

## 기능성 마이크로스피어의 제조와 응용(II) 분산염료를 함유한 에틸렌-비닐아세테이트 중합체의 마이크로스피어 제조와 특성

이신희<sup>1)</sup> · 조현<sup>2)</sup> · 박수민<sup>1)</sup>

1) 경북대학교 의류학과  
2) 부산대학교 유기소재시스템공학과

### Preparation and Application of Functional Microsphere (II) Formation and Characteristics of Poly(ethylene-co-vinylacetate) Microsphere with Disperse Dye

Shin Hee Lee<sup>1)</sup>, Hyun Cho<sup>2)</sup>, and Soo Min Park<sup>1)</sup>

1) Dept. of Clothing & Textiles, Kyungpook National University, Daegu, Korea  
2) Dept. of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

**Abstract :** Poly(ethylene-co-vinylacetate) (EVA) microspheres were prepared by thermally induced phase separation (TIPS) in toluene. The microsphere formation occurred by the nucleation and growth mechanism in metastable region. The effects of the concentration and component of the polymer 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 content of vinyl acetate in EVA copolymer was higher, the cooling rate of EVA copolymer solution were lower. The content of disperse dye in EVA microsphere was obtained by TGA thermal analysis, the dye content of EVA15 and EVA18 were 3.5 and 2.0 wt% respectively.

**Key words :** *microsphere, particle size, thermally induced phase separation(TIPS), disperse dye, Poly(ethylene-co-vinylacetate) copolymer*

## 1. 서 론

고분자 입자는 크로마토그래피, 흡수·흡착제, 약물 서방 시스템, 촉매를 포함한 여러 가지 물질의 고정물질로서 최근 많은 관심과 투자가 이루어지고 있다(Hong & Park, 1999). 마이크로스피어를 제조하는 방법은 중합에 의한 방법과 고분자 용액의 물리화학적 처리에 의한 방법으로 크게 분류된다. 중합에 의한 마이크로스피어 제조는 유화계면중합, in situ중합, 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 있다(Park, 2002).

열유도 상분리(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 액-액 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 제거된다(Olabisi et al., 1979; Strobl et al., 1986; Coleman et al., 1991; Lee & Park, 2005). 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 형성된다(片山建一 외, 1992; Matsuyama et al., 2000a).

TIPS공정에 의한 막 제조에 관한 연구는 많이 있으나 마이크로스피어를 포함한 입자제조에 관한 연구보고는 많지 않다. Matsuyama(2000a) 등은 고분자 폴리프로필렌과 톨루엔 시스템에 있어 입자를 제조하였다. 이 연구에서는 dynamic light scattering(DLS)방법에 의해 입자크기의 성장을 고찰하여 성장 기구를 논의하였다. Hou와 Lloyd는 나일론 고분자의 균일한 입자형성에

Corresponding author; Soo-Min Park  
Tel. +82-51-510-2412, Fax. +82-51-512-8175  
E-mail: soominpark@hyowon.pusan.ac.kr

관하여 연구하였으며, 입자들의 표면 거칠기는 나일론의 종류에 의존하였다(Hou and Lloyd, 1992). Lee(Lee et al., 2003) 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 보고하였다.

마이크로고분자 입자의 적용을 위한 날염시스템은 사무용 복사기나 레이저프린터용 토너를 이용한 종이 인쇄 기술인 제로그래피로부터 고안된 날염기술로서 현재에 다양화된 소비자의 요구에 대응력이 좋은 quick-response 시스템으로 생각되고 있으나 직물용으로는 아직까지 개발초기단계에 머물고 있는 실정이다. 이러한 제로그래피를 직물날염에 응용하기 위해서는 먼저 염료나 안료가 함유된 마이크로스피어 제조에 대한 연구가 선행되어야 한다(Dewitt, 1995).

