

부직포 바인더용 Core-Shell 복합소재의 제조

이 선 룡 · 임 재 길 · 설 수 덕[†]

Manufacture of Core-Shell Composite Polymer Materials for Nonwoven binder

Sun Ryong Lee, Jae Keel Lim and Soo Duk Seul[†]

요 약

다양한 기능을 가진 고분자 복합재료인 Core-shell 복합입자를 제조하여 부직포 바인더로 사용하기 위하여 유기/유기계 core-shell 에멀전 중합을 시도하였다.

유기/유기계 Core-shell 중합으로 메틸메타아크릴레이트(MMA), 스티렌(St)의 core와 shell의 단량체, 개시제는 과황산암모늄(APS) 유화제는 도데실벤젠술포산나트륨(SDBS)의 농도, 교반속도를 변화시켜 전환율, 분자량, 입자경과 입자형태, 유리전이온도, 인장강도를 측정하여 최적반응조건을 산출하였다.

1) PMMA, PSt core와 shell의 입자중합은 각각 개시제의 농도 1.58×10^{-3} mol/L와 4.0×10^{-4} mol/L가 최적이다.

2) PMMA/PSt의 PMMA core 중합에서 유화제의 농도는 1.45×10^{-5} mol/L, PSt/PMMA의 PSt core 중합은 2.91×10^{-5} mol/L가 최적이다.

3) 유화중합에 최적교반속도는 200 rpm이며, 입자안정성은 유화제 첨가량과 비례하여 증가하였다.

4) Core-shell 복합입자는 동일조성의 공중합체에 비하여 유리온도 조절이 용이하고, 인장강도값도 높게 측정되었다.

ABSTRACT

The organic/organic core-shell composite polymer for nonwoven binder were synthesized by stage polymerization of methyl methacrylate and styrene with ammonium persulfate after preparing monomer pre-emulsion in the presence of anionic surfactant.

We study the effect of initiator concentration, $0.79 \times 10^{-3} \sim 3.16 \times 10^{-3}$ mol/L for core polymer, $2.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ mol/L for shell polymer, surfactant concentrations, $1.45 \times 10^{-5} \sim 4.15 \times 10^{-5}$ mol/L for core polymer, $0.73 \times 10^{-5} \sim 2.91 \times 10^{-5}$ mol/L for shell polymer on core-shell structure of polymethyl methacrylate/polystyrene and polystyrene/polymethyl methacrylate.

Emulsion stability was major test method, particle size and particle size distribution were

• 2002년 11월 10일 접수(received), 2002년 12월 4일 채택(accepted)

• 동아대학교 공과대학 화학공학과(Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail: sdseol@daunet.donga.ac.kr

measured using particle size analyzer and the morphology of the core-shell composite polymer was determined using transmission electron microscope, glass temperature was also measured using differential scanning calorimeter.

KEYWORDS : CORE-SHELL, ORGANIC/ORGANIC, METHYLMETHACRYLATE, STYRENE

1. 서 론

종래의 점·접착제 및 바인더용 폴리머 소재의 대부분은 벤젠, 톨루엔과 같은 유기용매를 사용한 용액중합방식으로 용매 방출에 따른 환경오염이 심각해져, 국내·외적인 규제 압력은 환경친화적인 폴리머 제조 및 청정기술의 전환을 요구하고 있다. 따라서 물을 이용한 수계 폴리머 중합법에 대한 연구가 필요하게 되었다. 유화중합법^[1-10]은 물을 용매로 하여 폴리머를 제조하기 위한 실용적 방법으로 화재와 폭발의 위험성이 없고 환경친화적이며 또한 생산 원가 면에서 저렴한 특징이 있기 때문에 이러한 중합법의 수요가 매년 증가하고 있는 실정이다.

복합소재 입자 제조기술 중에서 같은 입자 내에 내부와 외부의 폴리머 소재의 조성을 달리하는 core-shell 폴리머 중합방식^[11]이 최근 소개되어 있다. 이것은 내부와 외부가 모두 폴리머로 구성된 유기/유기계와 내부는 무기물 외부는 폴리머로 구성된 무기/유기계로 분류되며 상당한 학문적, 공업적 실용 가치가 있다.^[12] 유기/유기계는 입자로부터 필름의 형성온도를 원하는 대로 조절이 가능하여 도료, 점·접착제, 부직포용 바인더, 에어 필터, 피혁가공 등에 다양하게 응용할 수 있다.^[13-16] 가공 후에 core-shell 입자가 가지는 나노소재의 특성으로 제품의 사용온도 범위를 넓힐 수가 있는 즉, 한 입자내의 상반된 물성 즉 내한성과 내열성 또는 강도와 탄성 등을 동시에 나타내므로 응용된 제품의 물성을 다양하게 변화시킬 수 있어 자동차, 항공기, 선박관련 부품 내장재에 사용이 가능하다.

