

상전이물질을 함유한 폴리우레아 마이크로캡슐의 제조와 섬유복합소재에의 적용

김혜인 · 김현진 · 최해욱¹ · 박수민*

부산대학교 섬유공학과, ¹부산대학교 바이오소재공학과

Preparation of Polyurea Microcapsules Containing Phase Change Material and their Application on Fiber Composites

Hea-In Kim, Xuan-Zhen Jin, Hae-Wook Choi¹ and Soo-min Park*

Dept. of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

¹Dept. of Biomaterial Engineering, Pusan National University, Miryang, Korea

(Received January 8, 2007/Accepted February 14, 2007)

Abstract— In this study, for textile use, the octadecane of phase change materials(PCM) was encapsulated in several micro-diameter shell which prevents leakage of the material during its liquid phase. Microencapsulated PCM(PM) was prepared with the different weight ratio of core material to wall material and by interfacial polymerization methods using polyurea as shell material. Phase stability for O/W emulsion of PCM and PVA aq. (PE) was evaluated by Turbiscan Lab. The capsule formation was identified using FT-IR. Physical properties of microcapsules including diameter, particle distribution, morphology were investigated. Thermal transport properties of suede treated with PM(SPM) were determined by KES-F7 system.

Keywords: Polyurea, Microcapsule, Phase change materials, Emulsion phase stability

1. 서 론

상전이물질(PCM)이란 주위환경 온도의 변화에 따라 열량을 흡수하여 저장하고 방출하는 기능을 가진 물질로서 작은 부피에 많은 잠열을 가지고 있는 것이다¹⁾. Lane's가 PCM을 건축 재료에 처음으로 응용²⁾한 이후부터 PCM은 섬유, 열전달, 건축, 우주항공, 핵 열저장 시스템 등 각종의 영역에서 많은 적용이 시도되고 있다.

이러한 PCM은 온도 변화에 따라 고체에서 액체로 혹은 액체에서 고체로 상의 변화가 가역적으로 이뤄지므로, 섬유에 응용하기 위해서는 그대로 이용하는 것은 불가능하다. 따라서 PCM을 미세캡슐화하여 잠열저장물질을 섬유에 모듈화하여, PCM의 원형미세캡슐화에 의해서 열전달 면적을 최대화함으로써 단시간에 외기온도변화에

대응할 수 있게 하여 섬유에 응용되고 있다. 이러한 캡슐화 PCM에 의한 인체의 온도조절을 가능하게 한 시스템은 Barbara Pause에 의해 처음 고안 되었으며^{3,4)}, 이후 미항공우주국(NASA)에서 PCM 마이크로캡슐을 이용한 우주복용 축·방열가공 신소재가 개발되었다. 현재 쇼콜라에서는 미국 항공우주국에서 개발한 우주복에 쓰이는 하이테크 신소재인 ComforTemp[®]로 만든 유모차나 캐리어를 출시하고 있다. 반면, 국내에서는 효성의 THERMOKIT[®], 화승르까프의 에스트로[®]등이 시판되고 있는 실정이다⁵⁾.

한편, 마이크로캡슐화 방법은 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있는데 물리적 방법에는 spray 건조법, 유동층 건조법 등이 있고, 화학적인 방법에는 coacervation법, 계면중합법, in-situ법 등이 있다. M.N.A. Hawalader등은 PCM인 paraffin

*Corresponding author. Tel: +82-51-510-2412; Fax: +82-51-512-8175; e-mail: soominpark@pusan.ac.kr

wax를 코아세르베이션과 spray-drying법에 의해 캡슐화하여 제조방법에 따른 특성을 비교 연구하여 코아세르베이션법에 의해 제조된 캡슐의 열저장 효율이 더욱 높게 나타났음을 보고⁶⁾하였다. 반면에 계면중합법은 제조된 마이크로캡슐의 입도 분포가 균일하며, 입자의 벽막이 얇고 미세화가 가능하다는 장점이 있으며^{7,9)}, 또한 계면중합법에 의한 마이크로캡슐 형성의 벽재물질 중에서도 폴리우레아는 이소시아네이트와 아민의 반응을 이용하기 때문에 그 반응이 아주 용이할 뿐 아니라 폴리우레아의 부분적인 극성구조 때문에 야기된 폴리우레아의 열안정성, 내용매성, 화학적 안정성¹⁰⁾등 여러 가지 우수한 성질을 지니고 있으므로 마이크로캡슐의 벽재물질을 형성하는 고분자로 많이 이용되고 있다⁷⁾.

