

마이크로 캡슐화된 Glass bead 충전 HDPE 복합재의 제조와 물리적 성질

김 동 국 · 김 광 호 · 임 승 순* · 노 시 태**

한양대학교 화학과, *한양대학교 섬유공학과, **한양대학교 화학공학과
(1992년 3월 16일 접수, 1992년 7월 24일 채택)

Physical Properties and Preparation of HDPE Filled with Microencapsulated Glass Beads

Dong-Kook Kim, Kwang-Ho Kim, Seung-Soon Im*, and Si-Tae Noh**

Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

*Department of Textile Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 16, 1992, Accepted July 24, 1992)

요 약 : 입자무기물 충전 복합재료에 있어서 계면의 친화성과 충전재의 분산성을 향상시키기 위하여 고분자 수지로 마이크로캡슐화된 glass beads를 제조하였다. Glass beads의 마이크로 캡슐화에는 상분리법을 이용하였으며, 벽막수지로는 EMAA와 EAA를 사용하였다. 캡슐화 형성상태를 분석하기 위하여 열분석과 SEM을 이용하였다. HDPE에 캡슐화 glass beads를 10~30중량 퍼센트까지 충전시켜 HDPE/마이크로캡슐화 glass beads 복합재를 제조하고 벽막수지종류와 캡슐화 비율에 따른 인장강도, 인장탄성을 및 동역학적 성질의 변화를 측정하였다. 인장강도의 경우 캡슐화 glass beads로 충전시킨 경우 복합재의 인장강도저하가 현저하게 둔화되었으며, 인장탄성의 경우 캡슐화 glass beads로 충전시킨 경우 30~40% 정도의 향상된 값을 나타내었다. 동역학적 물성측정에 있어서는 계면접착력과 분산성의 향상을 볼 수 있었다. 그러나 벽막수지의 종류에 따른 복합재의 물성 차이는 크지 않음을 알 수 있었다.

Abstract: To improve the adhesion of interface and dispersion of glass beads in the composite, HDPE filled with glass beads, we encapsulated the glass beads with polymer by phase separation method using complex coacervation in organic solvent. EMAA and EAA were used as the polymeric wall materials. The microencapsulation efficiency and morphology were observed by thermogravimetric analysis and SEM, respectively. And also we investigated the physical and dynamic mechanical properties of the composite as the function of the beads contents and microencapsulation efficiency. Compared with the composite containing non-treated glass beads, the decrease in tensile strength of the composites containing the encapsulated glass beads become markedly small, and about 30~40% increase in tensile modulus was observed. From the results of the dynamic mechanical analysis, it was found that the adhesion of interface and dispersion could be improved upon encapsulation.

1. 서 론

최근 자원의 고도 이용에 의한 고부가가치화와 이에 따른 물성의 다양화가 요구되어 각종 복합재료, 특히 무기물입자-유기고분자로 형성되는 분산계 복합재료에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 분산계 복합재료에 있어서 무기물입자와 유기고분자는 성질이 현저히 다르기 때문에 소재간의 친화성 및 무기물입자의 분산상태 등이 물성 결정의 중요한 요인이 된다[1]. 따라서 무기물 입자의 분산상태와 소재간 계면접착력등을 개선하기 위해서 무기물입자의 표면처리뿐만 아니라 매트릭스 고분자의 개질이 행하여지고 있다[2].

무기물 입자의 표면처리로 표면코팅(무기질코팅[3], 유기질코팅[4, 5]), 커플링제처리[6-9](silane계, titanate계) 그리고 중합성 단량체에 의한 처리 등으로 입자표면에 유기층형성을 목적으로 하는데 비하여[10, 11] 매트릭스 고분자의 개질은[12-15] 비극성인 올레핀계 수지에 극성화, 관능기의 도입, 공중합체의 활용 등에 따른 계면접착력의 향상을 목적으로 이루어지고 있다.

본 연구실에서는 무기입자를 마이크로 캡슐화법(microencapsulation)에 의하여 표면처리하는 새로운 방법을 시도하여 왔다. 원래 마이크로 캡슐화법은 미립자나 미소액체에 유용한 성질을 부여하기 위하여 결정, 입자, 에멀전 또는 고체현탁액 등으로 이루어진 코아(core) 부분을 천연 또는 합성고분자인 벽막물질(wall material)로 표면 코팅하는 방법으로 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 분류할 수 있다. 화학적인 방법에는 interfacial and in situ polymerization 방법으로 서로 섞이지 않는 용매의 상(phase) 사이의 계면에서 단량체의 중합반응에 의한 고분자막을 형성하는 방법으로 코아물질은 주로 액체이다[16-21]. 물리적 방법중 마이크로 캡슐화에서 일반적으로 응용되고 있는 것은 spray drying 방법으로 뜨거운 불활성 가스의 분위기 속에 에멀전 또는 현탁액의 분무로 캡슐화를 행하는데 이때 얻어진 캡슐화 입자의 직경은 1~10 μ m 정도다. 두번째로는 원심분리법을 이용하는 것으로 고속의 회전속에서 코아물질이 벽막물질의 얇은 막에 의해 코팅이 된다. 이 방법은 비교적 큰 입자(8mm 이상)를 코팅하는데 사용되며 입자크기가 매우 고르게 된다. 세번째로 fluidized bed coating 방법인데 잘게 분쇄된 고체 코아물질을

공기흐름속에 놓고 벽막물질을 분사시켜 캡슐화 시키는 방법이며 입자의 크기는 직경이 40 μ m 정도이고 약학, 화학, 종자 그리고 식품등의 캡슐화에 이 방법이 많이 사용된다. 네번째로 vacuum encapsulation은 고진공하에서 비휘발성 코아물질인 고체를 코팅하는 방법으로 벽막물질을 진공상태에서 휘발시켜 차가운 코아물질에 응축시켜 코팅을 하며 캡슐화된 입자의 크기는 10 μ m~25mm이다[22]. 이러한 방법의 단점은 대부분의 고분자 물질은 진공에서도 휘발되지 않고 높은 온도에서 분해되기 때문에 벽막물질이 고분자인 경우에는 사용할 수가 없다.

