

알칼리 용해성 회합 증점제의 합성 및 유성학적 물성에 관한 연구

서 은 현 · 이 덕 연 · 이 종 길* · 김 중 현

연세대학교 공과대학 화학공학과, *(주)한국포리머
(1997년 4월 25일 접수, 1997년 7월 7일 채택)

Preparation and Rheological Properties of Alkali-Soluble Associative Thickener

Eun-Hyun Seo, Doug-Youn Lee, Jong-Kil Lee*, and Jung-Hyun Kim

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Korea Polymers Corporation, Incheon 405-100, Korea

(Received April 25, 1997, Accepted July 7, 1997)

요 약 : 본 연구에서는 associative macromonomer로서 비이온성 vinyl surfactant ester(alkyloxy poly(ethyleneoxy)_n ethyl acrylate)[VSE]를 사용한 유화중합을 통하여 회합형 아크릴 증점제를 합성하고, 유성학적 물성을 고찰하였다. VSE의 소수성 말단기의 탄소수, ethoxylation 정도에 따라 회합형 증점제의 증점효과가 크게 영향을 받았다. VSE의 종류를 고정하고, 공단량체 조성을 달리하여 제조한 아크릴 회합형 증점제의 수용액 점도 변화를 고찰한 결과, VSE의 양이 늘어날수록 증점효과가 증가하였다. 이것은 VSE의 소수성 말단기의 상호작용에 의한 회합 증점 메커니즘에 의해 증점효과가 향상되었기 때문이다. 또한 사슬전이제에 의한 분자량이 감소할수록 hydrodynamic volume이 작아져 증점효과가 감소하였다.

Abstract : Associative acrylic thickeners were prepared by emulsion copolymerization using nonionic vinyl surfactant esters as an associative macromonomer and their rheological properties were investigated. The thickening efficiency was shown to depend on the chain length of terminal hydrophobe and degree of ethoxylation of VSE. For a given VSE, increasing the content of VSE enhanced the efficiency of the resulting polymers as a thickener. It was attributed to the intermolecular association of terminal hydrophobes of associative thickener in aqueous solution. The chain transfer agent caused to reduce the molecular weight of associative thickener, resulted in decrease of thickening efficiency.

1. 서 론

최근 도료분야에 있어서 환경문제로 무공해, 무독성 제품에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 이에 발맞추어 수계도료의 사용범위가 확대되고 있다. 그러나 수계도료에 증점제로서 사용되는 cellulose 및 그 유도체는 레올로지 특성상 사용할 수 있는 범위가 한정되어있어, 최근에는 응용범위가 넓은 알칼리 용해성 아크릴 증점제, 특히 회합형 아크릴 증점제에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[1-3].

회합형 아크릴 증점제는 일반적인 아크릴 증점제에 associative macromonomer인 비이온성 vinyl surfactant ester(VSE)를 도입하여 합성한 증점제로서, 계면활성제가 미셀을 형성하듯이 비이온성 계면활성제의 소수성부분이 회합하여 증점효과를 향상시킨 증점제이다[1-4]. 즉, 낮은 pH에서는 물에 녹지 않으나 높은 pH에서는 수상에서 팽윤 또는 용해되어 사슬 팽창 및 얽힘에 의한 "hydrodynamic thickening"과 계면활성제

의 소수성 상호작용으로 인한 "associative thickening"이 동시에 작용한다[5, 6]. Fig. 1에 VSE에 의한 회합 증점메커니즘(associative thickening mechanism)의 개략도를 나타내었다.

회합형 아크릴 증점제의 유성학적 물성을 극대화시키기 위해서는 소수성기와 친수성기(polyethoxylation)를 함께 가지고 있는 비닐기 단량체인 VSE의 합성기술 및 이를 이용한 유화 중합기술이 매우 중요하다[7-13]. 따라서 VSE의 합성 방법을 체계화하고 유화 중합 방법의 최적 조건을 선정하여 기존의 도료용 증점제인 cellulose계를 대체할 수 있고, 수용성 아크릴 증점제의 점도 안정성, 증점력, 레올로지 등 제반 물성을 향상시킨 증점제를 합성할 수 있다. VSE[alkyloxy poly(ethyleneoxy)_n ethyl acrylate]를 이용한 회합형 아크릴 증점제는 VSE의 특성(소수성 말단기의 탄소수, ethoxylation 정도, carboxylic monomer의 종류)에 증점효과가 영향을 받는다[5].

