

Amphoteric Latex 에서 이온성 단량체의 영향

박 기 홍 · 임 승 순* · 김 정 업

한국과학기술원 고분자재료연구실 · *한양대학교 섬유공학과
(1988년 1월 28일 접수)

Effect of Ionic Monomers on Amphoteric Latices

Ki Hong Park, Sung Soon Im*, and Chung Yup Kim

Polymer Materials Lab, KAIST, P.O.Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

**Dept. of Textile Engineering, University of Hanyang, Seoul 133-791, Korea*

(Received January 28, 1988)

요 약 : 개시제로서 potassium persulfate를 사용하여 styrene 과 *N,N*-dimethylamino ethyl methacrylate 및 methacrylic acid를 무유화제 유화중합을 시켜 amphoteric latex를 합성하였다. 라텍스의 입자크기와 균일도는 중합매질의 pH와 개시제의 농도에 크게 영향을 받는다. 중합매질의 pH는 라텍스의 안정성에도 중요한 인자였으며, pH 5 이하 pH 8 이상에서 안정하게 중합되었다. 전도도 측정에 의하여 구한 라텍스의 표면전하밀도는 25에서 $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 범위이었다. 투광도법으로 amphoteric latex계의 pH변화에 따른 등전점을 측정할 수 있었다.

Abstract : Amphoteric latices were synthesized by emulsifier-free emulsion polymerization of mixtures of styrene, *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate and methacrylic acid using potassium persulfate as the initiator. The size of latex particles as well as the size distribution were greatly affected by pH of the system and concentration of the initiator. pH is an important factor for stability of the latex, which is stable either below pH 5 or above pH 8. The charge density on the latex surface ranges from 25 to $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ by means of conductivity measurement. Centrifugation of the neutralized latex system greatly shortens the time required to find the isoelectric point.

서 론

라텍스는 일반적으로 임계미셀농도 이상의 계면활성제를 이용하여 유화중합을 함으로써 얻을 수 있다. 그러나 계면활성제를 첨가하지 않은 유화중합에 의해 합성한 라텍스 콜로이드는 입자크기가 균일하고 입자표면에서 입자를 안정화시키

는 전하기가 고분자와 화학적으로 결합되어 있기 때문에 콜로이드 모델로서도 많은 연구가 되어 오고 있다.¹ 입자크기가 균일한 라텍스 콜로이드를 얻는 방법은 seeding이나² 저농도의 계면활성제를 사용하는 방법³ 등 많은 연구가 보고된 바 있지만 여러가지 단점을 가지고 있다. Seeding에 의한 방법은 2단계 중합으로 공정이 복잡하며 계

면활성제를 사용하면 중합 후 그 제거가 어렵고 또한 입자표면에 존재하는 계면활성제의 흡착/탈착에 의하여 라텍스의 물성에 변화를 초래할 수 있으며 완전한 제거가 되면 응고가 일어나기 때문이다.

무유화제 유화중합은 1965년 Matsumoto와 Ochi에 의해서 처음 시도되었는데⁴ 개시제로서 potassium persulfate를 사용하여 입자크기가 균일하고 안정한 폴리스타이렌 라텍스를 합성한 바 있다. 한편 Homola는 *N,N*-diethylaminoethyl methacrylate와 methacrylic acid(MA)를 사용하여 amphoteric latex를 합성한 바 있다.⁵ 또한 Ohtsuka는 potassium persulfate의 4-vinylpyridine을 사용하였고⁶ Kawaguchi는 acrylamide의 Hofmann반응과 가수분해 반응을 이용하여 styrene-acrylamide copolymer 라텍스에 양성을 부여한 결과를 보고한 바 있다.⁷

본 실험에서는 유화제를 첨가하지 않고 styrene을 음이온성인 MA 및 양이온성인 *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate(DMAM)와 공중합하여 입자크기가 매우 균일하고 안정한 amphoteric latex를 합성하였다. 각 이온성 단량체의 농도와 개시제의 농도, 그리고 매질의 pH를 변화시키면서 중합한 amphoteric latex의 입자크기와 균일도를 측정하여 그 영향을 조사하며 amphoteric latex의 등전점을 투광도법으로 찾아내려 한다.

