

## 무기안료를 이용한 인공진주 코팅 및 제조

신철우 · 현미호 · 이동규<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 공업화학과  
(2015년 8월 13일 접수; 2015년 9월 24일 수정; 2015년 9월 30일 채택)

### Preparation and Coating of Artificial Pearl using Inorganic Pigment

Cheol-Woo Shin · Mi-Ho Hyun · Dong-Kyu Lee<sup>†</sup>

*Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University  
Cheongju 361-763, Korea*

*(Received August 13, 2015; Revised September 24, 2015; Accepted September 30, 2015)*

**요약** : 인류는 아름다움을 추구하는 경향이 있으며, 진주는 부와 신분의 상징으로 수 천년 동안 많은 사람들의 사랑을 받아 왔다. 현재의 인조진주는 밝은 색감을 갖고 코팅공정이 쉬운 유기색소를 이용하였으나, 낮은 내후성 및 내구성과 천연진주의 고급스러운 광택 표현의 어려움으로 인해 새로운 코팅 기술이 필요한 실정이다. 본 연구는 코팅 결합제로 니트로셀룰로오스와 우레탄을 이용하였고, 색감을 표현하기 위하여 무기 필 안료를 사용하였다. 니트로셀룰로오스와 용매의 비, 우레탄과 경화제의 비, 필의 첨가량, 코팅 횟수, 건조 온도 등의 실험변수를 조절하여 실험을 진행하였다. 코팅 된 인조진주는 색차계, 자외선, 촉진내후성 등의 특성을 분석하였고, 우레탄을 이용한 경우 내약품성 및 내후성이 니트로셀룰로오스 보다 뛰어난 것을 확인하였다.

**Abstract** : Humanity has tended pursuing beauty. Pearls has been loved by many people for thousands of years as a symbol of wealth and status. Today, Artificial pearl were made using organic pigment due to bright colors and easy coating process. But the new coating technique is required due to low durability, weather resistance and difficulty of luxurious luster expression. This study, nitrocellulose and urethane were used as binder and inorganic pigment were used to expression of colors. Experimental variable of artificial pearl with nitrocellulose and solvent ratio, urethane and curing agent ratio, the amount of pearl number of coating, drying temperature and time, and coating technology was developed. The coated artificial pearl was evaluated with color-difference meter, ultraviolet ray resistance, promotion weathering. Urethane was better than nitrocellulose when compared with weather resistance, acid-alkalinity resistance.

*Keywords* : Artificial pearl, Coating, Inorganic pigment, Urethane

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: dklee@cbnu.ac.kr)

## 1. 서론

패션 악세서리, 화장품, 미용제품 및 의류에 대한 관심과 소비가 증대됨에 따라 패션 미용 시장은 최근 들어 시장 규모가 급속하게 커지고 있다. 특히 패션 보석과 같은 신변장신구에 관한 관심과 소비가 증가됨에 따라 보석 및 악세서리를 다양한 방법으로 가공 또는 디자인하여 생산되고 있다[1,2].

보석의 대명사인 금, 은 및 유기보석류는 특유의 광택과 희소가치로 인해 많은 사람들의 사랑과 관심을 받고 있다. 금의 경우, 최근 그 값이 급격히 상승하여 소비층이 확대되지 못하고 있으며, 고급스런 광택과 기품을 나타내는 천연 진주도 가격이 높아 구매욕은 있으나 쉽게 다가가지 못하는 패션 아이템중의 하나이다. 또한 천연진주는 색상과 크기 등이 일정하지 않아 가공이 어려워, 이의 대안으로 품질이 우수한 인조 진주에 대한 수요가 증가하고 있다[3,4]. 인조진주는 다양한 색상과 함께 크기와 응용성이 우수하고, 가격이 상대적으로 저렴하여 다양한 소비계층을 아우를 수 있는 장점을 지닌다. 최근 인조 진주는 새로운 재료 개발과, 기술력 향상으로 진품과 품질이 유사하게 제작이 가능하며 다양한 가공성으로 인해 크기, 형태, 색 및 디자인의 다양화가 가능하다[5,6]. 현재까지의 인조진주 제조는 다양한 색상을 갖는 유기안료를 이용하여 코팅한 것이 유일한 방법이며, 새로운 소재를 적용하기 위한 방법이 다양하게 시도되고 있다. 또한 국내 및 해외 시장 진출을 위해 인체에 무해하며 독특한 물성을 갖는 소재의 연구와 개발이 필요하다.

