

탈목펄프와 열기계펄프에 대한 양성전분 흡착 거동

허 동 명 · 이 학 래†

Adsorption Behavior of Cationic Starches onto Deinked Pulp and Thermomechanical Pulp

Dong Myung Huh and Hak Lae Lee†

ABSTRACT

Although many researches have been made on the adsorption of cationic starches onto chemical pulp fibers, only limited studies have been reported for deinked pulp (DIP) and thermomechanical pulp (TMP). In this experiment, the adsorption behavior of the cationic starches onto DIP and TMP fibers were investigated.

Almost complete adsorption of cationic starches onto the pulp fibers were observed when the addition rate of starch was low. Adsorption ratio decreased abruptly when 3.5% and 4.0% of cationic starches were adsorbed onto deinked pulp and thermomechanical pulp, respectively. Adsorption of cationic starches increased as the degree of substitution decreased and as the pH of the pulp slurry increased. TMP fibers adsorbed more cationic starches than DIP because of its greater anionic charge density, and this led to greater improvement in strength properties for the TMP sheets.

1. 서 론

양성전분(cationic starch)은 미세분 보류도 및 탈수성 개선과 강도 향상의 복합적인 효과를 나타내는 중요한 습부 첨가제일 뿐 아니라 AKD의 유화안정제 및 콤포질 보류시스템의 구성성분으로도 이용되고 있는 고분자 전해질의 한 종류이다. 이처럼 다양한 용도로 사용되는 양성전분이 그 효과를 나타내기 위해서는 펄프 섬유에 흡착되어야만 한다. 이는 양성전분의 흡착이 효과적으로 발생하지 않은 경우에는 같은 효과를 얻기 위해

양성전분의 첨가량을 증가시켜야 할 뿐 아니라, 흡착되지 않은 양성전분은 백수 시스템과 폐수 처리에 문제를 유발시키기 때문이다.

양성전분의 펄프 섬유에 대한 흡착특성은 원료 펄프의 종류에 따라 다르게 나타나지만¹⁾ 일반적으로 양성전분의 흡착량은 섬유의 외부 비표면적과 전하밀도에 비례한다. 따라서 지료 조성분 가운데 비표면적이 큰 미세섬유와 충전물은 장섬유에 비하여 양성전분을 선택적으로 흡착하는 경향을 보이며,^{2, 3)} 표면 전하가 높은 기계펄프가 화학펄프에 비해 양성전분의 흡착량이 크다.⁴⁾ 또 미세섬유 가운데에서는 유세포를 다량 함유한 일차 미세섬

• 서울대학교 임산공학과 (Department of Forest Products, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon, 441-744).

† 주 저자 (corresponding author): e-mail: lhakl@plaza.snu.ac.kr

유보다 비표면적이 큰 이차 미세섬유가 양성전분의 흡착량이 크며, 고해 시간이 증가함에 따라 양성전분 흡착량도 함께 증가한다.⁵⁾

양성전분의 흡착 현상은 이러한 섬유의 자체 특성 뿐 아니라 흡착 시의 조건과 전분의 특성에 따라서도 변화된다. 예를 들어 표백 크라프트 펄프에 대한 양이온성 감자전분의 흡착량은 지료 농도가 감소할수록, 치환도가 감소할수록, pH가 증가할수록 증가된다.^{6, 7)}

양성전분을 효과적으로 사용하기 위해서는 펄프 섬유에 대한 이들의 흡착 거동을 명확히 이해하는 것이 필요하지만 지금까지 국내외에서 수행된 양성전분의 흡착에 관한 연구는 모두 고수율 펄프 또는 화학펄프를 이용하여 연구되어 왔으며 탈목펄프의 양성전분 흡착거동은 연구된 바 없어 재활용 자원에 대한 의존도가 높은 국내 제지산업의 발전을 위해서는 탈목펄프의 양성전분 흡착특성에 대한 연구가 시급히 요청되고 있다. 탈목펄프는 재활용 단계를 거치면서 섬유의 형태적 특징이 크게 변화될 뿐 아니라 양성전분의 흡착 거동에 영향을 주는 각종 첨가제와 탈목제가 공존하고 있으므로 이들의 영향을 평가하는 것은 양성전분의 효과적 활용을 위해서 매우 중요하다고 믿어진다.

