

전기영동 디스플레이용 대전 복합입자의 제조

라해진 · 백정주* · 김지숙* · 김성수†

경희대학교 화학공학과, *디스플레이 부품소재 지역혁신센터
(2009년 3월 4일 접수, 2009년 4월 4일 수정, 2009년 4월 6일 채택)

Preparation of Charged Composite Particles for Electrophoretic Display

Hae jin Na, Jeong ju Baek*, Ji suk Kim*, and Sung soo Kim†

Department of Chemical Engineering, *Regional Innovation Center for
Components and Materials for Information Display, KyungHee University,
Sochon-dong, Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi-do 446-701, Korea
(Received March 4, 2009; Revised April 4, 2009; Accepted April 6, 2009)

초록: 전자종이 등 전기영동을 이용한 디스플레이 기술에 사용하기 위한 대전 입자를 유무기 복합 형태로 제조하였다. TiO_2 와 Co_3O_4 를 core 입자로 사용하여 poly(methyl methacrylate)를 분산 중합으로 코팅하였다. 또한, 코팅 고분자에 charge moiety를 부여하여 TiO_2 core 입자는 양전하의 복합입자로 Co_3O_4 core 입자는 음전하의 복합입자로 제조하였다. 제조된 대전입자는 중합 후 구형의 형태를 갖게 되었음을 전자현미경을 통하여 확인을 하였다. 대전 복합입자를 전기영동에 사용하기 위하여 전기영동 유체와 유사한 밀도를 갖도록 조절하였다. TiO_2 입자의 밀도는 고분자 코팅 전후 4.02 g/cm^3 에서 1.44 g/cm^3 로 변화하였고, Co_3O_4 입자의 경우 입자의 밀도가 6.11 g/cm^3 에서 1.49 g/cm^3 로 변화하였다. Urea, melamine, formaldehyde를 벽물질로 하여 흑백 입자를 각각 포함하는 microcapsule을 *in-situ* polymerization 방법으로 제조하였으며, 균일한 크기와 투명한 microcapsule이 제조되었음을 video 현미경을 통하여 확인하였다.

Abstract: Charged organic-inorganic composite particles were prepared for the application to electrophoretic display technology such as electronic paper. TiO_2 and Co_3O_4 particles were used for core particles and were coated with poly(methyl methacrylate) by dispersion polymerization. Composite particles were endowed with charge moiety for electrophoresis; positive charge for TiO_2 and negative charge for Co_3O_4 composite particles. Scanning electron microscopic results revealed that the charged composite particles have spherical shape. Densities of the composite particles were controlled to be that of medium of electrophoresis. Density of TiO_2 particle changed from 4.02 to 1.44 g/cm^3 after the polymer coating, and that of Co_3O_4 particles changed from 6.11 to 1.49 g/cm^3 . Urea, melamine, and formaldehyde were used as wall materials for capsule, and microcapsule containing black or white particles inside were prepared by *in-situ* polymerization. Microcapsule showed the inspection by a video microscope demonstrated the formation of uniform transparent capsules.

Keywords: composite particle, electrophoretic display, e-ink, e-paper, microcapsule.

서 론

전기영동 디스플레이 제품들에 대한 관심이 높아지고 있으며 전자종이(electronic paper)와 같이 상품화가 이루어진 품목을 중심으로 응용 및 기술개발이 지속적으로 진행되고 있다. 전자종이는 일반 종이 처럼 가볍고 두께가 얇아 휴대가 편리하며 방대한 양의 정보를 저장할 수 있어 종래의 종이의 역할을 대신함은 물론 그 이상의 성능과 기능을 갖추고 있어 향후에 신문·서적·서류를 대체하게 될 것으로 기대된다. 또한, 그 적용 대상이 확장 가능하고 발전 가능성이 매우 높다.¹

전자종이에 적용하기 위한 여러 방식에 대하여 많은 연구개발이 진행되고 있다. 입자를 이용한 전자종이는 구동원리에 따라 전기 영동식, 입자 회전식,² 건식 이동식,³ 자기 영동식, 열 감응식 등이 있다. 전기영동, 입자회전, 건식이동 등은 전기장을 이용한 방식이고, 자기영동과 열감응식은 각각 자기장과 열을 이용하여 화면을 표시한다. 전기영동이란 콜로이드와 같은 유체 내부에서 전하를 띠고 있는 입자가⁴ 전기장에 따라 이동하는 것을 말하며, 이 방식을 이용한 전자종이로는 마이크로 캡슐, 마이크로 컵, 그리고 캐논의 전기영동 디스플레이가 있다.

그 중 마이크로 캡슐 전기영동 디스플레이는 기존 전기영동식이 가지고 있는 콜로이드 상에서 입자 간의 뭉침이나 침전 현상을 해결하

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sungkim@khu.ac.kr

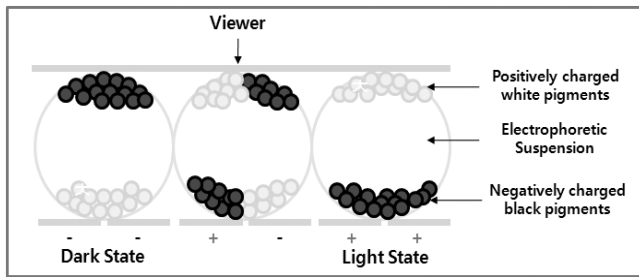


Figure 1. Scheme of microcapsule-type electrophoretic display.