유기 안료의 경우 염료감응형 태양전지와 같은 에너지 산업, 안료 특성을 이용한 빛 차단제, 위폐 방지제 등 다양한 분야에 적용되어 사용되고 있다. 그러나 이들은 무기 물질에 비해 열전도율, 전기저항 등이 높고, 쉽게 변색되어 이보다 안정한 무기 소재의 개발이 요구되고 있다[7-9].

세계 시장의 인조진주 장신구는 중국, 유럽 및 미국 등의 선진국에서 대부분의 양을 생산하고 있으며, 국내는 대부분의 인조진주 장신구를 수입에 의존했으나, 최근 한류 열풍 및 국내 제품의 품질 우수성 등을 인정받아 소량의 인조진주가 생산되고 있다. 생산된 장신구는 아시아 또는 유럽 및 중남미 시장에서 중급 및 고급 제품에서도 두각을 나타내고 있으며, 이에 따라 인공진주의 원료 제조 기술 향상과, 수출시장의 규제에 얽매

이지 않는 친환경적이며 고품질의 아이템이 필요한 실정이다[11,12].

최근 환경에 대한 수출과 수입 품목의 규제가 강화되면서 미국, 유럽 및 주요 선진국들은 중금속 및 환경 호르몬 등이 포함된 제품에 수입을 전면 금지하고 있는 실정이다[13]. 현재 업체에서 사용되는 펄 안료에는 납이나 비소 등의 중금속 성분이 함유되어 있어 인공진주 악세서리를 수출할 수 없는 현실이다.

국내에서는 현재 악세서리 코팅과 안료 소재에 대한 직접적인 법적 제재는 없으나, 미국, 유럽이 인체 적합 소재에 대한 중금속 포함 여부를 규제함에 따라, 친환경 인공진주 소재 개발 및 연구가 불가피하며, 대부분 수입에 의존하는 현실을 감안하면 중금속이 포함되지 않은 안료를 이용한 코팅 방법 및 소재 개발이 시급하다[14-16].

본 논문은 기존의 중금속이 포함된 유기안료를 친환경적 인공진주 제조용 무기 펄 안료로 대체하고, 이를 이용한 인조진주 코팅 기술을 개발하기 위한 것이다. 항장 재료로 사용되는 다양한 인체 적합형 펄 소재를 인조진주 코팅 소재로 이용하고, 다양한 바인더와 첨가제를 이용하여 코팅하는 기술을 개발하고자 한다. 무기 색소의 종류와 코팅 두께, 점도, 첨가제 및 안료 양 등을 변화시켜 최적의 색상을 갖는 변수를 찾아내었고, 최종 코팅된 인조진주의 내후성, 내산성 및 내알카리성 등을 평가하여 새로운 소재로 활용하고자 한다.

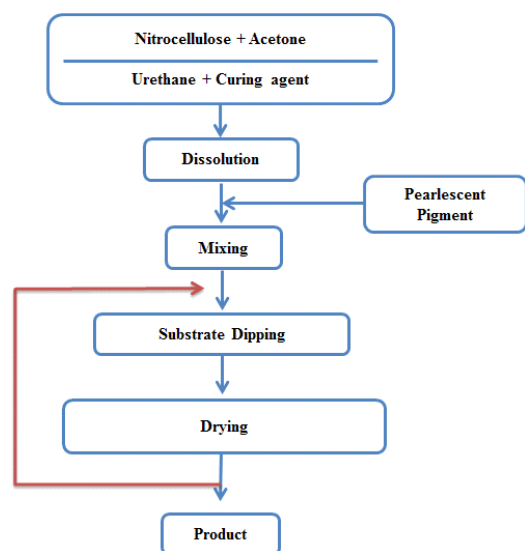
## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료 및 방법