본 연구에서는 먼저 양성전분의 치환도와 첨가량, 지료의 pH 및 흡착 시간에 따라 과산화수소로 표백한 열기계펄프와 탈목펄프의 양성전분 흡착거동을 평가하고 이에 따른 종이의 물성 변화를 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

국산 ONP 85%와 OMG 15%를 탈목하여 신문용지를 생산하는 삼풍제지(주)의 농축기에서 농도 3%인 슬러리를 채취하여 탈목펄프 시료로 사용하였다. 채취된 탈목펄프를 C-stain으로 염색하여 관찰한 결과 본 연구에 사용된 탈목펄프는 활엽수 크라프트 펄프와 침엽수 기계펄프 섬유로 구성되어 있었다. 열기계펄프는 가문비나무와 소나무를 원료로 하여 제조된 것으로, 과산화수소에 의해 표백된 것을 한솔제지(주) 전주공장에서 분양받아 사용하였다.

양성전분으로는 치환도 0.05, 0.08 및 0.10인

삼양제넥스(주)의 Suncasta E182, 183 및 184 옥수수 양성전분을 사용하였다.

pH 변화에 따른 열기계펄프와 탈목펄프의 양성전분 흡착거동을 평가하기 위해서 펄프 슬러리의 pH를 0.1 N NaOH와 0.1 N HCl 용액을 사용하여 조절하였다.

섬유에 흡착되지 않은 양성전분은 I₂ 1.3 g, KI 4 g을 증류수 300 mL에 용해시켜 요오드 용액을 제조하고, 이를 펄프 섬유에 흡착되지 않은 양성전분과 반응시킨 다음 600 nm에서의 흡광도를 측정하여 정량하였다.

2.2 방법

섬유표면에 흡착된 금속이온과 지료 내의 불순물을 제거하기 위해 펄프 슬러리에 0.1 N HCl 용액을 가하여 pH를 3~4로 조절한 후, 30분간 교반한 다음 증류수로 여과·세척하고, 여기에 다시 0.1 N NaOH를 가하여 pH 9~10인 상태에서 처리한 후 증류수로 여과·세척하였다.

양성전분 용액은 농도 1%인 양성전분 슬러리를 100℃에서 25분 동안 교반시키면서 가열, 호화하여 준비하였다. 호화된 전분 용액은 농도 0.5%로 희석하여 실험에 사용하였다. 치환도 0.05, 0.08 및 0.10의 양성전분 용액의 저전단 점도를 온도 25℃, 농도 0.5% 조건에서 Brookfield 점도계로 측정한 결과 각각 5.1, 4.9, 4.8 cPs를 나타내었다.

세척된 펄프 섬유에 양성전분을 첨가하여 최종 농도를 0.7%로 조절한 다음 교반하면서 30분간 흡착되도록 하였다. 흡착이 완료된 지료는 4000 rpm에서 20분간 원심분리하여 상등액을 분리하였다. 분리된 상등액에 요오드 발색시약을 첨가하여 600 nm에서 흡광도를 측정하고 검량선을 이용하여 흡착되지 않은 양성전분의 농도를 산출하였다. 또 펄프 슬러리의 pH를 4~10으로 변화시키면서 양성전분의 흡착거동을 평가하였다.

전분 첨가 후 5분간 반응시킨 지료를 이용하여 수초지를 제조하고 이들의 물성을 평가하였다. 수초지 제조 시에는 실험실용 사각수초지기를 이용하여 평량 60 g/m²이 되도록 초치하였으며, 3.5 kg/cm²로 압착한 후 실린더 건조기로 건조하였다. 이후 항온항습실에서 조습처리시켜 인장강도와 내부결합강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄프의 기본 특성 및 세척 효율 평가

공시 펄프의 기본 물성으로 섬유장, 보수도, 미세분함량, 전하밀도, 리그닌 함량을 측정하고 이를 Table 1에 나타내었다. 섬유장과 전하밀도는 각각 FQA(fiber quality analyzer)와 PCD(particle charge detector)를 이용하여 측정하였으며, 기타 특성은 TAPPI 표준시험법에 의거하여 측정하였다. Table 1에서 보는 것과 같이 열기계펄프의 전하밀도와 리그닌 함량이 탈목펄프에 비해 높았다.

