

PCM 캡슐의 크기가 아크릴 코팅의 물성에 미치는 영향

허순령 · 이성구 · 최길영 · 이재홍[†] · 홍근혜¹ · 김형중¹

한국화학연구원 화학소재연구부, ¹공주대학교 재료공학과
(2005년 1월 9일 접수, 2005년 2월 25일 채택)

The Effects of PCM Capsule Sizes on the Properties of Acrylic Coatings

Soon-Ryoung Hur, Sung-Goo Lee, Kil-Yeong Choi, Jae Heung Lee[†], Geun-Hye Hong¹, and Hyung-Joong Kim¹

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P. O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

¹Department of Materials Engineering, Kongju National University,

P. O. Box 182, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

(Received January 9, 2005; Accepted February 25, 2005)

요약: 심물질(core)이 상변화물질(Phase Change Material, PCM)이고, 벽물질(shell)이 멜라민 포름알데히드 수지인 마이크로 캡슐을 제조하였다. 제조된 캡슐의 크기가 아크릴 코팅(acrylic coating)의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 PCM 캡슐의 크기를 3~25 μm 로 조절하여 제조하였다. 제조된 캡슐의 심물질 함량과 캡슐의 크기는 DSC와 SEM을 이용하여 확인하였다. 아크릴 에멀전은 butyl acrylate, methyl metacrylate와 acrylic acid를 공중합하여 제조하였다. 제조된 PCM 캡슐과 아크릴 에멀전을 혼합하여 필름으로 제조하였다. 캡슐의 크기가 작을수록 아크릴 코팅 필름 내에 캡슐이 잘 분산됨을 확인할 수 있었고, 캡슐의 크기가 클수록 필름 표면이 매끄럽지 않음을 관찰할 수 있었다. 필름의 수분 흡수율은 PCM 캡슐의 크기에 큰 영향을 받지 않았지만 필름의 인장 강도와 신율은 캡슐의 크기가 작을수록 증가하였다.

Abstract: The capsules were prepared from a phase change material (PCM) of octadecane as a core material and melamine formaldehyde resin as a shell material. The PCM capsule size was varied in the range of 3~25 μm . The core contents and sizes of the PCM capsule were determined by DSC and SEM, respectively. An acrylic coating material which contains butyl acrylate (BA), methyl metacrylate (MMA) and acrylic acid (AA) were synthesized by emulsion polymerization. The films were prepared from the acrylic emulsion and PCM capsules which have various capsule sizes. From the results of SEM experiment, it was observed that the PCM capsules were well dispersed inside the film and the surface of the film became less rough when the PCM capsule size was small. The swelling ratio of the films were not significantly affected by the PCM capsule size. However, the tensile strength and elongation of the films were greatly decreased with increasing the PCM capsule size.

Keywords: microcapsule, PCM, acrylic coating, melamine-formaldehyde resin, capsule size

1. 서 론

마이크로 캡슐은 특정 기능을 가진 작은 고체 입자, 액체 방울, 가스 등의 심물질(core)을 얇은 필름이나 고분자 물질(shell)로 둘러싼 것으로 수백 나노미터에서부터 수십 마이크로미터의 크기를 갖고 있는 입자를 말한다. 특정 기능을 가진 물질을 이렇게 마이크로 캡슐

화함으로써 그 물질을 외부 환경으로부터 보호하고 오랫동안 기능을 유지시킬 수 있는 장점을 갖고 있다. 1950년대 마이크로 캡슐을 이용한 감압 복사지가 상업화 된 이후 현재는 화장품, 의약, 농업, 식품 가공 등 다양한 분야에 마이크로 캡슐이 이용되고 있다[1,2].

최근에는 마이크로 캡슐의 심물질로 상변화 물질(Phase Change Material, PCM)을 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 상변화 물질은 외부의 온도에 따라 상이 변하여 흡열과 발열 현상을 반복적으로 나타내는

[†] Corresponding author: e-mail: jahlee@kriict.re.kr

물질로써 건축, 섬유, 우주·항공분야 등에서 보온이나 에너지 저장 시스템으로 응용이 가능하다[3].

캡슐의 심물질로 사용되기 위해서는 PCM이 상 변화 시 높은 열용량을 가져야 하고 상 변화에 따른 부피 변화율이 낮은 물질이어야 하며 또한 휘발성이 낮고 빠른 재결정을 이룰 수 있어야 하며 독성이 없고 화학적으로 안정한 물질이어야 한다[3].

PCM의 선정 시 상 변화가 시작되는 온도와 그에 따른 열용량을 고려하는 것이 가장 중요하다. 이러한 점을 고려하여 탄소가 18개 연결된 octadecane을 심물질로 선정하여 마이크로 캡슐을 제조하고 물성을 관찰한 연구가 여러 연구자에 의해 이루어졌다[3-7]. Octadecane은 실온 부근에서 쉽게 상 변화를 일으키는 물질로 그 열용량은 243 kJ/kg이다.

