



層状複水酸化物を用いた有機 - 無機ハイブリッドガスバリア膜の作製

塩野, 剛
山城, 一藤
蔵岡, 孝治
奥宮, 毅

(Citation)

日本包装学会誌, 23(2):131-140

(Issue Date)

2014

(Resource Type)

journal article

(Version)

Version of Record

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90003462>



層状複水酸化物を用いた 有機 - 無機ハイブリッドガスバリア膜の作製

塩野 剛*、山城 一藤、蔵岡 孝治*、奥宮 毅**

Preparation of Organic-inorganic Hybrid Gas Barrier Membranes using Layered Double Hydroxide

Tsuyoshi SHIONO*, Kazuto YAMASHIRO and Koji KURAOKA*

Takeshi OKUMIYA**

層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide, LDH)を用いた有機-無機ハイブリッドガスバリア膜をジエポキシ化合物である 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(Denacol)と 3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMOS)の開環重合反応を利用して作製した。作製した膜で最も優れた酸素バリア性および水蒸気バリア性を示したのは、LDH 添加量に対して Denacol を 50wt% 添加した膜(AP100-DE50)であった。赤外吸収スペクトルより Denacol のエポキシ基が APTMOS のアミノ基と開環重合していることが明らかとなった。また、SEM 画像および紫外可視吸収スペクトルより AP100-DE50 はクラックがなく均質であり、ポリエチレンテレフタレートと同程度またはそれ以上の透明性を示した。これらの特性は、LDH が分子レベルで均質に分散しハイブリッド化したためであると考えられる。

Organic-inorganic hybrid gas barrier membranes using Layered Double Hydroxide (LDH) were prepared by ring-opening polymerization of 1,4-butanediol diglycidyl ether (Denacol) as diepoxy compound and 3-aminopropyltrimethoxysilane (APT MOS). When the Denacol content was 50wt% to LDH, the membrane showed the highest oxygen and water vapor barrier properties. Infrared absorption spectra of hybrid membranes showed that ring-opening polymerization occurred between epoxide group of Denacol and amino group of APT MOS. SEM micrograph and ultraviolet-visible spectra showed that AP100-DE50 had no cracks and exhibited a smooth surface and transparency of the hybrid membrane was higher than or that of polyethylene terephthalate. These properties were thought to be due to well dispersion of LDH at the molecular level in the hybrid.

キーワード: 有機-無機ハイブリッド、ガスバリア、層状複水酸化物、開環重合

Keywords : organic-inorganic hybrid, gas barrier, Layered Double Hydroxide (LDH), ring-opening polymerization

* 神戸大学大学院海事科学研究科 〒658-0022 神戸市東灘区深江南町 5-1-1 TEL:078-431-6332
Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University, 5-1-1, Fukae-minami, Higashi-Nada, Kobe 658-0022, Japan

著者連絡先 (e-mail:kuraoka@maritime.kobe-u.ac.jp)

** テイカ株式会社

1. 緒言

種々の気体の透過を妨げるガスバリア膜は酸素・水蒸気などから製品を保護するという役割があり、包装分野のみならず、電気電子部品材料用途などに高性能な膜が必要とされ国内外でも活発に研究がなされている¹⁾。このガスバリア膜は主にプラスチックフィルムで、燃焼・廃棄時に二酸化炭素などの環境負荷となる物質を放出するため、環境問題の一因となっている。環境保全の観点から、環境低負荷な高いガスバリア性を有する新規のガスバリア膜の開発が切望されている。このような背景の中、新規なガスバリア材料の開発が種々の方法で検討されている。例えば、プラスチック系複合材料において、有機-無機ハイブリッド化技術を用いた材料の研究が盛んに行われている。有機-無機ハイブリッド材料とは、無機物(ガラス、セラミックなど)と有機物(有機高分子、有機化合物など)が化学結合により結合し、ナノメートルオーダーあるいは分子レベルで混合した材料のことをいい、用いた無機物と有機物の合わせた性質や全くどちらにもない新規な性質の発現が期待されており、近年、ナノテクノロジーの発展に伴い新規機能性物質として注目されている。無機成分としては、金属アルコキシドを原料とし、加水分解・重縮合(いわゆるゾル-ゲル反応)による低温合成が可能な金属酸化物と、交換性カチオンを層間に有する層状粘土鉱物が最もよく用いられる²⁾。特にこの層状粘土鉱物としては、層状ケイ酸塩化合物であるモンモリロナイトが用いられることが多い。このよう

