

표면처리된 탄산칼슘으로 충전한 HDPE의 물리적 성질

서 인 석 · 임 승 순 · 허 영 우

한양대학교 섬유공학과

(1988년 8월 10일 접수)

Physical Properties of HDPE Filled with Various Surface Treated CaCO_3

In Seok Seo, Sung Soon Im, and Young Woo Huh

Dept. of Textile Engineering, Han Yang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 10, 1988)

요약 : 분산계 복합재료에 있어서 계면의 친화성과 충전제의 분산성을 향상시키기 위해 탄산칼슘을 마이크로 캡슐화, 커플링제 처리(KR-TTS) 그리고 중합성 단량체(AA)에 의한 표면처리로 각각 처리하였다. 표면처리된 탄산칼슘을 충전시킨 HDPE의 물리적 성질을 역학적, 유성학적, 동역학적 측정법으로 측정하여 각 표면처리의 효과를 조사하였다. 새롭게 도입한 마이크로 캡슐화법에 있어서 벽막고분자의 종류와 벽막고분자와 탄산칼슘의 사용비 그리고 충전제의 형태를 달리했을 때, 마이크로 캡슐의 형성능과 형태가 다소 차이를 보였다. 각 표면처리의 효과에 있어서, 계면의 친화성에 의존하는 역학적 성질과 동역학적 성질은 중합성 단량체(AA)에 의한 표면처리, 마이크로 캡슐화, 커플링제 처리(KR-TTS)의 순서로 그 효과를 나타내었다. 그리고 분산성에 의존하는 유성학적 성질은 커플링제 처리(KR-TTS), 마이크로 캡슐화, 중합성 단량체(AA)에 의한 표면처리의 순서로 그 효과를 보였다.

Abstract : The CaCO_3 was treated with microencapsulation, coupling agent (KR-TTS) and acrylic acid monomer to improve the adhesion of interface and dispersion of fillers in the particulated filler / polymer composite system. The physical properties of HDPE filled with surface treated CaCO_3 were measured by the mechanical, rheological and dynamic mechanical methods. And the effects of surface treatment were evaluated. In microencapsulation, it was known that formation ability and shape of microcapsules had more or less difference according to the used polymeric wall materials, ratios of formation and shape of fillers. In effects of surface treatment, mechanical and dynamic mechanical properties were improved in order of acrylic acid monomer treatment, microencapsulation and coupling agent (KR-TTS) treatment. On the other hand, rheological properties were improved in order of coupling agent treatment, microencapsulation and acrylic acid monomer treatment.

서 론

최근 자원의 고도이용에 의한 고부가 가치화와 이에따른 물성의 다양화가 요구되어 각종 복합재료, 특히 무기물 입자-유기고분자로 형성되는 분산계 복합재료에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이들 분산계 복합재료에 있어서 무기물입자와 유기고분자와의 성질이 현저히 다르기 때문에 소재간의 친화성 및 무기물입자의 분산상태등이 물성결정의 중요한 요인이 된다.¹ 따라서, 무기물입자의 표면처리뿐만 아니라 매트릭스인 고분자의 개질도 행하여지고 있다.² 현재까지 알려진 무기물입자의 표면처리로는 표면코팅(무기질 코팅,³ 유기질코팅^{4,5}), 커플링제 처리⁶⁻⁹ (silane계, titanate계), 중합성 단량체에 의한 표면처리^{10,11} 등이 있으며, 매트릭스 고분자의 개질은¹²⁻¹⁵ 극성화, 관능기의 도입, 공중합체의 활용 등이 있다. 무기물입자의 표면처리에 대해 커플링제 처리와 중합성 단량체에 의한 표면처리등은 많이 활용되고 있으나, 커플링제 처리는 무기물입자의 표면 특성에 따라 사용이 제한되며, 예로 탄산칼슘의 표면처리에 많이 이용되고 있는 titanate계 커플링제는 인장강도와 탄성율을 저하시키기도 한다. 그리고 중합성 단량체에 의한 표면처리는 역학적 성질을 향상시키나 점도상승등으로 인한 가공성에 문제가 있다. 따라서 마이크로 캡슐화법(microencapsulation)¹⁶⁻¹⁹에 의하여 무기물입자 표면처리의 새로운 방법을 모색하고자 한다. 원래 마이크로 캡슐화법은 주로 미립자나 미소액적에 유용한 성질을 부여하기 위하여 결정, 입자, 에멀전 또는 고체현탁액등으로 이루어진 코아(core) 부분을 천연 또는 합성고분자인 벽막물질(wall materials)로 일종의 코팅을 행하는 방법이다. 이제까지 마이크로 캡슐화법은 복합재료제조를 위한 무기물입자의 처리 보다는 주위환경(산소, 빛, 습기)으로부터 코아의 보호, 화학반응으로부터 반응성 코아의 고립, 촉감성질의 개선, 제약 또는 살충제 등의 방출량 조절, 밀도의 증감조절 그리고 마이