아크릴 에멀전은 접착성, 수분 흡수율과 내후성 등이 우수하여 도료, 접착제와 방수제 등으로 널리 사용되고 있다[8,9]. 벽물질이 멜라민 포름알데히드 수지이고 심물질이 octadecane인 마이크로 캡슐은 아크릴 에멀전과 혼합한 후 섬유 등의 코팅에 응용되어 기능성 섬유를 제조하는데 사용될 수 있다.

기능성 섬유에 이용되는 PCM 캡슐은 외부 또는 체온의 변화에 의해 상변화를 일으키며, 상변화에 따른 PCM 캡슐의 흡열과 발열현상은 인체에 냉각/보온 효과를 부여하여 착용자의 열적 쾌적성을 향상시킨다[10]. 이러한 특성을 갖는 PCM 캡슐을 포함하는 기능성 섬유는 속옷, 양말, 장갑, 신발 및 스키웨어와 방화복 등에 널리 응용될 수 있다[11].

본 연구에서는 크기가 다른 여러 가지 캡슐과 아크릴 에멀전을 각각 제조하였다. PCM 캡슐의 심물질 함량과 크기는 시차주사열량계(DSC), 주사전자현미경(SEM)의 분석기기를 이용하여 측정하였다. PCM 캡슐의 크기가 아크릴 코팅(acrylic coating)의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 캡슐을 아크릴 에멀전에 혼합한 후 오븐에서 필름으로 제조하였으며 필름의 모폴로지, 수분 흡수율과 기계적 물성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

심물질은 octadecane을 사용하였고 벽물질은 melamine과 formaldehyde (37 wt% 수용액)를 원료로 사용하였다. 캡슐 제조 시 입자 안정제로 poly(styrene-alt-maleic acid), sodium salt (SMA 30% 수용액)를 사용하였고, 물은 이온 정제수(deionized water)를 사용하였다. Melamine formaldehyde의 반응 속도를 조절하기 위하여 NaOH와 H₂SO₄를 사용하였다.

아크릴 에멀전의 제조에는 butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA)와 acrylic acid (AA)를 사용하였다. 에멀전 중합의 개시제로는 potassium persulfate (KPS), 유화제는 sodium lauryl sulfate (SLS)를 사용하였으며, 점도 조절제로는 ammonium hydroxide (NH₃ 28~30% 수용액)를 사용하였다.

2.2. 실험

2.2.1. PCM 캡슐의 제조

비이커에 입자 안정제인 poly(styrene-alt-maleic acid), sodium salt를 이온 정제수를 이용하여 5%로 희석한 후 600 rpm으로 빠르게 교반시키면서 20% NaOH와 20% H₂SO₄ 수용액을 사용하여 pH를 4.5로 맞추었다. 벽물질의 원료인 melamine과 formaldehyde의 반응성과 입자의 안정성은 pH에 따라 달라지므로 본 실험에서는 pH를 조절하는 것이 매우 중요하다.

안정제 수용액 50 g에 심물질인 octadecane 30 g을 넣고 70~80°C로 조절된 항온조에서 10분 동안 homogenizer를 이용하여 분산시켰다. 이 때 교반 속도를 변화시키면 마이크로 캡슐의 크기를 변화시킬 수 있다.

3구 둥근 바닥 플라스크에 melamine 분말 2 g, formaldehyde 수용액 3.9 g과 이온 정제수 6.6 g을 넣고 질소 분위기 하에서 온도를 70°C로 승온하여 200 rpm으로 투명해질 때까지 10분간 교반시켰다. 액이 투명해지면 분산시켜 놓은 octadecane을 천천히 첨가하면서 70°C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 NaOH와 H₂SO₄ 수용액을 사용하여 pH를 9로 맞추었다.

반응이 완료된 PCM 캡슐은 분무 건조기(삼우과학, SW-SD303)를 이용하여 분말형태로 제조하였다. 다음에 분말 외벽에 존재하는 심물질을 제거하기 위하여 ethanol과 hexane으로 세척한 후 원심 분리하는 과정을 3회 반복하였다. 정제된 PCM 캡슐을 회수하여 진공 건조기에서 30°C로 24시간 동안 건조하여 사용하였다.

2.2.2. 아크릴 에멀전 제조

비이커에 이온 정제수 150 g과 유화제인 sodium lauryl sulfate 3 g을 넣고 투명해질 때까지 교반하였다. 다음에 개시제인 potassium persulfate를 1 g을 넣고 다시 투명해질 때까지 교반한 후 모노머 butyl acrylate 50 g, methyl methacrylate 47 g과 acrylic acid 3 g을 차례로 투입한 후 상온에서 1시간 동안 교반하였다.