이러한 계면중합에 의한 폴리우레아 마이크로캡슐의 형성과정을 보면, 초기벽막이 형성되기 전의 에멀전안정성이 중요하고 또한 캡슐의 형성 과정에 파괴를 막을 수 있는 충분한 두께의 초기 벽막은 심물질과 벽물질의 비에 의하여 결정될 것으로 생각된다. 그러나 많은 연구는 벽재물질의 종류나 벽재물질의 조성변화에 따른 마이크로캡슐의 서방성, 열 안정성, 내약품성 등에 대한 연구가 대부분이다^{7,11)}. 특히 PCM 마이크로캡슐은 캡슐벽막의 파괴에 의한 심물질 유출을 방지할 수 있을 만큼 내구성이 높아야 하고, 섬유에 적용의 과정에 안정성을 위하여 높은 열적 안정성을 가져야 하며, 상전이에 의한 흡열, 방열의 과정에 부피변화를 견딜 수 있어야 하고, 또한 높은 열효율을 지녀야 한다.

따라서 본 연구에서는 28.2℃에서 상변화를 일으키는 옥타데칸을 심물질로 선택하고 폴리우레아를 벽재로 하여 계면중합법에 의해서 PCM을 함유한 폴리우레아 마이크로캡슐(PM)을 제조하였다. 제조과정에 일정 벽재량에 대한 심물질의 양을 변화시켜 캡슐형성의 과정에 PCM 에멀전(PE)의 상 안정성을 비교하였으며 이로부터 형성된 캡슐의 크기와 분포, 표면형태 및 열용량을 조사하였다. 또한 제조된 PM을 섬유복합체소재인 인조스웨드에 코팅처리(SPM)하여 제조된 SPM의 열저어특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

옥타데칸(Lancaster Synthesis co.)을 심물질로 사용하였으며, 벽재 형성물질은 먼저 디이소시아

네이트 성분으로 methylene bis(p-cyclohexyl isocyanates) (H₁₂MDI)와 ethylene diamine(EDA)을 이용하였고 보호콜로이드에는 poly vinyl alcohol(PVA, DP=1500, Junsei Chem., Japan)을 사용하였다. 또한 촉매로는 dibutyltin dilaurate(DBTDL)을 사용하였으며 모든 시약은 chemical pure 등급을 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 PM의 제조

폴리우레아 PM은 유상물질인 H₁₂MDI와 수상물질인 EDA를 함유한 PVA 수용액에 의하여 형성된 O/W emulsion에서 계면중합법으로 제조되었다. 먼저 40℃에서 고체 상태인 옥타데칸과 벽재성분인 H₁₂MDI를 Table 1에 제시한 비에 따라 혼합하여 유상의 혼합액을 준비하였다. 이러한 유상의 혼합물을 교반하면서 유상 10배량의 PVA aq.를 서서히 첨가하여 O/W emulsion을 제조하였다. 이때 교반속도는 3000rpm으로 하고 유화시간은 5분 이내로 하였다. 이후 EDA를 서서히 첨가하였으며 10분간 교반한 다음, 소량의 촉매와 소포제를 첨가하였다. 이후 70℃로 승온하여 2-3시간 반응시켜 폴리우레아 PM을 형성하였다. 제조된 PM 슬러리는 메탄올과 증류수로 수세하고 여과한 후 건조하였으며 Fig. 1은 이상의 폴리우레아 PM의 제조공정을 모식화한 것이다.

Table 1. Description of PCM microcapsule compositions

PMs	Weight ratio (core:wall)	Core(g)	Wall M.(g)	
			H ₁₂ MDI	EDA
PM1	0.25:1	3.135	9.84	2.7
PM2	0.5:1	6.270	9.84	2.7
PM3	0.75:1	9.405	9.84	2.7
PM4	1:1	12.540	9.84	2.7
PM5	1.5:1	18.810	9.84	2.7
PM6	2:1	25.080	9.84	2.7
PM7	3:1	43.890	9.84	2.7

PM : PCM microcapsule

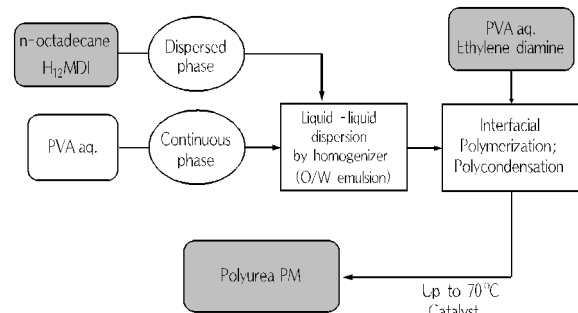


Fig. 1. Principle of PCM polyurea microencapsulation by interfacial polymerization.

2.3 PM의 특성분석

2.3.1 PM의 구조확인

제조된 PM분말을 KBr분말에 섞어 미세한 분말로 분쇄한 후 press에서 디스크 형태의 pellet을 만들어 FT-IR(Computerized Nicolet impact 400D Fourier transform infrared spectrophotometer, Japan)을 사용하여 폴리우레아 PM의 구조를 확인하였다.

2.3.2 PE의 형태와 상안정성

Table 2의 성분비에 따라 제조된 PE의 O/W 에멀전의 형태는 편광현미경을 사용하여 관찰하였고, 상안정성은 Turbiscan Lab(Formulation, France)을 이용하여 비교하였다.