Table 1. Characteristics of the pulps

Fiber properties	DIP	TMP
Weight weighted average	1.83	2.16
Fiber length(mm)		
Water retention value(g/g)	1.96	2.07
Fiber fines(%)	29.6	31.8
Charge density($\mu\text{eq/g}$)	54.6	59.2
Lignin contents(%)	10.0	15.0

금속이온이 섬유표면에 흡착된 상태로 존재하면 고분자 첨가제의 효율을 저하시키며, 실제로 흡착된 고분자도 섬유와 순수한 상호작용을 통해 반응되었는지 정확하게 파악하기는 어렵기 때문에 펄프 섬유의 흡착특성 분석에 앞서 펄프에 함유된 금속 이온을 2. 2에 기술한 방법으로 제거하였다. 본 연구에 사용된 세척과정의 효율성을 파악하기 위하여 세척 전후의 펄프 슬러리를 분석하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 세척 후 펄프 슬러리의 전기전도도와 경도가 세척 전 펄프 슬러리에 비하여 현저하게 저하되었다. 특히 세척 전 탈목펄프 슬러리는 잔류된 탈목약품의 영향에 의하여 전기전도도와 칼슘경도가 각각 $606 \mu\text{S/cm}$ 와 62 mg/L 로 높게 나타났으나 세척 후에는 $20 \mu\text{S/cm}$ 와 1 mg/L 로 저하되었다. 또한 세척된 펄프의 COD와 TDS(total dissolved solids) 값이 세척 전에 비하여 크게 저하되어 백수 내에 존재하는 화학적 첨가제와 지료 내의 용존물질 역시 세척과정을 통하여 제거됨을 확인할 수 있었다. 세척전 펄프 슬러리의 양이온 요구량은 열기계펄프가 탈목펄프에 비해 높았으며, 세척 후에도 열기계펄프가 탈목펄프에 비하여 양이온 요구량이 높게 나타났다. 세척 전 열기계펄프의 양이온 요구량이 높았던 것은 원료에서 용출된 성분에 기인하는 것으로 믿어진다.^{8,9)} 또 과산화수소 표백 시 카르복실기가 도입된 열기계펄프의 양이온 요구량이 탈목펄프에 비해 세척 후에도 높게 나타났다.

펄프 원료에 함유된 금속이온은 ICP-AES(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscope)를 이용하여 Na, Ca, Si, Mg 및 Al 함량을 측정하여 평가하였다. 이를 위해 먼저 세척 전후의 펄프 원료를 글래스 필터를 이용하여 감압 탈수하여 DCS(dissolved and colloidal substances)를 분리하고 이에 함유된 금속이온을 정량하였다. 그 결과 Table 3에서 보는 것과 같이 세척 전의 펄프에는 Na, Ca, Si의 함량이 높게 나타났으며, 탈목펄프의 경우에는 Mg 이온도 상당량 포함되어 있었다. 탈목펄프의 경우에는 탈목 시 첨가된 약품에 의해 이온성 물질의 함량이 열기계펄프에 비해 더 높게 나타났다. 하지만 세척 후에는 탈목펄프와 열기계펄프 모두 무기원소의 함량이 1 ppm 수준 이하로

Table 2. Basic properties of unwashed and washed pulp slurries

Properties	unwashed	washed	unwashed	washed
	DIP	DIP	TMP	TMP
pH	7.1	8.3	6.5	6.4
Conductivity($\mu\text{S/cm}$)	606	20	120	10
Cationic demand(Poly-DADMAC, mL)	0.56	0.30	1.15	0.33
Hardness(Ca^{2+} , mg/L)	62	1	2	1
TDS(mg/L)	446	13	564	63
COD(mg/L)	132	20	26	19

Table 3. Inorganic ion concentration contained in the pulps

Ion	(unit : ppm)			
	unwashed DIP	washed DIP	unwashed TMP	washed TMP
Na	45.2	1.39	11.8	1.16
Ca	68.4	0.24	2.38	0.01
Si	2.70	1.29	4.14	0.74
Al	1.22	0.03	0.22	0.11
Mg	3.52	0.01	0.01	0.01

크게 저하되었다.

