

저융점을 가진 Core 물질을 이용한 내구성 Microcapsule 제조 기술

노근애 · 강유진 · 김상현

한밭대학교 공업화학과
(2001년 7월 27일 접수 ; 2001년 10월 5일 채택)

The Study of Encapsulation Technique for Microcapsule Using Core Materials with Low Melting Point

Kun-Ae Noh · Eu-Gen Kang · Sang-Hern Kim

*Dept. of Chemical Technology, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea
(Received July 27, 2001 ; Accepted October 5, 2001)*

Abstract : A series of microcapsule were synthesized by using several PCM(Phase Change Material) as a core material and gelatin/arabic gum, melamine/formaldehyde as a shell material. Coacervation technique and in situ polymerization were adopted in synthesizing microcapsules. In the microencapsulation by coacervation, tetradecane and octadecane were used as core materials. In the microencapsulation by situ polymerization tetradecane, pentadecane, hexadecane, heptadecane, octadecane, and nonadecane were used as core materials. The synthesized microcapsule was examined to observe the shape of the microcapsule. The particle size analysis was performed by particle size analyzer. The thermal properties(e.g. melting point, heat of melting, crystallization temperature, heat of crystallization, differences between melting point and crystallization temperature) were obtained by DSC(Differential Scanning Calorimeter). The stirring rate effect was investigated during the microencapsulation. It was found that with increasing the stirring rate much smaller microcapsule was produced. However, this did not necessarily lead to formation of spherical microcapsule.

Keywords: microencapsulation, PCM, coacervation, in-situ polymerization.

1. 서 론

상변이 물질(phase change material; 이하 PCM)을 미세 캡슐화 하는 방법으로는 상당히 많은 방법이 개발되어 현재 음식료 및 제약업계에서 실용화되어 있다. 여기에서 요소가 되는 기술은 열용량이 큰 PCM 물질들을 이용하여 미세 캡슐화 하는 작업이다. 상변이 물질의 대표적인 물질로는 40 ~ 150 cal/g의 잠열을 가지는 탄화 수소 계통의 물질을 사용한다. 이들은 쉽게 열에 의해 상이 바뀌며 껍질(shell) 물질과 반응을 하지 않아야 하며, 독성이 없어야 한다. 이러한 핵심(core) 물질을 감싸는 적절한 껍질 물질의 개발이 가장 핵심적인 것으로 간주되고 있다. 껍질 물질은 PCM 물질이 용융 및 응고될 때 핵심 물질의 팽창·수축이 필연적으로 발생한다. 이러한 핵심의 팽창·수축에 견딜 수 있는 껍질 물질의 개발이 당면 과제이며 하나의 애로 기술이다. 장기간에 걸쳐 펌프를 작동시키면 미세캡슐이 깨지는 것이 보고되고 있으므로 내구성이 있는 PCM용 미세 캡슐의 껍질 물질의 개발이 요청된다.

난방 축열용으로 쓰이는 PCM으로서 50℃ 전후의 융점을 갖는 물질이 주로 이용되고 있다. PCM은 무기 수화물(티오황산소다, 초산 소다), 파라핀 왁스, 지방산, 글리콜류의 4 가지로 분류된다. 무기 수화물(티오황산소다, 초산 소다)은 가격이 저렴하고 전이열이 높은 장점을 보이는 반면 풍해성으로 인해 내구성이 열악하며 이들이 가지는 결정수로 인해 과냉각, 낮은 화학 안정성, 부식성이 큰 단점으로 나타나 있다. 또한 결정수는 고온의 용도로 쓰일 경우 쉽게 기체화하여 capsule의 파열을 가져올 수 있다. 이 중에서 탄화 수소물질은 융점이 5℃에서 68℃까지 다양하며 중간정도의 가격과 전이열을 보이고 있어 본 연구에서 목표(target) PCM으로 정하였다.

미세 캡슐화의 공정에는 여러 가지가 있지만 이 중에서 코아세르베이션(coacervation), 계면 중합(interfacial polymerization), *in situ* 중합법에 대해 기술한다.

Coacervation (물리·화학적 제법)[1-4] 중합법 중에서 복합적 코아세르베이션(complex coacervation)은 수상에서 물과 섞이지 않는 액체, 또는 물에 불용성인 고체의 미세 캡슐화에

사용된다. 젤라틴과 아라비아 검(gum arabic)의 10% 수용액에 물에 섞이지 않는 물질을 약 50℃ 정도에서 분산시킨다. 물을 첨가하고 pH를 4.0 ~ 4.4로 조절하여, 젤라틴과 아라비아 검의 액체 복합적 코아세르베이션을 형성한다. 껍질을 젤화 시키기 위해 5℃까지 냉각시킨 후에, 글루타알데하이드(glutaraldehyde) 또는 포름알데하이드를 사용하여 겔을 가교시키고 캡슐을 건조한다. 이러한 고분자-고분자 비상용성 현상은 화학적으로 다른 두 개의 고분자를 일반적인 용매에 녹일 때 일어나는 현상이다. 용매에 녹지 않는 물질이 이러한 계에서 분산될 때, 고분자는 분산되어 있는 물질에 흡착되어 엠브리오 캡슐(embryo microcapsule)을 형성한다. 껍질 물질은 비용매를 첨가하거나 가교제를 첨가함으로써 고형화 시킨다. Fig. 1에 전형적인 캡슐화 과정을 나타내었다.

