

## 도공층 구조 및 도공지의 인쇄적성에 관한 연구 ( I )<sup>\*1</sup>

- 이온성 단량체가 도공용 라텍스의 물성에 미치는 영향 -

이 용 규<sup>\*2</sup>

## A study on the Coating Structure and Printability of Coated Paper ( I )<sup>\*1</sup>

- Effect of Ionic Monomer on Paper-coating Latex Properties -

Yong-Kyu Lee<sup>\*2</sup>

### ABSTRACT

To improve the quality of coated paper, the continuous research to the coating components and development of alternative latices is required. Recently, amphoteric latex is getting a great concern due to their changable properties of surface charge through controlling pH and some methods have been tried to prepare amphoteric latices. This study was carried out to synthesize amphoteric latex using seeding polymerization method with low concentration emulsifier. Styrene was used as a main monomer in addition to acrylonitrile for a hydrophilic comonomer, acrylic acid for a anionic comonomer and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate for a cationic comonomer. Particle size and viscosity of latex were greatly affected by addition of acrylic acid and ammonium persulfate as an initiator. Negative charge of latex in alkali condition was changed to zero to positive charge in around pH 4.

*Keywords* : Coated paper, amphoteric latex, seeding polymerization method, emulsifier, styrene, acrylonitrile

### 1. 서 론

라텍스는 일반적으로 임계미셀농도 이상의 계면 활성제를 이용하여 유화 중합을 실시함으로써 얻을 수 있다. 유화제를 사용할 경우 최종 라텍스에 유화제가 불순물로 잔존하여 품질에 좋지 않은 영향을 주기 때문에 유화제를

사용하지 않는 무유화제 유화 중합법에 많은 관심이 일어나고 있다. 그러나 순수 무유화제 유화 중합법에 의해서는 입자가 균일한 라텍스를 얻을 수 없기 때문에 일차적으로 seed를 형성한 후 성장 과정에서 큰 입자의 라텍스를 합성하는 seeding 합성법, 소량의 계면 활성제를 사용하는 방법 등 많은 연구가 보고된 바 있지만 이러한 합

\*1 접수 1997년 7월 24일 Received July 24, 1997

\*2 강원대학교 산림과학대학 College of Forest Science, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

성 방법 또한 여러 가지 단점을 가지고 있다(Park *et al.*, 1988; Chung *et al.*, 1993).

양성 라텍스는 그 독특한 전기적인 성질에 의해 특정 물질의 흡수제, 단백질 모델 구조, 이온 교환제, 의학적 사용 등 많은 분야에서 이용되고 있다. 양성 라텍스의 합성은 여러 가지 방법으로 시도되고 있다. Homola와 James(1977)는 styrene, N, N-dimethylaminoethyl methacrylate(DMAM)과 acrylic acid를 이용하여 무유화제 유화 중합법을 이용하여 등전점이 4~8인 양성 라텍스를 합성하였다. 그 외 방법으로는 이온성 단량체에 그 반대 전하를 부여할 수 있는 기능을 가진 개시제를 이용하는 방법(Ohtsuka *et al.*, 1981), 양성 유화제를 이용한 합성 방법(Kato *et al.*, 1987) 등이 소개되어 있다. 국내에서는 Park 등(1988)이 methacrylic acid와 DMAM을 이용하여 양성 라텍스를 합성하였다.

본 실험에서는 극히 미량의 계면 활성제를 첨가하여 seed를 형성시키는 방법을 이용하여 styrene과 친수 가용성 단량체인 acrylonitrile를 기본 단량체로 하고 음이온성인 acrylic acid(AA)와 양이온성인 N, N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAM)와 공중합시켜 입자 크기가 매우 균일하고 안정한 양성 라텍스를 합성하고자 하였다. 특히 각 이온성 단량체와 개시제의 첨가량이 합성 라텍스의 물성에 미치는 영향과 pH 변화에 따른 라텍스의 전기적 특성 변화를 살펴보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 시약

본 실험에서는 이온 교환된 증류수를 사용하였으며, styrene, acrylonitrile(AN), acrylic acid, DMAM 등은 일반적인 방법으로 정제하여 사용하였다. 유화제로는 sodium tetrapyrophosphate(STPP), 개시제로는 ammonium persulfate(APS), pH 조절제로는 sodium hydroxide와 ammonia를 사용하였다.

