

향오일을 함유한 Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(ethyleneimine) 마이크로캡슐의 방출거동

박수진[†] · 석수자

한국화학연구원 화학소재연구부
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2005년 3월 7일 접수, 2005년 6월 7일 채택)

Release Behaviors of Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(ethyleneimine) Microcapsules Containing Fragrant Oil

Soo-Jin Park[†] and Su-Ja Seok

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 7 March 2005; accepted 7 June 2005)

요 약

향오일이 흡착된 Al_2O_3 를 심물질로 함유한 생분해성 poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/poly(ethylene imine) (PEI) 마이크로캡슐을 PEI의 함량에 따라 제조하였다. 교반속도 그리고 유화제의 농도에 따른 마이크로캡슐의 직경과 모폴로지는 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 열적 거동은 DSC를 통해 알아보았다. 또한, 향오일 방출거동을 알아보기 위해 UV-vis. 흡광광도법으로 흡광도를 측정하여 방출된 향오일의 양을 측정하였다. 실험 결과, PCL/PEI 마이크로캡슐의 입자크기는 교반속도와 유화제의 농도가 증가할수록 감소하였다. 그리고 표면 모폴로지는 PEI의 함량이 증가함에 따라 표면은 변했고, 마이크로캡슐의 용융 엔탈피(ΔH_m)은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 향오일의 방출속도는 PEI의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 또한, 이는 친수성인 PEI의 함량비가 증가함에 따라 캡슐표면의 친수성 그룹이 증가하였기 때문에 향오일의 확산이 용이하게 되었기 때문인 것으로 판단된다.

Abstract – The biodegradable poly(ϵ -caprolactone)(PCL)/poly(ethylene imine)(PEI) microcapsules containing Al_2O_3 and fragrant oil were prepared with different PEI contents. The effects of stirring rate and concentration of the surfactant on the diameter and morphologies of microcapsules were investigated by using scanning electron microscope (SEM). Thermal behaviors were studied by using a differential scanning calorimetry(DSC), and the release behaviors of fragrant oil from microcapsule were characterized by UV/vis. spectrophotometer. As a result, the average particle size of the microcapsules decreased with increasing the stirring rate or concentration of the surfactant. The surface morphologies of the microcapsules were changed from smooth surfaces to skin-like rough surfaces as increasing the PEI content. These results were mainly due to the increased hydrophilic groups at the microcapsule surfaces, resulting in increasing the release rate of fragrant oil in the microcapsules studied.

Key words: Microcapsule, Fragrant Oil, Poly(ϵ -Caprolactone), Poly(Ethylene Imine)

1. 서 론

마이크로캡슐이란 일반적으로 직경이 1-2,000 μm 사이의 매우 작은 용기를 말하며 microcapsulation은 고체, 액체, 기체상의 미소한 심(core)물질을 연속적인 고분자 물질의 막인 벽물질로 둘러싸거나 코팅하여 마이크로캡슐화하는 과정을 의미한다. 그리고 최근에는 직경이 0.1-1 μm 정도의 소위 나노미터 단위의 나노캡슐이라 불리는 것까지 마이크로캡슐에 포함되게 되었다[1, 2]. 마이크로캡슐은 기

능성 물질을 오랜 기간 동안 외부로 방출하거나 외부의 환경으로부터 보호하는 고분자의 광범위한 적용 방법이며, 식품, 의약품, 농약, 화장품 등의 전반에 걸쳐 다양한 분야에서의 응용 및 연구가 활발히 이루어지고 있다[3, 4].

마이크로캡슐 제조 방법에는 액중건조법, 상분리법 그리고 액중분할법 등이 있으며 보편적으로 액중건조법이 가장 널리 이용되고 있다. 액중건조법은 벽재(wall material)로 쓰일 고분자를 용매에 용해시킨 후 심물질(core material)이 되는 용액이나 고체를 분산시키고 이 용매와 섞이지 않는 분산매를 과량 첨가하여 처음의 용매를 제거한 후 고분자를 심물질의 계면에 석출시키는 방법이다[5-7]. 이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: psjin@kriict.re.kr

방법은 산업적으로 대형화하기 쉽고, 무균의 마이크로캡슐을 생산할 수 있는 장점이 있어 가장 널리 이용되고 있다.

