

〈研究論文(學術)〉

마이크로캡슐의 제조와 응용
- 분산중합에 의한 core/shell 구조를 지닌 Poly(vinyl alcohol)
Microsphere의 제조와 특성 -

김혜인 · 김효정 · ¹박수민

부산대학교 섬유공학과
(2003. 7. 14. 접수/2003. 8. 11. 채택)

Preparation and Application of Microcapsule
- Preparation and Properties of Suspension-Polymerized Poly(vinyl alcohol)
Microsphere with Core-Shell Structure -

Hea-In Kim, Hyo-Jeong Kim, and ¹Soo-Min Park

Dept. of Textile Engineering, Pusan National University
(Received July 14, 2003/Accepted August 11, 2003)

Abstract—Poly(ethylene-co-vinylacetate) (EVA) microspheres were prepared by a thermally induced phase separation. Poly(vinyl Alcohol) (EVAL) microsphere with Core-Shell Structure were synthesized by a saponification on sheath of EVA microspheres. The size of EVA core/EVAL shell microsphere was decreased from 4.09 μ m to 2.55 μ m by partial saponification of NaOH/Na₂SO₄/methanol(2 : 1 : 1 by weight) at 60°C for 4h to produce a saponified surface layer of about 60% of original radius. In this process, the surface layer of EVAL microsphere was dissolved partially and morphology of surface was not showed. Add-on of cotton and silk printed with EVA core/EVAL shell microsphere was increased and that of printed PET was decreased. In case of EVA core/EVAL shell microsphere, Hand of cotton and silk printed was flexible and fullness.

Keywords : Microcapsule, Microsphere, Core-Shell Structure, EVA, EVAL

1. 서 론

일반적으로 이용되어 오고 있는 직물 날염시스템보다 신속성과 효율성이 좋은 제로그래피(xerography)가 현재 주목받고 있다. 직물용 제로그래피는 사무용의 복사기나 레이저프린트용의 토너(microsphere)를 이용한 종이인쇄 기술을 직물의 날염에 응용하기 위한 기술로서 다양화된 소비자의 요구에 대응력이 좋은, 즉 quick-response 면에서 우수한 시스템으로 생각되고 있으나 아직까지는 직

물용으로는 개발 초기 단계에 머물고 있다. 이러한 제로그래피는 종이인쇄에서 발전한 기술로서 이것을 직물날염에 응용하기 위해서는 마이크로스피어 고분자에 대한 연구가 더욱 요구되고 있다¹⁾.

Xerography printing 과정은 photoconductor(PC) 표면에 전하를 띄게하는 대전과정(charge), PC 위에 숨어있는 정전기적 이미지를 형성하는 노출(Expose)과정, 잠재적인 전지적 이미지를 색깔있는 고분자 물질(마이크로스피어)에 의해 눈에 보이는 이미지로 발현시키는 현상(develope)과정, 마이크로스피어가 PC에서 substrate로 이동하여 인쇄되는 이동(transfer)과정, substrate 표면에 마이크로스피

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

어를 고정시키는 고착(fusing)과정, PC 위의 마이크로스피어 찌꺼기를 제거하는 클리닝(cleaning)과정 등 주된 6단계로 이루어진다^{2,3)}. 이러한 제로그라피용의 마이크로스피어는 기질인 고분자의 비정 부분에 염료나 안료를 물리적인 결합력에 의해서 결합시켜 마이크로스피어 입자를 형성하는데 이 과정에 금속이온을 캐리어로서 첨가하여 마이크로스피어를 만든다. 첨가된 이 캐리어의 이온결합력에 의해서 감광드럼에 마이크로스피어가 무늬나 글씨의 형태로 부착되고 종이에 전사되어 이후 열융착 등의 방법에 의해 종이에 고착된다²⁾. 그러나 본 연구에서는 일반적인 제로그라피용 마이크로스피어의 제조에 관한 연구^{2~4)}와 같이 캐리어를 첨가하지 않은 상태에서 기질인 고분자의 구조변화에 따른 물성 및 직물에 적용한 후의 직물의 특성 변화에 대하여 조사하였다.

