

섬유의 표면 처리가 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향 : 3. 톨루엔 가용 및 불용 HDPE-g-PAAm의 생성비율에 미치는 중합조건의 영향

박천욱 · 김창규 · 윤종선 · 이장우 · 조현호* · 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 : 3. Influence of Polymerization Condition on the Production Ratio of 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)

요약 : 탄소섬유강화 복합재료의 계면효과에 영향을 미치는 표면개질제의 합성과 분리를 목적으로 high density polyethylene(HDPE)에 acrylamide(AAm)를 inverse emulsion graft중합을 하여 생성되는 HDPE-g-PAAm를 toluene에 가용인 것과 불용인 것으로 분류하여, 그 생성비율 및 PE conversion에 미치는 중합조건의 영향을 검토하고, 생성되는 graft polymer(GP) 총량에 미치는 영향도 검토하였다. 생성된 GP는 graft된 PAAm(g-PAAm)의 함량이 적은 비수분산성(toluene에 가용인 것)과 함량이 많은 수분산성(toluene에 불용인 것)으로 분리되었으며, 두 종류의 GP의 생성비율은 사용한 AAm의 수용액의 농도에 크게 영향을 받았으며, PE conversion 및 GP총생산량은 교반속도가 어느 한계값(본 실험의 경우 160rpm)이상에서 급격히 감소함을 알 수 있었다.

Abstract : Two types of coupling agents were used for the surface modification in high density polyethylene(HDPE)/carbon fiber composite. Toluene-soluble and water-dispersible HDPE-g-polyacrylamide(PAAm) graft polymers(GP) were simultaneously synthesized by the inverse emulsion graft polymerization method and the mutual separation of the respective components was made in the present study. Here, the influences of various polymerization conditions on the production ratio of two types of GP's, the PE conversion, and the total amount of the graft polymers obtained has been investigated. From this study it was revealed that the production ratio of the GP's was greatly affected

by the concentration of AAm aqueous solution used, and that both the PE conversion and the total amount of GP's produced decreased abruptly beyond 160 rpm of the stirring speed in the present case.

서 론

Inverse emulsion polymerization에 관하여는 일찌기 Vanderhoff등¹에 의하여 연구되었으나, 저자들은 PE에 대한 AAm의 inverse emulsion graft중합에 관하여 이미 보고한 바 있다. 전보²에서는 graft중합 조건이 acrylamide(AAm) conversion, % grafting 및 grafting efficiency에 미치는 영향을 검토함으로써, 이 중합의 반응기구를 규명하는 데 다소 도움이 되었다.

그러나 이것 만으로는 충분치 못하며 stem polymer인 high density polymer(GP)중 grafted PAAM(g-PAAM)의 함량이 적은 toluene-soluble graft polymer(TSGP) (water-indispersible) 및 g-PAAM의 함량이 grafted polyethylene(g-PE) 함량보다 큰 water-dispersible graft polymer(WDGP)(toluene-insoluble)들의 생성비율을 비교 검토함으로써 더욱 깊이 있게 반응기구를 이해할 수 있으며, 두종 GP들의 생성목적에 따른 중합조건의 조절이 가능하게 될 것이다.

이 두 GP는 모두 탄소섬유(CF)와 친화성이 있으며 섬유 표면에 흡착하는 성분인 PAAM 및 matrix polymer인 HDPE 성분을 함유함으로 CF강화 HDPE 복합재 제조시 CF 표면에 대한 표면 개질제가 되며, 이들의 계면특성에 미치는 영향을 전보³에서 고찰한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 이들 표면개질제의 합성과 분리를 목적으로 HDPE에 AAm를 inverse emulsion graft중합을 실시하여 생성되는 HDEP-g-PAAM를 toluene에 가용인 것과 toluene에 불용인 것으로 분리하여, 그 생성비율 및 PE conversion에 미치는 중합조건의 영향을 검토하고, 생성되는 GP 총량에 미치는 영향도 아울러 검토하였다.