### 2.2 공중합 방법

온도 조절기, 환류 냉각기, 교반기가 부착된 반응기에 이온 교환수, 유화제 및 butyl acrylate, styrene, acrylonitrile, acrylic acid 등의 단량체를 혼합하여 pre-emulsion 용액을 만들었다. 주 반응조에 이온 교환수, 유화제, 개시제 등을 넣고 질소 가스 하에서 약 80℃ 까지 가열한 후 pre-emulsion 용액 일부를 20분동안 2회로 나누어 첨가하여 교반 속도를 100~120rpm으로 유지시키면서 seed를 형성하였다. Seed 형성 단계의 경

우 대개 1~3분 사이에 반응이 일어나며, 이 경우 온도가 2~3℃ 상승된다. 첨가후 약 20분 동안 숙성시켰다. Seed 형성 후 나머지 pre-emulsion 용액을 약 3시간 30분 동안 일정속도로 서서히 첨가하여 반응시켰다. 투입 후 85℃에서 30분 동안 숙성시킨 다음 양이온성 단량체(DMAM)를 첨가하여 양성 라텍스를 합성하였다. 합성된 라텍스는 여과하여 미량의 응고물을 제거하였다. Fig. 1은 라텍스 합성 장치를 나타낸 것이고, 합성 공정을 모식도로 나타내면 Fig. 2와 같다.

이 때 이온성 단량체의 첨가량에 의한 양성 라텍스의 변화를 살펴보기 위하여 Table 1과 같이 기본 단량체인 styrene과 이온성 단량체인 acrylic acid와 DMAM의 첨가량을 달리하여 합성을 실시하였다.

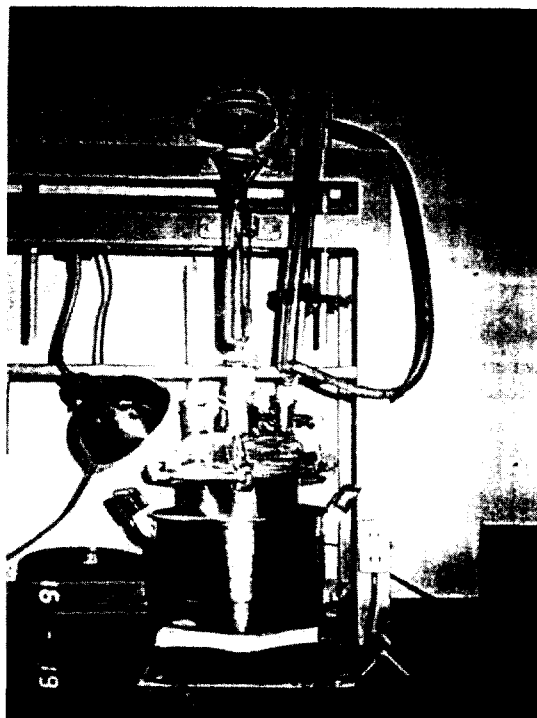


Fig. 1. Photograph of amphoteric latex polymerization system.

### 2.3 라텍스의 물성 측정

합성된 라텍스의 입자경은 particle size analyzer(Zeta Plus, BIC)를 사용하여 측정하였으며, 라텍스 용액의 저전단 점도는 Brookfield형 점도계를 사용하였고, 고전단 점도는 Hercules형 점도계를 사용하여 측정

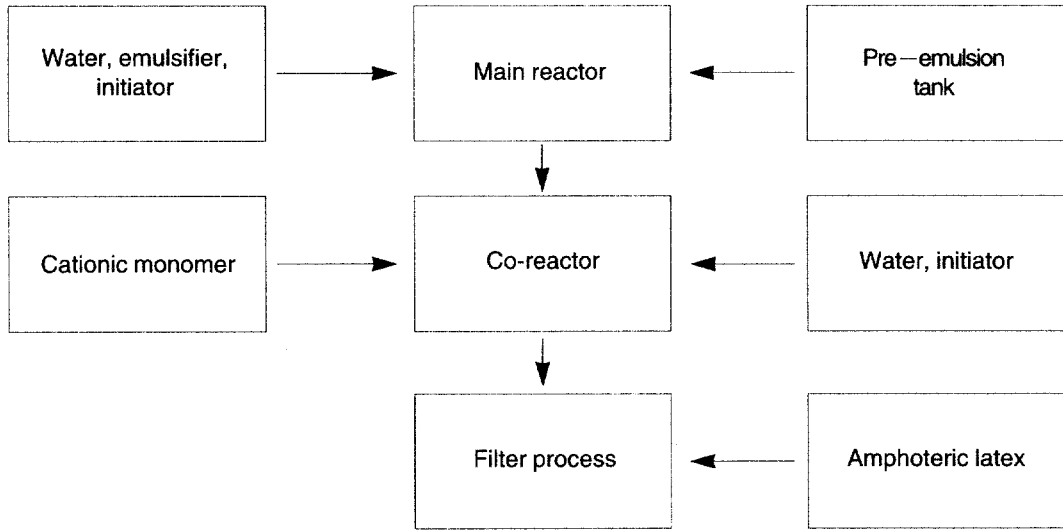


Fig 2. Scheme of amphoteric latex polymerization process.

