

이소시아네이트를 포함하는 Microcapsule을 사용한 접착수지의 특성에 관한 연구

김동호 · 김구니[†]

한국신발피혁연구원

(2014년 8월 19일 접수, 2014년 8월 25일 수정, 2014년 8월 26일 채택)

Study on Adhesion and Mechanical Properties of Adhesive Resin Using Microcapsule with Isocyanate Compound

Dong Ho Kim and Gu Ni Kim[†]

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received August 19, 2014; Revised August 25, 2014; Accepted August 26, 2014)

요약: 본 연구에서는 내부에 이소시아네이트를 포함하는 microcapsule을 합성하였으며, 제조된 microcapsule에 대한 분석 및 폴리우레탄 수지와 병용했을 때의 기계적 물성과 접착특성에 대해서 고찰하였다. 전자현미경을 사용해서 합성된 microcapsule이 구형의 외관을 갖는 것을 확인하였으며, FT-IR과 TGA 분석을 통해서 microcapsule의 core 물질이 IPDI인 것과 각 구성요소들의 성분비를 확인하였다. 폴리우레탄 수지 자체 및 microcapsule을 포함한 경우의 접착력 및 물성을 평가한 결과 접착수지 내에 포함된 microcapsule 내 IPDI의 가교반응에 의해서 폴리우레탄 수지 자체에 비해 접착력, 인장강도, 내마모 특성이 크게 향상되는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, we synthesized and identified microcapsule containing isocyanate, and investigated the mechanical and adhesion properties of polyurethane resin by adding microcapsule. We found out that the core material of microcapsule and the component weight fraction of microcapsule from the FT-IR and TGA analysis. From the results of adhesion and mechanical property tests, we confirmed that in case of using microcapsule for adhesive resin composition, adhesion strength, tensile strength and abrasion were improved by cross-linking reaction between urethane and IPDI in microcapsule.

Keywords: microcapsule, interfacial polymerization, polyurethane shell, core material

1. 서 론

Microcapsule은 반응성 화합물이 내부에 존재하고 외곽이 shell로 둘러싸여있는 구형의 형태를 갖는 마이크로미터 스케일 이하의 크기를 갖는 입자를 총칭한다. Microcapsule은 수분이나 오염 등의 외부 요인들로부터 내부물질을 보호할 수 있고 저장수명이 길어지는 등의 여러 가지 장점을 갖고 있기 때문에 도료, 제약산업, 농약, 접착제 등의 다양한 분야에서 적용연구가 진행되고 있다[1-7].

Microcapsule의 제조는 크게 화학적 방법, 상분리 방법 그리고 물리적 방법으로 나눌 수 있다. 화학적 제조방법에서는 수용액에 녹아있는 화합물들의 반응을

통해서 유화되어 있는 유기용매상과 수용액 계면에 막이 생성되기 시작하고 계면에 위치한 폴리머들은 반응이 진행되면서 분자량이 더 커지게 되어 최종적으로 내부 core 물질이 캡슐화된 microcapsule이 만들어지게 된다[8-10]. 상분리 방식의 제조공정에서는 shell을 구성하는 물질이 용해되어있는 용액에 core 물질을 분산시킨 다음 온도저하, pH 변화, 다른 화합물 첨가 등의 외부조건 변화를 통해서 외부 shell을 형성시켜 capsule을 제조한다[11-13]. 물리적 제조방법에서는 캡슐화 하고자 하는 core 물질을 shell 물질로 스프레이해서 capsule을 제조하거나 액상의 core 물질을 기체상으로 분사하고 고상-기체상의 계면에서 고분자반응으로 shell을 형성하게 된다[14-17].