마이크로캡슐의 제조는 유화제의 농도, 분산매의 양, 교반속도, 교반시간 등에 의해 영향을 받는데, 유화제의 농도가 높을 경우는 캡슐의 분산성이 우수하고 안정된 형태를 나타내며, 분산매의 양은 고분자를 용해하는데 사용한 용액의 양보다 4-20배가 적당하다고 알려져 있다. 또한, 마이크로캡슐의 크기는 최종 교반속도보다는 유화시 교반속도에 의해 크게 영향을 받으며 교반시간이 길어질수록 캡슐의 크기가 작아진다고 알려져 있다[8, 9].

Poly(ϵ -caprolactone)(PCL), poly(glycolic acid)(PGA) 그리고 poly(lactic acid)(PLA)와 같은 생분해성 고분자가 뛰어난 생체적합성 물질로 약물 전달용 등에 폭넓게 연구 되어지고 있다[10, 11]. 이러한 생분해성 고분자 중에 PCL은 장기간의 임상실험 결과 생체에 독성이 없으며 조직친화성이 우수한 소재로 확인되었다. 이는 구조상 친수성과 소수성의 단위가 같이 존재하고, 60 °C의 낮은 용융점과 -70 ~ -60 °C의 유리전이온도를 갖는 고분자로서 비교적 유연한 분자 구조를 가지고 있다. 그리고 효소에 의해 가수분해되며 독성이 없고 에스테르기의 존재 때문에 가수분해 되는 친환경적 물질로서 여러 분야에서 사용되어 왔다[12]. 양이온성 고분자인 Poy(ethylene imine) (PEI)는 수용성 고분자로 반응성이 풍부하고 양이온의 밀도가 매우 높다. PEI는 현재 수처리제, 접착제, 섬유처리제 그리고 효소 고정제 등으로 중요한 산업분야에서 폭넓게 사용되고 있다. 이 밖에도 고분자 응집제, 맴브레인 운환유로 사용되었고 리포솜이 중재된 DNA의 운반체 등 생분해성 고분자 물질로 여러 분야에서 사용되고 있다[13-15].

본 실험에서는 향오일이 흡착된 Al_2O_3 를 함유한 마이크로캡슐을 PCL과 PEI의 함량비에 따라 제조하였고, 또한 마이크로캡슐 제조시 제조 조건의 변화에 따라 마이크로캡슐의 모폴로지, 열적특성 그리고 PEI의 함량에 따른 향오일의 방출 거동을 관찰하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 재료

본 연구에는 벽재 고분자로 poly(ϵ -caprolactone)(PCL) (Mn:80000)과 poly(ethylene imine)(PEI) (Mn:60000)은 Aldrich사 제품을 사용하였으며 유화제로는 Kanto사의 polyvinyl alcohol(PVA) #500을 사용하였다. 그리고 심물질은 오렌지 향오일과 Junsei사에서 구입한 Al_2O_3 를 사용하였으며, methylene chloride를 용매로 사용하였다.

2-2. 마이크로캡슐의 제조

증류수에 유화제인 PVA를 넣어 완전히 용해시킨 후 향오일을 흡착시킨 Al_2O_3 를 넣고 교반하여 충분히 분산시킨 후에 벽재 물질인 PCL과 PEI의 함량비를 100:0, 90:10, 80:20 그리고 70:30으로 변화시켜 methylene chloride에 녹인 것을 혼합하면서 계속 교반하였다. 용매로 사용된 methylene chloride가 완전히 제거될 때까지 약 5시간 동안 교반한 후에 여과 건조하여 마이크로캡슐을 제조하였다. 그리고 같은 방법으로 유화제의 양과 교반속도를 달리하여 마이크로캡슐을 제조하였다.

2-3. FT-IR 분석 및 열적 특성

제조된 마이크로캡슐의 심물질 함유 여부를 확인하기 위해 PCL,

PEI, 향오일 그리고 제조된 마이크로캡슐을 KBr법을 이용하여 fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR, Digital FRS-80, Bio-Rad scan range, 1,000-4,200 cm^{-1})를 이용하여 비교 분석하였다. 그리고 PCL과 PEI의 함량비에 따른 향오일을 함유한 마이크로캡슐의 열적 특성을 알아보기 위해 시차 주사 열량계(DSC, Perkin Elmer DSC-6)를 사용하여 질소 분위기하에서 10 °C/min으로 측정하였다.

