

섬유의 표면 처리가 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향 : 4. 톨루엔 가용 및 불용 HDPE-g-PAAm에 의한 탄소섬유의 표면개질화

박천욱 · 김창규 · 윤종선 · 이장우 · 조현옥* · 문창권**

부산대학교 고분자공학과 · *부산대학교 섬유공학과 · **부산수산대학교 재료공학과
(1991년 3월 4일 접수)

The Effect of Surface Treatment of Fiber on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastics : 4. Surface Modification of Carbon Fiber by Toluene-Soluble and Toluene-Insoluble HDPE-g-PAAm Graft Polymers

Tchun-Wook Park, Chang-Gyu Kim, Jong-Sun Yoon, Jang-Oo Lee,
Hyun-Hok Cho,* and Chang-Kwon Moon**

Dept. of Polymer Sci. and Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

**Dept. of Materials Sci. and Eng., Pusan National Fisheries Univ., 608-737, Korea

(Received March 4, 1991)

요 약 : 탄소섬유(CF) 표면개질용으로 합성된 두 종류의 GP(HDPE-g-PAAm)를 미산화 및 KMnO_4 - H_2SO_4 계 산화제로 산화시킨 CF에 대하여 수분산성 GP의 경우는 GP를 물에 분산시키고, 비수분산성 GP의 경우는 toluene에 용해시켜서 각 분산액 및 용액의 농도, 온도 및 처리시간에 따른 흡착량, 흡착거동 및 흡착층의 상태를 검토하는 한편 GP를 구성하는 HDPE 및 PAAm의 조성에 따른 GP의 흡착에 대하여도 검토하였다. g-PAAm성분은 CF표면에 흡착하고 graft된 PE(g-PE)성분은 수상 또는 toluene층에 존재한다. 흡착은 탈착을 수반하여 가역적으로 일어나며 분자량 및 조성에서 다분산상인 GP의 흡착평형에 많은 시간이 필요하며 흡착재분배가 일어났다. 수분산성 GP는 g-PAAm의 함량이 많을수록 또한 비수분산성 GP는 처리하는 toluene용액의 온도가 높을수록 흡착량이 감소하였으며, 산화된 CF에서 수분산성 GP의 흡착량은 대체로 증가하였다.

Abstract : As a part of the project to study the effect of fiber surface modification on the physical properties of HDPE/carbon fiber composites, the influences of such factors as the type of coupling agents (toluene-soluble and toluene-insoluble HDPE-g-PAAm's), the oxidation treatment of fiber surface (by KMnO_4 - H_2SO_4), the concentration of surface-treatment solution or suspension, the treatment time, and the temperature upon the amount of graft polymers(GP) adsorbed onto the fiber surface, adsor-

ption behavior, and the states of the adsorbed layer have been investigated in the present study. The PAAm portion of the graft polymer was found to be adsorbed on the fiber surface whereas the PE portion was located at the water- or toluene-phase. The adsorption has been confirmed to occur reversibly, and the GP's heterogeneous in molecular weight and composition took longer time to reach the equilibrium or redistribution state in adsorption. In addition, in case of the water-dispersible GP the amount adsorbed on the fiber surface decreased with the increasing PAAm content of the GP, but in case of the toluene-soluble GP the adsorbed amount decreased with the increasing temperature of the treatment solution. It was also revealed that the adsorbed amount of the water-dispersible GP towards the oxidized carbon fiber generally increased as compared with the unoxidized fiber.

서 론

탄소섬유(CF)표면개질용으로 합성한 graft polymer (GP) 즉 HDPE-g-PAAm을 수분산용액 및 toluene 기타 유기용매에 용해시켜 CF표면을 처리하는 온도, 농도, 시간 및 GP를 구성하는 PAAm의 조성에 따라서 흡착량, 흡착거동 및 흡착층의 상태가 상이할 것이 예상된다.

polymer adsorption에 관한 연구^{1~10}는 1960년대 부터 이루어져 왔으며, Jenckel 및 Rumbach는 1951년에 흡착 model¹¹에 관하여 연구한 바 있다. 탄소 섬유 강화 폴리에틸렌 복합재료의 계면강도를 향상시켜 복합재료의 물리적 성능을 향상시키기 위하여, 탄소섬유 표면을 탄소섬유(CF)와 친화성이 있으며, 개질에 의하여 쉽게 화학결합이 가능한 PAAm 및 matrix polymer와 동일한 성분인 PE로서 구성된 GP를 흡착시키므로, 기계적 성능의 향상에 효과가 있을 것이다.