な粘土鉱物を用いたポリマー/クレイナノコンポジットはわずか数%の粘土添加量で力学特性やガスバリア性などを飛躍的に向上させることができるため、材料科学の分野で大きな注目を浴びている。さらに、粘土鉱物を主体としたガスバリア膜についても報告されている^{3), 4)}。Fig.1 に示すように、剥離したケイ酸塩ナノシートの厚みは約 1nm で、大きさは数百 nm~数 μm とそのアスペクト比が大きい。そのため、高分子などの有機物中に均質に分散されると気体の透過経路が長くなり、ガスバリア性を高める効果がある。最近では粘土鉱物の一種である層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide, LDH)の分散技術の発展もあり、LDH とポリマーのナノコンポジットも報告されている。例えば、LDH の中間層にアミノ安息香酸、ウンデシレン酸塩、ドデシル硫酸塩などをインターカレーションすることで PMMA マトリクスと LDH の親和性を向上させると同時に、中間層に巨大分子をインターカレーションすることで中間層と水酸化物ナノシートの静電的な引力が弱まり、PMMA マトリクス中で水酸化物ナノシートが完全に分散し、PMMA/LDH ナノコンポジットの作製が可能になるという研究事例が挙げられる⁵⁾。また、LDH のポリマーマトリクス中での溶解性、分散性を改善するために有機界面活性剤やシランカップリング剤によって LDH 表面を親水性に変化させるといった研究もされており、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基を有するさまざまなシランカップリング剤による LDH の改質例が報告

されている^{6),7)}。さらに、LDHは二酸化炭素吸着剤^{7),8)}、イオン交換体^{9),10)}、難燃性添加剤¹¹⁾、薬物キャリアー¹²⁾、セメント添加剤¹³⁾などそのさまざまな特性から広い分野で研究され、注目を集めている。LDHの代表的なものであるハイドロタルサイト(Mg₆Al₂(OH)₁₆•CO₃•4H₂O)は、天然にもわずかながら存在しており、このような典型的なハイドロタルサイトの正電荷八面体層は、マグネシウムとアルミニウムの水酸化物から構成されている。マグネシウムとアルミニウムは、地殻中に存在する主要元素であるため、資源的に豊富である。また、自然界に存在する酸化物中のマグネシウムやアルミニウムを還元することなく使用できることから合成が比較

的容易であるため、その利用においては通常、本報で用いたLDHのように合成品が用いられる。その化学式をFig.2に示す。

Fig.3に示すようにLDHはブルーサイト(Mg(OH)₂)に類似した板状構造を持つ正電荷八面体層および陰イオンと層間水から構成される中間層が交互に積層した構造を有している。この正電荷八面体層は金属イオンと六つの水酸基からなる八面体ブロックが互いに稜を共有することで形成され、ガスバリア性に優れた構造を有している。また、正電荷八面体層の厚さが約0.5nmであり層状ケイ酸塩類のナノシートよりも薄く、柔軟である。これらの特徴から、LDHはより薄膜化に適していることがわかる。

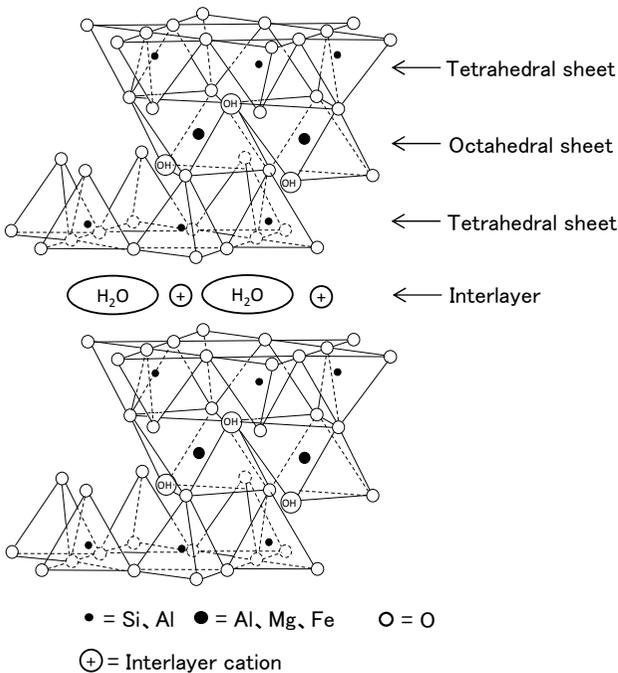
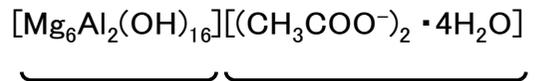


