

환경친화적인 무기/유기 Core-Shell의 제조에 관한 연구

설수덕[†] · 임재길 · 임종민 · 권재범* · 이내우*

동아대학교 화학공학과 · *부경대학교 안전공학과

(2003. 7. 29. 접수 / 2004. 1. 8. 채택)

A Study on the Environmental Fraternized Preparation of Inorganic/organic Core-shell Binder

Soo-Duk Seul[†] · Jae-Keel Lim · Jong-Min Lim · Jae-Beom Kwon* · Nae-Woo Lee*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University

*Department of Safety Engineering, Pukyong National University

(Received July 29, 2003 / Accepted January 8, 2004)

Abstract : Composite particles using inorganic and organic chemicals were synthesized and the results of those reaction were compared to variation of temperature and agitation speed in presence of CaCO₃ which was adsorbed SDBS. Also the syntheses were optimized according to conversion rate of composite particles.

In inorganic/organic core-shell composite particle polymerization, CaCO₃ adsorbed by 0.5wt% surfactant SDBS was prepared initially and then core CaCO₃ was encapsulated by sequential emulsion polymerization using MMA at the addition of APS 3.16×10^{-3} mol/L to minimize the coagulated PMMA particle itself during MMA shell polymerization. Encapsulated PMMA on CaCO₃ as inorganic/organic core-shell particles was verified by FT-IR and DSC analysis. It was found that the CaCO₃ was very well encapsulated by PMMA as shell. The surfaces were distinctly found as spindle shape and broad particle distribution after capsulation.

Key Words : core-shell composite, PMMA, encapsulation, CaCO₃, APS

1. 서 론

최근 재료에서 요구되는 물성의 다양화, 자원의 고도이용, 재료의 고부가 가치화 등 여러 가지 관점에서 복합재료가 주목을 받고 있다. 특히 무기계 분체 - 유기 고분자로 이루어지는 분산계 복합재료도 실용화되고 있는 복합재료중의 하나이지만 무기 분체는 유기 고분자와 그 성질을 현저히 달리하기 때문에 소재간의 친화성, 분산상태 등이 복합재료에서 물성 결정의 중요한 요인이 된다¹⁾. 이 때문에 복합 재료를 제조할 때 여러 가지의 가교제를 사용하여 무기분체의 표면을 처리하거나 유기 고분자에 극성기를 도입하는 매트릭스 개질 등을 통해 소재간의 친화성을 높여주는 경우가 많다. 그러나 무기화합물의 단량체를 중합하여 분체가 유기 고분자에 의하

여 균일하게 캡슐화된 복합체를 얻는다면 공정의 단축뿐만이 아니라 새롭고 유용한 재료가 되며 매트릭스내에서 무기분체의 분산성을 향상시킬 수 있게 된다²⁾. 이것은 도료, 플라스틱이나 접착제 등의 충전제로 응용이 가능하다^{3,4)}.

Wartwing⁵⁾는 석영분체의 존재하에서 임계 미셀 농도이하의 유화제를 사용하여 초산비닐을 유화중합시키고 초음파로 분석한 결과 석영분체 입자의 근처에서 초산비닐의 농도가 높다는 것을 알아내었다.

Tagawa⁶⁾는 수용성 고분자인 hydroxy propyl cellulose (HPC)를 실리카 입자표면에 흡착시킨 후 스티렌을 유화중합 시킬 때 HPC를 흡착시키지 않은 경우보다 양호하게 캡슐화된다는 것을 밝혔으며 HPC가 실리카와 성장하여 고분자 입자사이에서 바인더 역할을 한다고 보고하였다. Saito⁷⁻⁹⁾는 여러 가지 분체의 존재하에서 MMA의 무유화제 유화중합의 동력학적 연구를 하였는데 캡슐화의 새로운 방

[†]To whom correspondence should be addressed.
sdseoul@dau.net.donga.ac.kr

법으로서 임계 미셀농도이하의 유화제를 사용하였고, 무기분체와 유화제의 정전기적 상호작용을 고려하여 이온성 유화제를 선택할 경우에 중합이전에는 충분한 유화제의 흡착으로 균일한 캡슐화를 이룰 수 있다고 하였다. 그리고 Mosquet¹⁰⁾는 폴리옥시에틸렌을 CaCO_3 입자에 흡착시켜 CaCO_3 농축 슬러지의 점도와 분산성에 관하여 고찰하였다.