실 험

시료 및 시약

HDPE는 분자량(M_w) 2만인 대한유화(주)제품을, AAm는 Junsei제 1급 시약을 methanol 용액에서 benzene으로 재결정시켜 사용하였으며, 이때 시약인 methanol 및 benzene은 Junsei제 특급 시약을 그대로 사용하였고, 중합용 toluene은 Junsei제 1급 시약을 N_2 gas 취입하에서 증류하여 산소를 제거한 후 사용하였으며, BPO와 Tween#80(polyoxyethylene sorbitan monooleate)은 Hayasi제 1급 시약을 그대로 사용하였고, pigment는 우성화학 공업(주)의 Cyanine Blue B-8000s를 사용하였으며, 기타 시약들은 시판 1급품을 그대로 사용하였다.

Inverse Emulsion Graft 중합 및 중합체의 분리

HDPE를 condenser가 부착된 500ml 4-neck flask를 사용하여 항온조 속에서 유화제인 Tween #80과 함께 toluene에 교반 용해시킨 다음, 90°C의 AAm 수용액을 넣고 5분간 400rpm으로 교반하여 혼합물을 inverse emulsion으로 만든 후, 88°C에서 toluene에 용해된 BPO를 투입하여 중합을 진행시켰다. 중합이 끝난 후는 Fig. 1에 나타난 바와 같은 실험과정으로 중합체를 분리하였다. 즉 중합이 끝난 유탁액에 다량의 methanol을 가하여 침전시키고 여과, 분리한 후 침전물을 methanol soxhlet extraction법으로 48시간 처리하여 미반응 AAm 및 Tween #80을 완전히 제거(I.R 분광분석법등으로 확인)하여 GP, homoPAAM 및 미반응 HDPE로 구성된 혼합물을 얻고, 이로부터 미반응 AAm을 산출하였다. 다음에는 이 혼합물을 100~150ml의 물에 대하여 55~60% (vol)의 methanol을 함유하는 30% $CaCl_2$ 수용액으로 처리하여 homoPAAM을 제거하였으며, 잔존하는 $CaCl_2$ 는 4~5회의 물과 methanol처리에

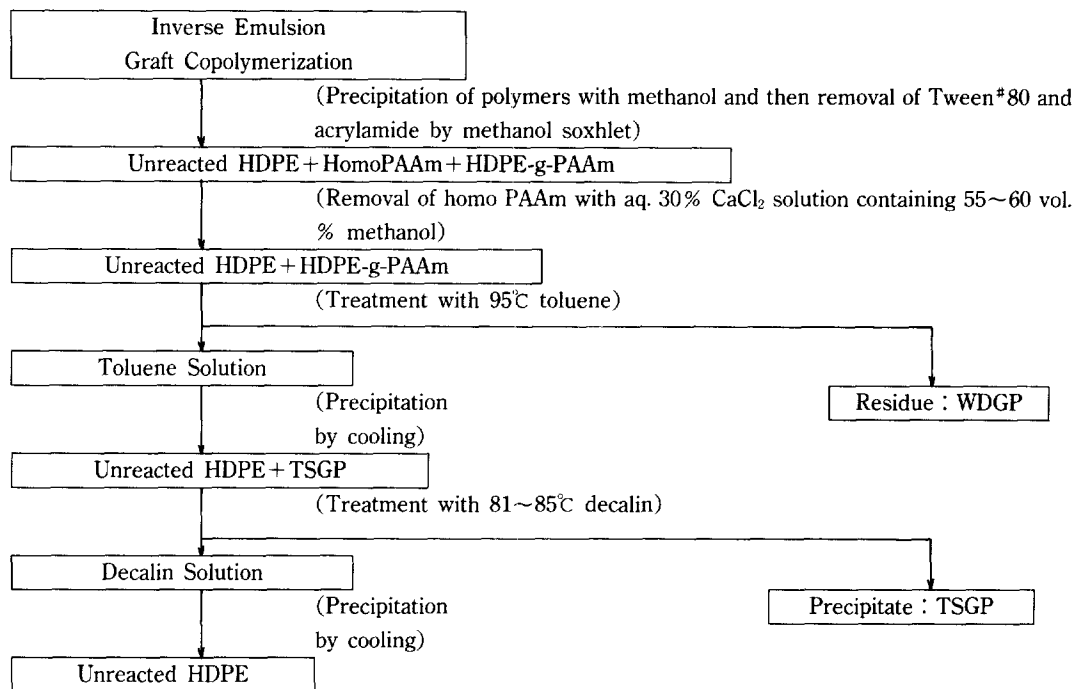


Fig. 1. Experimental procedure.