2.3.3 PM의 입자크기와 형태

제조된 PM 분말을 분산매를 사용하여 1% 현탁액으로 제조한 다음, 초음파 장치로 5분 동안 분산시켜 입도분석기(Gali CIS-1 particle size analyzer, Gali Production Ltd. Israel)를 이용하여, PM의 평균입자의 크기 및 분포를 측정하였으며, 주사전자현미경(Hitachi S-4200, Hitachi Co. Japan)을 이용하여 PM의 형태를 관찰하였다.

2.3.4 PM의 열분석

시차주사열량계(DSC, SSS/5200, MII, Seiko)를 이용하여 질소분위기 하에서 -10℃에서 70℃까지 10℃/min로 승온하고 다시 10℃/min로 온도를 낮추면서 각 온도에서의 열용량(heat storage capacity, ΔH_f)을 측정하여 심물질 함량을 다음의 식에 따라 계산하였다.

$$\text{Loadingcontent(\%)} = \frac{\Delta H_f \text{ of PM}}{\Delta H_f \text{ of PCM}} \times 100$$

(ΔH_f; melting calorie in the DSC curves)

또한 열중량분석계(TGA, TA instrument)를 이용하여 10℃/min의 속도로 30℃에서 500℃까지 승온시키면서 PM의 분해온도와 잔류량을 측정하였다.

2.4 PM에 의한 섬유복합체의 가공

제조된 PM4를 수분산폴리우레탄계 바인더에 Table 3의 성분비에 따라 분산시켜, PM 코팅액을 제조하였다. 이 코팅액을 인조스웨드에 일정두께로 코팅 처리한 후 80℃에서 4시간 건조하였다.

2.5 SPM의 열전달특성

KES-F7(Thermolabo II, Kato Tech. Co., Ltd., Japan)을 사용하여 온도 20±2℃, 상대습도 65±5%, 풍속 10cm/sec에서 q_{max}와 열전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM의 구조확인

Fig. 2는 심물질로 사용된 옥타데칸, 벽형성물질인 H₁₂MDI와 EDA 및 합성된 폴리우레아 PM의 FT-IR 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다.

폴리우레아 PM의 흡수피크(d)를 옥타데칸(a), H₁₂MDI(b) 및 EDA(c) 각각의 흡수피크와 비교해 보면, 먼저, H₁₂MDI의 흡수피크(b)에서 볼 수 있는 2270cm⁻¹ 부근에서 free NCO기에 의한 흡수피크의

Table 2. Compositions of PCM emulsions

PEs	PCM (wt%)	Continuous phase	
		PVA aq.(wt%)	EDA(wt%)
PE1	0.25	10	-
PE2	0.5	10	-
PE(W)2	0.5	10	0.215
PE3	1	10	-

PE : PCM emulsion,

PE(w) : PCM emulsion containing wall material(EDA)

Table 3. Description of suede treated with PM4

SPM	PU resin(g)	PM4(g)	Weight ratio (wt%)
SPM1	25	0	0
SPM2	25	1	4
SPM3	25	2	8
SPM4	25	3	11
SPM5	25	4	14

SPM : Suede treated with PM4

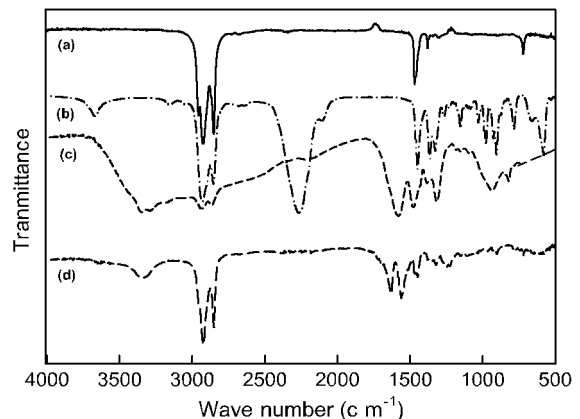


Fig. 2. FT-IR spectra of octadecane(a), H₁₂MDI(b), EDA(c) and PM(b).

소멸과 3300cm⁻¹ 부근에서 NH에 의한 흡수피크와 1720cm⁻¹ 부근에서 C=O에 의한 흡수피크로부터 벽물질인 폴리우레아가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 옥타데칸의 흡수피크(a)에서 볼 수 있는 2960~2840cm⁻¹ 부근에서 CH의 신축진동에 의한 흡수피크, 1471cm⁻¹ 부근에서 CH₂의 굽힘진동에 의한 흡수피크, 그리고 1370cm⁻¹ 부근에서 CH₃의 굽힘진동에 의한 흡수피크가 폴리우레아 PM의 흡수피크(b)에도 나타나는 것으로부터 목적으로 한 PCM로서 옥타데칸을 함유한 폴리우레아 PM이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 PE의 상 안정성과 형태

PE의 입자형태와 상 안정성이 PM의 형성 과정에 미치는 영향을 조사하기 위하여, PM을 제조 과정과 동일한 조건으로 분산상인 옥타데칸과 연속상인 PVA 수용액의 질량비를 Table 2의 조성비로 변화시켜 에멀전을 형성하였다. 각 조건에서 만들어진 PE의 입자형태와 상 안정성을 각각 평광현미경과 Turbiscan을 이용하여 조사하였다.