무기/유기 복합입자 제조에는 유기용제를 사용하는 종래의 중합방법에 대해 이온교환수를 이용하여 제조하기 때문에 작업환경적으로 안전할 뿐만 아니라, CaCO_3 를 core로 하는 core-shell 복합입자가 독성 실험결과에서 독성에 의한 건강위험이 없음이 확인되었다¹¹⁾.

본 연구는 유기용매를 사용하지 않는 단계적 유화중합법에 의해 하나의 입자내에 두가지 성분이 존재하는 무기/유기계의 core-shell 입자를 합성하는 것으로서 무기물의 캡슐화를 결정하는 성분의 특성, 무기물 존재하의 중합반응 조건 및 core-shell 입자의 물성 등을 연구하고 입자의 응용 가능성을 알아보고자 하였다. 무기/유기계 core-shell 입자는 공업적으로 가장 널리 이용되고 있는 CaCO_3 에 유화제가 흡착되도록 하였고, 이것을 core로 하여 shell 물질로 MMA를 사용하여 core-shell 복합입자를 제조하였다. 이 때에 나타나는 특성, 즉 전환율, 입자의 형태, 열분해 감소율, 유리전이 온도, SEM에 의한 morphology 그리고 이들 입자가 매트릭스내의 분산에 미치는 효과를 조사하여 CaCO_3 /PMMA계 core-shell 입자 합성의 최적 조건을 구명하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Core-shell 입자의 중합에 사용된 MMA의 단량체는 1급 시약(Aldrich제)을 20% 가성소다 수용액으로 3회 세척한 다음 감압증류하여 중합억제제를 제거하였다. 중합개시제로는 과황산암모늄(ammonium persulfate : APS)을, pH 조절제로는 가성소다(Junsei Chemical제 1급 시약)를 각각 사용하였고 유화제는 SDBS(일본유지)와 라우릴 황산에스테르 나트륨염(sodium lauryl sulfate: SLS 미원상사제)을 사용하였다. 또한 CaCO_3 제조에는 중탄산나트륨(Kanto Chemical제)과 질산칼슘(Junsei Chemical제)을 사용하였고 물은 증류장치(Aquatron A4s, Bibby. Co., U.K.)를 이용하여 제조한 탈이온수를 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 실험장치

본 연구의 중합에 사용된 반응기는 용량 1L의 파이렉스제 상하분리형 5구 플라스크를, 교반기는 스테인레스 재질로서 날개가 상하에 4개인 패들형을 사용하였다. 반응온도의 조절을 위해 0~100℃까지 조절되는 항온조를 사용하였고, 반응도중의 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위하여 환류냉각기를 설치하고 교반기의 축부분은 실리콘 재질의 슬리브조인트를 사용하였다.

2.2.2. 실험방법

1) 계면활성제가 함유된 CaCO_3 제조

1L용량의 4구 플라스크에 증류수 352g을 주입하고 20분간 질소가스를 유입시켜 용존산소를 제거하였다. 그리고 각각의 계면활성제(SDBS, SLS) 8g을 주입하여 40℃에서 30분간 교반하면서 녹이고 NaHCO_3 40g을 첨가한 다음 60분간 균일하게 교반시켰다. 다른 비이커에 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 을 증류수에 용해시킨 20wt%용액 400g을 준비하고, 이 용액을 NaHCO_3 와 각각의 계면활성제가 용해되어 있는 반응기에 2시간에 걸쳐 주입하면서 CaCO_3 를 생성시켰다. 주입이 끝난 후에는 1시간동안 숙성반응을 시킨후 반응물의 상등액은 버리고 침전물만 60℃ 증류수로 4회에 걸쳐 세척과 여과를 반복하고 110℃에서 건조시켜 CaCO_3 를 제조하였다.