Table 1. Mole ratio of acrylic acid and DMAM monomer.

Monomer	R1	R2	R3	R4	R5
Styrene(g)	684.0	688.3	692.0	701.0	701.0
Acrylic acid(AA: g)	51.0	46.7	43.0	34.0	34.0
DMAM(g)	37.5	37.5	37.5	37.5	49.7
AA/DMAM mole ratio	2.97 : 1	2.72 : 1	2.68 : 1	1.98 : 1	1.50 : 1

하였다. pH 변화에 따른 라텍스의 계면 동전위 변화 측정은 Zeta potential analyzer(Zeta Plus, BIC)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 양성 라텍스 용액의 고형분 함량 및 입자경 변화

Fig. 3은 acrylic acid 첨가 몰비에 따른 고형분 함량과 입자경 변화를 나타낸 것으로 acrylic acid의 첨가 몰비가 감소할수록 고형분 함량은 감소하였으나 그 변화 정도는 무시할 수 있을 정도로 아주 작았다. 이것으로 이온성 단량체의 몰비가 라텍스 합성시 고형분 함량에 그리 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있다.

라텍스의 입자경은 도공 작업 적성이나 도공지의 물성에 큰 영향을 미친다. Harding(1985)에 의하면 라텍스

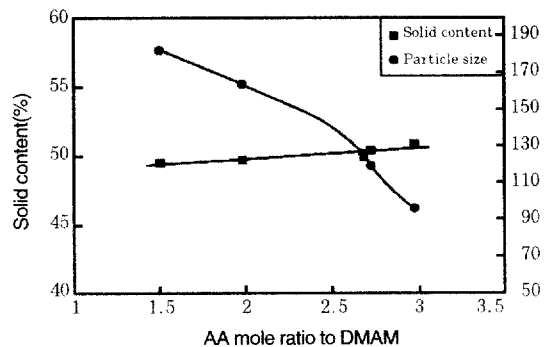
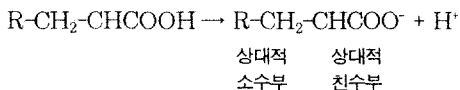


Fig. 3. Effects of acrylic acid mole ratio on solid content and amphoteric latex particle size.

의 입자경은 산기의 농도 및 첨가량에 영향을 받지 않는다고 알려져 있지만 본 실험에서는 acrylic acid의 첨가량이 많아질수록 입자 크기가 184nm에서 96nm로 작아졌다. 이러한 결과는 무유화제 유화 중합법을 사용한 일부 실험에서 관찰된 적이 있다(Park *et al.*, 1988).

이와 같이 acrylic acid의 첨가량이 증가할수록 라텍스 입자경이 작아지는 이유는 용액상의 acrylic acid의 R-COOH기 일부가 산해리되면서, 다시 말하여 R-COO<sup>-</sup> 형태로 존재하면서 상대적인 친수부와 소수부를 가지게 된다.



이와 함께 개시제에 의해 일부 acrylic acid는 자유 라디칼을 형성하며 중합반응을 일으켜 올리고모를 형성하게 된다. 이 때 올리고모 말단의 acrylic acid의 상대적 친수부는 물분자와 강한 수소 결합을 이룰 수 있기 때문에 이들이 이온성 유화제 성질을 가지게 되어, 미리 첨가된 계면 활성제 혹은 유화제와 함께, 미셀을 형성하여 중합 반응이 일어날 수 있는 핵을 많이 형성하며, 라텍스의 중합과 함께 생장에 필요한 단량체를 경쟁적으로 소비, 고형분 농도는 일정한 반면 전체적인 라텍스 입자경이 작아진 것으로 사료된다.

### 3.2 라텍스 용액의 점도 변화

양성 라텍스가 도공액의 유동성에 미치는 영향을 살펴

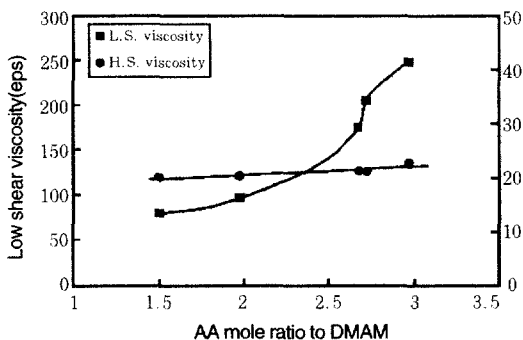


Fig. 4. Effects of acrylic acid mole ratio on solid content and amphoteric latex viscosity.  
Note: L.S.V. : Brookfield viscometer (No. 34, 100rpm, 20°C, 50%)  
H.S.V. : Hercules viscometer (6.600rpm)