Paxton^[17]은 계면활성제흡착을 이용하여 폴리스티렌(Polystyrene, PSt) 위에 메틸메타아크릴레이트(methylmethacrylate, MMA)를 합성한 PSt/폴리메틸메타아크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA) 복합입자를 연구하여 Pst core와 PMMA shell로 이루어진 core-shell 구조가 가능함을 확인하였다.

Dickie 등^[18-20]은 부틸아크릴레이트(Butylacrylate, BA), MMA, St 등의 단량체를 선택하여 시드 유화중합(seeded emulsion polymerization) 시켜 강질-내부/연질-외부와 연질-내부/강질-외부 형태의 2가지 복합체를 합성하여 core-shell 형태를 설계하였다.

본 실험은 core용 단량체로 MMA와 St, shell용 단량체는 MMA, St를 선택하여 사용하여 PMMA/PSt계, PSt/PMMA를 구성하였다. 중합에서 유화제는 core-shell 중합 안정성을 유지하기 위하여 소량씩 첨가하였다.

먼저 유화제, 개시제, 교반속도 변화에 따라 전환율을 측정해서 유화제가 중합에 미치는 영향과 합성된 core-shell 폴리머의 입자경과 입자 형태, 유리전이온도, 인장강도, 그리고 분자량 등의 특성을 측정하여 유기/유기 core-shell 입자 합성의 최적조건을 결정하였다.

2. 실험

3.1. 시 약

Core-Shell 입자 중합에 사용된 MMA, St 단량체는 Aldrich 1급 시약으로 먼저 20% 가성소다 수용액으로 3회 세척한 후 감압증류하여 중합억제제를 제거하여 사용하였다. 개시제로는 과황산 암모늄(Ammonium persulfate APS)를, pH 조절제로는 가성소다(Junsei Chemical Co, Ltd의 1급 시약)를 유화제는(일본유지(주))의 도데실벤젠술포산나트륨염(Sodium dodecyl benzene sulfonate SDBS)를 정제 없이 사용하였다.

본 연구에 사용한 단량체의 물성은 Table 1에 유화제와 개시제의 물성은 Table 2에 정리하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

3.2.1. 실험장치

중합에 사용된 장치는 Figure 1에 나타내었다. 반응기는 용량 1 L의 파이레스 상하분리형 5구 플라스크로 교반기는 스테인레스 재질의 날개가 상하 4개인 페들형이며, 반응온도는 0~100℃까지 조절이 가능한 정밀항온조를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하였다.

3.2.2. 실험방법

가) Core 입자합성

1 L 반응기에 770 g의 이온 교환수를 주입하고 용존산소를 제거하였다. 별도의 10 g의 이온 교환수에 SDBS를 녹이고 이 유화제 용액에 단량체를 소량씩 첨가하여 프리에밀전(pre-emulsion)을 제조하고 20 g의 이온교환수로 희석하였다. 희석된 프리에밀전 중 36 g을 반응기에 주입하고 85℃에서 1.0 wt% APS 수용액 15 g을 첨가하여 40분간 유지하여 시드를 만든 후

Table 1. Physical properties of monomers used in polymerization of core-shell particle

Materials	Properties	d^{25}	Mw	b.p. (°C)	T_g (°C)	Structure
Methyl methacrylate (MMA)		0.9440	100.12	100.5	105	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$
Styrene(St)		0.909	104.15	145	100	$CH_2=CH(C_6H_5)$

Table 2. Physical properties of surfactants and initiators used in polymerization of core-shell particle

Materials	Properties	d^{25}	Mw	m.p. (°C)	Structure
Surfactant	Sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)	-	348.48	>300	$C_{12}H_{25}-(C_6H_5)-SO_3Na$
Initiator	Ammonium persulfate(APS)	1.98	228.21	120	$(NH_4)_2S_2O_8$