크로 캡슐 표면으로의 관능기도입등에 사용되어 왔다. 특히 미립자를 이용한 마이크로 캡슐의 형성에 있어서, Joseph²⁰등은 미립자에 얇은 고분자막을 형성한 뒤, 이 마이크로 캡슐표면에 미세첨가제(금속 플레이크, 형광 증백제, 자외선 흡수제 등)를 흡착시켜 미립자에 고기능을 부여하는 연구를 하였고, T. Yamaguchi^{21,22}등은 무기물입자 존재하에 비닐 단량체를 유화중합시켜 고분자로 균일하게 캡슐화된 무기물 입자를 이용한 새로운 복합충진제의 형성을 시도하였다. 또한 Y. Nakahara²³등은 계면반응법을 이용하여 무기질·중공·다공질·구형입자를 조제하였다. 그러나 이미 기술한 바와 같이 복합재료의 소재로 이용한 예는 거의 없는 형편이다.

본 연구에서는 무기물입자로 탄산칼슘을 사용하고 벽막고분자로 low molecular weight polyethylene (PE), polymethyl metacrylate(PMMA), polyvinyl acetate(PVA), polyacrylic acid(PAA)를 이용하여 유기용매계로부터의 상분리법으로 마이크로 캡슐을 형성하였다. 이 외에 커플링제 처리(titanate계의 KR-TTS처리)와 중합성 단량체에 의한 표면처리(acrylic acid(AA) 단량체 처리)를 행하여 범용성 고분자인 polyolefin계의 high density polyethylene(HDPE)에 충전하였다. 그리고 이렇게 얻어진 복합재료의 물성을 역학적, 유성학적, 동력학적 측정법을 통해 비교 고찰함으로써 마이크로 캡슐화에 의한 표면처리의 효과를 조사, 연구하였다.

실 험

시료 및 시약

HDPE는 호남석유(주) 제품의 grade 2200-J (MI=5.0(g/10min), Density=0.968)를 사용하였고, 무기물입자 탄산칼슘은 일신산업사 제품(평균입경 10 μ m)을 사용하였다. 기타 시료 및 시약은 시판되고 있는 일급 또는 특급품을 정제하지 않고 사용하였다.

무기물입자 표면처리

마이크로 캡슐화

유기용매계로부터 상분리법을 이용하여 저분자량 PE(Epolene-10, Mw=3,000, Eastman Kodak Co.), PMMA(Shinkolite P, Mitsubishi Rayon Co.), PVA(수지분 50%, Junsei Chemical Co.), PAA(Fluka AG)를 벽막고분자로 해서 탄산칼슘을 마이크로 캡슐화하였다. 유기용매계로부터 상분리법은 Fig. 1에 모식도를 나타낸 바와 같이 Table 1에 나타낸 비율로 각각의 고분자 용액을 형성한 뒤, 액중온도를 40~75℃로 유지하면서 탄산칼슘의 현탁액을 형성하였다. 이 현탁액중의 탄산칼슘은 벽막고분자용액의 흡착에 의하여 친유화되는데, 이 현탁액에 각 고분자에 대한 빈용

매를 첨가하면, Fig. 2의 모식도와 같이 coacervate 액적이 친유화된 탄산칼슘표면상으로 흡착된다. (Fig. 2의 step I). 이를 1~3℃의 온도로 강하시켜 장시간 유지시킨 후, 여과, 진공건조하면 마이크로 캡슐이 형성된다. Fig. 2의 step II는 형성된 마이크로 캡슐의 상태를 나타낸 것이고, ①, ②, ③은 가능한 coacervate 액적의 크기와 집합상태를 분류한 것이다.

커플링제 처리

KR-TTS로 처리하는데 있어서 1wt%의 KR-TTS (isopropyltriisostearoyl titanate, KENRICH Petrochemicals)를 포함하는 *n*-hexane 용액에 탄산칼슘을 침지하여 서서히 교반하면서 12시간 처리한 뒤, 건조하여 표면처리한 탄산칼슘을 얻었다.