이것을 3구 둥근 바닥 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 60°C에서 3시간, 70~80°C에서 1시간 동안 반응시켜 아크릴 에멀전을 얻었다. 이 때 모노머의 10%를 먼저 투입하고 나머지는 천천히 투입하며 반응시켰다. 제조된 에멀전은 반응이 종료된 후 20% NaOH를 이용하여 pH를 9로 맞추어 에멀전의 점도를 조절하였다.

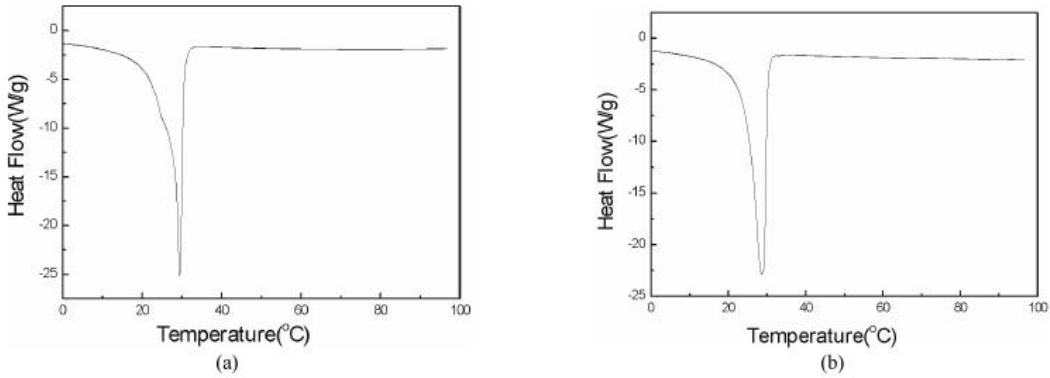


Figure 1. DSC thermograms of PCM capsules washed with (a) ethanol and (b) ethanol/hexane.

2.2.3. 아크릴 필름의 제조

아크릴 에멀전에 크기를 다르게 제조한 캡슐을 각각 50 mL 바이엘에 담아 shaker를 이용하여 10분간 잘 섞어준 후, sonicator에서 30분간 분산시켰다. 이것을 유리 판에 Doctor blade로 캐스팅한 후 30°C부터 서서히 온도를 높여가며 130°C에서 10분간 건조시켜 필름을 제조하였다.

또한 PCM 캡슐의 함량에 따른 아크릴 필름의 물성을 측정하기 위하여 아크릴 에멀전과 PCM 캡슐의 함량을 변화시켜 각각 50 mL 바이엘에 담아 같은 과정으로 필름을 제조하였다.

2.3. 분석 및 물성 측정

2.3.1. PCM 캡슐의 분석

PCM 캡슐에 함유되어 있는 심물질의 양은 시차주사 열량계(DSC, TA Instruments, DSC Q1000)를 사용하여 -50°C부터 100°C까지 10°C/min로 온도를 올리면서 분석하였다. 이 때 얻어진 그래프의 흡열 피크의 면적으로 계산한 용융열로부터 심물질의 양을 계산하였다. X는 심물질의 중량비, H_m 은 캡슐의 발열량(J/g), H_m^0 은 octadecane의 발열량(243 J/g)을 나타낸다.

$$X(\%) = (H_m / H_m^0) \times 100$$

PCM 캡슐의 크기, 모양과 표면은 주사전자현미경(SEM, Jeol사, JSM-6700F)을 사용하여 관찰하였다.

2.3.2. 필름의 분석 및 물성 측정

주사전자현미경을 이용하여 아크릴 에멀전과 PCM 캡슐의 혼합에 의해 제조된 PCM 필름 내의 캡슐의 분산성을 관찰하였다. 필름의 인장 강도(tensile strength)와 신율(elongation)은 만능 시험기(UTM, universal testing

machine, Instron 8516)를 이용하여 측정하였다. 인장 강도와 신율은 ASTM D 638 규격에 따라 25 mm×6 mm×50 μm(길이×폭×두께)의 크기로 시편을 제작하여 측정하였다. 필름의 수분 흡수율(swelling ratio)은 시편을 60°C의 물에서 12시간 동안 담근 후 무게의 변화를 측정하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 심물질의 함량 및 PCM 캡슐의 크기

여러 가지 조건으로 제조된 PCM 캡슐에 포함된 심물질의 함량은 시차주사열량계를 사용하여 측정한 열분석 그래프의 흡열 피크 면적으로부터 계산하였다. 심물질의 함량은 순수한 octadecane의 용융열에 대한 얻어진 PCM 캡슐의 용융열의 비율로 계산하였다. Figure 1(a)는 ethanol로 1회 세척한 후 원심 분리하여 열분석한 그래프이고 (b)는 ethanol로 1회, hexane으로 1회 세척하여 원심 분리하여 열분석한 그래프이다. 열분석 그래프의 면적이 거의 동일하게 나타나는 것으로 보아 캡슐에 포함되어 있는 심물질의 함량이 일정함을 알 수 있었으며 피크 면적으로부터 계산한 PCM 함량은 약 80% 정도였다.