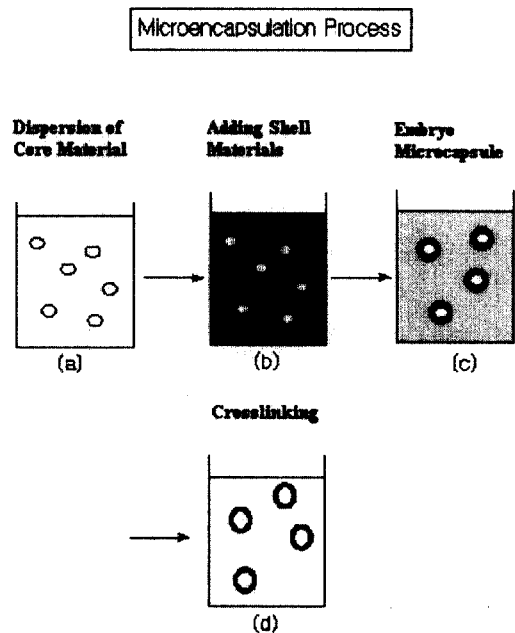


Fig. 1. Typical process for microencapsulation.

Fig. 2에 계면 중합(interfacial polymerization)[5-9]의 개념을 나타내었다. 그림에 표시한대로 물과 비혼화성 유기용제인 오일 중에 단량체 1이 함유되어 있는 것을 물 중에 가하여 저어주면 물과 오일의 계면에서 중합반응이 일어나 고분자 막이 생성된다. 오일은 이 막

내에 간혀 오일을 함유한 미세 캡슐이 된다. 또한 물과 오일상을 반대로 하면 오일 상 중에 물의 액적이 부유해 있는 상태가 되며, 이 경우를 함수 미세 캡슐이라 한다. 단량체 1과 2는 축중합반응과 부가중합반응을 하는 다관능 단량체로서 한쪽이 유용성, 다른 한쪽이 수용성이 되도록 선택한다. 반응은 매우 빠르게 진행되어 생성된 캡슐 막이 상당히 얇고 전형적인 반투막이다.

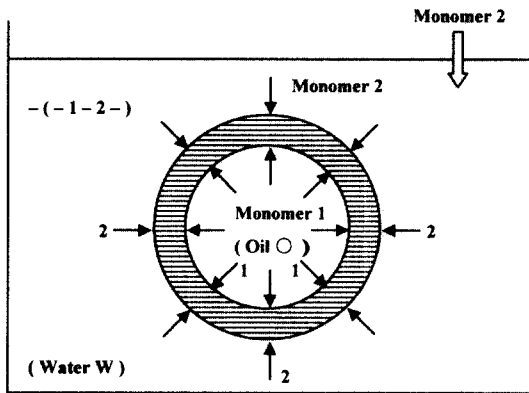


Fig. 2. Interfacial polymerization.

in situ 중합법[10-16]은 계면중합 이외의 중합반응을 이용하는 것을 총칭하는 것이다. 계면 중합법은 핵심 물질의 안과 밖으로부터 각각 다른 단량체가 공급되어 계면에서 고분자 피막을 형성하여 캡슐화되는 것이지만, *in situ* 중합법은 핵심 물질의 안쪽이나 바깥쪽으로부터 어느 한쪽에서만 단량체 혹은 저분자량 중합물이 공급되어 중합이 필연적으로 핵심 물질 표면상에서 일어나도록 조건을 설정하여 캡슐화하는 방법이다(Figure 3). 핵심 물질 표면상에서 일어나도록 조건을 설정하여 두고 핵심 물질은 액체나 기체 등 적당한 매질 중에 넣고, 그 표면에 중합촉매가 붙어 이것으로부터 중합이 개시되도록 하는 것이 가능하다. 또한 핵심 물질이 액체일 경우는 이 액체가 생성하는 고분자의 비용매가 되도록 하여 그 표면이 친유성, 친수성 등의 표면성에 의해 고분자가 우선적으로 핵심 물질표면에 집적되어 중합되도록 하는 것이 가능하다. 핵심 물질이 고체일 때는 단량체는 일방적으로 바깥쪽 캡슐 매질로부터 공급되고, 액체의 경우는 핵심 물질 쪽에 촉매와 단량체를 매

질로부터 공급하는 경우가 있다.

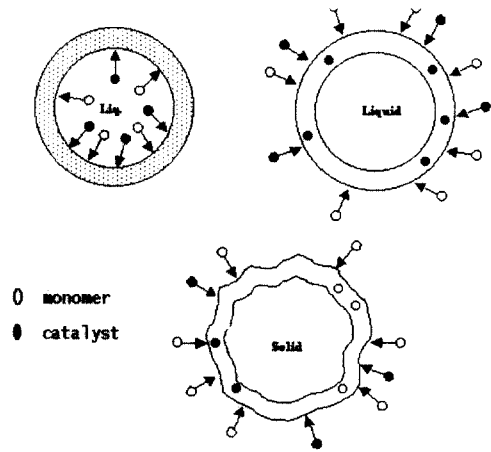


Fig. 3. *in situ* polymerization.

본 연구에서는 코아세르베이션과 *in situ* 중합법을 미세 캡슐 제조에 이용하였으며, 코아세르베이션의 경우에는 핵심 물질로서 tetradecane과 octadecane을 이용하였고 겹질 물질로서 젤라틴/아라비아 검을 이용하였다. *in situ* 중합법에서는 겹질 물질로서 melamine/formaldehyde을 이용하였고 tetradecane, pentadecane, hexadecane, heptadecane, octadecane 및 nonadecane을 핵심 물질로 이용하였다.