2-4. 마이크로캡슐의 형태와 심물질 방출거동

마이크로캡슐의 형태 및 입자크기의 변화를 측정하기 위해 주사전자 현미경(SEM: JSM-840A, JEOL. Co.)을 사용하여 제조된 마이크로캡슐을 관찰하였다.

제조된 PCL/PEI 마이크로캡슐의 방출 시간을 단축하기 위해 ethyl alcohol을 사용하여 향오일 방출거동을 측정하였다. Ethyl alcohol 20 ml에 0.1 g의 마이크로캡슐을 넣고 체온과 같은 온도에서의 방출거동을 알아보기 위해 37 °C로 조절된 항온조에서 팽윤시키면서 향오일을 방출시켰다. 일정 시간에 따라 용액을 채취하여 UV-Vis. (Scin Co. UV S2100) 흡광도법으로 향오일의 발색 피크인 328 nm에서 흡광도를 측정하여 용출된 향오일의 방출량(D_t)을 측정하였다. 그리고 48시간 동안 팽윤시킨 향오일의 총량(D_{total})을 측정하여 아래의 식을 이용하여 방출속도를 계산하였다[16].

$$\text{방출량}(\%) = \frac{D_t}{D_{total}} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 마이크로캡슐의 형성

Fig. 1는 PCL/PEI의 함량비를 80:20으로 제조한 생분해성 고분자의 FT-IR 결과를 나타낸 것이다. PCL/PEI 마이크로캡슐의 1,740 cm^{-1} 부분에서 C=O의 신축진동 peak를, 3,000-2,800 cm^{-1} 영역에서 CH peak가 2개의 peak로 나타났고, 3,500-3,000 cm^{-1} 영역에서 PEI 특성 peak인 NH-CH peak가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 심물질인 향오일에서만 나타나는 2,900 cm^{-1} 부분의 특성 peak와

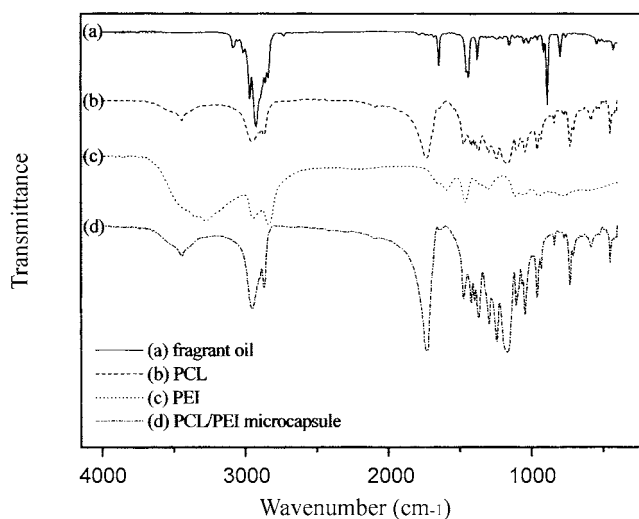


Fig. 1. FT-IR spectra of fragrant oil, PCL, PEI, and PCL/PEI microcapsules.

1,400 cm^{-1} 부분의 특성 peak가 제조된 PCL 마이크로캡슐의 IR peak에서 약하게 나타났으며, 이를 통하여 심물질을 함유한 마이크로캡슐이 생성된 것으로 판단된다.