의하여 CaCl_2 를 완전히 제거하여 미반응 HDPE 및 GP의 혼합물을 얻고, 이 양으로부터 grafted PAAm (g-PAAm)량을 산출하였다. 그 다음 water-dispersible graft polymer(WDGP)를 얻기 위해 GP 및 미반응 HDPE로 구성된 혼합물을 95°C toluene으로 처리하고 이것을 100°C의 물이 흐르는 jacket funnel을 이용하여 여과하여 WDGP를 얻고 여과지를 통과한 toluene 용액을 냉각 침전시켜 toluene-soluble graft polymer(TSGP)와 미반응 HDPE로 구성된 혼합물을 얻는다. 그 다음 회수된 이 혼합물을 decalin에 녹인 뒤 81~84°C 사이에서 TSGP를 석출시켜 82~84°C의 물이 흐르는 jacket funnel을 이용하여 여과하고 여과지를 통과한 decalin용액은 냉각 침전시켜 미반응 HDPE를 최종적으로 분리해 낸다. 이상과 같은 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

HDPE 및 TSGP의 석출온도 조사

HDPE와 TSGP를 각각 decalin에 1%로 녹인 후 hot plate 위에서 서서히 온도를 떨어뜨릴 때 용액이

흐려지기 시작하는 온도를 각각의 석출온도로 정했으며, 이때 HDPE와 TSGP의 석출온도는 각각 80°C와 84°C였고 용매가 toluene일 경우에는 각각 83°C와 85°C였다.

용어 : 논문에 기재된 용어의 정의는 다음과 같다.

AAM Conversion(%) =

$$\frac{\text{Total Amount of PAAm(Homo and Grafted)}}{\text{Initial Amount of AAm}} \times 100$$

PE Conversion(%) =

$$\frac{\text{Total Amount of Grafted HDPE}}{\text{Initial Amount of HDPE}} \times 100$$

% Grafting(%) =

$$\frac{\text{Amount of Grafted PAAm}}{\text{Initial Amount of HDPE}} \times 100$$

Grafting Efficiency(%) =

$$\frac{\text{Amount of Grafting PAAm}}{\text{Total Amount of PAAm(Homo and Grafted)}} \times 100$$

Production Ratio of TSGP(%) =

$$\frac{\text{Amount of TSGP}}{\text{Total Amount of HDPE-g-PAAm}} \times 100$$

결과 및 고찰

반응시간에 따른 영향

반응시간 10분에서 PE conversion 값은 54~55%을 나타내어 초기에는 시간에 따른 g-PE 생성율이 크지만 시간의 경과에 따라 시간에 따른 생성율은 감소하며, 40분 이후에는 극히 적다. 한편 TSGP의 생성비율은 10분에서는 46%로 비교적 높으나, 20분에서는 36%로 40분에서는 33%로 급격히 감소하였다가 120분의 중합 말기에서는 80분에서의 32.43%보다 31.7%로 0.7% 정도 감소하고 있음을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 이 현상은 AAm수용액이 유화된 유화제 입자의 표면에 분자량이 2만으로 비교적 적은 PE분자가 흡착되어 toluene층에 분산되어 있으며, 중합