실 험

시약 및 재료

모든 실험에서 이온교환된 증류수를 사용하였으며 styrene은 5% NaOH 수용액으로 2회 씻은 후 질소하에서 감압증류 하였고 MA와 DMAM도 감압증류하여 사용하였다. 투석관은 Union Carbide사의 molecular-weight-cut-off 12000의 셀룰로오즈관을 정제하여 사용하였고 이온교환 수지는 Amberlite IR-120과 Amberlite IRA-400을 Vanderhoff 방법⁸에 따라 정제한 후 사용하였다.

기 기

라텍스의 입자크기는 모두 투과전자현미경(JEOL Co. JEM 200-CX)으로 관찰하였다. 전도도-pH 적정을 하기 위하여 전도도측정기(Yellow Spring Instrument model 32)와 pH 측정기(Fisher Co. model 815 MP)를 이용하였다. 그리고 등전점을 측정하기 위하여 원심분리기와 UV/Vis Spectrometer (Shimatsu Co. PR-1)를 이용하였다.

중 합

MA와 DMAM의 중합조성혼합물을 HCl이나 NaOH 수용액을 사용하여 원하는 pH로 조절하고 500ml flask에 주입한 후 중합온도에 가까워지면 styrene을 넣고 교반 후에 중합온도가 되면 개시제를 첨가하였다. 중합온도는 $70 \pm 1^\circ\text{C}$, 교반속도는 250 ± 3 rpm, 중합시간은 6시간으로 하였고 중합하는 동안 계속 정제된 질소를 통과시켰다. pH 변화에 따른 영향을 조사하는 중합외의 모든 중합을 MA 및 DMAM의 농도변화에 상관없이 pH를 1.50 ± 0.02 로 하였다. 중합 후 라텍스는 여과하여 미량의 응고물을 제거하였고 미반응 단량체, 올리고머등을 제거하기 위하여 이온교환 증류수를 하루 2회 갈아 주면서 2주간 투석시켰다. 또한 무기염을 제거하기 위하여 Amberlite IR-120과 Amberlite IRA-400을 사용하여 이온교환을 하였다.

입자크기의 측정

회석한 라텍스를 고주파 발생기로 약 1분간 처리하여 입자들을 잘 분산시킨 다음 탄소가 증착된 200mesh copper grid로 뜬 후 건조하여 TEM으로 관찰하였다.⁹ 입자크기는 각각 다른 부위를 찍은 2장의 TEM 사진(배율: 50,000)으로부터 50~100개의 입자지름을 측정하였다. 측정한 각 입자지름으로부터 수 평균지름과 무게 평균지름, 그리고 균일도를 각각 (1), (2), (3) 식에 의하여 구하였고 표준편차, S도 구하였다. 균일도는 1에 가까운 값일 수록 입자크기가 균일함을 의미하며 본 실험에서는 균일도가 1.01 이하이면 균일하다고 판단하였다.

$$D_n = \frac{\sum NiDi}{\sum Ni} \quad (1)$$

$$D_w = \left(\frac{\sum NiDi^6}{\sum NiDi^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$U = \frac{D_w}{D_n} \quad (3)$$

여기에서 D_n 과 D_w 는 각각 수평균지름과 무게평균지름이고 Ni 는 지름이 Di 인 입자수이며 U 는 균일도이다.

전도도-pH 적정

시료의 양과 고형분을 알고 있는 라텍스 시료를 약 200ml 물에 희석시킨 후 전도도측정기의 cell과 pH 측정기의 전극을 담그고 교반하면서 중화제를 미량씩 첨가하여 전도도와 pH를 동시에 측정하였다.^{10,11}

등전점의 측정

라텍스의 고형분을 약 0.06%로 희석시킨 후 pH 2에서 pH 12까지 조절한 각 시료들을 3000rpm에서

40분간 원심분리시켰다. 시료의 상등액을 분리하여 이것을 600 nm 가시광으로 투광도를 측정하였다. Amphoteric latex는 실효전하가 영이 되는 등전점부근에서 입자들이 침전하게 되어 분리층의 투광도는 100% 가까이 나타나기 때문에 pH 변화에 따른 투광도의 변화로부터 등전점을 측정할 수 있다. 원심분리는 단지 침전속도를 증가시키기 위한 것이다.