2) CaCO_3 입자에 PMMA의 캡슐화

앞에서 제조한 CaCO_3 를 이온교환수에 분산시켜 반응기에 주입한 다음에 질소가스로 반응기내의 용존산소를 제거하였다. 85℃에서 MMA 8g과 0.08g의 APS를 주입하여 50분간 중합반응을 진행시키고 10분간 숙성시켜 1차 shell 중합을 하였다. 생성된 1차 core-shell 입자에 8g의 MMA와 0.08g의 APS로 1차 shell 중합과 같은 방법으로 2차 shell 중합을 하였으며 5차까지의 반복실험에 의해 MMA shell 중합을 완료하였다.

2.3. 구조분석

2.3.1. 적외선 분광분석

Core-shell 입자 시료의 구조분석을 위하여 퓨리에 변환 적외선 분광분석기(FT-IR : Nicolet사, model 60STR)의 AgCl 디스크에 도포 건조 또는 KBr 펠렛으로 만들어 분석하였다.

2.3.2. 열적특성분석

합성된 Core-shell 입자의 유리전이온도(T_g)는 시차주사열량계(Universal V 1.12E TA Instruments, DSC)를 이용하였다. 시료를 상온, 진공 오븐에서 완전히 건조하여 알루미늄 시료판에 옮겨 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 의 온도 범위로 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 가열하면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무기/유기 Core-shell 입자의 중합 반응에 미치는 제인자

3.1.1. 개시제

Fig. 1은 개시제가 캡슐화에 미치는 영향을 관찰하기 위해 0.25wt% SDBS가 흡착된 CaCO_3 에 반응 온도를 85°C 로 하여 MMA를 중합, 피복시킬 때, 개시제의 농도를 변화시키면서 시간경과에 따른 전환율을 나타내었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 PMMA 캡슐화에 APS 농도 $3.16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 이상에서 98.5%이상의 전환율을 나타내었다. 그리고 $6.32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 의 APS 농도에서는 전환율은 높지만 반응도중에 응집물이 생성되고, $1.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 의 APS 농도에서는 전환율이 92.0% 이하로 저조함을 보였다. 이것은 개시제의 농도가 너무 많을 경우에는 격렬한 반응으로 인해 MMA가 응집되고, 반대로 개시제가 적은 경우는 라디칼이 충분치 않아서 MMA와 충돌이 적어 동일한 중합시간에서 전환율이 낮아진 것으로 추측된다.

3.1.2. 계면활성제 농도와 종류변화

Fig. 2은 CaCO_3 제조시에 첨가된 SDBS의 양에 따라 PMMA 캡슐화에 미치는 영향을 관찰하기 위한 것으로 SDBS 첨가량에 따른 전환율과 캡슐화

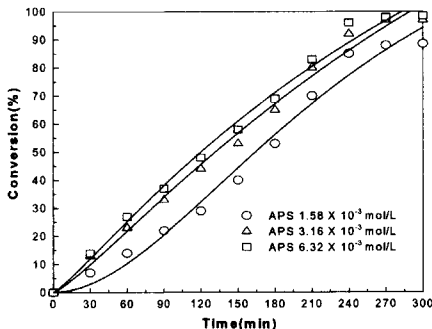


Fig. 1. Effect of APS concentration on PMMA encapsulation in the presence of CaCO_3