하지만 직물날염용 마이크로스피어에 대한 연구는 국내에서는 물론 국외에서도 아직 기초적인 연구만이 수행되고 있다. Cam³⁾는 종이 인쇄용 styrene/acrylate 공중합체를 사용하여 폴리에스테르/면 혼방직물에 날염하여 공중합체의 직물적합성을 평가하였는데 이 styrene/acrylate 공중합체는 직물에 대한 접착력이 좋지 않았을 뿐만 아니라 드라이클리닝 용제에 대한 견뢰도 또한 좋지 않았다고 보고하였다. Cook^{3,5)}은 상대적으로 낮은 융점과 저분자량의 열경화성수지인 epoxy수지를 사용하여 만든 마이크로스피어를 직물에 날염하여 그 결과를 조사했는데 styrene/acrylate 공중합체 수지보다 우수한 결과를 나타내었으나 마찰견뢰성등에 있어서 좋지 않은 결과를 나타냈다고 보고하였다. 날염 후 직물의 테나 견뢰성 향상을 위하여 이들 결과로부터 보면 직물용 마이크로스피어는 종이인쇄용 마이크로스피어와 다른 성질을 지녀야 한다.

한편 복합소재 입자 제조기술 중에서 같은 입자 내에 내부와 외부의 폴리머 조성을 달리한 core-shell 중합의 방식⁶⁾이 많이 최근 많이 소개되고 있다. 이들은 내부와 외부가 모두 폴리머로 구성된 유기/유기계와 내부는 무기물 외부는 고분자인 무기/유기계로 분류되며 학문적 응용면에서 많은 가치가 있다⁷⁾. 이중 유기/유기계의 core-shell 입자에 의한 필름형성은 형성온도의 범위가 넓으며 도료, 접착제, 바인더, 필터, 피혁제조의 과정에 광범위하게 이용^{8~11)}될 수 있다. 또한 무기/유기계의 core-shell 입자는 적극보온소재, 소취소재 등 가공분야에서 최근 연구되고 있는 분야이다. 이상에서

와 같이 core-shell 입자는 입자 내에 상반된 물성 즉, 내한성과 내열성, 친수성과 소수성 및 강도와 탄성 등을 동시에 나타낼 수 있으므로 응용제품의 물성을 다양하게 변화시킬 수 있는 장점이 있다.

그러나 신속성과 효율성의 면에서 날염시스템보다 우수한 제로그라피가 현재 주목을 받으면서 직물날염용 마이크로스피어에 대한 연구가 부분적으로 이뤄지고 있다. 제로그라피용 마이크로스피어에 관한 최근의 연구를 보면, styrene/acrylate, epoxy수지, poly(ethylene-co-vinyl acetate, 이하 EVA로 약기)를 이용한 제조 조건변화에 따른 입자의 형태나 크기제어 및 표면형태에 한정된 것으로 실제 섬유에의 응용과정에 각종의 섬유와의 결합력과 이에 기인한 적용의 제한성 및 견뢰도 향상 등에 관한 연구는 볼 수 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 열유도상분리에 의해 제로그라피용 EVA 마이크로스피어를 제조한 다음, 마이크로스피어의 표면층을 검화반응에 의해 친수화 함으로서 결과적으로는 EVA core와 EVAL shell의 복합소재 입자를 제조해 보고자 하였다. 즉, 소수성 마이크로스피어의 표면을 개질함으로써 스피어의 계면접착력을 높이고 친수성을 부여하여 실용화에의 적용가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험