Smitham 및 Napper¹²는 "stability in polymer melt"에서 유사하지 않은 polymer로 coating 된 polymer가 polymer melt속에 있을 때는 혼용성이 없으므로 불안정한 반면에, 화학적으로 동일한 고분자인 경우에는 안정하며, 이 안정성에 관하여 연구하였다. 이 실험에서는 표면개질용 GP(HDPE-g-PAAm)는 그 조성에 따라 WDGP 및 TSGP로 분리하여 각 수분산 용액 및 toluene용액에서 미산화 및 산화된 CF를 처리하여, 처리시간, 온도 및 농도에 따른 흡착량, 흡착거동 그리고 흡착된 층의 상태를 고려하였다. 한편 새로운 흡착이론^{13~16}에 관하여도

연구되어, 그 이론이 확립되어 있는 실정이다.

수용액 및 유기매체 중에서의 colloid의 안정성에 대하여는 DLVO model^{17~19}로서 잘 나타낼 수 있다.

본 연구에서는 HDPE에 대한 acrylamide(AAm)의 inverse emulsion graft중합에서 생성된 GP에서 분리회수된 두 종류의 GP를 미산화 및 KMnO₄-H₂SO₄계 산화제로 산화시킨 CF에 대하여 수분산성 GP(WDGP)의 경우는 GP를 물에 분산시켜서, toluene 가용 GP(TSGP)의 경우는 toluene에 용해시켜, 각 분산액 및 용액의 농도별, 온도별 및 시간별로 처리하여 흡착량, 흡착거동 및 흡착층의 상태를 조사하는 한편 GP를 구성하는 HDPE 및 PAAm의 조성에 따른 GP의 흡착에 대하여도 조사하였으며, toluene가용 및 불용 GP의 흡착거동에 대하여도 검토하였다.

실 험

시료 및 시약

실험에 사용한 시약은 전보²⁰와 같으며, 호료(size)로 표면처리 되지 않은 것으로 (주)제철화학 제품을 사용하였으며, 그 물성은 Table 1과 같다.

탄소섬유의 표면산화

CF를 10 cm씩 절단하여 5% KMnO₄-H₂SO₄계 산화제로 소정시간 동안 처리한후 CF를 증류수로 7-8회 세척하여 40℃에서 감압건조시켰으며 반응식은 다음과 같다.

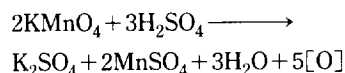


Table 1. Properties of PAN-Based Carbon Fiber

Density	1.80 g/cm ³
Tensile Strength	290 Kgf/mm ²
Diameter	7.4 μ m
No. of Filament per Tow	14 K

Graft 공중합체의 흡착량 측정법

산화 및 미산화 CF를 10 cm씩 절단하여 WDGP는 수분산 용액에서 TSGP는 toluene 용액에서 여러 처리조건으로 처리한 후, 처리온도와 동일한 온도하에서 미리 설치된 교반기에서 500 rpm으로 3분간 원심 분리시켜 과잉의 GP수용액 및 toluene 용액을 제거한 후 40°C에서 감압건조시켜 CF중량의 증가량을 산출하며, 이와 같은 실험을 5회 실시하여 평균 증가량을 흡착량으로 간주하였다.

Graft 공중합체중의 질소 함량 측정

Kjeldahl 질소 정량법에 의하여 시료중의 질소량을 측정하여 GP중의 g-PAAm의 조성 및 중합도를 환산하였다.

결과 및 고찰

처리시간에 따른 흡착

g-PAAm의 조성이 81.4%인 WDGP를 0.2%의 수분산용액으로 하여 50°C에서 5~120분 동안 흡착 처리하여 얻어진 결과를 Table 2에 나타내었다.