PCM 캡슐의 제조에 있어서 캡슐의 크기는 심물질의 분산 속도에 의해 제어하였다. 실험의 다른 모든 조건은 동일하게 유지하였고 homogenizer를 이용하여 심물질의 분산 속도를 2000, 11000, 16000과 24000 rpm로 변화시키면서 캡슐을 제조하였다.

심물질의 분산 속도를 변화시켜 제조한 PCM 캡슐의 크기는 SEM 사진을 통하여 측정하였다. Figure 2의 SEM 사진으로부터 PCM 캡슐은 구형의 모양을 갖고

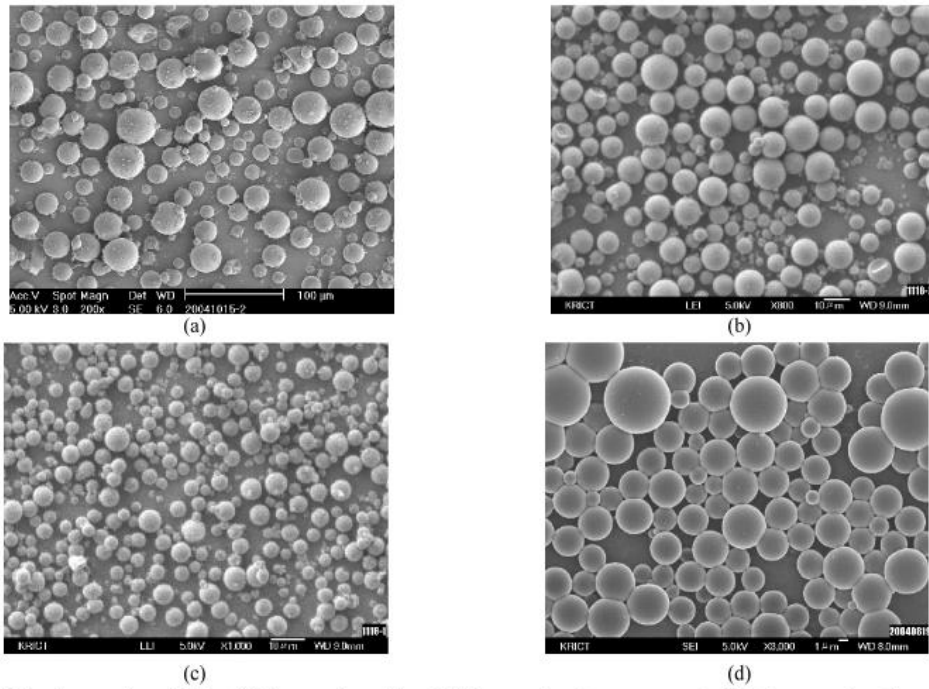


Figure 2. SEM micrographs of the PCM capsules. The PCM capsule size was controlled by varying the stirring speed. (a) 2000 rpm, (b) 11000 rpm, (c) 16000 rpm, (d) 24000 rpm.

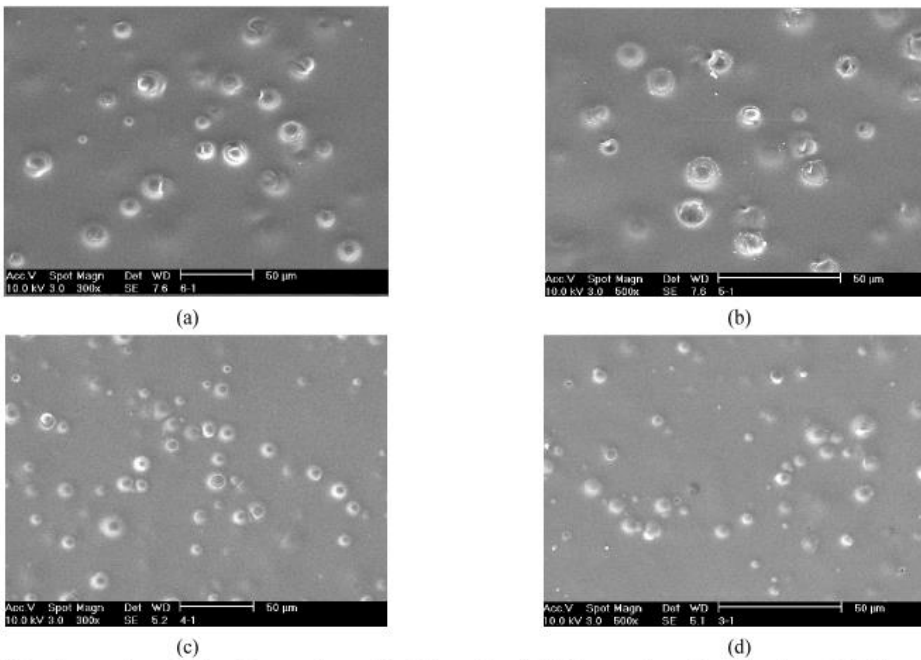


Figure 3. SEM micrographs of the film surface with 3.2 wt% of PCM capsules. Capsule size: (a) 25 μ m, (b) 12 μ m, (c) 7 μ m, (d) 3 μ m.