이 연구는 EVA(Poly(ethylene-co-vinylacetate) 마이크로스피어의 실질적인 활용의 하나인 TIPS공정에 의해 분산염료를 함유한 마이크로스피어 제조특성에 관한 연구로, 공중합체의 농도, 냉각속도, 분산염료 함유유무 및 농도 등이 마이크로스피어 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 실용적인 적용을 위해 제조된 EVA 마이크로스피어를 표준백포에 스크린 날염 후 염착율과 마찰견뢰도를 고찰하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 시료 및 시약

EVA는 에틸렌과 비닐아세테이트의 랜덤 공중합체이며, 공중합체의 조성 중 비닐아세테이트의 함량이 15, 18중량%인 공중합체(각각 EVA15, EVA18)를 사용하였으며, EVA의 희석용 용매로 사용된 톨루엔, 세정제인 아세톤 및 에탄올은 1급 시약으로 정제 없이 그대로 사용하였다. 한편 실험에 사용된 분산염료는 폴리에스테르 염색 시 많이 사용되는 Resolin Blue 200% (Bayer사)를 사용하였다.

### 2.2. 마이크로스피어의 제조

분산염료를 포함한 EVA와 톨루엔을 중량조성비로 블랜드한 후, 각 혼합물을 TIPS를 이용하여 EVA 마이크로스피어를 제조하였다. 형성 특성을 고찰하기 위하여 EVA의 종류 및 농도, 냉각속도를 변화시키면서 마이크로스피어를 제조하였다. 마이크로스피어의 제조공정도를 Fig. 1에 나타내었다. EVA 고분자와 상분리용 용제인 톨루엔을 섞은 후 이를 서서히 승온시켜 균일한 용액이 되면 이 용액에 분산염료를 넣고 5분간 교반시킨 후 이를 냉각하여 상분리시켰다. 상분리 후 아세톤과 메탄올을 이용하여 세정, 필터링 과정을 반복하고 이를 건조 후 분쇄하면 일정 크기를 가지는 마이크로스피어가 제조된다.

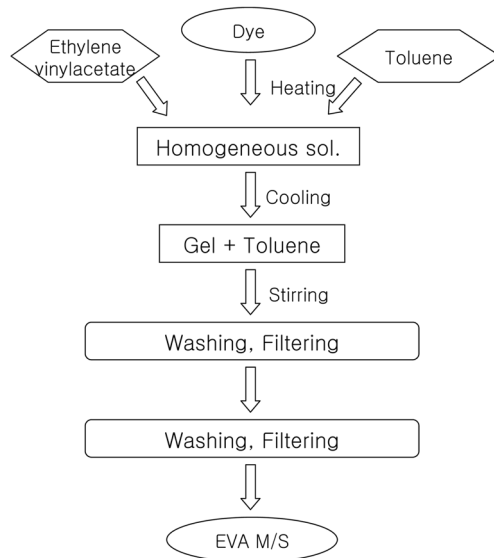


Fig. 1. Preparation procedure of EVA microsphere.

### 2.3. 담점(cloud point)곡선

분산염료, EVA 그리고 소정량의 용매를 첨가하여 용융온도 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 glass내에서 용융액의 유동을 돕기 위하여 가운데가 정사각형으로 열려 있는 두께 100µm의 테프론 필름이 cover glass 사이에 들어 있다. 균질의 EVA-용매가 채워진 cover glass 시료는 광학현미경이 장착된 hot plate에서 승온하여 150°C에서 3분간 EVA가 균일하게 녹을 때까지 가열을 한 후 냉각속도 10°C/min속도로 냉각할 때 cover glass에 나타나는 고분자 용액의 백탁 현상 온도의 출현으로부터 담점을 결정, 고분자의 농도에 따라 플롯하여 상 분리도를 도식화하였다(Matsuyama, 2000b; Matsuyama, 2000c).

### 2.4. 마이크로스피어의 물성분석

입도분석기(Gali CIS-1 particle size analyzer, Gali Production Ltd. Israel)를 사용하여 마이크로스피어의 평균입경과 그 분포를 측정하였다. 제조된 마이크로스피어의 형태 및 표면 형상은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM : Hitachi S-4200, Hitachi Co. Japan)으로 고찰하였다. TGA(Thermogravimetric analysis, TGA 5920, TA Co. USA)를 이용하여 마이크로스피어의 열적성질과 염료의 함유량을 측정하였다. 측정은 질소 분위기하에서 승온속도 20°C/min로 상온에서 700°C까지 승온시켜 특성을 고찰하였다. 또한 분산염료를 함유하는 EVA 마이크로스피어를 면직물에 스크린 날염한 다음 130°C에서 1분간 압착하여 날염포를 제조하였다. 마이크로스피어의 염색 견뢰도 특성을 알아보기 위하여 건·습식 마찰견뢰도를 KS 0650에 준하여 측정하였다.