본 연구에서 인조진주를 코팅하기 위해 사용한 시약은 다음과 같다. 무기물질인 적색 펄 안료는 ER220(Mica/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, red pearl, Xentech. kr, Korea), 청색 펄 안료는 EB442(Mica/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/Ferric ferrocyanide, blue pearl, Xentech. kr, Korea)를 사용하였다. 코팅용 바인더를 용해하는 용매는 아세톤(Acetone, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 99.5%, Samchun pure chemical Co., Ltd., Korea)을 바인더로는 니트로셀룰로오스(Nitrocellulose, L(SS)-1/2 SEC (IPA 30%), KCNC, Korea)와 우레탄(Acrylic urethane, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, Lot. 1812051617, Chokwang paint Ltd., Korea)을 사용하였다. 또한 우레탄의 경화

제로는 폴리에틸렌 경화제(Curing agent, Lot. 1813061215, Chokwang paint Ltd., Korea)를 사용하여 코팅 실험을 진행하였다.

무기안료를 이용한 인공진주 코팅의 실험 방법은 다음과 같이 니트로셀룰로오스를 이용한 가공과 우레탄을 이용한 가공으로 나누어 설명할 수 있다.



Scheme 1. Preparation of artificial pearl coated by dipping process.

첫째로, 니트로셀룰로오스를 이용한 가공법은 바인더인 니트로셀룰로오스를 2 g으로 고정하고 용매인 아세톤을 20 ~ 60 mL 까지 실험 변수에 의해 비를 결정하여 바인더 용액을 제조한다. 이때 아세톤과 니트로셀룰로오스의 비에 따라 점도가 변화한다. 니트로셀룰로오스가 완전히 용해되면 진주광택안료를 변수에 따라 첨가하여 균일하게 혼합 및 분산시켜준다. 이렇게 분산된 용액에 인공진주 기질인 구형의 PVC를 침적 방법으로 1 ~ 5회 코팅하며, 오븐을 이용해 100°C에서 30초 동안 샘플의 건조를 5회 반복한다. 최종 코팅은 안료를 첨가하지 않은 용액에 2회 코팅 후 건조하여 마무리한다. 실험의 변수로 진주광택안료의 첨가량, 아세톤과 니트로셀룰로오스의 혼합비, 진주광택안료의 코팅 회수와 건조 조건을 달리하며 실험을 진행하였다.

다음으로 우레탄을 이용해 인공진주를 코팅하는 공정은 니트로셀룰로오스와 방법은 같으나 바

인더로 우레탄을 사용하였고, 실험변수로 경화제와의 혼합비, 인공광택안료의 첨가량, 코팅 횟수 등의 조건을 달리하여 실험을 진행하였다.

## 2.2. 분석

인공진주의 코팅 특성과 안정성을 확인하기 위해 다음과 같이 특성 평가를 진행하였다. 안료의 코팅 후 인공진주의 색상 변화를 확인하기 위해 색상 값을 확인해 주는 색차계(Spectrophotometer, Konica Minolta Sensing CM-2500C)를 이용하여 각각의 실험 변수에서 최적을 선정하였으며, 이는 CIE(표준) 표색계는 국제조명위원회(Commission Internationale de l'Éclairage, 약칭 : CIE)에서 지정한 CIE(표준) 표색계로 표기하였다.

자외선에 의한 코팅된 인공진주의 변화 특성은 자외선 조사기(UV Power Puck II, EIT, USA)를 이용해 일정 자외선 광량을 조사 후 이의 색상 변화를 색차값 비교를 통해 확인할 수 있었다. 촉진내후성을 알아보기 위해 촉진내후성시험기(QUV/SE, The Q-Panel company, USA)를 이용해 촉진내후성을 시험한 뒤 이의 색차값 변화를 통해 물리적 충격에 대한 변화를 확인할 수 있었다. 내화학성 시험은 도료 시험 규격을 기준으로 1 ~ 5 wt%의 농도를 갖는 염산 또는 수산화나트륨용액을 1 mL 시편에 떨어뜨려 48시간 경과 후의 시편의 변화를 CIE 색차 값 변화로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 샘플의 색차

니트로셀룰로오스와 우레탄을 이용하여 코팅된 특성을 평가하기 위해 색차 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Table 1, Table 2에 표기하였다.