수율의 관계를 나타내었다. SDBS의 첨가량이 많을 수록 전체 전환율은 증가하였고 캡슐화는 0.5wt% SDBS가 첨가된 것이 가장 높았다. 이것은 CaCO_3 제조에 첨가된 SDBS량이 0.5wt%까지 증가함에 따라 CaCO_3 표면에서 PMMA가 중합되었기 때문이고, 0.5wt% 이상에서는 CaCO_3 입자표면에 흡착되고 남은 과량의 SDBS가 물 속에 녹아 이들이 응집한 새로운 PMMA 입자를 형성하기 때문에 캡슐화 수율은 낮아지는 반면에 전체 전환율은 상승되었기 때문이다. Fig. 3은 CaCO_3 를 제조할 때 흡착시킬 계면활성제의 선정에 위해 동량의 SDBS와 SLS를 사용하여 계면활성제가 흡착된 CaCO_3 를 제조하고 MMA의 전환율과 캡슐화 수율을 비교하였다. Fig. 3에서 SDBS를 사용한 경우가 SLS 경우보다 전환율과 캡슐화의 수율이 모두 높았다. 이것은 SDBS가 SLS보다 캡슐화과정에서 유화능이 우수하고 PMMA를 CaCO_3 표면으로 잘 흡착하였기 때문이다. 따라서 shell 중합에서 전환율과 캡슐화의 수율을 높이기 위해 필요한 최적의 유화제 및 그 농도는 SDBS 0.5wt%이다.

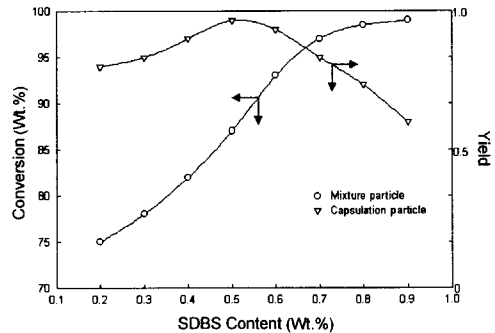


Fig. 2. Effect of SDBS content on PMMA encapsulation in the presence of CaCO_3

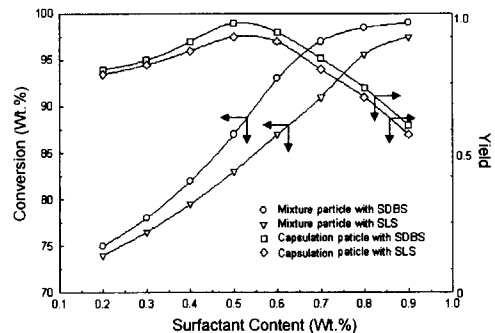


Fig. 3. Effect of kind and concentration of surfactants on PMMA encapsulation in the presence of CaCO_3

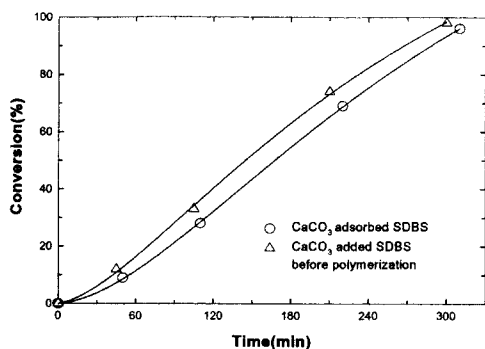


Fig. 4. Conversion-time curves of MMA polymerization in the presence of the CaCO₃ core

Fig. 4에는 CaCO₃에 흡착된 계면활성제가 shell 중합에 미치는 영향을 관찰하기 위해 SDBS가 흡착된 CaCO₃에 MMA를 shell 중합하는 경우와 동량의 SDBS를 shell 중합 직전에 CaCO₃에 첨가하여 MMA가 shell 중합할 때의 전환율을 나타내었다. 이 때 0.5wt%의 SDBS를 첨가하여 제조한 CaCO₃에서 SDBS의 흡착율을 측정된 결과 0.25wt% 임을 확인하였는데 이것은 0.25wt%의 SDBS는 CaCO₃를 제조할 때 세척과 여과공정에서 제거되었기 때문이라 추측된다.