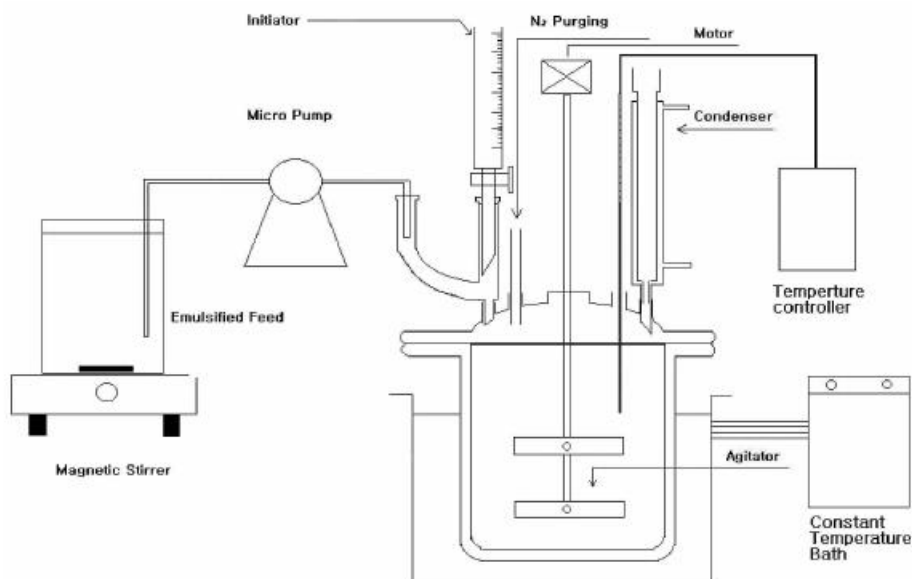


Figure 1. Experimental apparatus for core-shell emulsion polymerization.

120분에 걸쳐 나머지 프리에틸렌과 1.0 wt% APS 수용액 15 g을 주입하면서 중합을 진행시키고 60분간 숙성하여 core-폴리머를 제조하였다. 반응액의 조성은 Table 3에 정리하였다.

나) Core-Shell 복합입자 합성

Shell 폴리머는 제조된 각각의 core 폴리머를 2.0 wt%로 희석하여 85 °C로 승온 시킨 후, 사용될 단량체와 0.5 wt% APS 수용액을 5시간 동안 주입하여 반응시켰다. 반응이 끝난 후 1시간 가량 잔류 단량체를 제거하기 위해 숙성시킨 후 120 mesh 여과지로 여과시켜 core-shell 입자를 얻었다.

제조한 core 폴리머 종류와 shell 중합할 단량체 종류를 core-shell 폴리머를 제조한 반응액의 조성을 Table 4에 정리하였다.

3.3. Core-Shell 복합입자의 물성 측정

반응시간에 따른 전환율(%)은 고형분의 무게를 측정하여 계산하였다.

$$\text{전환율}(\%) = \frac{100 \times \text{전조후의 시료무게}(g)}{\text{시료무게}(g) \times 100\% \text{ 전판때의 고형분함}(\text{공율})}$$

필름 조막성의 최저조막 형성온도는 5~180°C까지 온도 변화시켜 최저조막성 형성온도 측정기(minimum film formation temperature: MFFT)로 측정하였다. 또한 core-shell 복합 입자는 유리판 위에 지름이 3 cm의 원형으로 도포한 다음 25°C에서 건조하여 필름 형성 정도를 비교 관찰하였다.

인장강도는 복합입자 40 mL를 부직포(2×10 cm)를 30분 동안 함침시킨 후 50°C에서 30분간 건조하여 인장강도를 측정하고, 기계적 안정성은 JIS K 6387에 따라 Maron Tester를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개시제의 영향

Figure 2과 3은 개시제가 core 중합반응속도의 영향으로 1.45×10^{-5} mol/L의 SDBS 반응온도 85°C에서 APS 농도를 각각 $0.79 \sim 3.16 \times 10^{-3}$ mol/L로 하여 단량체 St과 MMA의 시간에 따른 전환율이다. Figure 2와 3에서 MMA와

Table 3. polymerization recipe of core polymers

unit : g

Run	Material					Conversion(%)
	DW	SDBS(50%)	MMA	St	APS(1%)	
C-1	800	0.0042	42.1		30	86.6
C-2	800	0.0084	42.1		30	97.0
C-3	800	0.0168	42.1		30	98.0
C-4	800	0.0084		42.1	30	77.6
C-5	800	0.0168		42.1	30	95.5
C-6	800	0.0240		42.1	30	96.1