지금까지 마이크로 캡슐화법은 복합재료 제조를 위한 무기물 입자의 표면처리보다는 주위환경(산소, 빛, 습기)으로부터 코아의 보호, 화학반응으로부터 반응성 코아의 보호, 촉감 및 성질 개선, 제약 또는 살충제 등의 방출량 조절, 밀도의 증가 조절 그리고 마이크로 캡슐 표면으로의 관능기 도입등에 사용되어 왔다[23-26].

마이크로캡슐화에 관한 연구로서 polyethylene wax와 HDPE 및 Lonply로 마이크로캡슐화된 탄산칼슘을 고분자 매트릭스로 HDEP와 PP에 분산충전시켜 이들 복합체의 기계적 물성에 대한 마이크로캡슐화 효과를 이미 보고된 바가 있다[31].

본 연구에서는 이들 연구를 토대로하여 무기물 입자로 glass beads를 사용하고 벽막 고분자로 ethylene-methacrylic acid copolymer(EMAA), ethylene-acrylic acid copolymer(EAA)를 이용하였다. 유기용매계를 사용한 상분리법으로 마이크로 캡슐을 제조하여 polyolefin계의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)에 충전하여 복합재료를 제조하였다. 제조된 복합재료의 물성을 역학적, 동역학적 측정방법을 통해 비교, 고찰함으로써 마이크로캡슐화에 의한 표면처리의 효과를 조사연구 하였다.

2. 실 험

2.1. 시료 및 시약

HDPE는 호남석유(주)의 제품인 Grade 2200-J (M.I=5.0(g/min), Density=0.968)이고, Glass beads는 평균입경이 300mesh로 질산과 황산용액으로 표면의 불순물을 제거하여 사용하였고, wall material로 사용한 EMAA는 Du Pont사의 ACR 0910(density=0.934)이며 EAA는 DOW Chemical의 PRIMACOR(density=

0.947)를 사용하였다. 기타 시료 및 시약은 시판되고 있는 일급 또는 특급품을 추가정제하지 않고 사용하였다.

2. 2. Glass bead의 microencapsulation

유기용매의 complex coacervation에 의한 상분리법은 양용매와 빈용매의 온도에 따른 매트릭스의 용해도 차이를 이용하여 무기물 입자표면에 유기 고분자를 침적시키는 방법으로 Table 1에서와 같이 각각 여러가지 함량으로 캡슐화된 glass beads를 얻었다. Wall material인 EMAA 또는 EAA를 양용매인 xylene에 125℃에서 완전용해한 후에 코아몰질인 glass beads를 첨가하고 교반을 한 후 빈용매인 2-ethoxyethanol을 첨가하여 상분리시켰다. 2-Ethoxyethanol의 첨가가 끝난 후 교반시키면서 천천히 실온으로 냉각시킨 후에 12시간 동안 안정화를 시켰다. 안정화시킨 캡슐화된 glass beads는 감압하에서 여과하고 진공건조시켰다.

2. 3. Microcapsule의 형성분석

Complex coacervation에 의한 상분리법으로 얻어진 glass beads의 microcapsule의 형성 여부가 구조를 확인하기 위하여 전자현미경(Scanning Electron Microscope, Jeol JSM-350CF)과 IR(Perkin Elmer 1430)로 조사하였다. 또한, 캡슐화된 glass beads를 열분석에 의해 벽막물질의 흡착량과 흡착률을 정량조사하였다.

2. 4. 시편제작

Encapsulation된 glass beads를 충전한 HDPE 복합재료의 기계적, 동역학적 성질을 측정하기 위하여 캡슐화된 glass beads와 HDPE를 two-roll mixer를

사용하여 130℃에서 8분간 혼합하였다. 이때 glass beads의 충전량은 HDPE의 10wt%, 20wt% 및 30wt%로 변화시켰다.

Glass beads와 HDPE 혼합물을 제립화(pelletizing)한 다음 역학적, 동역학적 물성을 측정하기 위해 hot press를 이용하여 190℃에서 10분간 450psi로 가열 압축하여 각 실험항목에 적합한 두께의 sheet를 제조한 다음 규격시편을 채취하였다.

2. 5. 역학적 물성과 동적 점탄성의 측정

역학적 물성인 tensile strength와 tensile modulus를 측정하기 위하여 시편의 크기는 10mm×50mm×0.3mm로 준비 하였고 측정조건은 cross head speed가 10mm/min, chart speed는 300mm/min로 하고, gage length는 25mm로 하여 측정하였다. 10회 반복 측정한 후 평균값을 산출하였다.