Microcapsule의 주요 응용분야 중 마이크로캡슐 내 core 물질로 상변화 화합물을 도입하는 경우에는 주위

[†]Corresponding author: Gu Ni Kim (gnkim@kiflt.re.kr)

의 온도에 스스로 반응하여 설정된 온도에 따라 흡열과 발열을 반복하며 일정한 온도를 유지시킬 수 있으므로 갑갑하고 습한 두피와 가발의 부착 부위를 쾌적한 상태로 유지하는 역할을 하는 제품, 온도조절 소재 원단, 화장품, 우주복 등의 첨단 소재에도 사용되어 인체의 온도를 최적으로 유지하여 주는 목적으로 사용되고 있다. 그리고 식품, 제약 산업에서는 인체에 유용한 물질이나 치료물질을 사람이 섭취 시 인체의 구조상 위산이나 기타 효소 등의 성분에 의해서 파괴되지 않고 원하는 위치에 도달하여 제 역할을 할 수 있도록 microcapsule로 제조하여 사용하고 있다. 다른 응용분야인 농약 부분에서도 캡슐화하여 서서히 약물을 방출하도록 함으로써 약리효과의 지속성과 약해를 최소화하여 친환경적이고 또한 약품의 방출속도 제어 가능한 농약용 캡슐로 사용하고 있다.

본 연구에서는 Jinglei Yang, Nancy R. Scottos 등의 연구자들이 발표한 논문[18]을 참고하여 계면중합 방식으로 내부에 이소시아네이트를 포함하는 microcapsule을 제조하였다. Microcapsule 제조를 위해서 소량의 유화제를 포함하고 있는 수용액에 core 물질을 분산시켜서 작은 방울을 형성시킨 다음 적절한 프리폴리머를 투입하여 작은 방울 외부에 shell을 형성시키는 방식으로 microcapsule을 제조하였으며, 캡슐화된 입자는 세척, 필터, 건조과정을 거쳐서 최종 합성물을 얻었다. 또한 microcapsule의 크기를 조절하기 위해서 교반속도, 수용액/유기용매의 비율, 유화제함량 등의 조건을 확립하였으며, 이소시아네이트가 포함된 microcapsule을 사용한 접착수지의 기계적 물성과 접착력을 평가하였다. 기존 문헌을 참고해서 microcapsule을 제조하였기 때문에 기본적인 개념 및 제조공정은 유사하지만 formulation, 합성조건, 제조공정 연구를 통해 최적화된 microcapsule을 합성하였으며, 기존 연구에서는 다루지 않았던 microcapsule 사용한 적용 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 microcapsule의 shell 제조를 위한 isocyanate prepolymer 합성에는 toluene-2,4-diisocyanate (TDI, Sigma aldrich), 1,4-butanediol (1,4-BD, Sigma aldrich), methylethylketone (MEK, Junsei)을 추가적인 정제 없이 사용하였다. 계면중합을 위한 계면활성제로는 gum arabic (Sigma aldrich)을 사용하였으며, microcapsule의 core material로는 isophorone diisocyanate (IPDI, Sigma aldrich), 미세 캡슐화(microencapsulation) 반응에 사용되는 유기용제로는 chlorobenzene (Junsei),

Table 1. Composition of Isocyanate Prepolymer for Synthesis of Microcapsule (unit : g)

	Materials	Isocyanate prepolymer
1 st step	TDI	18.4 g
	MEK	100 g
2 nd step	1,4-BD	4.6 g

쇄연장제로는 1,4-butanediol (1,4-BD, Sigma aldrich)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 이소시아네이트 프리폴리머 제조

Microcapsule의 shell 구성을 위한 isocyanate prepolymer는 다음의 과정을 통해서 제조하였다. 교반기, 온도계, dropping funnel이 장착된 5구 분리형 반응기에 TDI 18.4 g과 MEK 90 g을 weighing한 다음 80°C oil bath에서 30 min 동안 교반해서 완전히 용해시킨다. 그 후에 1,4-BD 4.6g을 천천히 투입한 다음 MEK 10g을 사용해서 dropping funnel의 벽면에 묻어있는 1,4-BD를 완전히 반응기 내부로 씻어 내렸다. 그 다음 질소위기하에서 2 h 30 min 동안 반응시켜서 NCO content가 이론치에 도달한 것을 확인하여 isocyanate prepolymer 용액을 제조하고 반응물을 60~70°C에서 1 h 30 min 감압증류해서 MEK를 제거하였다. Isocyanate prepolymer 제조를 위한 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2.2. Microcapsule 제조