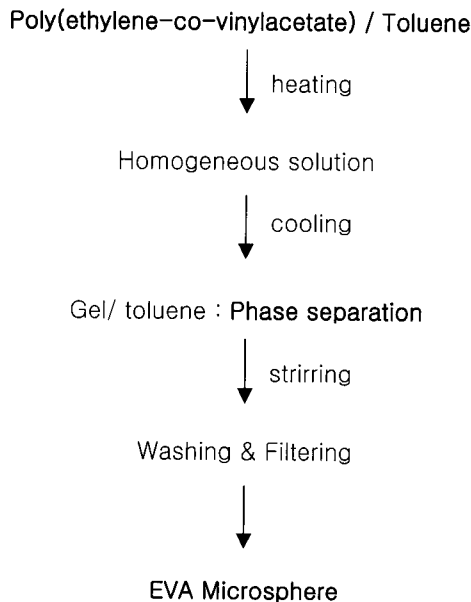
2.1 시약

EVA는 에틸렌과 비닐아세테이트의 랜덤 공중합체로서 비닐아세테이트의 함량 15, 18%인 공중합체(Aldrich Chemical Company)를 사용하였으며, 분산염료는 Resolin Blue FBL(Bayer)을 사용하였다. EVA공중합체의 희석용 용매로 사용된 톨루엔, 세정제인 아세톤 및 에탄올은 1급 시약으로 정제없이 그대로 사용하였다. 또한 sodium hydroxide, sodium sulfate 및 methanol은 시약 1급을 사용하였으며 직물은 한국의류시험연구원 표준 면, 견, PET 백포(KSK 0905)를 사용하였다.

2.2 EVA microsphere의 합성

고분자로서 EVA를 사용하고 상분리용 용매로서 톨루엔 또는 tri-chlorobenzene을 이용하여 이들 혼합용액을 서서히 승온시켜 균일한 용액을 만들고 여기에 분산염료를 포함시켜 일정시간 동안 교반한 후 냉각하여 gel을 형성하였다. 이 물질에 톨루엔을 첨가하여 필터링한 후 아세톤 세정과 필터

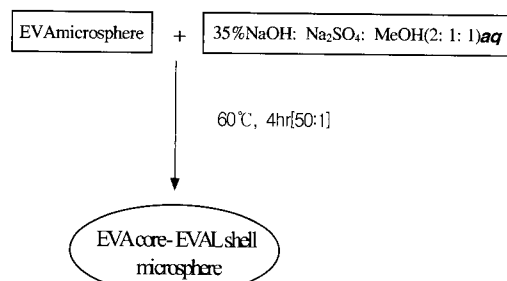
링, 메탄을 세정과 필터링 과정을 차례로 거친 다음 자연 건조시켜서 메쉬가 부착되어 있는 밀링기(신명전기, 한국)에 의해 분쇄함으로써 제로그라피 날염에 적합한 5 μ m 이하 크기²⁾의 EVA microsphere를 제조하였다.



Scheme 1. Preparation of poly(ethylene-co-vinylacetate) microspheres via thermally induced phase separation

2.3 Sheath부의 EVAL로 전환

제조된 EVA microsphere를 35% NaOH: Na₂SO₄: MeOH(2:1:1) 수용액에서 용비 50:1의 조건으로 60 $^{\circ}$ C에서 4hr 처리하여 표면층을 검화반응으로 poly (ethylene-co-vinyl alcohol(이하 EVAL로 약기)화 하였다. 합성공정은 Fig. 1과 같다.



Scheme 2. Preparation of core-shell(EVA-EVAL) microsphere

2.4 core-shell 입자의 특성분석

2.4.1 FT-IR spectrophotometer

제조된 입자에 기능기 도입의 확인은 FT-IR spectrophotometer(Impact 400D, Nicolet)를 사용하여 KBr법에 의해 측정하였다.

2.4.2 입도분석

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

2.4.3 표면관찰

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

2.5 Hand Value 측정

EVA microsphere 및 제조된 EVA core/ EVAL shell microsphere를 면, 견, PET 직물에(90 \times 90)mm으로 스크린 날염한 다음 198 $^{\circ}$ C에서 10sec동안 압착하여 날염포를 제조하였다. 이렇게 제조된 날염포를 Kawabata Hand Elvauation System(KESFB series)을 사용하여 인장, 굽힘, 전단, 압축, 표면, 두께 등의 16역학 특성치를 표준계측조건에서 측정된 다음 Hand Value를 평가하였다.