동역학적인 물성의 측정은 rheovibron을 이용하여 tanδ를 직접 측정하였으며, 저장 탄성율(E')과 손실 탄성율(E'')은 다음식에 의해 계산하였다.

$$E' = 1E^* \cdot \cos[\tan^{-1}(\tan \delta)] \quad (1)$$

$$E'' = 1E^* \cdot \sin[\tan^{-1}(\tan \delta)] \quad (2)$$

$$E^* = \frac{2}{A \cdot D \cdot K} \times \frac{L}{S} \times 10^9 \text{dyne/cm}^2$$

A : Amplitude factor

D : Dynamic force

K : Error displacement constant

L : Sample length

S : Cross-sectional area

이때 시편의 크기는 3mm×30mm×0.3mm 이었으며 승온속도는 1℃/min로 유지하면서 -170~130℃까지 11Hz에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Microcapsule의 형성확인

유기용매의 complex coacervation에 의한 상분리법으로 glass beads를 캡슐화 하였을때, glass beads에 침적된 EMAA와 EAA의 상태를 전자현미경으로 조사한 결과를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 캡슐화 비율이 커질수록 glass beads의 표면에 wall material에 의해 두껍게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 그러나 HDPE를 wall material로 사용하여

Table 1. The Formulation of Glass Bead Encapsulation

(unit : g)				
Ratio (G.B : W.M)	C.M ^a C.B ^a	W.M ^b EAA(or EMAA)	G.S ^c Xylene	N.S ^d E.E ^e
20:1	50.00	2.50	400.0	300.0
15:1	50.00	3.33	400.0	300.0
10:1	50.00	5.00	400.0	300.0
8:1	50.00	6.25	400.0	300.0

^aC.M. : Core material

^bW.M. : Wall material

^cG.S. : Good-solvent

^dN.S. : Non-solvent

^eG.B. : Glass bead

^eE.E. : 2-Ethoxyethanol

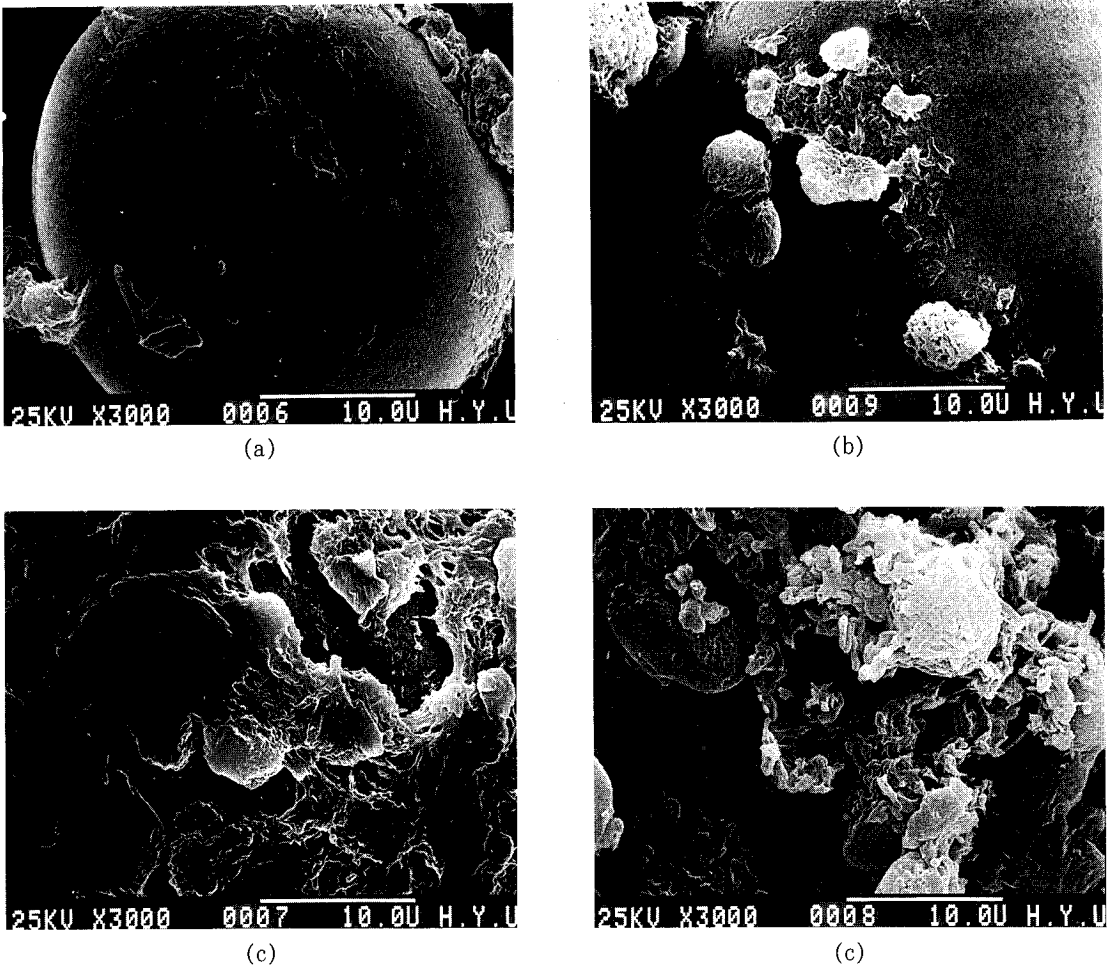


Fig. 1. SEM photographs of the microencapsulated glass bead with EMAA.

- (a) Glass bead : EMAA = 20:1 (b) Glass bead : EMAA = 15:1
 (c) Glass bead : EMAA = 10:1 (d) Glass bead : EMAA = 8 : 1

300mesh glass beads를 microencapsulation 시키려고 하였으나 EMAA와는 달리 glass beads 표면에 침적하지 않고 HDPE 자체로 침전이 되어 glass beads의 캡슐화가 이루어지지 않았다. 이것은 glass beads 표면이 약한 친수성을 갖기 때문으로 생각되어 silane coupling agent로 표면처리를 하여 친유성을 높였으나 HDPE 캡슐화 glass beads를 얻는 데는 실패하였다.