시간이 경과함에 따라 흡착량이 증가하여 40분에서 최고의 흡착량을 나타내고 그 이후는 오히려 감소하는 현상을 나타낸다. 이 사실은 colloid를 형성하는 GP분자중 g-PAAm의 함량이 큰 WDGP는 보다 쉽게 해리하며, CF와의 흡착력이 크기 때문에 우선적으로 흡착이 이루어지지만, 본 실험에 사용한 GP들은 분자의 크기 및 조성에서 다분산성이며, g-PAAm의 함량이 적은 GP는 수용액에서 불안정하여 이미 흡착된 g-PAAm의 함량이 큰 GP(수용액에서 보다 안정한)과 치환되어 재분배가 일어나고, g-PAAm의 함량이 적은 GP는 대체로 g-PAAm의 함량이 큰 GP보다 수용액에서의 안정성이 적기 때문에 나타난 현상으로 사료된다.

Table 2. Effect of Treating Time on the Adsorption Amount of WDGP* on the Carbon Fiber(14K) with 0.2% aq. Solution of GP and 50°C of Treating Temperature

Treating Time(min)	5	10	20	40	60	90	120
Adsorption Amount (mg/g)	1.1	1.5	1.8	2.4	2.3	2.2	2.1

* Composition of GP : grafted PAAm 81.4% and grafted HDPE 18.6%.

Table 3. Effect of Treating Temperature on the Adsorption Amount of WDGP* on the Carbon Fiber(14K) with 0.1% aq. Solution of GP and for 40 min of Treating Time

Treating Temperature (°C)	32	40	50	60	70	80	90
Adsorption Amount (mg/g)	1.0	1.1	1.3	1.5	1.7	1.8	1.6

* Composition of GP : grafted PAAm 84.3% and grafted HDPE 15.7%.

처리온도에 따른 흡착

g-PAAm의 조성이 84.3%인 WDGP를 0.1%의 수분산용액으로 하여 40분간 32°C부터 90°C까지 처리하여 얻어진 결과는 Table 3과 같으며 GP와 같이 amphipathic polymer는 용액에서 수용액에서의 비누처럼 micellar structure에 닮은 집합체로 존재함이 밝혀져 있다.^{20~24}

처리온도가 80°C까지는 온도 상승에 따라 흡착량이 증가하나 80°C이상에서는 감소하고 있다. 탄소섬유 표면의 GP의 흡착은 분자흡착이며 GP 분자들의 aggregate로서 형성된 colloid 입자의 dissociation에 energy가 필요함으로 온도와 더불어 흡착량이 증가하다가 지나친 고온에서는 colloid 입자의 dissociation에 의한 흡착 촉진 보다는 오히려 CF에 이미 흡착된 GP의 운동 energy의 증가에 의해 desorption이 adsorption보다 우세하여서 나타난 결과라고 믿어진다.

처리용액의 농도에 따른 흡착

g-PAAm의 조성이 84.3%의 WDGP를 50°C에서 40분간 분산수용액내의 GP의 농도를 0.02%에서

Table 4. Effect of Concentration of aq. Solution of GP on the Adsorption Amount of WDGP* on the Carbon Fiber(14K) for 40 min of Treating Time and at 50°C of Treating Temperature

Concentration of aq. GP Solution(%)	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5
Adsorption Amount(mg/g)	0.6	0.8	1.3	1.8	2.4	3.0	3.6	4.0

* Composition of GP : grafted PAAm 84.3% and grafted HDPE 15.7%.

0.5%까지 높여서 처리하였을 때의 결과는 Table 4와 같다.

처리용액의 농도가 증가할수록 흡착량이 급격히 증가함을 알 수 있다. 흡착량의 농도의존성에 관한 이론^{14,15} 및 실측적인 연구^{25,26}가 이루어져 있다. 농도가 높은 경우의 흡착은 여러 분자들이 aggregate된 상태에서 다분자 흡착이 이루어짐을 Fig. 2에서 알 수 있다.

Graft 공중합체의 조성에 따른 흡착

g-PAAm의 조성이 상이한 WDGP는 AAm 수용액의 농도를 물 60 ml에 대하여 2.22, 4.44, 8.88, 17.76 및 26.64 g으로 변화시켜 합성한 것을 분리하여 얻었고, 이들 GP를 Kjeldahl 질소 정량법으로 질소함량을 측정하여 g-PAAm의 평균함량을 산출하여 얻은 GP중의 g-PAAm의 조성은 각 50.6, 67.7, 81.4, 88.8 및 91.2 %였으며, 0.1%의 GP수분산용액에서 50°C에서 40분간 흡착 처리하여 얻은 결과를 Table 5에 나타내었다.

g-PAAm의 조성이 큰 WDGP일수록 분산수용액에서 안정하기 때문에 흡착량은 조성이 커짐에 따라 감소함을 알 수 있다.

