시간 동안 반응을 진행시켰다.

### 2.3 염색 및 고착

미니 유화 중합으로 합성된 바인더를 Black 색상 안료 분산체에 증류수 100g과 함께 5wt%를 첨가하여 30분간 교반 후 면섬유에 침지법으로 적용하였다. 안료 잉크가 적용된 면섬유에 Padding mangle을 이용하여 속도 3m/min, 압력 2bar로 패딩하였고(Wet Pick Up 63±1%), 180°C의 온도에서 3분간 열처리를 진행하여 안료 잉크 침지 시편을 제작하였다.

### 2.4 합성 바인더의 입자 크기 분석

Binder 1, Binder 2, Binder 3의 입자 크기를 분석하기 위해 고분자 바인더 유화액을 증류수에 희석하여 Electrophoretic light scattering spectro-photometer(Otsuka Electronics Co. Ltd., ELS-8000, Japan)를 사용해 입자 크기를 분석하였다.

### 2.5 염색 시편의 발색성 및 견뢰도 평가

합성 바인더가 적용된 Black 안료 잉크를 이용하여 제작된 염색

**Table 1.** Average particle size and D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub>, D<sub>90</sub> values of polymer binders synthesized under the same conditions

Sample	Average particle diameter (nm)	D <sub>10</sub> (nm)	D <sub>50</sub> (nm)	D <sub>90</sub> (nm)
B1	100.9	69.2	100.8	147.5
B2	122.2	83.8	122.1	177.8
B3	141.0	113.5	140.4	172.1
B4	108.6	88.2	105.8	127.5
B5	137.8	112.9	135.9	163.5
B6	117.0	86.9	114.6	150.9
B7	106.2	77.7	105.9	144.3
B8	130.6	118.7	128.5	139.2
B9	117.1	84.7	115.9	159.0
B10	113.7	83.4	113.0	153.7

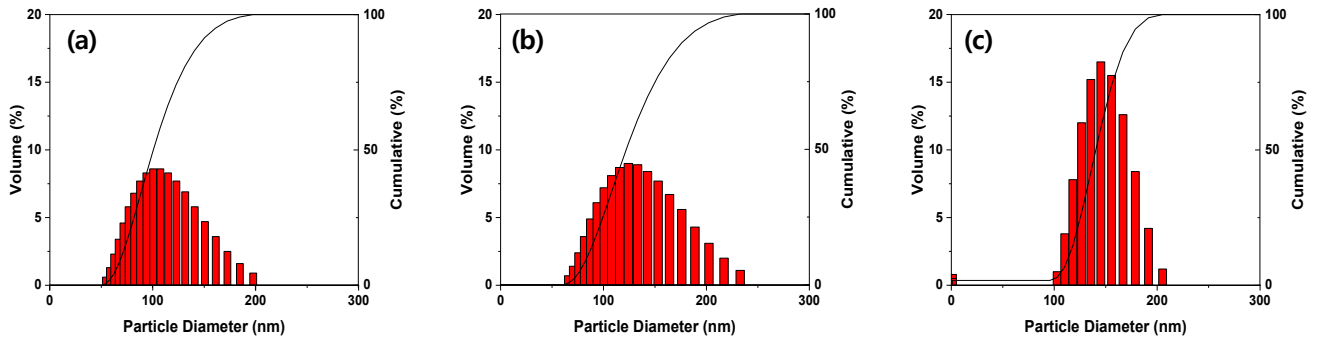


Figure 1. Particle size distribution of the prepared binders with various average particle size; (a) B1, (b) B2, (c) B3.

시편의 발색성은 측색기(Konica-Minolta spectro-photometer, CM-360d, Japan)를 D65광원, 관측시야 10°의 조건으로 Kubelka-Munk Equation을 이용하여 K/S값을 나타내었다.

Black 안료 잉크 및 바인더가 적용된 면직물의 마찰견뢰도를 KS K ISO 105-X12 : 2016(크로크미터법)를 이용하여 평가하였다.