Fig. 4에서 0.25wt% SDBS가 흡착된 CaCO₃에 shell 중합을 시켰을 때의 전환율이 SDBS를 사전에 흡착시키지 않고 중합 직전에 동량을 첨가한 CaCO₃에 shell 중합하는 경우보다 낮았다. 이것은 SDBS가 흡착된 경우는 많은 양의 SDBS가 CaCO₃ 표면에 흡착되어 MMA가 CaCO₃ 표면에서 중합이 서서히 일어나는 반면에, 중합직전에 SDBS를 첨가한 경우는 SDBS가 CaCO₃ 표면에 모두 흡착되지 않고 수용액 상에서 미셀을 형성하여 동일한 중합시간에 CaCO₃에 캡슐화되지 않은 단독의 PMMA 입자가 다량 형성되어 전환율이 증가되었기 때문이다.

Fig. 5와 6에는 계면활성제가 함유된 CaCO₃입자에 APS농도를 $3.16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 로 하여 PMMA를 캡슐화시킨 CaCO₃/PMMA 복합입자의 적외선 분광분석 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 5의 CaCO₃인 경우에는 3400cm⁻¹, 1400cm⁻¹ 그리고 840cm⁻¹에서 CaCO₃의 표면에 존재하는 수분에서 나타나는 OH기와 CO₃의 신축진동으로부터 CaCO₃를 확인할 수 있었으며, Fig. 6에서는 CaCO₃의 특징과 캡슐화된 PMMA로부터 2960cm⁻¹과 2870cm⁻¹에서 알킬기의 CH₃ 신축진동, 1450cm⁻¹부근에서 -CH₂- 변각진동, 1750cm⁻¹에서

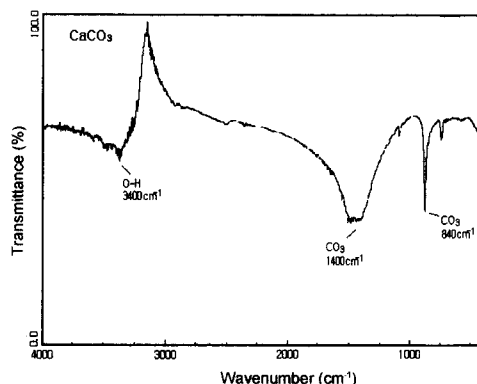


Fig. 5. FT-IR spectra of CaCO₃ adsorbed SDBS

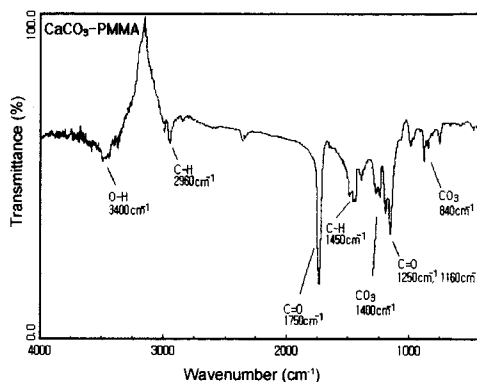


Fig. 6. FT-IR spectra of CaCO₃/PMMA core-shell particle

아크릴레이트의 C=O 신축진동, 그리고 1250cm⁻¹ 및 1160cm⁻¹에서 아크릴레이트의 C-O 신축진동이 나타나고, 1650cm⁻¹에서 단량체 MMA의 이중결합이 존재하지 않는 것으로 보아 CaCO₃에 PMMA가 중합이 되었음을 확인하였다.

3.1.3. 반응온도

Fig. 7은 MMA의 캡슐화를 위한 중합에서 반응온도를 50~95℃까지 달리하여 전환율과 캡슐화의 수율을 비교하였다. 이때 개시제는 APS를 사용하여 중합시간을 1시간으로 하였다. 85℃에서 전환율과 캡슐화율이 가장 높았다. 이것은 중합온도가 상승함에 따라 개시제의 라디칼 발생이 많아 중합속도가 증가되므로 전환율이 동일 중합시간에 상승하기 때문이다. 85℃이상의 온도에서는 같은 이유로 전환율은 증가되지만 PMMA의 유동성이 높아져 CaCO₃표면에 흡착되지 않고 PMMA끼리 서로 응집되어 캡슐화의 수율이 낮아진 것을 나타내고 있다.