기 위하여, 비중이 서로 유사한 유체에 전하를 띤 미립자를 분산시켜 투명하게 코팅하여 100~200 μm 의 투명 캡슐로 제작된 형태를 띠고 있다. Figure 1에 마이크로 캡슐형 전기영동 원리를 간단히 나타내었다. 각 마이크로 캡슐 안에는 양 전하로 대전된 백색분말과 음 전하로 대전된 흑색 분말들이 매질로 사용되는 유체와 함께 채워져 있다. 이 방식에서 전기장을 걸어 상판 쪽에 마이너스 전기를 띠게 하면 양 전하로 대전된 백색 분말이 마이크로 캡슐의 위쪽으로 올라와 사람의 눈에 보이게 되며 동시에 흑색 분말은 바닥으로 내려오게 된다.

마이크로 캡슐은 30 μm 크기까지 제작 가능하여 높은 해상도로 표시가 가능하고 약 40%의 반사율과 10:1 이상의 콘트라스트 비로 가독성이 뛰어나 상업적으로 이용이 가능하다. 하지만, 단점으로는 입자 이동 시 유체의 저항을 받기 때문에 응답속도가 필연적으로 느릴 수밖에 없고 유체의 인캡슐레이션이 어렵다. 또한, 응답속도가 100 ms 이상으로 빠른 동영상을 구현하기에는 무리가 있으며 문턱전압이 없어서 능동구동을 하여야 하므로 TFT(thin film transistor)가 필수적으로 존재해야 하는 점이 있다.

전기영동에 사용되는 입자를 제조하기 위한 여러 가지 방법이 제안되어 왔으나 1982년 Almog 등에 의해 처음 소개된 극성 분산매 하에서의 분산중합은 기존의 현탁 중합 및 유화중합을 통해 제조할 수 없었던 1~10 μm 크기의 단분산 입자를 짧은 시간 내에 1단계의 간단한 방법으로 제조할 수 있다는 장점을 갖는다.⁵⁻⁷ 분산중합에서는 단량체, 안정제, 분산매 등 반응 첨가제들이 균일한 액체상을 이룬 상태에서 개시제가 분해됨에 따라 반응이 시작된다. 즉, 분산매 하에서 용액중합이 진행되어 생성된 임계길이 이상의 올리고머 라디칼들이 분산매에 침전되어 안정제의 그래프트, 또는 흡착에 의해 균일 및 응집 핵 생성 기구를 통해 짧은 시간 내에 비균일상의 라텍스 분산을 형성한다.⁸ 입자가 생성된 후 중합 변수들에 의해 단량체로 팽윤된 입자 내에서 입자성장이 계속되거나 또는 분산매에서 자라고 있는 성장 올리고머 라디칼 또는 성장이 정지된 고분자들이 기존의 입자 표면에 포획되어 입자 성장이 진행된다고 알려져 있다. 이렇게 분산중합 공정은 중합변수들의 작은 변화에도 민감하게 반응하여 제조된 고분자 미립자의 크기 및 분포 등이 많은 중합변수에 의해 영향을 받게 된다. 중합변수로는 분산제의 양,⁹ silane coupling agent의 양, 단량체의 양,¹⁰ 개시제의 양¹¹⁻¹⁴ 등이 제시되고 있다. 또한, 분산중합에 있어서 가교제를 사용하여 중합할 경우, 초기 가교 입자가 단량체의 팽윤을 방해하기 때문에 가교 중합이 어려운 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 위와 같은 고분자 미립자 합성 목적을 달리하여 용액중합과 유화중합에서 얻을 수 없는 높은 분자량을¹⁵ 갖으며 동시에 미반응 단량체 또는 유화제와 같은 불순물을 함유하지 않거나 제거

가 용이한 중합체를 제조하기 위하여 분산중합을 선정하여 TiO_2 , Co_3O_4 를 core 입자로, acrylate 단량체를 코팅하여 마이크로 캡슐형 전기영동 display에 적합한 입자를 제조하고 성능을 분석하였다.