2.6 견뢰도 측정

마찰견뢰도는 KS K 0650에 준하여 crockmeter를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 EVAL의 합성

Fig. 1은 제조된 core-shell(EVA-EVAL) microsphere의 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. 그림에서 EVA microsphere 및 형성된 EVAL microsphere의 spectra를 비교해 보면, EVA에서는 보이지 않던 3500cm⁻¹의 하이드록시기에 기인한 흡수피크가 EVAL의 경우 나타난 것으로 보아 목적으로한 shell에 -OH를 지닌 친수성의 EVAL microsphere가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

열유도 상분리에 의해 제조된 EVA microsphere의 alkaline methanolic solution에서 표면층의 검화반응에 의한 EVAL화의 과정에 구조변화는 Scheme 3과 같을 것으로 생각된다. 이러한 메카니즘은 chromatography-용 칼럼충진용의 PVA particle

의 제조에 관한 Hirayama의 연구¹³⁾에서도 이미 보고되어 있다.

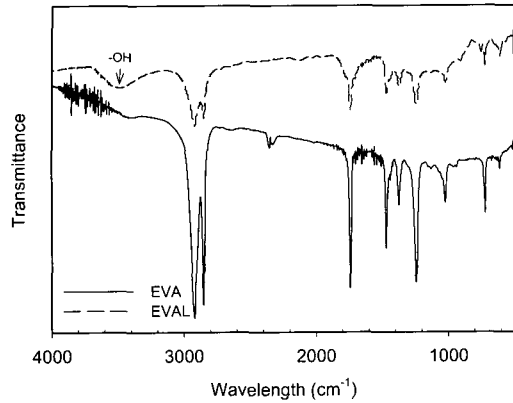
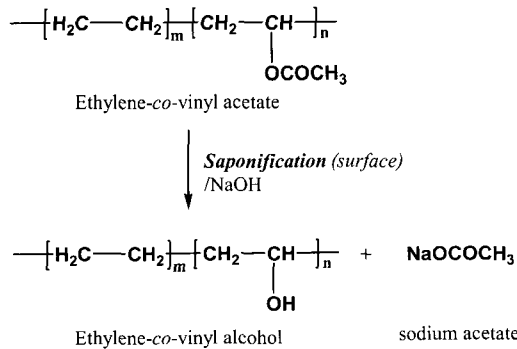


Fig. 1. FT-IR spectra of EVA and core-shell(EVA-EVAL) microsphere.



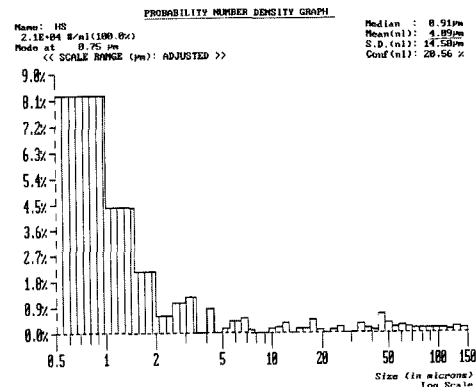
Scheme 3. Schematic diagram of reaction steps involved in the preparation of core-shell(EVA-EVAL) microsphere

3.2 입도분포

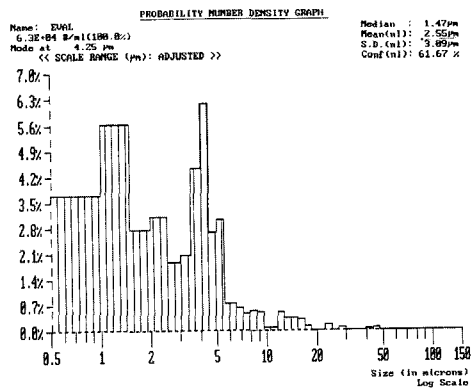
Fig. 2와 3은 EVA microsphere 및 core-shell (EVA-EVAL) microsphere의 입도분포를 나타낸 것이다. 그림에서 보면, number density의 경우, 4.09 μm의 EVA입자가 EVAL의 경우 2.55μm로 감소하였으며 volume density는 10.01μm의 EVA입자가 EVAL의 경우 4.25μm로 감소하여 EVA에 비해서 상대적으로 감소된 입도분포를 나타내었다. 제조된 EVA microsphere의 표면층을 alkaline methanolic solution에서 검화반응으로 친수화 즉, -OH화하는 과정에 반응시간과 methanol의 농도에 따라 EVAL화된 shell의 두께가 변화¹²⁾되는 것으로 알려져 있다. 본 실험의 조건과 같이 35% NaOH: Na₂SO₄: MeOH(2 : 1 : 1) 수용액에서 용비 50:1의 조건으로