EMAA와 EAA로 각각 캡슐화된 glass beads를 연소시켜 microencapsulation에 의해 glass beads에 캡슐화된 wall material의 함착량을 측정하고, 이론치

와 비교하여 실제로 함착된 양을 Table 2와 3에 각각 표시하였는데 88%~99%의 매우 높은 함착율을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Glass beads에 함착된 wall material을 정성적으로 분석하기 위하여 캡슐화된 glass beads를 IR-spectroscopy로 조사하였다. Fig. 3와 Fig. 4는 각각 EMAA로 캡슐화된 glass beads와 EAA로 캡슐화된 glass beads의 IR-spectrum이다. 반응조성비가 증가할수록 copolymer인 wall material의 carbonyl 흡수 band가 1700cm^{-1} 에서, polyethylene과 polyethylene copolymer에 나타나는 특성 흡수 band가 2900cm^{-1}

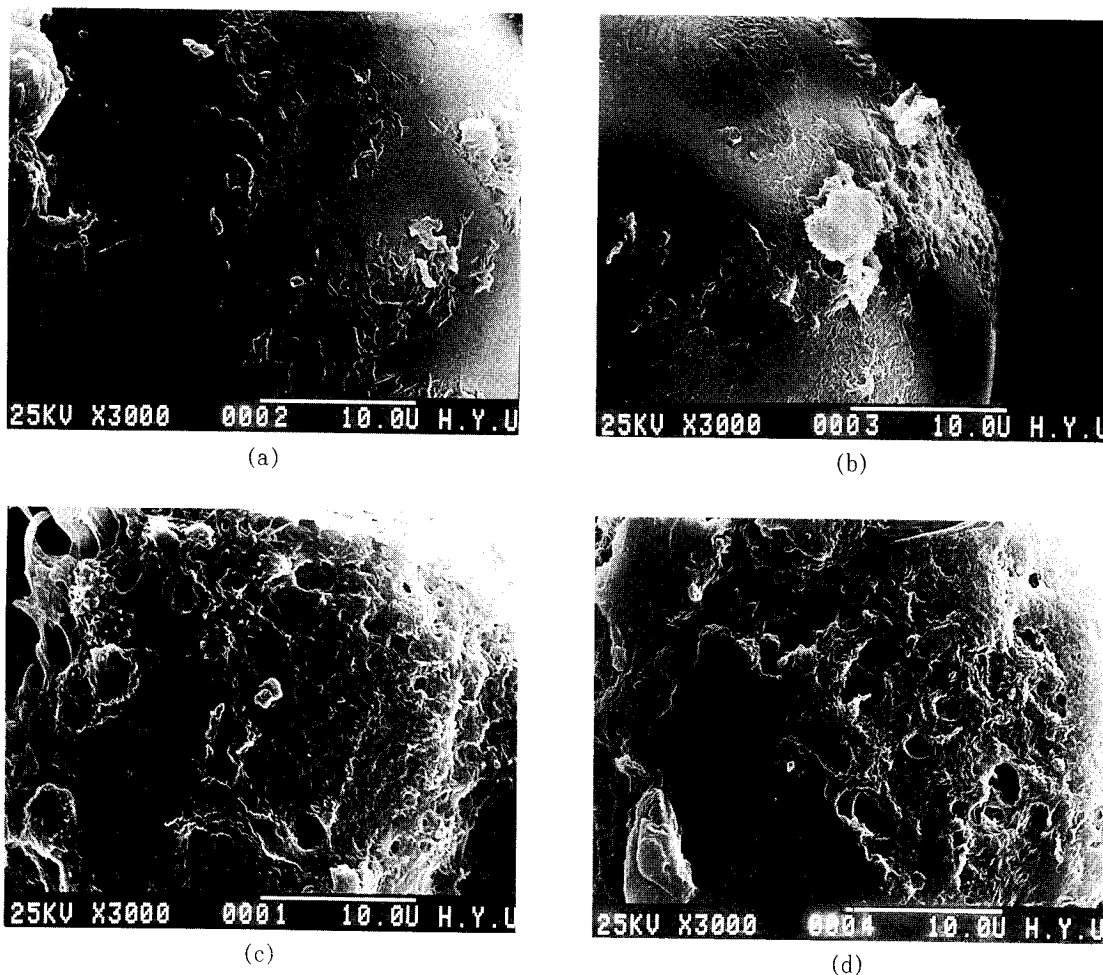


Fig. 2. SEM photographs of the microencapsulated glass bead with EAA.

- (a) Glass bead : EMAA = 20:1
- (b) Glass bead : EMAA = 15:1
- (c) Glass bead : EMAA = 10:1
- (d) Glass bead : EMAA = 8 : 1

Table 2. Absorption Percent of Wall Material, EMAA on Encapsulated Glass Bead

Ratio G.B* : EMAA	EP ^b (g)	EMW ^c (g)	TEM ^d (g)	AP ^e
20:1	3.9936	0.1887	0.1902	99.2%
15:1	4.3289	0.2625	0.2706	97.0%
10:1	3.6425	0.3201	0.3311	91.2%
8:1	2.7042	0.2734	0.3005	91.0%

*G.B : Glass bead
 *EP : Encapsulated glass bead
 *EMW : EMAA weight on glass bead
 *TEM : Theoretical EMAA weight
 *AP : Absorption percent

Table 3. Absorption Percent of Wall Material, EAA on Encapsulated Glass Bead

Ratio G.B* : EMAA	EP ^b (g)	EMW ^c (g)	TEM ^d (g)	AP ^e
20:1	4.3835	0.2013	.2087	96.4%
15:1	4.6982	0.2101	0.2936	88.6%
10:1	5.5167	0.4660	0.5015	92.9%
8:1	4.1648	0.4287	0.4628	92.6%

*G.B : Glass bead
 *EP : Encapsulated glass bead
 *EMW : EAA weight on glass bead
 *TEM : Theoretical EMAA weight
 *AP : Absorption percent