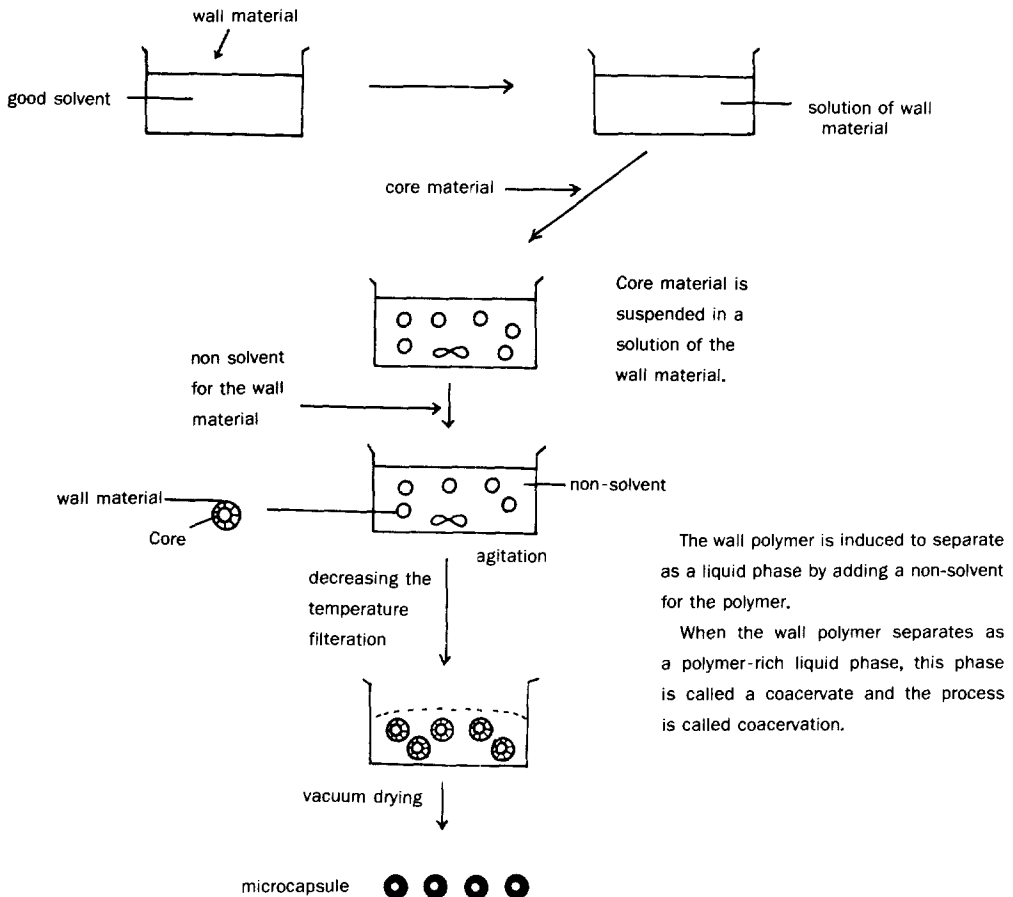


Fig. 1. Schematic diagram of phase separation method using organic solvent.

Table 1. Ratios of Microcapsule Formations by Weight.

	Core materials	Wall materials	Good solvent	Non-solvent
	CaCO ₃	Polyethylene	Xylene	Ethanol
Experiment I	i) 1	1	10	40
	ii) 2	1	10	40
	iii) 3	1	10	40
	iv) 4	1	10	40
	v) 9	1	10	40
Experiment II	CaCO ₃	PMMA	Benzene	Polydimethylsiloxane
	1	2	10	40
Experiment III	CaCO ₃	PVA	MEK	n-hexane
	9	1	10	40
Experiment IV	CaCO ₃	PAA	dil. aq. sodium hydroxide	Acetone
	9	1	10	40

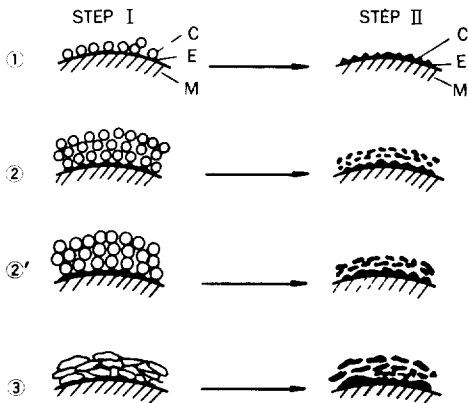


Fig. 2. Adsorption model of coacervate droplet.

C : coacervate droplet

E : first adsorbed polymeric wall materials
in the surface of core

M : core material

중합성 단량체에 의한 표면처리

탄산칼슘 100phr에 대해, 개시제로서 BPO(benzoyl peroxide, Junsei Chemical Co.)가 AA(Acrylic acid, Junsei Chemical Co.) 100phr에 2phr 비율로 첨가된, AA 3phr의 양을 소량의 아세톤에 용해시켜 이것을 탄산칼슘에 분산한 뒤, AA 단량체가 충분히 흡착되도록 24시간 방치하여 표면처리 탄산칼슘을 얻었다.

Compounding 및 시편제작

각각의 표면처리된 탄산칼슘을 자체 제작한 roll mixer를 이용하여 120℃에서 10분간 HDPE와 compounding하였다. 한편, 마이크로 캡슐화 처리에 있어서는, 탄산칼슘과 저분자량 PE가 9:1 (무게비)로 형성된 마이크로 캡슐을 선택해 compounding 하였다. 그리고 AA 단량체로 처리한 경우는 HDPE와 compounding할 때 HDPE 100phr에 대하여 BPO를 0.5phr첨가하여 탄산칼슘에 흡착되어 있는 AA가 compounding시 HDPE에 그라프트 되도록 하였다. 시편제작에 있어서는 compounding된 시료를 hot press(성형온도 190~200℃, 압력 3,000psi)로 압축성형하여 ASTM D2103에 준해 시편을 제작하였다.

