

〈研究論文(學術)〉

기능성 마이크로스피어의 개발(II)
- 안료를 함유한 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체의
마이크로스피어 제조와 특성 -

이신희* · 박수민¹

*경북대학교 의류학과
부산대학교 섬유공학과

Development of functional microsphere(II)
- Formation and Characteristics of Poly(ethylene-co-vinylacetate)
Microsphere with Pigment -

Shin Hee Lee* and Soo Min Park¹

**Dept. of Clothing & Textiles, Kyungpook National University*
Dept. of Textile Engineering, Pusan National University

(Received June 7, 2005/Accepted July 5, 2005)

Abstract— Poly(ethylene-co-vinylacetate)(EVA) microspheres were prepared by thermally induced phase separation in toluene. The microsphere formation occurred by the nucleation and growth mechanism in metastable region. The effects of the polymer or pigment weight percentage and cooling rate on microsphere formation were investigated. The microsphere formation and growth were followed by the cloud point of the optical microscope measurement. The microsphere size distribution, which was obtained by particle size analyzer, became broader when the polymer concentration was higher, the pigment concentration and the cooling rate of EVA copolymer solution were lower.

Keywords : *microsphere, thermally induced phase separation, pigment, Poly(ethylene-co-vinylacetate) copolymer, polymer particle*

1. 서 론

고분자 마이크로스피어는 크로마토그래피, 흡수·흡착제, 약물 서방 시스템, 촉매를 포함한 여러 가지 물질의 고정물질로서 최근 많은 관심과 투자가 이루어지고 있다¹⁾. 신속하고 효율성이 좋은 제로그래피(xerography) 날염시스템은 사무용 복사기나 레이저프린터용 토너를 이용한 종이 인

쇄기술로부터 고안된 날염기술로서 현재에 다양화 된 소비자의 요구에 대응력이 좋은 quick-response 까지 개발초기단계에 머물고 있는 실정이다. 이러한 제로그래피를 직물날염에 응용하기 위해서는 먼저 안료나 염료가 함유된 마이크로스피어 제조에 대한 연구가 선행되어야 한다²⁾. 마이크로스피어를 제조하는 방법은 중합에 의한 방법과 고분자 용액의 물리화학적 처리에 의한 방법으로 크게 분류된다. 중합에 의한 마이크로스피어는 유화계면중합, in situ 중

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2412 Fax. +82-51-512-8175 ; e-mail : soominpark@hyowon.pusan.ac.kr

합, 수계현탁중합, 비 수계현탁중합 등에 의해 제조된다. 이 중합에 의한 방법이 고분자 마이크로스피어 제조에 많이 이용되고 있지만 시간이 많이 걸리는 단점이 있다. 뿐만 아니라 마이크로스피어를 제조하는데 단량체, 개시제, 유화제 등 많은 화학물질이 요구되는 단점이 있다³⁾.

열유도 상분리(Thermally Induced Phase Separation : TIPS)에 의한 고분자 마이크로스피어 제조가 고분자용액의 물리화학적 처리에 의한 제조방법 중 가장 일반적이다. 이 공정에서 고분자는 승온된 희석제(diluent)에 의해 용해가 일어나고, 용액의 냉각에 의해 상분리가 일어난다. 상분리도에서 바이노달(binodal)과 스피노달(spinodal)이 만나는 점을 임계점이라 하며, 상분리의 일반적인 현상은 액액 상분리로 고분자용액의 매트릭스(matrix)상이 용매, 즉 고분자 희박상이 되고, 도메인(domain)상이 고분자 농후상이 되어 상분리 후에 분산상으로 되어 마이크로스피어가 형성된다. 상분리가 일어난 후 희석제는 추출, 증발, 혹은 동결건조에 의해 제거 된다⁴⁾. 한편 고분자의 농도가 임계점보다 높은 경우는 고분자용액의 매트릭스상이 고분자 농후상이 되고, 고분자 희박상, 즉 용매상이 도메인 상으로 되어 상분리 후에 휘발성의 도메인 상이 증발하여 다공성의 막이 형성 된다⁷⁻⁸⁾.