결 과

중합조건의 변화에 따른 입자크기의 변화 pH의 영향

중합조건에서의 pH는 합성한 amphoteric latex

Table 1. Results of Polymerization at Different pH.

Latex code	pH	Coagulum(%) [*]	D_n (nm)	D_w (nm)	U	s
AH-1	0.8	3.6	205.1	205.4	1.002	4.2
AH-2	1.5	3.9	185.2	186.3	1.006	5.0
AH-3	3.4	22.6	133.9	136.8	1.021	9.0
AH-4	5.5	>44	—	—	—	—
AH-5	8.5	>51	—	—	—	—
AH-6	10.0	15	—	—	—	—
AH-7	12.5	4.5	157.7	158.4	1.005	5.5

*based on the monomer concentration

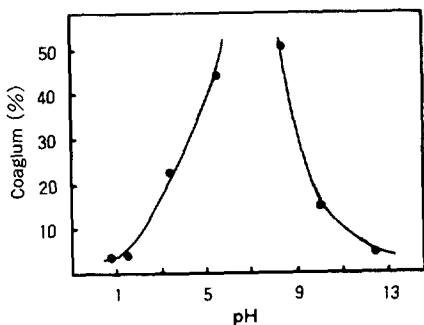


Fig. 1. The variation of percent coagulum after polymerization at different pH.

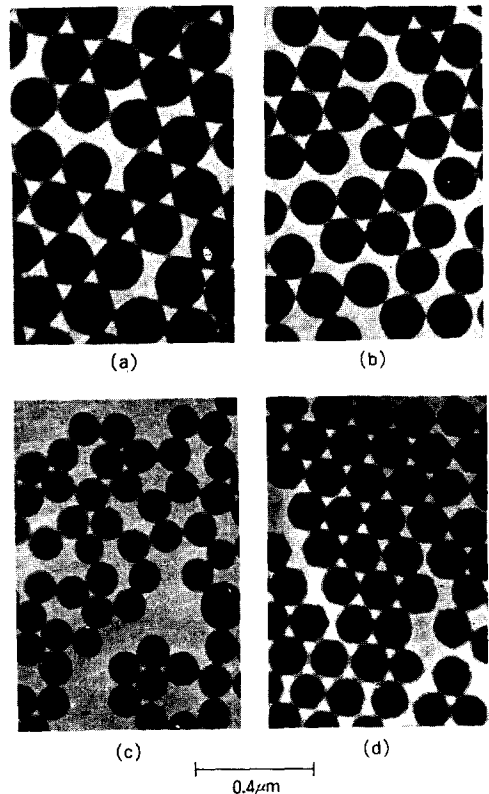


Fig. 2. Transmission electron micrographs of amphoteric latices at different pH : ($\times 50000$) (a); AH-1, (b); AH-2, (c); AH-3, (d); AH-7.

의 안정성에 큰 영향을 미칠것으로 예상되어 물, MA 및 DMAM의 혼합물의 pH를 변화시켜 amphoteric latex를 합성한 후 여과, 분리한 응고물의 양과 입자크기 및 균일도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. Fig. 1은 pH변화에 따른 응고물의 양을 나타낸 것이고 Fig. 2는 pH를 변화시키면서 중합한 amphoteric latex의 전자현미경 사진이다.

강산매질에서 중합한 AH-1, AH-2는 모두 응고물의 양도 적었으며 입자 크기도 균일하였으나 pH가 증가함에 따라 AH-3, AH-4, AH-5에서와 같이 응고물이 급격히 증가하였고 입자크기도 불균일하였다. 또한 염기성 매질(pH 12.5)에서는 AH-7과 같이 다시 안정하고 입자크기가 균일한 amphoteric latex를 합성할 수 있었다. 이것으로 amphoteric latex의 합성은 중합조성물의 pH에

크게 의존함을 알 수 있었다. 즉 강산이나 강알칼리에서는 latex 입자가 양성 또는 음성의 단일전하를 띄게 되어 입자간의 반발력으로 안정한 latex를 형성하지만 중성부근에서는 입자간의 반발력이 크지 않으며 결과적으로 불안정한 latex를 얻게 된다.