3-2. 교반속도에 따른 영향

교반속도에 따른 영향을 살펴보기 위해 유화제의 농도를 2.0%로 하고 PCL/PEI의 함량비를 80:20으로 고정시키고 교반시간을 5시간

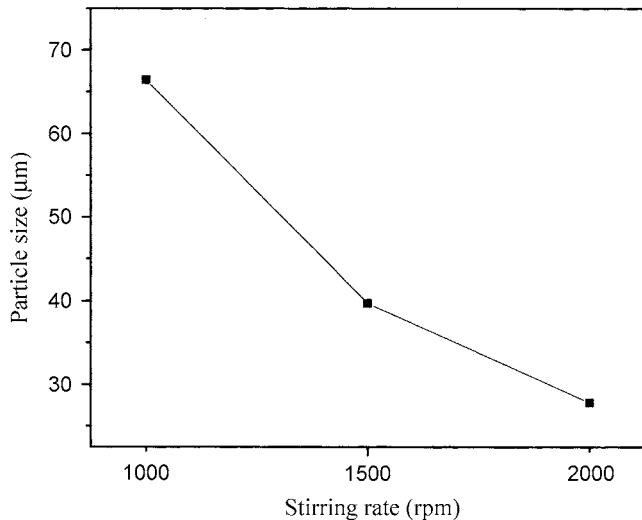


Fig. 2. The average particle size of microcapsules by different stirring rates.

으로 일정하게 한 후 교반속도를 각각 1,000 rpm, 1,500 rpm, 2,000 rpm으로 하여 제조한 마이크로캡슐을 SEM으로 관찰하여 평균 입자 크기와 형태를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 평균 입자크기는 SEM 프로그램에서 size setting을 하여 scale 한 후 비교적 균일하고 일정한 모양을 가진 캡슐의 크기를 측정하여 평균값을 구하였다. Fig. 2에서 마이크로캡슐의 평균입자 크기는 1,000 rpm에서 제조한 경우 66.4 μm 로써 상당히 큰 입자들이 형성되었고, 1,500 rpm으로 제조된 경우에는 39.7 μm 그리고 2,000 rpm으로 제조된 경우에는 27.8 μm 로 측정되었다. 그리고 Fig. 3에서도 볼 수 있듯이 교반속도가 증가할수록 마이크로캡슐의 크기는 점점 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 마이크로캡슐의 크기와 분포가 교반속도에 영향을 받고 있음을 의미하며 교반속도가 증가할수록 기계적인 분산능력이 증가하여 유화 상태의 입자들의 크기가 감소되기 때문으로 판단된다[17].

3-3. 유화제의 농도에 따른 영향

유화제는 일반적으로 유기상을 효과적으로 분산시키고, 분산된 입자의 안정성을 부여하기 위하여 사용되며, 마이크로캡슐 제조에 있어서 마이크로캡슐의 입자특성은 유화제의 농도에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다[18].

유화제의 농도가 마이크로캡슐의 형태에 미치는 영향을 알아보기 위하여 교반속도를 2,000 rpm으로 고정시키고 PCL/PEI 함량비를 80:20으로 첨가하고, 5시간 교반하여 유화제의 농도를 1.0, 2.0 그리고 3.0%로 변화시켜 제조한 마이크로캡슐의 형태를 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 유화제의 농도를 1.0%로 하여 제조하였을 때는 약간 일그러진 형태와 입자들간의 유착으로 인한 덩어리들이 관

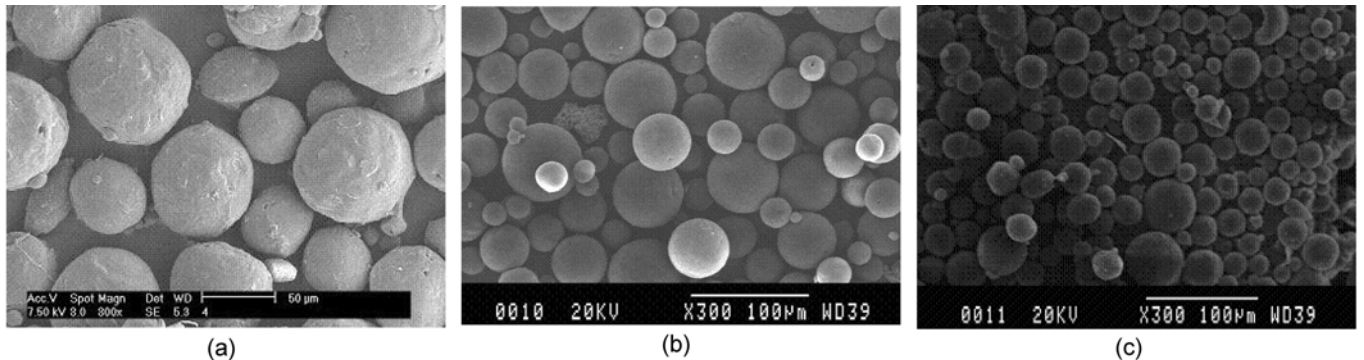


Fig. 3. SEM photographs of different stirring rates; (a) 1,000 rpm, (b) 1,500 rpm, (c) 2,000 rpm.