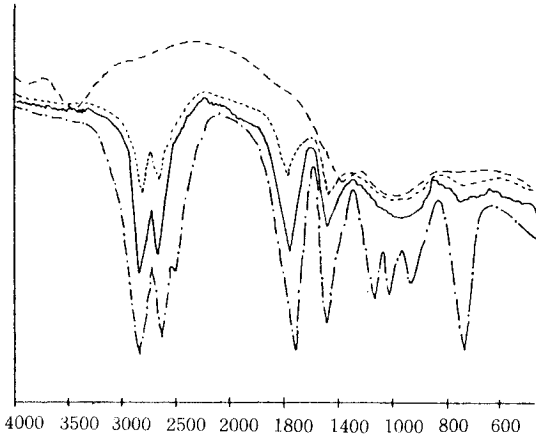


Fig. 3. IR spectra of the microencapsulated glass bead with EMAA.

(---)Glass bead, (—)Microencapsulated glass bead(8:1), (···)Microencapsulated glass bead(20:1), (- · -)EMAA

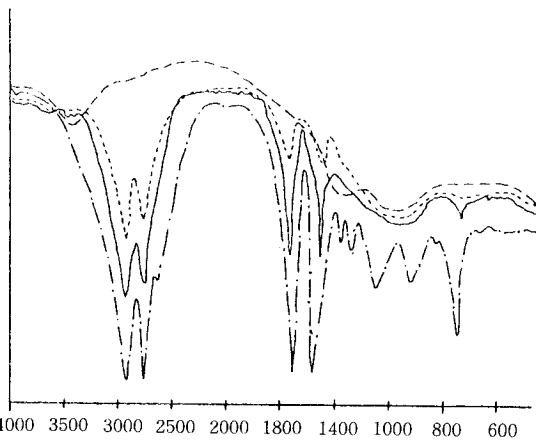


Fig. 4. IR spectra of the microencapsulated glass bead with EAA.

(---)Glass bead, (—)Microencapsulated glass bead(8:1), (···)Microencapsulated glass bead(20:1), (- · -)EAA

근처에서 증가하는 것으로 보아 glass beads의 wall material 두께가 증가되는 것을 정성적으로 확인할 수 있었다.

3. 2. 역학적 물성

무기물/고분자 매트릭스 간의 계면 접착력 향상으로 인한 무기입자의 마이크로 캡슐화 효과를 측

정하기 위하여 벽막물질 종류와 캡슐화 조성비에 따른 역학적 물성을 조사하였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 [EMAA-glass beads] HDPE(EM-G-H)복합계의 캡슐화 조성비에 따른 인장강도의 변화를 나타내고 있다. 캡슐화 비율이

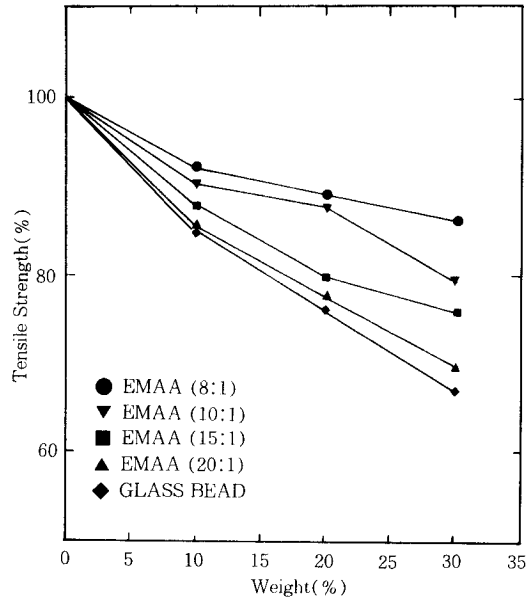


Fig. 5. Tensile strength vs. encapsulated glass bead contents of HDPE-glass bead composites.

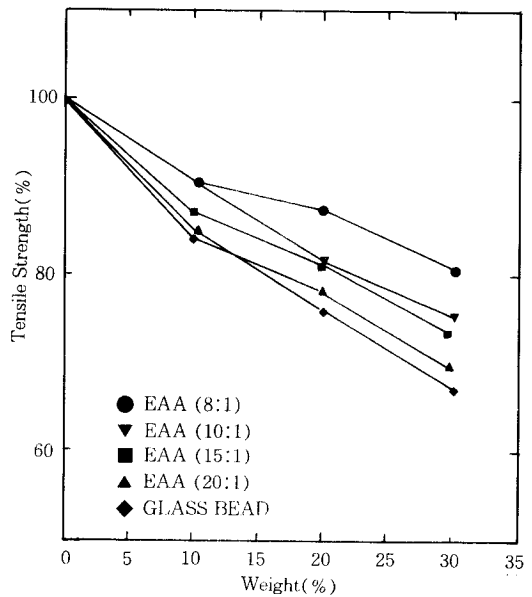


Fig. 6. Tensile strength vs. encapsulated glass bead contents of HDPE-glass bead composites.

높아질수록 순수 매트릭스인 HDPE의 인장강도에 접근함을 볼 수 있다. 캡슐화 반응 조성비가 8:1인 glass beads를 HDPE에 30% 충전할 경우 인장강도는 wall material이 EMAA, EAA 두경우 모두 각각 순수 HDPE인장강도의 86%와 81% 값을 유지하고 있음을 알 수 있었으며 두 벽막물질을 비교할때 EMAA가 EAA보다 더 좋은 결과를 나타내고 있다.