2. 실험

2.1. 실험 기기

Differential scanning calorimetry (DSC)는 TA사 9900을 이용하였으며 온도 범위는 -20℃에서 60℃까지 10℃/min의 승온 및 냉각속도를 가지고 질소 분위기에서 측정하였다. 입도 분포를 조사하기 위하여 Nicomp 380 입도 분석기를 사용하였다.

2.2. 시약

젤라틴(225 bloom, 송아지 피부 추출물), 아라비아 검, melamine(순도 99%), formaldehyde(37 wt % 수용액), glutaraldehyde(25 wt % 수용액), acetic acid(순도 99.8%), tetradecane(순

도 99%), octadecane(순도 99%)은 Aldich사의 시약을 이용하였고 pentadecane(순도 98%), hexadecane(순도 99%), heptadecane(순도 98%) 및 nonadecane(순도 98%)은 Acros 사의 시약을 사용하였다.

2.3. 코아세르베이션에 의한 미세 캡슐의 제조

본 연구에서는 젤라틴과 아라비아 검의 pH 및 온도 변화에 따르는 두 고분자들의 전하 변화에 의해 코아세르베이트가 형성되도록 하는 복합 코아세르베이션 방법을 이용하였다. 복합 코아세르베이션의 특징을 정리하면 Table 1과 같다. 젤라틴(G)은 수용성 단백질로서 pH 4.8에서 전하(-)에서 전하(+)로 바뀌며 아라비아 검(A) 역시 수용성 polyaion으로서 pH 전 범위에서 전하(-)를 가진다. 온도를 5°C이하로 pH를 4.8로 낮추면 젤라틴(G)과 아라비아 검(A) 간에 반대 부호의 정전기를 가지게 되어 서로 응집하게 된다. 이러한 응집은 핵심 물질 주위에 집중되고 연속 상에서는 G와 A의 응집체는 무시할 만한 농도로 존재한다. 이렇게 핵심물질 주위로 G/A의 응집체가 생성되는 현상을 코아세르베이션이라고 하며 핵심 물질 둘레를 둘러싸고 있는 고 농도의 G/A의 응집체를 코아세르베이트라고 한다(Fig. 4).

Table 1. Characteristics of Complex Coacervation

<ul style="list-style-type: none"> • G : Gelatine (water soluble protein) Charge change from (-) charge to (+) charge at pH 4.8 • A : Gum arabic (water soluble polyanion) (-) Charge at whole pH range • Homogeneous aqueous solution at pH • Coacervatin occurs at pH 4.8 by phase separation due to charge change of G from (-) to (+)

Fig. 5에는 젤라틴과 아라비아 검을 이용하여 코아세르베이션이 일어나는 상 영역을 나타내었다. 코아세르베이션은 최대 pH 4.4에서 일어나기 시작되며, 예를 들어 pH 4에서는 G:A가 6:4의 조성을 가진 코아세르베이트가 형성된다.

최저 pH 2.7까지 코아세르베이트를 형성할 수 있음을 Fig.5의 상 평형도에서 알 수 있다.

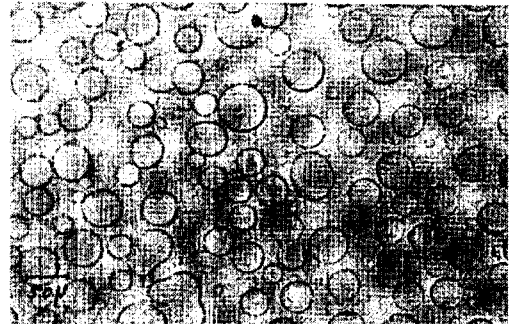


Fig. 4. Coacervate in slurry.

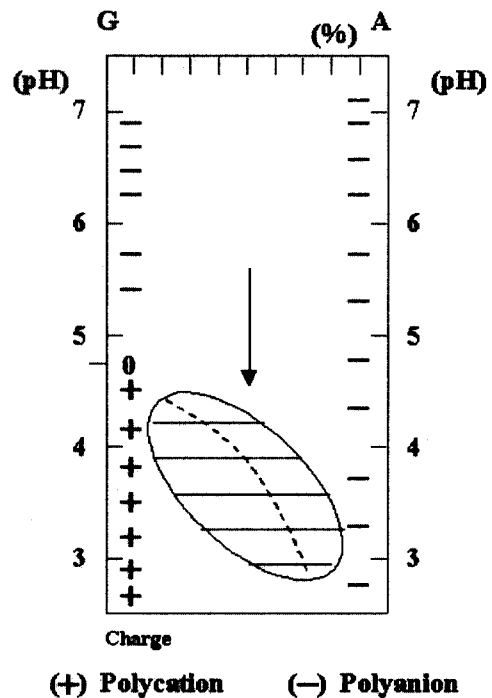


Fig. 5. Phase diagram of gelatin/arabic gum with pH change.

Fig. 6에는 G와 A를 이용한 코아세르베이션으로 미세 캡슐을 제조하는 실험 순서를 나타내었다.