비수분산성 Graft 공중합체의 흡착

비수분산성 GP는 toluene에 가용하며 g-PAAm의 조성이 5% 미만으로 g-PAAm의 중합도는 20이하로 산출되며, 주로 toluene 층에서 생성된 AAm의 oligo-radical이 PE에 연쇄이동하여 합성된 것으로 생각되며, TSGP를 toluene에 용해시켜 CF표면상에 GP를 흡착시켰다.

Table 5. Effect of GP Composition on the Adsorption Amount of WDGP* on the Carbon Fiber(14K) with 0.1% aq. Solution of GP for 40 min of Treating Time and at 50°C of Treating Temperature

Composition of GP (Grafted PAAm %)	50.6	67.7	81.4	88.8	91.2
Adsorption Amount(mg/g)	1.9	1.6	1.4	1.3	1.1

Table 6. Effect of Treating Time on the Adsorption Amount of TSGP* on the Carbon Fiber(14K) with 0.1 % Toluene Solution of GP and at 87°C of Treating Temperature

Treating Time(min)	3	5	10	15	20	30	40	60
Adsorption Amount(mg/g)	3.5	4.9	6.9	8.6	9.4	10.2	10.6	11.1

* Composition of GP : grafted PAAm 3.2% and grafted HDPE 96.8%.

처리시간에 따른 흡착

g-PAAm의 조성이 3.2%인 TSGP를 87°C 0.1%의 toluene 용액에서 3분부터 60분까지 처리하여 얻은 결과를 Table 6에 나타내었다.

시간의 경과에 따라 흡착량은 계속하여 증가하며 WDGP의 경우와는 상반된 현상을 나타내고 있다. 이 현상은 toluene에서 TSGP가 석출하는 온도(85°C)에 가까운 온도에서 더욱 불안하여 시간의 경과에 따라 이미 흡착된 분자에 계속 흡착하는 다분자 흡착이 진행되며 60분에서는 평행상태에 미치지 못함을 알 수 있다. 한편 흡착된 층의 구조는 Schentjens 및 Fleer의 원리^{13,14}에 의하여 나타내어진다.

처리온도에 따른 흡착

g-PAAm의 조성이 역시 3.2%인 TSGP를 toluene 용액에서 20분간 86°C부터 98°C까지 온도별로 처리하여 얻은 흡착량을 Table 7에 나타내었다. Napper 등²⁷은 유기용매에서의 steric stabilization에 대한 기여를 enthalpic, entropic 및 combined enthalpic-entropic stabilization으로 분류하였다. 또한 critical flocculation temperature의 stabilizing polymer의 분자량 의존성^{28,29}에 관한 연구도 이루어져 있다.

Table 7. Effect of Treating Temperature on the Adsorption Amount of TSGP* on the Carbon Fiber(14K) with 0.1% Toluene Solution of GP and for 20 min of Treating Time

Treating Temperature (°C)	86	87	90	92	94	98
Adsorption Amount (mg/g)	15.5	9.4	4.5	3.2	2.2	1.6

* Composition of GP : grafted PAAm 3.2% and grafted HDPE 96.8%.

Table 8. Effect of Concentration of Toluene Solution of GP on the Adsorption Amount of TSGP* on the Carbon Fiber(14K) for 20 min of Treating Time and 87°C of Treating Temperature

Concentration of GP Solution (%)	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4
Adsorption Amount(mg/g)	1.9	4.9	9.4	12.8	16.6	21.2	24.7

* Composition of GP : grafted PAAm 3.2% and grafted HDPE 96.8%.

Table 7에서 알 수 있는 바와 같이 GP의 석출온도인 85°C에 가까울수록 흡착량이 급진적으로 증가하며, 고온에서는 감소하고 있다. 온도가 낮을수록 이와 같이 흡착이 현저하게 나타났다.

처리농도에 따른 흡착

g-PAAm의 조성이 3.2%인 TSGP를 87°C의 toluene 용액에서 20분간 용액의 농도를 0.02%에서 0.4%의 GP용액으로 처리하였을 때의 결과를 Table 8에 나타내었다.