TIPS 공정에 의한 막 제조에 관한 연구는 많이 있으나 마이크로스피어를 포함한 입자제조에 관한 연구보고는 많지 않다. H. Matsuyama 등은 고분자 폴리프로필렌과 툴루엔 시스템에 있어 입자를 제조하였다⁹⁾. 이 연구에서는 dynamic light scattering (DLS)방법에 의해 입자크기의 성장을 고찰하여 성장 기구를 논의하였다. Hou와 Lloyd는 나일론 고분자의 균일한 입자형성에 관하여 연구하였으며, 입자들의 표면 거칠기는 나일론의 종류에 의존하였다⁹⁾. Lee 등은 에틸렌과 비닐아세테이트 공중합체의 TIPS에 의한 마이크로스피어의 제조와 특성에 관한 연구에서 공중합체의 농도, 공중합체 성분 중 비닐아세테이트 성분이 증가할수록 그리고 냉각속도가 감소할수록 형성된 마이크로스피어의 입자크기가 증가함을 보고하였다¹⁰⁾.

이 연구는 EVA(Poly(ethylene-co-vinylacetate)) 마이크로스피어의 실질적인 활용의 하나로 TIPS 공정에 의해 안료를 함유한 마이크로스피어 제조특성에 관한 연구로, 공중합체의 농도, 냉각속도, 안료의 종류 및 농도 등이 마이크로스피어 형성에 미

치는 영향을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료 및 시약

EVA는 에틸렌과 비닐아세테이트의 랜덤 공중합체이며, 공중합체의 조성 중 비닐아세테이트의 함량이 15중량%인 공중합체(Aldrich Chemical Company)를 사용하였으며, EVA의 희석용 용매로 사용된 툴루엔, 세정제인 아세톤 및 에탄올은 1급 시약으로 정제 없이 그대로 사용하였다. 한편 실험에 사용된 안료 C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Yellow 14, C. I. Pigment Blue 15 : 1은 옥성화학(한국) 제품으로 정제 없이 사용하였다(Fig. 1).

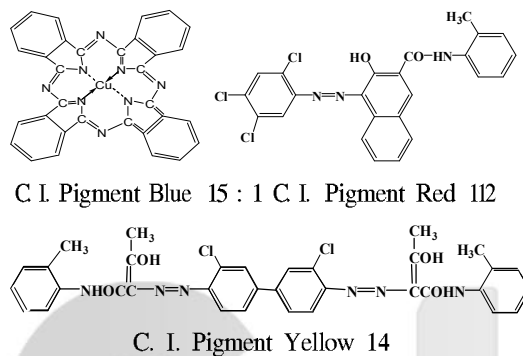


Fig. 1. Chemical structures of pigments used.

2.2. 마이크로스피어의 제조

안료를 포함한 EVA와 툴루엔을 중량조성비로 블렌드 한 후 각 혼합물을 열유도 상분리법을 이용하여 EVA 마이크로스피어를 제조하였다. 형성 특성을 고찰하기 위하여 안료의 종류와 농도, EVA의 농도, 냉각속도를 변화시키면서 마이크로스피어를 제조하였다. 마이크로스피어의 제조공정도를 Fig. 2에 나타내었다. 한편 형성된 마이크로스피어의 평균 입경 및 분포 분석은 입도 분석기(Gali CIS-1 particle size analyzer, Gali Production Ltd. Israel)를 사용하여 마이크로스피어의 평균 입경과 그 분포를 측정하였다.