본 연구에서는 비이온성 VSE를 이용한 회합형 증점제의 합성 방법 및 첨가제를 선정 한 후, VSE의 소수성기와 친수성기

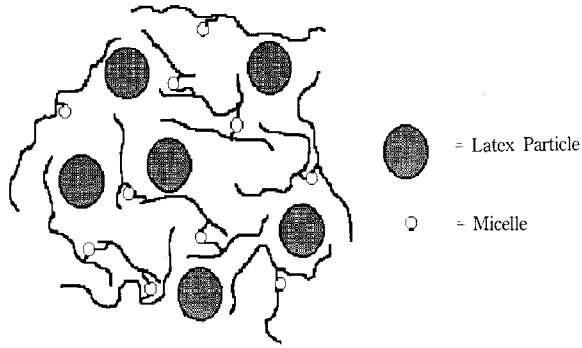


Fig. 1. Schematic representation of associative thickening mechanism(micellar bridging mechanism) in dispersed-phase system.

의 조절에 따른 유성학적 물성 및 유화중합을 통한 증점제의 합성에 있어서 공단량체와 사슬전이제(chain transfer agent)의 영향을 관찰하였다. 유화공중합시 공단량체(ethyl acrylate/methacrylic acid/VSE)의 비율을 일정하게 하고 VSE의 종류를 달리하여 합성한 증점제의 1% 수용액 점도를 살펴보았다. 또한 VSE의 종류를 고정한 후, 공단량체의 비 및 사슬전이제의 양을 변화시켜 제조한 회합형 아크릴 증점제의 유성학적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시 약

VSE를 합성하기 위한 비이온성 계면활성제로는 일칠화학(주)에서 제공한 alkyl(R)oxy poly(ethyleneoxy)_n ethanol [R = 12, 16, 18, n = 5, 9, 20, 50]을 사용하였다. 공단량체로는 methacrylic acid(MAA)와 ethyl acrylate(EA)로 Junsei Chemical Co., ltd의 일급시약을 사용하였다. 유화제로서 sodium lauryl sulfate(SLS), 촉매 p-toluenesulfonic acid(PTSA), 개시제 ammonium persulfate(APS), 사슬전이제 n-dodecyl mercaptan은 일급시약을 사용하였다. 또한 단량체의 중합을 방지하기 위하여 hydroquinone을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. VSE(alkyloxy poly(ethyleneoxy)_n ethyl acrylate) 합성

본 실험에서 VSE를 제조하기 위해 온도 조절이 가능한 멘틀을 통해 효과적인 열전달이 일어나도록 설계하였고, 온도계, 단량체투입구, 유수분리기, 응축기를 설치한 4구 flask를 사용하였다. 응축기의 크기는 반응기 부피 1000 cm³당 응축기의 표면적이 약 25-50 cm²이 되도록 하여 효과적으로 반응물이 응축되도록 설치하였다. Table 1에 VSE 합성 기본 처방을 나타내었다.

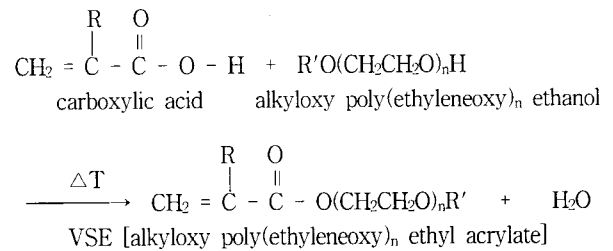
먼저 비이온성 계면활성제와 중합금지제인 hydroquinone를 반응기에 투입 후 반응기 내부온도를 80℃까지 승온시킨 다음 내용물이 완전히 용해된 후 MAA를 반응기에 투입하였다. 반응기의 온도를 105℃까지 승온시킨 후 산소를 주입한 다음 촉매(PTSA)를 투입하였다. 약 4시간 동안 105℃~120℃를 유지시키며 반응시킨 후 반응을 종료하였다. VSE를 합성하는 일반