60℃에서 다소 장시간 처리에서는 표면층의 구조 변화에 더해서 친수층이 처리과정에 용해되어 입자의 크기가 약 1/2로 크게 감소됨을 알 수 있었다. 이러한 입자의 표면에 -OH 도입 후 연속적인 개질의 과정에 입자크기의 증가는 추가 실험을 통하여 확인¹⁴⁾하였다. 따라서 EVAL화 이후 연속적인 개질¹⁵⁻¹⁷⁾에 의한 EVA microsphere에 기능기 도입 및 실제적용을 위해서는 오히려 효과적인 결과라고 생각된다.

Fig. 4는 EVA microsphere 표면층의 검화반응을 35% NaOH: Na₂SO₄: MeOH(2 : 1 : 1) 수용액에서 용비 50:1의 조건으로 60℃에서 1hr 처리한 경우의 입도변화를 나타낸 것이다. Fig. 2의 처리시간보다 상대적으로 짧은 시간처리로 입자크기의 감소는 볼 수 없었으며 또한 상대적으로 단시간의 처리에서 EVAL화로 균일한 입도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

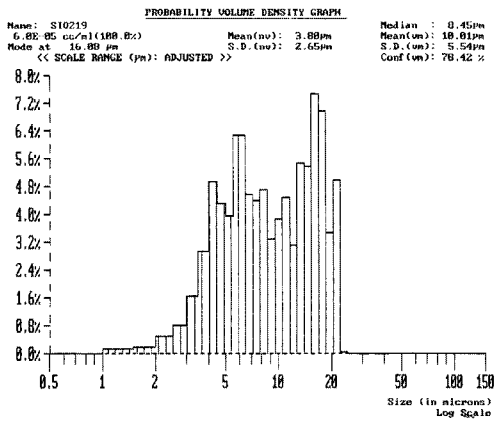


(a) EVA

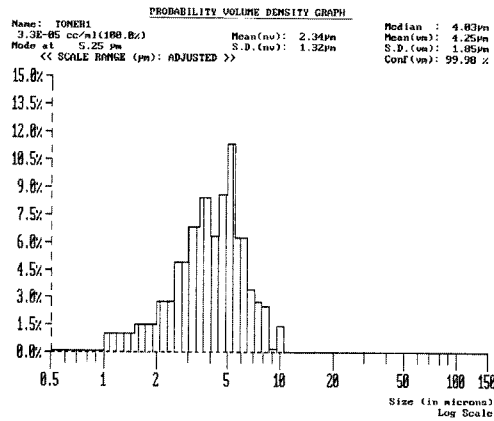


(b) EVAL

Fig. 2. Number density of EVA and core-shell (EVA-EVAL) microsphere(35% NaOH: Na₂SO₄: MeOH(2 : 1 : 1) aq, 60℃ 4hr).



(a) EVA



(b) EVAL

Fig. 3. Volume density of EVA and core-shell (EVA-EVAL) microsphere(35% NaOH: Na₂SO₄: MeOH(2 : 1 : 1) aq, 60°C 4hr).

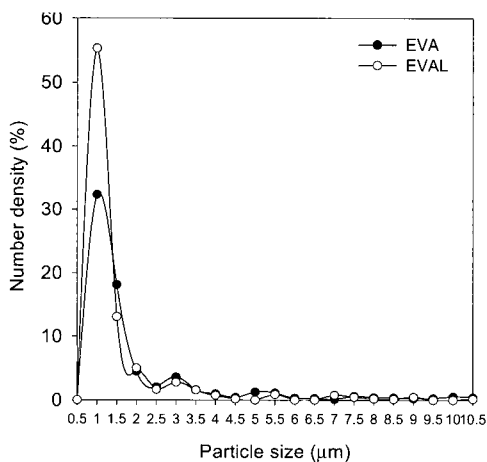
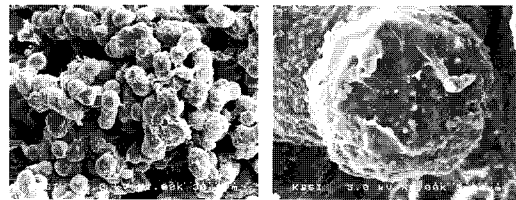


Fig. 4. Number density of EVA and core-shell(EVA-EVAL) microsphere(35% NaOH: Na₂SO₄: MeOH(2 : 1 : 1) aq, 60°C 1hr).