Fig. 3은 Turbiscan으로 측정된 셀 높이에 따른 delta back scattering(delta BS) 변화를 나타낸 것이다.

농도에 관계없이 PE1, PE2, PE3의 모든 셀의 top부분에서 delta BS가 시간의 경과에 따라 증가하는 것으로 보아서 creaming이 나타난 것을 알 수 있다. 또한 creaming layer의 두께가 피크 PE3> PE2> PE1의 순서로 두터운 것으로 보아서, 심물질이 증가할수록 creaming되는 양이 증가된다는 것을 알 수 있다. 이와같이 옥타데칸과 PVA 수용액의 o/w 에멀전에서 creaming 현상이 나타나는 것은 분산상과 연속상의 밀도가 다르기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 또한 분산상인 옥타데칸이 많을수록 delta BS값의 변화가 큰 것으로 보아서 creaming속도는 분산상인 심물질의 양이 많을수록 빨라지고 또한 심물질이 증가함에 따라 상안정성이 낮아진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 벽형성물질의 첨가가 분산상인 옥타데칸과 연속상인 PVA수용액에 의해 제조된 PE의 상 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, PE2에 수용성 벽형성물질인 EDA를 첨가하여 형성된 PE(W)2와 PE2의 방치시간에 따른 delta BS를 나타낸 것이다.

PE2는 방치시간이 경과함에 따라 cell top부분의 delta BS가 증가하는 것으로 보아서 creaming층의 두께가 증가됨을 알 수 있다. 반면에 벽물질이

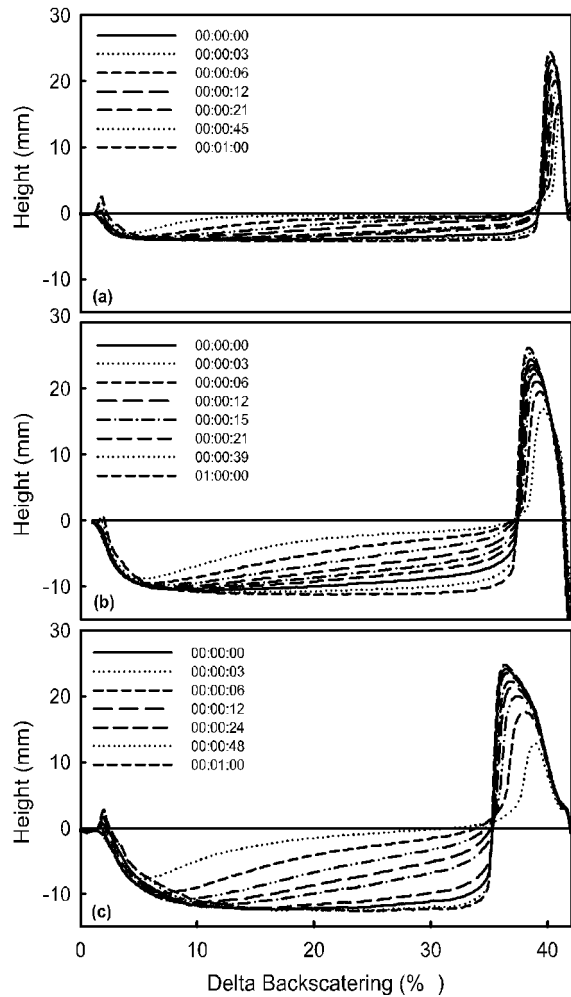


Fig. 3. Phase stability of PE1(a), PE2(b), and PE3(c).

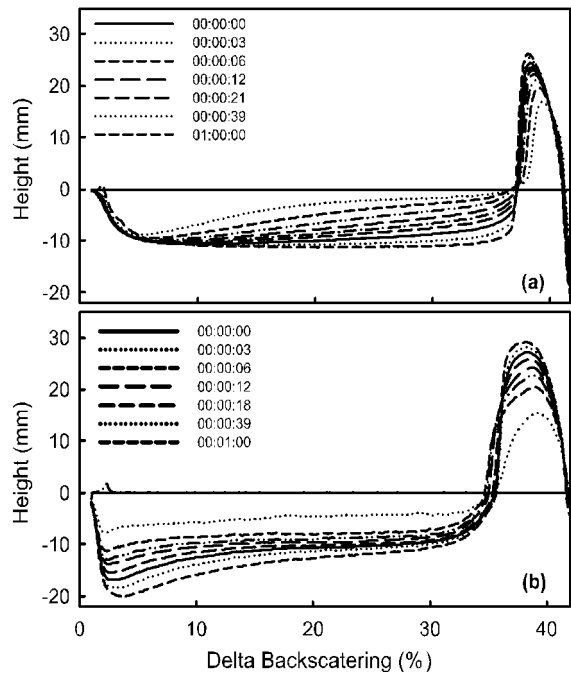


Fig. 4. Phase stability of PE2(a) and PE(W)2(b).