### 2.6 염색 시편의 표면 및 굽힘 특성 평가

합성 바인더가 적용된 Black 안료 잉크를 이용하여 제작된 염색 시편의 표면 특성 및 굽힘 특성은 Kawabata Evaluation System(KES)을 통해 KES-17 Labo 시험기를 사용하여 측정하였다.

### 2.7 염색 시편의 강연도 평가

합성 바인더가 적용된 Black 안료 잉크를 이용하여 제작된 염색 시편의 강연도는 KS K 0642 : 2016법으로 플렉소미터를 이용하여 강연도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 합성된 바인더의 입자 크기 분포

동일한 조건에서 합성한 고분자 바인더들의 입도 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 고분자 바인더 B1부터 B10은 모두 동일한 조건에서 중합되었음에도 불구하고 100.9 ~ 141.0nm의 다양한 평균 입자 크기를 가지는데 이는 각 중합 실험마다 발생하는 우연 오차(random error)에 의한 것으로 판단된다.

입자 크기가 가장 작은 B1, 가장 큰 B2, 중간인 B3을 선정하여 본 연구에 이용하였으며 그 입도 분포를 Figure 1에 나타내었다. B1은 가장 작은 평균 입자 크기인 100.9nm를 나타내었고 B2는 B1의 평균 입자 크기보다 약 20nm 증가한 122.2nm를 나타내었으며 B3은 동일하게 B2의 평균 입자 크기보다 약 20nm 증가한 141.0nm를 나타내었다.

### 3.2 바인더의 입자 크기에 따른 발색성 및 마찰견뢰도 변화

세 바인더의 마찰견뢰도 평가 결과를 Table 2에 나타내었다. 건마찰견뢰도의 경우 경사와 위사 모두 2등급 정도로 거의 동일한 등급을 보였으며, B1의 위사의 경우 다른 건마찰견뢰도보다 반 등급 높은 2-3등급을 나타내었다. 이는 B1의 고분자 바인더의 입자 크기가 가장 작기 때문에, 입자가 섬유고분자 내부로 잘 침투하여 더 높은 마찰견뢰도를 나타내는 것으로 생각된다. 습마찰견뢰도의 경우 모든 시편에서 3-4등급으로 동일한 등급을 나타내었다. 하지만 B2와 B3의 건마찰견뢰도는 차이가 없으며, 습마찰견뢰도의 경우 모두 동일한 등급을 가지는 것으로 보아 일정 입자 크기 이상에서는 큰 변화가 나타나지 않는 것으로 보인다.

바인더의 입자 크기 변화에 따른 발색성의 변화를 Table 3에 나타내었다. L\*값은 명도이며 높을수록 밝은 색을 나타낸다. a\*과 b\*는 각각 빨강과 초록, 노랑과 파랑 중 어느 쪽에 가까운 색깔을 띠는지를 나타내며 음수인 경우 각각 초록색, 파랑색에 가깝고 양수인 경우 빨간색, 노랑색에 가깝다<sup>8)</sup>.

평균 입자 크기가 100.9nm로 가장 작은 B1 바인더의 경우 가장 높은 total 값을 나타내었다. 이는 고분자 바인더의 입자 크기가 작을수록 섬유 내로 침투하는 양이 많아져 더 강한 색

Table 2. Rubbing fastness of the dyed cotton fabrics using the binders with various average particle sizes

Sample	Rubbing fastness			
	Dry		Wet	
	Warp	Weft	Warp	Weft
B1	2	2-3	3-4	3-4
B2	2	2	3-4	3-4
B3	2	2	3-4	3-4

**Table 3.** Color properties of the dyed cotton fabrics using the binders with various average particle sizes

Sample	K/S (total)	L*	a*	b*
B1	347.82	23.98	0.33	0.72
B2	322.97	25.13	0.49	1.28
B3	324.11	24.86	0.36	0.82