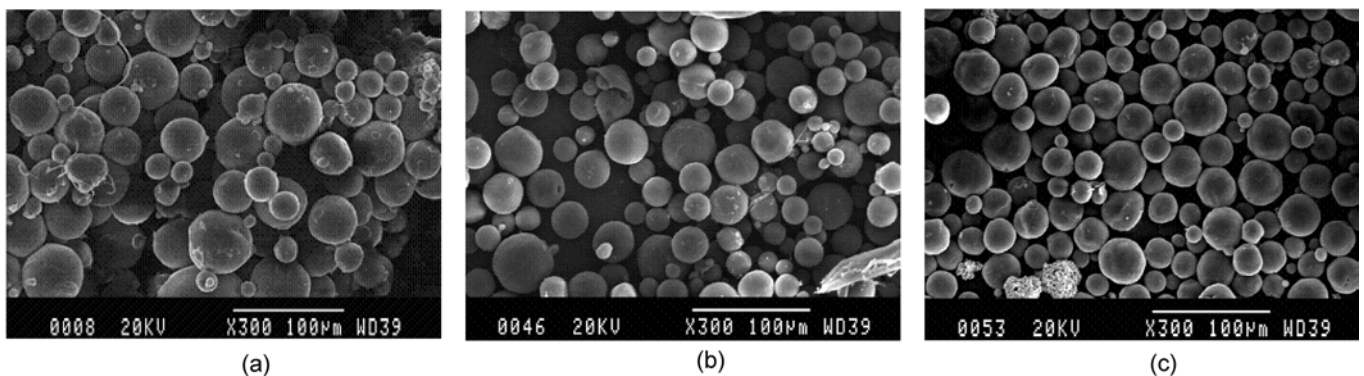


Fig. 4. SEM photographs of different surfactant ratios; (a) 1.0%, (2) 2.0%, (c) 3.0%.

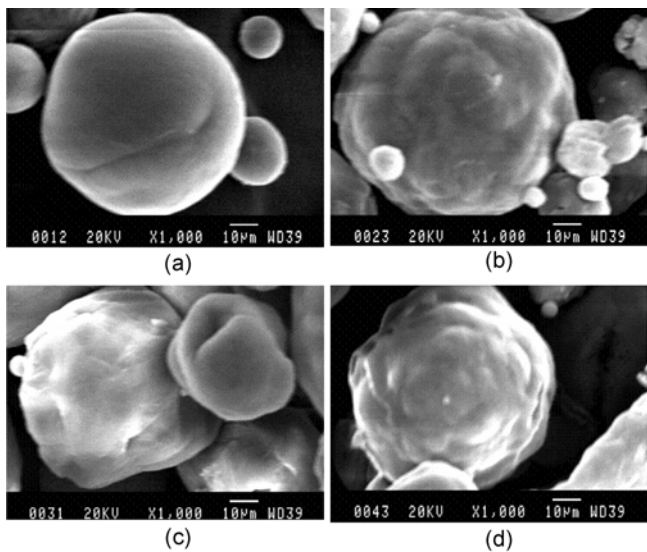


Fig. 5. SEM photographs of different PEI ratios; (a) 0%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%.

찰되었고, 2.0%일 때는 입자들간의 유착은 조금 덜 일어났지만 균일하지 않은 캡슐의 크기를 나타내었다. 이는 비교적 적은 양의 유화제가 첨가되어 유기상을 효과적으로 분산시키지 못해 분산된 입자에 안정성을 부여하지 못했기 때문이라 판단된다. 반면에 3.0%로 제조하였을 때는 상대적으로 작고 균일한 마이크로캡슐이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 유화제의 농도가 증가할수록 유기상의 분산능력이 증가하고 입자표면에 유화제가 분자층을 형성하여 이들의 상호 반발력에 의해 벽재물질의 입자간의 유착을 방해하기 때문으로 판단된다.