첨가된 PE(W)2는 방치시간 초기에는 cell top부분의 delta BS가 증가되었으나 방치시간 9분 이후 creaming층의 두께가 감소됨을 볼 수 있다. 이것으로부터 옥타데칸과 PVA수용액에 의해 형성된 O/W 에멀전인 PE는 연속상과 분산상의 밀도 차에 따른 creaming만이 나타나지만, 벽재가 첨가된 PE(W)는 밀도차에 의한 creaming과 flocculation이 발생됨을 알 수 있다. 이러한 벽재의 첨가에 따른 에멀전의 크기변화는 수용성 벽재의 첨가에 따른 에멀전 용액의 점도저하에 의한 것¹²⁾으로 생각된다.

Fig. 5는 PE2와 PE(W)2의 방치시간 5min후, 편광현미경 사진을 나타낸 것이다. 벽재를 첨가하지 않는 PE는 형성된 에멀전입자가 대부분 분리되어 있으나, 벽재가 첨가된 PE(W)2는 Fig. 4(b)에서 관찰된 에멀전입자의 부분적 flocculation에 의한 에멀전의 크기변화를 확인할 수 있었다.

3.3 PM 입자크기와 형태

PM의 제조과정에 벽재량에 대한 심물질량의 비는 캡슐의 제조과정에 벽막의 안정성이나 벽막 성장과정에 중요한 파라메타로서 알려져 있다¹³⁻¹⁷⁾. 또한 일반적으로 마이크로캡슐의 형성과정에 초기 에멀전 입자크기는 캡슐 제조과정에 초기의 고속 교반속도에 의존하고¹⁶⁾, 형성된 초기벽막의 안정성이나 core/wall에 의존하여 제조캡슐의 크기나 벽막두께가 결정된다¹⁷⁾고 알려져 있다.

Fig. 6은 벽재량에 대한 심물질량을 변화시켰을 때 number density와 volume density 입자크기를 나타낸 것이다.

그림에서 보면 number density 입자크기는 core/wall비가 증가함에 따라 감소하다가 0.75이후 증가하였으며 반면에 volume density 입자크기는 core/wall비가 증가함에 따라 0.75까지는 급격히 감소하다가 이후에는 완만히 감소됨을 알 수 있다. number density 입자크기는 심물질의 양이 증가됨에 따라 입자크기가 감소하는데, 이것은 core/wall비가 높을수록 초기 에멀전 형성과정에 상대적으로 많은 에멀전입자가 형성되므로 이후 벽성장의 과정에 벽재량이 상대적으로 부족하게 되어 형성캡슐벽막의 두께가 얇아지기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 반면에, volume density 입자크기는 number density 입자크기와는 달리 core/wall비가 0.75이후 증가하고 있는데, 일반적으로 volume density 입자크기는 제조된

캡슐 내에 소량의 큰 입자가 함유되면 이것에 영향을 크게 받아서 입자의 평균크기가 크게 나타나기 때문¹⁸⁾으로, 0.75이후 volume density 입자크기의 증가는 벽막의 형성과정에 에멀전 상안정성의 저하와 함께 벽형성물질이 상대적으로 부족하여 캡슐입자 간에 엉김이 형성되어 상대적으로 큰 캡슐이 만들어짐으로서 보여지는 결과라고 생각된다.

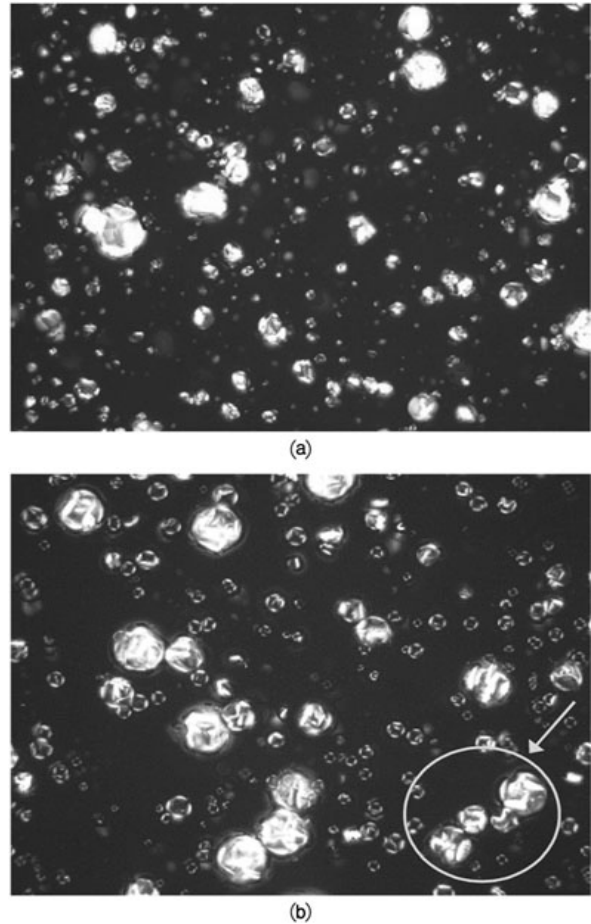


Fig. 5. Polarization microscope photographs of PE2(a) and PE(W)2(b).