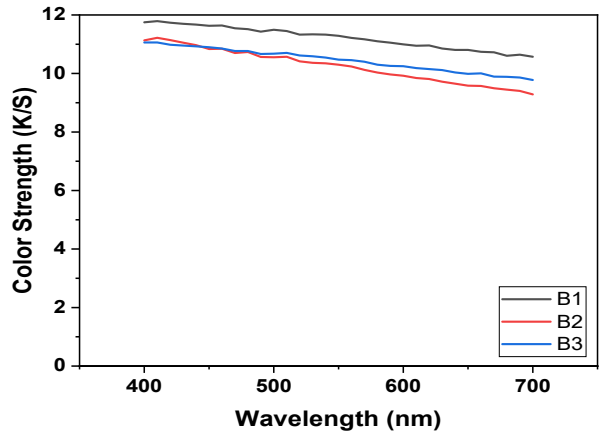
을 나타내는 것으로 생각된다.

파장에 따른 색상도의 그래프를 Figure 2에 나타내었으며, 전파장에서 일반적인 Black 색상에서 나타나는 경향과 동일한 거동을 보인다<sup>9)</sup>.

**3.3 바인더의 입자 크기 변화에 따른 태의 변화**

Figure 3에는 제조한 염색 직물 시편의 가와바타 표면 특성 시험 결과를 나타내었다. 가와바타 시험은 직물을 경사, 위사 방향으로 모두 측정하여 나온 값들을 평균하여 결과로 나타낸다.

표면 특성의 값으로는 표면 마찰계수인 MIU, 표면 마찰계수의 평균 편차인 MMD, 표면의 거칠기 지수인 SMD가 있다. 표면이 거칠수록 높은 MIU, SMD 값을 나타내며<sup>12)</sup>, 평균 입자 크기가 100.9nm인 B1의 경우 MIU 값은 0.276, MMD 값은 0.0262, SMD 값은 4.837 $\mu$ m로 염색, 패딩, 열처리를 하지 않은 면섬유의 값인 MIU 0.137, MMD 0.0152, SMD 2.903 $\mu$ m과 비교하여 보면 더 높은 값을 가지며, 이를 통해 염색을 함으로써 면섬유 표면이 거칠어졌음을 알 수 있다. 평균 입자 크기가 122.2nm인 B2의 경우 MIU, MMD, SMD 모두 B1보다 낮은 값으로 각각 0.224, 0.0241, 4.392 $\mu$ m를 가진다. 평균 입자 크기가 141.0nm인 B3의