마이크로 캡슐의 제조 방법에는 캡슐의 크기와 물성을 광범위하게 조절할 수 있는 화학적 방법의 일종인 계면 축중합과 *in-situ* 중합법이 가장 많이 사용되고 있다. *In-situ* 중합법은 core 물질의 내부 및 외부로부터 어느 한 쪽에서 반응물질(단량체, 전구체, 촉매 등)을 공급하여 core 물질 주변에 고분자막을 형성시켜 마이크로 캡슐을 제조하는 방법이며 서로 상용성이 없는 두 상의 한 쪽에만 반응물질을 공급하는 점에서 계면 중합법과는 구별되어진다. 이러한 *In-situ* 중합법은 높은 수율 및 고농도의 캡슐화가 가능하여 제조비용이 저렴하고 캡슐화 단계를 쉽게 조절할 수 있는 장점을 지니고 있다.^{16,17} 마이크로 캡슐의 벽물질(wall material) 재료로 urea, melamine, formaldehyde를 사용하여 *in-situ* polymerization 방법으로 흑색 및 백색 입자와 유체의 encapsulation을 진행하였다.¹⁸

실 험

시약 및 재료. 백색 무기 core 입자로 TiO_2 (R-900, Dupont), 흑색 무기 core 입자로 Co_3O_4 (Aldrich Co.)를 사용하였다. Core 입자를 acrylate 고분자로 코팅하기 위하여 단량체로 MMA(methyl methacrylate, Aldrich Co.)와 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate, Aldrich Co.)를 사용하였다. 각각의 단량체는 inhibitor remover column(Aldrich Co.)을 이용하여 중합금지제를 제거하여 사용하였다. 또한, 흑백 입자에 음 전하와 양 전하를 부여하기 위하여 methacrylic acid와 acrylamide를 각각 사용하였다. 유무기 중합이 잘 이루어지게 하기 위한 silane coupling agent로서 γ -APS(3-aminopropyl triethoxysilane, Aldrich Co.)를 사용하였다. 중합 개시제로는 AIBN(2,2'-azobisisobutyronitrile, Aldrich Co.)을 사용하였으며 분산제로는 PVP(polyvinyl pyrrolidone, Aldrich, Co), 용매로는 methanol(Aldrich Co.)을 사용하였다. 캡슐 내의 유체로는 CCl_4 (Aldrich Co.)와 Isopar-G(Exxon Mobile Chemical)를 섞어 사용하였다. 마이크로 캡슐 제조를 위해서는 urea(Daejung Chemical Co.), melamine(Lancaster), formaldehyde(Aldrich Co.)가 벽물질 단량체로 사용되었다. OLOA 1200(Chevron)과 Span 85(Aldrich Co.)가 각각 charge control agent와 분산제로 사용되었다. Droplet 보호제로 SPS(sulfonated polystyrene sodium salt, Alcoa Chem.)와 Resorcinol(Aldrich Co.)이 사용되었으며, citric acid(Junsei Chem.)와 sodium hydroxide(Junsei Chem.)가 pH 조절제로 사용되었다.

백색/흑색 입자의 제조. TiO_2 를 core로 하는 백색입자는 MMA와 EGDMA를 분산중합하여 제조하였다.⁸ 기계식 교반기가 장착된 500 mL 4-neck flask을 이용하여, 최적의 recipe 선정을 위해 분산제의 양, silane coupling agent의 양, 단량체의 양, 개시제의 양을 달리하여 중합을 시도하였다. 우선 Figure 2의 순서도와 같이 용매에 안정제인 PVP를 넣고 1시간 동안 교반시킨 다음 TiO_2 를 첨가하여 20 분간 sonicator를 이용해 분산시킨 후 silane coupling agent인 γ -APS를 첨가하였다. 이때 γ -APS도 15 mL의 methanol에 약 5분 동안 sonication 처리를 한 후에 첨가하였다. 1시간 동안 교반 후 역시 5분 동안 sonication 처리를 한 단량체인 MMA와 EGDMA를 첨가하

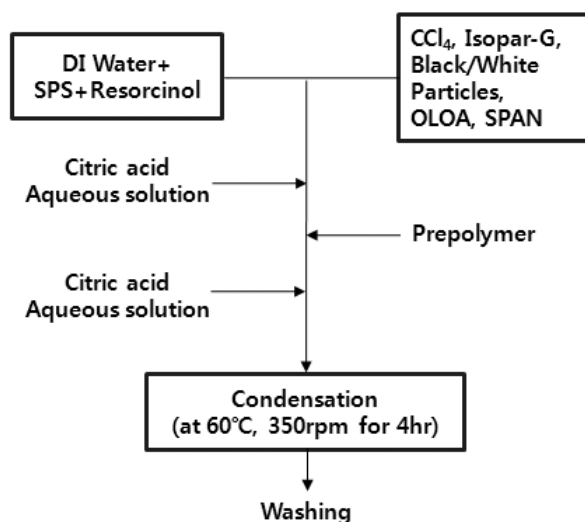


Figure 2. Procedure for prepolymer preparation and microencapsulation.

였다. 이후 개시제 첨가 후 250 rpm의 교반속도를 유지시키면서 65 °C에서 6시간 동안 중합하였다. 반응의 마지막 단계로 입자 표면에 negative charge를 부여하기 위해 MAA를 첨가하여 같은 온도로 17시간 동안 중합하였다. Poly(MMA-EGDMA)-MAA가 코팅된 백색 대전 입자는 원심분리기를 이용하여 분리 후 증류수를 이용하여 세척 후 동결건조하였다.

