

# 기능성 마이크로스피어의 개발

## 안료를 함유한 EVA 마이크로스피어의 제조

김효정, 김혜인, 이신희\*, 박수민

부산대학교 섬유공학과, \*경북대학교 의류학과

### 1. 서론

최근 생활수준이 향상됨에 따라 고기능성, 고감성의 제품이 요구되고 있고 또한 소비패턴이 고급화, 다양화, 개성화됨에 따라 단시간의 유행변화에 신속하게 대응하기 위하여 섬유날염면에서도 다양한 색상과 디자인 및 quick-response가 요구되고 있다. 그러나 기존의 rotary printing system에 의한 날염기술은 이러한 사회적 요구에 다양하고 신속한 대응을 할 수 없으므로 새로운 날염기술의 개발이 요구되었고 이에 xerography printing에 의한 직물날염이 주목받게 되었다.

xerography printing은 digital printing의 한 종류로서 원래 종이인쇄에 이용되어 온 것이지만 직물 날염에 도입하면 효율성, 공간활용성, 생산성 등이 비교적 우수하고 소비자의 요구에 보다 빠르고 유연하게 대응할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 폐수문제도 발생하지 않으므로 점점 까다로워지는 환경 규제도 만족시킬 수 있을 것이다. 그러나 이러한 많은 장점에도 불구하고 종이 인쇄에 적용하던 xerography printing을 직물에 적용하는 데에는 공정상, 재료상 많은 문제점이 있다.

Carr등은 초기 연구에서 전형적인 종이 인쇄용 styrene/acrylate 공중합체를 폴리에스테르/면 혼방직물에 날염하여 직물적합성을 평가하였다. 이를 통해 xerography printing을 이용한 직물의 인쇄가 가능함을 알 수 있었지만 styrene/acrylate 공중합체는 직물에 대한 접착력이 좋지 않았으며 드라이크리닝 용제에 대한 견뢰도 또한 좋지 않았다.

따라서 본 실험에서는 직물의 날염용 마이크로스피어를 제조하기 위하여 마이크로스피어 고분자 재료로서 Poly(ethylene-co-vinylacetate)(EVA)를 사용하여 열유도 상분리법(Thermally Induced Phase Separation, TIPS)으로 안료를 함유한 마이크로스피어를 제조해보고 제조조건에 따른 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

시료는 한국의류시험연구원 표준 면백포(KSK 0905)를 사용하였으며 비닐아세테이트 함량 15%, 18% 인 Poly(ethylene-co-vinylacetate) (15wt% EVA, 18wt% EVA)와 C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Blue 15:1, C. I. Pigment Yellow14 (육성화학)는 정제없이 사용하였다. 희석제인 Toluene(Carlo ERBA Reagent, Germany)과 tri-chlorobenzene(Lancaster, England)은 시약 1급을, 세정제인 아세톤, 메탄올은 공업용을 사용하였다.

### 2.2. 마이크로스피어의 제조 및 직물への 고착

고분자로서 EVA를 사용하고 상분리용 용매로서 톨루엔 또는 tri-chlorobenzene을 이용하여 이들 혼합용액을 서서히 승온시켜 균일한 용액을 만들고 여기에 안료를 포함시켜 일정시간 동안 교반한 후 냉각하여 gel을 형성하였다. 이 물질에 톨루엔을 첨가하여 필터링한 후 아세톤 세정과 필터링, 메탄올 세정과 필터링 과정을 차례로 거친 다음 자연 건조시켜서 분쇄함으로써 EVA 마이크로스피어를 제조하였다. 제조된 마이크로스피어의 직물への 고착은 날염 후 195℃에서 압착처리에 의하였다.

### 2.3. 특성분석

#### 2.3.1. 입도분석

제조된 마이크로스피어의 입도는 입도분석기(CIS-1, particle size analyzer, Israel)를 이용하여 평균입경 및 입도분포를 제조 조건의 변화에 따라 비교하였다.

#### 2.3.2. 마이크로스피어의 표면관찰

제조된 마이크로스피어의 표면과 형태의 특성을 전자현미경(SEM, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하여  $\times 1000$ ,  $\times 5000$ 으로 관찰하였다.