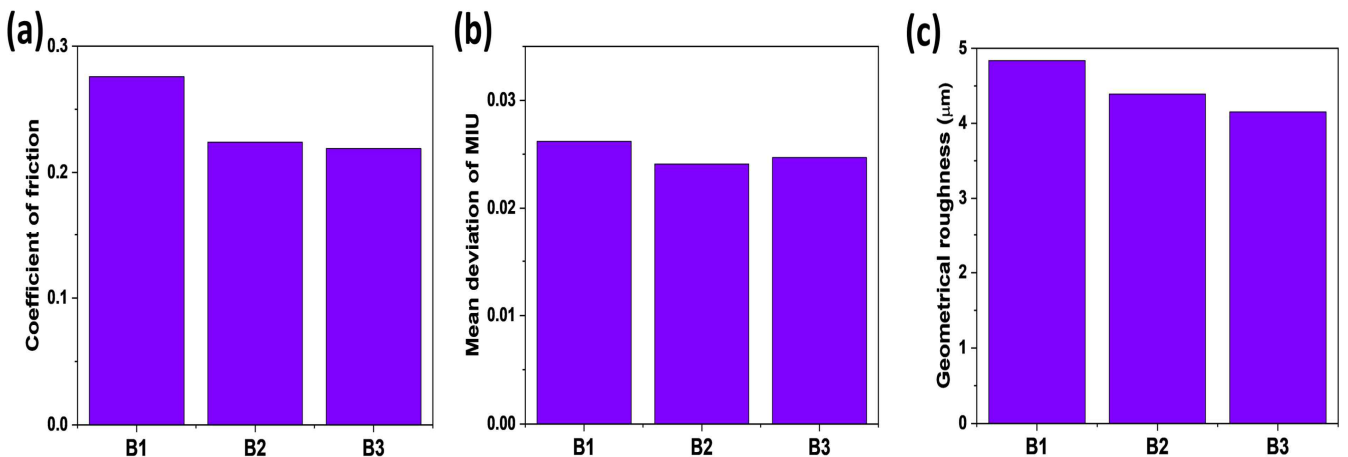


**Figure 2.** Color strength of the dyed cotton fabrics using the binders with various average particle sizes.

경우 B1, B2보다 낮은 값인 0.219, 0.0247, 4.152 $\mu$ m를 갖는다.

이를 통해 입자 크기가 클수록 면섬유 표면이 더 부드러움을 알 수 있다. 이는 고분자 바인더의 입자 크기가 클수록 섬유내로 침투하는 양이 줄어드는 대신 고분자 바인더가 실의 표면과 경사와 위사의 교차점의 공극을 막아 섬유가 본래의 유연함을 비슷하게 나타낸 것으로 생각된다.

Figure 4에는 제조한 염색 직물 시편의 가와바타 굽힘 특성의 시험 결과를 나타내었다. 굽힘 특성의 값으로는 굽힘 변형에 대한 섬유의 저항인 굽힘 강성을 나타내는 B와 굽힘 변형을 가했을 때 섬유가 얼마만큼 회복되는가를 나타내는 2HB가 있다. 섬유가 유연하여 변형에 저항하는 정도가 작고, 변형에 대한 회복이 빠른 경우 B값과 2HB값이 낮아진다. B1의 경우 B값과 2HB값이 각각 0.3019gf·cm<sup>2</sup>/cm, 0.1827gf·cm/cm로 나타났으며 이는 염색하지 않은 면섬유의 B값 0.1251mg/cm<sup>2</sup>과



**Figure 3.** Surface properties of dyed cotton fabrics using the binders with various average particle size; (a) MIU, (b) MMD, (c) SMD.

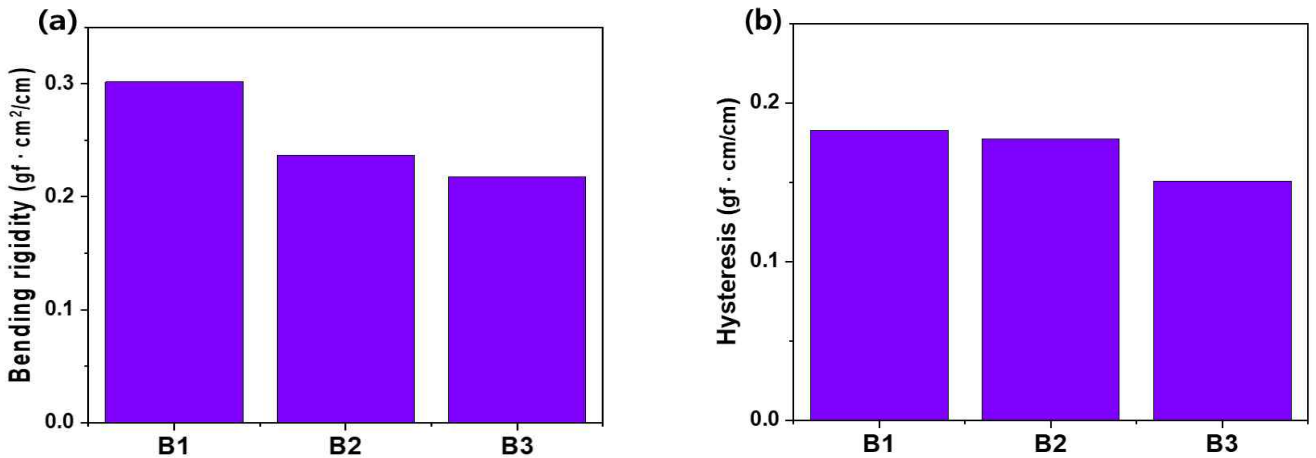


Figure 4. Bending properties of dyed cotton fabrics using the binders with various average particle size; (a) B, (b) 2HB.