전술한 바와 같이 toluene을 TSGP의 poor solvent임으로 87°C의 낮은 온도에서 GP의 농도가 증가할수록 용액은 불안정하며 흡착량이 농도 증가와 더불어 급격히 상승하며, 다분자 흡착이 두드러지게 일어났다.

산화된 탄소섬유로의 수분산성 Graft 공중합체의 흡착

탄소섬유를 5% $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 용액으로 50°C에서 소정시간 산화한 후 충분히 물로 수세하여, 이들 산화 CF를 g-PAAm의 조성이 84.3%인 WDGP로서 0.

Table 9. Effect of Oxidation Time on the Adsorption Amount of WDGP* on the Oxidized Carbon Fiber(14 K)** with 0.1% aq. Solution of GP for 40 min of Treating Time and at 50°C of Treating Temperature

Oxidation Time(min)	0	5	10	20	30	60
Adsorption Amount (mg/g)	1.3	2.4	1.7	0.8	1.2	2.3

* Composition of GP : grafted PAAm 84.3% and grafted HDPE 15.7%.

** Oxidation was carried out in 5% $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ solution at 50°C.

1%의 GP수분산용액에서 50°C, 40분간 처리하여 흡착된 양을 미산화 CF에 대한 것과 함께 Table 9에 나타내었다.

5분간 처리에서는 미처리의 경우보다 흡착량이 급격히 증가하며 더 긴 산화 처리시간에서는 감소하여 20분처리에서 가장 낮은 값을 보인 후 증가하고 60분에서는 다시 급격히 흡착량이 증가한다. 5분 산화 처리에서는 Fig. 1의 SEM사진에서와 같이 탄소섬유상의 flaw 성분이 제거되지 않은 상태에서 산화되어 g-PAAm와의 친화성이 향상되므로 흡착량이 증가하나, 산화시간의 증가에 따라 flaw 성분이 제거되어 20분에서는 가장 CF표면적이 적으며, 흡착량 역시 최저치를 나타내고, 30분에서는 CF표면에 micro etch-pit가 형성되기 시작하여 섬유표면적의 증가와 CF표면 산화에 의한 g-PAAm와의 친화성의 향상에 의하여 다시 증가하여 60분에서는 이 현상이 현저하게 나타나서 흡착량이 급격히 증가함을 알 수 있다.

다분자층으로 흡착한 수분산성 Graft 공중합체의 톨루엔내에서의 거동

진한 WDGP의 수분산용액에서 80°C에서 40분간 처리하였을 때는 GP가 CF 표면에 다분자로 multilayer를 형성하여 흡착하며, 이 현상을 Fig. 2의 (a)에서 볼 수 있다.

CF와는 친화성이 뒤떨어지는 HDPE가 수용액 층에 위치하며 친화성이 보다 양호한 g-PAAm가 CF 표면에 흡착하고, 여기에 용액의 농도가 클 경우는



Fig. 1. Photographs of SEM of carbon fiber oxidized with 5% $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$.

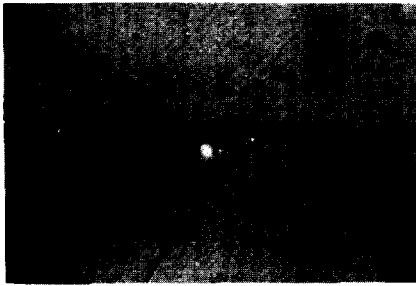


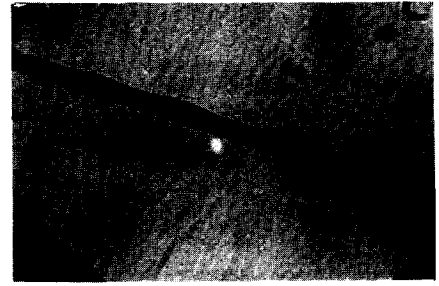
Fig. 2. Carbon fiber adsorbed WDGP randomly at multilayer in concentrated aqueous solution at 80°C for 40 min.

WDGP가 수분산용액에서 이미 흡착된 GP중의 g-PE에 흡착하여 multilayer를 형성하며 수분산 용액의 농도가 클수록 이 현상은 현저하게 나타난다.