마이크로 캡슐의 형성조사

마이크로 캡슐의 형성여부를 확인하기 위하여 전자현미경(Scanning Electron Microscope, Jeol JSM-35CF)으로 관찰하였고, 각 성형조건에 따른 캡슐화률(wt%)을 TGA(Dupont 1090)로 조사하였다.

물성시험

인장강도와 인장탄성률은 만능시험기 UTM-Ⅲ Tensilon(Toyobaldwin사 일본)을 사용하여 ASTM D882에 준해 측정하였고, 전단점성성질은 Instron사의 Capillary Rheometer로 직경

1.524mm이고, $L/D=33.3$ 인 capillary를 사용하여 측정하였다. 이때 측정온도는 190°C 였고, 전단속도는 $5\text{sec}^{-1}\sim 1,600\text{sec}^{-1}$ 이었다. 그리고 동력학적 특성은 $-150^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 11Hz에서 Rheovibron(일본 Orientec사)을 사용하여 측정하였으며, 각 시편의 파단면의 특성을 액체질소하에 냉각시킨 후 충격을 가해 파단시킨 절단면을 전자현미경(SEM)으로 관찰하여 조사하였다.

결과 및 고찰

마이크로 캡슐화

마이크로 캡슐을 형성하는 중에 충전제를 포함한 현탁액의 색이 다소 변화하는 것으로 벽막고분자에 의한 캡슐화의 진행을 예측할 수 있으나, 정확한 형성여부를 알기 위해 전자현미경을 사용하여

여 조사하였다. Fig. 3은 탄산칼슘에 대하여 상대적으로 저분자량 PE의 양을 변화시키면서 마이크로 캡슐화한 전자현미경사진이다. 사진에서 볼 수 있는바와 같이 벽막고분자의 coacervate 액적이 구형상의 탄산칼슘 표면에 다층형으로 잘 흡착하고 있음을 알수있으며 탄산칼슘의 양이 증가할수록 마이크로 캡슐화의 정도가 떨어지고 있음을 알수있다. 한편 Fig. 4에 나타난 것처럼 사용한 벽막고분자의 종류에 따라서도 마이크로 캡슐화의 정도와 형태가 다른 양상임을 보이는데 저분자량 PE나 PMMA를 사용한 경우가 PVA와 PAA를 사용한 경우보다 흡착정도가 좋았다. 이와같은 결과는 Fig. 5의 TGA curves에 의한 중량감소로 확인할 수 있는데, 앞에서 언급했듯이 벽막고분자의 흡착정도가 좋은 경우의 중량 감소가 더 크게 일어나고 있다. Fig. 6에는 판상입자인 perlite에 대한 마이크로 캡슐화의 결과를 나타내었는데 탄산

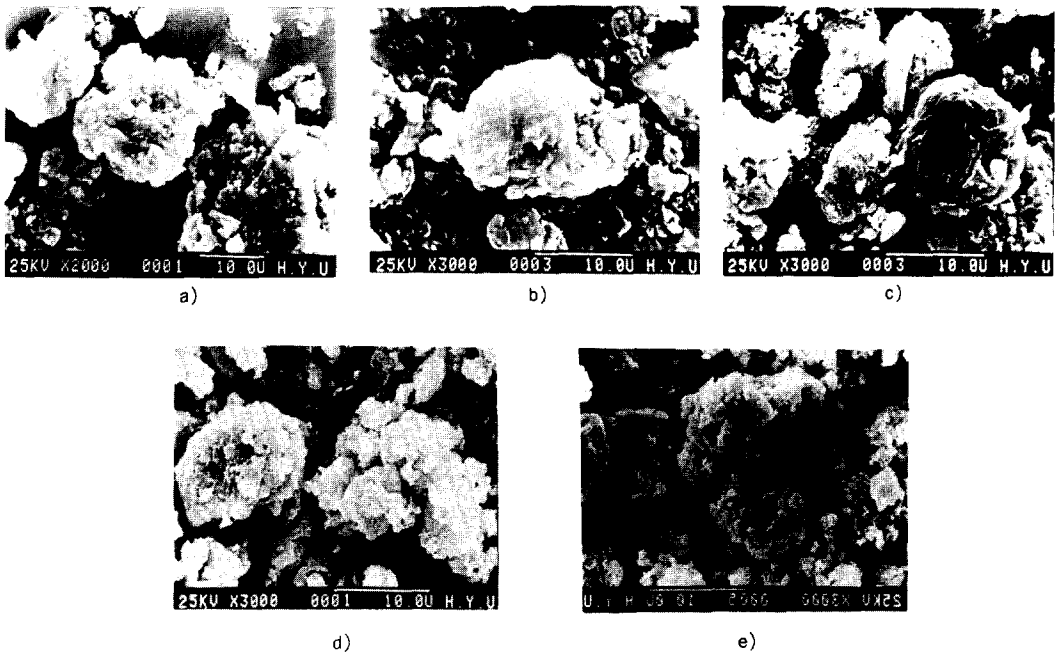


Fig. 3. SEM photographs of the microencapsulated CaCO_3 with PE.