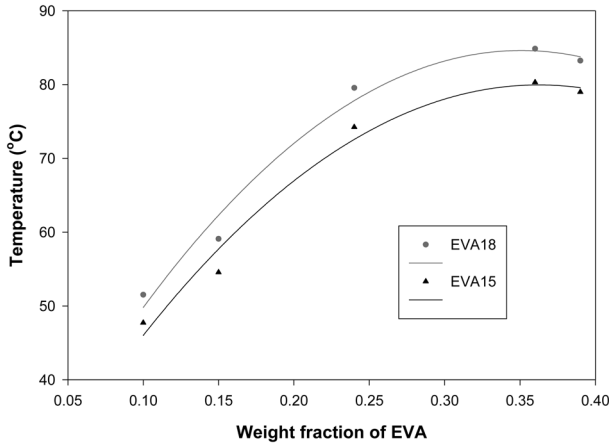


Fig. 2. Cloud point curve of two EVA copolymer-diluent systems (Disperse dye(Resolin Blue 200%) : owp 4%).

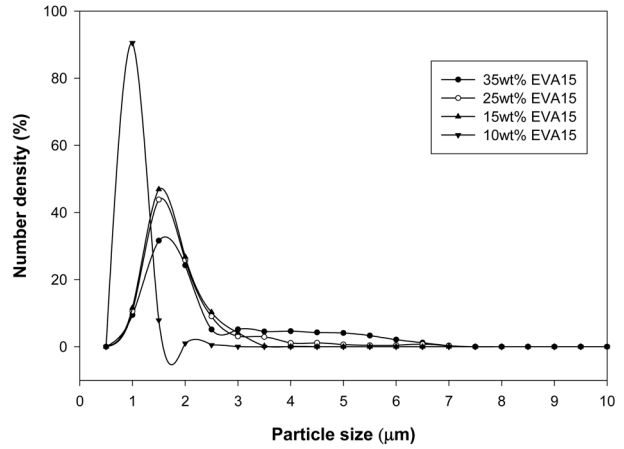


Fig. 3. Effect of EVA15 concentration on particle size distribution at disperse dye 4 wt% (cooling rate 10°C/10 min).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. EVA-톨루엔 혼합물의 담점

Fig. 2는 비닐아세테이트 함량을 달리한 2종류의 EVA공중합체에 분산염료가 고분자 대비 4중량%를 포함한 고분자용액의 농도변화에 따른 담점(cloud point) 변화를 나타낸 것이다. 두 고분자 모두 고분자 함량이 증가함에 따라 담점은 서서히 증가하다가 일정 농도 이상이 되면 다시 감소하기 시작하는 즉 극점이 상분리 영역의 위쪽에 위치하는 UCST(upper critical solution temperature)거동을 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 된다(片山健一 외, 1992). 이 담점 곡선은 가열하여 균일한 고분자용액을 냉각하므로 액상의 매트릭스상과 도메인 상으로 분리되는 즉 액체-액체 상분리 현상을 나타내며, 이 곡선 온도 보다 더욱 냉각을 하면 액체-액체 상분리된 매트릭스와 도메인이 준안정상태를 경유하여 고분자 마이크로스피어가 생성된다. 한편 임계점보다 고분자 농도가 높아지면 임계점이하에서와는 달리 매트릭스상은 고분자 농후상 그리고 도메인상이 고분자 희박상이 되어 입자가 형성되지 않고 희박상을 공극(micro void)으로 하는 다공성 막이 형성될 것으로 기대된다.

Lee(2003) 등에 의하면 UCST의 거동을 나타내는 담점의 변화요인은 고분자의 화학구조에 따른 고분자의 용매와의 용해도 파라미터에 의존하는 것으로 알려져 있다. EVA 15와 18의 차이는 EVA중 비닐아세테이트 성분이 각각 15 및 18중량% 함유하고 있는 것을 의미한다. 에틸렌이 비닐아세테이트보다 용매인 톨루엔과 유사한 용해도 파라미터를 가져 상용성이 좋은 것에 기인하여 EVA15의 담점곡선이 낮은 온도에서 형성되는 것으로 보고하고 있다.