3-4. PEI 함량에 따른 특성

일반적으로 마이크로캡슐의 형태는 사용되는 심물질에 영향을 받으며 심물질이 고체나 결정상인 경우에는 뚜렷한 구형의 형태를 갖추기 어렵고 심물질이 액체상인 경우에는 용이하게 구형의 마이크로캡슐이 제조된다고 알려져있다. 본 실험에서는 마이크로캡슐 제조시 PEI 함량이 미치는 영향을 살펴보기 위해, 유화제의 농도를 2.0%, 교반속도를 2,000 rpm, 교반시간은 5시간으로 고정시키고 PEI 함량을 0 wt%, 5 wt%, 10 wt% 그리고 15 wt%로 변화시켜 마이크로캡슐을 제조하였다. Fig. 5는 제조된 마이크로캡슐의 형태를 SEM으로 관찰한 것으로 PEI 함량이 증가함에 따라 마이크로캡슐의 평균 입자크기는 거의 변화가 없지만, 표면 morphology는 PEI가 함유되지 않은 Fig. 5(a)의 경우 표면이 매끈한 구형의 마이크로캡슐이 형성된 반면 PEI 농도 15 wt% 함유된 Fig. 5(d)의 경우 표면이 매끄럽지 못하고 주름진 구형의 마이크로캡슐이 형성되었음을 확인할 수 있다. 이는 PCL은 결정성이 높아 표면이 매끄럽고 구형의 마이크로캡슐의 형태를 보이는 반면 PEI는 결정성이 낮기 때문에 매끄럽지 못한 표면을 나타내는 것이라 판단된다.

PCL/PEI 마이크로캡슐의 열적 특성을 조사하기 위하여 유화제의 농도는 2%, 교반속도는 2,000 rpm으로 고정하고, PEI 함량비를 다르게 하여 제조된 마이크로캡슐의 열분석도를 Fig. 6에 나타내었고, 열분석에 의한 값들을 Table 1에 나타내었다. Fig. 6에 의하면 PCL/PEI 마이크로캡슐은 PEI의 함량에 상관없이 단일 peak가 나타나는

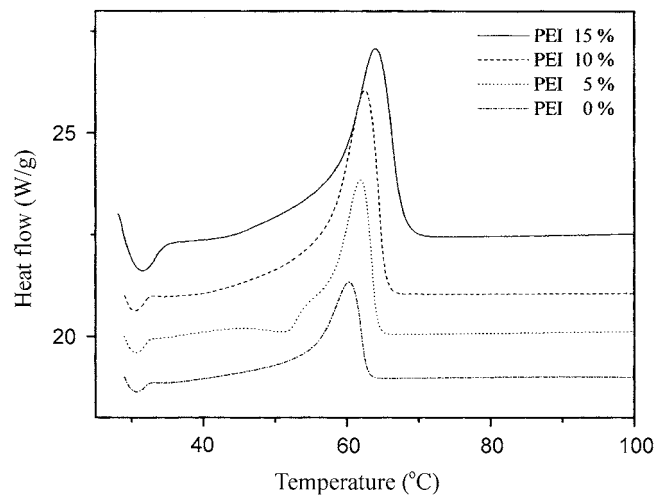


Fig. 6. DSC thermograms of PCL/PEI microcapsules.

Table 1. T_m and ΔH_m value by thermal analysis of PCL/PEI microcapsules

PEI (wt%)	0	5	10	15
T_m (°C)	60.3	61.9	62.5	64.2
ΔH_m (J/g)	137.6	146.2	154.6	165.0

것을 알 수 있었는데, 이는 PCL과 PEI의 혼합성이 좋기 때문이라 판단된다. 생해성 고분자인 PCL(60)과 PEI(58)는 낮은 용융점을 갖는 것으로 알려져 있는데, PEI의 함량이 증가함에 따라, 마이크로캡슐의 용융점은 60.3, 61.9, 62.5, 64.2로 증가하였고, 용융 엔탈피 (ΔH_m) 또한 점점 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 동일한 교반속도에 의해 분산된 PCL과 혼합되는 PEI의 양이 증가함에 따라 두 벽재물질 간의 물리적 결합의 증가로 인하여 마이크로캡슐의 용융에 의한 ΔH_m 은 증가하는 것으로 판단된다.