2HB값 0.1141gf·cm/cm보다 더 높은 값이다. 고분자 바인더의 평균 입자 크기가 증가할수록 B값과 2HB값은 감소하게 되며, B2는 각각 0.2367mg/cm<sup>2</sup>, 0.1772gf·cm/cm를 가지며 B3는 각각 0.2178mg/cm<sup>2</sup>, 0.1506gf·cm/cm을 가진다. B값이 감소함은 섬유에 뽀뽀한 정도가 감소했다는 의미이며, 2HB값이 감소함은 섬유에 굽힘 변형을 가했을 때 원래대로 더 잘 돌아옴을 의미한다.

이를 통하여 고분자 바인더의 평균 입자 크기가 증가할수록 섬유가 더 유연성을 가진다는 것을 알 수 있다. 표면 특성 및 굽힘 특성에서 모두 고분자 바인더의 평균 입자 크기가 증가할수록 섬유는 더 유연하고 표면이 부드러워짐이 나타난다. 이것은 표면 특성과 같은 이유로 고분자 바인더의 입자가 큰 경우 섬유 내부로 침투하는 양보다 실의 표면에 붙는 양이 많아져 실과 실의 마찰력을 줄여주게 되어 나타나는 현상으로 생각된다.

Figure 5에는 제조한 염색 직물 시편의 강연도를 플렉소미

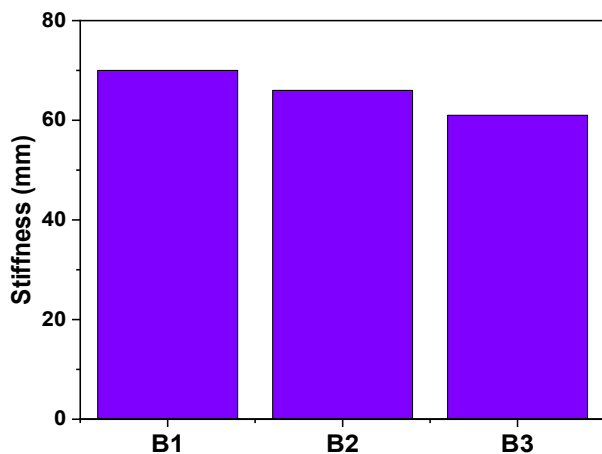


Figure 5. Stiffness of the dyed cotton fabrics using the binders with various average particle sizes.

터법으로 측정된 결과를 나타내었다. 일반적으로 플렉소미터법을 사용한 강연도의 측정은 미끄러진 섬유의 길이가 길수록 섬유가 더 뽀뽀함을 나타내었다<sup>11)</sup>. 100.9nm의 가장 작은 입자 크기를 가지는 B1의 경우 강연도는 가장 높은 70mm로 나타났으며, 다음으로 122.2nm의 입자 크기를 가지는 B2는 66mm를 나타냈다. 141.0nm의 가장 큰 입자 크기를 가지는 B3은 64mm로 나타났으며, 이를 통해 고분자 바인더의 입자 크기가 감소할수록 섬유에 적용 시 더 뽀뽀한 성질을 나타냄을 알 수 있다.