Table 4. Polymerization recipe of shell polymers

unit : g

Run	Material								Conversion(%)
	C-2 (2.0%)	C-3 (2.0%)	C-5 (2.0%)	C-6 (2.0%)	MMA	St	APS	DW	
S-1	500				5		0.05	10	97.2
S-2	500					5	0.05	10	97.3
S-3		500			5		0.05	10	97.4
S-4		500				5	0.05	10	96.0
S-5			500		5		0.05	10	97.3
S-6			500			5	0.05	10	96.3
S-7				500	5		0.5	10	97.2
S-8				500		5	0.05	10	95.1

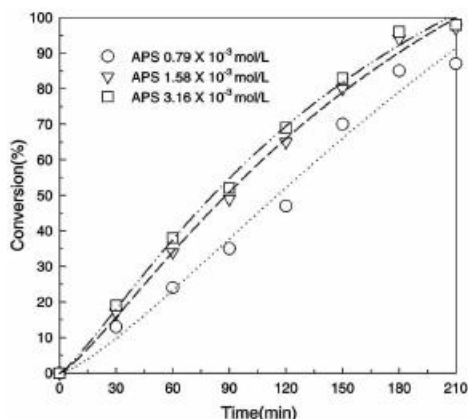


Figure 2. Effect of APS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

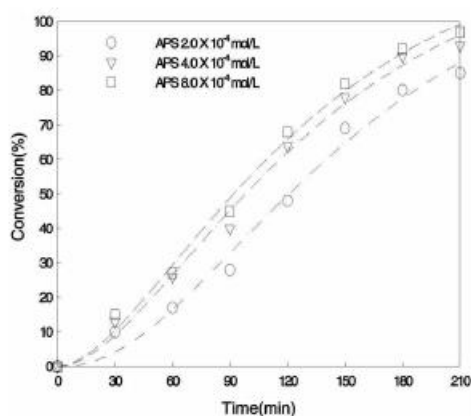


Figure 4. Effect of APS concentration on the MMA shell polymerization in the presence of PSt core polymer particles.

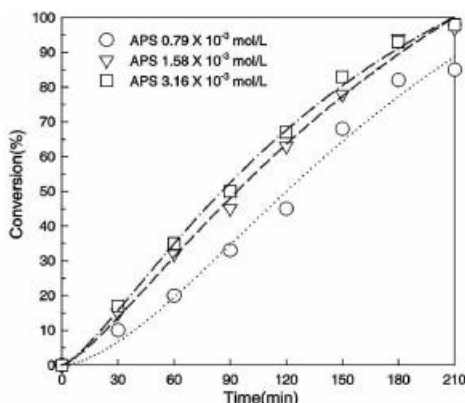


Figure 3. Effect of APS concentration on the conversion of PSt core polymerization.

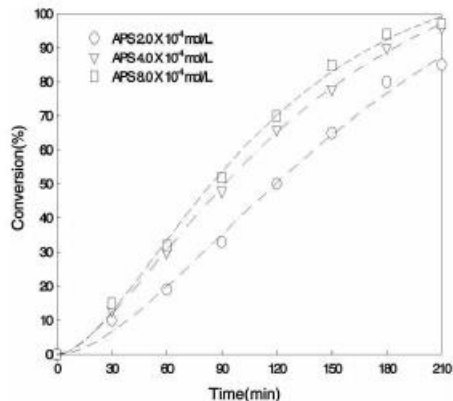


Figure 5. Effect of APS concentration on the St shell polymerization in the presence of PMMA core polymer particles.

St core 중합 모두 APS의 농도 1.58×10^{-3} mol/L 이상에서 98% 이상의 전환율을 나타내지만, 3.16×10^{-3} mol/L의 경우는 반응도중 응집물이 많이 생성되므로, 적절한 개시제의 농도는 1.58×10^{-3} mol/L이다.

Figure 4와 5에는 개시제의 농도가 MMA와 St shell 중합반응속도의 영향으로 1.45×10^{-5} mol/L의 SDBS 반응온도 85°C에서 APS 농도를 각각 $2.0 \sim 8.0 \times 10^{-4}$ mol/L로 하여 시간 변화에 따른 전환율로 Figure 4와 5에서 4.0×10^{-4} mol/L 이상에서 96% 이상의 높은 전환율을 나타내었다. 그러나 8.0×10^{-4} mol/L에서는 전환율은 높지만 core 중합 시와 같이 과량의 중합열로 인하여 응집물이 많이 발생하여 불안한

에멀전 형태를 보였다. 따라서 응집물이 적고 전환율이 높은 core-shell 입자를 얻기 위해서 shell 중합 시에 적절한 개시제의 농도는 4.0×10^{-4} mol/L이다.