반응기에 gum arabic 10 g과 증류수 100 g을 투입하고 상온에서 500 rpm의 속도로 1 h 동안 혼합하여 gum arabic 수용액을 제조하였다. 그리고 또 다른 반응기에 isocyanate prepolymer 11.5 g을 chlorobenzene 13 g에 용해시킨 다음 IPDI를 투입하여 잘 혼합해서 prepolymer/isocyanate solution (A)을 제조하였다. 앞서 제조한 gum arabic 수용액에 A를 천천히 붓고 60°C까지 승온한 후 500~1,500 rpm의 속도로 교반하면서 1,4-BD를 천천히 투입하여 계면중합을 진행했을 때 수용액과 유기용매의 계면에서 폴리우레탄 shell이 형성되었으며, 1 h 동안 교반한 다음 반응을 종료하였다. 합성이 종료된 합성물은 증류수로 세척하고 필터한 다음 1일 동안 상온에서 건조 후 진공 데시케이터를 사용해서 10 h 추가 건조해서 평가를 진행하였다. Microcapsule 제조를 위한 synthetic scheme과 조성은 Figure 1과 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Composition of Microcapsule Synthesis (unit : g)

Materials		MC-1	MC-2	MC-3
Gum arabic aqueous solution	Gum arabic (surfactant)		10 g	
	Deionized water		100 g	
Prepolymer/ isocyanate solution (A)	1 st step	Isocyanate prepolymer	11.5 g	
		Chlorobenzene	13 g	
	2 nd step	IPDI	49.5 g	
		3 rd step	1,4-BD	8.2 g
Mixing speed (rpm)		500	1,000	1,500

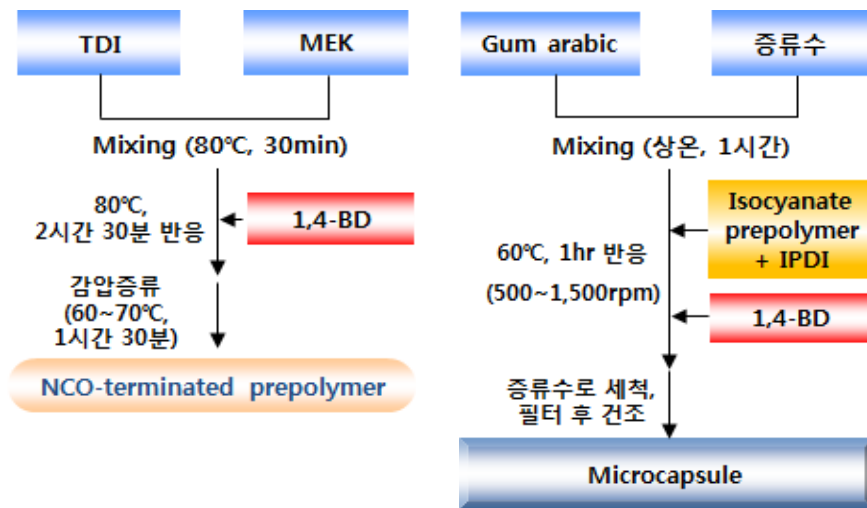


Figure 1. Synthetic scheme of microcapsule.

2.3. Microcapsule 분석

합성된 microcapsule 입자의 형태 및 크기는 전자광학현미경(model : Camscope, PlusWin)을 사용하여 관찰하였다. Microcapsule의 내부 물질을 확인하기 위해서 microcapsule을 압착해서 부순 후 필터해서 얻은 화합물을 FT-IR (JASCO FT-IR 430)을 사용하여 분석하였으며, 압착한 후 IPA에 용해시켜서 di-butylamine과 반응시킨 다음 0.1 N HCl로 적정해서 microcapsule의 NCO content를 측정하였다. 또한 thermogravimetric analyzer (TGA, TGA-Q500)를 사용해서 microcapsule의 열적특성과 각 구성성분의 함량비를 확인하였다.

2.4. 접착력

접착수지로는 헨켈의 폴리우레탄 수지(PUR 5300)를 MEK로 58%가 되도록 희석하여 사용하고 피착재로는 TPU sheet를 사용하여 재귀반사 시트를 제조하여 반

사비드층의 접착력을 평가하였다. 반사시트 제조는 bead film위에 100 μm 두께로 수지 코팅한 다음 피착재를 합포하고 80°C roll을 사용한 압착과정을 통해 피착재로 반사층을 전사시켜서 제품을 제조하고 접착력을 평가하였다. 경화도막의 접착력은 ASTM D3359에 근거하여 도막상에 가로, 세로 1 mm 간격으로 10개의 선을 그어 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 셀로판 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 총 100칸의 격자 중 남아있는 칸의 개수로 도막과 소재와의 밀착 정도를 관찰하였다. 내마모성은 경화도막의 표면에 하중 1 kg의 steel wool을 20회 왕복하여 스크래치가 발생하는 정도를 Δhaze 수치로 판정하였다.

