

하이솔리드 도료용 카프로락톤기 함유 80% 고형분인 아크릴수지의 합성

조혜진 · 심일우 · 박홍수[†] · 정충호* · 김영근**

명지대학교 공과대학 화학공학과

*요업기술원

**한국건설자재시험연구원

(2005년 11월 2일 접수 : 2006년 2월 22일 채택)

Synthesis of Acrylic Resins Containing Caprolactone Group and 80% Solid Contents for High-Solid Coatings

Hye-Jin Jo · Il-Woo Shim · Hong-Soo Park[†] · Choong-Ho Jung* · Young-Geun Kim**

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

**Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea*

***Korea Institute of Construction Materials, 1465-4, Seoul 137-707, Korea*

(Received November 2, 2005 ; Accepted February 22, 2006)

Abstract : Acrylic resins (HSCs : EA/EMA/2-HEMA/CLA) which contain 80% solid content were synthesized by the copolymerization of monomers (ethyl acrylate, ethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate) and functional monomer (caprolactone acrylate : CLA) which improves the crosslinking density and physical properties of films. The physical properties of the prepared acrylic resins (HSCs) containing CLA, are as follows : viscosity 1440~2630 cps ; M_n 1590~1660 ; and conversions, 81~86%, respectively. From the correlation of T_g values, viscosities, and M_n of the HSCs, it was found that viscosity and M_n increased with T_g value.

Keywords : high-solid coatings, 80% solid contents, caprolactone group, acrylic resins.

1. 서 론

도료는 그의 제조와 도장되는 과정에서 발생되는 유기용제로 인하여 친환경산업으로 인식되지 못하고 있으며, 최근 세계적으로 환경오염에 대한 인식이 높아져 환경기준을 강화함으로써

환경보호를 위한 휘발성 유기화합물 (volatile organic compounds : VOC)의 규제분야에 속해 있다[1]. 따라서 VOC 방출규제에 대처하기 위해 환경친화적인 도료의 연구개발이 활발히 이루어지고 있는데, 환경친화적인 도료에는 분체도료[2], 수계도료[3], UV-EB (ultraviolet-electron beam)형 도료[4] 및 하이솔리드 도료[5] 등이 있다.

[†] 주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

이들 도료중 하이솔리드 도료는 고형분을 높은 도료인데, 현재 자동차, 금속, 코일, 각종 대형기구 및 제품 등에 광범위하게 사용되고 있다[6]. 형태적으로는 현행의 용제형 도료와 같으므로 기존의 도장, 제조 설비를 그대로 사용할 수 있는 이점과 타도료에 비해 작업성이 우수한 장점을 갖고 있다. 그러나 높은 고형분을 유지하기 위한 점도 조절에 따른 수지의 저분자량화는 내후성 등의 도막물성 저하와 흐름성, 평활성 등의 도막 외관성능의 저하를 극복해야 하는 기술적인 문제점을 갖고 있다[7].

이러한 문제점을 해결하기 위해서는 여러가지 성분의 구성요소를 갖추어야만 되는데, 이들 중 가장 중요한 요소가 모체수지의 선정이다. 이는 모체수지가 도막물성에 크게 좌우되기 때문인 것이다. 하이솔리드 도료용의 중요한 기본수지로는 알키드수지, 에폭시수지, 폴리우레탄수지, 폴리에스터수지 및 아크릴수지로 크게 구분된다. 이들수지 중에서 아크릴수지는 관능성기를 가진 단량체의 종류가 다양해 도료용 수지로서 많이 사용하며 굴곡성, 내후성, 부착성, 내오염성 및 내약품성 등이 우수한 것으로 알려져 있다[8,9].