3-5. PEI 함량비에 따른 방출거동

Fig. 7은 교반속도를 2,000 rpm, 유화제의 농도는 2.0%, 교반시

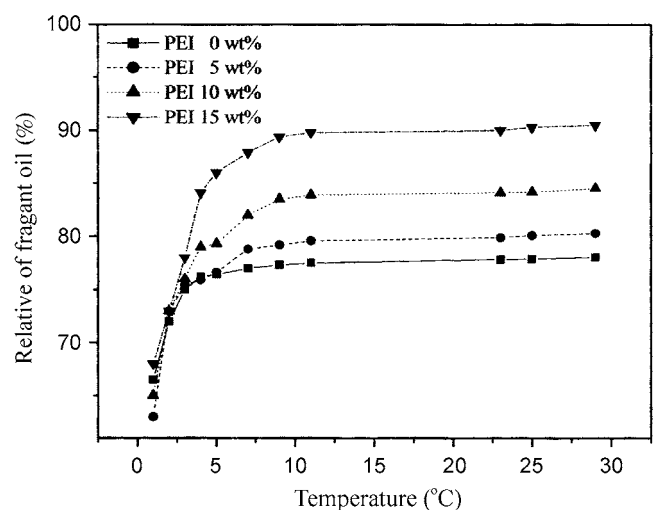


Fig. 7. Release behaviors of fragrant oil from PCL/PEI microcapsules prepared with different PEI ratios.

간은 5시간으로 하여 PCL/PEI 마이크로캡슐의 PEI 함량비에 따라 ethyl alcohol 내에서의 향오일 방출거동을 나타낸 것이다. PEI 함량이 0, 5, 10, 15 wt%일 때, 방출 시간이 4시간 지났을 때, 각각 75, 76, 79, 84%로 향오일이 방출되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 PEI 함량비에 관계없이 초기 4시간 동안은 모두 빠르게 방출됨을 관찰할 수 있고, 방출 시작한지 10시간 이후로는 더 이상 향오일이 방출되지 않음을 확인할 수 있다. 이는 방출용액 내에서 PEI의 함량이 증가함에 따라 비교적 짧은 시간에 향오일 방출량이 많고 방출속도가 빠르다는 것을 관찰할 수 있었다. 그 결과로 PEI 함량이 증가함에 따라 마이크로캡슐의 벽재를 형성한 PCL/PEI의 친수성 증가로 인해 방출 매체와 PCL/PEI 마이크로캡슐의 친수성 부분이 더 쉽게 상호작용을 함으로써 가수분해의 속도가 증가하게 되어 마이크로캡슐 벽을 통한 향오일의 확산이 용이하게 되었기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 향오일이 흡착된 Al_2O_3 를 심물질로 함유한 생분해성 PCL/PEI 마이크로캡슐을 PEI의 함량에 따라 제조하였다. PCL/PEI의 함량에 따른 마이크로캡슐의 직경과 모폴로지 및 방출특성을 관찰하였다. 교반속도 그리고 유화제의 농도에 따른 마이크로캡슐의 직경과 모폴로지는 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 또한, 향오일 방출거동을 알아보기 위해 UV-vis. 흡광광도법으로 방출된 향오일의 양을 측정하였다. 그 결과 제조된 마이크로캡슐의 입자는 교반속도와 유화제의 양이 증가할수록 작아지는 것을 확인하였고, PEI의 함량이 증가할수록 표면이 매끄럽지 못하고 주름진 구형의 마이크로캡슐이 형성되었다. 그리고 방출거동은 PEI의 함량이 증가할수록 향오일의 방출 속도가 빠르고 초기 방출량이 더 많은 것을 확인할 수 있었다. 이는 친수성인 PEI 함량이 증가함에 따라 친수성기가 더욱 증가하였기 때문에 마이크로캡슐 벽을 통한 향오일의 확산이 용이하게 되었기 때문이라 판단된다.