Fig.1 Structure of layered silicate



Octahedral sheet Interlayer

Fig.2 Chemical structure of LDH

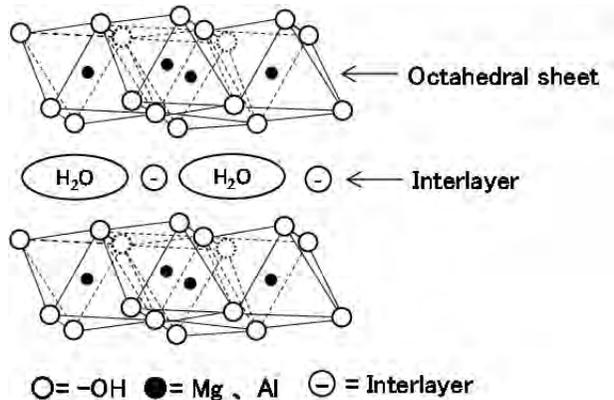


Fig.3 Structure of LDH

しかし、前述のように LDH を高分子中への添加剤として用いた研究は数多く報告されているが、LDH を主体として用いた有機-無機ハイブリッドガスバリア材料の研究は報告されていない。先に例を挙げた PMMA/LDH ナノコンポジットでは LDH を添加することで膜の透明性が低下すると報告されている。そこで、本研究では、ポリマーと LDH のナノコンポジットではなく LDH を主体とし、正電荷八面体層をアミノ基を有するシランカップリング剤で改質した後、ジエポキシ化合物を導入し、ジエポキシ化合物とシランカップリング剤のアミノ基の開環重合反応を利用することで正電荷八面体層を直接結合させ、よりガスバリア性に優れた新規のガスバリア膜の作製を目指した。

本報では、シランカップリング剤として 3-アミノプロピルトリメトキシシランを、ジエポキシ化合物として 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルを用いて作製した有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の酸素及び水蒸

気バリア性等の膜特性について報告する。

2. 実験

2.1 実験方法

有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の作製はジエポキシ化合物の開環重合反応を利用し行った。剥離型層状複水酸化物(LDH、T-HT B610、テイカ)をホルムアミド(FA、HCONH₂、関東化学)に添加し室温にて 48 時間攪拌した。その後、シランカップリング剤として 3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMOS、H₂NC₃H₆Si(OCH₃)₃、信越化学工業)を添加し 50°C で 24 時間加熱攪拌した。その溶液へジエポキシ化合物として 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(Denacol、デナコール Ex-214L、CH₂(O)CHCH₂OC₄H₈OCH₂CH(O)CH₂、ナガセケムテックス)を添加し常温で 1 時間攪拌することにより、コーティング溶液を調製した。調製したコーティング溶液をスピコート(ACT-300A、ACTIVE)を用いてプラスチックフィルム基材上へスピコートを行った。

Table1 Sample name and Compositions of the Coating Solutions

Sample	LDH content in FA (mass%)	APTMOS content (mol%)	Denacol content (mass%)
AP100-DE0			0
AP100-DE25			25
AP100-DE50	5	100*	50
AP100-DE75			75
AP100-DE100			100

*100mol% APTMOS content means that the molar ratio of hydroxyl group in LDH to methoxy group in APTMOS is 1:1.