본 연구에서는 자동차 상도(top-coat)용 도료로 가장 많이 사용되는 고 고형분인 하이솔리드 도료를 제조하는데 필요한 모체수지의 합성에 중점을 두었다. 즉, 현재의 자동차 상도용 도료는 내마모성이 결여되어 큰 애로점에 처해 있는데, 이러한 물성을 보완해 줄 새로운 관능성 단량체를 도입함과 동시에 80%인 높은 고형분을 지닌 아크릴수지를 합성하였다. 합성된 4원공중합체인 아크릴수지의 구조확인 및 분자량 및 분자량 분포곡선을 얻었으며, 고형분, 점도 및 점탄성 등의 물성 측정을 수행하여 하이솔리드 도료용에 적합한 모체수지 인지의 여부도 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

아크릴수지의 주원료인 단량체로서 ethyl acrylate (EA)[Aldrich Chemical사]와 ethyl methacrylate (EMA)[Tokyo Kasei Kogyo사] 및 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA

[Tokyo Kasei Kogyo사]를 사용하였으며, acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)[Aldrich Chemical사]는 NaNO₂, NaHSO₃, NaOH 각각의 5% 수용액과 증류수로 세척 후 MgSO₄로 건조시켜 중합금지제를 제거해 사용하였다. Caprolactone acrylate (CLA)[Union Carbide사]는 1급 시약을 5% NaOH 수용액과 증류수로 세척한 후 CaCl₂로 건조시켜 사용하였으며, acrylic acid (Aa)[Sigma Chemical사]는 진공증류(30°C, 3mmHg) 하여 시약으로 사용하였다.

개시제로 *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate (APEH)[Seki Atochemical사]와 α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN) [Junsei Chemical사] 그리고 benzoyl peroxide (BPO)[Catayama Chemical사] 및 di-*tert*-butyl peroxide (DTBP) [Akzo Nobel Chemical사]의 1급 또는 특급시약을 사용하였다. 유기용매로 methyl-*n*-amylketone (MAK) [Tokyo Kasei Kogyo사], 연쇄이동제로 2-mercaptoethanol (2-MCE) [Yakuri Pure Chemical사] 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2. 고 고형분 Poly(EA/EMA/2-HEMA)

3원공중합체의 합성

온도계, 환류냉각기, 기계식 교반기 및 적하할 때기를 부착한 1L용량의 4구 플라스크에 먼저 유기용매인 MAK 70g을 가한뒤 온도를 140°C로 승온시킨 후, 단량체인 EA 164.4g (1.64mol), EMA 152.2g (1.34mol), 2-HEMA 83.4g (0.64mol)과 연쇄이동체인 2-MCE 12g을 이미 혼합시켜 놓은 액과 별도의 유기용매인 MAK 30g과 개시제인 APEH 20g을 섞은 혼합액 각각에 대해 미량펌프(metering pump)를 사용하여 140°C로 온도를 유지하면서 5시간 동안 서서히 적하하였다. 적하시 교반속도는 250rpm으로 하고, 적하완료 후 동일 조건 상태에서 1시간 동안 숙성시켰다. 이후 반응물에 대한 점도와 고형분을 측정 후 반응을 중지하였다. 미반응 물질을 제거시키기 위해 노르말헥산과 증류수에 침전시켜 제거하고 40°C, 4mmHg하에서 48시간 동안 감압건조해 연노란색 투명 액상인 고형분 80%의 3원공중합체인 아크릴수지(HS-8200)를 얻었다. 명칭의 의미로서 HS는 high-solid, 8은 80%, 및 2는 T_g 20°C를 각각 표시하였다.

2.3. 고행분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa) 4원공중합체의 합성

2.2절과 같은 시험장치에서 MAK 70g을 가한 후 EA 176.5g (1.77mol), EMA 100.1g (0.88mol), 2-HEMA 83.4g (0.64mol), Aa 40.0g (0.56mol)과 2-MCE 12g을 이미 혼합시켜놓은 액과 별도의 유기용매인 MAK 30g과 개시제인 APEH 20g을 2.2절과 같은 반응조건으로 부가 반응시켰으며, 이후 반응조작과 정제과정도 같게 하였다. 고행분 80의 4원공중합체인 아크릴수지(HSAa-8200)를 얻었다.