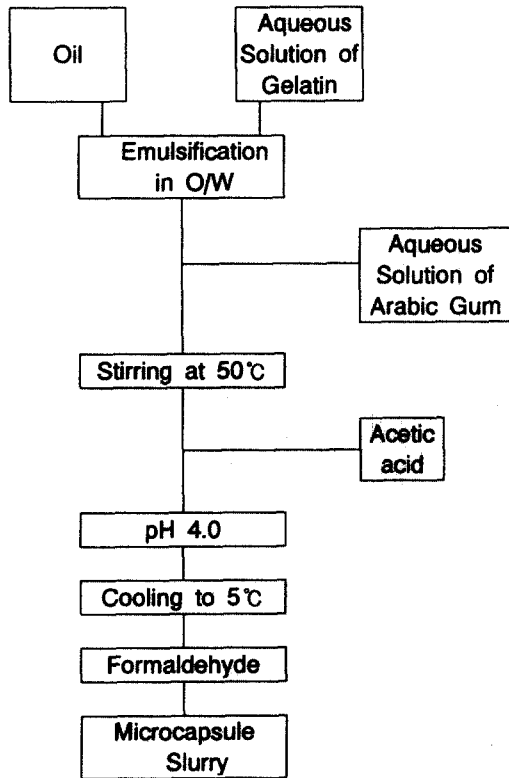


Fig. 6. Encapsulation procedure by coacervation.

Table 2에는 교반 속도 8000 rpm 및 9500 rpm에서 겹질 물질로서 G/A를 이용하고 핵심 물질로서 tetradecane과 octadecane을 이용했을 때의 배합을 나타내었다.

Table 2. Formulation Table of Coacervation with G/A

Condition / Formula	Core	Shell	Mixing speed
F 1	tetradecane	G/A	8000
F 2	octadecane	G/A	8000
F 3	tetradecane	G/A	9500
F 4	octadecane	G/A	9500

2.4. *in situ* 중합법에 의한 미세 캡슐의 제조

2.4.1. Melamine/Formaldehyde(M/F) 프리폴리머 제조

M/F 프리폴리머를 만들기 위해서는 과량(6mole)의 formaldehyde가 필요하다.

M/F 프리폴리머를 만들기 위한 배합을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Recipe for M/F Prepolymer

Ingredients	Parts
37% formaldehyde	100.2g
pH (by NaOH)	5.0~5.5
melamine	10g
reaction condition	65°C ~70°C

이렇게 얻어진 M/F 프리폴리머는 서로 반응하여 약간의 올리고머 상태를 유지할 수 있다. M/F 프리폴리머를 겹질 물질로 이용하여 축합반응이 더 진행되게 하면 견고한 겹질이 될 수 있다.

2.4.2. M/F 프리폴리머를 이용한 미세캡슐화

전항에서 얻은 M/F 프리폴리머를 이용하여 핵심 물질인 tetradecane, pentadecane, hexadecane, heptadecane, octadecane, nonadecane 들에 대해서 미세 캡슐화하였다. 겹질 물질과 핵심 물질 사이의 계면 결합력을 증진시키기 위하여 M/F 프리폴리머를 casein에 있는 아민(NH₂)과 반응시켜 반응성 보호 콜로이드를 형성하게 한다. 이러한 반응성 콜로이드에서 casein은 핵심 물질인 tetradecane과 친화성을 가지게 되어 안정한 에멀전을 형성한다. casein의 NH₂ 그룹과 반응하지 않은 부분은 -CH₂OH group간의 축합 반응으로 막을 형성하게 된다. M/F 프리폴리머를 이용한 방법은 반응성 보호 콜로이드를 형성시키는 방법이다. 이에 대한 배합을 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Microencapsulation Recipe Using M/F Prepolymer

Ingredients	Parts
polyvinylpyrrolidone ($M_w=360,000$)	2.114g
H ₂ O	134mL
M/F prepolymer	27g
casein	8g
reaction condition	pH8.7, 80°C, 1hr→25°C, pH 4.4, PCM 50mL →pH4.4, 60°C, 4hr
mixing speed	8000rpm, 10000rpm

Table 4에 나타난 배합대로 2가지의 교반 속도(8000, 10000 rpm)에 대해 미세 캡슐을 제조하였다. 이용된 PCM은 총 6종으로 이들의 녹는 점, 화학식 등을 표시하면 Table 5와 같다.

Table 5. The Kinds of PCM and Their Properties

Properties PCM	mp (°C)	Chemical formula	MW
tetradecane	5	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	198.40
pentadecane	10	CH ₃ -(CH ₂) ₁₃ -CH ₃	212.42
hexadecane	18	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	226.45
heptadecane	22-24	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	240.48
octadecane	28-30	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	254.50
nonadecane	32-34	CH ₃ -(CH ₂) ₁₇ -CH ₃	268.53

3. 결과 및 고찰

3.1. 코아세르베이션에 의한 미세 캡슐의 형태

Table 2에 제시한 배합에 의해 얻어진 미세 캡슐들의 현미경 사진을 Figure 7, 8, 9, 10에

나타내었다. Fig. 7, 8에서 볼 수 있듯이 core의 용점이 5 °C인 tetradecane 보다는 용점이 28 °C인 octadecane의 입도가 훨씬 적은 것으로 나타났다. 교반 속도를 8000에서 9500으로 증가시키면 입도는 상당히 감소하게 됨을 알 수 있다. 배합 1, 2, 3, 4에 의해 제조된 capsule은 대체적으로 미세하였으며 core 물질이 octadecane인 경우의 미세 캡슐이 구형에 더 가까움을 알 수 있다.



Fig. 7. Microphotograph of microcapsule with tetradecane(8000 rpm).



Fig. 8. Microphotograph of microcapsule with octadecane(8000 rpm).