- a) $\text{CaCO}_3 : \text{PE}=1:1$
- b) $\text{CaCO}_3 : \text{PE}=2:1$
- c) $\text{CaCO}_3 : \text{PE}=3:1$
- d) $\text{CaCO}_3 : \text{PE}=4:1$
- e) $\text{CaCO}_3 : \text{PE}=9:1$

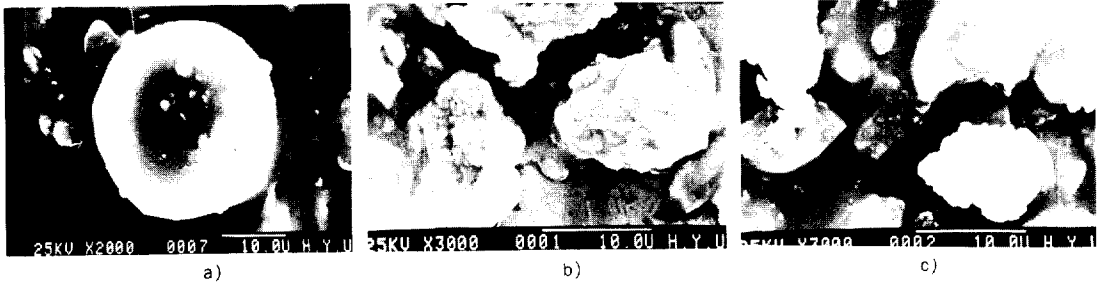


Fig. 4. SEM photographs of the microencapsulated CaCO_3 with PMMA, PVA and PAA.

a) CaCO_3 : PMMA=1:2 b) CaCO_3 : PVA=9:1
c) CaCO_3 : PAA=9:1

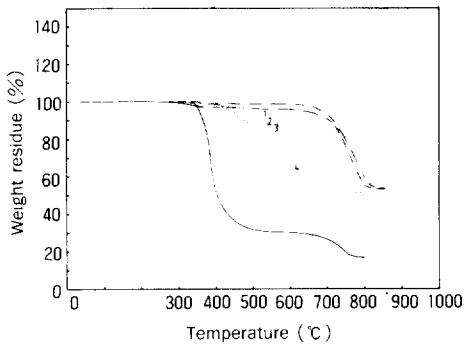


Fig. 5. TGA curves of microcapsules.

(.....) : CaCO_3 : PE=(1:9:1, 2:4:1, 3:3:1, 4:1:1), (—) : CaCO_3 : PMMA=1:2, (---) : CaCO_3 : PVA=9:1, (-.-.-) : CaCO_3 : PAA=9:1

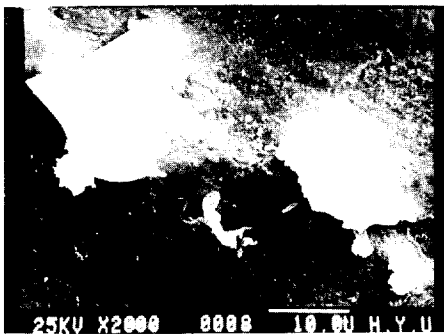


Fig. 6. SEM photographs of the microencapsulated perlite with PE. (Perlite : PE=1:1)

칼슘의 경우에 비하여 벽막고분자의 부분적인 흡착으로 볼 때, 마이크로 캡슐화가 이루어지지 않았음을 보이고 있다. 따라서 마이크로 캡슐화는

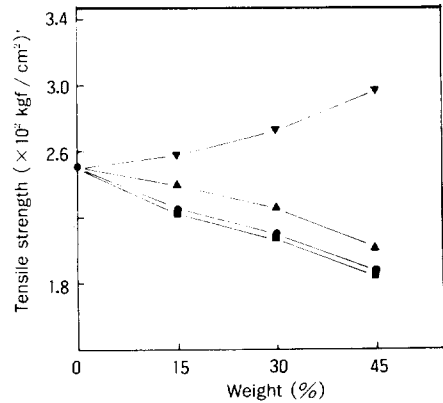


Fig. 7. Comparison of tensile strength of HDPE filled with CaCO_3 and surface treated CaCO_3 .

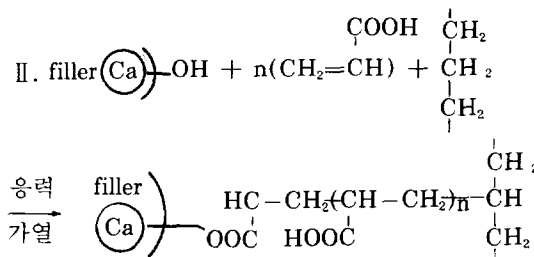
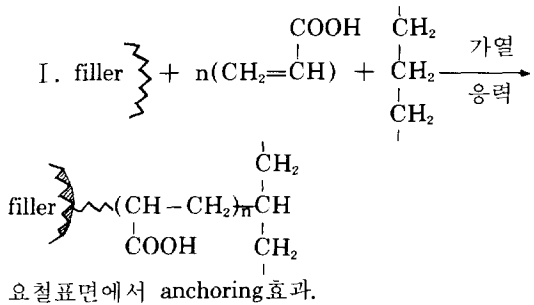
(●) : CaCO_3 , (▲) : microencapsulated CaCO_3 , (■) : KR-TTS treated CaCO_3 , (▼) : AA treated CaCO_3 .