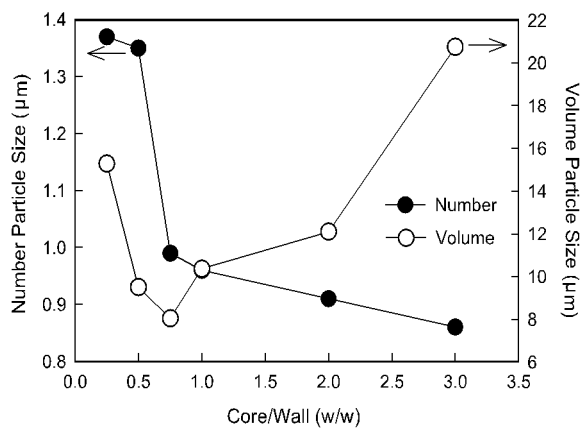


Fig. 6. Changes of mean particle size of PMs.

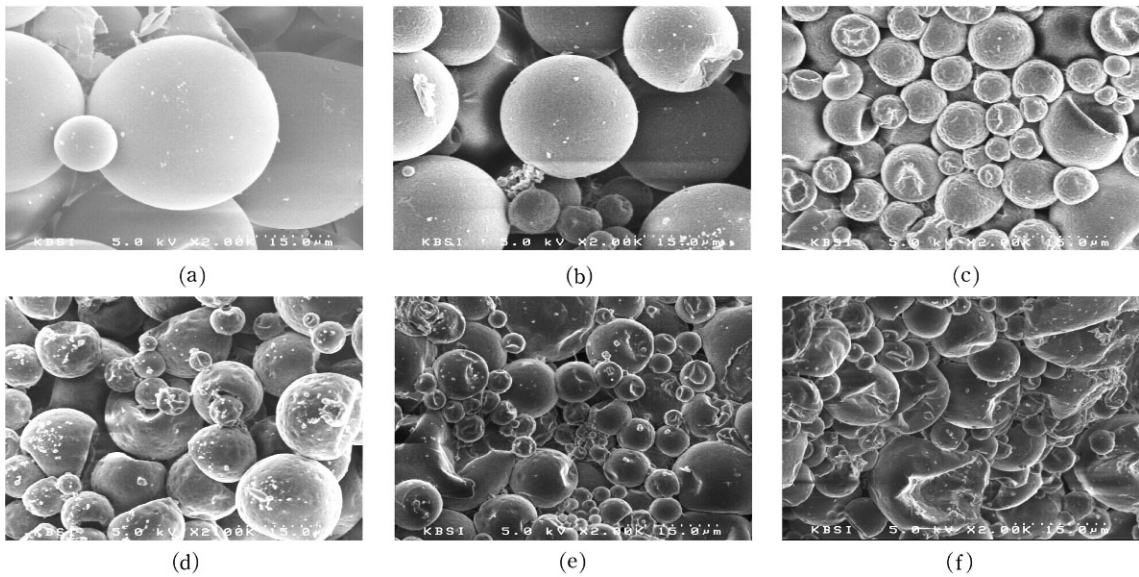


Fig. 7. SEM photographs of PMs. ((a)PM1, (b)PM2, (c)PM4, (d)PM5, (e)PM6, (f)PM7)

Fig. 7은 제조된 PM의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보면, 심물질의 양이 증가함에 따라, 캡슐의 크기가 감소되고 있음을 확인할 수 있다. 심물질과 벽물질의 양이 동일한 PM4, PM5, PM6, PM7에서 찌그러진 입자를 볼 수 있으며 core/wall의 비가 높아질수록 찌그러진 입자들의 양과 찌그러진 정도가 증가되고 또한 입자간의 엉김을 확인할 수 있었다. 특히 일그러진 캡슐의 형태를 보면 내부방향으로 함몰된 형태로 찌그러져 있다는 것을 알 수 있는데 이것은 계면증합에 의해 제조된 PM의 특성상, 심물질 내부의 유상 벽형성물질(H₁₂MDI)이 벽성장의 과정에 계면으로 이동하여 증합에 참여하기 때문에 나타난 결과로서, 형성된 캡슐의 내부에는 공극이 함유되기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