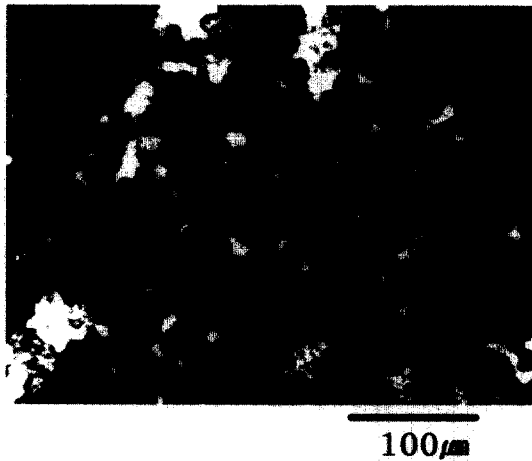


Fig. 9. Microphotograph of microcapsule with tetradecane(9500 rpm).

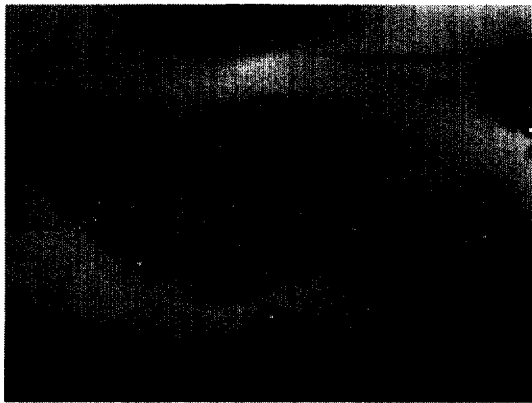
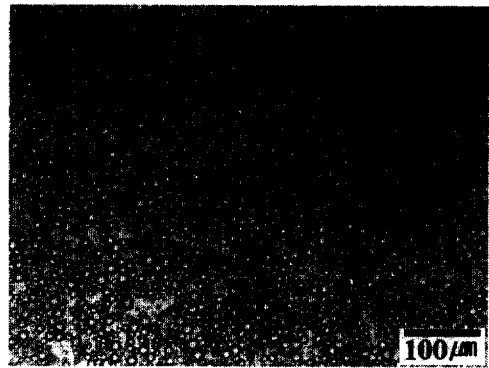


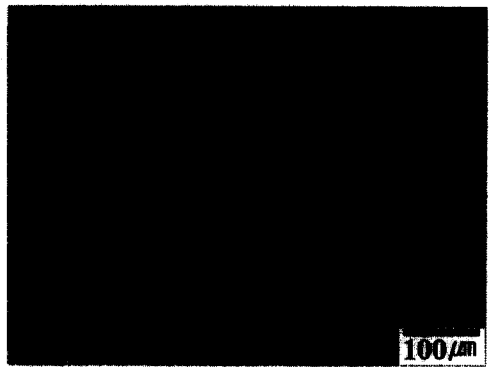
Fig. 10. Microphotograph of microcapsule with octadecane(9500 rpm).

3.2. M/F 프리폴리머를 이용한 캡슐의 형태

Fig. 11에는 PCM으로서 tetradecane을 이용하였고 이를 8000 rpm과 10000 rpm에서 미세 캡슐화하였을 때 얻어지는 microcapsule의 실제 현미경 사진을 나타내었다. 교반 속도가 증가할수록 미세한 구형이 얻어짐을 알 수 있었다.



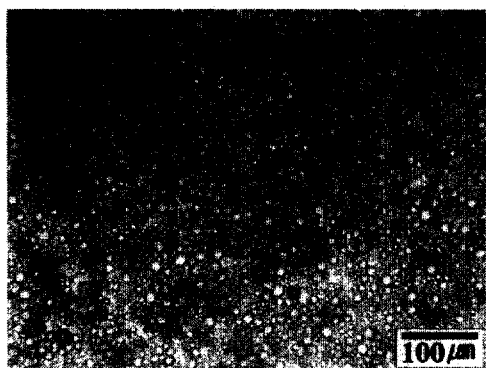
(a)



(b)

Fig. 11. Microphotograph of microcapsule with tetradecane (a): 8000rpm (b) 10000 rpm.

Fig. 12에는 PCM으로서 pentadecane을 이용하였고 이를 8000 rpm과 10000 rpm에서 미세 캡슐화하였을 때 얻어지는 미세 캡슐의 실제 현미경 사진을 나타내었다. 8000 rpm으로 교반하였을 때 얻어지는 미세 캡슐화의 모양이 구형에 가까움을 알 수 있었고, 오히려 교반 속도를 10000으로 증가시키면 전반적으로 입도가 감소하는 것을 알 수 있으나 미세 캡슐의 모양이 구형에서 벗어남을 알 수 있다.



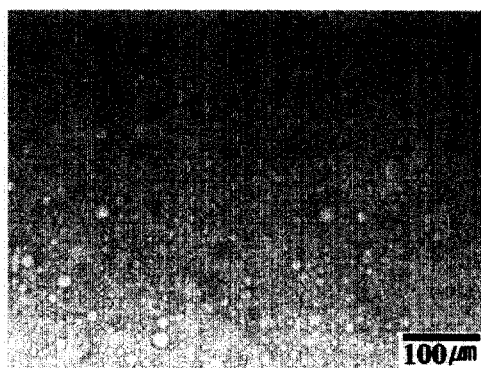
(a)



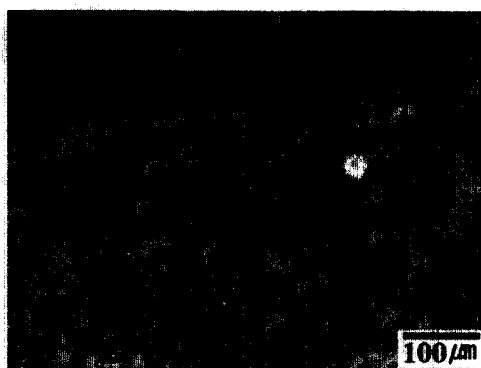
(b)

Fig. 12. Microphotograph of microcapsule with pentadecane (a): 8000rpm (b) 10000 rpm.