2.3. 담점(cloud point) 곡선

안료를 함유한 공중합체 EVA와 소정량의 용매를 첨가하여 결정화온도 이상에서 용융하여 얻은 균질의 EVA-용매 혼합물을 잘게 잘라 광학현미경

cover glass 사이에 채운다 상분리를 위한 가열 용융에 의해 EVA 고분자 용액이 cover glass 밖으로 흘러나오는 것을 막고 cover glass 내에서 용융액의 유동을 돕기 위하여 가운데가 정사각형으로 열려 있는 두께 100 μ m의 테프론 필름이 cover glass 사이에 들어있다. 균질의 EVA-용매가 채워진 cover glass 시료는 광학현미경이 장착된 hot plate에서 승온하여 150 $^{\circ}$ C에서 3분간 EVA가 균일하게 녹을 때까지 가열을 한 후 냉각속도 10 $^{\circ}$ C/min 속도로 냉각할 때 cover glass에 나타나는 고분자 용액의 백탁 현상 온도의 출현으로부터 담점을 결정, 고분자의 농도에 따라 플랫폼하여 상 분리도를 도식화하였다¹¹⁻¹²⁾.

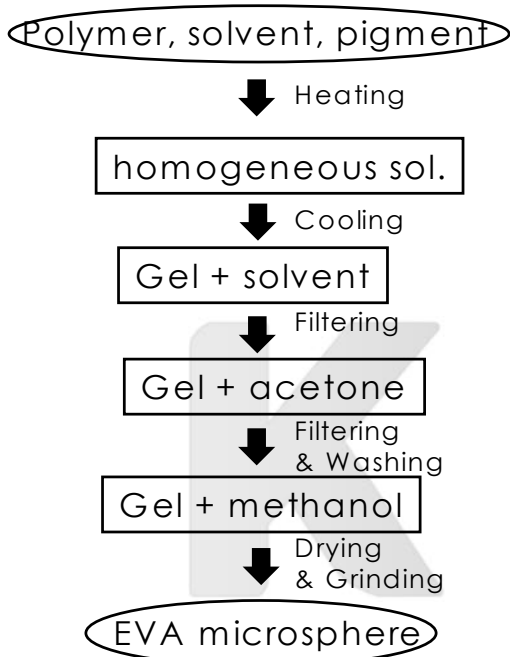


Fig. 2. Preparation procedure of EVA microsphere.

3. 결과 및 고찰

3.1 EVA-톨루엔 혼합물의 담점

Fig. 3은 안료첨가 유무에 따른 EVA 고분자 용액의 농도변화에 따른 담점의 변화를 나타낸 것이다. 고분자의 중량 분율이 증가함에 따라 담점은 서서히 증가하다가 일정 농도 이상이 되면 다시 감소하기 시작하는 즉 극점이 상분리 영역의 위쪽에 위치하는 UCST(upper critical solution temperature) 거동

을 나타내고 있다. 담점이 극대치를 나타내는 고분자 용액의 농도를 임계농도라 하며 이 농도 보다 낮은 농도에서 매트릭스상은 고분자 희박상, 도메인상은 고분자 농후상이 되어 고분자 마이크로스피어가 형성될 것으로 기대 된다⁷⁾. 이 담점 곡선은 가열하여 균일한 고분자용액을 냉각하므로 액상의 매트릭스상과 도메인 상으로 분리되는 즉 액체-액체 상분리 현상을 나타내며, 이 곡선 온도보다 더욱 냉각을 하면 액체-액체 상분리된 매트릭스와 도메인이 준안정상태를 경유하여 고분자 마이크로스피어의 생성이 기대된다. 안료 첨가 유무에 따른 전체적인 임계농도 및 담점 곡선은 거의 같았으며, 임계점을 경계로 EVA 농도가 낮은 경우 안료가 포함된 EVA가 담점이 낮게 나타나 고분자 용액의 상분리 지연에 의한 형성된 마이크로스피어의 입자가 작아질 것으로 예상된다.