次に、ジエポキシ化合物が 100°C で 1 時間以上加熱することでエポキシ基の開環重合反応が促進することが知られているため¹⁴⁾、送風定温乾燥器(DRM320DB、アドバンテック東洋)にて 100°C で 2 時間加熱した。最後に、コーティング層の溶媒を揮発させるために真空乾燥器(DRV220DB、アドバンテック東洋)にて 100°C で 2 時間真空乾燥することにより製膜した。基材として、酸素透過率測定を行う場合はポリプロピレン(PP)(RX18、膜厚 60 μ m、 ϕ 70mm、東セロ)を、透湿度測定を行う場合は、ポリエチレンテレフタレート(PET)(S-25、膜厚 25 μ m、 ϕ 90mm、ユニチカ)を用いた。作製したコーティング溶液の組成を Table1 に示す。

2.2 物性評価

作製した膜の酸素、水蒸気バリア性を評価するため、酸素透過率測定、透湿度測定を行った。酸素透過率測定は、プラスチックフィルム及びシート-ガス透過度試験方法(JIS-K7126-01)に準拠した気体透過率測定装置を用い、温度は 40°C、相対湿度は 0%とした。透湿度測定については、防湿包装材料の透湿度試験方法(JIS Z0208)に準拠し試験を行った。測定には恒温恒湿槽(THRO50FA、アドバンテック東洋)を用い、40°C相対湿度 90%とした。作製した膜の膜厚測定には、接触式膜厚計測器(計太郎、セイコーイーエム)を用いた。また、1 サンプルにつき、ランダムに決定した合計 10 箇所の膜厚を測定し、その平均値をサンプルの膜厚とした。作製した膜の構造を調べるために、フーリエ変換赤外分光光度計

(FT/IR-4100、日本分光)を用いて、KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトル測定を行った。赤外吸収スペクトル測定の測定条件は、波数 4000-400 cm^{-1} 、分解能 2 cm^{-1} 、積算回数 30 回とした。また、作製した膜の透明性を確認するため、紫外可視分光光度計(V-530 UV/Vis Spectrophotometer、日本分光)を用いて紫外可視吸収スペクトル測定を行った。紫外可視吸収スペクトル測定については、波長 800~300nm、走査速度 1000nm/min、データ取込間隔 0.5nm の条件で行った。さらに、作製した膜の表面形状および形態分析のため、走査型電子顕微鏡(JCM-5000、日本電子)を用い、加速電圧は 10kV とし膜表面観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 酸素および水蒸気バリア性

Table1 に示したように、Denacol を LDH 添加量に対し 0、25、50、75、100wt%添加した膜(AP100-DE0、AP100-DE25、AP100-DE50、AP100-DE75、AP100-DE100) を作製し、酸素透過率測定、透湿度測定を行った。Fig.4 に作製した膜のコーティング層の酸素透過係数、Fig.5 に透湿度を示す。コーティング層の酸素透過係数は、基材である PP、作製後の膜の膜厚を測定し、多層膜全体の酸素透過係数と各々の膜の酸素透過係数の関係式を用いて算出した。

その関係式は、

$$\frac{L}{P} = \frac{L_{Hy}}{P_{Hy}} + \frac{L_{PP}}{P_{PP}} \quad (\text{式 1})$$

である¹⁵⁾。ここで、多層膜全体、ハイブリッド膜および PP の酸素透過係数はそれぞれ P 、 P_{Hy} 、 P_{PP} 、多層膜全体、ハイブリッド膜および PP の膜厚はそれぞれ L 、 L_{Hy} 、 L_{PP} である。

また、作製した膜のコーティング層の透湿度は、酸素透過係数を算出した時と同様に(式1)の関係式を用いてそれぞれの水蒸気透過係数および膜厚から膜厚が 25 μm の時の透湿度を算出した。測定した AP100-DE0、AP100-DE25、AP100-DE50、AP100-DE75、AP100-DE100 の膜厚はそれぞれ、PP 基材の場合(酸素透過率測定時)は、0.4、0.4、0.5、0.5、0.5 μm 、PET 基材の場合(透湿度測定時)は、0.3、0.3、0.3、0.3、0.4 μm であった。