Fig. 3-(a)는 입자크기가 매우 균일한 AH-2의 전자현미경 사진이며 Fig. 3-(b)는 AH-2를 potassium phosphotungstate로 착색하여 찍은 전자현미경 사진인데¹² 이와 같이 균일한 입자구조를 갖는 latex를 건조시키면 body-centered cube의 결정격자 구조를 갖게 되어 입자크기 혹은 관찰각도에 따라 간섭색같이 달라지는 현상을 관찰할 수 있었다.¹³

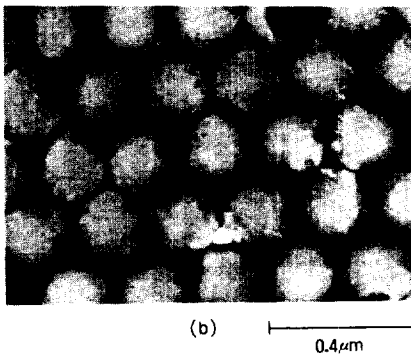
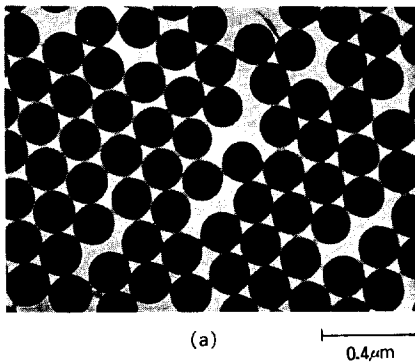


Fig. 3. Transmission electron micrographs of mono-disperse amphoteric latices.
(a) : $\times 50000$ (b) : $\times 73000$ (stained)

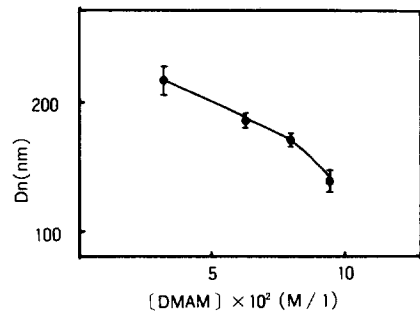


Fig. 4. Effect of cationic comonomer(DMAM) concentration on the number average particle diameter(Dn). Concentration of MA: 5.8×10^{-2} (M/l).

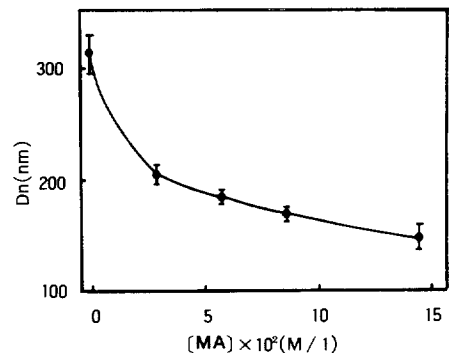


Fig. 5. Effect of anionic comonomer(MA)concentration on the number average particle diameter(Dn). Concentration of DMAM : 6.4×10^{-2} (M/l).

이온성 단량체 조성비의 영향

DMAM의 농도를 변화시키면서 중합한 amphoteric latex의 입자크기는 Fig. 4와 같다. DMAM을 첨가하지 않은 중합과 0.016 mole/l를 첨가한 중합은 산성매질에서 라텍스 콜로이드를 형성하지 못하였고 DMAM의 농도가 0.032 mole/l 이상에서 비로소 라텍스를 합성할 수 있었다. 즉 산성매질에서는 DMAM의 $-\dot{N}HR(R: CH_3)$ 기가 라텍스 콜로이드를 안정화 시키며 따라서 DMAM의 임계농도 이하에서의 중합은 안정한 라텍스를 만들지 못하였다. 그리고 DMAM의 농도가 0.016 mole/l 이하의 중합에서 만들어진 중합물의 응고물질을 분산시켜 전자현미경으로 관찰하여 보았지만 구형의 형태를 갖는 입자는 찾아볼 수 없었다.