3.2. 유화제의 영향

Figure 6과 7은 shell 중합에서 유화제 양 변화에 따른 전환율이다. Figure 6은 St core 중합으로 1.45×10^{-5} mol/L의 SDBS 농도로 190분 후에도 전환율이 76.5%로 가장 낮고, MMA core는 Figure 7과 같이 SDBS의 양을 1.45×10^{-5} mol/L로 전환율이 97.5% 정도로 St 중합

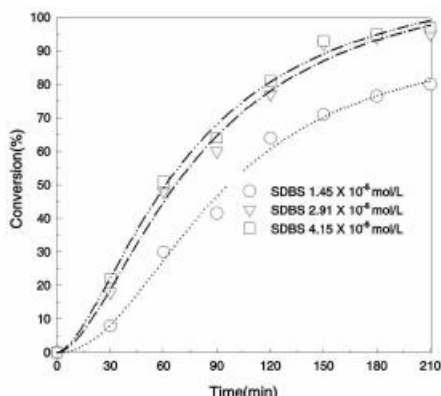


Figure 6. Effect of SDBS concentration on the conversion of PSt core polymerization.

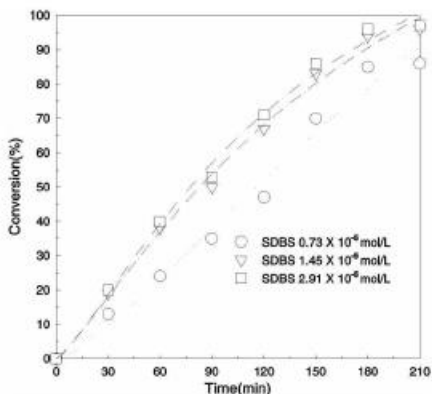


Figure 7. Effect of SDBS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

보다 높았다. 이것은 MMA는 친수성 단량체로 물에 대한 용해도가 St 보다 높아서 물 속에서 형성된 라디칼이 물에 녹아 있는 MMA와 수상에서 반응하므로 전환율이 높은 것이다.

Figure 8와 9는 유화제가 입자의 크기와 분산도에 미치는 영향으로 Figure 6과 7에서 97% 이상의 전환율을 나타내는 각각의 유화제 농도 즉 PMMA core에서 1.45×10^{-5} mol/L와 2.91×10^{-5} mol/L와 PSt core에서 2.91×10^{-5} mol/L와 4.15×10^{-5} mol/L에서 중합한 것으로 유화제 농도가 증가함에 따라 입자경 분산도는 높아지면서 평균 입자경은 감소하였다. 이것은 유화제 농도가 높을수록 중합 시에 안정성은 증가하나 2세대 입자가 생성되어 평균입자경은 감소되고 분산도는 증가됨을 알 수 있었다. 따라서 반응

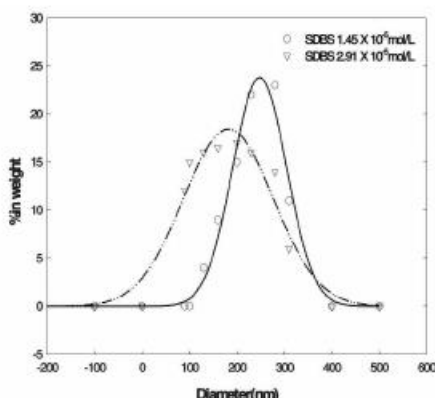


Figure 8. Particle size and distribution of PMMA core emulsion at different concentration of emulsifier during core polymerization.

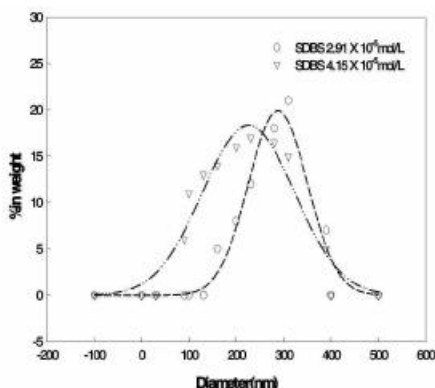


Figure 9. Particle size and size distribution of PSt core emulsion at different concentration of emulsifier during core polymerization.