Table 1. Basic Recipe for Preparing Vinyl Surfactant Ester

Components	Amount
nonionic surfactant [R'O(CH ₂ CH ₂ O) _n H] [*]	0.6 mol
methacrylic acid(MAA)	0.6 mol
p-toluenesulfonic acid(PTSA)	7.7 gram
hydroquinone	0.5 gram

- * LE9 : R' = lauryl(12), n = 9,
- LE20: R' = lauryl(12), n = 20
- LE50: R' = lauryl(12), n = 50
- CE20: R' = cetyl(16), n = 20
- CE50: R' = cetyl(16), n = 50
- SE5 : R' = stearyl(18), n = 5
- SE20: R' = stearyl(18), n = 20

적인 화학식을 다음과 같이 나타내었다[14].



- R : hydroxy or methyl
- R' : alkyl (C₁~C₂₀)
- n : 6~50

2.2.2. VSE를 이용한 회합형 아크릴 증점제의 합성

VSE를 이용하여 유화중합을 행하기 위해 이중 자켓으로 온도 조절이 가능하고, 온도계 투입구, 질소 가스 투입구, 단량체와 개시제를 투입구, 응축기 투입구와 시료 채취구가 설치되어 있는 반응기를 사용하였다.

반응기에 물, SLS를 투입한 후 85℃까지 승온하였다. 이때 단량체들과 유화제, 물을 사용하여 단량체 유화용액(pre-emulsion)을 제조하였다. 질소 기류하에서 단량체 유화용액중 18.8%를 투입한 후 2분 동안 유지시켰다. 2분 후에 개시제를 투입한 후 나머지 단량체 유화용액과 개시제용액을 반응기에 90분간 일정한 속도로 주입하였다. 이때 온도를 85℃ ± 2℃로 유지시켰다. 모든 용액의 주입이 끝나면 85℃에서 30분간 유지한 후 chaser를 투입후 20분간 유지하였다. 반응이 완전히 끝난 후 반응기를 40℃까지 냉각하였다. Table 2에 회합형 아크릴 증점제 합성의 기본 처방을 나타내었다.

2.3. 분석방법

2.3.1. VSE의 conversion 측정을 위한 산가(acid number) 측정

VSE 합성의 반응 정도를 알아보기 위해 반응 후 시료의 산가를 측정하였다. 벤젠과 에틸알코올을 부피비 1:1로 섞어 시료를 녹인 후 페놀프탈렌 지시약을 사용하여 0.1N 농도의 NaOH 용액으로 적정하였다. 이때 사용된 NaOH용액의 양으로 산가를 측정하였다.

Table 2. Basic Recipe for Preparing Associative Acrylic Emulsion Thickener

Composition	Gram (g)
ethyl acrylate	87.5
methacrylic acid	70.0
VSE ^a	17.5
n-dodecyl mercaptan	variable ¹
D.I.water	216.5
sodium lauryl sulfate	4.38
Subtotal (pre-emulsion)	
D.I.water	154.0
0.25% ammonium persulfate	2.75
pre-emulsion 중 일부	18.8%
0.87% ammonium persulfate	49.5
나머지 pre-emulsion	81.2%
0.87% ammonium persulfate	16

^a VSE : vinyl surfactant ester (associative macromonomer)
variable¹ : 0%, 0.1%, 0.5%, 1.0% (wt% based on total monomer)

$$\text{Acid No.} = \frac{56.11 \times A \times F \times N}{S}$$

A : 적정에 소용된 0.1 N 수산화나트륨 표준용액의 양(ml)

F : 0.1 N 수산화나트륨 표준 용액의 농도 계수

N : 사용된 표준 용액의 노르말 농도

S : 시료의 무게(g)

2.3.2. 회합형 아크릴 증점제의 수용액 점도 측정

VSE를 사용하여 유화 중합한 회합형 증점제의 pH 및 shear rate에 따른 점도변화를 Brookfield Viscometer와 Rheometer (RM180 Rheomat, Mettler Toledo사)를 이용하여 측정하였다. Brookfield Viscometer를 사용하여 점도를 측정할 때에는 spindle No. 4를 사용하여 25°C에서 50 rpm으로 측정하였다.