Fig. 5는 MA의 농도를 변화시키면서 합성한 amphoteric latex의 입자 크기를 나타낸 것이다. MA를 첨가하지 않고 중합한 라텍스는 입자크기가 불균일하였지만 DMAM을 첨가하지 않은 중합과는 달리 안정하게 중합되었다. 이와같은 현상은 0.064 mole/l의 DMAM이 중합단량체로 존재하면서 이온화되어 있기 때문이다. 또한 DMAM의 농도의 영향에서와 마찬가지로 MA의 농도가 증가할수록 입자크기도 감소하였으며 0.029-0.187 mole/l 범위에서 균일한 입자의 라텍스를 얻을 수 있었고 그 이상 혹은 그 이하의 농도에서는 입자가 약간 불균일하였다.

그러나 Harding¹⁴의 실험결과는 입자크기가 MA의 농도에 영향을 받지 않는다고 보고하였지만 본 실험결과에서는 DMAM의 농도의 영향에서와 마찬가지로 MA의 농도가 증가할수록 입자크기도 감소하였다. 이것은 pH 1.5의 매질에서 MA가 비록 산해리하지 않은 상태로 존재하면서도 입자크기를 감소시키는 것은 MA의 $-COOH$ 기가 물분자와 강한 수소결합을 이루기 때문에 MA가 비이온성 emulsifier처럼 작용한 것으로 생각된다. 즉 DMAM은 latex의 안정성에 기여함과 동시에 MA와 같이 병합하여 micell을 형성하기 때문에 DMAM 및 MA의 첨가량이 증가할수록 입자크기가 감소한

것으로 생각한다.

개시제 농도의 영향

개시제의 농도를 변화시키면서 중합한 amphoteric latex의 입자크기를 Fig. 6에 나타내었다. 개시제의 농도가 증가할수록 입자크기가 감소함을 알 수 있었다.

따라서 amphoteric latex 합성에 있어서는 latex 입자의 균일성과 크기의 영향을 주는 것은 pH는 물론 사용한 단량체의 상대적인 양 뿐만 아니라 절대적인 양이며 또한 개시제의 농도도 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

DMAM과 MA의 혼합물의 전도도-pH 적정

Amphoteric latex의 적정실험을 하기 전에 먼저 DMAM과 MA의 혼합 comonomer의 적정을 하여 보았다. Fig. 7은 DMAM과 MA의 물비를 0.55로 하여 섞은 혼합물을 HCl로 pH를 약 3으로 조정한 후 NaOH로 적정한 전도도-pH 적정 곡선이다. 전도도 적정으로부터 3개의 당량점을 정할 수 있었다. 첨가한 이온성 단량체의 물비를 생각하면 $\overline{AB}$ 와 $\overline{BC}$ 는 각각 MA, DMAM의 적정으로 나타나는 전도도의 변화로 볼 수 있다. 즉 $\overline{OA}$ 는 과잉 HCl이 NaOH와 중화하면서 전도도의 감소, $\overline{AB}$ 는 MA의 $-COOH$ 기가 $-COO^-$ 기로 산해리하면서 전도도의 증가, $\overline{BC}$ 는 DMAM의 $-\dot{N}HR_2$ 기가 $-NR_2$ 로 산해리하면서 전도도가 완만히 증가되고 $\overline{CD}$ 는 과잉 NaOH의 첨가에 의한

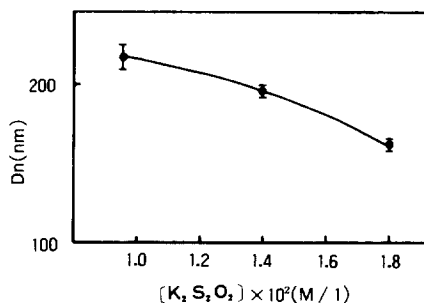


Fig. 6. Effect of initiator($K_2S_2O_8$) concentration on the number average particle diameter (D_n). Concentration of DMAM: 5.8×10^{-2} (M/l). Concentration of MA: 6.4×10^{-2} (M/l).