3.2 양성전분의 검량선

호화된 양성전분 수용액의 농도를 1-100 mg/L 범위 내에서 변화시키면서 요오드 용액을 첨가하여 600 nm에서 흡광도를 측정함으로써 본 연구에 사용된 세 가지 전분용액의 검량선을 구하고 이를 Fig. 1에 나타내었다. 여기에서 보는 것과 같이 세 가지 양성전분 검량선 모두 용액 농도에 대해 매우 높은 직선적인 상관관계를 나타내었다. 치환도 0.05인 전분의 검량선은 $Y = 0.01161 X + 0.01154 (r^2 = 0.99)$, 치환도 0.08인 전분의 검량선은 $Y = 0.01169 X + 0.01167 (r^2 = 0.99)$,

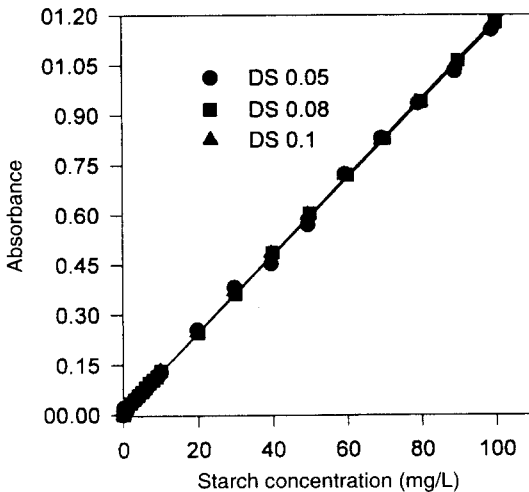


Fig. 1. The calibration curve of cationic starches.

치환도 0.10인 전분의 검량선은 $Y = 0.011699 X + 0.01384 (r^2 = 0.99)$ 였다. 여기에서 Y는 흡광도, X는 전분용액의 농도(mg/L)이다.

3.3 흡착등온선

탈목펄프와 열기계펄프 섬유에 대한 양성전분의 흡착거동을 평가하기 위해 2.2에 기술된 방법으로 양성전분을 흡착시키고 흡착된 전분의 양을 식 [1]에 의해 계산하였다.

$$\text{Adsorbed amounts (mg/g)} = \frac{(C_i - C_{eq}) \times V}{g} \quad [1]$$

여기에서 C_i 는 초기농도 (mg/L), C_{eq} 는 평형 상태의 농도 (mg/L), V는 총부피 (L), g는 섬유의 전건무게 (g)이다. 여기에서 평형상태에 도달한 상등액의 양성전분 농도는 전술한 세 가지 양성전분의 검량선에 대한 회귀식을 이용하여 산출하였다.

세척된 탈목펄프와 열기계펄프에 대한 세 가지 양성전분의 흡착등온선은 Figs. 2-3에 도시하였다. 여기에서 보는 것과 같이 전분의 첨가량이 낮은 경우에는 투입된 양성전분은 완전히 펄프 섬유에 흡착되었으며, 일정한 첨가 수준 이상에서는 양성전분의 투입량이 증가함에 따라 흡착량이 완만하게 증가하였다. 흡착등온선의 기울기가 수직인 부분의 시료 상등액을 PCD로 측정된 결과 전하를 띠지 않는 것으로 나타나 첨가된 양성전분이 모두 섬유 표면에 흡착되었음이 확인되었으며, 흡착등온선의 기울기가 완만하게 변화한 지점의 시료의 상등액을 PCD로 측정된 결과 (+) 전하를 띠고 있어 미흡착된 양성전분이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 흡착 등온선의 기울기가 완만하게 변화되는 지점은 탈목펄프의 경우 약 3.5%, 열기계펄프의 경우 약 4.0%였다.

양성전분은 분자 내의 치환된 양이온성 작용기가 음전하를 띠는 섬유표면의 카르복실기와 정전기적으로 반응하여 섬유에 흡착된다.²⁾ 따라서 소량의 양성전분이 첨가되면 거의 모든 전분 분자가 섬유표면에 흡착되지만, 양성전분의 첨가량이 더 증가하면 양성전분이 흡착될 수 있는 부분이 감소하여 흡착 등온선의 형태가 완만하게 변화된다.

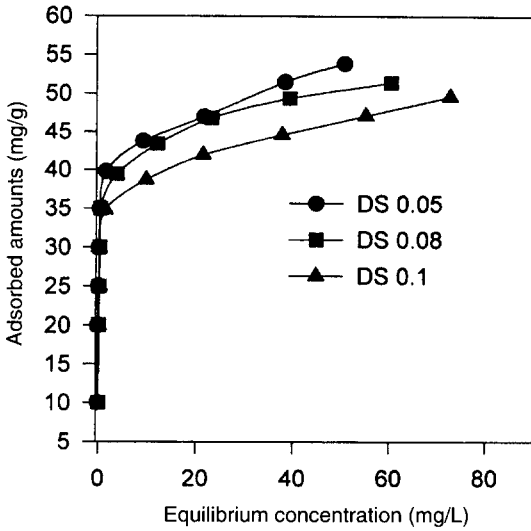


Fig. 2. Adsorption of cationic starches onto DIP.