보기 위하여 저전단 및 고전단에서의 점도를 측정하였다. 실험 결과 DMAM에 대한 acrylic acid의 첨가 물비가 감소할수록 저전단 점도는 249cps에서 97.2cps로 급격히 감소한 반면 고전단 점도는 거의 일정한 것으로 나타났다(Fig. 4). 일반적으로 라텍스의 입자경이 작아질수록 점도는 높아지는 것으로 알려졌다.

Fig. 5에서와 같이 입자경에 따른 점도 변화를 살펴보면 라텍스의 입자가 작아질수록 저전단 점도는 크게 증가한 반면, 고전단 점도는 거의 일정하게 나타났다. 고전단 점도는 도공시의 유동성을 결정하는 주요 성질로 입자경이 작아질수록 점도가 감소하는 것으로 알려졌으나(Gilder, 1989). 본 실험에서는 그러한 경향이 나타나지 않았다.

이러한 결과로 물비의 변화에 따른 점도 변화는 주로 라텍스 입자경의 변화에 의한 것으로, 물비 조절과 함께 입자경 조절을 실시함으로써 양호한 유동성을 갖는 라텍스를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

### 3.3 양성 라텍스 용액의 pH 변화에 따른 계면 동전위 변화

양성 라텍스의 최대 장점은 pH의 변화에 따라 계면 동전위가 변화하며 이에 따라 도공액의 유동 특성과 바인더 성질을 조절하여 최상의 도공지를 만들 수 있다는 것이다. 따라서 양성 라텍스의 물성 중 가장 중요한 성질은 pH 변화에 따른 계면 동전위 변화를 살펴보는 것이다.

Fig. 6은 pH를 알칼리 영역에서 산성 영역으로 변화시키면서 계면 동전위를 측정된 것이다. 그림에서와 같이 알칼리 영역에서는 라텍스가 -50mV 이하의 음전하를 나타내며 산성 영역으로 이동할수록 음전하의 세기가

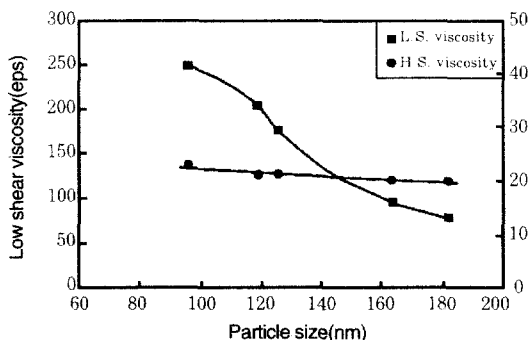


Fig. 5. Amphoteric latex particle size vs. low and high shear viscosity.

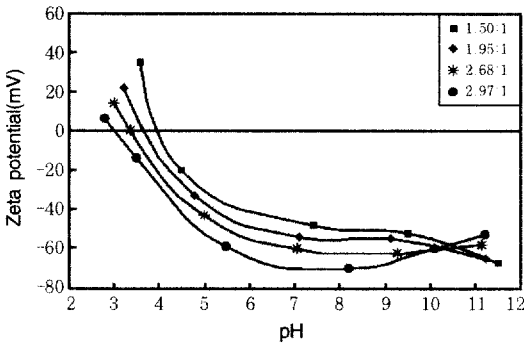


Fig. 6. Zeta potential vs. pH isotherms for amphoteric latex prepared with varying acrylic mole ratio.

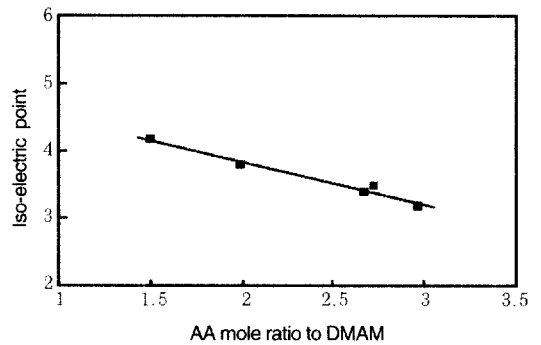


Fig. 8. Iso-electric point of amphoteric latex prepared with varying acrylic acid mole ratio.