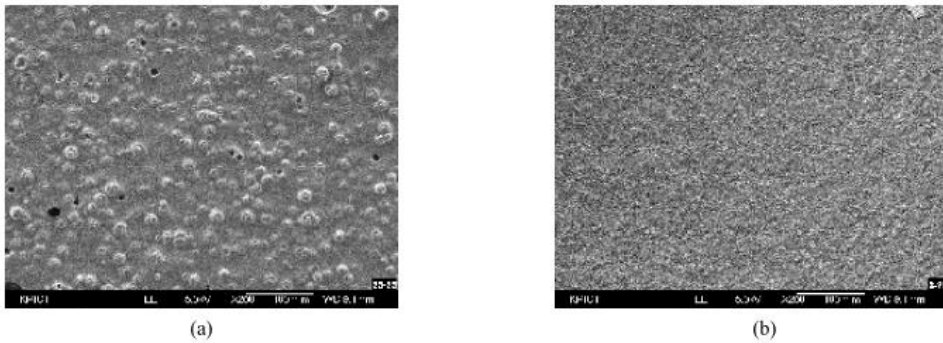


Figure 4. SEM micrographs of the film surface with 8 wt% of PCM capsules. Capsule size: (a) 25 μm , (b) 3 μm .

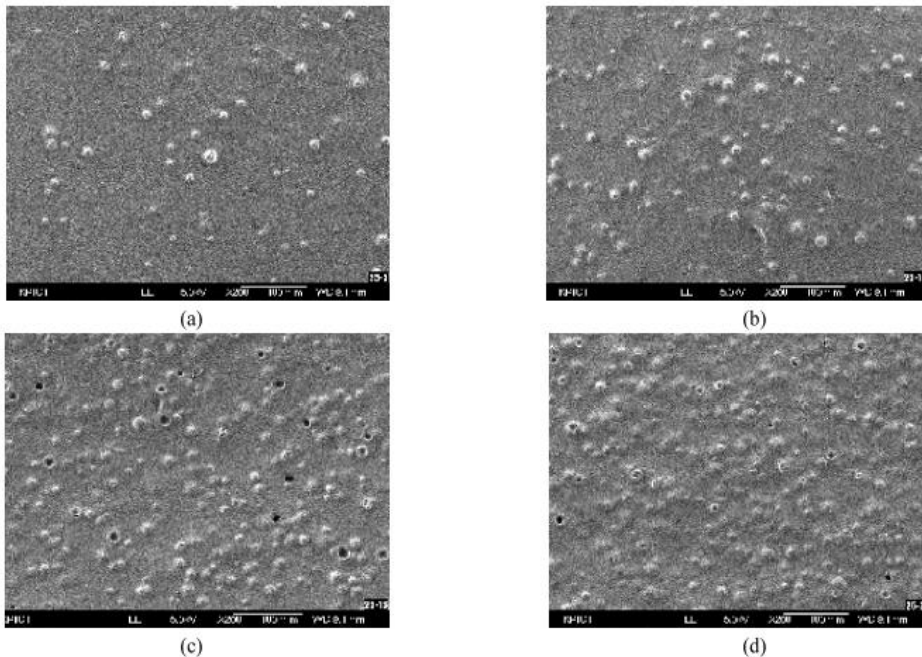


Figure 5. SEM micrographs of the film surface containing the PCM capsules of 25 μm . Capsule content: (a) 1.6 wt%, (b) 3.2 wt%, (c) 4.8 wt%, (d) 6.4 wt%.

Table 1. The size of the PCM capsule vs. stirring speed

Sample code	Stirring speed (rpm)	Capsule size (μm)
(a)	2000	25
(b)	11000	12
(c)	16000	7
(d)	24000	3

있으며 표면에 균열이 거의 없음을 알 수 있다. PCM캡슐의 크기는 Table 1에 나타난 바와 같이 심물질의 분산 속도가 빠를수록 25 μm 에서 3 μm 로 작아졌다. 이 결과로부터 PCM 캡슐의 크기가 심물질의 분산 속도에

큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있으며, 분산 속도를 조절하면 원하는 크기의 PCM 캡슐을 얻는 것이 가능할 것으로 생각된다.

3.2. PCM 캡슐 크기에 따른 필름의 표면

심물질의 분산 속도를 변화시켜 제조된 크기가 다양한 PCM 캡슐을 아크릴 에멀전과 혼합하여 얇은 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 약 50 μm 부근에서 Doctor blade을 이용하여 조절하였다.