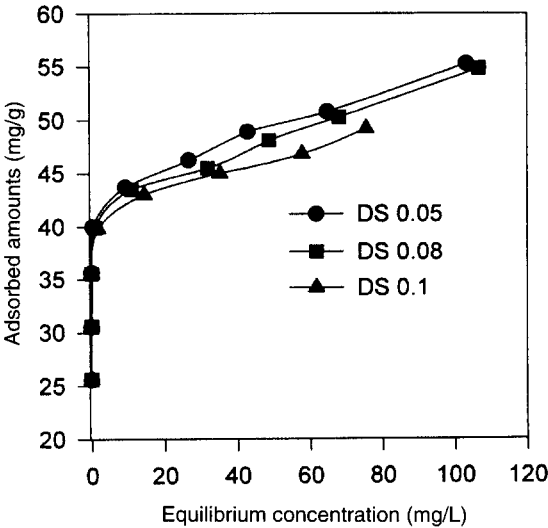


Fig. 3. Adsorption of cationic starches onto TMP.

두 필프의 흡착 포화점은 전술한 바와 같이 열기계필프가 탈목필프에 비해 높았으나 그 이후의 흡착등온선은 거의 차이가 나타나지 않았다. 이는 흡착포화점 이후의 흡착현상은 필프의 특성과 무관하며 주로 양성전분의 형태변화에 따라서 결정된다는 것을 시사한다.

양성전분이 첨가되기 전 필프 슬러리의 pH는

탈목필프가 8.3, 열기계필프는 6.4이었다. 이처럼 열기계필프 슬러리의 pH가 낮았음에도 불구하고 탈목필프에 비해 높은 양성전분 흡착량을 나타낸 것은 섬유 특성 차이에 기인하는 것으로 해석된다. 탈목필프는 리사이클링 되면서 발생하는 섬유의 각질화로 인해 비표면적과 내부 공극이 감소되며, 표면의 음전하밀도가 낮아(Table 2), 양성전분의 흡착량이 열기계필프보다 적게 나타난 것이라 판단된다. 반면 열기계필프는 리그닌 함량이 높고 과산화수소 표백과정에서 카르복실기의 생성으로 표면전하가 증가하여 흡착량이 높게 나타난 것으로 보여진다.

Figs. 2-3에서 보는 것과 같이 양성전분 치환도가 낮을수록 필프에 대한 흡착량이 증가하였다. 이러한 결과는 양성전분과 섬유 표면의 음이온성 작용기와의 정전기적 작용 결과로 설명할 수 있다.^{6,7)} 다시 말하면 저치환도 양성전분은 섬유표면 음전하와 반응하여 표면전하를 중화시키는 데 더 많은 양이 필요하기 때문에 흡착량이 높아진 것으로 해석된다.

Fig. 4는 치환도 0.05인 양성전분을 필프에 대해 6% 첨가하고 반응시간에 따른 흡착량 변화를 측정하여 도시한 것이다. 여기에서 볼 수 있는 것과 같이 필프에 첨가된 양성전분의 흡착은 대부분은 5분 이내에 발생하였으며, 이후에는 반응시간이 증가함에 따라 흡착량이 약간 증가하였다.

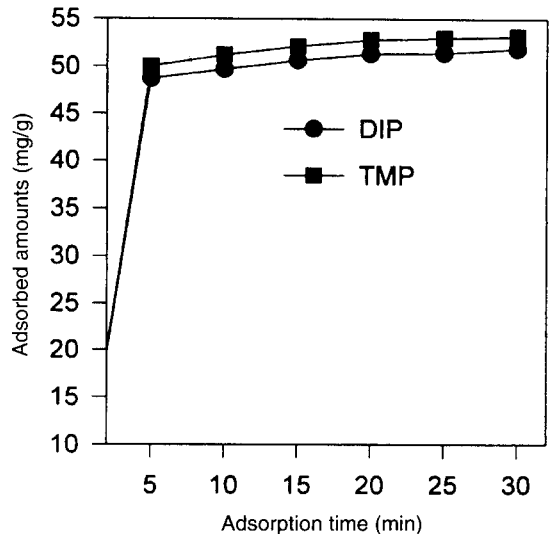


Fig. 4. Effect of the contact time on the adsorption of cationic starches.