Fig. 2의 (a) 시료를 toluene 속에서 80°C 및 83°C 에서 각 10분간 처리하였을 때는 흡착된 GP의 lateral movement가 일어나서 잘 흡착된 곳으로 이동하여 집합하여 구를 형성하며 Fig. 3의 (b) 및 (c)의 구의 크기에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 높을수록 이동이 빨리 진행됨을 알 수 있다.

한편 Fig. 2의 (a) 시료를 toluene 속에서 85°C 에서 10분간 처리하였을 때는 Fig. 4의 (d)에서 알 수 있는 바와 같이 흡착된 GP의 부분적인 desorption이 일어나서 toluene 층으로 떨어져 나와서 석출되며 다분자로 흡착된 aggregate의 크기 및 형태가 변화하였음을 보여준다.

또한 Fig. 5에서는 (a)의 시료를 toluene 속에서 88°C 및 92°C 로 다소 고온에서 역시 10분간 처리한 경우의 변화를 보이며 88°C 때 보다는 92°C 때가 보다 탈착이 잘 일어나며, 이와 같은 탈착현상은 고온 일



(a)



(b)

Fig. 3. WDGP adsorbed randomly formed spherical aggregate around the carbon fiber by lateral movement owing to the treatment of the Fig. 2's sample at 80°C (a) and 83°C (b) in toluene for 40 min.

수록 빨리 일어남을 알 수 있다.

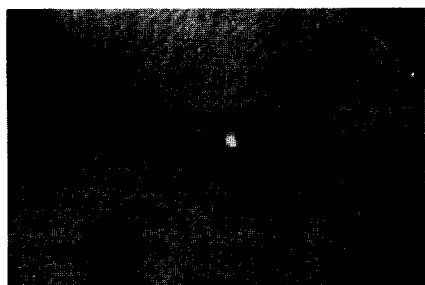
탄소섬유에 대한 TSGP의 흡착량에 있어서의 용매효과

Toluene용액에서의 TSGP의 석출온도가 85°C 인데 반하여 toluene과 decalin을 1:1로 섞은 혼합용매에서 TSGP의 석출온도는 83°C 로 toluene용액에서 보다 낮은 온도에서 석출되었다.

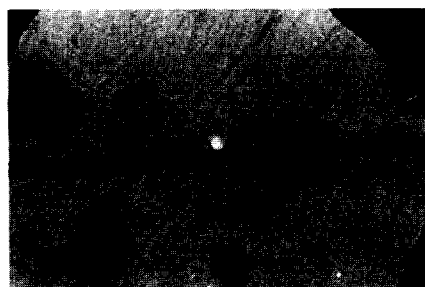
따라서 TSGP에 대해 toluene과 decalin의 혼합용매가 toluene보다 양용매임을 알 수 있었고, CF를 TSGP가 녹아있는 90°C 의 0.1% toluene용액과 to-



Fig. 4. WDGP adsorbed on the carbon fiber after desorption by the treatment of the Fig. 2's sample at 85°C in toluene for 10 min.



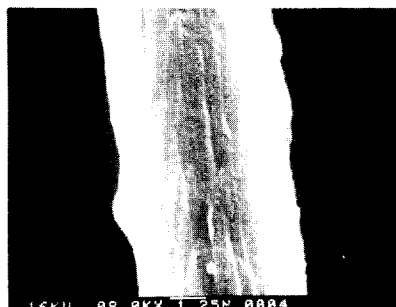
(a)



(b)

Fig. 5. WDGP amount adsorbed at monolayer decreased due to the desorption by the treatment of the Fig. 2's sample at 80°C(a) and 92°C(b) in toluene for 10 min.

luene과 decalin의 1 : 1 혼합용액에서 각각 흡착시켜 SEM으로 관찰한 결과 TS-GP가 혼합용매에서는 다 분자적 흡착이 거의 나타나지 않음을 Fig. 6에서 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 6. Photographs of SEM of carbon fiber treated with TS-GP. (a) in toluene, (b) in co-solvent of toluene-decalin (1 : 1).