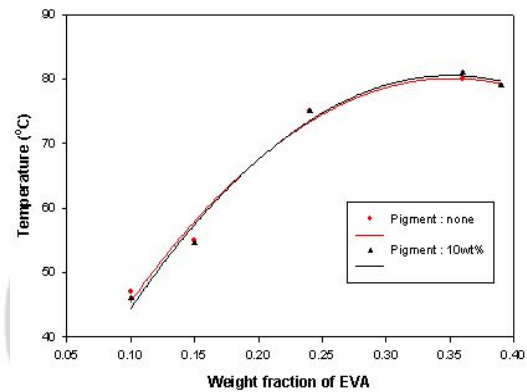


Fig. 3. Cloud point curves of EVA copolymer-diluent systems(C. I. Pigment Blue 15:1).

3.2 EVA 공중합체 농도가 마이크로스피어 평균직경에 미치는 영향

Fig. 4는 EVA 공중합체-톨루엔계에 있어 마이크로스피어의 평균직경과 EVA 공중합체 농도와의 관계를 나타낸 것으로 마이크로스피어의 평균 직경은 안료 C. I. Pigment Blue 15:1의 첨가 유무에 관계없이 고분자의 농도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 고분자 농도가 증가할수록 용매에 의한 용해력이 떨어져 Fig. 3에서와 같이 담점의 온도가 증가하고 있다. 그 결과 상분리에 의한 마이크로스피어의 형성이 빠르고 성장시간이 길 뿐만 아니라 형성된 입자사이의 평균거리 감소에 의

한 충돌빈도 증가에 의해 합일(coalescence) 과정을 거쳐 마이크로스피어의 크기가 증가하였을 것으로 판단된다⁸⁽¹³⁾. 농도가 더욱 증가하여 임계농도를 넘게 되면 입자의 크기는 더욱 증가하여 결국은 고분자 농후상이 매트릭스 상으로 되어 모든 마이크로스피어가 서로 연결되어 있는 막의 형태로 상분리가 일어 날 것이다¹⁴⁻¹⁵⁾.

한편, 안료 C. I. Pigment Blue 15:1 이 첨가된 마이크로스피어 제조시스템의 경우 EVA 공중합체 농도가 10중량% 보다 낮은 경우에는 안료 무 첨가 경우보다 평균직경이 감소하는 경향을 나타내었으며, 20 중량% 이상 농도에서는 반대로 마이크로스피어의 평균 입경이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이 결과는 Fig. 3의 낮은 농도에서의 안료 첨가경우가 낮은 담점 결과를 나타내는 것과 일치하고 있다.

Fig. 5는 안료 Blue 15:1 이 10 중량% 함유된 EVA 공중합체의 경우 Fig. 4에서 제조된 마이크로스피어의 입자분포를 나타낸 것이다. Fig에서 알

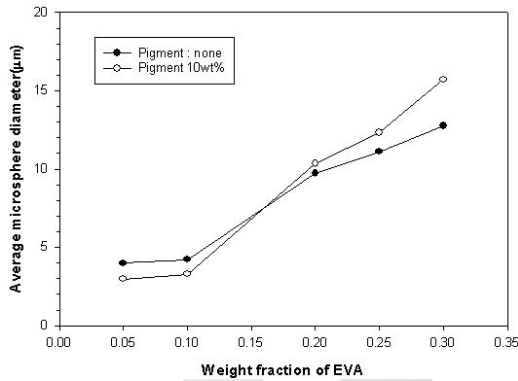


Fig. 4. Relation between mean diameter and polymer concentration(C. I. Pigment : Blue 15:1).

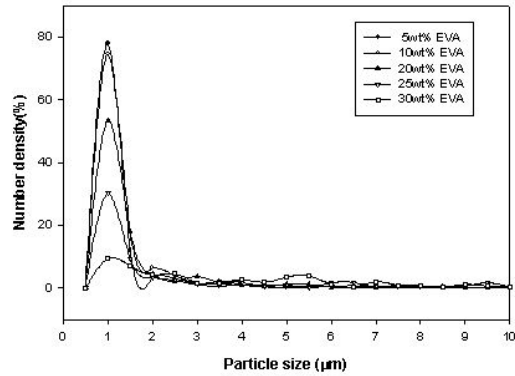


Fig. 5. Effect of EVA concentration on particle size distribution at pigment 10wt%(C. I. Pigment : Blue 15:1).