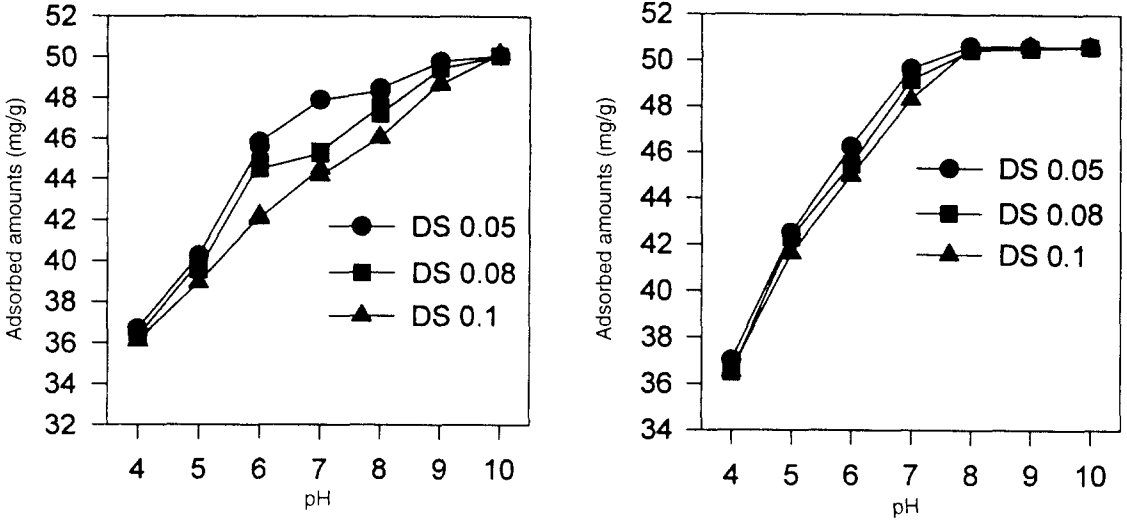


Fig. 5. Effect of the stock pH on the adsorption of cationic starches onto DIP (left) and TMP (right).

이는 양성전분의 초기 흡착은 신속하게 진행되며 초기 흡착 이후에는 분자량이 작은 전분 분자가 섬유에 공극 내부로 침투하거나 표면에 흡착된 전분 분자의 형태가 변화됨에 따라 흡착량이 약간 증가함을 보여주고 있다.¹⁰⁾

3.4 pH에 따른 양성전분의 흡착량 변화

Fig. 5에는 지료의 pH 변화에 따른 양성전분의 흡착량 변화를 나타내었다. 여기에 도시된 것과 같이 탈묵펄프에 대한 양성전분 흡착량은 pH가 증가할수록 지속적으로 증가하였으며, 열기계펄프의 경우에는 pH 8 이상에서는 흡착량 증가가 거의 나타나지 않았다. Fig. 5에서 열기계펄프의 경우 pH가 8 이상을 넘어 알칼리 영역으로 이동할 경우 흡착량이 거의 일정하게 유지된 것은 본 실험에서 투입된 양성전분의 양이 50 mg/g이었으므로 투입된 양성전분이 모두 흡착되었기 때문이다. 다시 말하면 슬러리의 pH가 산성인 경우에는 섬유의 표면전하밀도가 낮아 투입된 양성전분이 모두 흡착되지 않으나 알칼리 영역에서는 섬유 표면에 모두 흡착되었다. 또 두 펄프 가운데 열기계펄프가 탈묵펄프에 비해 전 pH 범위에서 흡착량이 약간 높게 나타났으며, 양성전분의 치환도가 낮을수록 높은 흡착량이 얻어졌다.

섬유표면에 존재하는 카르복실기는 pH가 산성 영역으로 낮아지면 수소이온에 의한 protonation이 발생하여 펄프 섬유의 표면전하밀도를 감소시킨다. 반면, pH가 알칼리 영역으로 높아지면 카르복실기의 해리가 되어 섬유표면의 음전하밀도가 증가하고(Fig. 6), 양성전분과 섬유의 반응성이 높아져 흡착량이 증가된다. 이상의 결과에서 양성전분의 흡착기작에서 일차적으로 중요한 것은 정