CO₂O₄를 core로 하는 흑색입자 역시 MMA와 EGDMA를 첨가하여 분산중합하여 제조하였다. Poly(MMA-EGDMA)-MAA가 코팅된 흑색입자의 경우 백색입자 제조와 동일한 방식으로 제조되었으며 흑색입자의 경우 positive charge를 부여하기 위해 acryl amide를 첨가하였다.

마이크로 캡슐제조. 마이크로 캡슐은 Figure 2의 제조 공정에 따라 제조하였다. 저유전유체로 CCl₄, Isopar-G를 이용하여 흑색 및 백색 입자들을 첨가 후 1시간 동안 sonication 처리하였다. OLOA 1200은 charge control agent로 span 85는 분산제로 첨가하였다. 그 결과로 얻어진 core 물질 mixture를 SPS 수용액에 천천히 떨어뜨리며 1시간 동안 유화시켰다. 이때 SPS 수용액은 증류수와 SPS 혼합 용액에 resorcinol을 섞어 만들며 60 °C로 온도를 올린 후 10% citric acid 수용액을 이용하여 pH를 4.5~4.8로 조절하였다.

마이크로 캡슐의 벽물질 형성을 위한 prepolymer의 제조를 위하여 urea, melamine, formaldehyde를 증류수에 투입한 후 반응온도 60 °C 조건에서 10% NaOH aq. sol.을 이용하여 pH를 8.5~9로 맞춘 후 homogeneous한 상태가 되도록 30분간 교반하였다. 이렇게 만들어진 prepolymer를 앞서 제조된 SPS 수용액, 즉 oil/aqueous phase emulsion에 투입하였다. 그리고, 이를 10% citric acid aq. sol.을 이용하여 pH를 5.5로 맞춘 뒤 4시간 동안 반응을 진행하였다. 이 모든 반응의 rpm은 450으로 고정하였고 반응이 끝난 뒤 증류수로 수회 세척하여 마이크로 캡슐을 얻었다.

특성 분석. Scanning electron microscope(SEM, Stereoscan 440, Leica Cambridge)를 이용하여 입자의 형상을 관찰하였으며 FT-IR Spectrometer(System 2000, Perkin Elmer)를 통해 각종

재료 및 중합입자들의 화학구조에 대해 분석하였다. 입자의 크기분포와 제타전위 측정을 위하여 particle size analyzer(ELS-Z2, Otsuka Electronics Co)를 이용하였고 density analyzer(AccuPyc 1330, Micromeritics)를 이용하여 입자의 밀도를 측정하였다.

결과 및 토론

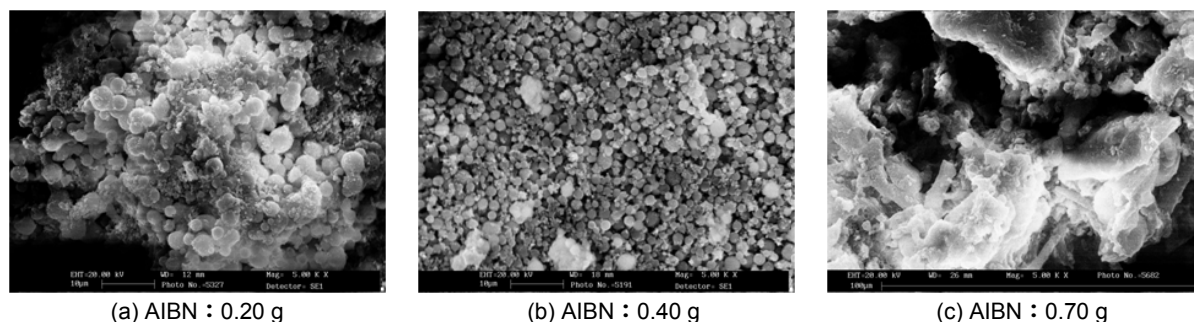
백색/흑색 입자의 제조. 분산 중합에 의한 입자의 제조에 있어 고려할 수 있는 변수로는 단량체 및 coupling agent의 양, 개시제의 양, 분산제의 양, silane coupling agent의 양 등을 들 수 있다.

단량체의 농도가 증가할 경우 입자 크기의 분포가 넓고 미반응물이 입자 표면에 남아 있음을 확인하였다. 또한, 중합 초기 중합 분산매의 극성도 감소와 안정제의 흡착면적 및 속도를 감소시키며,¹⁹ 중합 초기에 성장하는 올리고머가 보다 크게 성장하게 되어 분산매에 대하여 석출되는 임계 길이가 증가하게 된다. 또한, 석출되는 올리고머 수 감소와 안정제의 안정화 효과 감소로 인하여 보다 작은 수의 입자핵이 생성되며 평균 입자경은 증가하였다. 가교제인 EGDMA의 경우 적정 농도보다 높은 농도에서는 약간의 doublet과 triplet 입자의 생성과 함께 부분적인 flocculation이 관찰되었으며, coagulum도 생성되었다.¹⁰ 단량체인 MMA의 적정농도는 용매 200 mL에 7.0 g, 가교제인 EGDMA는 0.38 g으로 확인하였다.