Fig. 13에는 PCM으로서 hexadecane을 이용하였고 이를 8000 rpm과 10000 rpm에서 미세 캡슐화하였을 때 얻어지는 미세 캡슐의 실체현미경 사진을 나타내었다. 8000 rpm으로 교반하였을 때 얻어지는 미세 캡슐의 모양이 구형에 가까움을 알 수 있었고, 교반 속도가 증가할수록 대체적으로 미세한 구형이 얻어짐을 알 수 있었다.



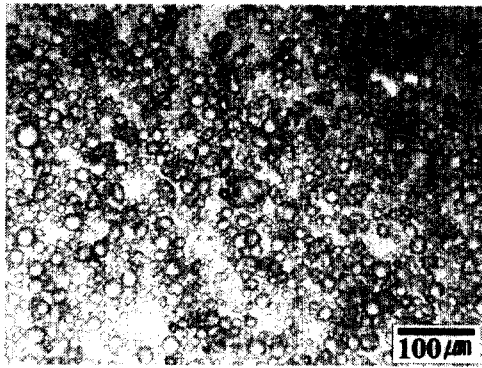
(a)



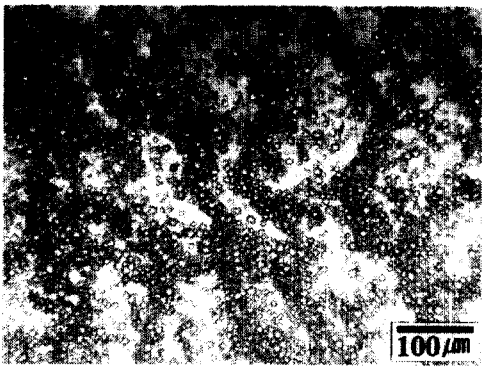
(b)

Fig. 13. Microphotograph of microcapsule with hexadecane (a): 8000rpm (b) 10000 rpm.

Fig. 14에는 PCM으로서 heptadecane을 이용하였고 이를 8000 rpm과 10000 rpm에서 미세 캡슐화하였을 때 얻어지는 미세 캡슐의 실체현미경 사진을 나타내었다. 8000 rpm으로 교반하였을 때 얻어지는 미세 캡슐의 모양이 구형에서 벗어남을 알 수 있었고, 교반 속도가 증가할수록 모양이 구형을 유지하며 미세한 미세 캡슐이 얻어짐을 알 수 있었다.



(a)

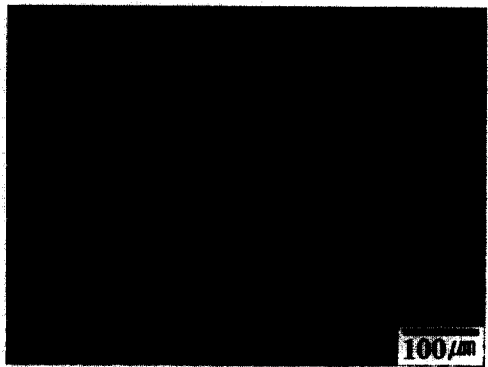


(b)

Fig. 14. Microphotograph of microcapsule with heptadecane (a): 8000rpm (b) 10000 rpm.



(a)



(b)

Fig. 15. Microphotograph of microcapsule with octadecane (a): 8000rpm (b) 10000 rpm.

Fig. 15에는 PCM으로서 octadecane을 이용하였고 이를 8000 rpm과 10000 rpm에서 미세 캡슐화하였을 때 얻어지는 미세 캡슐의 실체현미경 사진을 나타내었다. 8000 rpm으로 교반하였을 때 얻어지는 미세 캡슐의 모양은 heptadecane과 마찬가지로 구형에서 벗어남을 알 수 있었고, 교반 속도가 증가할수록 모양이 구형을 유지하며 미세한 미세 캡슐이 얻어짐을 알 수 있었다.

Fig. 16에는 PCM으로서 nonadecane을 이용하였고 이를 8000 rpm과 10000 rpm에서 미세 캡슐 화하였을 때 얻어지는 미세 캡슐의 실체현미경 사진을 나타내었다. 8000 rpm으로 교반하였을 때 얻어지는 미세 캡슐의 모양은 heptadecane 및 octadecane과 마찬가지로 구형에서 벗어남을 알 수 있었고, 교반속도가 증가할수록 모양이 구형을 유지하며 미세한 미세 캡슐이 얻어지나 서로 응집되어 있음을 알 수 있다.