2.3.3. 회합형 아크릴 증점제의 분자량 측정

회합형 아크릴 증점제의 분자량에 따른 점도의 변화를 측정하기 위하여 GPC(gel permeation chromatography : Waters사)로 분자량 및 분자량 분포를 측정하였다.

건조된 시료를 tetrahydrofuran(THF) 용매에 0.2%로 녹인 후 200 μ L를 주사기로 취하여 Ultrastyrigel 칼럼을 사용한 상온 GPC에 투입하여 분자량 및 분자량 분포를 측정하였다. 용매인 THF의 유속은 1.2 mL/min으로 하였으며, retention time에 대한 분자량의 기준선(standard curve)은 Sodex사의 polystyrene standard로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. VSE의 종류에 따른 회합형 증점제 수용액의 점도

공단량체(EA/MAA/VSE)의 비율을 일정하게 하고 VSE의 종류를 달리하여 회합형 아크릴 증점제를 제조하였다. 공중합에 앞서 VSE의 최종 산가를 측정하여 반응정도를 계산한 결

과, 50~60% 전화율을 나타내었다. 따라서 공중합시에는 VSE의 전화율을 고려하여 실험을 수행하였다.

제조한 회합형 증점제의 1% 수용액 점도를 Brookfield Viscometer(spindle No. 4, 25°C, 50 rpm)로 측정하여 Table 3에 나타내었다.

3.1.1. VSE의 소수성 말단기의 탄소수의 영향

소수성 말단기의 탄소수가 다른 VSE를 사용해서 중합한 회합형 아크릴 증점제의 pH에 따른 1% 수용액 점도 변화를 Brookfield Viscometer로 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 같은 ethoxylation 부가몰수(20 mole)에서 소수성 말단기의 탄소수가 증가할수록 증점효과가 커지는 경향을 보였다. 즉, 같은 형태의 분자식을 가진 VSE를 사용하였어도 소수성 말단기의 탄소수가 C₁₂(lauryl), C₁₆(cetyl), C₁₈(stearyl)로 증가할수록 증점효과가 큰 것을 알 수 있었다.

회합증점 메카니즘은 수용성 고분자내에 있는 소수성 그룹의 회합에 의해 증점 효과를 나타낸다. 본 실험에서 제조한 회합형 증점제는 VSE의 소수성 말단기가 회합의 주요 요소이고, 이러한 소수성 말단기의 분자간의 회합에 의해서 증점 효과를 나타낸다. VSE의 소수성 말단기의 탄소수의 차이는 VSE의 HLB(hydrophile-lipophile balance)의 차이를 보이며, VSE의 소수성에 따라 같은 pH에서도 회합에 의한 점도 상승 효과가 다르게 나타난다. 즉, VSE의 소수성이 커지면 VSE의 HLB가 감소하여 소수성 말단기에 의한 associative 증점효과가 커지는 것으로 생각된다.

3.1.2. VSE의 Ethoxylation 정도의 영향

친수성을 나타내는 ethoxylation 정도가 다른 VSE를 사용해서 중합한 아크릴 회합형 증점제의 pH에 따른 1% 수용액 점도 변화 결과를 Fig. 3에 나타내었다. VSE의 소수성 말단기의 탄소수가 C₁₂, C₁₈인 경우 모두에서 ethoxylation 부가몰수가 10 mole 이하보다는 20 mole인 경우가 증점 효과가 큰 것을 알 수 있었다. 유연성 있는 poly(ethyleneoxy) 사슬이 길어지면 소수성 말단기의 유동성이 증가되어 소수성기의 회합이 잘 형성된다. 따라서 VSE의 ethoxylation 정도가 증가함에 따라 증점 효과가 증가하였다.