분산중합의 중합초기에는 반응 첨가물이 모두 용해되어 균일상을 이루지만 개시제에 의해 라디칼이 생성되어 중합이 진행되면서 생성된 고분자들은 일정한 분자량이 되면 분산매에 대하여 더 이상 용해되지 못하고 석출된다. 이때 분산매에 용해되어 있는 안정제에 의해서 안정화되어 입자핵이 생성되게 되고 최종적으로 마이크로 크기의 미립자가 생성하게 된다. 핵생성 단계에서는 입자핵 수는 분산매에 용해되지 않고 석출되는 고분자의 임계 분자량에 도달하는 고분자의 수에 의해서 큰 영향을 받는다.¹¹⁻¹⁴ 중합초기에 임계 분자량에 도달하는 고분자의 수가 적으면 핵 수가 적게 되고 최종적으로 초래된 미립자의 평균 입자경은 커지게 된다.

개시제의 농도의 증가는 라디칼의 수를 증가시키며 많은 수의 라디칼은 성장하는 올리고머의 정지반응을 증가시켜 분산매에 용해되지 않는 고분자 수 즉, 임계길이를 성장하는 고분자 수를 감소시키게 된다. 개시제의 농도 증가는 임계 분자량을 가지는 고분자 수를 감소시켜 적은 수의 입자핵을 생성시키게 되고 최종적으로 초래되어지는 평균 입자경이 증가함을 보인다. 본 실험은 보다 균일하고 작은 입자를 제조하는 것이 목적이었기에 개시제의 양을 줄여 실험을 하였다. Figure 3과 같이 개시제의 농도가 너무 낮을 경우 입자들이 충분히 반응하지 못하여 입자가 응집됨을 확인할 수 있었다. 개시제 농도를 과도하게 증가시키면 과반응으로 인하여 입자가 응집됨을 확인할 수 있었다. 이 실험을 통해 개시제의 적정량은 0.40 g임을 확인하였다.

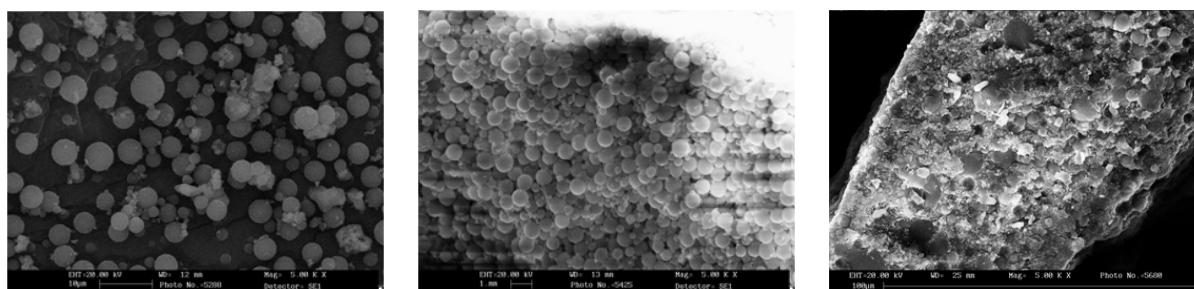
분산중합에서 분산 안정제의 주된 역할은 폴리머 유적의 응집현상을 방지하고 중합열을 원활하게 처리하는 것이다. 또한, 입자크기 제어의 관점에서 보면, 중합과정에서 폴리머 유적의 응집속도와 분열속도를 적절하게 제어하는 것이다. 제조하고자 하는 입자의 크기 분포와 형태에 큰 영향을 미치는 응집과 분열의 일반적인 과정을 살펴보면, 격렬한 교반 하에 첨가된 단량체는 물과 같은 분산매에 각각의 유적으로 분리되어 벌크중합(bulk polymerization)의 형태로 진행된다. 이



(a) AIBN : 0.20 g

(b) AIBN : 0.40 g

(c) AIBN : 0.70 g

Figure 3. Effects of initiator concentration on composite particle formed by dispersion polymerization.

(a) PVP : 2 g

(b) PVP : 3 g

(c) PVP : 4 g

Figure 4. Effects of stabilizer concentration on composite particle formed by dispersion polymerization.**Table 1. Optimum Conditions for Preparation of Composite Particles by Dispersion Polymerization**

Materials	Weight(g)
MMA	7.00
EGDMA	0.38
MAA	0.71
Total W.	8.09
AIBN	0.40
PVP	3.00
TiO ₂ /Co ₃ O ₄	2.00
γ -APS	2.00
Total W.	15.49
Methanol	200 mL

때, 단량체 유적들 사이에서는 교반에 의하여 충돌이 발생하며, 이로 인하여 유적들의 응집과 분열이 일어나게 된다. 이러한 충돌은 유적의 점도가 낮은 중합 초기에는 응집과 분열을 동시에 진행시키지만, 점도가 높은 중합 중기나 후기에는 충돌에 의한 응집이 분열보다 커서 중합열의 제거가 불가능한 상태로까지 된다. 이러한 성장 지향적 폴리머 유적의 변화는 바로 이 분산안정제에 의하여 성장을 어느 정도까지 제어할 수 있는 것이다.