#### 3.2. EVA 공중합체 농도가 마이크로스피어 평균직경에 미치는 영향

Fig. 3은 EVA15 공중합체-톨루엔계에 있어 마이크로스피어 크기의 Number density(%)를 EVA공중합체 농도의 함수로 나타낸 것이다. EVA15 공중합체의 농도가 증가함에 따라 입자 크기가 감소함을 알 수 있다. 고분자 농도가 증가할수록 도메인상과 매트릭스상 사이의 구분이 모호해지고 또한 용매에 의한 용해력이 떨어져 Fig. 2에서와 같이 담점의 온도가 증가하는 것에 기인하여 상분리에 의한 마이크로스피어의 형성속도가 빠르고 성장시간이 길 뿐만 아니라 형성된 입자사이의 평균거리 감소에 의한 충돌빈도 증가에 의해 합일(coalescence)과정을 거쳐 마이크로스피어의 크기가 증가하였을 것으로 판단된다(Matsuyama et al., 2000a; Davies & Radical, 1963). 농도가 더욱 증가하여 임계농도를 넘게 되면 입자의 크기는 더욱 증가하여 결국은 고분자 농후상이 매트릭스 상으로 되어 모든 마이크로스피어가 서로 연결되어 있는 막의 형태로 상분리가 일어날 것으로 판단된다(Matsuyama et al., 2001a; Matsuyama et al., 2001b). 또한 Fig. 3에서 알 수 있듯이 마이크로스피어의 입자분포도 고분자의 농도가 낮아질수록 약 1 μm 부근의 작은 입자의 수가 증가함을 알 수 있으며, 농도 증가와 함께 작은 입자의 수는 감소하고 상대적으로 직경이 큰 입자의 수가 증가함을 알 수 있다.

#### 3.3. EVA공중합체 조성이 마이크로스피어 형성에 미치는 영향

Fig. 4는 EVA15와 EVA18로부터 최종 상분리에 의해 형성된 고체상태의 마이크로스피어의 전자현미경(SEM)사진이다. SEM사진에서 알 수 있듯이, EVA15의 경우 마이크로스피어가 분명하게 보이지만 EVA18의 경우 마이크로스피어 담점온도가 높아 상분리가 일어나는 metastable region에서 액체-액체 상분리된 입자가 긴 합일과정에 의한 입자의 급격한 성장이 입자들을 응집하여 마치 막과 같은 페이스트 형상을 나타내고 있

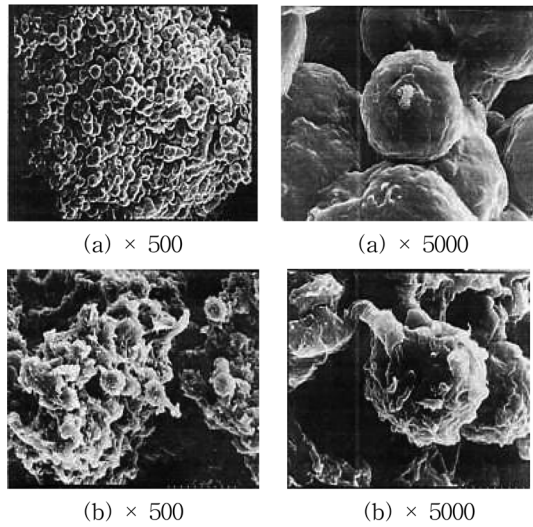


Fig. 4. SEM photographs of EVA microspheres at cooling rate 10°C/min. Polymer concentration 10 wt%. (a) EVA15, (b) EVA18.

다. EVA15와 EVA18은 공중합체 조성 중 비닐아세테이트 함량의 차이가 3중량%였지만 이것에 기인하여 마이크로스피어 제조에 사용된 용매 톨루엔과의 상용성이 좋은 EVA15가 binodal곡선인 담점 곡선이 낮은 온도에서 형성되어 상분리가 어려웠을 것으로 생각된다. 그 결과 마이크로스피어의 생성 온도 및 속도가 낮고 합일과정에 의해 일어나는 성장속도 저하에 의해 상분리 생성된 마이크로스피어의 크기가 EVA18 보다 작은 것으로 판단된다.