그러나 Table 3에서와 같이 ethoxylation 부가몰수가 50인 경우에는 수용액 점도가 상당히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 증점제 합성시 VSE의 양을 일정 질량으로 사용하였기 때문이라고 생각된다. ethoxylation 부가몰수가 큰(분자량이 큰) VSE를 사용하면 증점제 사슬에서 VSE의 분율이 작아져 증점 효과가 감소하게 된다.

이것으로부터 같은 양의 VSE를 사용할 경우 증점에 미치는 ethoxylation 부가몰수의 최적점이 존재하는 것을 알 수 있었다.

3.2. 공단량체 조성에 따른 회합형 증점제의 수용액 점도

회합형 증점제를 합성하기 위하여 공단량체로서 ethyl acrylate(EA)와 methacrylic acid(MAA) 그리고 VSE로는 CE20-MAA[cetyloxy poly(ethyleneoxy)₂₀ ethyl methacrylate]를 사용하였다. 공단량체(EA/MAA/CE20-MAA)의 비를 변화시키면서 제조한 회합형 아크릴 증점제의 수용액 점도를 Rheometer로 측정하여 Table 4에 나타내었다.

Table 3. 1% Aqueous Solution Viscosity of Associative Thickener Prepared with Different Type of VSE

Emulsion Polymer			Viscosity (cps) 1% Visc.
COMONOMER Wt%			
R-COOH	Comonomer	VSE	
40 MAA	50 EA	10 LE9-MAA	500
40 MAA	50 EA	10 LE20-MAA	1,500
40 MAA	50 EA	10 LE50-MAA	<100
40 MAA	50 EA	10 CE20-MAA	3,000
40 MAA	50 EA	10 CE50-MAA	<100
40 MAA	50 EA	10 SE5-MAA	2,500
40 MAA	50 EA	10 SE20-MAA	3,500

* Brookfield Viscosity at 50rpm, 25°C, using spindle No. 4

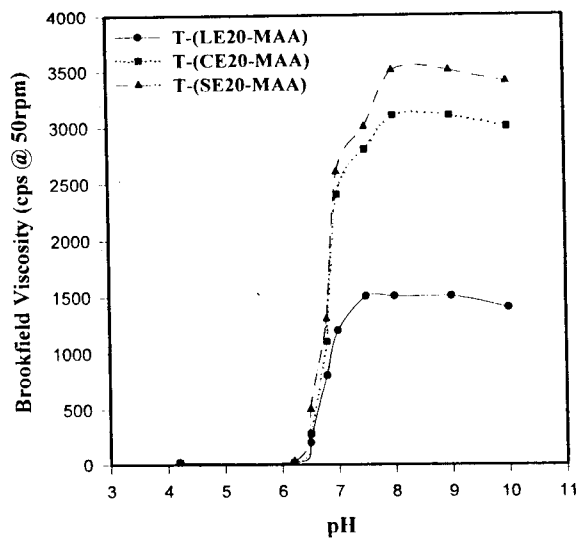


Fig. 2. 1% aqueous solution viscosity against pH for associative thickeners prepared with different type of terminal hydrophobe of VSE. (LE20-MAA, CE20-MAA, and SE20-MAA)

3.2.1. VSE(CE20-MAA)의 양의 영향

공단량체 조성에서 CE20-MAA의 양에 따른 회합형 아크릴 증점제의 점도변화를 Rheometer로 측정하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5은 MAA의 양은 고정하고 EA와 CE20-MAA의 비를 변화시켜 합성한 증점제와 EA의 양을 고정하고 MAA와 CE20-MAA의 비를 변화시킨 증점제 각각의 1% 수용액에서의 전단속도(shear rate)에 따른 점도변화를 보여준다.