#### 2.3.3. 열분석

20℃/min으로 상온에서 400℃까지 승온시켜서 DSC(SSC 5200H, Seiko Co. Japan)을 이용하여 마이크로스피어의 crystallization temperature와 용점, 그리고 vinylacetate 함유량에 따른 결정화도를 측정하였다. 또한 TGA(Thermogravimetric analysis, TGA 5920, TA Co. USA)을 이용하여 마이크로스피어의 열적성질과 염료의 함유량을 조사하였으며 각각의 샘플은 질소가스 하에서 20℃/min으로 상온에서 700℃까지 승온시켜서 측정하였다.

### 2.3.4. 마찰건뢰도 분석

마이크로스피어의 염색 건뢰특성을 알아보기 위하여 건·습식마찰건뢰도를 AATCC8에 준하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 상분리 용매의 영향

고분자 농도 변화에 따른 고분자 용액의 phase diagram을 Fig.1에 나타내었다. 동일한 용매일 때에는 비닐아세테이트 함량에 관계없이 고분자 용액의 농도가 증가함에 따라 cloud point는 증가하다가 감소하는 UCST곡선을 나타내었고 동일한 고분자 농도에서는 비닐아세테이트 함량이 낮을수록 보다 낮은 cloud point를 나타내었다.

또한 서로 다른 용매계에서는 EVA와 용해도 파라메타가 비슷한 용매일수록 더 낮은 cloud point를 나타내었다.

### 3.2. 비닐아세테이트 함량의 영향

비닐아세테이트 함량이 감소할수록 입자직경이 작아졌음을 확인할 수 있었다. 15% EVA로 만든 마이크로스피어가 18%인 EVA로 만든 마이크로스피어보다 평균입자크기가 작았으며 입자 분포도 샤프하게 나타났다. 이는 15% EVA의 경우가 18% EVA보다 낮은 cloud point를 가지므로 핵 생성 이후 성장까지의 시간이 짧아져서 보다 큰 입자로의 성장이 일어나지 못하고 그 응집의 정도도 작아진 것으로 생각되어진다.

### 3.3. 고분자 농도의 영향

고분자 용액의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기는 커졌으며 응집도 심해지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고분자 농도의 증가에 따라 cloud point가 증가하고 생성되는 핵의 수도 많아졌기 때문으로 생각되어진다.

### 3.4. 냉각속도의 영향

냉각속도가 빠를수록 마이크로스피어의 크기는 작아지는 경향을 보였지만 냉각속도가 과도하게 빨라지면 그 오히려 입자의 크기는 증가하여 표면형태도 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

안료를 함유한 EVA 마이크로스피어의 제조시 상분리 용매로서 톨루엔이 적합하였으며 10wt% 용액 농도, 30℃ 냉각온도에서 비닐아세테이트 함량이 15%인 EVA를 사용할 경우 xerography에 적합한 크기의 마이크로스피어를 얻을 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

1. W.W. Carr D.S.Sarma, F.L.Cook, S.Shi, L.Wang, P.H.Pfromm, "Studies on toners for textile xerography". *J. Electrostatics*. 43, pp.249-266, (1998)
2. 황종호, 전병익, "전사날염 기술에 대하여", *한국염색가공학회지*, 8, pp.256-261, (1996)
3. 염민오, 송기국, 김성수, "결정성 고분자막의 제조를 위한 열유도 상분리 기구에 관한 연구", *Polymer(Korea)*, 23, pp.320-327, (1999)
4. 김진환. "이성분계 고분자 혼합물의 상분리 현상", *고분자 과학과 기술*, 5, pp.328-335, (1994)
5. 김성철, "고분자공학Ⅱ", pp.77-93, (1998)
6. H. Matsuyama, M. Teramoto, M. Kuwana, Y. Kitamura, "Formation of polypropylene particles via thermally induced phase separation", *Polymer*, 41, pp.8673-8679, (2000)
7. M. Shang, H. Matsuyama, T. Maki, M. Teramoto, D.R.Lloyd, "Preparation and Characterization of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol Membranes via Thermally Induced Liquid-Liquid Phase Separation" *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, pp.853-860 (2003)