3.4. EVA15 용액의 냉각속도가 마이크로스피어 입자형성에 미치는 영향

Fig. 5는 분산염료를 포함한 공중합체-톨루엔계에 있어, 혼합물을 TIPS공정에 의해 마이크로스피어를 형성시키기 위하여 가열하여 용융시킨 후 냉각속도를 5, 6, 8, 10°C/10 min로 달리하여 제조한 마이크로스피어의 형성 입자특성인 number density를 나타낸 것이다. 냉각속도가 5°C/10 min에서 10°C/10 min으로 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 기인 한 것으로 판단된다. 이 결과는 Lee 등이 연구한 안료가 포함되지 않은 EVA 공중합체 용액에 대하여 냉각속도가 빠를수록 마이크로스피어의 크기가 작아진다는 결과와 일치하고 있다(Lee et al., 2003). 한편 냉각속도에 따른 마이크로스피어의 직경 분포는 Fig. 5에서 알 수 있듯이 냉각속도가 빠를수록 약 1µm의 작은 입자의 빈도가 많고 냉각속도가 늦을수록 약 1µm의 작은 입자의 빈도가 감소하고 상대적으로 2µm 이상의 입자의 수가 증가함을 알 수 있다.

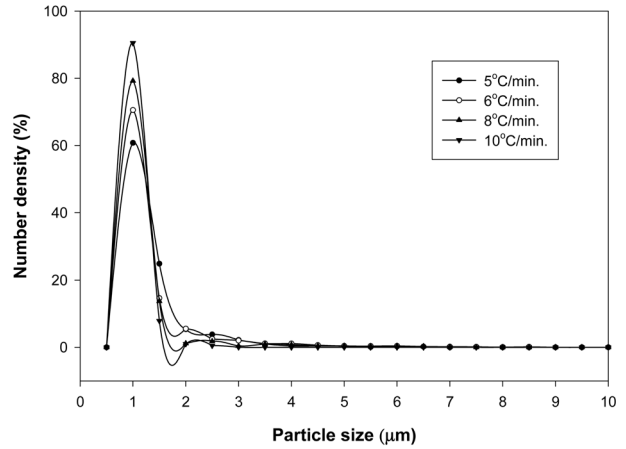


Fig. 5. Effect of cooling rate on particle size distribution at 10 wt% EVA15 copolymer.

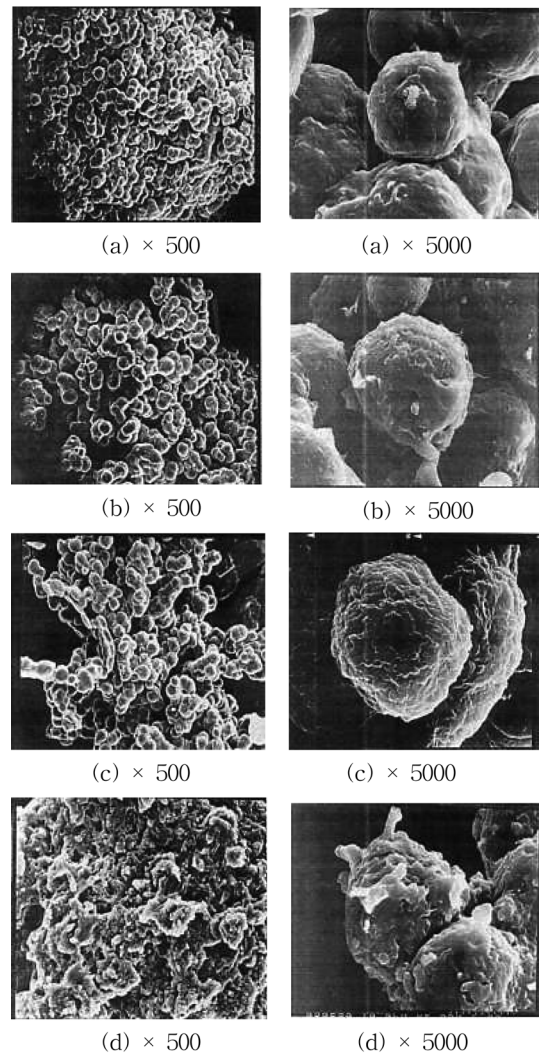


Fig. 6. SEM photographs of EVA15 microsphere. Polymer concentration 10 wt%. (a) cooling rate 5°C/10 min, (b) cooling rate 6°C/10 min, (c) cooling rate 8°C/10 min, cooling rate 10°C/10 min.