2.5. 접착 수지의 물성평가

Microcapsule을 사용하지 않은 폴리우레탄 수지와

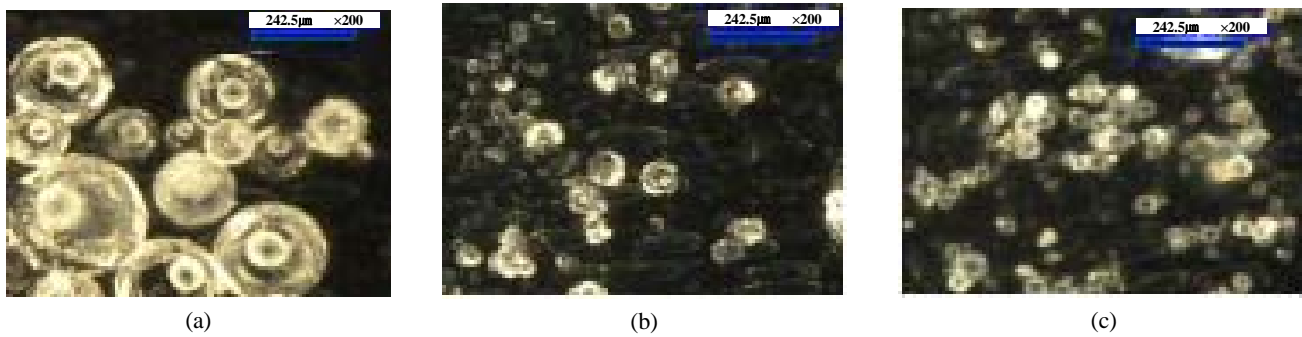


Figure 2. Morphology of microcapsule ((a) MC-1 (b) MC-2 (c) MC-3).

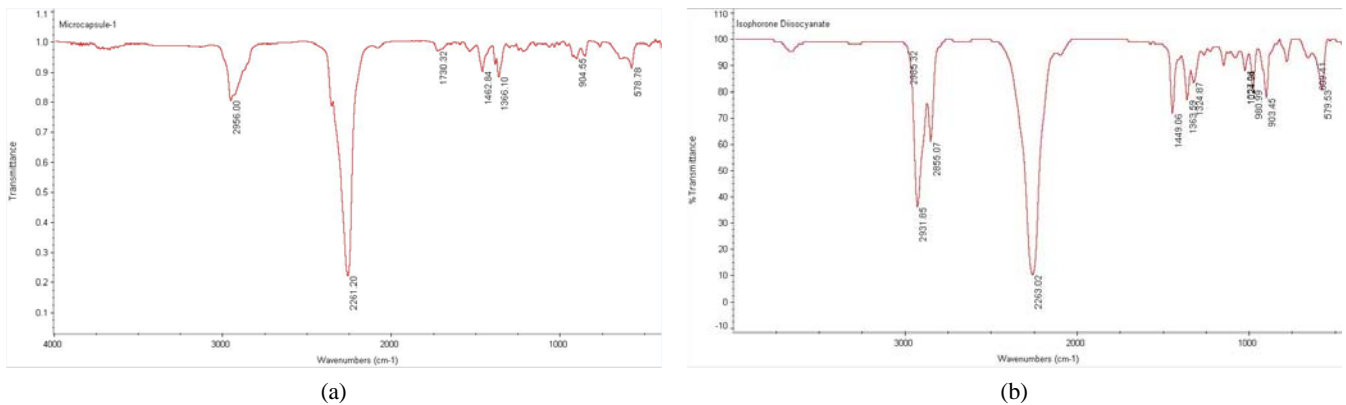


Figure 3. IR spectrum ((a) core material of microcapsule (b) IPDI).