안정제의 양이 많아짐에 따라 생성되는 고분자에 대하여 흡착능력과 안정화시킬 수 있는 표면적이 증가하여 많은 수의 입자 생성이 일어나게 되고 제조된 입자의 평균 크기는 감소한다.⁹ 하지만, 적정량 이상의 안정제의 경우에는 오히려 응집이 일어남을 Figure 4에서 확인할 수 있었다. 이 실험을 통해 안정제의 적정량은 3 g임을 확인하였다.

백색 및 흑색입자의 경우 core 입자는 서로 다르지만 동일 coupling agent를 사용하여서 분산중합에 있어 최적 조건은 동일한 것으로

나타났으며 Table 1에 그 결과를 정리하였다.

Table 1의 조건으로 백색 및 흑색입자를 제조하였으며 백색 및 흑색입자를 제조하여 분산중합 전후의 core 입자와 복합입자를 SEM 및 FE-SEM으로 관찰하였다. Figure 5와 같이 중합 후 백색, 흑색입자 모두 균일한 구형의 입자가 형성됨을 확인하였다.

Figure 6의 FT-IR spectrometer(System 2000, Perkin Elmer)을 통해 TiO₂/P(MMA-EGDMA)-MAA 입자와 중합하기 전의 TiO₂, silane coupling agent의 화학구조에 대해 분석하였다. 이 그림의 PMMA의 FT-IR spectra를 보면 2950 cm⁻¹의 피크는 C-H stretching을 의미한다. 또한, 1790 cm⁻¹의 피크는 C=O stretching을 의미한다.²⁰ TiO₂의 FT-IR spectra를 보면 400-850 cm⁻¹에서 큰 피크를 보인다.¹⁹

800 cm⁻¹에서 보여지는 vibrational absorption은 Ti-O-Ti가 존재함을 의미한다. 또한, 3000-3500 cm⁻¹에서 나타나는 넓은 피크는 TiO₂ 표면에 hydroxyl group이 붙어있음을 나타낸다. Figure 6을 통해 중합 후 TiO₂/P(MMA-EGDMA)-MAA의 spectra에는 PMMA C-H stretching 피크와 C=O stretching 피크, CH₃ symmetric bending 피크가 생긴 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 TiO₂에 고분자 물질이 잘 중합이 되었는지 확인할 수 있었다. 또한, Co₃O₄/P(MMA-EGDMA)-AAM의 FT-IR spectra도 조사하였으나 core 입자만 다를 뿐 나머지 중합 공정 및 최종 생성입자의 구조 등이 거의 대동소이하여 TiO₂/P(MMA-EGDMA)-MAA의 경우와 크게 다르지 않았다.

TiO₂와 TiO₂/P(MMA-EGDMA)-MAA 입자의 밀도를 분석한 결과 고분자 코팅 전 TiO₂의 밀도는 4.0789 g/cm³이었고, 코팅 후의 밀도는 1.4426 g/cm³이었다. Co₃O₄와 Co₃O₄/P(MMA-EGDMA)-AAM 입자의 밀도를 분석한 결과 고분자 코팅 전 Co₃O₄의 밀도는 6.11 g/cm³이고 코팅 후의 밀도는 1.4886 g/cm³이었다. 두 입자의

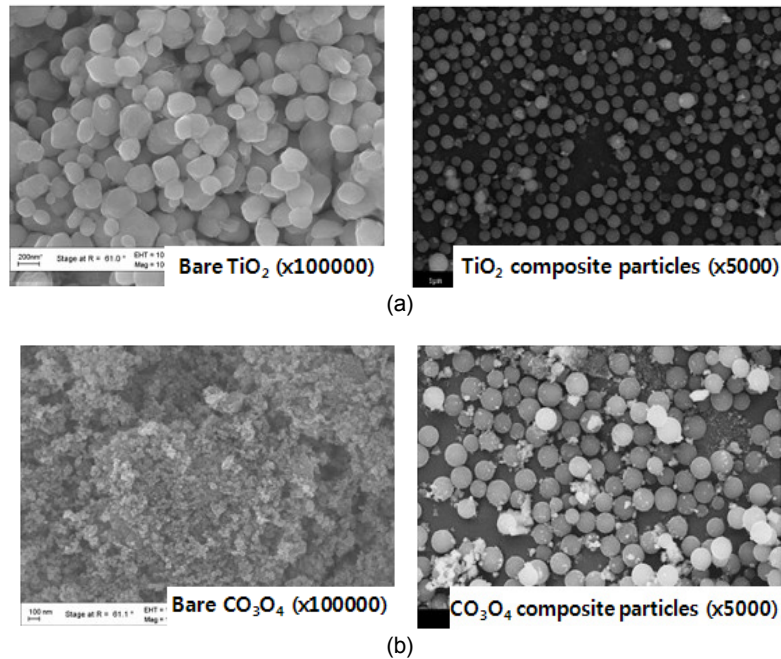


Figure 5. SEM photographs of white(a)/black(b) particles.