색차 분석에서 L\* 값은 명도를 나타내며, 100일 때는 흰색, 0일 때는 검정색을 의미한다. a\* 값은 (+)일 때에는 적색을 (-)일 때에는 녹색을 나타내며, b\* 값은 (+)일 때 노란색을 (-)일 때 청색을 나타낸다. c\* 값은 무채색인 0으로 부터의 거리로 나타낸 색상을 척도화한 값이다[17].

먼저 니트로셀룰로오스의 ND1 ~ ND6은 아세톤의 양을 20 mL에서 60 mL로 늘려가며 코팅한 실험의 결과이다. 아세톤 35 mL를 사용한 ND-3의 명도 값이 가장 낮고 채도는 높으며 b\*

의 음수값이 가장 높아 진한 푸른색을 띄는 것을 확인하였다. 아세톤의 양이 적어 점도가 높은 ND-1, ND-2는 안료가 고르게 분산되지 않아 코팅된 표면이 거칠어지기 때문에 난반사가 일어난다. 따라서 이에 대한 결과로 높은 명도와 낮은 채도 및 b\*값이 나타났다. 점도가 낮은 ND-4 ~ ND-6은 기질 표면에 온전히 코팅되지 못하고 흘러내려 ND-3보다 높은 명도 값이 나타난 것을 확인하였다. ND-7 ~ ND-10은 코팅 횟수에 따른 색차 값으로 1 ~ 5회 코팅시 명도 및 b\*의 음수 값이 지속적으로 높아졌으며 6회 이상 코팅시 색차 값의 변화가 매우 작아 5회 코팅한 ND-3을 최적으로 선정하였다. 마지막으로 ND-11, ND-12는 안료의 양을 변화한 결과로 안료가 0.5 g 첨가된 ND-11에서는 흰색의 기체가 비치며, 1.5 g 첨가된 ND-12에서는 매끄럽지 않은 진주 표면이 형성되었다. 1 g의 안료가 첨가된 ND-3에서 코팅된 표면이 매끄럽고 안료가 고르게 코팅되었다. 결과적으로 35 mL의 아세톤 및 1.5 g의 인조진주 샘플인 ND-3 조건을 니트로셀룰로오스를 이용한 진주 코팅 조건의 최적으로 선정하였다.

Table 1. CIE value of Blue Artificial Pearl Pigment by Dipping Coating Method using Nitrocellulose

	L*	a*	b*	C*
ND-1	30.09	-8.78	-27.54	28.91
ND-2	28.53	-8.51	-28.71	29.61
ND-3	28.24	-9.12	-29.66	30.82
ND-4	29.93	-8.38	-28.17	29.94
ND-5	30.63	-8.57	-28.06	29.68
ND-6	31.15	-11.23	-27.46	28.66
ND-7	38.53	-12.85	-21.96	25.45
ND-8	32.12	-7.7	-26.88	27.96
ND-9	29.96	-7.19	-27.1	28.04
ND-10	29.01	-7.3	-27.29	28.25
ND-11	30.19	-9.84	-27.97	29.65
ND-12	29.21	-9.01	-28.38	29.78

다음으로 Table 2의 우레탄 코팅 결과 UD-1 ~ UD-3은 경화제의 변화시킨 결과로 색차 값의 차이가 크지 않아 일반적 혼합비인 수지대비 10 vol%를 혼합하여 사용한 UD-2를 선정하였다. UD-4 ~ UD 8은 안료의 양을 조절된 샘플로

안료의 양이 3 g 이상인 UD-8부터는 진주 표면이 거칠어지고 물결무늬가 형성되나 UD-7인 2.5 g은 가장 낮은 명도 값과 높은 채도 값 및 낮은 b\*값을 가져 2.5 g의 최적의 안료 혼합비를 선정하였다. 코팅횟수에 따른 변수인 UD-9 ~ UD-12는 니트로셀룰로오스와 같은 경향을 가져 5회 코팅하고 2.5 g의 안료가 혼합되는 UD-7을 최적의 조건으로 선정하였다.