계의 안정성과 core에 shell이 중합되는 가장 최적의 유화제 양은 PMMA/PSt인 경우는 PMMA core 중합은 1.45×10^{-5} mol/L이고, PSt/PMMA에서 PSt core 중합은 2.91×10^{-5} mol/L이다.

3.3. 교반속도의 영향

MMA, 개시제, SDBS의 중합조건을 일정하게 하고 교반속도를 100에서 400 rpm까지 변화시켰을 때, 반응시간에 따른 전환율을 Figure 10에 나타내었다. 반응초기의 전환율은 교반속도에

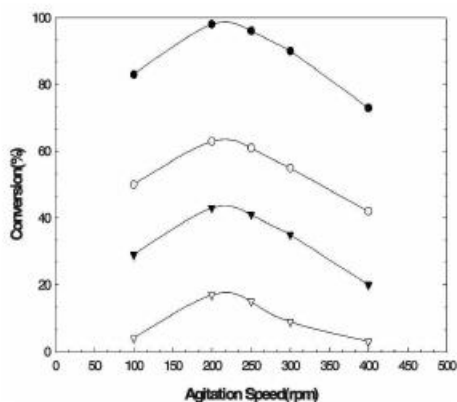


Figure 10. Effect of agitation speed(rpm) on polymer conversion : (∇) 30 min, (\blacktriangledown) 90 min, (\circ) 150 min, (\bullet) 210 min.

따라 거의 차이가 없으나, 중합이 진행됨에 따라 교반속도에 따른 전환율의 차가 크고, 최적의 교반속도는 200 rpm 이다.

3.4. 입자의 안정성

Table 5는 PMMA와 PSt의 core 중합조건에 따른 에멀전의 입자경과 안정성의 측정값이다. Table 5에서 SDBS 사용량이 많을수록 입자경은 줄어드는 반면에 안정성은 증가되었다. 이것은 반응도중 음이온계 계면활성제인 SDBS가 폴리머 입자에 더 많이 흡착되어 내부의 폴리머가 서로 다른 입자와 응집이 되지 않게 보호를 하기 때문에 안정성이 증가된 것이다. Figure 11은 NaOH 수용액 첨가에 따른 pH변화를 나타내었다. 친유성 PSt는 Na OH에 의해 거의 반응이 되지 않으므로, NaOH량에 따라 pH가 급격히 상승되나, PMMA는 표면에서 가수분해가 되므로 pH 4부터 급격히 상승됨을 알 수 있다.

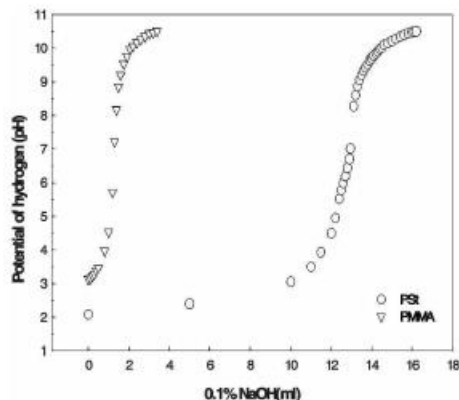


Figure 11. Variation of potential hydrogen for adding 0.1% NaOH to PSt and PMMA emulsion.

3.5. 필름형성온도

Table 6에는 75 mm cube applicator로 시료를 도포한 후 5분 후 필름 형성을 측정하였다. core를 PSt로 shell은 PMMA와 PEA를 공중합된 것은 PEA의 함량이 증가할수록 MFFT가 낮았다. 이것은 shell 부분의 PEA의 유리전이온도가 낮아 필름 형성 시에 입자간의 충분한 용착이 일어나기 때문이다.

3.6. Core-Shell 입자의 분자량

Table 7에 PMMA와 PSt 그리고 PMMA/PSt(66.66/33.34), PSt/PMMA(66.66/33.34) 복합 입자의 GPC 자료를 정리하였다. 프리에멀전법으로 중합된 PMMA와 PSt의 core는 낮은 분자량이고 shell 중합 후에 분자량이 증가 되었다.