구형상의 무기물입자에 보다 효과적임을 알 수 있었다.

역학적 성질

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 시료의 인장강도와 인장탄성률을 나타내었다. 무기물입자-유기고분자로 이루어지는 분산계 복합재료의 인장강도와 인장탄성률은 무기물 입자표면과 고분자간에 형성되는 계면의 성질에 영향을 받는다. Fig. 7에서 AA로 표면처리한 경우가 가장 높은 인장강도 값을 보이는데 이는 compounding 과정에서 탄산칼슘의 요철 표면에 흡착되어 있는 AA단량체가 중합되며 anchoring 효과를 유발시키는 한편 탄산칼슘 표면에 존재하는 수산기와 PAA간의 화학

적 결합이 형성될수 있는 가능성에 기인한다고 생각되나 명확하지는 않다. 결국, 이런 PAA와 HDPE의 그라프트 반응에 의해 탄산칼슘 입자와 고분자간의 물리·화학적 결합에 의한 계면층이 형성되기 때문에 높은 값을 나타냈다고 생각되어진다. 이들을 종합해서 가능한 계면층 형성의 기구를 모식적으로 나타내면 다음과 같다.



다음으로 마이크로 캡슐화 한 경우가 탄산칼슘이 단순히 충전된 경우에 비해 큰 값을 나타내는데 이는 탄산칼슘이 마이크로 캡슐화에 의해 저분자량 PE로 균일하게 둘러쌓여짐으로 화학결합을 이루고 있는 것은 아니지만, 탄산칼슘의 요철표면과 anchoring 효과를 발현시키는 등의 물리적인 흡착과 양호한 분산상태에 기인하는 것으로 생각된다. 이에 비해 titanate계 커플링제인 KR-TTS로 처리한 것은 강도면에서 큰 효과를 얻지 못하고 있어 HDPE를 매트릭스로 하는 복합계에서 역학적 물성의 개선에는 적합치 않음을 보이고 있다. Fig. 8의 인장탄성률의 경우도 Fig. 7의 결과와 마찬가지로 계면의 접착상태가 좋은 것일수록 큰 값을 나타내고 있다.

유성학적 성질

Fig. 9는 각 시료의 전단점성을 나타내었다. 전

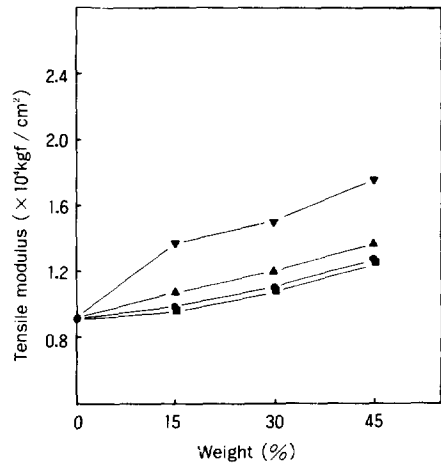


Fig. 8. Comparison of tensile modulus of HDPE filled with CaCO_3 and surface treated CaCO_3 . (●) : CaCO_3 , (▲) : microencapsulated CaCO_3 , (■) : KR-TTS treated CaCO_3 , (▼) : AA treated CaCO_3

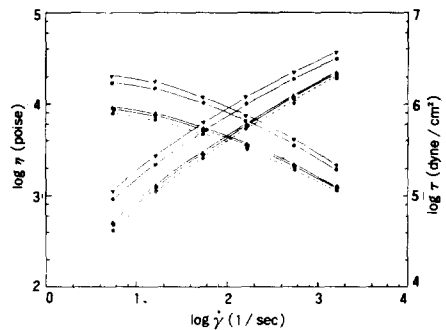


Fig. 9. Comparison of steady shear flow properties of HDPE filled with CaCO_3 and surface treated CaCO_3 (filled with 45 wt%). (●) : CaCO_3 , (■) : KR-TTS treated CaCO_3 , (▲) : microencapsulated CaCO_3 , (▼) : AA treated CaCO_3 , (○) : HDPE.

단점성은 시료의 가공성을 나타내는 척도로서 충전제의 분산정도가 큰 영향을 미친다. AA탄당체로 표면처리한 경우가 가장 높은 점도를 나타내고 있는데 이는 이미 기술한 바와 같이 탄산칼슘 표면에 다수의 $-\text{COOH}$ 기가 존재하여 서로 화

학적 결합이나 pseudo 결합을 형성할 수 있고 탄산칼슘이 서로 상호작용을 일으켜 aggregation을 형성하는 이차응집상태를 보일 수 있다. 따라서 aggregation내에 entrapped volume이 존재하게 되고 충전제의 총 겉보기 부피가 증가함으로써 점도가 증가한다고 할 수 있다. 그러나 이에 비해 KR-TTS를 처리한 경우나 마이크로 캡슐화한 경우는 미처리의 경우보다 낮은 점도를 보이는데 이는 탄산칼슘표면이 친유화됨으로서 탄산칼슘의 응집방지 및 매트릭스중에 탄산칼슘의 분산성이 향상된 결과라고 생각한다.