Fig. 6은 Fig. 5에서 만들어진 분산염료를 포함한 EVA15 공중합체 마이크로스피어의 전자현미경 사진이다. 냉각속도가 5°C/10 min에서 10°C/10 min으로 증가할수록 Fig. 5에서 예측하였듯이 형성된 입자는 입자의 평균크기는 작아짐을 알 수 있다. 냉각속도가 5°C/10 min의 경우, 입자형성이라기 보다는 다공성 막과 같은 덩어리를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이것은 마이크로스피어 제조를 위해 용융되었던 EVA 혼합용액이 냉각시간이 늦어져 binodal line을 통과하면서 형성되기 시작했던 액체-액체(도메인상인 고분자 농후상과 매트릭스상인 고분자 희박상) 상분리의 시간이 길어지고 그 결과 합일을 통한 입자 성장은 계속 진행되어 도메인상이 커진 상태로 spinodal line을 경유하여 입자가 형성되므로 마이크로스피어의 입자의 크기가 증가하거나 다공성 막과 같은 덩어리를 형성한 것으로 판단된다(Matsuyama et al., 2000a; Matsuyama et al., 2000b; Matsuyama et al., 2001a; Lee et al., 2003; Lee & Park, 2005). 이 결과는 Kim과 Lloyd가 연구한 i-PP와 propanediol용액에 대하여 냉각속도가 빠를수록 마이크로스피어의 크기가 작아진다는 결과와 일치하고 있다(Kim & Lloyd, 1991).

3.5. EVA마이크로스피어의 열적특성과 염료함량 분석

Fig. 7은 본 연구에 사용한 분산염료, EVA15 및 18공중합체 그리고 분산염료를 함유한 EVA 마이크로스피어의 TGA 분석 결과이다. 분산염료의 경우 약 300°C에서 열분해가 진행하여 약 350°C에서는 50%의 중량 감소를 가져왔다. 승온과 함께 분산염료의 열분해는 더욱 진행하여 약 380°C에서 모든 염료가 열분해 됨을 알 수 있다. EVA 공중합체의 경우 EVA15와 EVA18 모두 약 360°C에서 열분해에 의해 공중합체의 중량감소가 시작되어 약 550°C에서는 거의 모든 공중합체가 모두 열분해 됨을 알 수 있다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 EVA18 쪽이 승온에 의한 열분해가 EVA15 보다 약간 고온에서 진행되고

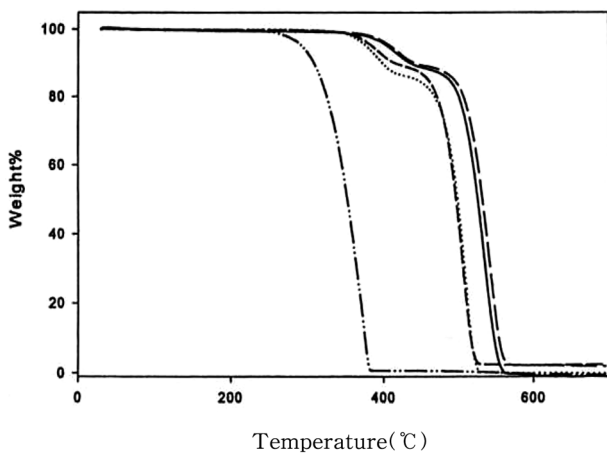


Fig. 7. TGA diagrams of EVA microspheres and disperse dye (bottom to up : dye only, EVA15 containing dye, EVA15, EVA18 containing dye, and EVA18)

완료됨을 알 수 있다. 이것은 에틸렌 성분의 열분해보다는 비닐아세테이트 성분의 열분해가 힘들다는 것을 의미한다. 마이크로스피어 형성과 밀접한 관련이 있는 담점 상승도 이 결과로부터 예측되어진다.