Table 3. Size and NCO Content of Microcapsule

Properties	MC-1	MC-2	MC-3
Diameter (μm)	180~300	50~90	30~70
NCO content (%)	22	23	23.6

microcapsule을 포함한 수지의 기계적 물성을 평가하기 위해서 접착수지 일정량을 몰드에 weighing하여 상온에서 1일, 80°C oven에서 3 h 동안 건조, 경화시켜 일정한 두께의 시트 형태로 제조하여 내마모성과 기계적 물성을 평가하였다. 인장강도와 신장률은 KS M 6518에 준한 B형 cutter로 시험편을 제작하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Microcapsule 합성 확인

3.1.1. Microcapsule의 morphology 및 size

Microcapsule의 조성과 합성공정은 동일하게 유지하고 합성 시 교반속도에 따른 입자의 형태와 크기를 전자현미경을 사용해서 확인하였으며, 결과를 Figure 2

에 나타내었다. 교반속도 500 rpm의 경우에는 capsule의 직경이 180~300 μm , 1,000 rpm의 경우에는 직경이 50~90 μm , 교반속도 1,500 rpm의 경우에는 직경이 30~70 μm 이었으며, 교반속도가 증가함에 따라서 캡슐의 평균 입자크기가 줄어드는 것을 확인하였다. 합성된 microcapsule은 교반속도에 상관없이 구형 또는 약간 변형된 구형의 외관을 갖고 있었다.

3.1.2. Microcapsule의 core 물질 확인

IPDI가 캡슐화 된 것을 확인하기 위해서 microcapsule을 압착해서 부순 후 필터해서 FT-IR 분석을 실시하여 내부 화합물의 구조를 확인하였다. Microcapsule 내부물질의 FT-IR spectrum은 Figure 3(a)에 나타내었으며, IPDI의 IR spectrum (Figure 3(b))과 비교했을 때 core 물질은 IPDI인 것을 확인하였다. 그리고 압착한 microcapsule을 IPA에 용해시켜서 di-butylamine과 반응시킨 다음 0.1 N HCl로 적정해서 NCO content를 측정 한 결과를 Table 3에 나타내었다. Microcapsule의 크기가 달라도 microcapsule의 NCO content는 유사한 것으로 확인되었으며, IPDI가 반응하지 않고 microcapsule 안에 존재한다고 가정했을 때의 NCO content 계산치

Table 4. Component Weight Fraction of Microcapsule

		MC-1	MC-2	MC-3
Core material (wt%)	IPDI	80.7	72.0	68.7
	Chlorobenzene	3.1	3.6	6.1
Shell material (wt%)		16.2	24.4	25.2

Table 5. Compositions of Polyurethane Adhesives (unit : g)

Materials	PUA	PUA/IPDI	PUA/MC-1	PUA/MC-2	PUA/MC-3
PUR 5300 (Solid content : 58%)	100	100	100	100	100
IPDI	-	2.9	-	-	-
MC-1	-	-	5.2	-	-
MC-2	-	-	-	4.8	-
MC-3	-	-	-	-	4.7

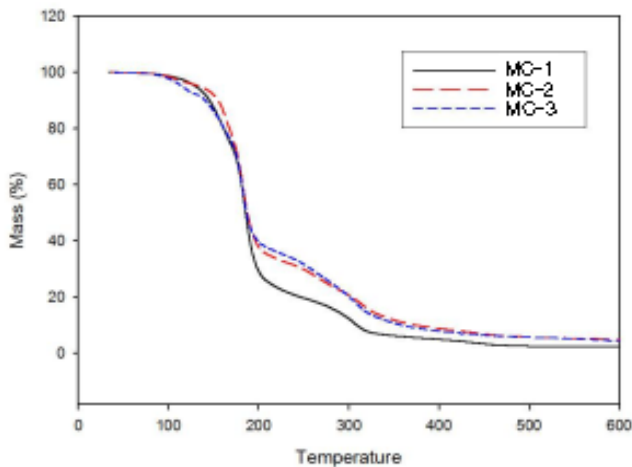


Figure 4. TGA curve of microcapsule.

인 23.1%와 유사하였다.