동력학적 성질

Fig. 10과 Fig. 11은 각각 시료의 저장탄성률(E'), 손실탄성률(E'')과 loss tangent를 나타내었다. 앞의 인장시험에 의한 결과와 같이 KR-TTS 처리, 미처리, 마이크로 캡슐화, AA단량체처리의 순으로 저장탄성률 및 손실탄성률이 높았는데 이는 각각의 표면처리 효과에 따른 계면의 접착정도를 시사하는 것으로 계면의 접착이 좋은 정도

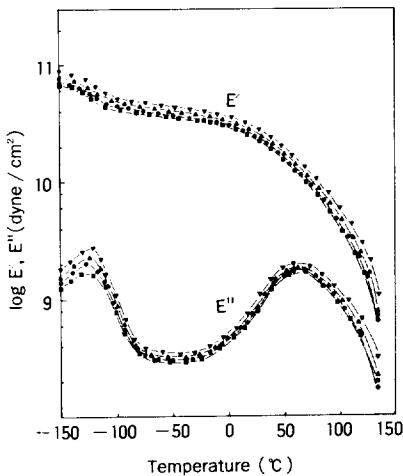


Fig. 10. Comparison of storage modulus and loss modulus vs. temperature of HDPE filled with CaCO_3 and surface treated CaCO_3 . (filled with 45 wt%)
(●) : CaCO_3 , (▲) : microencapsulated CaCO_3 , (■) : KR-TTS treated CaCO_3 , (▼) : AA treated CaCO_3 .

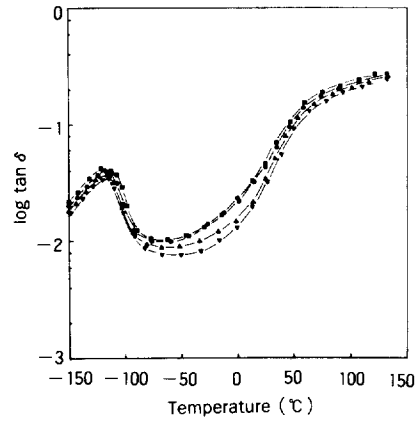


Fig. 11. Comparison of loss tangent vs. temperature of HDPE filled with CaCO_3 and surface treated CaCO_3 (filled with 45 wt%).
(●) : CaCO_3 , (▲) : microencapsulated CaCO_3 , (■) : KR-TTS treated CaCO_3 , (▼) : AA treated CaCO_3 .

에 따라 충전제의 탄성률이 매트릭스 고분자에 잘 전달되는 것으로 해석할 수 있다. 한편, 손실탄성률에서 $-116^\circ\text{C} \sim -125^\circ\text{C}$ 부근에 peak가 나타나는데, 이는 매트릭스 고분자인 HDPE의 유리전이를 나타내는 것으로 계면의 접착이 좋은 것일수록 peak가 고온부로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이는 loss tangent 결과에 의해 더 명확히 확인할 수 있는데, 즉 전이영역에서의 damping (내부마찰)은 분자고리의 micro-brownian운동의 시작 때문에 높아지며 그 주분산의 peak가 $-116 \sim -125^\circ\text{C}$ 부근에서 나타나고 있는데 계면의 접착이 좋은 것일수록 microbrownian 열운동의 방해 때문에 고온부로 이동하고 있다. 또한 Fig. 10의 동적탄성률의 결과와 같은 순으로 loss tangent값은 저하하는데 이는 계면의 접착이 향상될수록 탄산칼슘 입자가 매트릭스 고분자의 열운동을 방해하는 결과로 역시 계면의 접착정도를 잘 시사하고 있다.