초기에는 PE 흡착층이 두꺼워서 AAm의 유화입자로부터의 다량 공급이 억제되며, toluene층에 존재하는 소량의 물은 AAm 용액에서 생성된 AAm의 oligo-radical이 흡착된 PE로의 연쇄이동으로 g-PAAm 함량이 적은 GP(TSGP)가 다량 생성되어 PE conversion 및 TSGP의 생성비율이 높게 나타났다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 탈피현상으로 시간의 경과에 따라 PE 분자상의 radical로의 AAm의 확산 공급이 증가함으로 WDGP의 생성율이 증가하는 반면에 TSGP의 생성비율이 낮게 되고, PE의 새로운 grafting보다 growing radical로의 AAm의 공급이 우세하여 PE conversion의 증가율이 낮아진다. 그러나 중합 말기에는 잔존 AAm량이 적으며, AAm 수용액의 농도가 감소하여 PE 분자상의 radical로의 AAm의 공급이 부진하게 되어 g-PAAm 함량이 적은 GP, 즉 TSGP의 생성이 우세하게 되어 다소 생성비율의 감소율이 감소하고 있다. 한편 graft 중합체 총량은 g-PE 및 g-PAAm의 합으로 이루어지며, 시간의 경과에 따라 g-PE 및 g-PAAm량이 모두 증가함으로 중합시간에 따라 총 GP량은 계속 증가하고 있음을 Fig. 2에서 볼 수 있다.

개시제 농도에 따른 영향

Oil-soluble 및 oil-insoluble initiator와 같은 개시제의 종류 및 농도가 inverse emulsion중합에 미치는 영향을 검토한 연구^{4~9}에서와 같이 이들 개시제에서 생성되는 radical이 stem polymer인 PE상에 대한 radical의 생성능력 및 oligo-radical의 생성등의 차이가 있을 것이다.

그러나 본 연구에서는 분해온도가 다소 높은편인 BPO를 개시제로 하여, BPO의 농도에 따른 영향을 조사하였다. 개시제인 BPO인 농도가 증가함에 따라 PE 분자상에의 radical 생성이 증가하여 grafting이 촉진되어 g-PE량이 증가함으로 개시제 농도의 증가에 따라 PE conversion은 증가하고 있다.

한편 BPO량의 증가에 따라 g-PAAm량이 증가하나 g-PE량 역시 증가함으로 TSGP 생성비율은 큰 변화는 없으나 g-PAAm량의 증가율이 g-PE의 증가율보다 우세하여 BPO량의 증가와 더불어 TSGP의

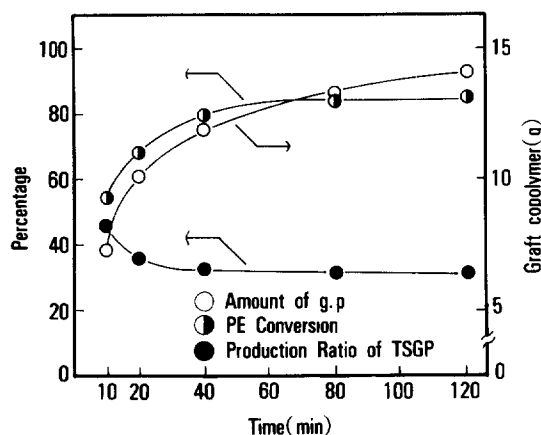


Fig. 2. Effect of reaction time on the graft copolymerization. Reaction condition : HDPE 7g, AAm 1/8mole, BPO 0.1g, Tween#80 0.3ml, toluene 200ml, H₂O 60ml, 80rpm.

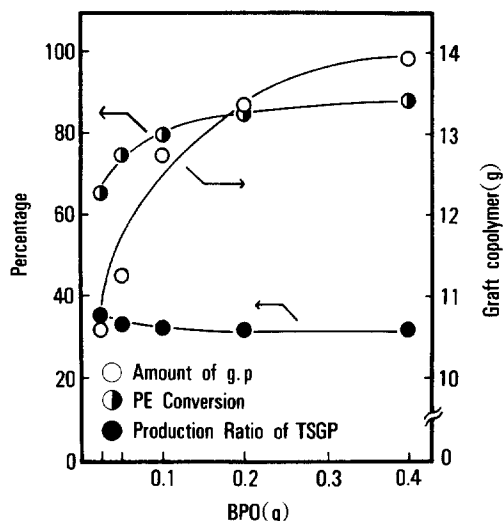


Fig. 3. Effect of BPC amount on the graft copolymerization. Reaction condition : HDPE 7g, AAm 1/8mole, Tween#80 0.3ml, toluene 200ml, H₂O 60ml, 40min, 88 °C, 80rpm.