3.2. Microcapsule의 열적특성 평가

Microcapsule의 열적특성 및 구성성분의 함량비를 확인하기 위해서 thermogravimetric analyzer (TGA)를 사용하였다. 제조된 microcapsule의 온도에 따른 무게 감소 그래프를 Figure 4에 나타내었다. TGA 결과해석 시 0~120°C까지의 무게 감소는 CIB에 의한 결과이고 120~280°C까지의 무게 감소는 IPDI, 280°C 이후 무게 감소는 shell에 의한 것으로 계산하여 각 성분의 함량을 분석하였다.

계면중합 시 교반속도에 따른 TGA 결과를 비교했

을 때 교반속도에 따른 열적특성은 유사한 것으로 확인되었다. TGA 분석결과로부터 각 성분의 중량비를 계산한 결과 교반속도가 높아지면 microcapsule 내의 IPDI 함량은 줄어들고 chlorobenzene과 shell의 함량은 높아졌다. 그리고 TGA 분석결과를 바탕으로 해서 계산한 각 성분들의 중량비는 Table 4에 나타내었다. TGA 평가결과 400°C 이상의 고온에서 MC-1과 MC-3의 중량차이가 발생하는 것은 유사한 조성으로 합성하였지만 크기나 shell 두께가 다르게 제조되면서 microcapsule 전체 무게대비 shell의 중량비가 달라졌기 때문으로 추정되었다[18].

3.3. Microcapsule 포함 폴리우레탄 수지의 접착특성

폴리우레탄 수지 자체 및 microcapsule을 포함한 폴리우레탄 수지를 사용하여 재귀반사 시트를 제조하여 반사비드층의 접착력을 평가하였다. 반사시트는 반사 bead film 위에 수지를 코팅한 다음 피착재로 TPU sheet를 합포하고 80°C roll을 사용한 압착공정을 통해 피착재로 반사층 전사시킨 다음 접착력과 내마모성을 평가하였다. 사용된 접착수지로는 폴리우레탄수지 자체 (PUA), IPDI를 접착수지 고형분대비 5 phr 사용한 조성 (PUA/IPDI) 그리고 IPDI 병용 시와 동일한 함량의 IPDI를 포함하는 microcapsule을 사용한 조성(PUA/MC-1~3)을 사용하였으며, 수지조성은 Table 5에 나타내었다.

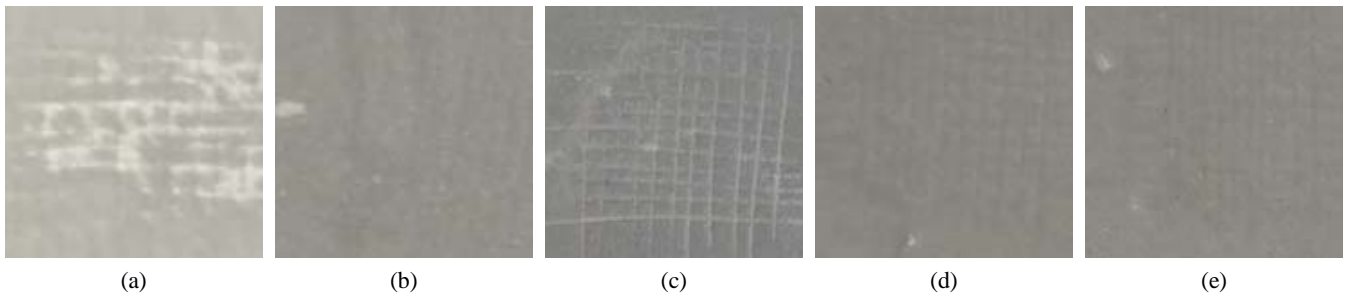
폴리우레탄 수지 자체를 사용한 경우 TPU와의 접착강도가 낮아서 접착력 평가 후 100개의 격자 중 30개 정도의 격자가 남아있는 정도로 접착력이 불량하였다. 폴리우레탄 수지에 IPDI를 5 phr 병용한 경우에

Table 6. Adhesion Strength According to the Kind of Adhesive Resin

	PUA	PUA/IPDI	PUA/MC-1	PUA/MC-2	PUA/MC-3
Adhesion strength (/100)	30	95	97	98	97

Table 7. Mechanical Properties of Adhesive Resin According to the Kind of Adhesive Resin