파단면의 Morphology

Fig. 12는 각 시편의 파단면에 대한 전자현미경 사진이다. 미처리의 경우는 탄산칼슘과 매트릭스 고분자사이의 계면에서 파괴가 일어남을 보

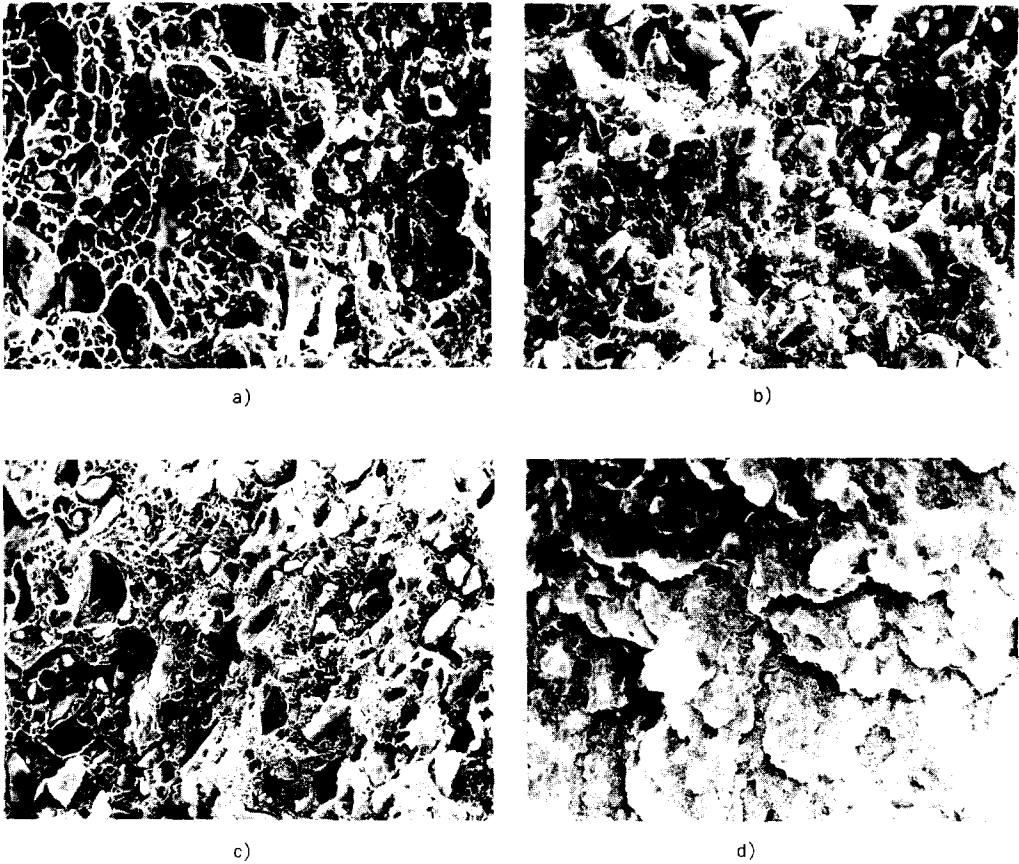


Fig. 12. SEM Photographs of fractured surfaces of HDPE filled with CaCO_3 and surface treated CaCO_3 (filled with 45wt%).

a) CaCO_3 , b) microencapsulated CaCO_3 , c) KR-TTS treated CaCO_3 , d) AA treated CaCO_3

이고 있는데 이는 탄산칼슘과 매트릭스 고분자 사이에 접착을 향상시키는 계면층이 존재하지 않음을 나타낸다. 이에 비해 AA단량체 처리의 경우는 탄산칼슘과 매트릭스 고분자와의 완전한 접착이 이루어지지 않아 일부 충전제가 표면에 돌출하고 있지만, 전반적으로 매트릭스층이 파단면을 덮고있는 것으로 보아 탄산칼슘과 매트릭스 고분자 사이에 계면층이 형성된 후에 그 계면층이 파괴되었거나, 연속상인 매트릭스 고분자에서 파괴가 이루어졌다고 할 수 있다. 한편 KR-TTS 처리의 경우는 미처리와 마찬가지로 계면층이 없어 탄산칼슘과 매트릭스 고분자 사이에서 파괴가

일어나고 있으나 KR-TTS의 긴고리상의 알킬기가 매트릭스 고분자와 잘 어울리고 있어 충전제가 잘 분산되어 있음을 보이고 있다. 그리고 마이크로 캡슐을 충전한 경우는 AA단량체 처리의 경우와 KR-TTS처리 경우와의 중간적 성격을 나타내고 있다. 이 파단면의 관찰결과는 계면의 접착정도와 탄산칼슘의 분산성에 따른 앞의 결과들과 잘 일치하고 있다.

결 론

분산계 복합재료에 있어서 계면의 친화성과 분

산성을 개선하기 위하여 탄산칼슘 표면처리의 제 방법을 고찰하였다. 계면의 접촉정도에 있어서는 AA단량체처리, 마이크로 캡슐화, KR-TTS 처리의 순으로 그 처리효과를 보였으며, 분산성의 개선에 있어서는 KR-TTS 처리, 마이크로 캡슐화, AA단량체 처리의 순서로 그 효과가 있었다. 따라서 새로 도입한 마이크로 캡슐화에 의한 표면 처리의 효과가 우수함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", 2, p379, 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. J. 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, 三菱油化.
12. O. Cada and N. Smela, *Adhesion*, 18, 198 (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, 122(1976).
16. Wolfgang Sliwka, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 14, 539(1975).
17. Jan E. Vandegaer, "Microencapsulation", Plenum Press, New York, 1973.
18. J. R. Nixon, "Microencapsulation", Marcel Dekker, New York, 1976.
19. Robert E. Sparks, "Microencapsulation, Encyclopedia of Polymer Sci. & Technology", 15, 470.
20. 特開昭 57-184431, Joseph.
21. T. Yamaguchi et al., *日本化學會誌*, 1760(1980).
22. T. Yamaguchi et al., *高分子論文集*, 38, 435 (1981).
23. Y. Nakahara, *Prog. Org. Coatings*, 5, 115 (1977).