생성비율이 다소 감소함을 Fig. 3에 나타내고 있다.

또한 GP 총량은 g-PE량 및 g-PAAm 양이 모두 개시제 농도의 증가에 따라 증가하고 있음으로 개시제 농도의 증가에 따라 증가한다.

아크릴아미드 수용액의 부피에 따른 영향

AAm 수용액의 농도를 일정하게 하여 첨가되는 수용액의 부피를 변화시키는 경우에 있어서, 부피가 증가하는 경우는 유화입자들의 표면적이 커지며 둘러싼 유화제 분자의 밀도가 감소하고 흡착되는 PE 분자 층의 두께가 적어지므로 AAm의 확산 공급이 증진되어 WDGP가 많이 생겨 TS GP 생성비율이 급격히 감소한다. 한편 toluene 층에 접하는 PE 분자가 증가하여 grafting을 받을 PE 분자수가 많아짐으로 PE conversion이 증가하고, g-PE량 및 g-PAAm량이 모두 증대함으로 GP 총량이 급격히 증가함을 Fig. 4에서 볼 수 있다. 반면 부피가 적으면 유화제 분자의 밀도가 큰 micelle를 더 많이 생성하고 입자들의 총 표면적이 감소함으로 PE 분자의 흡착층의 두께가 증가하여, 입자에서의 AAm의 공급이 부진하게 되어 20ml의 첨가에서는 TS GP의 생성비율이 53%의 큰 값을 나타내고 있다.

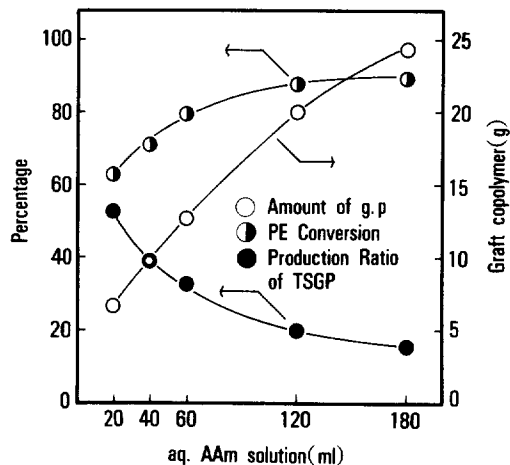


Fig. 4. Effect of volume of aq. AAm solution on the graft copolymerization. Reaction condition : HDPE 7g, BPO 0.1g, Tween#80 0.3ml, toluene 200ml, aq. solution of AAm(1/8mole in 60ml H₂O), 80rpm.

아크릴아미드 수용액의 농도에 따른 영향

투입하는 수용액의 부피를 일정하게 하고 AAm 수용액의 농도를 증가시킬수록 TS GP의 생성비율이 급격히 감소하나, PE conversion은 농도가 낮은 범위에서는 농도의 증가에 따라 다소 크게, 그러나 농도가 높은 범위에서는 서서히 증가하고 있다.

AAm 수용액의 농도가 크면 toluene 층에 존재하는 AAm의 농도 및 유화입자속의 AAm의 공급이 증대되어 GP 속에 g-PAAm 함량을 증가시켜 WDGP의 생성이 촉진되는 반면 TS GP의 생성이 감소되므로 TS GP의 생성비율이 감소함을 Fig. 5에 나타내고 있다. Fig. 4 및 Fig. 5는 동일량의 AAm으로 중합에 미치는 영향을 조사한 것으로 Fig. 4는 농도를 일정하게 하여 부피를 증가시켜 중합계의 AAm량을 증가시켰으며 Fig. 5는 부피를 일정하게 하고 농도를 크게 하여 AAm량을 증가시켰을 때의 변화를 나타낸다.