Table 5. Effect of SDBS for emulsion stability on the PMMA and PSt core polymerization Unit : g

Run No	DW	APS (1%)	MMA	St	SDBS (0.5%)	Emulsion stability ¹⁾	Z-ave(nm)
1	800	30	42.1	-	0.42	0.88	276
2	799.6	30	42.1	-	0.84	0.32	170
3	798.7	30	42.1	-	1.68	0.23	112
4	799.6	30	-	42.1	0.84	0.92	290
5	798.7	30	-	42.1	1.68	0.36	230
6	797.1	30	-	42.1	3.36	0.31	185

1) Maron test method

Table 6. MFFT of core-shell polymer relative to core polymer

Core composition(wt%) Shell composition(wt%)	PSt(66.66)(°C)	PMMA(66.66)(°C)
PMMA(33.34)-PEA(0)	140	-
PMMA(16.67)-PEA(16.67)	55	-
PMMA(0)-PEA(33.34)	10	-
PSt(33.34)-PEA(0)	-	175
PSt(16.67)-PEA(16.67)	-	63
PSt(0)-PEA(33.34)	-	10

Table 7. Average molecular weight and molecular weight distribution of core-shell polymer

Samples	\overline{M}_n	\overline{M}_w	Polydispersity
PMMA	30782	145324	4.72
PMMA/PSt	39904	212220	5.32
PSt	32998	208132	6.31
PSt/PMMA	34873	234434	6.72

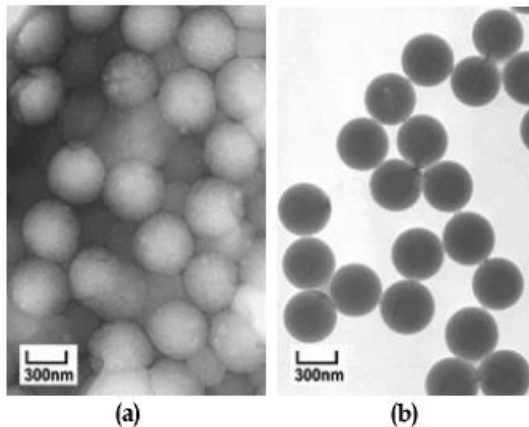


Figure 12. TEM micrograph of PMMA(a) and PSt(b).

3.7. 입자형태

Figure 12는 PMMA core 폴리머 (a)와 PSt core 폴리머 (b)의 입자 모양을 TEM 촬영한 사진이다. PMMA core 폴리머 (a)는 입자의 표면이 울퉁불퉁한 모양을 나타내고 있고, PSt core 폴리머 (b)인 경우는 입자 표면이 둥근 모양이다. 그러나 Figure 13의 PMMA/PSt(66.66/33.34) core-shell 폴리머 (a)는 입자표면의 모양이 PSt core 폴리머와 같이 둥근 모양을 나타내어 core 부분은 PMMA가 입자이고, shell 부분은 PSt이고, 반대로 (b)의 경우는 입자 표면 모양이 PMMA core 폴리머와 같이 울퉁불퉁하

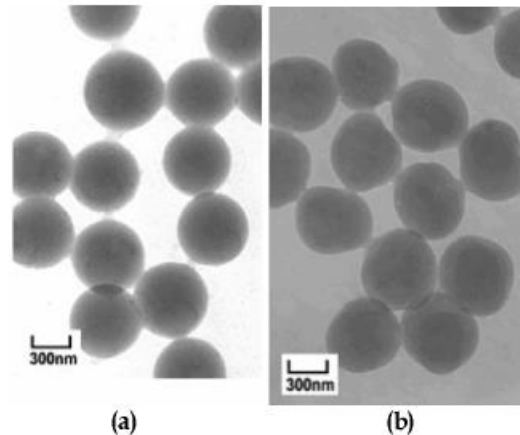


Figure 13. TEM micrograph of PMMA/PSt(66.66/33.34)(a) and PSt/PMMA(66.66/33.34)(b).

므로 입자의 core 부분에는 PSt가 입자의 shell 부분에는 PMMA임을 확인할 수 있다.

3.8. 유리 전이온도

Figure 14는 PSt/PMMA-Polyethyl acrylate (PEA)(66.66/16.67-16.67) core-shell polymer (a)와 공중합 형태로 제조한 PSt/PMMA-PEA(66.66/16.67-16.67) 공중합체 (b)의 유리전이온도를 측정한 DSC 곡선이다.