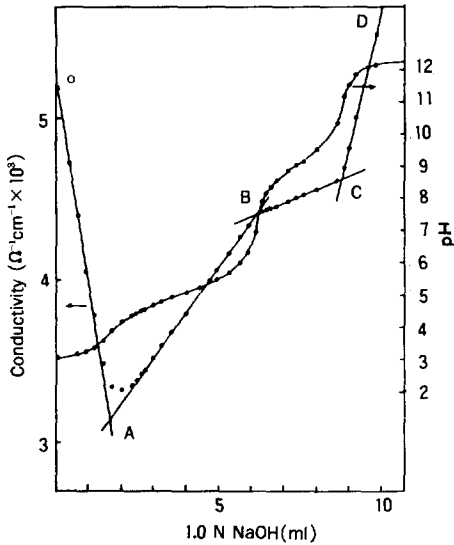


Fig. 7. Conductometric and potentiometric titration of a mixture of ionic monomers : [DMAM] / [MA]=0.55.

전도도의 급상승으로 해석할 수 있다. 결국 $-\dot{\text{NHR}}_2$ 기보다 $-\text{COOH}$ 기가 더 낮은 pH에서 산해리 하는 것을 알 수 있었다. 그리고 각 산해리 상수를 one half neutralization점에서의 pH로부터 구하였는데¹⁵ $\text{pka}(-\text{COOH})$ 는 5.15이고 $\text{pka}(-\dot{\text{NHR}}_2)$ 는 9.05이었다.

Amphoteric latex의 전도도-pH 적정

Fig. 8은 amphoteric latex를 전도도 적정한 그림이다. 먼저 NaOH로 적정하고 HCl로 back titration 한 후 다시 NaOH로 적정하였다. 당량점은 세 영역 모두 일치하였다. Fig. 7과 Fig. 8의 적정이 큰 차이를 나타내는 이유는 latex 입자표면에 존재하는 전하기들은 이온성 단량체와는 달리 부동적(immobile)이기 때문이다.¹⁶ 즉 라텍스의 전도도는 라텍스의 입자표면에 있는 전하기에 영향을 받지 않고 간접적으로 입자표면 근처의 대이온의 양이나 종류에 영향을 받는다. 다시 말하면 MA와 DMAM은 $-\text{COO}^-$, $-\dot{\text{NHR}}_2$ 상태로 전도도에 직접 영향을 주지만 라텍스의 입자표면에 고정적으로 결합되어 있는 $-\text{COO}^-$, $-\dot{\text{NHR}}_2$ 기들은 전도도에 직접 영향을 주지 않기 때문에 Fig. 8에서는 Fig.

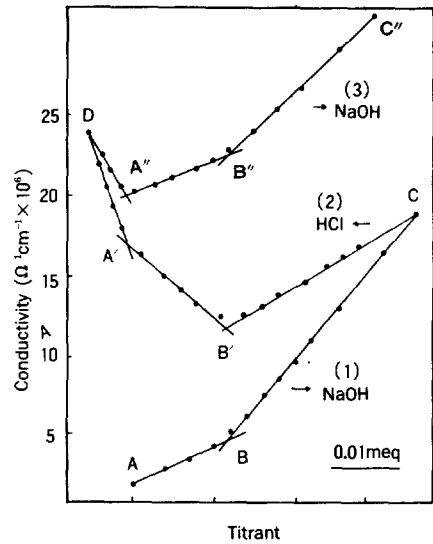


Fig. 8 Sequential conductometric titration of amphoteric latex by NaOH, HCl and NaOH.

7에서의 B점이 나타나지 않은 것으로 생각된다. Fig. 8의 각 점들의 전도도 변화를 해석하면 $\overline{AB}$ 는 표면 전하기의 적정, $\overline{BC}$ 는 과잉 NaOH로 인한 전도도 증가, $\overline{CB'}$ 는 과잉 NaOH가 첨가되는 HCl과 중화하면서 전도도 감소, $\overline{B'A'}$ 는 표면전하기의 재적정, $\overline{A'D}$ 는 과잉 HCl의 첨가로 인한 전도도 급상승, $\overline{DA''}$ 는 과잉 HCl이 첨가되는 NaOH와 중화하면서 전도도의 감소 등으로 해석할 수 있다. 그리고 $\overline{A''B''}$ 와 $\overline{B''C''}$ 는 $\overline{AB}$ 와 $\overline{BC}$ 의 반복이며 전도도가 높게 나타난 것은 Na^+ 과 Cl^- 의 농도가 증가했기 때문이다. 당량점을 구하기 위하여 Fig. 9에서와 같이 HCl을 과잉 첨가한 후 NaOH로 라텍스를 중화시켰다. $\overline{OA}$ 는 과잉 HCl이 NaOH와 중화하면서 전도도의 감소, $\overline{AB}$ 는 산해리할 수 있는 기의 적정, 즉 $-\text{COOH}$ 가 $-\text{COO}^-$ 로 그리고 $-\dot{\text{NHR}}_2$ 가 $-\text{NR}_2$ 로 각각 산해리하면서 전도도가 완만히 증가하다가 B점 이상에서는 과잉 NaOH로 인하여 전도도가 급상승하게 된다. 여기에서 $\overline{AB}$ 를 적정하기 위해 사용한 NaOH의 몰수가 바로 입자표면에 존재하는 몰수와 같다고 할 수 있다. 이 몰수에 Faraday 상수를 곱하면 표면에서 나타낼 수 있는 전체표면전하, 즉 양이온