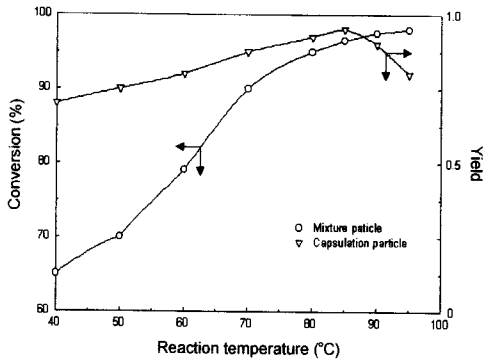


Fig. 7. Effect of reaction temperature on PMMA encapsulation in the presence of CaCO₃

3.1.4. 교반속도

Fig. 8에는 교반속도가 MMA의 캡슐화에 미치는 영향을 나타내었다. 전환율은 교반속도가 빠를수록 증가하고 캡슐화의 수율은 250rpm에서 가장 높았다. 높은 교반속도에서 전환율이 높게 나온 것은 Saito 등⁶⁾의 황산바륨 존재하에서 MMA의 무유화제 중합을 시킨 결과와 같은 것이다. Saito에 의하면 낮은 교반속도에서는 단량체의 물질전달 계수가 감소하여 분체표면이나 라텍스 입자와 같은 중합장소의 단량체 농도는 낮아진다. 따라서 중합체 부분의 확산속도는 감소하고 Trommsdorff 겔화 효율이 향상되어 높은 수율을 얻기까지는 많은 시간이 소요된다^{19,20)}. 그러나 높은 교반속도에서 전환율이 올라가는 것은 교반속도에 따른 교류의 증가가 유화를 향상시키기 때문이며, 250rpm 이상에서 캡슐입자의 수율이 낮은 것은 높은 교반 효과로 인해 중합되는 MMA가 CaCO₃ 입자표면에 흡착되지 않고 수용액 중에 용해되어 있는 유화제에 의해 단독 PMMA 입자가 형성되기 때문이다. 여기에서 중합에 가장 적절한 교반은 250rpm이었다.

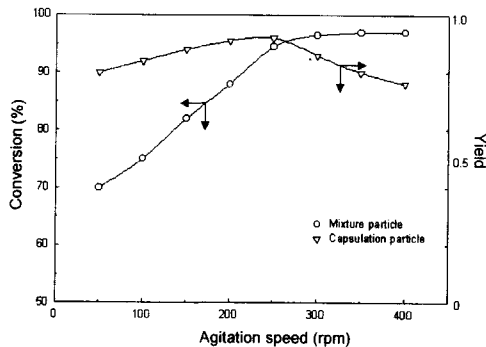


Fig. 8. Effect of agitation speed on PMMA encapsulation

3.1.5. 열분석에 의한 Core-shell 입자

Fig. 9는 SDBS와 APS로 중합한 PMMA 라텍스 (a)와 CaCO₃를 core로 하여 PMMA를 캡슐화시킨 CaCO₃/PMMA core-shell 입자(20/80wt%)(b)의 유리전이온도(T_g)를 측정된 DSC 곡선이다. 그림에서 나타난 바와 같이 (a)와 (b) 모두 약 110°C에서 T_g가 나타났다. (a)의 PMMA와 (b)의 PMMA의 T_g가 비슷한 것으로 보아 shell 부분에 존재하는 PMMA는 PMMA 라텍스와 유사한 형태로 CaCO₃표면에서 중합되어 존재하고 있음을 알 수 있었다.