제조된 필름은 PCM 캡슐의 크기에 따라 주사전자현미경을 이용하여 표면을 관찰하였다. Figure 3 및 4와

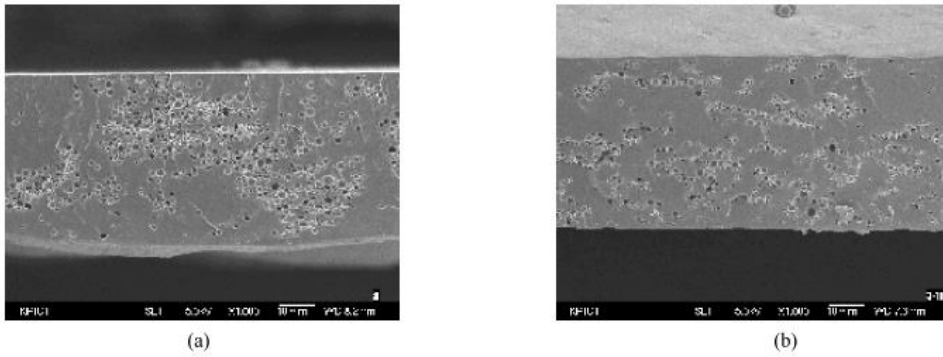


Figure 6. SEM micrographs of the fracture surface of the films containing the PCM capsule of 3 μm . The films were prepared without (a) and with ammonium hydroxide (b).

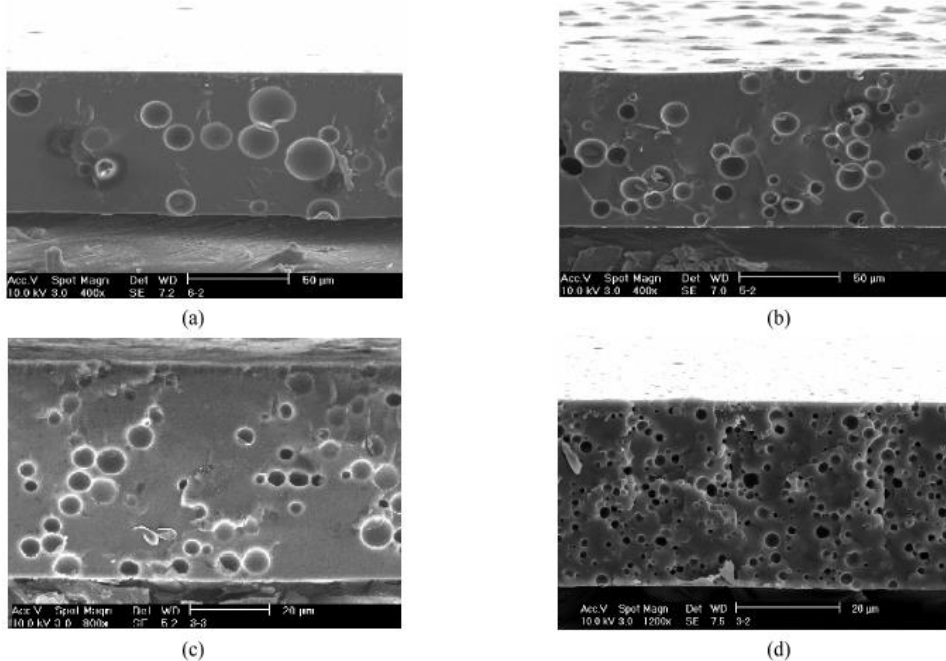


Figure 7. SEM micrographs of the fracture surface of the films with 3.2 wt% of PCM capsules. Capsule size: (a) 25 μm , (b) 12 μm , (c) 7 μm , (d) 3 μm .

같이 PCM 캡슐의 크기가 증가할수록 PCM 캡슐이 필름 위로 드러나는 부분이 많아져 필름의 표면이 거칠어지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 PCM 캡슐의 함량의 변화에 따른 필름의 표면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. Figure 5와 같이 25 μm 크기를 갖는 PCM 캡슐의 함량이 증가함에 따라 필름의 표면이 거칠어짐을 관찰할 수 있었다. 이상 살펴 본 바와 같이 PCM 캡슐의 크기 및 함량이 증가할수록 표면의 거칠기는 증가하였다.

3.3. PCM 캡슐 크기에 따른 필름의 단면

PCM 캡슐은 심물질의 밀도가 낮아 아크릴 에멀전과 혼합 시 층 분리가 발생하는 현상이 발생하였다. 특히 PCM 캡슐의 크기가 증가할수록 PCM 캡슐이 필름의 표면에 분포되는 것이 육안으로 관찰되었다. 이를 해결하기 위하여 점증제로 ammonium hydroxide를 사용하여 에멀전의 점도를 조절하면 분리현상을 감소시킬 수 있었다.