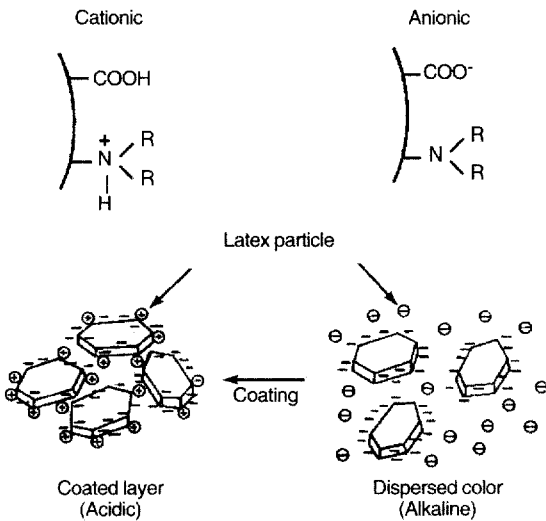


Fig. 7. Schematic diagram of amphoteric latex by pH condition.

감소하여 pH 3~4 부근에서 전하가 0이 된 후 그 이하에서는 전하 반전이 일어나 양전하를 띤다. 또한 동일한 pH에서는 DMAM에 대한 acrylic acid의 몰비가 클수록 절대값이 큰 전하를 가지고 있다.

이와 같이 pH에 따라 라텍스의 전하가 변화하는 이유는 알칼리 영역에서는 acrylic acid의  $-COOH$ 기가 해리되어  $-COO^-$  형태로 존재하며 라텍스 표면이 음전하를 띠게 되지만 산성 영역으로 갈수록 해리된  $-COO^-$ 기가  $-COOH$ 로 되어 음전하를 상실한 반면 불포화 아민기의  $-NR_2$ 가  $-NR_2H^+$ 로 되어 양전하를 띠게 된 것이

다(Fig. 7). 또한 acrylic acid의 몰비가 높을수록 표면에서의 음전하 밀도가 높아져 동일 pH 영역에서 낮은 전하를 갖게 되는 것이다.

이러한 효과로 알칼리 영역에서의 라텍스 입자는 음전하를 가지게 되어 같은 음전하의 도공 안료 등과 함께 골고루 분산되어 있다가, 도공 후 종이의 자체 pH와 건조 공정에 의한 휘발성 알칼리(ammonia)의 증발에 의해 도공액의 pH는 중성 및 산성 영역으로 이동하며 라텍스의 음전하는 감소하는 반면 양전하가 증가하여 음전하의 안료 등과 전기적인 결합을 이루며 도공층을 형성한다. 원지 표면에서의 라텍스와 안료 그리고 원지와 전기적인 결합은 원지 내부로의 바이더 이동과 도공지 표면에서의 부동화를 촉진시킨다(Bakule *et al.*, 1976).

라텍스의 전하가 0이 되는 pH 지점을 등전점이라 하며, 양성 라텍스의 부동화점 또는 켈화점이라는 개념으로 받아들여져 양성 라텍스의 전기적인 성질을 특징하는 주요 인자로 알려져 있다. Fig. 8은 등전점을 나타낸 것으로 acrylic acid의 몰비가 작아질수록 등전점이 높아짐을 알 수 있다.

### 3.4 pH에 따른 점도 변화

알칼리 상태에서 음전하를 띤 라텍스는 라텍스 사슬 간에 서로 반발력을 일으켜 사슬이 펼쳐진 상태로 존재하여 물리적인 흡착과 화학적 분자간 결합에 의해 많은 양의 물을 함유하게 된다. 라텍스 내부에서는 알칼리 용액과 라텍스 내부의 acrylic acid와의 전기적인 인력에 의해 라텍스 내부로의 물 침투를 촉진시키고 이러한 물 침투는 라텍스 입자를 팽윤시켜 입자경이 커지게 된다. 따라서 양성 라텍스는 알칼리 상태에서 높은 점도를 가지게 되며 이러한 경향은 acrylic acid의 몰비가 높은 라텍스

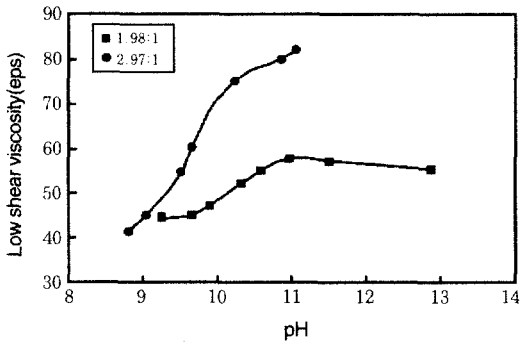


Fig. 9. Low-shear viscosity of amphoteric latex vs. pH. (Brookfield viscometer: No. 18, 100rpm, 20°C, 50%)