수 있듯이 고분자의 농도가 낮아질수록 약 1µm 부근의 작은 입자의 수가 증가함을 알 수 있으며, 농도 증가와 함께 작은 입자의 수는 감소하고 상대적으로 직경이 큰 입자의 수가 증가함을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 4의 EVA 농도 증가에 따른 평균입자 직경 증가의 결과와 잘 일치하고 있다.

3.3 안료 농도 및 특성이 마이크로스피어 평균직경에 미치는 영향

Fig. 6은 안료 C. I. Pigment Blue 15:1에 있어 안료 함량에 따른 공중합체-톨루엔계에 있어 마이크로스피어의 평균직경 변화를 나타낸 것으로 안료 무첨가에서 안료의 함량이 증가할수록 형성된 마이크로스피어의 평균 입경이 감소하고 있다. 이것은 첨가된 안료가 열유도 상분리 공정에 의해 형성되기 시작한 마이크로스피어의 합일 공정을 억제 한 것에 기인한 것으로 판단된다. 한편 Table 1은 안료의 종류에 따른 EVA 공중합체-톨루엔계에 있어 마이크로스피어의 평균직경을 나타낸 것이다. 이때 각각의 안료 함유량은 10중량% 이며 냉각속도는 9°C/min이다. C. I. Pigment Blue 15:1, C. I. Pigment Yellow 14, C. I. Pigment Red 112 의 안료에서 마이크로스피어의 각각의 평균직경은 3.29, 2.64, 1.0µm였다.

Fig. 7은 Table 1에서 제조된 마이크로스피어의 입자분포를 나타낸 것이다. Table 1에서 예측하였듯이 마이크로스피어의 평균 입경이 작은 C. I. Pigment Red 112의 경우가 약 1µm 크기의 작은 마

이크로스피어 분포가 가장 많으며, 마이크로스피어의 평균 입경이 C. I. Pigment Yellow 14, C. I. Pigment Blue 15:1로 증가할수록 1 μ m 부근의 작은 입자의 수가 감소하고 입자크기가 큰 쪽의 분포가 C. I. Pigment Red 112 에 비해 상대적으로 높은 분포를 나타내며 Table 1의 예측 결과와 잘 일치하고 있다.

Table 1. Pigments and diameter of microspheres.

Pigments	Diameter of microspheres(μ m)
C. I. Pigment Blue 15 : 1	3.29
C. I. Pigment Yellow 14	2.64
C. I. Pigment Red 112	1.0

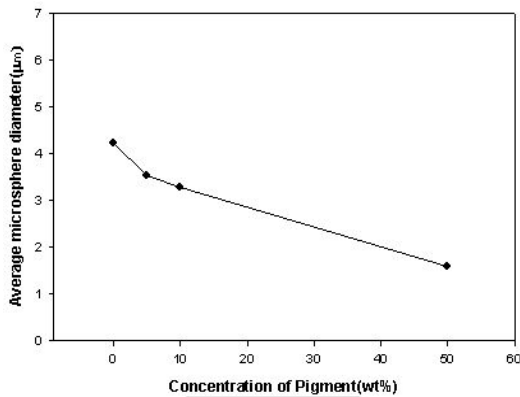


Fig. 6. Relation between mean diameter and concentration of pigment(C. I. Pigment : Blue 15:1).

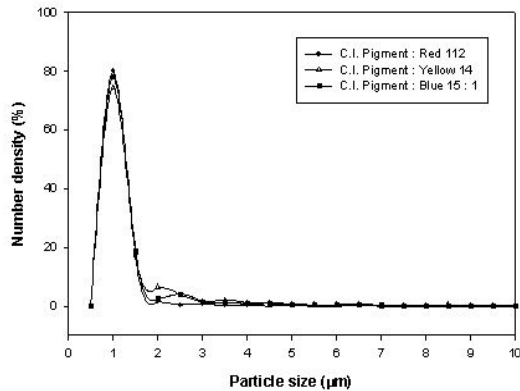


Fig. 7. Relation between number density and diameter of pigments.