인장 탄성율은 인장강도와와는 달리 매트릭스에 무기충전제를 첨가하면 물성이 향상되며 무기충전제와 매트릭스간의 계면접착력을 증가시키면 인장탄성율이 더 향상된다. Fig. 7과 Fig. 8은 캡슐화 조성비에 따른 각각(EM-G-H)와 (EA-G-H)의 인장탄성율의 변화를 나타내었다. 캡슐화 반응조성비가 8:1인 glass beads를 HDPE에 30% 충전할 경우 인장 탄성율은 wall material이 EMAA, EAA일 때 각각 순수 HDPE 인장 탄성율의 155%, 145%로 캡슐화하지 않은 glass beads를 사용한 것에 비해서 3~4배의 증가를 나타내었다. 캡슐화 반응조성비가 증가할수록 인장강도의 저하가 감소하고 인장 탄성율의 증가가 커지는 것은 복합재료의 역학적 성질이 계면의 성질에 크게 영향을 받기 때문이다. 사용한 wall material은 carboxylic acid 기능을 갖고 있기 때문에 glass beads표면에 존재

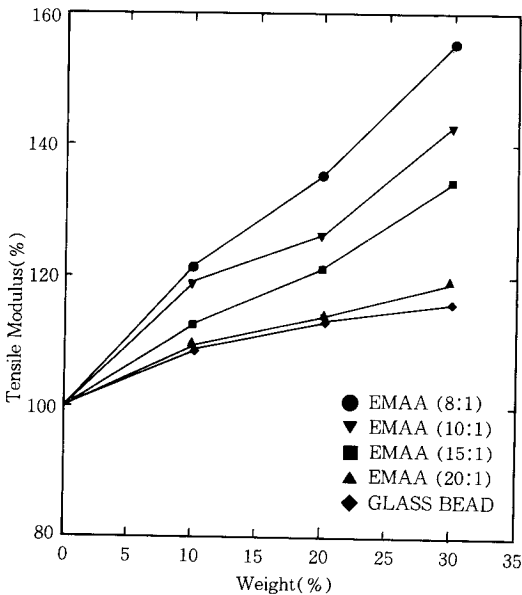


Fig. 7. Tensile modulus vs. encapsulated glass bead contents of HDPE-glass bead composites.

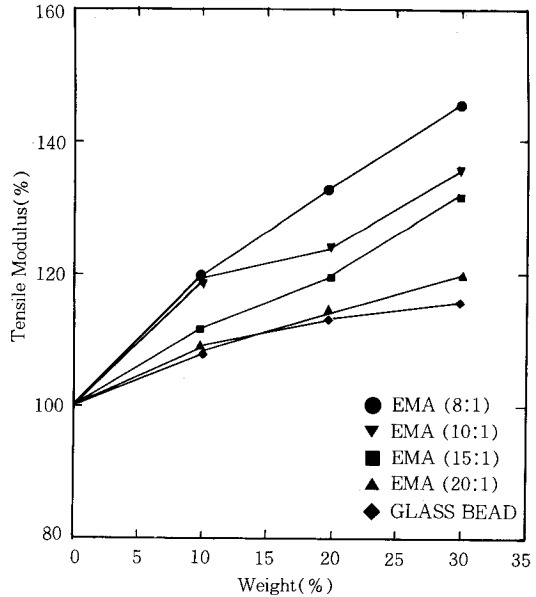


Fig. 8. Tensile modulus vs. encapsulated glass bead contents of HDPE-glass bead composites.

하는 hydroxyl group과 반응하여 화학적 결합을 하며 또한 glass beads의 요철모양의 표면에 wall material이 침적될때 anchoring 효과에 의해서 계면 접착력이 향상되고 wall material에 polyethylene의 segment 구조가 많이 존재하여 매트릭스로 사용한 HDPE와 사용성이 좋아서 캡슐화된 glass beads가 분산이 잘 되었기 때문이라고 생각된다.

따라서 이들의 상용성을 조사하기 위하여 각각의 캡슐화 비율에 따라 glass beads에 캡슐화된 wall material의 양과 매트릭스인 HDPE와 blend하여 DSC에 의한 융점을 조사하였다. Fig. 9는 HDPE, EMAA, EAA 및 블렌드물 HDPE/EMAA (100:15), HDPE/EAA(100:15)의 DSC thermogram을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 두경우 모두 HDPE와 각각의 융점 중간에 단일 melting peak를 가지므로 매트릭스인 HDPE와 wall material인 EMAA, EAA가 상용성이 있음을 확인 할 수 있다.

3. 3. 동역학적 성질

Fig. 10과 Fig. 11은 각각(EM-G-H)와 (EA-G-H)의 온도에 대한 저장탄성율(E')과 손실 탄성율(E'')을 나타낸 그림이다. 표면처리하지 않은 glass

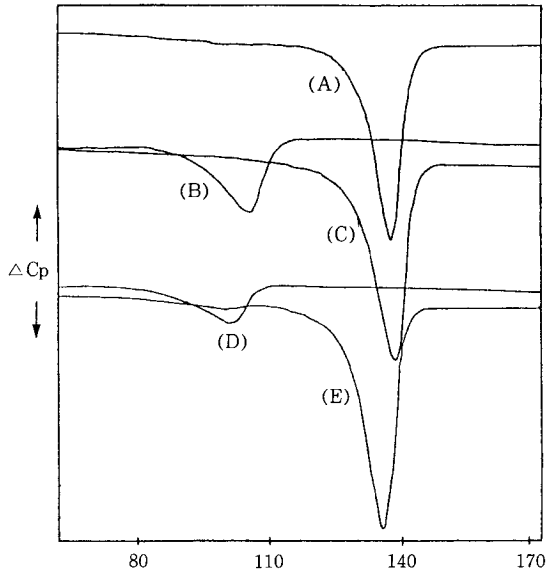


Fig. 9. DSC curves of the EMAA, EAA, EMAA-HDPE, EAA-HDPE, HDPE.
 (A) EMAA-HDPE, (B) EMAA, (C) HDPE,
 (D) EAA, (E) EAA-HDPE