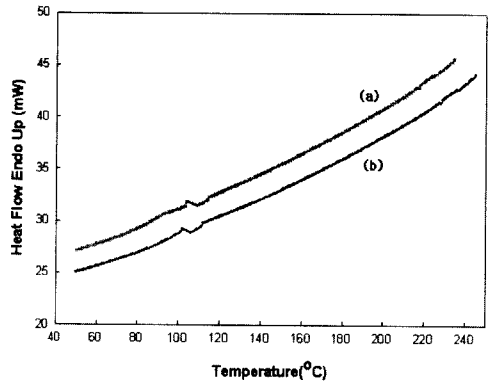


Fig. 9. DSC curves of PMMA homopolymer (a) and CaCO₃/PMMA core-shell polymer (b)

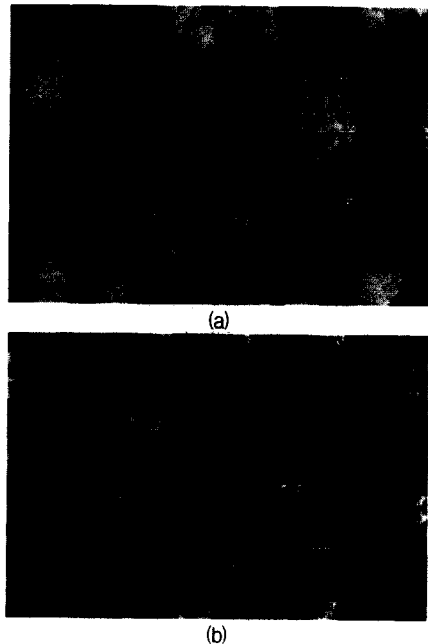


Fig. 10. SEM micrograph of CaCO₃(a) and CaCO₃/PMMA core-shell particles (b) at 5,000 X magnification

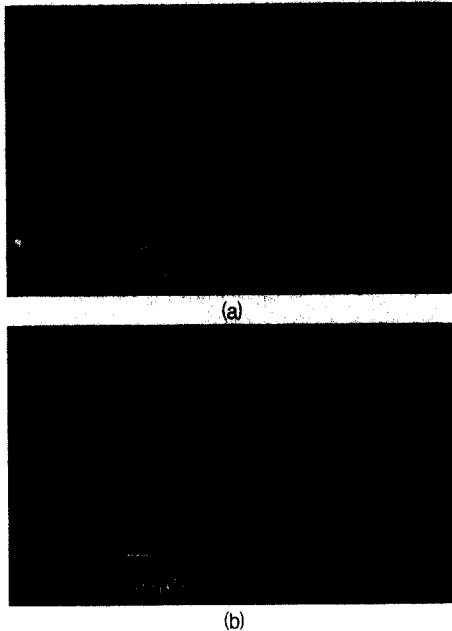


Fig. 11. SEM micrograph of surface of epoxy resin dispersed with CaCO₃ (a) and CaCO₃/PMMA core-shell particles (b) at 20,000 X magnification.

3.1.6. 입자형태에 의한 Core-shell 입자

Fig. 10의 CaCO₃(a)와 CaCO₃/PMMA (20/80wt%) core-shell 입자(b)의 SEM (JSM-35CF)에 의한 morphology를 나타낸 것이다. CaCO₃(a)는 방추형을 나타내고 있으나 (b)의 표면이 구형으로 바뀐것은 방추형 CaCO₃에 증합된 PMMA가 캡슐화되어있기 때문이다. Fig. 11은 1%의 CaCO₃가 에폭시 수지에 분산된 시료(a)와 동량의 CaCO₃/PMMA core-shell 입자가 에폭시 수지에 분산된 시료(b)의 표면 morphology이다. 흰 부분은 CaCO₃가 분산되지 않고 뭉쳐진 덩어리이고 투명한 부분은 CaCO₃가 에폭시 수지에 분산된 모양이다. (a)에서는 흰 반점이 많은 것으로 보아 CaCO₃가 에폭시 수지에 분산이 잘 되지 않았음이 관찰되었다. 그러나 (b)의 경우는 CaCO₃ 표면에 존재하는 PMMA로 인해서 에폭시 수지에 잘 분산이 되어 있음을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