3.4 EVA 용액의 냉각속도가 마이크로스피어 형성에 미치는 영향

Fig. 8과 9는 안료 C. I. Pigment Blue 15 : 1이 10중량% 함유된 EVA 공중합체의 열유도 상분리에 의한 마이크로스피어 형성 시 냉각속도의 변화에 따라 제조된 마이크로스피어의 평균직경 및 직경 분포도를 나타낸 것이다. 냉각속도가 5 $^{\circ}$ C/10min에서 9 $^{\circ}$ C/10min으로 빠를수록 입자의 평균크기는 작아짐을 알 수 있다. 이것은 용융되었던 EVA 혼합용액이 냉각에 의해 binodal line을 통과하면서 형성되기 시작했던 고분자 농후상의 크기가 빠른 냉각에 의해 합일을 통한 입자의 성장을 하지 못한 채로 spinodal line을 경유하여 입자가 형성된 것에 기인한 것으로 판단된다. 이 결과는 Lee 등이 연구한 안료가 포함되지 않은 EVA 공중합체 용액에 대하여 냉각속도가 빠를수록 마이크로스피어의 크기가 작아진다는 결과와 일치하고 있다⁸⁾. 한편 냉각속도에 따른 마이크로스피어의 직경 분포는 Fig. 8에서 예상하였듯이 냉각속도가 빠를수록 약 1 μ m의 작은 입자의 빈도가 많고 냉각속도가 늦을수록 약 1 μ m의 작은 입자의 빈도가 감소하고 상대적으로 2 μ m 이상의 입자의 수가 증가함을 알 수 있다(Fig. 9).

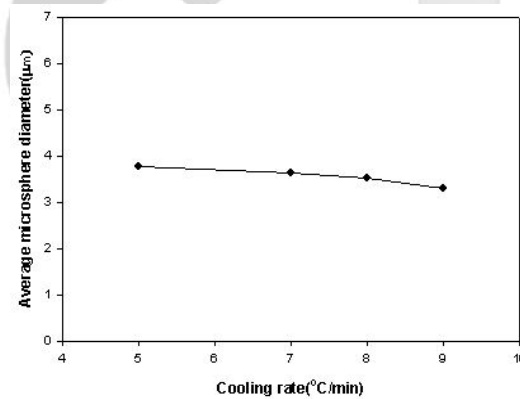


Fig. 8. Relation between mean diameter and cooling rate($^{\circ}$ C/10min.)(Conc. of pigment : 10wt%).

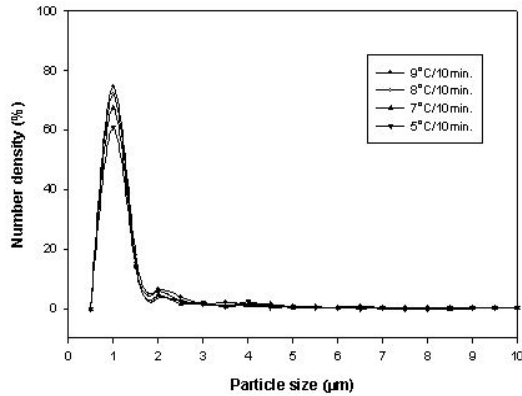


Fig. 9. Effect of cooling rate on particle size distribution at pigment 10wt%.