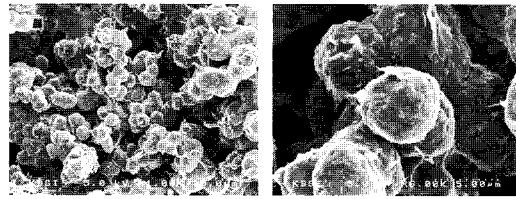
3.3 표면형태

Fig. 5는 EVA microsphere 및 35% NaOH: Na₂SO₄: MeOH(2 : 1 : 1) 수용액에서 용비 50:1의 조건으로 60°C에서 4hr 처리된 core-shell(EVA-EVAL) microsphere의 표면구조를 나타낸 것이다. EVA 표면층이 검화반응과정에 상대적으로 장시간처리 부분적으로 용해되어 입자의 크기가 감소되었으며, 검화과정의 전, 후에 표면상태의 큰 변화는 볼 수 없었다. 또한 Fig. 2와 3에서 관찰된 검화반응 후의 입자크기의 감소도 확인 할 수 있었다.



(a) (×1000)

(b) (×6000)



(c) (×1000)

(d) (×6000)

Fig. 5. SEM of EVA(a,b) and core-shell(EVA-EVAL)(c,d) microsphere(35% NaOH: Na₂SO₄: MeOH(2 : 1 : 1) aq, 60°C 4hr).

3.4 Hand Value

Table 1은 EVA microsphere 및 EVA core/ EVAL shell microsphere로 날염하여 제조한 날염포의 두께와 직물무게의 변화를 나타낸 것이다.

먼저 두께와 직물무게의 변화를 보면, EVA core/ EVAL shell microsphere에 의한 날염에서 건, PET는 두께가 증가하였고 면은 감소하였다. 또한 무게의 변화는 면과 건은 증가하였고 반면에 PET는 감소하였다. 이들 날염직물의 직물표면사진을 보면, EVA microsphere 단독입자의 경우는 직물의 표면에 EVA 입자의 엉김이 크고 부착형태가 직물 위에 얽혀있는 형상으로 직물과 결합하였다고 볼 수 없는 정도였으나 EVA core/ EVAL shell microsphere는 소수성의 PET를 제외하고는 EVA 단독의 입자에 비해서 부착량이 크게 증대되었음을 확인할 수 있다.

Table 1. Thickness and weight of cotton, silk and PET fabrics printed by EVA and EVA core/ EVAL shell microsphere

Fabric	Cotton		Silk		PET	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2
Thickness (mm)	0.266	0.249	0.090	0.098	0.308	0.327
weight (g/m ²)	24.965	28.900	7.920	8.750	23.234	21.700

* S1 : fabric printed by EVA microsphere,
S2 : fabric printed by EVA core/ EVAL shell microsphere

Table 2는 EVA microsphere 및 EVA core/ EVAL shell microsphere로서 면, 견, PET 직물에 (90×90) μm으로 스크린 날염한 다음 198℃에서 10sec동안 압착하여 제조한 날염포의 역학적 특성치를 구하여 HV로 변화시켜 나타낸 것이다.

Table에서 보면, KOSHI는 EVA core/ EVAL shell microsphere의 부착이 비교적 균일한 면과 견은 감소하여 단독의 입자에 비해서 낮은 값을 나타내어 부드러워졌음을 알 수 있었으나 직물에 부착량이 단독의 입자에 비해서 작고 또한 불균일하게 부착된 PET의 경우는 EVA core/ EVAL shell microsphere에 의한 날염직물이 높은 값을 나타내어 stiff해 졌음을 알 수 있었다.