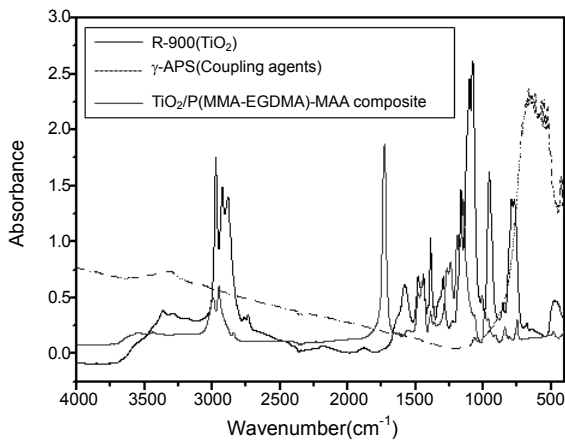


Figure 6. FT-IR spectra of TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{P}(\text{MMA-EGDMA})-\text{MAA}$.

경우 모두 CCl_4 (1.5940 g/cm^3)와 Isopar-G (0.748 g/cm^3)를 섞어 제조한 유체의 밀도인 1.51 g/cm^3 에 근접한 밀도를 갖는 것을 확인하였다.

입자의 크기를 분석한 결과 백색입자 TiO_2 의 초기 입자의 크기는 $300\text{--}400 \text{ nm}$ 이며 중합 후 복합입자는 900 nm 의 크기로 성장하였다. 흑색입자 CO_3O_4 의 초기 입자의 크기는 50 nm 이며, 중합 후 복합입자는 $1.6 \mu\text{m}$ 의 크기를 가짐을 확인하였다. 입자의 크기는 중합시간에 의하여 결정이 되며 유체의 밀도와 유사한 밀도를 갖도록 중합시간을 조절하였다.

마이크로 캡슐의 제조. 제조된 백색 및 흑색입자를 하전 입자로 하여 마이크로 캡슐을 제조하였다. 마이크로 캡슐을 제조하는 중합공정은 methylation과 condensation 두 단계에 걸쳐 진행되며, 흑색입자를 포함하는 유체를 SPS 수용액에 투입하여 prepolymer와 함께 encapsulation 반응을 *in-situ*로 진행하였다.²¹

Table 2. Basic Recipe for the Preparation of Microencapsulation

Ingredients	Amount (g)
Urea-melamine-formaldehyde prepolymer	
DI water	100 mL
Urea	6.07
Melamine	12.74
Formaldehyde	18.00
Microencapsulation	
DI water	200 mL
CCl_4 + Isopar G +	
White particle,	20 mL
Black particle	
SPS	10.00
Resorcinol	0.50

DI water를 용매로 하여 urea, formaldehyde, melamine을 반응시켜 prepolymer를 제조하며, prepolymer는 분산조건 하에서 분자량이 증가하면서 core 물질의 상과 물의 상의 계면에 모이게 되고 마지막으로 가교반응을 통해 마이크로 캡슐의 벽을 이루게 된다. 이 때 캡슐 내부를 구성하는 물질의 경우 저유전유체로 사용된 CCl_4 와 Isopar-G 용액에 백색입자를 분산시키고 전하량을 조절하기 위해 OLOA 1200 및 Span 85를 첨가한 후 물리적 및 화학적 처리를 통한 입자간의 입체장애효과를 이용하여 입자의 재응집을 방지하였다.

마이크로 캡슐 제조를 위한 prepolymer 제조 조건과 microencapsulation 조건을 최적화 하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었으며, video microscope(IT Plus 4.0, Sometech)을 이용하여 마이크로 캡슐의 형태를 살펴보았다. Figure 7과 같이 white particle과 black particle을 각각 함유하고 있는 마이크로 캡슐을 제조하였으며, 캡슐 안에 백색입자와 흑색입자가 잘 들어감을 확인할 수 있었다.