제조된 필름에서 PCM 캡슐의 위치를 파악하기 위해 필름을 액체 질소에 담궈 얼린 후 파단시킨 후 그 단면을

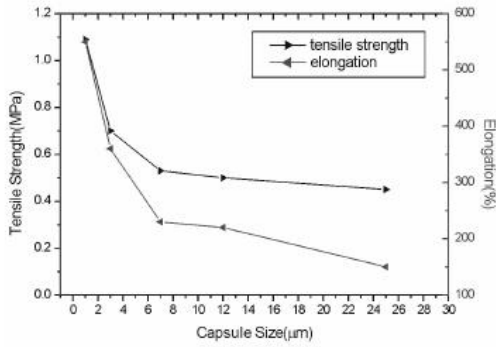


Figure 8. The effects of capsule sizes on the tensile strength and elongation of the films with 3.2 wt% of PCM capsules.

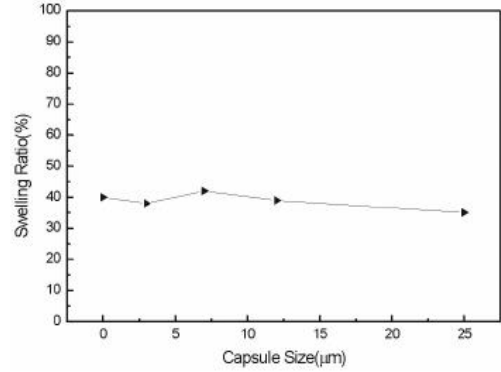


Figure 10. Swelling ratio of the films with 3.2 wt% of PCM capsule vs. capsule sizes.

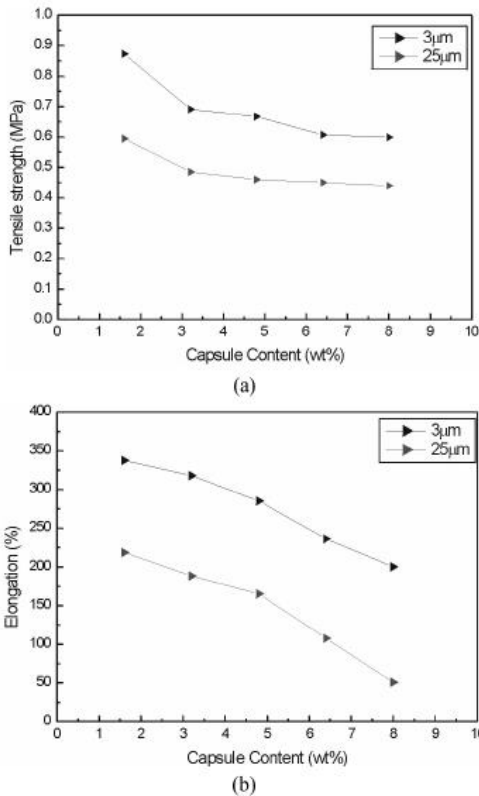


Figure 9. The effects of the capsule content on tensile strength (a) and elongation (b) of the films with different capsule sizes.

주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 아크릴 에멀전의 점도가 PCM 캡슐의 분산에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ammonium hydroxide의 첨가의 유무에 따라 제조된 필름의 단면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였

다. Figure 6(a)는 ammonium hydroxide를 첨가하지 않고 입자 크기가 3 μm인 PCM 캡슐과 에멀전을 혼합하여 제조한 필름의 단면 사진이다. PCM 캡슐이 필름에 고르게 분산되지 않고 모여있는 것을 볼 수 있다. Figure 6(b)는 ammonium hydroxide를 첨가하여 증점시킨 아크릴 에멀전을 입자 크기가 3 μm인 PCM 캡슐과 혼합하여 제조한 필름의 단면 사진이다. Ammonium hydroxide를 첨가한 경우 PCM 캡슐이 필름 전체에 고르게 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이 결과로부터 점증제로 사용한 ammonium hydroxide가 아크릴 에멀전의 점도를 증가시켜 필름 제조 시에 PCM 캡슐이 표면으로 떠오르는 것을 감소시키는 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

Figure 7은 각각 ammonium hydroxide를 첨가한 아크릴 에멀전과 크기가 다른 PCM 캡슐을 포함하는 필름 단면의 주사전자현미경 사진이다. PCM 캡슐이 필름 전체에 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다.

3.4. PCM 캡슐 크기에 따른 필름의 물성 변화

PCM 캡슐의 크기에 따른 필름의 물성 변화를 측정하기 위하여 인장 강도, 신율 및 수분 흡수율을 측정하였다.

인장 강도와 신율을 측정하기 위하여 50 μm 내외의 두께로 얇은 필름을 제작하였고 이것을 ASTM D 638 규격에 맞춰 25 mm×6 mm×50 μm(길이×폭×두께)의 크기로 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 만능 측정기를 이용하여 10 mm/min의 속도로 측정하였다. 각 시료 당 7개의 시편을 제작하여 반복 실험하였으며 최고 값과 최저 값을 제외한 5개의 시편에 대한 측정 값을 평균하여 인장 강도와 신율을 얻었다. Figure 8에서 보여주는 바와 같이 PCM 캡슐을 첨가하지 않은 아크릴 에멀전으로 필름을 제조한 경우 인장 강도는 1.1 MPa이

었으며 크기가 25 μm 인 PCM 캡슐을 3.2 wt% 첨가한 필름은 0.5 MPa로 인장 강도가 55% 정도 감소하였다.