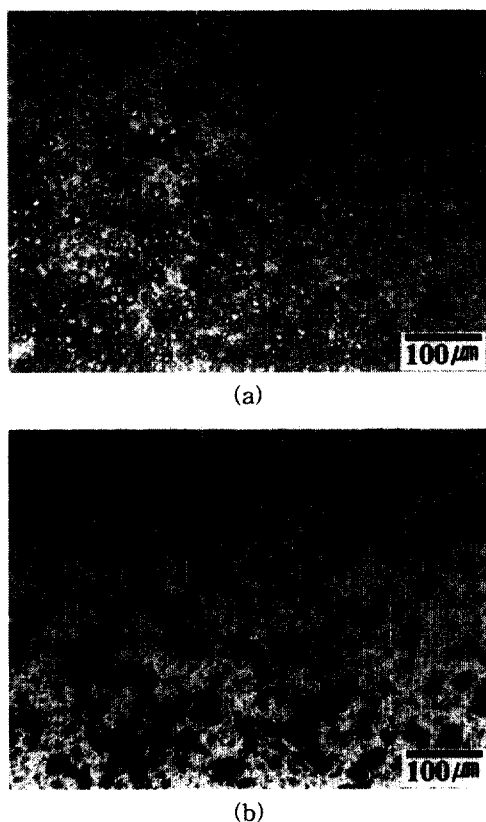


Fig. 16. Microphotograph of microcapsule with nonadecane (a): 8000rpm (b) 10000 rpm.

3.3. M/F 프리폴리머를 이용한 캡슐의 입도 분석

Table 6. Particle Size Data(8000 and 10000rpm)

Microcapsules(rpm)		Mean particle size M_d (μm)
tetradecane	8000	10.9
	10000	3.5
pentadecane	8000	25.4
	10000	15.2
hexadecane	8000	14.2
	10000	10.7
heptadecane	8000	27.5
	10000	11.0
octadecane	8000	29.1
	10000	9.9
nonadecane	8000	46.0
	10000	6.7

위 표에서 알 수 있듯이 교반 속도가 증가할수록 부피 가중 Gaussian 평균 입도 M_d (μm)는 급격히 감소함을 알 수 있다.

3.4. M/F 프리폴리머를 이용한 열분석 거동

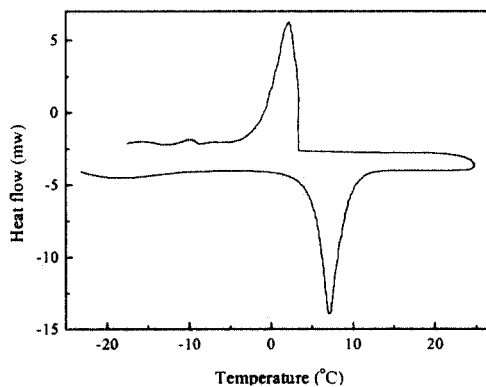


Fig. 17. DSC thermogram for tetradecane.

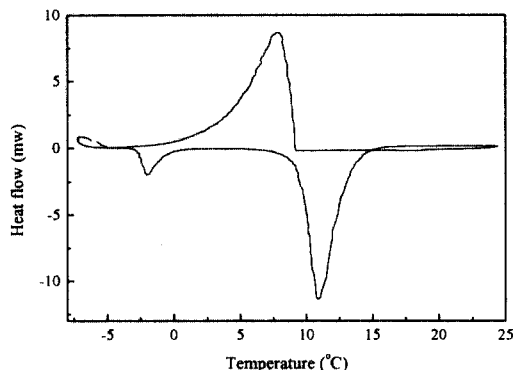


Fig. 18. DSC thermogram for pentadecane.

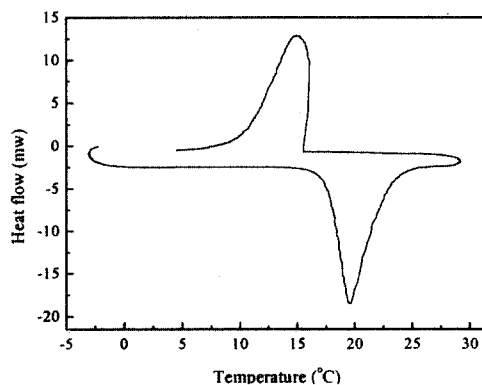


Fig. 19. DSC thermogram for hexadecane.

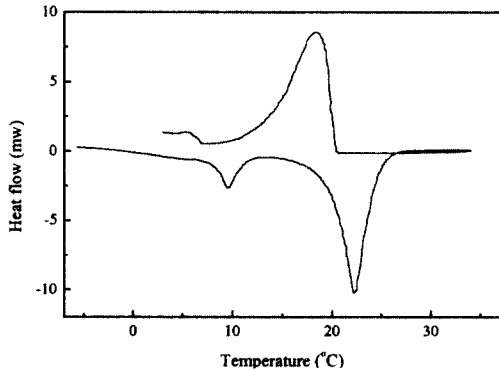


Fig. 20. DSC thermogram for heptadecane.

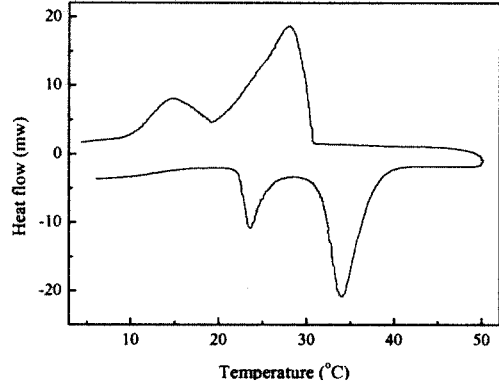


Fig. 22. DSC thermogram for nonadecane.