Fig.4 および Fig.5 より、Denacol 添加量を LDH に対して増加するに従い酸素バリア性および水蒸気バリア性は向上し、Denacol 添加量が 50wt% の場合(AP100-DE50)に最も優れた酸素バリア性および水蒸気バリア性を示した。これは、Denacol を LDH に対し 25wt% 添加した場合(AP100-DE25)、Denacol を LDH に対して 50wt% 添加した膜に比べエポキシ基の数が少なく、Denacol のエポキシ基が APTMOS のアミノ基と開環重合反応できず、正電荷八面体層同士が十分に結合しなかったため酸素バリア性および水蒸気バリア性が低下したと考えられる。一方、Denacol 添加量が過剰な場合(AP100-DE75、AP100-DE100)は、開環重合反応に携わらない Denacol が増加し、正電荷八面体層間に存在することで層間に隙が生じたためと、積層した正電荷八面体層間に生成された Denacol と APTMOS による重合体が増

加し、正電荷八面体層の積層による気体分子の拡散経路が減少することで、酸素および水蒸気が透過し易くなったためと考えられる⁴⁾。Fig.6 に Denacol の分子構造を分子計算ソフト(Winmostar¹⁶⁾)を用いて MOPAC により計算した結果を示す。この分子構造は、分子軌道法により計算した最適化構造である。このソフトにより計算した Denacol の最大分子長は 1.26nm であり、水分子よりも大きく正電荷八面体層間の隙間に未反応の Denacol が存在することでガスバリア性を阻害する原因となることがわかる。

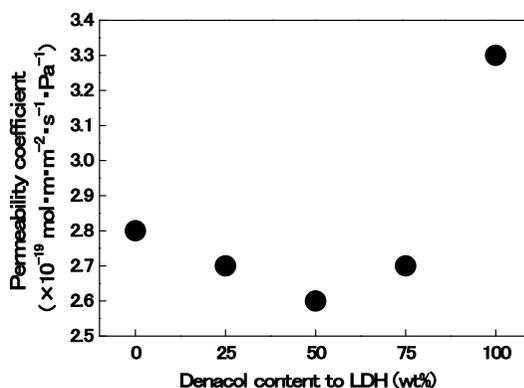


Fig.4 Oxygen permeability coefficients of the membranes

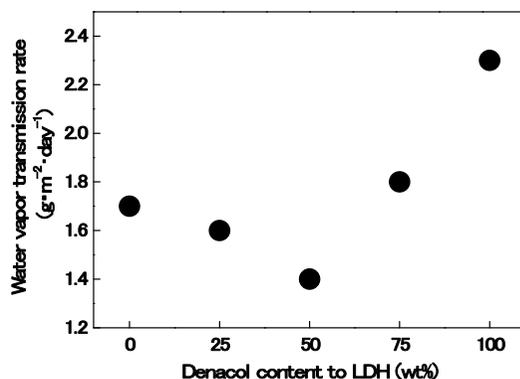


Fig.5 Water vapor transmission rates of the membranes

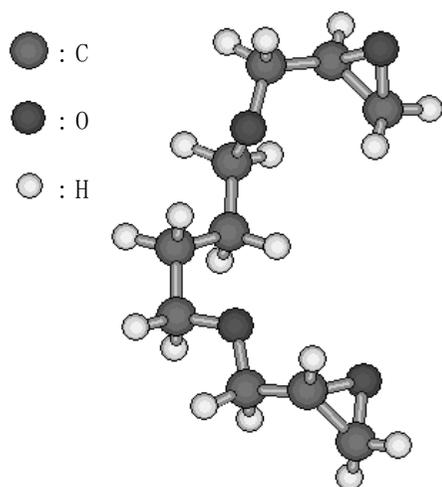


Fig.6 Molecular structure of Denacol

最も水蒸気バリア性に優れた AP100-DE50 のコーティング層の酸素透過係数と、PP、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリビニルアルコール(PVA)の酸素透過係数を Fig.7 に示す。AP100-DE50 の酸素透過係数は、 $2.6 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であり、PVDC の酸素透過係数の文献値 $1.7 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (25°C)¹⁷⁾ よりも低い値を示し、乾燥状態での PVA の酸素透過係数の文献値 $1.7 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (20°C)¹⁷⁾ に及ばないものの同じオーダーの値となっており、高い酸素バリア性を有していることがわかった。