(a)의 PSt/PMMA-co-PEA(66.66/16.67-16.67) core-shell 폴리머는 30°C 부근에서 PMMA-PEA 공중합체의 T_g 와 100°C 부근에서 PSt의 유

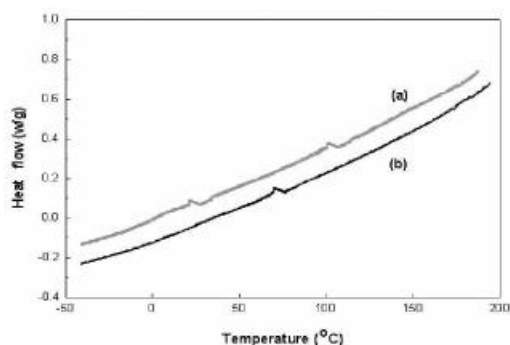


Figure 14. DSC curves of PSt/PMMA-co-PEA (66.66/16.67-16.67) core-shell polymer(a) and PSt-co-PMMA-co-PEA (66.66-16.67-16.67)ter-polymer(b).

리전이온도 피크가 동시에 나타나고 (b)의 PSt-co-PMMA-co-PEA(66.66/16.67-16.67) 공중합체에서는 79°C 부근에서 하나의 유리전이온도 피크만 나타났다.

3.9. 인장강도

Core-Shell 입자와 조성은 동일한 공중합체 입자를 부직포에 함침시킨 후 130°C로 건조시킨 후 측정된 인장강도를 Table 8에 나타내었다.

Table 8과 같이 core-shell 복합 입자는 130°C에서 동일한 조성의 공중합체에 비해 강도값이 증가하였다.

4. 결 론

다양한 기능을 가진 고분자 복합재료인 Core-shell 복합입자를 제조하여 부직포 바인더로 사용하기 위하여 유기/유기계 core-shell 에멀전 중합을 시도하였다.

유기/유기계 Core-shell 중합은 메틸메타아크릴(PMMA), 스티렌(PSt)의 core와 shell의 단량체, 개시제는 과황산암모늄(APS) 유화제는 도데실벤젠설포산나트륨(SDBS)을 농도 및 교반속도를 변화시켜 전환율, 분자량, 입자경과 입자형태, 유리전이온도, 인장강도를 측정하여 최적반응 조건을 산출하였다.

1) PMMA, PSt core와 shell의 입자중합은 각각 개시제의 농도 1.58×10^{-3} mol/L와

Table 8. Tensile strength and elongation of core-shell composite particle at 130°C

Samples	130°C
	Tensile strength (kg/cm^2)
Blank	0.20
PMMA(66.66)-co-PEA(33.34)	2.67
PMMA(66.66)/PEA(33.34)	4.84
PSt(66.66)-co-PBA(33.34)	2.76
PSt(66.66)/PBA(33.34)	4.00

4.0×10^{-4} mol/L가 최적이다.

2) PMMA/PSt의 PMMA core 중합에서 유화제의 농도는 1.45×10^{-5} mol/L, PSt/PMMA의 PSt core 중합은 2.91×10^{-5} mol/L가 최적이다.

3) 유화중합에 최적교반속도는 200 rpm이며, 입자안정성은 유화제 첨가량과 비례하여 증가하였다.

4) Core-shell 복합입자는 동일조성의 공중합체에 비하여 유리온도 조절이 용이하고, 인장강도값도 높게 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 신소형재 가공청정 공경개발 연구센터의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. J. Hughes and G. L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 580(1961).
2. S. Yamazaki, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 663 (1976).
3. H. Okubo, A. Yamada, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3219(1980).
4. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **24**, 481(1986).
5. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 45(1982).
6. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1**, 311(1949).

7. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **5**, 249 (1954).
8. J. T. Davies, Proc. Int. Congr. Surface Activity, 2nd Vol. 1, p.426, Butterworths, London (1957).
9. H. Ono, E. Jidai, and A. Fujii, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2020(1975).
10. R. M. Fitch and U. H. Tsai, In "Polymer Colloids" (R.M. Fitch, Ed.), Plenum Press, New York, 1971, p.113.
11. D. J. Willams et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2617(1970).
12. D. J. Willams et al., *ibid.*, **8**, 2733(1970).
13. P. Krusch and D. J. Willams, *ibid.*, **11**, 143 (1973).
14. D. J. Willams et al., *ibid.*, **11**, 301(1973).
15. D. J. Willams et al., *ibid.*, **12**, 2123(1974).
16. D. J. Willams et al., *Macromolecules*, **7**, 304 (1974).
17. T. R. Paxton, *J. Colloid Interface. Sci.*, **31**(1), 19(1969).
18. R. A. Dickie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 45(1973).
19. R. A. Dickie, M-F. Cheung, and S. Newman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 65(1973).
20. R. A. Dickie and M-F. Cheung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 29(1973).