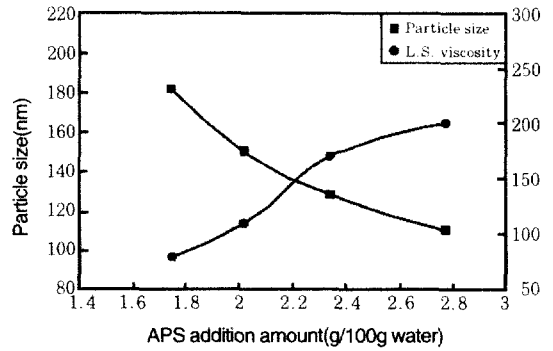


Fig. 10. Effects of initiator concentration on amphoteric latex particle size and low shear viscosity. (Brookfield viscometer: No. 34, 100rpm, 20°C, 50%)

에서 더욱 크게 나타난다.

약알칼리 영역에서의 점도는 40~45cps 정도로 같으나 pH 10.5 이상에서 acrylic acid의 몰비가 1.98 : 1인 라텍스는 55cps 부근에서 일정하게 나타난 반면, 몰비가 2.97 : 1인 라텍스는 70cps 이상으로 급속도로 증가하고 있다(Fig. 9). 이는 라텍스 표면 및 내부에서의 음전하 밀도가 더 높기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.5 개시제 첨가량에 따른 양성 라텍스의 물성 변화

DMAM과 acrylic acid의 몰비를 일정하게 한 후 개시제의 첨가량을 달리하여 이들이 라텍스의 입자경 및 점도에 미치는 영향을 살펴 보았다.

개시제의 첨가량이 증가할수록 라텍스의 입자경은 감소하며 이에 따라 저전단 점도는 증가한다(Fig. 10). 이는 반응 초기에 첨가되는 개시제는 단량체의 자유 라디칼 형성을 촉진하는데, 첨가량이 많아질수록 자유 라디칼을 가지는 단량체의 수가 많아져 이들이 공중합 반응을 일으키는데 서로 경쟁적으로 단량체를 소비, 성장에 필요한 단량체를 빨리 소비하기 때문에 전체적인 입자경이 작아진 것으로 사료된다.

여기서 한가지 흥미로운 것은 APS의 첨가량이 증가할수록 등전점 또한 높아진 것이다. 이는 styrene과 함께 성장 단계에서의 DMAM은 입자 내부에서 주로 결합하는 반면 acrylic acid는 입자 내부에서 보다는 주로 외부에서 결합이 일어나며, 따라서 입자 크기가 증가할수록 입자 표면에서의 DMAM보다 acrylic acid의 밀도가 높아지고 그 결과 낮은 pH에서 등전점이 형성되는 것으로 사료된다(Harding *et al.*, 1985).

### 3.6 양성 라텍스의 공중합 반응 기구

아직까지 라텍스의 합성 반응 기구에 대한 명확한 규명이 이루어져 있지 않다. 그러나 본 실험에서 이온성 단량체의 첨가 몰비와 개시제의 첨가량을 달리하여 합성을 실시한 결과 양성 라텍스의 공중합 반응 과정은 작은 입자들이 응집 등을 일으켜 커다란 라텍스를 형성하는 것이 아니라 반응 초기에 형성된 수많은 작은 입자들이 서로 경쟁을 하며 미 반응 상태로 용액 중에 분산되어 있는 단량체들과 공중합 반응을 일으켜 커다란 입자로 성장함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Harding(1985)이 주장하는 양성 라텍스의 합성 반응기구와 일치하였다(Fig. 11).

본 실험에 사용된 양성 라텍스의 공중합 반응 기구를 요약하면 다음과 같다.

1. 개시제는 열 분해 반응에 의해 자유 라디칼을 형성하며, 방울 형태의 styrene 단량체는 공중합 반응 전 공정에 걸쳐 일정한 농도를 유지하며 용해된다.
2. Acrylic acid와 DMAM의 일부는 용해되어 가용성 올리고모를 형성한다. 그러나 acrylic acid 보다는 DMAM의 올리고모 생성이 더욱 큰 것으로 사료된다.
3. 주로 유화제에 의해 미셀이 형성되며 일부 올리고모에 의해 부분적인 미셀이 형성된다. 미셀 안에서 여러 단량체들이 공중합 반응을 일으키는데, 이때 반응 초기에 형성된 입자들이 seed를 형성하게 된다.
4. Seed를 중심 핵으로 하여 2단으로 첨가된 단량체들을 경쟁적으로 소비하며 성장 반응을 일으킨다. 용액 중에 존재하는 미 반응 상태의 단량체들이 감소되며 성장 반응 속도는 점차 감소된다.