Table 2. CIE Value of Artificial Blue Pearl by Urethane Coating

	L*	a*	b*	C*
UD-1	33.91	-15.32	-23.97	28.45
UD-2	35.64	-14.03	-32.20	32.56
UD-3	32.02	-9.93	-29.38	33.69
UD-4	33.66	-11.40	-31.62	33.62
UD-5	34.89	-10.40	-33.67	35.24
UD-6	35.26	-9.50	-34.68	35.96
UD-7	35.72	-9.66	-35.32	36.61
UD-8	37.11	-9.57	-36.51	37.74
UD-9	33.39	-12.45	-31.30	33.69
UD-10	34.53	-10.31	-32.21	34.74
UD-11	35.26	-9.74	-33.18	36.58
UD-12	35.84	-9.98	-34.68	33.72

### 3.2 자외선 조사 시험

자외선 시험은 강제적인 자외선 조사를 통해 코팅 표면에 황변성을 볼 수 있는 방법이다. 황변 값(Yellow index,  $\Delta E$ )는 색차이론에서 삼차원적 측색 방법으로 미국 표준에서 제정한 NBS (National Bureau of Standards) 단위인 색 차이를 나타내는  $\Delta E$ 는 Hunter Schofield의 색 차식  $\Delta E = [(L)^2 + (a)^2 + (b)^2]^{1/2}$ 에 의하여 구해진 값을 계산해 디지털로 나타내는 Color meter를 사용하여 그 값을 측정하였다[33]. 모든 비교샘플은 같은 방법으로 코팅되었으며, 비교를 위하여 유기 안료를 사용한 샘플을 준비하였다. 샘플의 이름표기는 니트로셀룰로오스를 이용할 경우 N, 우레탄을 이용할 경우 U, 유기 안료의 경우 O, 무기 안료의 경우는 별도로 표기하지 않았고, 색상의 차이에 따라 청색은 B, 적색은 R로 표기하였으며 예를 들어 니트로셀룰로오스 청색 무기안료는 ND-B와 같이 표기하였다.

니트로셀룰로오스를 이용하여 코팅한 샘플의 자외선 시험 결과 샘플의 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

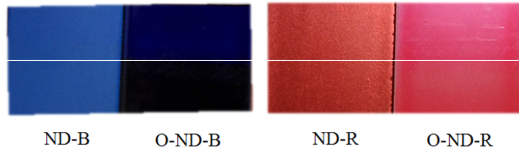


Fig. 1. comparative images of experimental UV radiation by nitrocellulose.

샘플 사진의 흰 선을 경계로 위와 아래는 각각 자외선 조사전과 조사 후로, 유기 안료 코팅 샘플에서 뚜렷한 색상변화가 나타났으며, 10회, 20회 자외선 조사후의 황변 값은 Fig. 2에 나타내었다.

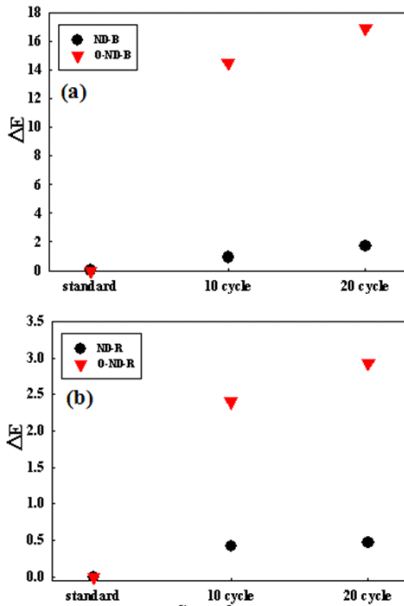


Fig. 2. UV test results of  $\Delta E$ . (a) blue pigment pearl (b) red pigment pearl by nitrocellulose.

자외선 시험 결과 (a), (b) 모두 무기안료로 코팅한 도막의 황변 값이 유기안료보다 작은 것을 확인 할 수 있었다. 먼저 청색 안료를 사용한 (a)의  $\Delta E$  값은 무기 안료를 사용하였을 때 10회에 0.91, 20회에 1.73의 값을 갖는 것에 반해 유기 안료 샘플은 각각 14.49와 16.96의 값 갖는 것을 확인할 수 있다.

적색 안료 시험 값인 (b)를 보면, 유기 안료의 경우 10회에 2.38, 20회에 2.74, 무기안료는 0.46, 0.49의 값으로 나타났다. 이를 통해 적색

안료를 이용할 경우 청색보다 적색 안료가, 유기 안료보다 무기안료가 상대적으로 높은 안정성을 띠는 것을 확인 할 수 있었다.