유화증합에 의해 MMA가 캡슐화된 CaCO₃ Core-shell 복합입자의 반응을 조사하고 이들 복합입자의 물성에 대하여 연구한 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) CaCO₃/PMMA(20/80wt%)계에서 CaCO₃를 제조할 때 0.5wt%의 SDBS를 첨가하고 250rpm, 85℃에서 증합할 때와 APS 농도 3.16×10⁻³mol/L로 증합한 것이 캡슐화의 수율이 가장 높았다.
- 2) 적외선 분광분석 결과로부터 CaCO₃/PMMA 복합입자의 캡슐화가 잘 되었음을 확인할 수 있었다.
- 3) CaCO₃/PMMA 복합입자의 열분석 결과에서 유리전이 온도(T_g)는 약 110℃로 확인되었으며 입자 모양의 상태를 측정된 결과에서도 캡슐화상태를 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단(kosef) 지정 신소형재 가공정정 공정개발 연구센터(R12-2002-058-03003-0(2003)) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- 1) L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composite", Marcel Dekker Inc., 1974.
- 2) M. Hasegawa, K. Arai, S. Saito, "Uniform Encapsulation of Fine Inorganic Power with Soapless Emulsion Polymerization", J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. Vol. 25, No. 11, pp. 3117~3125, 1987.
- 3) 권재범, 이내우, 설수덕, 임재길, 임종민, "환경친화적인 Core-shell Binder의 제조에 관한 연구", 산업안전학회지 Submitted, 2003년 6월.
- 4) 이선룡, 강돈오, 이내우, 설수덕, "유화 증합에 의한 Methyl methacrylate/ Styrene계 Core-shell 라텍스 입자 제조에 관한 연구", 한국고무학회, 제37권, 제1호, pp. 21~30, 2002.
- 5) W. D. Hergeth, P. Starre, K. Schmutzler, S. Wartewig, "Polymerizations in the Presence of Seeds : 3. Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of Quartz Powder", Polymer, Vol. 29 No. 7, pp. 1323~1328, 1998.
- 6) K. Furusawa, Y. Kimura, T. Tagawa, "Syntheses of Composite Polystyrene Latices with Silica Particle in the Core", J. colloid and Interface sci., Vol. 109, No. 1, pp. 69~76, 1986.
- 7) M. Konno, K. Shimizu, K. Arai, S. Saito, "Soapless Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate in Water in the Presence of Barium Sulfate", J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., Vol. 25 No. 1, pp. 223~230, 1987.

- 8) M. Hasegawa, K. Arai, S. Saito, "Effect of Surfactant Adsorbed on Encapsulation of Fine Inorganic Powder with Soapless Emulsion Polymerization", *J. polym. sci. Part A, Polym. chem.* Vol. 25 No. 12, pp. 3231~3239, 1987.
- 9) M. Hasegawa, K. Arai, S. Saito, "Selective Adsorption of Polymer on Freshly Ground Solid Surfaces in Soapless Emulsion Polymerization", *J. Applied polym. sci.*, Vol. 33 No. 2, pp. 411~418, 1987.
- 10) M. Mosquet, Y. Chevalier, and P. Le Perchec, "The mechanism of fluidization of concentrated calcium carbonate slurries by poly(oxyethylene) disphosphonates", *Colloid Polym. Sci.*, : *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift Polym.*, Vol. 277, No. 12, pp. 1162~1171, 1999.
- 11) 설수덕, 이선룡, 이내우, "CaCO₃/Poly ethylmethacrylate를 이용한 무독성 혼합 라텍스의 개발", *산업안전학회지*, 제17권, 제14호, pp. 133~139, 2002.