공단량체 조성에 상관 없이 비슷한 shear-thinning profile을 나타냈으며, CE20-MAA의 양이 늘어날수록 증점효과가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 VSE의 소수성 말단기의 상호작용에 의한 회합 증점 메커니즘에 의해 증점효과가 향상되었기 때문이다. 또한 다른 조성에 비해 회합형 증점제의 유성학적 물성에 VSE가 가장 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

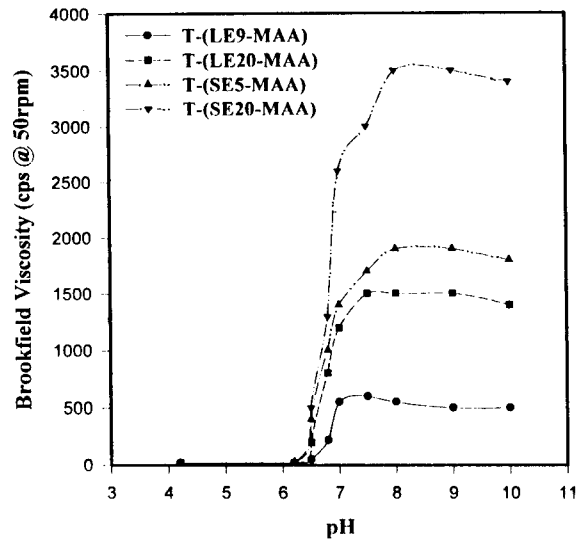


Fig. 3. 1% aqueous solution viscosity against pH for associative thickeners prepared with different degree of ethoxylation of VSE. (LE9-MAA, LE20-MAA, and SE5-MAA, SE20-MAA)

Table 4. 1% Aqueous Solution Viscosity of Associative Thickeners as a Function of Monomer Composition

#	Monomer Composition			1% Viscosity(cps)*	
	EA	MAA	CE20-MAA ¹	50rpm	1000rpm
1	50	40	10	2,550	290
2	52.7	40	7.5	1,650	300
3	55	40	5	630	200
4	57.5	40	2.5	305	130
5	60	40	-	130	58
6	55	35	10	2,150	240
7	60	30	10	1,620	215
8	50	37.5	12.5	3,400	280
9	50	42.5	7.5	1,700	290
10	50	45	5	740	180

¹ CE20-MAA : vinyl surfactant ester

* Rheometer(RM180 Rheomat)

Soap(SLS) : 2.5 wt% based on total monomer

3.2.2. Carboxylic monomer(MAA)의 양에 따른 점도

VSE의 양을 고정하고, MAA와 EA의 비를 변화시킨 증점제의 점도변화를 Rheometer로 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 MAA의 양이 늘어날수록 증점효과가 증가하였다. 일반적으로 수상에서 carboxylic 공중합체가 중화되어 점도를 상승시키는 것은 잘 알려진 사실이다. 알칼리 용해성 회합형 증점제는 carboxylic 공중합체로써 낮은 pH에서는 물에 녹지 않으나 높은 pH에서 사슬이 팽창, 용해되어 증점 효과를 보인다.

따라서 친수성이 큰 MAA의 양이 증가할수록 수상에서 증점제의 팽윤 또는 용해정도가 커져 사슬 팽창 및 얽힘에 의한

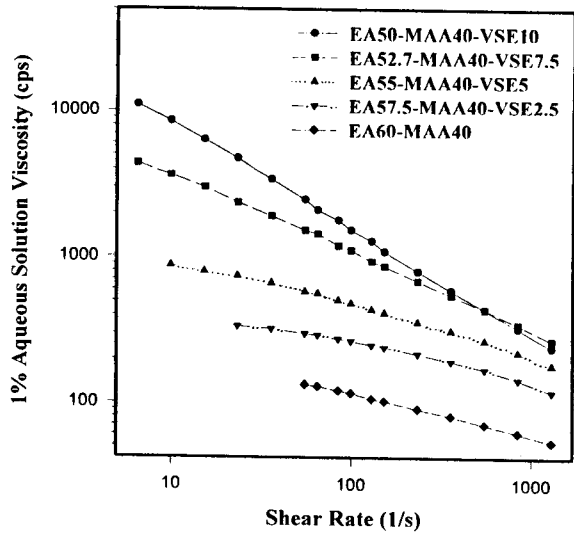


Fig. 4. Viscosity dependence on shear rate of associative thickeners prepared with various VSE/EA ratios.