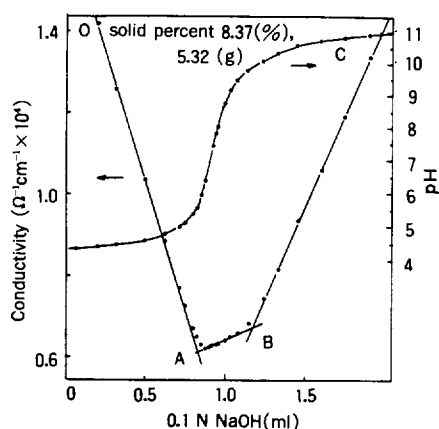


Fig. 9. Conductometric and potentiometric titration of amphoteric latex with excess HCl by NaOH.

기의 표면전하와 음이온 기의 표면전하의 각 절대값의 합으로 나타내어진다. 전체표면전하를 전체표면적으로 나누어 총 표면전하밀도, σ_T 를 (4)식에 의하여 구한 결과 $25\text{--}40\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 범위로 아주 안정한 라텍스가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

$$\sigma_T = \frac{C}{A} \frac{M \cdot F}{N \cdot 4\pi(D/2)^2} = \frac{16000 \times MD\rho}{W} (\mu\text{C}/\text{cm}^2) \quad (4)$$

여기에서 C는 총 표면전하, A는 총 표면적, M은 적정곡선의 A에서 B까지 적정된 염기의 양, F는 Faraday상수이고 N은 입자수¹⁷로서 식 (5)와 같이 나타낼 수 있으며 여기에서 ρ 는 고분자밀도($1.05\ \text{gcm}^{-3}$ 로 계산), W는 라텍스의 고형분의 양, D는 입자 지름이다.

$$N = \frac{W}{(4/3)\pi(D/2)^3 \cdot \rho} \quad (5)$$

등전점의 변화

Amphoteric latex는 어느 pH에서 양전하기의 수와 음전하기의 수가 같게 되면 그 점은 라텍스의 실효전하가 영이 되는 등전점이라 할 수 있다.¹⁸ 이 점에서 고분자는 완전히 중성이다. Fig. 10은 $[\text{DMAM}]/[\text{MA}]$ 를 변화시켜 얻은 amphoteric

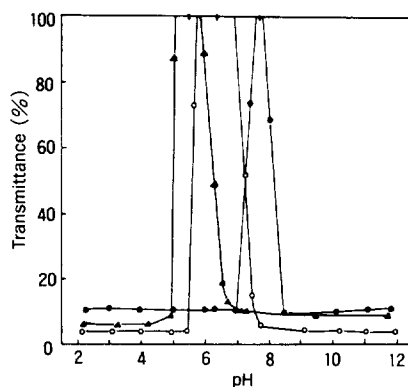


Fig. 10. Transmittance of centrifugation-decantated amphoteric latices with the change of pH.

- ▲ : $[\text{DMAM}]/[\text{MA}]=0.55$
- : $[\text{DMAM}]/[\text{MA}]=1.10$
- : $[\text{DMAM}]/[\text{MA}]=1.64$

latex를 원심분리 한 후 상등액의 투광도를 pH의 변화에 따라 나타낸 것이다. 산성에서는 원심분리에 의해서도 침전하지 않고 안정하게 존재하던 라텍스가 어느 pH 영역에서는 입자들이 급격히 침전하였고 또 그 pH 영역의 이상에서는 서로 엉기었던 입자들이 다시 재분산하여 안정하게 존재함을 보여주고 있다. 침전이 일어나는 pH 범위의 점들을 투광도 100%까지 외삽시켜 그 pH 구간의 중간점을 등전점이라고 하였다.