2.4. 고행분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA) 4원공중합체의 합성

CLA 관능성 단량체를 도입한 경우는 MAK 70g을 가한 다음 EA 117.5g (1.18mol), EMA 159.1g (1.40mol), 2-HEMA 83.4g (0.64mol), CLA 40g (0.12mol)과 2-MCE 12g을 이미 혼합시켜 놓은 액과 별도의 유기용매인 MAK 30g과 개시제인 APEH 20g을 2.2절과 같은 반응조건으로 부가반응시켰으며, 이후 반응조작도 같게 하였다. 고행분 80%의 4원공중합체인 아크릴수지(HSC-8210)를 얻었으며, 숫자부호 중 끝자리 10은 CLA 함량이 10wt% 임을 표시한 것이다.

2.5. 기기분석

FT-IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 독일 Bruker사의 ¹H-NMR (Avance -600MHz)로서, GPC 분석은 미국 Waters사의 GPC (Waters 2414형)를 사용하여 각각 측정하였다.

2.6. 고행분 및 점도 측정

고행분(KS M 5000-2113) 측정은 아크릴수지 시료 1g을 채취하여 송풍건조기로 105±2℃에서 3시간 유지시킨 후 다음과 같은 식에 대입하여 값을 산출하였다.

$$\text{고행분(\%)} = \frac{\text{건조후 시료중량}}{\text{건조전 시료중량}} \times 100$$

점성도 측정은 25℃의 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 일본 Tokyo Keiki사의 회전 점도계(BL형)를 사용하여 spindle #3, 60rpm의 조건으로 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고행분 Poly(EA/EMA/2-HEMA) 3원공중합체의 합성 확인

공시험인 Poly(EA/EMA/2-HEMA)의 합성은 비닐아세테이트, 노르말부틸아크릴레이트 및 아크릴산에 의한 합성을 한 Wan과 LU[10]의 아크릴계 공중합체 합성이론을 근거로 하여 이루어 졌는데, 반응물의 혼합 T_g값은 Fox 혹은 Gupta의 계산식[11]에 기초하여 산출하였다.

Poly(EA/EMA/2-HEMA) 즉, HS-8200의 합성구조식을 Fig. 1 에, 또한 HS-8200의 반응조건, 단량체의 배합량 및 전환율 등을 일괄하여 Table 1에 각각 나타내었다. Table 1에서 중합 반응의 온도와 시간을 일정하게 고정시킨 것은 본 실험과 유사한 Kwon[12]의 아크릴/우레아계 고행분 70%인 하이솔리드 도료 제조시의 반응 최적조건이 이미 알려져 있기 때문에, 본 실험에서는 그의 최적조건을 그대로 적용하였다.

Table 2에 HS-8200의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼을 표시했는데, 각 흡수피크들이 Fig. 1의 구조식과 대체로 일치되는 경향을 보임으로써 그의 구조확인이 가능하였다.

Table 3에 HS-8200의 평균분자량과 다분산도 값을 나타냈는데, 대체로 중합도가 낮은 값을 보여주었고, 다분산도 값으로 보아 분자량 분포폭선이 좁음을 알 수 있었다.

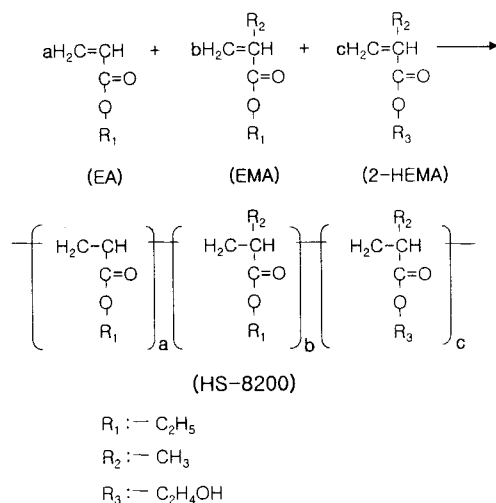


Fig. 1. Reaction scheme for synthesis of HS-8200.