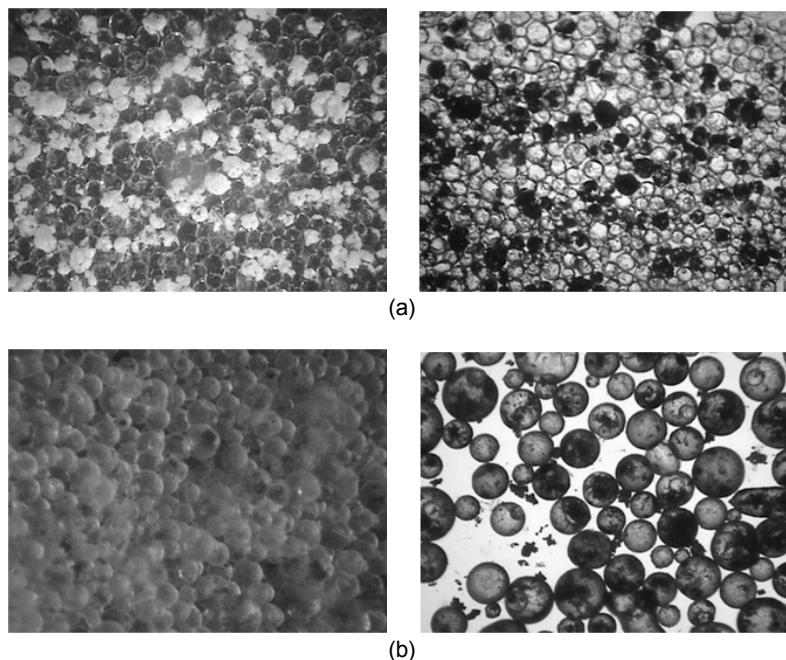


Figure 7. Video microscope photograph of microcapsule containing white particles(a); black particles(b).

결 론

TiO₂의 표면에 silane coupling agent를 이용하여 표면처리 후 분산중합하여 유-무기 백색 복합 입자를 성공적으로 제조하였다.

반응에 사용된 단량체는 MMA(methyl methacrylate)와 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)이며, 양 전하와 음 전하를 부여하기 위해 각각 MAA(methacrylic acid)와 AAM(acrylamide)를 사용하였다. 여러 가지 중합 조건들을 바꿔가며 실험을 하여 최적 조건을 선정하였다. 이를 FT-IR로 화학적 분석을 하였으며 SEM을 통해 core 입자에 고분자가 중합되었음을 확인할 수 있었다.

In-situ polymerization을 이용하여 투명하고 안정한 마이크로 캡슐을 제조하였다. 마이크로 캡슐의 벽물질로는 urea, melamine, formaldehyde를 사용하였다. 제조된 마이크로 캡슐의 입자 크기는 비교적 균일하고, 안정한 구형의 형태를 나타내었으며, 흑백입자를 포함하는 마이크로 캡슐을 성공적으로 제조할 수 있었다. 이는 비디오 현미경을 통해 확인할 수 있었다. 제조된 흑백입자를 가지고 간단한 셀을 제조하여 전기영동 실험을 하였다. 셀에 전기장을 가하였을 때 입자의 움직임을 확인하였고 이를 통하여 입자가 대전되었음을 확인할 수 있었다. 또한, TiO₂/P(MMA-EGDMA)-MAA 입자는 65.83 mV, Co₃O₄/P(MMA-EGDMA)-AAM 입자는 -97.77 mV로 서로 반대 전하를 띠며 비교적 높은 제타전위를 나타냄을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. A. A. Terry, *Library Hi Tech.*, **19**, 376 (2001).
2. N. K. Sheridon, E. A. Richley, J. C. Mikkelsen, D. Tsuda, J. M. Crowley, K. A. Oraha, M. E. Howard, M. A. Rodkin, R. Swidler, and R. Sprague, *J. the Society for Information Display*, **7**, 141 (1999).
3. G. R. Jo, K. Hoshino, and T. Kitamura, *Chem. Mater.*, **14**, 664 (2002).
4. B. Comisky, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, *Nature*, **394**, 253 (1998).
5. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Brit. Polym. J.*, **14**, 131 (1982).
6. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and T. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **24**, 2995 (1986).
7. C. K. Ober, K. P. Lok, and M. L. Hair, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 103 (1985).
8. K. E. J. Barrett, *Dispersion Polymerization in Organic Media*, John Wiley & Sons, London, 1975.
9. M. D. Croucher and M. A. Winnik, *An Introduction to Polymer Colloids*, F. Candau, and R. H. Ottewill, Editors, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p35 (1990).
10. S. J. Kim and J. P. Wu, *J. Res. Inst. Ind. Technol.*, **20**, 231 (2001).
11. A. Tuncel, R. Kahraman, and E. Piskin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 303 (1993).
12. K. P. Lok and C. K. Ober, *Can. J. Chem.*, **63**, 209 (1985).
13. C. K. Ober and H. L. Hair, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **25**, 1395 (1987).
14. C. K. Ober and K. P. Lok, *Macromolecules*, **20**, 268 (1987).
15. J. S. Yun and H. J. Jin, *Polym. Sci. Eng.*, **7**, 412 (1996).
16. C. A. Kim, M. J. Joung, S. D. Ahn, G. H. Kim, S. Y. Kang, I. K. You, J. Y. Oh, H. J. Myoung, K. H. Baek, and K. S. Suh, *Syn. Met.*, **151**, 181 (2005).
17. S. Jahromi, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2230 (1999).
18. H. C. Moon, *Development of core Technology for Electro-phoretic e-Paper Display*, Dongguk Univ., 2008.
19. M. A. Winnik and M. D. Croucher, *Future Directions in Polymer Colloids*, M. S. El-Aasser and R. M. Fitcn, Editors, NATO Ser. E, **138**, p277 (1987).
20. J. Spevacek and M. Suchoparek, *Macromolecules*, **30**, 2178 (1997).
21. P. I. Rose, "Gelatin", in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, John Wiley & Sons, New York, Vol 9, p488 (1987).