우레탄을 이용하여 코팅한 청색과 적색 코팅 도막 샘플의 자외선 시험 결과 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

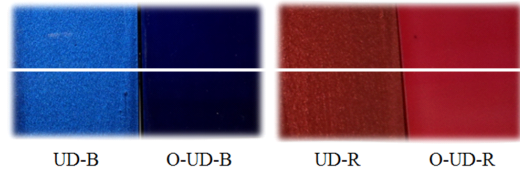


Fig. 3. Images of comparative experimental UV radiation with urethane coating.

사진을 확인하면 니트로셀룰로오스를 이용한 도막보다 상대적으로 색의 변화가 적게 보이는 것을 알 수 있으며, 이의 색차 변화 값을 Fig. 4에 나타내었다.

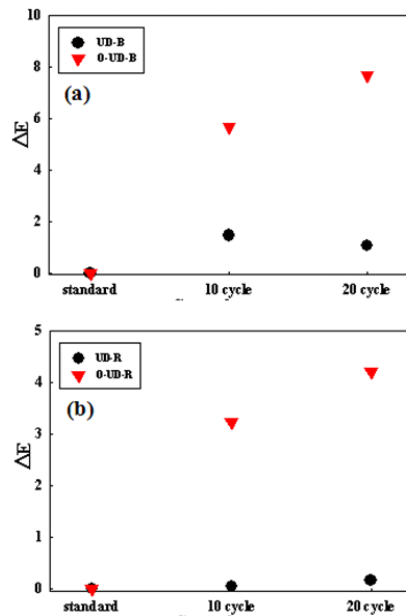


Fig. 4. UV test results. (a) blue pigment coated with urethane, (b) red pigment coated with urethane.

그래프를 보면 (a), (b) 모두 유기안료가 무기 안료보다 큰 변화 값을 나타내므로 자외선 조사

시 무기 안료의 안정성이 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있다. 또한 우레탄으로 가공한 적색 안료의 그래프를 보면 유기안료를 이용하여 코팅한 도막의 색차 변화 값이 무기안료 보다 높은 값을 알 수 있다.

**3.4. 촉진내후성 시험**

촉진내후성 시험은 시험기에서 열이나 강한 자외선 에너지의 조사로 경화 필름의 노화를 촉진시켜서 필름의 황변 현상을 가져오는 것이며, 시험 48시간 후 광학사진을 Fig. 5에 나타내었다.

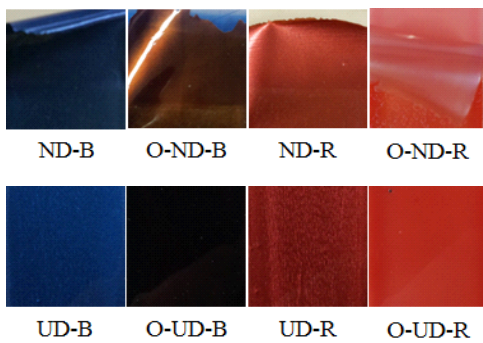
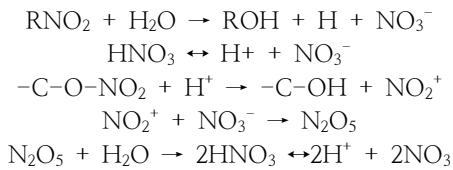


Fig. 5. Optics images of Accelerated weathering test.

사진을 보면 니트로셀룰로오스로 코팅된 도막은 모두 표면이 벗겨진 것을 볼 수 있고, 이는 니트로셀룰로오스 내부에 존재하는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 기가 아래의 식에 의해 온도, 습도, 수분 등과 반응하여 분해되기 때문에 나타나는 현상이다[18,19].