전자에서는 TS GP의 생성율이 52.8%에서 16.4%로 AAm량의 증가에 따라 감소하지만, 후자에서는 77.3%에서 13.6%로 보다 급격히 감소함으로, AAm 수용액의 부피 감소에 따른 흡착된 PE 층의 두께 증대에 의한 AAm의 확산 공급의 억제작용보다, AAm의 농도 감소에 따른 확산속도 감소가 보다 효

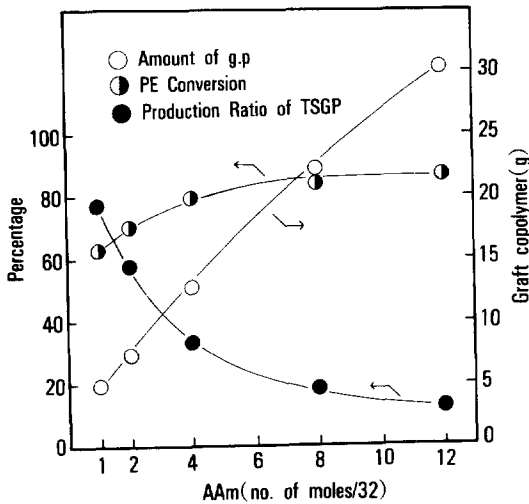


Fig. 5. Effect of AAm amount on the graft copolymerization. Reaction condition : HDPE 7g, BPO 0.1g, Tween*80 0.3ml, toluene 200ml, H₂O 60ml, 40min, 88°C, 80rpm.

과적임을 알 수 있다.

한편 PE conversion는 중합계의 AAm량의 증가에 따라 두 경우 모두 증가하지만 전자의 경우는 부피 증대에 따른 흡착 PE층의 증가로 인하여 증가폭이 크게 나타나고 있다.

GP총량은 g-PE량 및 g-PAAm량의 합이며 후자의 경우가 중합계의 AAm량의 증가와 더불어 보다 급격히 증가하며, 이 사실은 후자는 g-PE량의 증가 폭보다 g-PAAm량의 증가폭이 전자에 비하여 월등히 크기 때문에 나타난 현상이다.

교반속도의 영향

교반속도가 PE conversion, 총 GP량 및 TSGP의 생성비율에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다.

교반은 유화입자 표면에 흡착된 PE 분자의 탈착에 크게 영향을 주며 graft된 PE 분자는 흡착층에 기존하는 PE와의 친화성이 g-PAAm의 영향으로 감퇴하여 흡착력이 감소하므로, 미반응 PE는 흡착이 유지된 상태에서 graft된 PE만을 교반속도에 따라 효과적으로 탈착시킬 수 있다.

TSGP의 생성비율은 교반속도가 적을 때는 AAm 수용액을 유화한 입자에서 toluene층으로의 AAm의

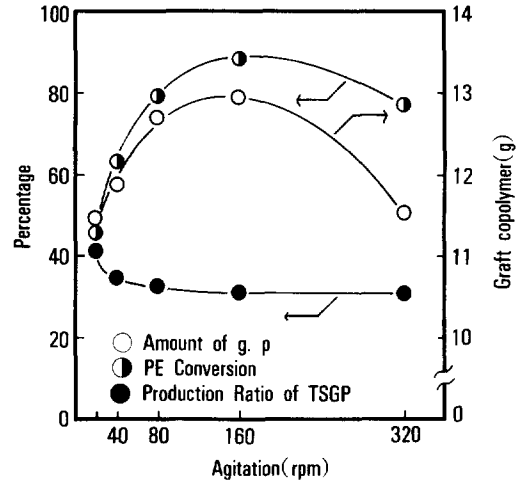


Fig. 6. Effect of agitation speed on the graft copolymerization. Reaction condition : HDPE 7g, AAm 1/8 mole, BPO 0.1g, Tween*80 0.3ml, toluene 200ml, H₂O 60ml, 40min, 88°C.

확산이 억제되므로, PE상의 radical로의 AAm의 공급이 부진하게 되고, toluene 층에서 생성된 AAm의 oligo-radical의 연쇄이동등으로 생성비율이 높게 나타나지만 rpm 증대에 따라 graft된 PE의 탈착이 촉진되어 PE 흡착층이 얇게 되어 AAm의 확산이 잘 이루어져 WDGP의 생성이 촉진되며, TSGP의 생성비율이 rpm의 값이 적은 범위에서는 급격히 감소하지만, rpm의 값이 증가하면 PE상의 radical로의 AAm의 공급이 부진하게되어 g-PAAm량의 감소에 의하여 WDGP의 생성, 촉진이 둔화되어 결과적으로 TSGP의 생성비율의 감소폭이 적어진다.