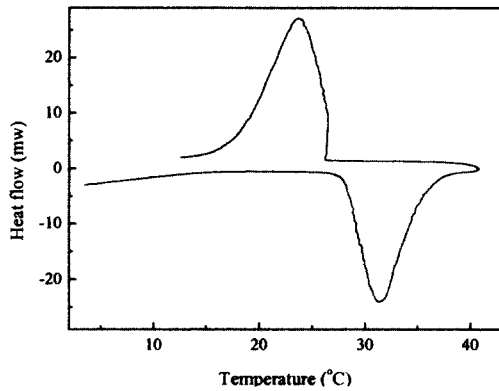


Fig. 21. DSC thermogram for octadecane.

Figure 17~22에는 6종의 PCM에 대해 승온 시 나타나는 잠열과 녹는점, 냉각 시 나타나는 잠열과 결정화 온도를 조사하기 위해 DSC(Differential Scanning Calorimeter)에 의한 열 분석을 하였다. 이들 6종의 PCM들에 대해 승온 시 나타나는 잠열과 녹는점, 냉각 시 나타나는 잠열과 결정화 온도를 Table 7에 나타내었다. Pentadecane, heptadecane, nonadecane의 DSC thermogram에서는 낮은 온도 영역에서 불순물에 의한 녹는점이 나타났으며, 핵심 물질의 잠열을 계산할 때는 불순물에 의한 잠열은 제외하고 나타내었다.

Table 7에서 가장 흡열량이 가장 높은 미세 캡슐은 octadecane으로 나타났으며 hexadecane

Table 7. Thermal Data for the Microcapsules

Microcapsules \ Properties	Tm (°C) onset value on heating	Heat of fusion on heating (J/g)	Tc (°C) onset value on cooling	Heat of crystallization on cooling (J/g)	$\Delta T(^{\circ}C)$ = Tm-Tc
tetradecane	4.77	124.88	3.56	91.46	1.21
pentadecane	9.42	143.23	9.33	139.34	0.09
hexadecane	17.45	196.21	15.56	186.22	1.89
heptadecane	21.00	82.82	20.32	79.70	0.68
octadecane	28.21	245.96	26.01	230.73	0.47
nonadecane	32.20	155.32	30.88	145.79	1.32

> nonadecane ≍ pentadecane > tetradecane > heptadecane의 순서로 감소함을 알 수 있다. 발열량이 가장 높은 microcapsule은 역시 octadecane으로 나타났으며 hexadecane > nonadecane ≍ pentadecane > tetradecane > heptadecane의 순서로 감소함을 알 수 있다. 그리고 승온·냉각 시 상전이 온도차 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ 는 hexadecane이 가장 크고 nonadecane > tetradecane > heptadecane > octadecane > pentadecane의 순서로 나타났다. 이러한 온도차는 hydrocarbon의 결정화 경향에 달려 있다.

4. 결 론

내구성이 있는 PCM 미세 캡슐의 겹질 물질 젤라틴/아라비아 검, melamine/ formaldehyde 폴리머의 합성과 여러 PCM에 대해 미세 캡슐을 얻었다. 얻어진 PCM 미세 캡슐의 입자 형태를 실체현미경 사진으로 분석하였고 입도분석기에 의해 평균 입도 $M_d (\mu\text{m})$ 를 측정하였으며 DSC를 이용하여 승온 시 용점(T_m), 승온 시 흡열량 (J/g), 냉각 시 결정화 온도(T_c), 냉각 시 발열량 (J/g), $\Delta T(^{\circ}\text{C})(T_m - T_c)$ 를 tetradecane, pentadecane, hexadecane, heptadecane, octadecane, nonadecane을 포함하는 미세 캡슐에 대해 측정하였다. 흡열량은 Octadecane > hexadecane > nonadecane ≍ pentadecane > tetradecane > heptadecane의 순서로 감소함을 알 수 있다. 발열량 역시 흡열량의 순서로 감소함을 알 수 있다. 그리고 승온·냉각 시 상전이 온도차 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ 는 hexadecane이 가장 크고 nonadecane > tetradecane > heptadecane > octadecane > pentadecane의 순서로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부/에너지 관리공단의 학술진흥사업으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

1. 近藤朝士, 化學と工業, 22, 1123 (1970).
2. G. F. Palmieri, D. Lauri, and P. Wehrle, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 25, 399 (1999)
3. J. S. Rowe and J. E. Carless, U. S. Patent 4,442,051 (1984).
4. 特公昭 41-2612 (1966).
5. 中原佳子, 表面, 25, 578-588 (1987).
6. Y. Igarashi and M. Takahashi, U. S. Patent 4,610,927 (1986).
7. G. Schwab and G. T. Davis, U. S. Patent 4,356,108 (1982).
8. W. T. Short, U. S. Patent 4,076,774 (1978).
9. A. C. Tsuei and S. Mitra, U. S. Patent 5,433,953 (1995).
10. P. L. Foris, R. W. Brown, and P. S. Phillips, U. S. Patent 4,100,103 (1978).
11. R. W. Brown and R. P. Bowman, U. S. Patent 4,490,313 (1984).
12. R. L. Nolen and L. B. Kool, *Journal of Pharmaceutical Science*, 70, 364 (1981).
13. D. E. Hayford, U. S. Patent 4,444,699 (1984).
14. G. Albanesei and G. Rinaldi, U. S. Patent 4,440,880 (1984).
15. R. P. Bowman, U. S. Patent 4,675,249 (1987).
16. H. Fukuo and T. Onoguchi, U. S. Patent 4,753,759 (1988).