Fig.8 に最も水蒸気バリア性に優れた AP100-DE50 のコーティング層の透湿度(膜厚 25 μm 換算)と、PVDC、PET の透湿度を示す。既存の膜と比較すると、AP100-DE50 の透湿度 $1.4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ は PVDC の透湿度の文献値 $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ と¹⁸⁾ 同程度の値となっており、高い水蒸気バリア性を示すことが分かった。

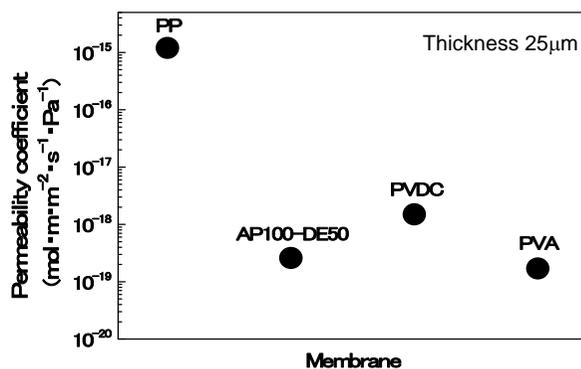


Fig.7 Oxygen permeability coefficients of the PP, the membrane (AP100-DE50), PVDC, and PVA

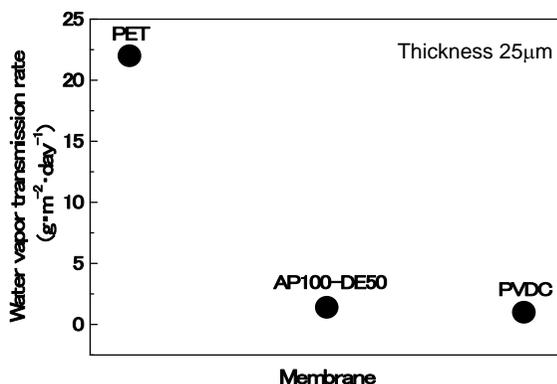


Fig.8 Water vapor transmission rates of the PET, the membrane (AP100-DE50), and PVDC

3.2 赤外吸収スペクトル

Fig.9 (A)に最もガスバリア性に優れた AP100-DE50、Denacol、LDH、FA について、波数 4000 cm^{-1} から 400 cm^{-1} までの赤外吸収スペクトルを示す。

Fig.9 (B)に示すピークの 900 cm^{-1} 付近に注目すると 911 cm^{-1} に Denacol の特徴的なピークであるエポキシ基に起因する吸収ピークが見られ、さらに 800 cm^{-1} 付近に注目すると 840 cm^{-1} にもエポキシ基に起因する吸収ピークが見られる^{19), 20)}。一方、AP100-DE50 ではそれらのピークが減少していることが確認できる。ま

た、Fig.9 (C)に示す AP100-DE50 の 3300cm^{-1} 付近のピークに注目すると 3298cm^{-1} にヒドロキシル基の吸収ピークが見られる^{19),20)}。この結果から、Denacol のエポキシ基が APTMOS のアミノ基と反応し、開環重合したことがわかる。

また、Fig.9 (B)に示すピークの 1300cm^{-1} 付近に注目すると FA には 1309cm^{-1} に C-N 対称伸縮振動の吸収ピークが見られるが²¹⁾、AP100-DE50 ではそのピークが大幅に減少している。この結果から、溶媒として用いた FA を真空乾燥することにより除去できたことがわかる。

3.3 膜表面形態

Fig.10 に作製したハイブリッドガスバリア膜 AP100-DE50 の走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察写真を示す。コーティング膜は非常に平滑でクラック等は観察されなかった。ハイブリッド化が行われずに固化した際には通常、相分離やクラック等が観察されるため、LDH が均質に分散し、LDH と Denacol が分子オーダーで均質にハイブリッド化されている結果であると考えられる。