	PUA	PUA/IPDI	PUA/MC-1	PUA/MC-2	PUA/MC-3
Tensile strength (kgf/cm ²)	22	60	52	65	69
Elongation (%)	900	780	800	820	800
Abrasion (Δ haze)	12.4	1.3	1.5	1.3	1.2

**Figure 5.** Photographs after adhesion test ((a) PUA (b) PUA/IPDI (c) PUA/MC-1 (d) PUA/MC-2 (e) PUA/MC-3).

는 접착력이 크게 향상되어 접착평가 후 남아있는 격자의 개수가 95개로 늘어났다. PUA에 합성한 microcapsule의 병용효과를 평가한 결과 IPDI 자체와 동일한 양의 IPDI를 포함하는 microcapsule을 사용한 경우 PUA 단독에 비해 접착력이 크게 향상되었다. 이러한 결과는 접착 시의 압착공정에서 접착수지 내에 포함된 microcapsule의 shell이 파괴되어 내부 IPDI가 유출되었기 때문에 접착력 향상을 가져온 것으로 추정되었다. 제조된 microcapsule의 종류에 따른 접착력 평가 결과 세 종류 모두 IPDI 병용 시와 유사한 정도로 접착력이 우수하였다. 교반 속도에 따른 세 종류의 microcapsule은 입자 크기는 다르지만 NCO content가 유사하고 접착 시의 압착공정으로 내부 IPDI의 외부 유출이 가능하였기 때문에 종류에 상관없이 유사한 접착력 향상을 나타낸 것으로 보여진다[19,20]. 접착평가 결과는 Table 6과 Figure 5에 나타내었다.

폴리우레탄 수지에 IPDI를 직접 투입하면 이소시아네이트를 포함하는 microcapsule과 유사한 접착강도를 나타내지만 IPDI가 캡슐화되지 않은 경우에는 IPDI를 투입하면 곧바로 가교반응이 진행되어 단시간 내에 사용해야 된다. 하지만 microcapsule의 경우에는 수분이나 외부 물질로부터 내부의 IPDI를 보호하다가 접착 시 shell이 파괴되어 IPDI가 유출되면서 가교반응이

진행되므로 가교제가 주재와 혼합된 1액형 타입으로 사용할 수 있는 장점이 있다.

3.4. microcapsule 포함 폴리우레탄 수지의 기계적 물성

폴리우레탄 수지 자체 및 microcapsule 혼합 폴리우레탄 수지의 기계적 물성을 평가하기 위해서 PUA, PUA/IPDI, PUA/MC-1~3의 일정량을 각각의 몰드에 weighing하여 80°C oven에서 1 h 동안 경화시켜 5 mm 두께의 시트로 제조하여 기계적 물성을 평가하였다. 폴리우레탄수지 자체와 IPDI 병용 또는 microcapsule을 병용한 경우의 기계적 물성을 Table 7에 나타내었다.

폴리우레탄수지 자체의 경우 신장률은 우수하였지만 인장강도는 아주 낮았으며 IPDI를 사용하면 diisocyanate에 의한 가교반응으로 인해 인장강도가 크게 향상되었다. PUA에 microcapsule을 병용해서 기계적 물성을 평가한 결과 IPDI를 사용했을 때와 유사한 정도의 물성향상 효과를 나타내었다. 병용한 microcapsule의 종류에 따른 물성평가 결과 인장강도의 향상정도가 유사한 것도 접착력 평가결과와 유사하게 교반속도 차이에 의해 microcapsule이 입자 크기는 다르지만 NCO content가 유사하기 때문인 것으로 추정되었다. 1 kg 하중의 steel wool을 20회 왕복하여 스크래치 발생정도를 확인한 결과 PUA는 평가 후에 Δ

haze가 12.4로 마모특성이 낮았으며, IPDI를 사용하면 가교로 인한 전체적인 물성향상과 함께 내마모 특성도 크게 높아졌다. 그리고 PUA에 microcapsule을 병용한 경우에도 스크래치가 약간 발생하는 정도(Δ haze : 1.2~1.5)로 내마모 특성이 향상되었다. Microcapsule 병용에 따른 기계적 물성 평가 결과로부터 microcapsule 사용으로 폴리우레탄 수지의 접착력 및 기계적 물성이 향상되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 내부에 이소시아네이트를 포함하는 microcapsule 제조 및 접착수지에 대한 적용 평가를 진행하였으며, 합성된 microcapsule에 대한 분석 및 폴리우레탄 접착수지와 병용했을 때의 기계적 물성과 접착특성에 대한 고찰을 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 내부 core 물질로 IPDI를 포함하고 외곽의 shell은 폴리우레탄으로 구성된 microcapsule을 합성하였으며, 전자현미경을 사용해서 microcapsule이 구형 또는 약간 변형된 구형의 외관을 갖고 있고 계면중합 시의 교반속도가 증가함에 따라서 캡슐의 입자크기가 줄어드는 것을 확인하였다.