Table 1. Synthetic Conditions for the Polymerization of Acrylic Resins

Products	Monomer(g)					Solvent (g)	Initiator (g)	Chain transfer(g)	Reaction		T _g (°C)	Conversion (%)
	EA	EMA	2-HEM A	Aa	CLA				Temp. (°C)	DT(AT) (hr)		
HS-8200	164.4	152.2	83.4	-	-	100	20.0	12	140	5(1)	20	86
HSAa-8200	176.5	100.1	83.4	40.0	-	100	20.0	12	140	5(1)	20	90
HSC-8010	211.8	64.8	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	0	81
HSC-8110	163.0	113.6	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	10	84
HSC-8210	117.5	159.1	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	20	84
HSC-8310	75.0	201.6	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	30	86
HSC-8410	35.2	241.4	83.4	-	40.0	100	20.0	12	140	5(1)	40	86

3.2. 고 고형분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa) 4원공중합체의 합성 확인

4원공중합체인 Poly(EA/EMA/2-HEMA/Aa) 즉, HSAa-8200은 앞에서 합성한 3원공중합체에 카르복시산인 Aa 성분을 도입한 것으로서, Aa 구조내에 -COOH 작용기가 이소시아네이트와의 경화반응시 일부분인 산촉매로 작용했는지의 여부와 도막물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 합성한 것이다.

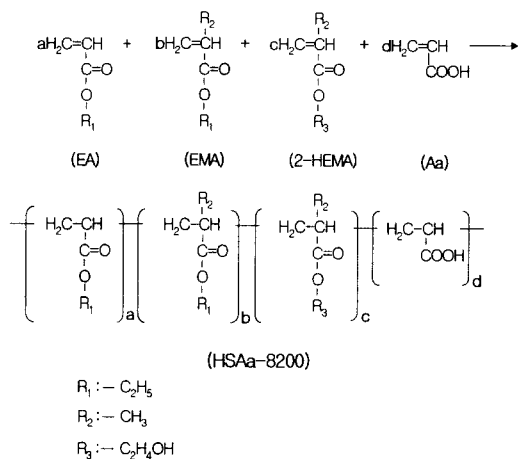


Fig. 2. Reaction scheme for synthesis of HSAa-8200.

Fig. 2에 HSAa-8200의 구조식을, Table 1에 HSAa-8200의 중합조건과 합성에 따른 물성값들을 표시하였다. HS-8200과 HSAa-8200 2개의 공시험 합성에서 HSAa-8200의 전환율이 훨씬 증가되었는데, 이러한 현상은 반응성이 좋은 유기산 Aa 성분 때문인 것으로 생각되었다.

Table 2에 HSAa-8200의 FT-IR 스펙트럼을 표시했는데, 3490cm^{-1} 와 3530cm^{-1} 에서 유리 OH와 카르복시산의 OH 신축진동이 나타났고, 두가지 모두 1730cm^{-1} 에서 에스터와 카르복시산의 C=O 신축진동이 각각 중복되어 나타났으며, 아크릴레이트의 C-O- 신축진동을 1170cm^{-1} 에서 확인할 수 있었다. 이외의 피크들은 HS-8200의 IR 피크와 거의 흡사하게 나타났는데, 이는 Table 1에서와 같이 Aa 함량이 타의 단량체 양보다 적게 취한 때문인 것으로 추측되었다.

Table 2에 HSAa-8200의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타냈는데, HS-8200의 피크와 비교하여 δ 0.9ppm의 $\text{CH}_3\text{-C}$ 와 δ 4.0ppm의 C-H 피크의 위치가 조금 일어난 것이 차이점 이었다.

Table 3에 HSAa-8200의 GPC 측정결과를 표시했는데 HS-8200보다 분자량이 증가됨을 알았다. 이것은 반응성이 좋은 Aa의 도입으로 인하여 산촉매로서 작용하여 중합체의 분자량이 증

가된 것으로 해석되었다.