3.4 紫外可視吸収スペクトル

最も優れた水蒸気バリア性を示した膜 (AP100-DE50) と PET の紫外可視分光分析の結果を Fig.11 に示す。

AP100-DE50 は PET と同程度またはそれ以上の透過率を示し、優れた透明性を有することが分かった。この結果からも LDH が均質に

分散し、LDH と Denacol が分子オーダーで均質にハイブリッド化されていると考えられる。

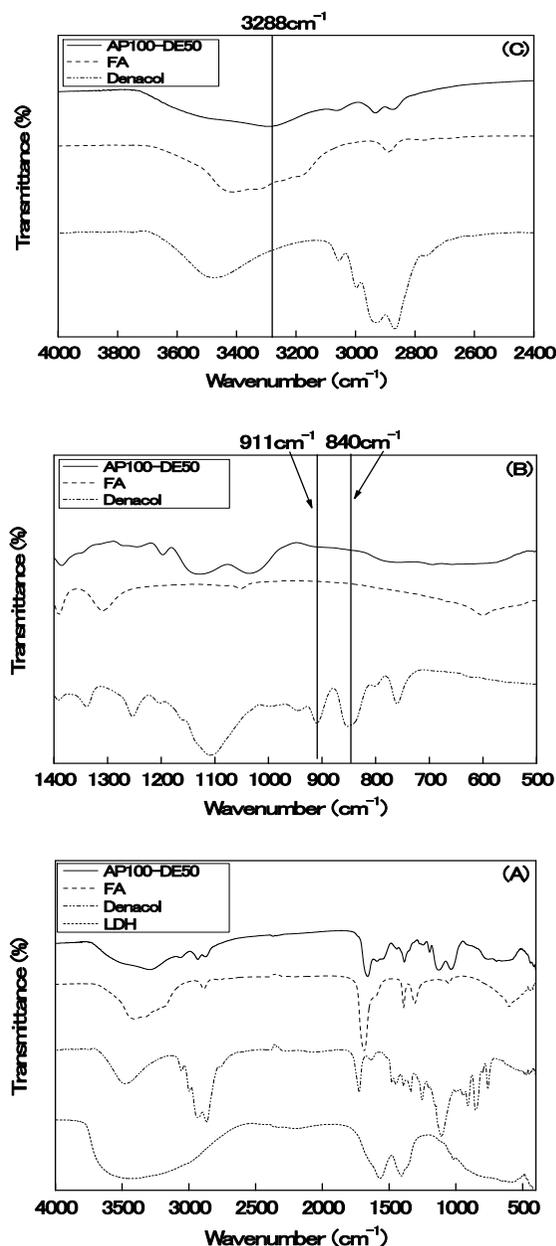


Fig.9 FT/IR spectra of the membrane (AP100-DE50), FA, Denacol, and LDH
(A) FT/IR spectra between 4000cm^{-1} and 400cm^{-1}
(B) FT/IR spectra between 1400cm^{-1} and 500cm^{-1}
(C) FT/IR spectra between 4000cm^{-1} and 2400cm^{-1}

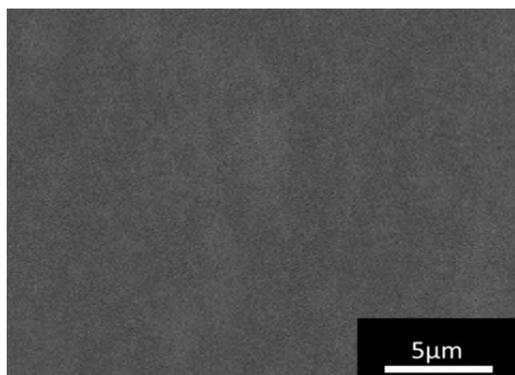


Fig.10 SEM micrograph of the surface morphology for the membrane (AP100-DE50)

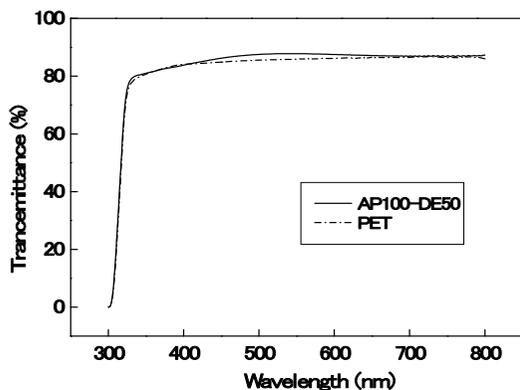


Fig.11 UV-vis spectra of PET, and the membrane (AP100-DE50)