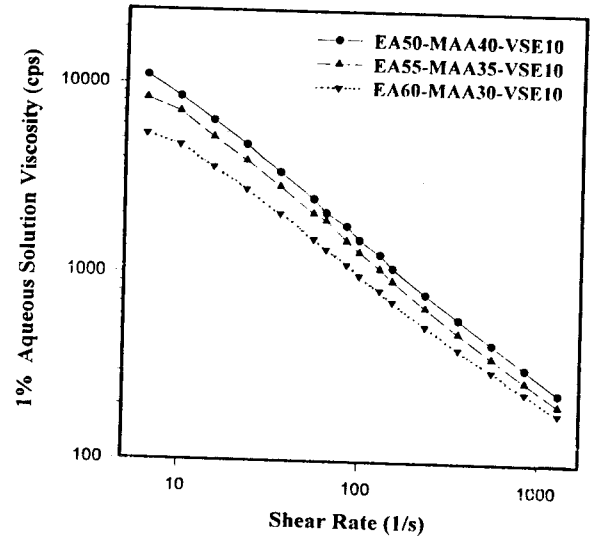


Fig. 6. Viscosity dependence on shear rate of associative thickeners prepared with various MAA/EA ratios.

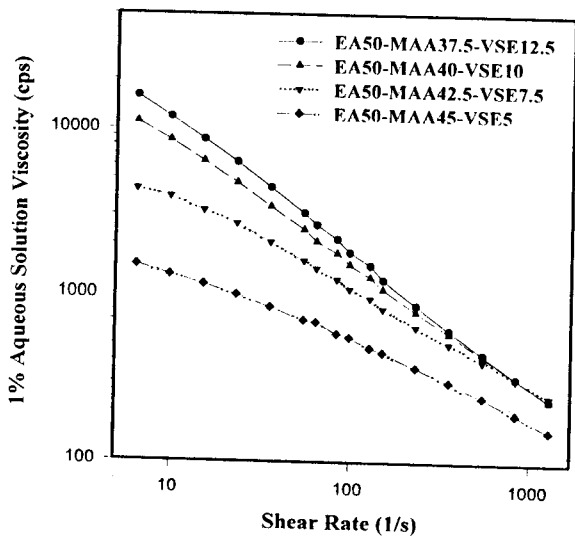


Fig. 5. Viscosity dependence on shear rate of associative thickeners prepared with various VSE/MAA ratios.

Table 5. Effects of Chain Transfer Agent on Viscosity of Associative Thickeners

Composition				Mw ^c (× 10 ³)	1% Viscosity (cps)	
EA	MAA	CE20-MAA ^a	DDM ^b		50 rpm	1000 rpm
50	40	10	0	211	2,550	290
50	40	10	0.1	128	1260	100
50	40	10	0.5	121	960*	300*
50	40	10	1.0	43	45*	43*

^a CE20-MAA : cetyloxy poly(ethyleneoxy)20 ethyl methacrylate

^b DDM : n-dodecyl mercaptan (wt% based on total monomer)

^c Mw : number average molecular weight

* 2% solution viscosity

도가 증가하여 고분자의 분자량이 줄어들게 된다. 따라서 Table 5에서 알 수 있듯이 사슬연장제에 의한 분자량이 감소할수록 hydrodynamic 사슬부피가 작아져 증점효과가 감소하였다.

hydrodynamic 증점효과가 커지는 것으로 생각된다.

3.3. 사슬전이제(Chain Transfer Agent)에 따른 회합형 증점제의 수용액 점도

증점제의 합성시 공단량체의 양을 고정하고, 사슬전이제로 사용한 n-dodecyl mercaptan[CH₃(CH₂)₁₁SH]의 양을 단량체 기준으로 각각 0%, 0.1%, 0.5%, 1%를 사용하여 제조한 회합형 증점제의 수평균 분자량 및 점도변화를 Table 5에 나타내었다.