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of HS-8200, HSAa-8200, and HSC-8210

Products	FT-IR (KBr, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (600MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
HS-8200	1170 : C-O-	0.9 (CH ₃ -C)
	1370 : C-CH ₃	1.3 (C-CH ₂ -C)
	1730 : C-CH ₃	2.1 (CH-CO-)
	3540 : free OH	4.1 (C-CH ₂ -O-)
HSAa-8200	1170 : C-O- (acrylate)	0.9 (CH ₃ -C)
	1730 : C=O (ester and carboxylic acid)	1.3 (C-CH ₂ -C)
	3490 : free OH	2.1 (CH-CO-)
	3530 : OH (carboxylic acid)	4.0 (C-C ₂ -O-)
HSC-8210	1170 : C=O (ester and lactone)	0.9 (CH ₃ -C)
	1770 : lactone, sat.	1.3 (C-CH ₂ -C)
	3520 : free OH, OH (lactone)	1.6 (C-II)
		2.1 (C-CH ₂ -CO-)
		2.4 (CH-CO-)
		4.0 (C-CH ₂ -O-)

Table 3. GPC Data for Synthesized Copolymers

Type	M _n	M _w	M _z	M _w /M _n
HS-8200	1680	4090	8270	2.43
HSAa-8200	1720	4330	9210	2.52
HSC-8010	1590	3980	8640	2.50
HSC-8210	1640	4000	8340	2.44
HSC-8410	1660	4710	12250	2.84

3.3. 고 고형분 Poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA) 4원공중합체의 합성 확인

본 실험에서는 카르보닐기와 히드록시기를 함께 보유한 CLA 단량체[13]를 도입하여 서론에서 언급한 자동차용 하이솔리드 도료의 결점인 내마모성을 개선하고자 하였다. Poly(EA/EMA/2-HEMA/CLA) 즉 HSC-8210의 합성구조식을 Fig. 3에, HSC류의 제반중합 반응조건과 그에

따른 물성값들을 모아 Table 1에 각각 수록하였다. Table 1의 HSC-8010에서 HSC-8410까지는 OH값을 90으로 고정시키고 T_g값을 0~40℃로 변화시킬때의 중합조건과 전환율을 각각 나타낸 것인데, T_g값이 커질수록 전환율이 조금씩 증가되는 현상을 보였다.

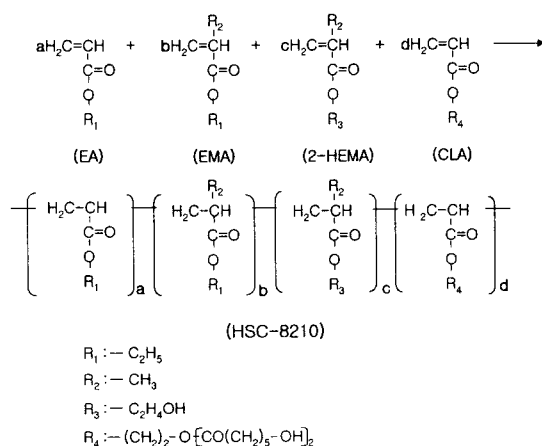


Fig. 3. Reaction scheme for synthesis of HSC-8210.

Table 2에 HSC-8210의 FT-IR 스펙트럼을 표시했는데, 대체로 공시험인 HS-8200의 피크와 거의 같았으며, 단지 1170cm⁻¹에서 에스터기의 C=O와 락톤기의 C=O 신축진동 흡수 및 3520cm⁻¹에서 유리 OH와 락톤기의 OH 신축진동 흡수 피크가 각각 중복되어 나타났다.

또한 Table 2에 HSC-8210의 ¹H-NMR 스펙트럼을 제시했는데, 흡수피크들이 Fig. 3의 구조식과 잘 일치됨으로써 HSC-8210의 구조가 확인되었다.