3.4 PM의 심물질 함량

Fig. 8은 core/wall 비를 변화시켜 제조한 캡슐을 DSC로 분석하여 얻은 ΔH의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 core/wall비가 증가됨에 따라 ΔH는 증가하다가 1:1이후 감소하였다. 이것은 형성된 캡슐의 벽막두께에 비하여 상대적으로 심물질 함량이 증가되기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 반면에, core/wall비가 1:1이후의 감소는 캡슐 입자의 일그러짐과 불균한 크기 및 캡슐제조과정에 엉김형성으로 부분적인 심물질의 유출이 나타나기 때문으로 실제 제조된 PM내에 심물질 함량이 작기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

Fig. 9는 심물질 함량의 변화에 따른 PM의 열

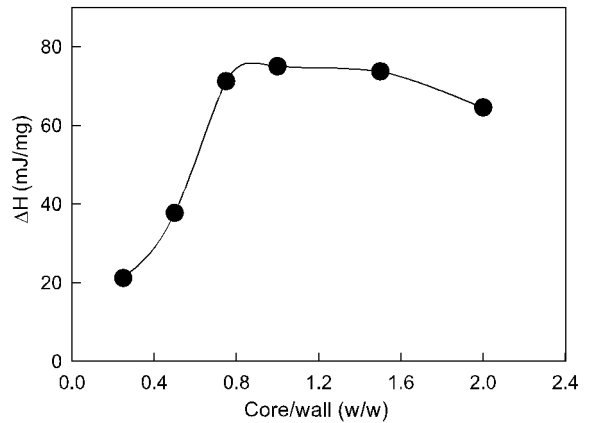


Fig. 8. Changes of ΔH of PMs.

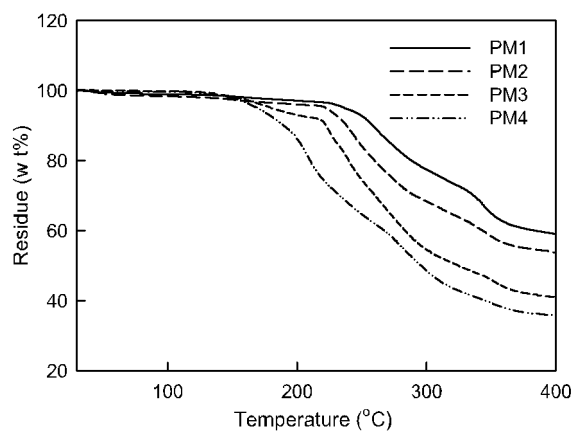


Fig. 9. TGA curves of PMs.

중량 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 심물질 함량이 증가함에 따라 열분해 시작온도가 낮아지고 또한 500°C에서 열분해 후 잔량이 감소함을 볼 수 있다. 이로부터 심물질이 상대적으로

증가함에 따라 충분히 견고한 벽형성이 이루어지지 않음을 알 수 있다. 따라서 과도한 심물질의 함량은 오히려 벽물질의 안정성을 파괴한다는 것을 알 수 있다.

3.5 SPM의 열전달특성

Suede 소재의 열전달 특성은 매우 중요하다. 접촉냉온감은 착화 초기의 쾌적성과 관련된 인자로서 계절별로 느끼는 온감과 냉감의 선호도는 선택적일 것이다. 또한 열전도도는 장시간 착화시에 느끼는 쾌적성과 관련된 인자로서, 그 측정 결과로부터 판단할 수 있는 인체가 느끼는 쾌적성은 착화 환경에 따라서는 다소 차이를 보일 것으로 생각된다.

Table 4는 PM 함량을 변화시켜 처리한 스웨드 소재의 열 전달특성인 q_{max} 와 열전도도의 변화를 나타낸 것이다. Q_{max} 는 시료표면에 공기와의 온도차가 일정한 T-box(temperature detecting box)를 $10gf/cm^2$ 의 압력으로 순간적으로 접촉시켜 측정하는데, q_{max} 가 크다고 하는 것은 순간 열 유동량이 많다는 것을 나타낸다.

표에서 보면 q_{max} 의 경우 PM의 농도가 증가함에 따라 증가됨을 알 수 있으며, 미처리에 비하여 캡슐처리한 SPM2가 낮은 값을 나타내는데 이것은 스웨드상에 처리된 캡슐이 q_{max} 측정과정에 순간적으로 열을 흡수하여 상변화를 일으키기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

또한 열전도도를 보면 캡슐함량이 증가함에 따라 감소하는데, 이것은 캡슐처리에 의하여 스웨드표면의凹凸이 증가함으로써 표면에 함유공기량이 증가하고, 또한 처리된 PM에 의한 잠열 저장효과 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

Table 4. Thermal transport properties of SPM

SPM	Q_{max} ($W/m^2 \cdot ^\circ K$)	Thermal conductivity ($W/m^2 \cdot ^\circ K$)
SPM1	19.1	37.7
SPM2	18.7	36.1
SPM3	20.3	35.5
SPM4	21.6	34.6
SPM5	22.2	32.7