또한 Fig. 6의 그래프를 보면 우레탄을 이용하여 코팅된 도막의 황변 값이 작으며 이를 통해 우레탄이 니트로셀룰로오스보다 내후성이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 다음으로 유기 안료와 무기안료를 비교하면 육안으로도 확인할 수 있을 정도로 유기 안료의 색의 변화가 큰 것을 알 수 있다. Fig. 6의 그래프를 보면, 니트로셀룰로오스 청색의 경우 유기안료는 24시간에 45.7, 48

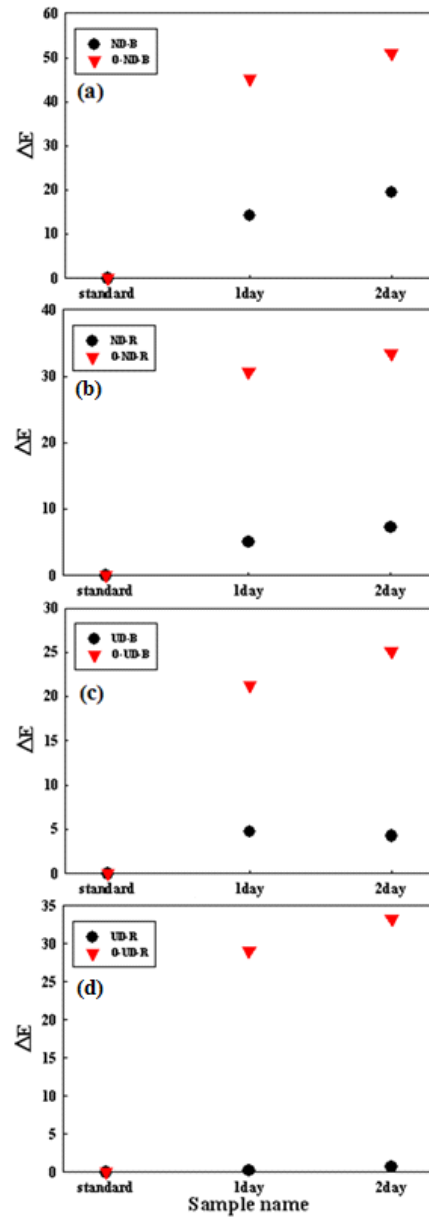


Fig. 6. Accelerated weathering test. (a) blue pigment coated with nitrocellulose, (b) red pigment coated with nitrocellulose, (c) blue pigment coated with urethane, (d) red pigment coated with urethane.

시간에 50.8의 값을 갖는 것에 반해 무기안료는 12.8, 18.7의 값으로 2.7 ~ 3.5배의 황변값의 차

이가 나는 것을 알 수 있었다. 또한 적색안료의 경우에도 유기안료 31.1, 33.2의 값을 갖는 것에 비해 무기안료는 5.2, 7.9의 값을 가진다. 우레탄의 경우에도 유기안료의 황변 값이 무기안료보다 큰 값이 나타났으며, 이를 통해 유기안료를 이용할 경우 최소 2.5배 이상의 황변 차이가 나타나는 것을 확인하였다. 이는 유기안료의 발색단을 이루는 이중구조가 무기안료의 금속결합보다 약하여 쉽게 분해가 일어나기 때문에 나타나는 현상이다.

촉진내후성 시험 결과, 무기안료를 사용한 도막이 상대적으로 색상 변화가 적었으며, 우레탄과 니트로셀룰로오스 바인더 사이에는 우레탄의  $\Delta E$  변화 값이 니트로셀룰로오스 보다 낮은 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

무독성의 화장품 진주광택안료를 코팅 물질로 하고, 바인더로 니트로셀룰로오스와 우레탄을 이용한 코팅을 진행하여 인조진주 코팅 기술을 개발하였고, 외부 작용에 의한 색차 변화를 측정하여 확인한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 니트로셀룰로오스를 이용한 인조진주의 최적조건은 니트로셀룰로오스 2 g, 아세톤 35 mL, 안료 1 g을 혼합하였을 때이며, 우레탄의 경우 우레탄 30 mL, 경화제 3 mL, 안료 2.5 g을 혼합한 경우이다.
2. 니트로셀룰로오스를 이용한 샘플인 O-ND와 ND를 비교한 결과, 무기안료를 이용할 경우 자외선테스트는 청색 평균 91.36%, 적색평균 79.54%, 촉진내후성은 청색 평균 67.59%, 적색 평균 79.73%의 황변 값 감소효과가 나타났다.
3. 바인더의 종류를 변화한 결과 니트로셀룰로오스 구조 내부의  $\text{NO}_3^-$  기에 의해 발생된 분해 작용으로 인해 우레탄으로 코팅한 인조진주의 안정성이 상대적으로 높은 것을 확인하였다.
4. 합성된 인조진주의 물리적, 화학적 테스트를 통해 기존의 안료를 사용한 인조진주 보다 높은 안정성을 갖는 인조진주 제조 공정 및

기술을 최적화하였다.