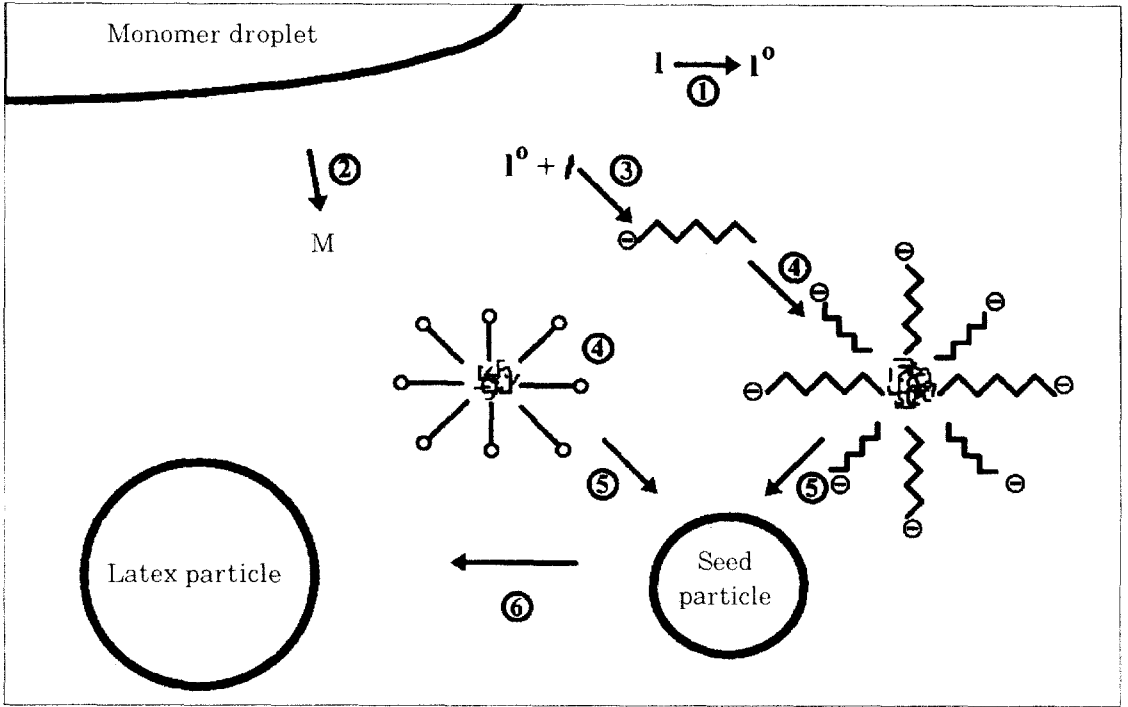


Fig. 11. Polymerization pathway for amphoteric latex colloids.

5. 단량체들이 모두 소비되었거나 반응 중지제를 첨가 하였을 때 공중합 반응은 정지된다.

#### 4. 결 론

Styrene과 acrylonitrile를 기본 단량체로 하여 butyl acrylate, acrylic acid와 N, N-dimethylaminoethyl methacrylate(DMAM)를 공중합시켜 양성 라텍스를 합성한 실험 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Styrene과 acrylonitrile을 기본 단량체로 하여 안정성을 가지는 양성 라텍스를 합성하였다. 지금까지는 대부분 styrene과 butadiene을 기본 단량체로 하는 양성 라텍스를 합성하였으나 친수성을 띠는 acrylonitrile을 이용하여 새로운 물성을 가지는 양성 라텍스를 합성할 수 있었다.
2. DMAM에 대한 acrylic acid의 물비가 1.50일 때의 입자경은 184nm이었으나 물비가 2.97로 증가함에 따라 입자경은 96nm로 작아졌다. 이는 acrylic acid가 자유 라디칼을 가지게 되어 올리고모를 형성하고 산 해리가 일어남에 따라 미셀을 형성하며

반응 핵을 많이 형성하여 전체적인 입자경은 감소된 것으로 생각된다.

3. 입자경이 184nm에서 96nm로 작아짐에 따라 저전단 점도(Brookfield viscosity)는 97.2cps에서 249cps로 증가하였다. 그러나 고전단 점도(Hercules viscosity)는 거의 일정하게 나타났다.
4. Acrylic acid의 첨가량에 관계없이 알칼리 조건에서는 모든 라텍스가 -50mV 이하의 음전하를 나타낸 반면 pH가 산성 쪽으로 변화함에 따라 음전하는 감소되어 pH 3~4 부근에서는 전하 반전이 일어나 양전하를 띠었다. 알칼리 조건에서는 acrylic acid의 carboxylic acid가 해리되어 음전하를 가지게 된 반면, 산성 조건에서는 carboxylic acid는 중화가 된 반면 불포화 아민기가 양성자화되어 양전하를 띠게 된 것이다.
5. 동일 pH 조건에서는 acrylic acid의 첨가량이 많을수록 낮은 전하를 나타냈다. 이는 라텍스 표면에서의 acrylic acid의 밀도가 더욱 높기 때문인 것으로 사료된다. 이에 따라 등전점 또한 acrylic acid의 첨가량이 증가함에 따라 낮은 pH에서 나타났다.