한편 염료를 함유한 EVA15 및 18의 TGA 곡선도 순수 EVA 공중합체의 TGA 곡선과 유사한 거동을 나타낸다. 단지 염료가 함유한 마이크로스피어이므로 염료 분해온도 부근에서 염료를 포함하지 않은 순수 EVA 중합체보다 빨리 열분해가 진행함을 알 수 있으며, 그 결과 무게 감소가 일어나고 있음을 알 수 있다. 이에 본 연구자 등은 염료가 완전 분해되는 380°C에서 염료 첨가 유무에 따른 무게 변화로부터 EVA 공중합체가 함유하고 있는 염료 양을 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$Dye\ content = \frac{T - T_d}{T} \times 100$$

여기서 T는 380°C에서의 염료를 함유하지 않은 마이크로스피어의 잔류량을 표시하고 Td는 380°C에서 염료를 함유한 마이크로스피어의 잔류량을 나타낸다. 분석결과 EVA15와 EVA18의 염료 함유량은 각각 3.5%, 2.0%였다. Fig. 4의 전자현미경 사진과 Fig. 2의 담점곡선에서 예측하였듯이 EVA18의 경우는 담점곡선 온도가 높아 마이크로스피어 형성이 용이하지 못하고 그 결과 전자 현미경에서와 같이 마이크로스피어를 형성하지 못하고 페이스트 상태로 존재하기 때문에 내재하고 있는 염료량은 한정되고, 유리 염료는 마이크로스피어 제조 후 진행되는 수세공정에서 제거된 것에 기인하여 함유하고 있는 염료량이 감소되었을 것으로 판단된다.

3.6. EVA 마이크로스피어의 스크린 날염 및 마찰견뢰도 분석

EVA 15 및 18 마이크로스피어와 시판중인 제로그래피용 마이크로스피어(styrene/acrylate 마이크로스피어)를 표준 면백포(직물밀도-경사 145×135/5 cm, 경위사 밀도-30s×36s, 직물무게 105 g/m<sup>2</sup>)에 날염 후 K/S에 의한 염착량을 조사하였다. TGA 분석에 의한 염료 함유량 3.5%의 EVA15와 2%의 EVA18에서 K/S는 각각 1.32, 1.20이었다. 한편 마이크로스피어를 날염한 면직물의 마찰견뢰도 분석 결과는 Table 1과 같았다. Table 1에서 알 수 있듯이 시중에서 구매한 마이크로스피어의 마찰견뢰도는 건습견뢰도 모두 1급으로 견뢰도가 좋지 못하다. 반면 본 연구에서 제조한 EVA 마이크로스피어는 건 마찰견뢰도는 3급, 습 마찰견뢰도는 4급 이상으로 상대적으로 높은 견뢰도를

Table 1. Rubbing fastness of EVA microsphere printed fabrics with disperse dye.

	Rubbing fastness		
	EVA15	EVA18	Commercial microsphere*
Dry	3	3	1
Wet	4	4-5	1

\* styrene/acrylate microsphere

나타내어 직물로의 적용이 기대된다.

#### 4. 결 론

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

1. EVA공중합체의 공단량체 성분 중 비닐아세테이트 함량이 증가할수록 담점(cloud point)현상이 고온에서 나타났으며, EVA 15의 경우는 구형의 마이크로스피어가 제조되었으며 EVA18은 구형의 마이크로스피어가 부착된 형태를 나타내었다.
2. EVA공중합체-톨루엔(diluent)계에서 담점은 EVA15 및 EVA18 모두 임계농도를 경계로 중합체 농도증가와 함께 증가하다 감소하는 UCST 거동을 나타내었다. 한편 두 공중합체의 임계농도는 약 35%였다.
3. EVA 공중합체의 농도가 증가할수록 염료 첨가 유무에 관계없이 평균입자의 크기는 증가하였으며, 약 1  $\mu\text{m}$ 의 작은 입자의 빈도는 감소하였고 상대적으로 입자가 큰 영역의 빈도는 증가하였다.
4. 냉각속도가 증가할수록 형성된 마이크로스피어의 입자크기가 감소하였으며 1  $\mu\text{m}$ 의 작은 입자분포의 빈도수가 증가하였다.
5. 분산염료(Resolin Blue 200%)는 300°C에서 승온과 함께 열분해가 진행하여 약 380°C에서 모든 염료가 열분해 되었다. EVA15와 EVA18 모두 약 350°C에서 열분해에 의해 공중합체의 중량감소가 시작되어 약 550°C에서 공중합체 대부분이 열분해 되었다. 승온에 의한 EVA18의 열분해가 EVA15보다 고온에서 진행되었다.
6. EVA15 및 EVA18 마이크로스피어의 염료함료량은 각각 3.5%, 2.0%였으며, K/S는 각각 1.32, 1.20이었다. 염료를 함유한 EVA15 및 18마이크로스피어를 날염한 면직에 있어 건 및 습 마찰견뢰도는 3급 및 4급 이상이였으며 시판중인 제로그래피용 마이크로스피어(styrene/acrylate microsphere)의 1급보다 상대적으로 우수하였다.