Table 3에 HSC류의 GPC 피크결과를 나타냈는데, T_g값이 높아짐에 따라 분자량이 이에 비례하여 증가되는 경향을 보여주었다.

3.4. 개시제의 농도변화에 따른 점도 효과

일반적으로 도료의 고형분은 40% 내외인데 반하여, 고형분 60% 이상인 도료를 하이솔리드 도료라고 부른다. 따라서 고형분 함량이 많아짐에 따라 도료의 점도가 점차 증가하게 되는데, 이에 관한 대책이 기술적으로 가장 어려운 것이다.

도료의 도막과 점도와의 관계를 알아보면, 최

종 도막의 점도가 너무 묽으면 하이솔리드 도료의 고형분 함량에는 충분히 도달하나 그 대신 도막물성이 나빠지는 현상이 생기고, 반대로 점도가 너무 높으면 하이솔리드 도료 제조시 고형분 함량에 미달하게 된다[14]. 따라서 모체수지를 합성할 때에 점도크기를 좌우하는 개시제의 역할이 중요하고, 이에 따른 개시제의 종류 선정이 또한 중요한 것이다.

본 실험에서는 BPO, AIBN, DTBP, DTAP 4종의 개시제를 사용했는데, 아크릴수지인 HSC-8210의 개시제 농도에 따른 점도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 DTBP > APEH > AIBN > BPO의 순서로 점도가 커졌고, 개시제 간에도 그 값에 큰 격차를 나타냄을 알았다. 여기서 하이솔리드용 도료의 개시제로서 적합한 것은 APEH 였는데, 이는 DTBP의 경우 점도가 너무 높아서, 또한 AIBN과 BPO는 역으로 점도가 너무 낮기 때문에, 이에 관한 근거는 위에서 거론한 내용에 따른 것이다.

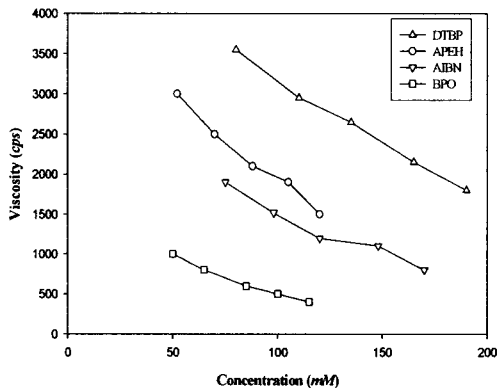


Fig. 4. The effect of concentration of various initiators on viscosity of HSC-8210 measured at 25°C.

3.5. 아크릴 공중합체의 T_g 값, 점도 및 분자량과의 상관관계

아크릴수지의 T_g 값, 점도 및 분자량은 서로 불가분의 관계를 맺고 있어 아크릴계 하이솔리드 도료의 중요한 인자들이다. 일반적으로 하이솔리드 도료용 적정 점도 범위는 2000~4000cps 정도로 알려져 있다[15].

Fig. 5는 T_g 값의 변화에 따른 즉, HSC류의 아크릴수지, 점도 및 분자량과의 상관관계를 도

표로서 표시한 것이다. Fig. 5에서 점도는 1440~2630cps, 수평균분자량은 1590~1660의 범위를 보여주었고, T_g 값 증가에 따라 점도는 급격히, 분자량은 완만히 상승하는 추세를 각각 나타내었다.

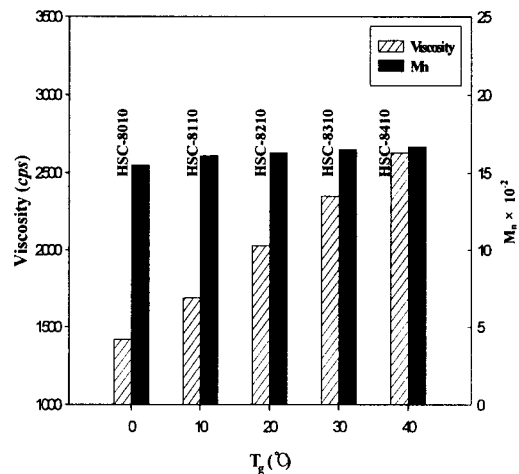


Fig. 5. Viscosity and number average molecular weight of 80% solid-content HSCs as a function of calculated by Fox eq. T_g .