참고문헌

- Benita, S., Microcapsulation: Method and Industrial Application, Marcel Dekker, New York(1997).
- in Lazzi, L. A. and Nixon, J. R., "Microcapsulation," 193, Marcel Dekker, New York(1997).
- Park, S. J., Shin, Y. S. and Lee, J. R., "Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Lemon Oil," *J. Colloid Interface Sci.*, **241**(2), 502-508(2001).
- Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V. L. and El-Aasser, M. S., "Encapsulation of Inorganic III. Characterization of Encapsulation," *J. Polym. Sci. Chem.*, **38**(24), 4441-4450(2000).
- O'Donnell, P. B. and McGinity, J. W., "Preparation of Microspheres by the Solvent Evaporation Technique," *Adv. Drug Del. Rev.*, **28**(1), 25-42(1997).
- Xu, X., Yu, H., Gao, S., Ma, H., Leon, K. and Wang, S., "Polyphosphoester Microspheres for Sustained Release of Biologically Active Nerve Growth Factor," *Biomaterials.*, **23**(17), 3765-3772(2002).
- Palmieri, G. F., Bonacucina, G., Martino, P. D. and Martelli, S., "Microencapsulation of Semisolid Ketoprofen/Polymer Microspheres," *Int. J. Pharm.*, **242**(1/2), 175-178(2002).
- Kim, H. K. and Park, T. G., "Microencapsulation of Dissociable Human Growth Hormone Aggregates within Poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) Microparticles for Sustained Release," *Int. J. Pharm.*, **229**(1/2), 107-116(2001).
- Hong, K. J. and Park, S. M., "Preparation of Polyurea Microcapsules with Different Composition Ratios: Structures and Thermal Properties," *Mater. Sci. Eng. A.*, **272**(2), 418-421(1999).
- Huh, K. M. and Bea, Y. H., "Synthesis and Characterization of Poly(ethylene glycol)/Poly(L-lactic acid) Alternating Multiblock Copolymers," *Polymer.*, **40**(22), 6147-6155(1999).
- Ng, C. S., Teoh, S. H., Chung, T. S. and Hutmacher, D. W., "Simultaneous Biaxial Drawing of Poly(ϵ -caprolactone) Films," *Polymer.*, **41**(15), 5855-5864(2000).
- Shen, Y., Sun, W., Zhu, K. J. and Shen, Z., "Regulation of Biodegradability and Drug Release Behavior of Aliphatic Polyesters by Blending," *J. Biomed. Mater. Res.*, **50**(4), 528-535(2000).
- Helander, I. M., Alakomi, H. L., Latvakala, K. and Koski, P., "Polyethyleneimine is an Effective Permeabilizer of Gram-Negative Bacteria," *Microbiology*, **143**(10), 3193-3199(1997).
- Boussif, O., Lezoualc'h, F., Zanta, M. A., Mergny, M. D., Scherman, D., Demeneix, B. and Behr, J. P., "A Versatile Vector for Gene and Oligonucleotide Transfer into Cells in Culture and In Vivo: Polyethyleneimine," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **92**(16), 7297-7301(1995).
- Nguyen, H. K., Lemieux, P., Vinogradov, S. V., Gebhart, C. L., Guerin, N., Paradis, G., Bronich, T. K., Alakhov, V. Y. and Kabanov, A. V., "Evaluation of Polyether-Polyethyleneimine Graft Copolymers as Gene Transfer Agents," *Gene. Ther.*, **7**(2), 126-138(2000).
- Sen, M. and Güven, O., "Radiation Synthesis of Poly(N-vinyl 2-pyrrolidone/itaconic acid) Hydrogels and their Controlled Release Behaviours," *Radiat. Phys. Chem.*, **55**(2), 113-120(1999).
- Arriagada, F. J. and Asare, K. O., "Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water, Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration," *J. Colloid and Interface. Sci.*, **211**(2), 210-220(1999).
- Yilmaz, G., Jongboom, R. O. J., Feil, H. and Hennink, W. E., "Encapsulation of Sunflower Oil in Starch Matrices Via Extrusion: Effect of the Interfacial Properties and Processing Conditions on the Formation of Dispersed Phase Morphologies," *Carbohydrate Polym.*, **45**(4), 403-410(2001).