HARI는 무게의 변화와 유연성에 의해 좌우되므로 KOSHI의 변화와 직물무게의 변화와 마찬가지로 EVA core/ EVAL shell microsphere의 경우 면과 견은 감소하여 단독의 입자에 비해서 낮은 값을 나타내었으나 PET의 경우는 단독의 입자에 비해서는 균일하지만 부착량이 작고 또한 부착의 형태가 다른 직물에 비해서 불균일하므로 EVA microsphere에 의한 경우보다 높은 값을 나타낸 것으로 생각된다.

SHINAYASAKA는 부착량이 많은 면과 견은 증가하여 flexible해 졌음을 알 수 있으며, PET는 단독의 입자에 의한 부착량이 상대적으로 작으므로 복합입자보다 높은 값을 나타내었다. 부착의 형태를 보면, EVA microsphere는 직목이나 직물표면에 부착되지 않고 떠 있는 상태로 부착되어 있으나 면과 견에 대해서 EVA core/ EVAL shell microsphere는 단독의 입자에 비해서 섬유에 대한 결합력이 증대하여 직물 구성사간의 공극에 균일하게 부착됨으로서 직물을 균일하게 도포함으로써 fullness가 증가하였으므로 FUKURAMI가 높은 값을

나타낸 것으로 생각된다. 그러나 crepeness를 나타내는 SHARI는 EVA core/ EVAL shell microsphere에 비해서 단독입자의 경우가 불균일하게 부착되어 있으므로 낮은 값을 나타낸 것이라고 생각된다.

이상의 결과를 종합해보면, 소수성의 EVA microsphere의 표면을 친수화 개질한 EVA core/ EVAL shell microsphere의 경우는 면과 견에 대한 결합력이 증가하여 날염직물의 경우 단독의 입자에 비해 부드럽고 유연하며 부풀성이 좋아졌음을 알 수 있었다.

Table 2. Hand Value of cotton, silk and PET fabrics printed by EVA and EVA core/ EVAL shell microsphere

Fabric	Cotton		Silk		PET	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2
KOSHI	4.31	3.66	4.85	3.30	5.53	5.79
HARI	6.13	4.61	5.23	2.91	5.58	6.85
SHINAYAKASA	3.18	4.72	4.51	6.92	4.69	3.14
FUKURAMI	5.54	6.75	4.40	7.43	3.92	3.93
SHARI	3.11	2.56	3.06	2.70	5.74	4.45
KISHIMI	2.40	1.89	4.12	4.48	3.71	3.69

* S1 : fabric printed by EVA microsphere
S2 : fabric printed by EVA core/ EVAL shell microsphere

3.5 마찰 견뢰도

Table 3은 EVA microsphere 및 제조된 EVA core/ EVAL shell microsphere에 의해 제조된 날염 면, 견, PET 직물의 마찰견뢰도의 결과를 나타낸 것이다. 견직물의 건마찰견뢰도 이외에는 미처리보다 향상된 결과를 나타내었으며, 특히 면의 경우는 건마찰에서 2급에서 3~4급으로, 습마찰의 경우는 3~4급에서 4급으로 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

Table 3. Friction fastness of cotton, silk and PET fabrics printed by EVA core/ EVAL shell microsphere

Fastness	Cotton		Silk		PET	
	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet
EVA	2급	3~4급	3급	3~4급	3급	4급
EVA core/ EVAL shell	3~4급	4급	2~3급	3급	3~4급	4~5급