#### References

1. "Jewelry Yearbook: Market Analysis 2013", *Yano Research Institute* (2013).
2. J. J. Chun, "A study on the development of fashion jewelry design using low content gold(8K)", *J. Korean Gems and Jewelry*, **5**, 135 (2011).
3. "Korean Jewelry Market Research Annual Report 2013", *Wolgok Jewelry Research Foundation*, Korea (2013).
4. "Luxury Import Brand Market 2012", *Yano Research Institute* (2012).
5. S. B. Heo, "Study on the Status and Problems and marketing strategies of the domestic precious metals market", *Master Dissertation*, Yeonsei University, Seoul, Korea (2005).
6. W. T. Oh, "Realities and Developing Orientation of the Jewelry Industry in Korea", *J. Korean Society of Design Sci.*, **36**, 55 (2000).
7. M. S. Kim, M. J. Cho, Y. C. Choi, K. S. Ahn, D. H. Choi, K. K. Kim, J. H. Kim. "Enhancement of photovoltaic performance in dye-sensitized solar cells fabricated with dendritic photosensitizer containing site-isolated chromophores", *Dye and pigments*, **99**, 986 (2013).
8. Y. Dazhi, W. M. Walsh, D. Zibo, P. I. Jorutitijaroen, T. G. Reindl, "Block Matching Algorithms: Their Applications and Limitations in Solar Irradiance Forecasting", *Energy Procedia*, **33**, 335 (2013).
9. J. Zhao, J. C. Guo, "Passive forensics for copy-move image forgery using a method based on DCT and SVD", *Forensic Sci. Inter.*, **233**, 158 (2013).
10. C. Massard, L. Bernard, R. Cuffe, V. Raspal, E. Feschet-Chassot, Y. Sibaud, V. B. Sautou, K.O. Awitor, "Photopolymerizable hybrid sol gel coating

- as a barrier against plasticizer release”, *Progre. Orga. Coat.*, **75**, 116 (2012).
11. K. H. Hong, “A study of Planning Jewelry Design System Through Trend Analysis”, *The Korea Society of Crafts*, **9**, 237 (2006).
  12. S. H. Kim, “A Study on the Active Plan and Development of Export-oriented Jewelry Design”, *Dongsin University*, Naju, Korea (2003).
  13. D. I. You, G. B. Choi, “Research Korea precious metal, with respect to the direction of development and problems of the jewelry market”, *A J. Ind. Studies*, **12**, 103 (2000).
  14. O. S. Song, J. L. Lee, “Development of Fashion Jewelry Design with Advanced Materials”, *J. Ins. Ind. Technol.*, **12**, 39 (2004).
  15. D. J. Lee, “Study on the Strategies for Korea Gem and Jewelry Industry to Branch out into the Gyesung Industrial Zone of North Korea”, *Doctor dissertation*, Wongwan g University, Junbuk, Korea (2003).
  16. G. H. You, “A study on the training measures for Korean jewelry processing industry”, *Master dissertation*, Hankuk University, Korea (2002).
  17. K. S. Kwan, K. H. Kang, J. H. Lee, D. K. Lee, “Preparation and Chrominance of Metal Oxide Coated Titania/Mica Pearlescent Pigment”, *J. of Korean Oil Chemists Soc.*, **30**, 233 (2013).
  18. N. Eisenreich, A. Pfeil, “Non-linear least-squares fit of non-isothermal thermoanalytical curves. reinvestigation of the kinetics of the autocatalytic decomposition of nitrated cellulose”, *Thermochimica Acta*, **61**, 13, (1983).
  19. N. Binke, L. Rong, Y. Zhengquan, W. Yuan, Y. Pu, Hu Rongzu, Y. Qingsen, “Studies on the kinetics of the first order autocatalytic decomposition reaction of highly nitrated nitrocellulose”, *journal of thermal analysis and calorimert*, **58**, 403, (1999).