4. 결론

아크릴수지의 주원료인 단량체로서 ethyl acrylate, ethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate와 관능성 단량체인 caprolatone acrylate (CLA)를 도입하여 고형분 80%인 HSC류의 하이솔리드용 아크릴수지를 합성한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. CLA 함유 HSC류의 아크릴수지를 합성하여 점도 1440~2630cps, M_n 1590~1660 및 전환율 81~86%를 각각 얻었다.
2. 유용성 개시제 4종을 아크릴수지 합성에 사용한 결과 tert-amylperoxy-2-ethyl hexanoate 개시제가 가장 적합함을 확인하였다.
3. T_g 값, 점도 및 분자량과의 상관관계에서 T_g 값 증가에 따라 점도는 급격히, 분자량은 완만히 각각 상승하는 추세를 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. de Meijer, Review on the Durability of Exterior Wood Coatings with Reduced VOC-Content, *Progress in Org. Coat.*, **43**(1-3), 217-225 (2001).
2. R. Farrell, Powder Coatings, *Metal Finishing*, **98**(6), 135-142 (2000).
3. H. P. Rink and B. Mayer, Water-Based Coatings for Automotive Refinishing, *Prog. in Org. Coat.*, **34**, 175-180 (1997).
4. J. J. Gummeson, Acrylated Melamines in UV Curable Coatings, *J. Coat. Technol.*, **62**(785), 43-49 (1990).
5. H. Tanabe and H. Ohsugi, A New Resin System for Super High Solids Coating, *Prog. in Org. Coat.*, **32**, 197-203 (1997).
6. R. Buter, Low Molecular Weight Acrylic Resins for High Solids Automotive Topcoats, *J. Coat. Technol.*, **59**(749), 37-41 (1987).
7. Y. H. Cho, Development Status of the Automotive Paint Technology, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **4**(1), 1-7(1993).
8. O. Saravari, P. Phapant, and V. Pimpan, Synthesis of Water-reducible Acrylic-alkyd Resins based on Modified Palm Oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**(4) 1170-1175 (2005).
9. D. K. Chattopadhyay, D. B. R. Kumar, B. Sreedhar, and K. V. S. N. Raju, Thermal Stability and Dynamic Mechanical Behavior of Acrylic Resin and Acrylic Melamine Coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**(1), 27-34 (2004).
10. C. Wan and X. Lu, Synthetic Study on VAc/mBA/AA Terpolymer Emulsion, *Tuliao Gongye*, **30**(12), 5 (2000).
11. M. K. Gupta, Estimation of the Glass Transition Temperature of Acrylic Copolymers, *J. Coat. Technol.*, **67**(846), 53-58 (1995).
12. S. Y. Kwon, "Application of Acrylic/Urea Crosslinked Polymers to High Solids Coatings", M. S. Dissertation, Myongji Univ. Yongin, Korea (1999).
13. Union Carbide Co., "Tone M-100 Monomer Caprolactone Acrylate Monomer for Radiation Curing", UCAR Coatings Redins, CT 06817-0001, Danbury (1987).
14. D. Stoye and W. Freitag, "Paints, Coating and Solvents", 2nd ed., pp.293-303, Wiley-VCH, New York (1998).
15. D. J. Chung, H. J. You, S. K. Kim, M. S. Kim, H. S. Park, and T. O. Kim, Optimum Synthesis Condition of Acrylic Resins for High-Solid Coatings Containing Caprolactone Group, *J. Kor. Oil Chem. Doc.*, **21**(3), 197-203 (2004).