4. 결 론

열유도상분리에 의해 제로그라피용 EVA microsphere를 제조한 다음, microsphere의 표면층을 검화반응에 의해 친수화 함으로써 결과적으로는 EVA core와 EVAL shell의 복합소재 입자를 제조한 결과 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) 열유도 상분리에 의해 제조된 EVA microsphere의 alkaline methanolic solution에서 표면층을 검화반응에 의해서 EVAL화 할 수 있었다.
- (2) 35% NaOH: Na₂SO₄: MeOH(2 : 1 : 1) 수용액에서 용비 50:1의 조건으로 60℃에서의 처리 과정에 친수층이 부분적으로 용해되어 입자의 크기가 약 1/2로 크게 감소되었다.
- (3) EVA 표면층이 검화반응과정에 상대적으로 장시간처리로 부분적으로 용해되어 입자의 크기가 감소되었으며, 검화과정의 전, 후에 표면상태의 큰 변화는 볼 수 없었다.
- (4) EVA microsphere 및 EVA core/ EVAL shell microsphere에 의한 날염직물에서 면과 견의 부착량은 증가하였고 반면에 PET는 감소하였다.
- (5) 소수성의 EVA microsphere의 표면을 친수화 개질한 EVA core/ EVAL shell microsphere의 경우는 면과 견에 대한 결합력이 증가하여 날염직물의 경우 단독의 입자에 비해 부드럽고 유연하며 부품성이 좋아졌음을 알 수 있었다.

감사의 말씀

‘본 연구는 부산대학교 학술연구 조성비에 의한 연구임’

참고문헌

1. J. W. Dewitt, Freeing the bottle neck, *Apparel Ind. Mag.* **56**, 3~7(1995).
2. H. S. Park, "Toners for xerographics textile printing produced via Thermally induced phase seperation", Georgia Institute of Technology M.S. thesis, January, 26~31(1993).
3. W. W. Carr, F. L. Cook, W. R. Lanigan, and M. E. Sikorski, *Text. Chem. and Color*, **23**(5) 33(1991).

4. W. W. Carr, D. D. Sarma and F. L. Cook, Studies on toners for textile xerography, *Journal of Electrostatics*, **43**, 249~254(1998).
5. B. J. Failor, "Xerographic printing of textiles", Georgia Institute of Technology M. S Thesis, January, 31~33(1993).
6. M. R. Grancio and D. J. Williams, Molecular weight development in constant-rate styrene emulsion polymerization, *J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2617~2620(1970).
7. M. R. Grancio and D. J. Williams, The morphology of the monomer-polymer particle in styrene emulsion polymerization, *J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2733~2737(1970).
8. P. Keusch and D. J. Williams, Equilibrium encapsulation of polystyrene latex particles, *J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**(1), 143~162(1973).
9. D. J. Williams, Particle morphology in emulsion polymerization, *J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 301~307(1973).
10. D. J. Williams, Latex particle morphology during polymerization and at saturation equilibrium, *J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2123~2127(1974).
11. P. Keusch, R. A. Graff and D. J. Williams, Polymer segment density distributions in saturated *Macromolecules*, **7**(1974).
12. C. Hirayama, K. Kawaguchi and Y. Motozato, Synthesis and properties of hydrophilic gels prepared by the crosslinkage of poly(vinyl alcohol), *Nippon Kagaku Kaishi*, **5**, 894~899(1974).
13. C. J. Kim and P. I. Lee, Synthesis and characterization of suspension-polymerized poly(vinyl alcohol) beads with core-shell structure, *Journal of Applied Polymer Science*, **46**, 2147~2152(1992).
14. H. S. Lee, K. P. Kim, H. I. Kim, B. H. Ahn, and S. M. Park, Study on the functional microsphere - Modification and Property of EVA Microsphere Using Polyurethane(1), *The Korean Fiber Society*, **36**(1), 29~32(2003).
15. R. V. Barbosa, B. G. Soares and A. S. Gomes, Graft copolymers from modified EVA copolymer,

- JAPS*, **47**, 1411~1418(1993).
16. F. G. Garcia, M. R. Pinto and B. G. Soares, Graft copolymers from modified EVA copolymer, *European Polymer Journal*, **38**(4), 759~769 (2002).
 17. M. A. R. Moraes, A. C. F. Moreira, R. V. Barbosa, and B. G. Soares, Graft copolymers from modified EVA copolymer(3), *Macromolecules*, **29**, 416~422(1996).
 18. R. C. L. Dutra, V. L. Lourenco, M. F. Diniz, M. F. P. Azevedo, R. V. Barbosa, and B. G. Soares, Poly(ethylene-co-vinyl alcohol-co-vinyl mercaptoacetate) (EVALSH)-determination of vinyl mercaptoacetate content by thermogravimetric analysis and FTIR spectroscopy, *Polymer Bulletin*, **36**, 593~597(1996).