결 론

수분산성 GP는 수용액에서, 비수분산성 GP는 toluene용액에서 탄소섬유를 처리하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. g-PAAm성분은 CF표면에 흡착하며 graft된 PE성분은 수상 또는 toluene층에 위치하며 흡착은 탈착을 수반하여 가역적으로 일어나며, 분자량 및 조성에서 다분산성인 GP의 흡착평형에 많은 시간이 필요하며, 흡착 재분배가 일어난다.
2. 흡착량은 농도에 비례하며 증가하나 흡착량이 많을 때는 다분자 흡착으로 aggregate된 상태에서 일어난다.
3. 수분산성 GP는 g-PAAm의 함량이 클수록 또한 비수분산성 GP는 처리하는 toluene용액의 온도가 높을수록 흡착량이 감소하였다.
4. 산화된 CF에서 수분산성 GP의 흡착량은 CF표

면적 및 극성기의 도입이 증가할 수록 증가한다.

5. CF에 흡착된 수분산성 GP는 toluene속에서 80℃에서 lateral movement를 일으키며 85℃ 이상에서는 탈착이 일어나며 탈착속도는 처리온도에 비례함을 알 수 있다.

6. TSGP의 경우 toluene보다 양용매인 toluene과 decalin 1 : 1혼합용매에서는 탄소섬유상에 다분자흡착이 적게 일어난다.

본 연구는 1989년도 문교부 신소재분야 연구의 지원으로 진행되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. F. Data, E. Killmann, and C. Schliebener, *Adv. Polymer Sci.*, **3**, 332 (1964).
2. R. R. Stromberg, In *Treatise on adhesion and adhesives*, Vol. 1. R. I. Patrick(ed.), p. 69, Marcel Dekker, New York, 1967.
3. A. Silberberg, *Pure Appl. Chem.*, **26**, 583 (1971).
4. B. J. Fontana, In *The chemistry of biosurfaces*, Vol. 1, M. L. Hair(ed.), p. 83, Marcel Dekker, New York, 1971.
5. S. G. Ash, In *Colloid Science*, Vol. 1, p. 103, The Chemical Society, London, 1973.
6. B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **4**, 193 (1974).
7. Yu. S. Lipatov and L. M. Sergeeva, *Adsorption of polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1974.
8. Th. F. Tadros, In *The effect of polymers on dispersion properties*, Th. F. Tadros(ed.), pp. 1-38, Academic Press, London, 1982.
9. B. Vincent and S. G. Whittington, In *Surface and colloid science*, Vol. 12, E. Matijevic (ed.), pp. 1-117, Plenum Press, New York, 1982.
10. A. Takahashi and M. Kawaguchi, *Adv. Polymer Sci.*, **46**, 1 (1982).
11. E. Jenckel and R. Rumbach, *Z. Elektrochem.*, **55**, 612 (1952).
12. J. B. Smitham and D. H. Napper, *J. Colloid and Interface Sci.*, **54**, 467 (1976).
13. J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1619 (1979).
14. J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.*, **84**, 178 (1980).
15. J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer, In *The effect of polymers on dispersion properties*, Th. F. Tadros(ed.), p. 145, Academic Press, London, 1982.
16. J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**, 341 (1982).
17. B. V. Deryaguin and L. D. Landau, *Acta Physicochim.*, URSS, **14**, 633 (1941).
18. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
19. J. Th. G. Overbeek, *Colloid Science*, Vol. I. H. R. Kruyt(ed.), Elsevier, Amsterdam, 1952.
20. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **14**, 543 (1990).
21. C. Sadron, *Pure Appl. Chem.*, **4**, 347 (1962).
22. T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto and H. Kawai, *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 1283 (1969).
23. B. Gallot and C. Sadron, *Macromol.*, 514 (1971).
24. C. Sadron and B. Gallot, *Makromol. Chem.*, **164**, 301 (1973).
25. H. G. Elias, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A7**, 601 (1973).
26. E. Killmann, J. Eisenlauer and M. Korn, *J. Polymer Sci. Polymer Symp.*, **61**, 413 (1977).
27. A. Takahashi, M. Kawaguchi, H. Hirota and T. Kato, *Macromolecules*, **13**, 884 (1980).
28. D. H. Napper and R. J. Hunter, in *Surface chemistry and Colloids*, Vol. 7(Ed. Kerker, M.), Butterworth. London, 1972.
29. D. H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 106 (1970).
30. D. H. Napper, *Polymer Letters*, **10**, 449 (1972).