**감사의 글:** 이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

片山建一外 15名 (1992) “最新の紡絲技術, 日本纖維學會 編, 高分子刊行會”. pp. 71-75.  
 Coleman, M.M., Graf, J.F. and Painter, P.C. (1991) *Specific interaction and the miscibility of polymer blends*. Technomic publications, pp.

1-89.  
 Davies, J.T. and Radical, E.K. (1963) *Interfacial phenomena*. Academic Press, chap. 8.  
 Dewitt, J.W. (2002) Freeing the bottle neck. *Apparel Industry Magazine*, **56**, 3-7.  
 Hong, K. and Park, S. (1999) Preparation and properties of microcapsules based melamine resin/fragrant oil. *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 128-131.  
 Hou, W.H. and Lloyd, T.B. (1992) A new technique for preparing monodisperse polymer particle. *Journal of Applied Polymer Science* **45**, 1783-1788.  
 Kim, S.S. and Lloyd, D.R. (1991) Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes. *Journal of Membrane Science*, **64**, 13-29.  
 Lee, S.H., Kim, H.J. and Park, S.M. (2003) Development of functional microsphere(I) -Formation and characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate) microspheres via thermally induced phase separation-. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **15**(4), 257-264.  
 Lee, S.H. and Park, S.M. (2005) Development of functional microsphere(II) -Formation and characteristics of poly(ethylene-co-vinylacetate) microsphere with pigment-. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **17**(4), 185-190.  
 Matsuyama, H., Teramoto, M., Kuwana, M. and Kitamura, Y. (2000a) Formation of Polypropylene particles via thermally induced phase separation. *Polymer*, **41**, 8673-8679.  
 Matsuyama, H., Kudari, S., Kiyofuji, H. and Kitamura, Y. (2000b) Kinetics studies of thermally induced phase separation in polymer-diluent system. *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 1028-1036.  
 Matsuyama, M., Iwatani, T., Kitamura, Y. and Teramoto, M. (2000c) Formation of porous poly(ethylene-co-vinyl alcohol) membrane via thermally induced phase separation. *Journal of Applied Polymer Science*, **79**, 2449-2455.  
 Matsuyama, H., Kobayashi, K., Maki, T., Teramoto, M. and Tsuruta, H. (2001a) Effect of the ethylene content of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) on the formation of microporous membrane via thermally induced phase separation. *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 2583-2589.  
 Matsuyama, H., Iwatani, T., Kitamura, Y., Teramoto, M. and Sugoh, N. (2001b) Solute rejection by poly(ethylene-co-vinyl alcohol) membrane prepared by thermally induced phase separation. *Journal of Applied Polymer Science*, **79**, 2456-2463.  
 Olabisi O., Robeson L. M. and Shaw M. T. (1979) *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press, pp. 19-116.  
 Park, S.M. (2002) *The Autumn Annual Meeting of the Korea Society of Dyers and Finishers*, 675-679.  
 Strobl, G.R., Bledler, T.T., Kambour, R.P. and Shultz, A.R. (1986) Thermally reversible phase separation in polystyrene/poly(styrene-co-4-bromostyrene)blends. *Macromolecules*, **19**, 2683-2690.

(2007년 12월 3일 접수/2008년 2월 27일 1차수정/2008년 5월 10일 게재확정)