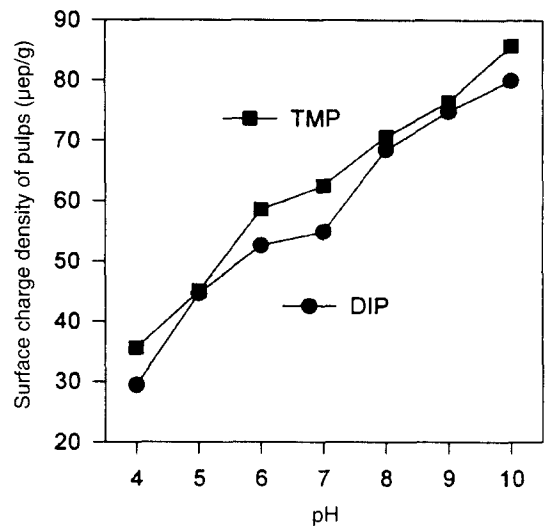


Fig. 6. Surface charge density of pulp fibers.

전기적 상호작용이라는 것을 입증할 수 있었다.²⁾

3.5 양성전분에 의한 종이의 강도변화

열기계펄프와 탈목펄프 슬러리에 양성전분을 첨가하여 제조한 수초지의 인장강도와 내부결합강도

를 평가하고 그 결과를 Figs. 7-8에 나타내었다.

인장강도는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 양성전분 첨가량이 증가할수록 증가하여 첨가량이 2%에 이르면 최대값을 나타낸 후 그 이상 첨가되면 약간 저하되었다. 펄프 종류 별로는 탈목펄프가 열기계펄프에 비해 높은 인장강도를 나타내었으나, 실제로 양성전분이 첨가에 의한 인장강도 증가를

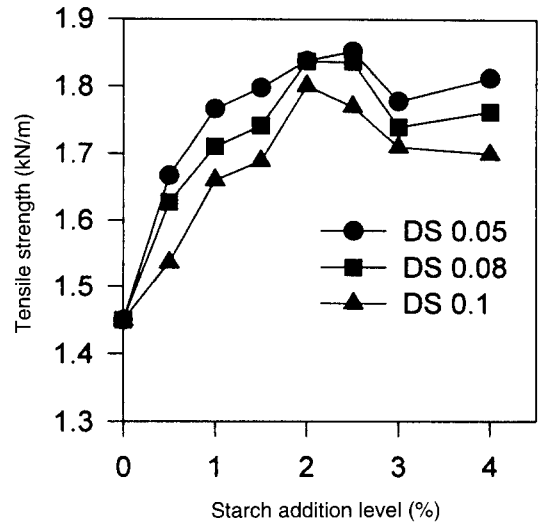
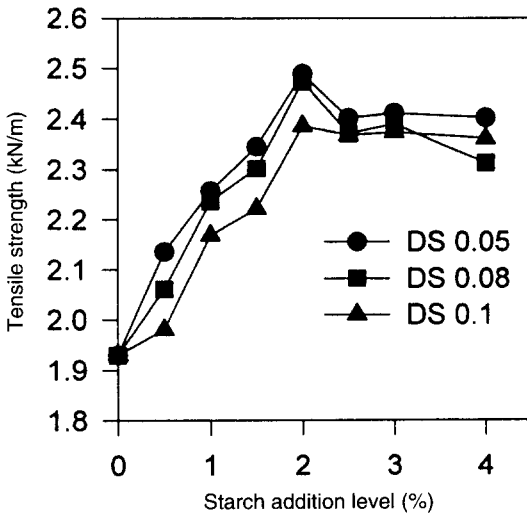


Fig. 7. Effect of cationic starches on tensile strength of handsheets made from DIP (left) and TMP (right)

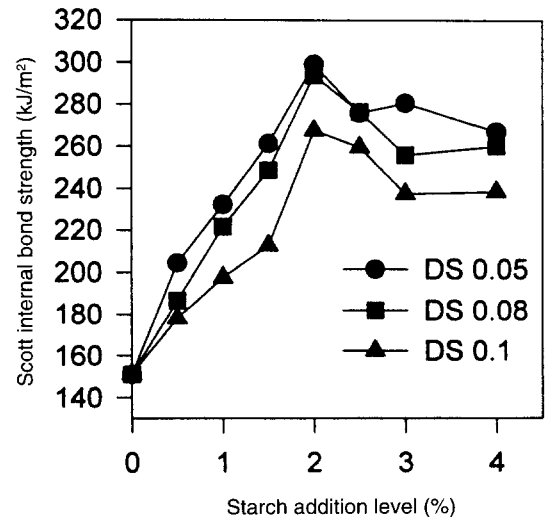
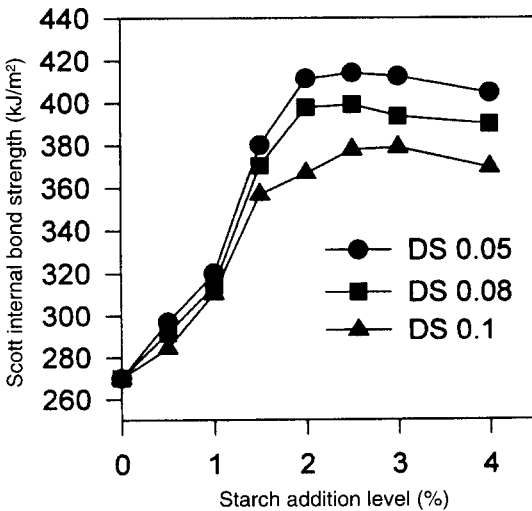