(2) 제조된 microcapsule을 압착해서 부순 후 필터한 물질의 FT-IR 분석을 통해서 IPDI가 캡슐화 된 것을 확인하였으며, TGA 분석으로 각 구성요소들의 성분비를 확인하였다.

(3) 폴리우레탄 수지에 microcapsule을 병용한 경우의 접착특성을 평가한 결과 접착 시의 압착공정에서 microcapsule로부터 유출된 내부 IPDI의 가교반응에 의해서 폴리우레탄 수지 자체에 비해 접착력이 크게 향상되었다.

(4) Microcapsule을 병용하면 접착특성 뿐만 아니라 폴리우레탄 수지의 인장강도와 내마모 특성 또한 크게 향상되는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 산업기술혁신사업[산업핵심기술개발사업](과제번호 : 10048308)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. C. Brown, J. D. Rasberry, and S. P. Overmann,

Powder Technol., **98**, 217 (1998).

2. I. S. Sim, J. W. Kim, H. J. Choi, and M. S. Jhon, *Chem. Mater.*, **13**, 1243 (2001).

3. Y. H. Lee, C. A. Kim, W. H. Jang, and M. S. Jhon, *Polymer*, **42**, 8277 (2001).

4. S. Y. Kim and Y. M. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**, 306 (1999).

5. A. Dalpiaz, A. Scatturin, B. Pavan, C. Biondi, M. A. Vandelli, and F. Forni, *J. Control. Release*, **73**, 303 (2001).

6. J. Matsumoto, Y. Nakada, K. Sakurai, T. Nakamura, and Y. Takahashi, *Int. J. Pharm.*, **185**, 93 (1999).

7. I. Genta, P. Perugini, F. Pavanetto, K. Maculotti, T. Modena, B. Casado, A. Lupi, P. Iadarola, and B. Conti, *J. Control. Release*, **77**, 287 (2001).

8. H. S. Tan, T. H. Ng, and H. K. Mahabadi, *J. Microencapsulation*, **8**, 525 (1991).

9. A. R. Kulkarni, K. S. Soppimath, and T. M. Aminabhavi, *Journal of microencapsulation*, **17**, 449 (2000).

10. H. Y. Lee, S. J. Lee, I. W. Cheong, and J. H. Kim, *Journal of microencapsulation*, **19**(5), 559 (2002).

11. M. J. Hsu, B. J. Chen, C. Y. Chen, and W. F. Lu, *in Proc. 4th Asian Textile Conference*, E20 (1997).

12. A. Lamprecht, U. Schafer, and C. M. Lehr, *Journal of microencapsulation*, **18**(3), 347 (2001).

13. Cornelius G. De Kruijff, Fanny Weinbreck, and Genko De Vries, *Current opinion in colloid and interface science*, **9**, 340 (2004).

14. R. Bodmeier and J. W. McGinity, *Int. J. Pharm.*, **43**, 179 (1988).

15. R. Arshady, *J. Control. Release*, **17**, 1 (1991).

16. P. Caliceti, F. M. Veronese, and S. Lora, *Int. J. Pharm.*, **211**, 57 (2000).

17. J. Yang, T. S. Chung, and N. N. Ping, *Biomaterials*, **22**, 231 (2001).

18. Y. Jinglei, W. M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White and N. R. Sottos, *Macromolecules*, **41**, 9650, (2008).

19. R. Arshady, *J. Control. Release*, **14**, 111, (1990).

20. S. J. Park, Y. S. Shin, and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 502 (2001).

21. C. L. Chang and H. S. Fogler, *Langmuir*, **13**, 3295 (1997).

22. F. L. Jin and S. J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 608 (2007).