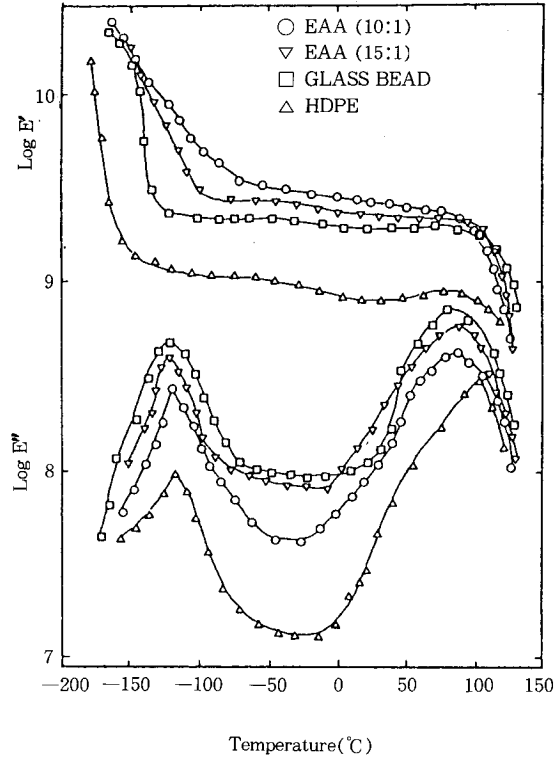


Fig. 11. Dynamic modulus of HDPE filled with EAA microencapsulated glass bead.

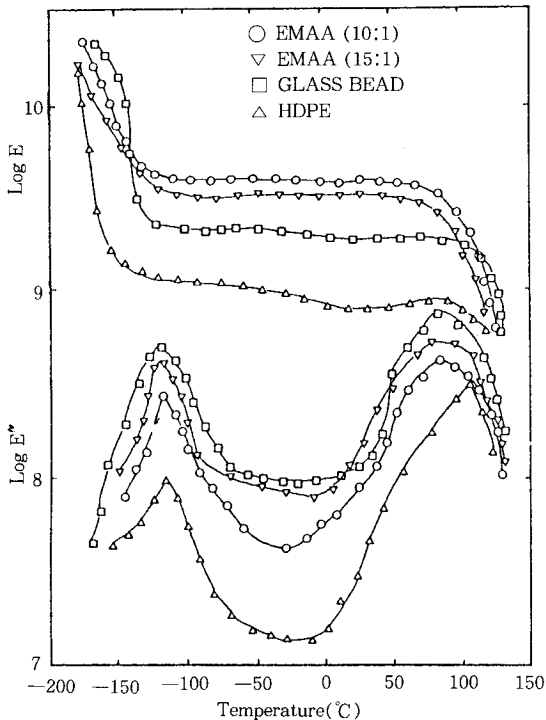


Fig. 10. Dynamic modulus of HDPE filled with EMAA microencapsulated glass bead.

beads와 캡슐화 glass beads를 각각 충전한 경우를 비교해 보면 캡슐화 glass beads를 충전한 경우가 저장 탄성율이 크고, 또한 캡슐화 비율이 커질수록 저장 탄성율이 크게 나오는 것은 상용성의 향상과 wall material과 glass beads표면의 화학적 결합에 의한 계면접착력이 증가하였기 때문인데 이는 앞의 Fig. 5, 6의 결과와 일치한다.

Fig. 12와 Fig. 13은 각각(EM-G-H)와 (EA-G-H)의 온도에 대한 $\tan\delta$ 곡선을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 순수 매트릭스에 비해 glass beads를 충전시킨 경우의 최대 $\tan\delta$ 값이 증가하며, 캡슐화 비율이 증가할수록 최대 $\tan\delta$ 값이 감소하고 있음을 보여준다. 이는 캡슐화 하지 않은 glass beads를 충전한 경우 저장탄성율에 비해 손실탄성율이 크고, capsule화 비율이 클수록 저장탄성율과 비교해 손실탄성율이 작기 때문인데, 캡슐화에 의하여 glass beads가 매트릭스인 HDPE에 분산이 더욱 잘 되고 있음을 뜻한다. 이는 $\tan\delta$ 값이 저하하면 분산성

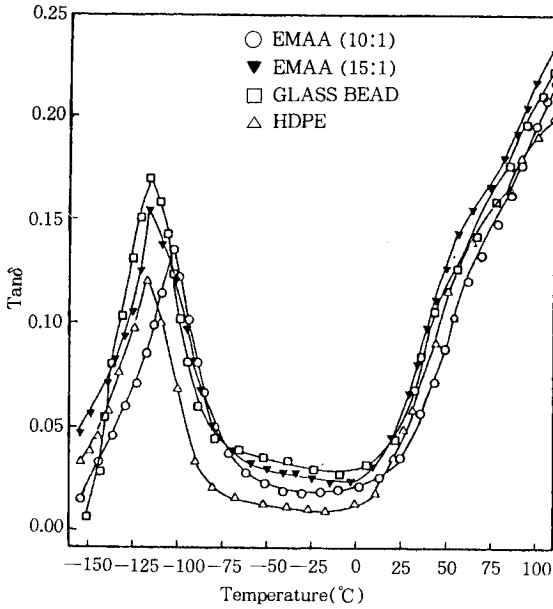


Fig. 12. Loss tangent vs. temperature of HDPE filled with microencapsulated glass bead.