인장 강도와 신율은 PCM 캡슐의 크기가 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 아크릴 에멀전 필름에 딱딱하고 신율이 거의 없는 melamine-formaldehyde 수지가 벽물질인 PCM 캡슐이 강도와 신율을 감소시키는 요인으로 작용하였기 때문인 것으로 생각된다.

또한 PCM 캡슐의 함량을 변화시켜 제조한 필름의 경우 캡슐의 함량이 증가할수록 필름의 인장 강도와 신율이 현격히 감소하는 것을 Figure 9에서 관찰할 수 있다. 이것은 강도와 신율을 저하시키는 PCM 캡슐의 양이 증가함으로 인한 결과로 추정된다.

수분 흡수율은 PCM 캡슐의 크기에 따라 각각 60°C의 물에서 12시간 동안 담귀 필름의 처음 무게와 나중 무게의 무게 변화율(%)로 측정하였다. Figure 10에 나타난 바와 같이 PCM 캡슐을 첨가하지 않은 아크릴 에멀전 필름은 수분 흡수율이 40%였으며, PCM 캡슐을 첨가한 필름의 경우에 있어서 캡슐의 크기가 커질수록 수분 흡수율은 40% 부근에서 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 즉 캡슐크기는 내수성에 큰 영향을 미치지 않고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

PCM 캡슐의 크기에 따른 아크릴 에멀전 필름의 입자 분산 및 물성의 변화에 관하여 같은 결론을 얻었다. 캡슐과 아크릴 에멀전의 밀도 차이에 의해 PCM 캡슐과 에멀전 사이의 층 분리 현상이 일어난다. 제조된 필름의 파단면을 관찰해 보면 아크릴 에멀전의 점도가 증가할수록 PCM 캡슐이 아크릴 에멀전에 고르게 분산됨을 알 수 있었다.

제조된 필름은 PCM 캡슐의 크기가 증가할수록 캡슐을 아크릴 에멀전에 고르게 분산시키기 어려워지며 캡슐이 표면 위쪽으로 많이 분포하여 표면이 거친 것을 관찰할 수 있었다.

PCM 캡슐을 첨가한 필름은 순수한 아크릴 에멀전 필름보다 인장 강도는 50% 이상, 신율은 90% 이상 감소하였다. 또한 PCM 캡슐의 크기가 증가함에 따라 필름의 인장 강도와 신율이 감소함을 알았다. 이것은 벽물질인 melamine-formaldehyde 수지가 인장 강도와 신율을 감소시키는 요인으로 작용했기 때문인 것으로 생각된다.

그러나 수분 흡수율은 순수한 아크릴 에멀전 필름과 PCM 캡슐을 첨가한 필름이 큰 차이 없이 약 40%로 비슷하고 PCM 캡슐의 크기에도 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

본 연구를 통해 PCM 캡슐의 크기가 감소함에 따라 아크릴 에멀전 코팅의 물성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한 PCM 캡슐이 코팅의 표면에 노출되지 않으므로 마모 손실이 적어 캡슐의 기능이 오래 유지될 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부의 연구 사업비 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. K. Kim, W. S. Yoon, K. T. Jung, Y. G. Shul, H. K. Joo, M. S. Jeon, and T. K. Lee, *Hwahak Konghak*, **37**, 151 (1999).
2. S. W. Choi, H. Y. Kwon, W. S. Jang, and J. H. Kim, *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects*, **182**, 123 (2001).
3. J. K. Choi, J. G. Lee, H. S. Yang, T. U. Joo, and P. S. Kim, *Applied Chemistry*, **7**, 369 (2003).
4. R. J. Pushaw, *US Patent*, **5, 677**, 048 (1997).
5. R. J. Pushaw, *US Patent*, **5, 851**, 338 (1998).
6. Y. Yamagishi, H. Takeuchi, A. T. Pyatenko, and N. Kayukawa, *AIChE Journal*, **45**, 696 (1999).
7. D. Quintanar-Guerrero, H. Fessi, E. Allemann, and E. Doelker, *Int. J. Pharm.*, **143**, 133 (1996).
8. Y. S. Park and S. G. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 186 (2001).
9. G. A. Lane, *Solar Energy Materials, and Solar Cells*, **27**, 135 (1992).
10. Y. S. Shin, K. H. Son, and E. K. Cho, *J. Korean Fiber Society*, **39**, 224 (2002).
11. Y. S. Shin, Y. O. Jeong, H. R. Jeon, K. H. Son, and S. H. Kim, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **28**, 767 (2004).