Fig. 8. Effect of cationic starches on Scott internal bond strength of handsheets made from DIP (left) and TMP (right)

은 열기계펄프의 경우가 탈목펄프에 비해 약간 높게 나타났다. 예를 들어 치환도 0.05인 양성전분의 첨가수준 2%에서 인장강도 증가율은 탈목펄프가 22.8%, 열기계펄프는 23.7% 이었다.

내부결합강도 역시 전분의 치환도가 낮을수록 높게 나타났으며(Fig. 8), 첨가량이 2% 수준에서 최대의 강도를 나타내었다. 인장강도와 마찬가지로 탈목펄프가 열기계펄프에 비해 높은 내부결합강도를 나타내었으나 전분에 의한 내부결합강도 증가율은 열기계펄프가 높았다. 예를 들어 치환도 0.05인 양성전분을 2% 첨가한 경우 내부결합강도 증가율은 탈목펄프 35.7%, 열기계펄프 50% 이었다. 또 치환도가 낮은 양성전분이 치환도가 높은 양성전분에 비해 인장강도와 내부결합강도 모두 높은 강도 개선효과를 나타내었으며, 이는 저치환 양성전분의 분자량이 높았기 때문이라 판단되었다.

4. 결 론

탈목펄프와 열기계펄프에 대한 양성전분의 흡착 거동을 평가한 결과 양성전분의 투입량이 낮은 경우에는 투입된 양성전분이 모두 섬유표면에 흡착되었으나 흡착포화점 이후에는 완만하게 흡착량이 증가하였다. 흡착포화점은 탈목펄프의 경우에는 약 3.5%, 열기계펄프의 경우에는 약 4.0%로 나타났다. 이는 탈목펄프는 리사이클링 되면서 발생하는 섬유의 각질화로 인해 비표면적과 내부 공극이 감소되었을 뿐 아니라 표면의 음전하밀도가 열기계펄프보다 낮았기 때문으로 해석되었다. 반면에 열기계펄프는 리그닌 함량이 높고 과산화수소 표백과정에서 카르복실기가 생성되어 표면전하

가 증가하였기 때문에 양성전분의 흡착량이 높게 나타났다.

양성전분의 치환도가 낮을수록, 지료의 pH가 높아질수록 양성전분의 흡착량은 증가하였으며, 양성전분의 흡착은 5분 이내에 완료되는 것으로 평가되었다. 양성전분의 첨가에 의한 종이의 인장강도와 내부결합강도는 첨가량이 2%인 경우 최대치를 나타내었으며, 치환도가 낮을수록 강도 향상 효과는 크게 나타났다.

인용문헌

1. Huh, D.M., and Lee, H.L., J. Korea TAPPI 29(4):45 (1997).
2. Marton, J., and Marton, T., Tappi J. 59(12):121 (1976).
3. Marton, J., Tappi J. 63(4):87 (1980).
4. Peng, F. and Johansson, L., JPPS 22(7):J252 (1996).
5. Wagberg, L. and Bjorklund, M., Nordic Pulp Paper Res. J. 8(4):399 (1993).
6. Lindstrom, T. and Wagberg, L., Tappi J. 66(6):83 (1983).
7. Lindstrom, T., Nordic Pulp Paper Res. J. 8(2):258 (1993).
8. Sundberg, K., Thormton, J., Holmbom, B. and Ekman, R., JPPS 22(7):J226 (1996).
9. Holmbom, B., International Paper and Coating Chemistry Symposium, 97-104 (1996).
10. Nedelcheva, M. P. and Stoilkov, G.V., J. Colloid Interface Sci. 66(3):475 (1978).