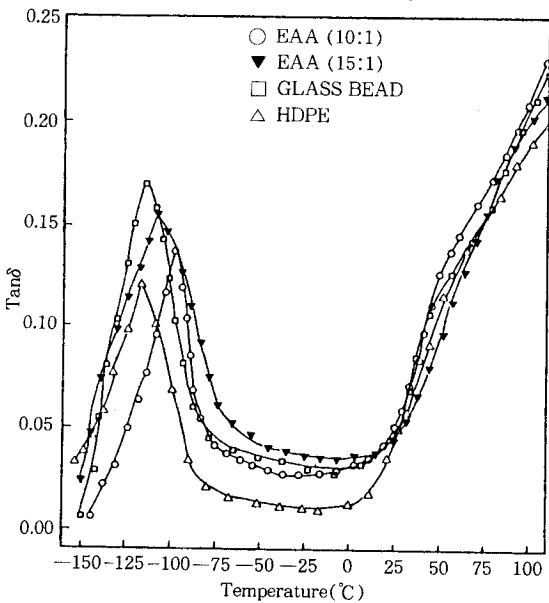


Fig. 13. Loss tangent vs. temperature of HDPE filled with microencapsulated glass bead.

을 반영한 다른 일반적인 사실과 잘 부합하고 있다. 또한 캡슐화 비율이 증가할수록 일반적으로 α 분산 즉 T_g 를 나타내는 $\tan\delta$ peak의 위치가 고온으로 이동함을 관찰할 수 있는데, 이것은 계면의 접착이 좋은 것일수록 glass beads입자가 매트릭스 분자쇄의 열운동

을 더 방해하기 때문이라고 생각된다. 또한 이 $\tan\delta$ 의 곡선에 있어서도 α 분산 부근에서 단일 peak로 나타나 있는 것으로 보아 Fig. 9에서 얻어진 DSC 결과와 마찬가지로 HDPE와 wall material인 EMAA 및 EAA가 상용성이 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

입자 분산계 복합재료에 있어서 glass beads 계면의 친화성과 분산성을 개선하기 위해서 유기용매에서 complex coacervation에 의한 상분리법을 이용하여 glass beads를 microencapsulation하였다.

Glass beads의 캡슐화 상태는 wall material비가 커질수록 좋아지는 것을 SEM으로 관찰하였으며 연소법에 의하여 wall material을 분해시켜 측정된 흡착율은 88~99%로 매우 높았다.

표면처리를 하지 않은 glass beads를 30% 충전시킨 경우 인장강도는 순수 매트릭스보다 33% 감소하였고 인장 탄성율은 15% 증가하였지만 같은 비율로 충전한 캡슐화 반응조성비가 8:1인 glass beads인 경우 인장강도의 감소는 wall material이 EMAA, EAA일때 각각 14%, 19%로 감소의 폭이 적어졌으며 인장 탄성율 증가는 55%, 45%로 표면처리하지 않은 경우가 glass beads를 충전한 경우보다 3~4배의 증가를 나타내었다.

동역학적 결과로부터 캡슐화 glass beads를 충전한 결과 $\tan\delta$ peak값의 저하와 고온이동으로부터 매트릭스내의 분산성과 접착성이 향상되었음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1991년도 과학재단 연구비 지원(911-0307-011-2)에 의해서 이루어진 것으로 심심한 사의를 표합니다.

참고문헌

1. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", 2, p.379, Marcel Dekker, New York, 1974.
2. 本吉正信, *Plastic Age*, 8, 67(1975).
3. D. H. Solomon, *色材*, 47, 17(1974).

4. G. H. Fallick *et al.*, *Mod. Plastics*, **45**, 143 (1968).
5. 特公昭 49-20739, G.E.
6. B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3565(1983).
7. Gerald A. McFarren *et al.*, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 46(1977).
8. Takuo Nakatsuka *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1985(1979).
9. Kazuta Mitsuishi *et al.*, *Polymer Digest*, **8**, 27 (1984).
10. 特公昭 49-2974, 旭化成
11. 特開昭 48-7088, 三夢油化
12. O. Cada, N. Smela, *Adhesion*, **18**, 198, 2029 (1974).
13. R. A. Steinkamp *et al.*, *SPE Journal*, **29**, 34 (1973).
14. 笹木勳 *et al.*, 高分子論文集, **33**, 162(1976).
15. 笹木勳 *et al.*, 高分子論文集, **33**,
16. M. Haseghwa, K. Arai, and S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3117(1987).
17. K. Arai, M. Arai, S. Iwasaki, and S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1203(1981).
18. M. Haseghwa, K. Arai, and S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3231(1987).
19. K. Arai, M. Arai, and S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2811(1990).
20. J. Berg, D. Sundberg, and B. Kronberg, *H. Microencapsulation*, **6**, 327(1988).
21. J. W. Beyger and J. G. Nairn, *J. Pharm. Sci.*, **75**, 6(1986).
22. *Encyclopedia of Polymer Sci. and Eng.*, 2nd ed., **9**, 724(1985).
23. Wolfgang Sliwka, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14**, 539(1975).
24. Jan E. Vandegaer, "Microencapsulation", Plenum Press, New York, 1973.
25. J. R. Nixon, "Microencapsulation", Marcel Dekker, New York, 1976.
26. Rober E. Sparks, "Microencapsulation, Encyclopedia of Polymer Sci. and Tech.", **15**, 470
27. 特開昭 57-184431, Joseph *et al.*
28. T. Yanaguchi *et al.*, 日本化學會誌, 1760(1980).
29. T. Yamaguchi *et al.*, 高分子論文集, **38**, 435 (1981).
30. Y. Nakhara, *Prog. Org. Coatings*, **5**, 115(1977).
31. 정덕영, "Physical Properties of Polyolefin Filled with Microencapsulated CaCO₃", *Polymer(Korea)*, **14**, 463(1990).