사슬전이제의 양이 증가할수록 수평균 분자량과 수용액 점도가 감소하였다. 고분자의 평균 분자량은 전개, 종결, 전이반응의 상대속도와 단량체의 관능기등의 여러 인자에 의존한다. 수평균 분자량은 전개속도가 상대적으로 종결속도나 전이속도보다 클 때 증가한다. 사슬전이제의 양이 증가하면 사슬전이속

4. 결 론

본 연구에서는 비이온성 vinyl surfactant ester[alkyloxy poly(ethyleneoxy)_n ethyl acrylate]를 이용해 수용성 회합형 아크릴 증점제를 합성하였다. 공중합시 공단량체(MAA/EA/VSE)의 비율을 일정하게 하고 VSE의 종류를 달리하여 합성한 증점제와 공단량체의 조성 및 사슬전이제의 양을 달리하여 제조한 증점제의 1% 수용액 점도를 고찰한 결과 다음과 같다.

1) VSE의 특성의 영향

VSE를 이용한 수용성 회합형 아크릴 증점제는 VSE의 특성(소수성 말단기의 탄소수, ethoxylation 정도)에 증점효과가 영향을 받았다. VSE의 소수성이 커질수록, 즉 VSE의 HLB가 감소할수록 associative 증점 효과가 커졌고, 점도 상승에 미치는

ethoxylation 부가몰수의 최적점이 존재한다는 사실을 알 수 있었다.

2) 공단량체 조성의 영향

VSE(CE20-MAA)는 증점 메카니즘인 회합 증점메카니즘에 영향을 주는 부분으로 CE20-MAA의 양이 증가할수록 회합 증점효과가 커지는 것을 알 수 있었다. 또한 VSE의 양이 같은 경우는 EA에 비해 MAA의 양이 늘어날수록 점도가 증가하였다. 이것은 MAA의 양이 증가할수록 수상에서 팽윤 또는 용해 정도가 커져 사슬 팽창 및 얽힘에 의한 hydrodynamic 증점효과가 커지는 것으로 생각된다.

3) 사슬전이제의 양에 따른 회합형 증점제의 증점효과

사슬전이제의 양이 증가할수록 회합형 증점제의 평균분자량이 작아지는 것을 알 수 있었다. 사슬전이제에 의해 분자량이 작아지면 수용액상에서 hydrodynamic 증점효과가 줄어들게 된다.

참 고 문 헌

1. F. G. Schwab, "Water-Soluble Polymers," *Advances in Chemistry Ser. 213*, ACS, 375(1986).
2. J. E. Hall, *J. Coat. Technol.*, **58**, 738, 65(1986).
3. J. E. Glass, "The Influence of Associative Thickeners and Rheology on Coatings Performance," North Dakota State University(1983).
4. J. E. Glass, R. H. Fernando, *Oil Colour Chem. Assoc.*, **67**, 256(1984).
5. J. E. Glass, "Polymers in Aqueous Media," *Advances in Chemistry Ser. 223*, ACS, 457(1989).
6. D. N. Schulz, J. E. Glass, "Polymers as Rheology Modifier," ACS symp. ser. 462, 2(1991).
7. E. J. Schaller, *Surf. Coat. Aust.*, **22**, 10, 6(1985).
8. C. J. Chang, T. E. Stevens, U. S. Patent 4,429,097(1984).
9. C. J. Chang, T. E. Stevens, U. S. Patent 4,663,385(1987).
10. W. D. Emmons, T. E. Stevens, U. S. Patent 4,079,028 (1978).
11. W. D. Emmons, T. E. Stevens, U. S. Patent 4,395,524 (1983).
12. S. Evani, R. H. Lalk, U. S. Patent 3,779,970(1973).
13. S. Evani, R. H. Lalk, T. H. Fiero, U. S. Patent 3,794,608 (1974).
14. L. F. Sonnabend, U. S. Patent 4,384,096(1983).