4. 결 론

28.2°C에서 상변화를 일으키는 n-octadecane을 심물질로 선택하고 폴리우레아를 벽재로 하여 폴리우레아 PM을 계면중합법으로 제조하는 과정

에, O/W 에멀전의 형태와 상 안정성을 조사하였고 벽물질에 대한 심물질 함량의 변화에 따른 캡슐의 크기, 표면형태 및 SPM의 열전달 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제조된 PM의 FT-IR 흡수스펙트럼으로부터 옥타데칸을 함유한 폴리우레아 PM의 형성을 확인할 수 있었다.
2. PM제조과정에 PCM과 EVA aq.에 의해 형성된 에멀전의 상안정성과 형태를 보면, PE는 연속상과 분산상의 밀도차에 의한 단순한 creaming 현상이 나타나지만, PE(W)의 경우는 creaming과 함께 flocculation이 함께 발생됨을 알 수 있었다.
3. Number density 입자크기는 core/wall비가 증가함에 따라 감소하다가 0.75이후 증가하였고 volume density 입자크기는 core/wall비가 증가함에 따라 0.75까지는 급격히 감소하다가 이후에는 완만히 감소되었다.
4. Core/wall비가 증가됨에 따라 ΔH 는 증가하다가 1:1이후 감소하였다.
5. SPM의 열전달 특성을 보면, 처리 PM의 양이 증가됨에 따라 q_{max} 는 증가되었고 열전도도는 감소되었다.

감사의 말씀

“이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음”

참고문헌

1. D. V. Hale, M. J. Hoover, and M. J. O'neill, "Phase Change Materials Handbook, NASA Contractor Report NASA CR-61365", NASA Marshall Space Flight Center, Alabama, PP. 25-27, 1971.
2. G. A. Lane, D. N. Glew, *Proceedings of Workshop on Solar Energy Storage Systems for the Heating and Cooling of Buildings*, Charlottesville, VA, 43-46, 1975.
3. Barbara Pause, Development of Heat and Cold Insulating Membrane Structures with Phase Change Material, *Journal of Coated Fabrics*, **25**, 59-68(1998).
4. Barbara Pause, Development of New Cold Protective Clothing with Phase Change Material, *Proceedings of Int. Conf. on Safety*

- and Protective Fabrics, 104-110, 1998.
5. Yoonsook Shin, Kyounghee Son, Eunkyuonng Cho, Development of Thermoregulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials(I), *Joutnal of the korean Fiber Society*, **39**(2), 224-232(2002).
 6. M. N. A Hawlader, M. S. Uddin, Mya Mya Khin, Microcapsuleated PCM thermal-energy storage system, *Applied Energy*, **74**, 195-202(2003).
 7. S. Benita, "Microencapsulation: Methods and Industrial Application", Marcel Dekker Inc., NY, pp.1-33, 1996.
 8. J. E. Vandegaer, "Microencapsulation: Processes and Application", Plenum Press, NY, pp.1-20, 1974.
 9. M. H. Gutcho, "Microcapsules and Other Capsules", Noyes Data Corp., NJ, pp.1-30, 1979.
 10. C. I. "Chiriac in Encyclopedia of polymer Science and Engineering", Wiley-Interscience, NY, pp.212-243, 1988.
 11. D. S. Lee, and C. G. Cho, Preparation of Polyurea Microcapsule by Interfacial Polymerization, *Journal of the Korean Fiber Society*, **39**(5), 525-531(2002).
 12. 近藤 保, 小石眞純, "マイクロカプセル -その製法・性質・應用-", 三共出版株式會社, pp.30-44, 1977.
 13. I. L. Radtchemko, G. B. Sukhorukov, S. Leporati, G. B. Khomutov, E. Donath, and H. Mohwald, Assembly of Alternated Multivalent Ion/Polyelectrolyte Layers and Colloidal Particles. Stability of the Multilayers and Encapsulation of Macromolecules into Polyelectrolyte Capsules, *Journal of Colloid and Interface Science*, **230**, 272-280(2000).
 14. K. J. Hong, and S. M. Park, Department of New Fibers Related Sensitivity and Comfortability, *Journal of the Korean of Dyes and Finishers*, **8**(5), 76-83(1996).
 15. K. Hong, and S. Park, Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization, *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 128-131(1999).
 16. K. Sawada, and H. Urakawa, Preparation of photosensitive color-producing microcapsules utilizing in situ polymerization method, *Dyes and Pigments*, **65**, 45-49(2005).
 17. X. X. Zhang, X. M. Tao, K. L. Yick, and Y. F. Fan, Expansion Space and Thermal Stability Microencapsulated n-Octadecane, *Journal of Applied Polymer Science*, **97**, 390-396(2005).
 18. "Particle Size Analyser Manual", Cali Production Ltd., pp.79-102, 1993.