4. 결 론

TIPS공정에 의해 EVA 마이크로스피어를 제조하였으며, 담점 조사, 입자크기 및 분포 분석 등을 통하여 마이크로스피어의 형성기구 및 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EVA공중합체의 농도가 20중량% 이하의 경우에는 안료가 함유된 쪽의 담점(cloud point) 현상이 저온에서 나타났으며, 형성된 마이크로스피어의 크기가 감소하였다.
2. EVA공중합체 툴루엔(diluent) 계에서 담점은 임계농도를 경계로 중합체 농도증가와 함께 증가하다 감소하는 UCST거동을 나타내었다.
3. EVA공중합체의 농도가 증가할수록 안료 첨가 유무에 관계없이 평균입자의 크기는 증가하였으며, 약 1 μ m의 작은 입자의 빈도는 감소하였고 상대적으로 입자가 큰 영역의 빈도는 증가하였다. 한편 입자 크기는 안료 첨가의 경우 무첨가와 비교하여 15중량%를 전후로 낮은 농도에서는 작았으며 높은 경우에는 증가하였다.
4. 안료 C. I. Pigment Blue 15:1, C. I. Pigment Yellow 14, 그리고 C. I. Pigment Red 112 순으로 마이크로스피어의 평균 입경은 감소하였다. 또한 약 1 μ m의 작은 입자분포의 빈도는 안료 C. I. Pigment Blue 15:1, C. I. Pigment Yellow 14, C. I. Pigment Red 112 순으로 증가하였고 상대적으로 입자가 큰 영역의 빈도는 감소하였다.
5. 냉각속도가 증가할수록 형성된 마이크로스피어의 입자크기가 감소하였으며 약 1 μ m의 작은 입자분포의 빈도수가 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-01441-0)지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. K. Hong and S. Park, Preparation and properties of microcapsules based melamine resin / fragrant oil, *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 128-131 (1999).
2. J. W. DeWitt, Freeing the bottle neck, *Apparel Ind. Mag.*, **56**, QR3-QR8, 1995.
3. S. M. Park, *The Autumn Annual Meeting of the Korea Society of Dyers and Finishers*, pp. 675-679(2002).
4. M. M. Coleman, J. F. Graf and P. C. Painter, "Specific interaction and the miscibility of polymer blends", Technomic publications, pp. 1-89(1991).
5. O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, pp.19-116(1979).
6. G. R. Strobl, T. T. Bledler, R. P. Kambour, and A. R. Shultz, Thermally reversible phase separation in polystyrene/poly(styrene-co-4-bromostyrene)blends, *Macromolecules*, **19**, 2683-2690(1986).
7. 片山建一外 15名, 最新の紡絲技術, 日本纖維學會 編, 高分子刊行會, pp.71-75(1992).
8. H. Matsuyama, M. Teramoto, M. Kuwana, and Y. Kitamura, Formation of Polypropylene particles via thermally induced phase separation, *Polymer*, **41**, 8673-8679(2000).
9. W. H. Hou and T. B. Lloyd, A new technique for preparing monodisperse polymer particle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1783-1788(1992).
10. S. H. Lee, H. J. Kim and S. M. Park, Development of functional microspheres(I) - Formation and characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate) microspheres via thermally induced phase separation -, *J. of the Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **15**(4), 257~264(2003).

11. H. Matsuyama, S. Kudari, H. Kiyofuji, and Y. Kitamura, Kinetics studies of thermally induced phase separation in polymer-diluent system, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1028-1036(2000).
12. H. Matsuyama, T. Iwatani, Y. Kitamura, and M. Teramoto, Formation of porous poly(ethylene-co-vinyl alcohol) membrane via thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2449-2455(2000).
13. J. T. Davies and E. K. Radical, “*Interfacial phenomena*”, Academic Press, chap. 8(1963).
14. H. Matsuyama, K. Kobayashi, T. Maki, M. Teramoto, and H. Tsuruta, Effect of the ethylene content of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) on the formation of microporous membrane via thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2583-2589(2001).
15. H. Matsuyama, T. Iwatani, Y. Kitamura, M. Teramoto, and N. Sugoh, Solute rejection by poly(ethylene-co-vinyl alcohol) membrane prepared by thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2456-2463(2001).

K C I