한편 PE conversion은 rpm 160까지는 rpm 증가에 따른 g-PE의 탈착촉진으로 conversion 값이 급격히 증가되지만, 이 값 이상의 rpm에서는 미반응 PE의 탈착 및 PE상의 radical의 생성부진 및 이 radical로의 AAm의 공급이 부진하게 되므로 감소하고 있다.

총 GP량과 g-PAAm량은 계속해서 rpm 값의 증가와 더불어 감소하지만 g-PE값이 rpm 160에서 최고 값을 나타내어 이들 두 값의 증, 감의 결과로서 160에서 최대의 GP량을 나타내고 그 이상의 rpm에서는

g-PAAm 및 g-PE의 두 값이 모두 감소하므로 급격히 감소하고 있다.

유화제 농도의 영향

유화제의 종류 및 농도가 inverse emulsion 중합에서 중합속도 및 중합도에 큰 영향을 미치는 것⁷⁻⁹으로 밝혀졌고, 한편 유화제들을 blend시켜 emulsion의 안정성 등에 관한 연구^{10,11}도 이루어져 있다. 본 inverse emulsion graft 중합에서는 AAm 수용액을 유화한 입자표면에 stem polymer인 HDPE가 흡착 고정되어 graft 중합이 진행되며, 이때 사용하는 유화제의 종류 및 농도가 유화제입자의 크기, 갯수, 흡착된 HDPE층의 두께 및 흡착된 상태등에 크게 영향을 줄 것이 예상된다. 그러나 유화제의 종류를 한 종류로 고정시켰으며, 유화제로서는 Tween #80을 사용하여 유화제 농도가 PE conversion, 총 GP량 및 TSGP의 생성비율에 미치는 영향을 조사하는 한편 유화제가 없는 계에서의 dispersion graft 중합에 대하여도 검토하였다. 유화제가 없는 aqueous AAm solution-toluene계에서는 AAm이 "co-surfactant"의 역할을 함으로써 유화제 없이도 다소 안전한 분산계를 만들며, toluene층에 존재하는 HDPE에 대하여 AAm의 확산이 비교적 잘 되기는 하나, Tween #80의 유화제 중의 탄소수가 18개로 비교적 분자쇄가 긴 oleate로서 AAm의 toluene층으로의 확산이 유도되는 경우에 비하면, AAm의 확산 공급이 부진하여 g-AAm량이 적으며 TSGP의 생성율이 촉진됨으로 유화 graft 중합에 비하여 높은 값을 나타내며, PE conversion 값은 PE가 유화입자 표면으로의 흡착, 배향이 불가하여 유화 graft 중합보다 다소 낮은 값을 보이며, GP 총량 역시 g-PAAm 및 g-PE량이 모두 낮게 나타남으로 그 값이 적음을 Fig. 7에 나타내고 있다.

유화 graft 중합에서는 유화제량의 증가에 따라, monomer droplet은 감소하는 반면 micelle수가 증가하여 입자들의 총 표면적이 증가하고, PE 흡착층의 두께가 감소하여 AAm의 확산속도 증대효과 및 micelle 생성에 의한 입자 표면에서의 유화제입자 농도증대에 의한 확산 속도 억제효과가 상쇄되어 본 실험범위에서는 TSGP 생성비율이 거의 같은 값을

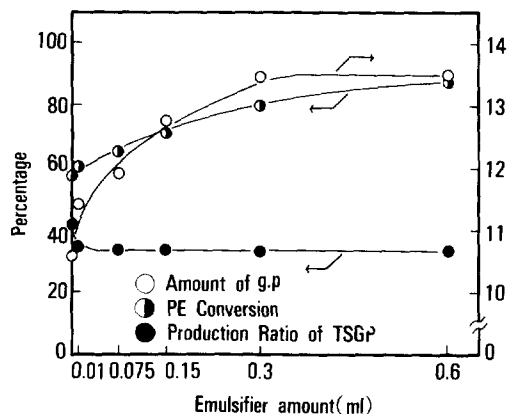


Fig. 7. Effect of emulsifier amount on the graft copolymerization. Reaction condition : HDPE 7g, AAm1/8 mole, BPO 0.1g, toluene 200ml, H₂O 60ml, 40min, 88 °C, 80rpm.