이는 가와바타 시험에서 알 수 있는 것처럼 고분자 바인더의 입자 크기가 클수록 섬유내로 침투하는 양이 줄어들어 섬유가 원래의 부드러운 촉감을 유사하게 유지하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 안료 잉크용 합성 바인더의 입자 크기가 태에 미치는 영향을 연구하고자 하였다. 이를 위하여 입자 크기가 약 100nm, 120nm, 140nm인 바인더를 합성하고 Black 잉크를 사용해 면섬유에 적용하여 염색 시편을 제조한 후 입자 크기에 따른 태의 변화를 관찰하였다.

안료 잉크용 고분자 바인더의 평균 입자 크기가 증가할수록 표면 특성의 경우 표면이 더 부드러워지는 경향이 나타났고, 굽힘 특성의 경우 더 잘 구부러지며 원상태로 더 잘 돌아오는 경향이 나타났다. 또한 평균 입자 크기가 증가할수록 강연도는 70mm, 66mm, 61mm로 차례로 감소하였다. 이를 통해 고분자 바인더의 평균 입자 크기가 커질수록 섬유는 더 유연해지고 그 표면이 부드러워짐을 확인하였다.

따라서 입자 크기가 큰 고분자 바인더를 면섬유에 적용하였을 경우 더 부드러운 촉감의 염색물을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 하지만 고분자 바인더의 입자 크기가 작을수록 견뢰도 및 발색성이 뛰어나므로<sup>10)</sup>, 견뢰도 및 발색성을 저하시키지 않는 수준에서 입자 크기의 적절한 증가가 필요할 것으로 생각된다.

다. 우수한 견뢰도, 고발색성을 나타낼 수 있는 입자의 크기와 뛰어난 태를 나타낼 수 있는 입자의 크기 가운데서 입자 크기를 최적화하는 심화 연구가 이루어진다면 더 뛰어난 염색물을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(과제번호 09860000).

### 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(2000).
3. Q. Cao, Investigation into the Development of Environmentally Friendly Pigment Colouration, Ph.D. Thesis, University of Manchester, 2013.
4. K. Haggag, N. Elshemyu, A. Hashem, Z. Mohamed, and F. Kantouch, Novel Synthesis of Unsaturated Pigment Anthracen Triazole Acrylate via Click Chemistry to Prepared Colored Binder for Textile Printing, *Egyptian Journal of Chemistry*, **62**(2), 325(2019).
5. L. A. W. Abdou, M. M. El-Molla, O. A. Hakeim, M. S. El-Gammal, and R. Shamey, Synthesis of Nanoscale Binder through Miniemulsion Polymerization for Textile Pigment Applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **52**(6), 2195(2013).
6. M. Antonietti and K. Landfester, Polyreactions in Miniemulsions, *Progress in Polymer Science*, **27**(4), 689(2002).
7. J. M. Asua, Miniemulsion Polymerization, *Progress in Polymer Science*, **27**(7), 1283(2002).
8. C. Connolly and T. Fliess, A Study of Efficiency and Accuracy in the Transformation from RGB to CIELAB Color Space, *IEEE Transactions on Image Processing*, **6**(7), 1046(1997).
9. M. W. Han, W. Kwon, E. G. Jeong, and J. S. Bae, Investigation on Rubbing Fastness of Pigment Ink with Polymer Binders having Various Comonomer Compositions, *Textile Coloration and Finishing*, **31**(4), 77(2019).
10. 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).
11. M. W. Han, W. Kwon, S. M. Park, and E. G. Jeong,

Optimization of Self-crosslinking Comonomer Composition of Polymer Binder for DTP Pigment Ink, *Textile Coloration and Finishing*, **32**(1), 19(2020).

12. J. J. Lee and K. Y. Kim, Development of Eco-friendly Textiles by Studying the Effect of the Natural Chorangak Liquid Treatment of Silk Fabrics, *Korean Journal of Human Ecology*, **22**, 131(2013).

### Authors

**박성민** 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생  
**한민우** 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생  
**정의경** 경북대학교 섬유시스템공학과 교수