결론

라텍스 입자표면에 양성을 부여하기 위하여 음이온성인 MA와 양이온성인 DMAM의 두가지 이온성 단량체를 styrene과 함께 유화제를 사용하지 않고 유화중합을 시켜 amphoteric 라텍스를 합성할 때 중합조건을 변화시키면서 amphoteric 라텍스의 입자크기와 균일도, 표면전하밀도, 등전점의 변화 등을 조사하면 다음과 같은 결과를 얻게 된다.

1) 중합은 강산이나 강염기매질에서 안정하게 행하여 졌으나 pH 5~8의 영역에서 응고물이 급격히 증가하였으며 균일도도 저하하였다.

2) pH가 1.5인 강산성 매질에서 DMAM의 농도가 증가할수록 입자 크기가 감소하였다. 그리고 산성매질에서 DMAM의 임계농도 이하에서는 라텍스가 형성되지 않았다. MA의 농도가 증가할수록 강산성 매질에서 중합을 시켰는데도 입자크기가 감소하였다.

3) 개시제의 농도가 증가할수록 입자크기가 감소하였다.

4) 전도도 -pH적정으로부터 구한 amphoteric latex의 총 표면전하 밀도는 약 $25 \sim 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 범위로서 아주 안정한 라텍스가 합성된 것을 알 수 있었다.

5) pH 변화에 따른 투광도의 변화로부터 amphoteric latex의 등전점을 추정할 수 있었고 등전점에서 응고된 라텍스 입자는 pH를 변화시키면 다시 재분산이 일어남을 관찰할 수 있었다.

이상으로 amphoteric latex의 균일도나 입자크기와 같은 물성은 합성전이나 합성후의 pH에 크게 의존함을 알 수 있었고 이것은 염기인 DMAM의 $-\dot{\text{N}}\text{HR}_2$ 기와 산인 MA의 $-\text{COO}^-$ 기로 인한 것으로 생각된다. 이러한 두 전하기에 의해서 다른 라텍스(cationic latex, anionic latex)와 달리 강산, 강염기매질에서 모두 안정하게 존재함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. H. Ottewill, *Prog. Colloid & Polymer Sci.*, **59**, 14 (1976).
2. Y. Chung-Li, J. W. Goodwin and R. H. Ottewill, *Prog. Colloid & Polym. Sci.*, **60**, 163 (1976).
3. C. P. Roe, *J. Polym. Sci.*, **24**, 641 (1957).
4. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481 (1965).
5. A. Homola and R. O. James, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 123 (1977).
6. Y. Ohtsuka, H. Kawaguchi, and S. Hayashi, *Polymer*, **22**, 658 (1981).
7. H. Kawaguchi, H. Hoshino, Y. Ohtsuka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2015, (1981).
8. J. W. Vanderhoff and H. J. Van der Hul, "Clean Surfaces"-The preparation and characterization for interfacial studies, Marcel Dekker, New York, 1970, p.15.
9. K. Makuchi, *Nippon Setchaku Kyokaishi*, **17**, 121 (1981).
10. J. Stone-Masui and A. Watillon, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 479 (1975).
11. H. J. Van der Hul, *J. Electroanal. Chem.*, **37**, 161 (1972).
12. K. M. Scholsky and R. M. Fitch, *J. Colloid Interface Sci.*, **104**, 592 (1985).
13. G. W. Ceska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2493 (1974).
14. I. H. Harding, *Colloid & Polymer Sci.*, **263**, 58 (1985).
15. S. H. Pine, "Organic Chemistry" McGraw-Hill, New York, 1980, p.199.
16. M. E. Labib and A. A. Robertson, *J. Colloid Interface Sci.*, **7**, 151 (1980).
17. D. C. Blankley, *Brit. Polym. J.*, **9**, 132 (1977).
18. H. Kawaguchi, H. Hoshino and Y. Ohtsuka, *Colloids and Surfaces*, **6**, 271 (1983).