보이고 있으며, PE conversion 값은 유화제 농도의 증가에 따라 toluene 층과 접촉하는 PE 흡착층의 총 표면적이 증가하여 grafting을 받게 될 PE 분자수가 많고 흡착, 고정이 잘되어 g-PE량이 증가하고 있다.

한편 총 GP량은 유화제 농도의 증가에 따라 g-PAAm 및 g-PE 값들이 모두 증가함으로 농도의 증가와 더불어 증가하고 있다.

결론

High density polyethylene(HDPE) ($M_w \approx 20,000$)의 toluene 용액에 acrylamide(AAm) 수용액을 혼합하여 HDPE에 대하여 AAm의 inverse emulsion graft 중합을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 생성되는 graft polymer(GP)는 graft된 PAAm(g-PAAm)의 함량이 적은 toluene에 가용인 것(비수분산성)과 함량이 많은 즉 toluene에 불용인 것(수분산성)으로 분리되며, 전자의 경우는 GP중의 g-PPAm의 평균조성으로 추측하면 AAm의 중합도는 20미만의 것으로 나타나서, toluene층에서 생성된 AAm의 oligo-radical이 PE에 연쇄이동 함으로서 주로 비수분산성 GP가 생성되는 것으로 사료된다.

2. 두 종류 GP의 생성비율은 사용한 AAm수용액

의 농도에 크게 영향을 받으며, 농도가 적을 경우는 비수분산성 GP의 생성비율이, 그리고 농도가 클 경우는 수분산성 GP의 생성비율이 크게 증가한다.

3. 비수분산성 GP의 생성비율은 중합의 초기에 크게 나타나며, 교반속도 및 AAm 수용액의 부피가 적을수록 증가한다.

4. 유화제가 존재하지 않을 때 graft 중합에서 비수분산성 GP생성량이 많으며, 사용한 유화제의 양은 본 실험범위에서는 생성비율에 큰 영향을 주지 않는다.

5. PE conversion 및 GP 총 생산량은 교반속도가 어느 한계값(본 실험에서 160rpm)이상에서 급격히 감소한다. 한편 PE conversion 값은 80%이상으로 비교적 크다.

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

참 고 문 헌

1. J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, M. L. Tarkowski, J. B. Schaffer, and R. M. Wiley, *Adv. Chem. Ser.*, **34**, 32 (1962).
2. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer (Korea)*, **14**, 543 (1990).
3. C. K. Moon, T. S. Um, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer (Korea)*, **14**, 543 (1990).
4. C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot, and M. S. Elaissar, *J. Polym. Sci, Part A : Polym. Chem.*, **24**, 427 (1986).
5. F. Candau, Y. S. Leong, R. M. Fitch, *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.*, **23**, 193 (1985).
6. CT. Visioli, "Formation and Stabilization of Inverse Emulsion Polymer", Ph. D. dissertation, lehigh University, 1984.
7. V. F. Kurenkov, T. M. Osipova, E. V. Kuzenetsov, and V. A. Myagchenkov, *Vyskomol. Soedin. Ser. B* **20**, 647 (1978).
8. V. Baade and K. H. Reichert, *Eur. Polym. J.*, **20**, 505 (1984).
9. K. H. Richert and W. Baade, *Angew. Makromol. Chem.*, **123/124**, 361 (1984).
10. M. T. Mokechnie, Proceedings of the Conference on Emulsion Polymers, London, June 1982, paper No. 3.
11. C. Graillat, C. Pichot, and V. Glukhikh, *Makromol. Chem. Suppl.*, **10/11**, 199 (1985).