4. 結論

層状複水酸化物を用いた有機-無機ハイブリッドガスバリア膜をジエポキシ化合物の開環重合反応を利用して作製した。作製したハイブリッド膜は、クラックがなく均質で、PET基材と同等またはそれ以上の透明性を示した。作製した膜で最も酸素バリア性、水蒸気バリア性に優れる膜(AP100-DE50)の酸素透過係数は $2.6 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であり、PVDC

の酸素透過係数の文献値 $1.7 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (25°C)の約 1/6 の値となり優れた酸素バリア性を示した。また、透湿度は $1.4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ であり、PVDC の透湿度の文献値 $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ と同程度の値となっており、高い水蒸気バリア性を示した。赤外吸収スペクトルより Denacol のエポキシ基が APTMOS のアミノ基と反応し、開環重合したことが明らかとなった。これらの特性は、有機成分である Denacol と無機成分である LDH が分子レベルで均質に分散し、ハイブリッド化しているためであると考えられた。

<参考文献>

- 1) 包装技術、第 49 巻 第 12 号、p20-21(2011)
- 2) 梶原 鳴雪、“無機・有機ハイブリッド材料”
シーエムシー p1、p9-11(2006)
- 3) T. Ebina, F. Mizukami, Advantec Materials., 19, 2450-2453(2007)
- 4) Y. Zhang, Q. Liu, Q. Zhang, Y. Lu, Applied Clay Science., 50, 255-259(2010)
- 5) T. Nogueira, R. Botan, F. Wypych, L. Lona, Composites:Part A., 42, 1025-1030 (2011)
- 6) A. Park, H. Kwon, A. J. Woo, S. Kim, Advantec Materials., 17, 106-109(2005)
- 7) J. Wang, L. Stevens, T. Drage, J. Wood, Chemical Engineering Science., 68, 424-431(2012)
- 8) Q. Wang, H. H. Tay, Z. Guo, L. Chen, Y. Liu, J. Chang, Z. Zhong, J. Luo, A. Borgna, Applied Clay Science., 55, 18-26(2012)

- 9) I. C. Chisem, W. Jones J. Mater. Chem., 4, Interface Science., 21, 127-152(1966)
1737-1744(1994)
- 10) A. M. Fogg, J. S. Dunn, S. G. Shyu, D. R. (原稿受付 2014年1月14日)
Cary, D. O' Hare, Chem. Mater., 10, (審査受理 2014年2月17日)
351-355(1998)
- 11) C. Nyambo, P. Songtipya, E. Manias, M.
M. Jimenez-Gasco, C. A. Wilkie, J.
Mater. Chem., 18, 4827-4838(2008)
- 12) A. C. S. Alcantara, P. Aranda, M.
Darder, E. Ruiz-Hitzky, J. Mater. Chem.,
20, 9495-9504(2010)
- 13) J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F. v.
Hossle, W. Seidl, Cem. Concr. Res., 40,
45-57(2010)
- 14) S. Fukui, A. Sugiura, A. Shintai, K. Kato, K.
Tanaka, H. Usui, IEICE Technical Report.,
OME2010-49, 15-20(2010)
- 15) 仲川 勤、“包装材料のバリアー性の科学”
日本包装学会、p70(2003)
- 16) 千田 範夫、“分子計算支援システム
Winmostar の開発” , 出光技報, 49, 1,
106-111(2006)
- 17) 仲川 勤、中垣正幸編、“膜学入門” 喜
多見書房、p273(1985)
- 18) 葛良 忠彦、“機能性包装入門” 日刊工業
新聞社、p44(2002)
- 19) J. Mijovic, S. Andjelic, Macromolecules., 28,
2787-2796(1995)
- 20) C. Ramirez, M. Rico, A. Torres, L. Barral, J.
Lopez, B. Montero, European Polymer
Joournal., 44, 3035-3045(2008)
- 21) R. Ledoux, J. White, Journal of Colloid and