6. Acrylic acid의 첨가량에 따른 전하의 차이는 양성 라텍스의 점도적 성질에도 영향을 미친다. 특히 이러한 점도 차이는 알칼리 영역에서 더욱 뚜렷하게 나타나는데 acrylic acid의 첨가 물비가 1.98 : 1인 라텍스의 점도는 55cps인 반면, 첨가 물비가 2.97 : 1인 라텍스는 70cps로 증가하였다. 이는 라텍스 표면 및 내부에서의 음전하 밀도가 높아 많은 양의 물과 물리·화학적 결합을 일으킬 수 있기 때문인 것으로 사료된다.
7. 단량체들에게 자유 라디칼을 형성하도록 하는 개시제의 첨가량이 증가함에 따라 라텍스 입자경은 감소하였고 점도는 증가하였다. APS의 첨가량이 1.75%일 때에는 입자경이 182nm, 점도는 80cps 이었으나 첨가량이 2.55%인 경우에는 입자경이 110nm로 작아진 반면 점도는 200cps로 증가하였다. 개시제 첨가량이 증가함에 따라 단량체들의 자유 라디칼 형성을 촉진하여 많은 양의 반응 핵이 생겨나 전체적인 라텍스 생장이 작아진 것에 의해서로 생각된다. 또한 개시제 첨가량이 증가함에 따라 등전점 상승이 나타났다.
8. 양성 라텍스의 공중합 반응은 미리 형성된 작은 입자들이 응집을 일으키며 커다란 라텍스로 성장하는 것이 아니라 seed를 중심으로 하여 용액 중에 분산되어 있는 미 반응 상태의 단량체들을 경쟁적으로 소비하며 성장하는 것으로 사료된다. 이는 반응 핵을 많이 형성되는 조건에서의 라텍스 입자경이 감소한 반면 고품분 함량은 일정하게 나타난 것으로 알 수 있다.

## 사 사

본 연구를 수행하는데 있어 물질 양면으로 도움을 주신 원종명 교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한 실험 및 자료 정리에 도움을 준 유한 김벌리(주) 김천공장의 염은석 군, 라텍스 물성 측정에 도움을 준 삼보과학(주) 차성호 과장, 신호페이퍼(주) 중앙연구소 안국현 부장, 김창근 연구원 및 박규재, 김영환군을 비롯한 본 대학 제지공학과 대학원생들에게 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Bakule, R. D., L. Mlynar, E. J. Sweeney, and R. A. Gill. 1976. Clay-reaction acrylic latex for water resistant paper coatings. *Tappi* 59(12) : 88~91
2. Chung, H. S., and Y. J. Shin. 1993. Soap-free emulsion polymerization of styrene/butadiene/acrylonitrile system. *J. Korean Ind. & Eng. Chem.* 4(2) : 284~290
3. Gilder, R. V. 1989. High solids latex coating rheology and performance. *Paper ja Puu* 5 : 537~548
4. Harding, I. H. 1985. Amphoteric polystyrene latex colloids polymerization pathway and the control of particle size and potential. *Colloid & Polymer Sci.* 263 : 58~66
5. Harding, I. H., and T. W. Healy. 1985. Electrical double layer properties of amphoteric polymer latex colloids. *J. Colloid Interface Sci.* 107(2) : 382~397
6. Homola, A. and R. O. James. 1977. Preparation and characterization of amphoteric polystyrene latices. *J. Colloid & Interface Sci.* 59 : 123~134
7. Kato, K., H. Kondo, K. Yokota, K. Esumi, and K. Meguro. 1987. Synthesis and Characterization of polystyrene latex with an amphoteric emulsifier. *J. Applied Polymer Sci.* 33 : 2657~2667
8. Ohtsuka, Y., H. Kawaguchi, and S. Hayashi. 1981. Preparation and characterization of cationic copolymer latex. 2. Copolymerization of styrene with 4-vinylpyridine in a emulsifier-free aqueous medium. *Polymer* 22(3) : 658~662
9. Park, K. H., S. S. Im, and C. Y. Kim. 1988. Effect of ionic monomers on amphoteric latices. *J. Korean Polymer* 12(6) : 489~496