

Poly(butyl acrylate)/Poly(methyl methacrylate) 다층구조 고무입자의 제조

안 태 완[†] · 황 태 원^{*} · 신 규 순 · 조 재 영

서울대학교 공업화학과, *한화종합화학 중앙연구소

(1996년 4월 26일 접수)

Preparation of Multilayered Poly(butyl acrylate)/ Poly(methyl methacrylate) Rubber Particles

Tae Oan Ahn[†], Tae Won Hwang^{*}, Kyusoon Shin, and Jae Young Jho

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

^{*}Central Research Center, Hanwha Chemical Corporation, Taejon 305-345, Korea

(Received April 26, 1996)

요약: Poly(butyl acrylate) (PBA)를 core로 하고 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 shell로 하는 core/shell 다층구조 고무 입자를 두 단계의 유화중합으로 제조하였다. Core 중합에서는 seed 유화중합법으로 입자의 수를 조절하였으며, shell 중합에서는 semi-batch 방법으로 PMMA 단일 중합체의 형성을 억제하였다. 반응온도, 개시제, 유화제의 양 등 반응조건의 변화에 따른 PBA core 입자의 크기와 분포를 조사하여, 최적조건에서 core 입자를 합성하고, 이 위에 shell을 형성시켜 core/shell 구조의 고무입자를 얻었다. Core와 shell 간의 그래프팅의 존재와 그 효율을 용매추출법과 크로마토그래피 방법으로 조사하였다. 최종 조건에서 합성된 core/shell 입자의 수평균 입자크기는 137 nm 정도이었으며, 그래프팅 효율은 60% 정도이었다.

ABSTRACT: Core/shell rubber particles, which contain poly(butyl acrylate) (PBA) as a rubbery core and poly(methyl methacrylate) (PMMA) as a glassy shell, were prepared by two-step emulsion polymerization. A seeded emulsion polymerization with semi-batch process was employed to keep the particles free of shell-only particles. Particle size was controlled by regulating the reaction temperature, contents of initiator and emulsifier. Grafting of PMMA onto PBA and its efficiency were determined by a solvent extraction and a chromatographic technique. The core/shell particles with the number average diameter of 137 nm and the grafting efficiency of 60% were obtained by an optimized polymerization condition.

Keywords: core/shell particles, emulsion polymerization, grafting.

서 론

고분자 재료의 충격보강재로 주목받고 있는 다층구조 core/shell 고분자 입자는 둘 또는 그 이상의 층으로 형성되어 있는 구형 고분자 입자들을 일컫는다.¹⁻³ 이들이 효과적인 충격보강재로 기능을 나타내기 위해서는 적절한 입자크기와 탄성률을 가져야 함은 물론

이고, 형태학적으로 안정된 다층구조를 유지하고 있어야 한다.⁴ 안정된 층구조의 형성을 위해서는 층 간의 접착력이 있어야 하며 대부분의 경우 이는 일반적인 합성방법인 유화중합 중의 그래프트에 의해 얻어진다. 유화중합 중 shell이 core 위에 그래프트되어 균일한 두께로 형성되기 위해서는 core, shell을 이루는 고분자 성분의 친수, 소수성의 관계와 상용성, 유

리전이온도, 물에 대한 용해도, 단량체의 비율, 첨가방법, 유화제, 개시제의 종류와 양 등 많은 인자들이 고려되어야 한다. 이런 인자들이 고려되지 않은 채 얻은 라텍스는 shell 성분이 중합중 core와 분리되어 core 라텍스 내부에 domain을 형성하거나 불균일한 shell 층을 형성할 수 있다. 예를 들어 상용성이 없는 poly (butyl acrylate)/polystyrene (PBA/PS) core/shell 입자에서 dumbbell 형태,⁶ raspberry 형태⁷ 등의 불규칙한 모양들이 관찰되었으며, 이는 PS와 PBA 간의 비상용성이 원인인 것으로 보인다. Lee 등은 PS와 조성을 여러 가지로 다르게 한 styrene-butadiene 공중합체를 유화중합하여 core/shell 비, 중합조건, core/shell 고분자간의 상용성 등의 영향을 연구한 결과 shell의 core에 대한 비율이 클수록, 상용성이 클수록 안정된 충구조를 얻었으며, shell의 비율이 작아지면 반구형이나 비대칭형으로 shell이 형성되는 것을 관찰하였다.⁸ 또한 친수성 고분자 입자 주위에 비상용성 소수성 단량체를 중합하면 중합 도중 친수성 고분자와 소수성 고분자가 서로 자리를 바꿔 'inverted core/shell' 구조가 나타나기도 한다.⁹

본 연구에서는 이와 같은 기형적인 구조가 형성되는 것을 방지하고 올바른 core/shell 구조를 얻기 위하여 부분적인 상용성이 있는 BA와 MMA를 단량체로 선정하였다. PBA는 PMMA에 비해 소수성이 크며 유리전이온도가 낮은 고무상으로 이를 가교시켜 core 성분으로 사용하면 충격보강재로 쓸 수 있을 것으로 생각되어 선정하였다. MMA는 BA에 비해 친수성이 크며 유리상으로 다른 유리상 고분자들, 예를 들어 polycarbonate 등과 부분적인 상용성을 가지므로 shell 성분으로 선정하였다.

합성된 core/shell 입자가 균일한 형태를 갖게하기 위해 seed 유화중합 방법을 사용하여 중합하였다.⁵ Seed 유화중합은 core 단량체의 일부나 다른 종류의 단량체를 독립적으로 유화중합한 후, 이것을 반응 seed로 하여 새로운 입자가 생성되지 않도록 유화제의 양이 조절된 상태에서 단량체를 주입하여 입자를 중합하는 방식이다. 유화중합 중의 반응 조건들을 조절하여 입자의 크기와 core와 shell 간의 그래프팅 정도를 조절할 수 있을 것으로 생각되었으며, 입자의 크기는 core 입자를 100 nm 정도, core/shell 입자를 150 nm 이하로 조절하려고 하였다. 이는 core/

shell 입자를 투명한 재료, 예를 들어 PMMA나 polycarbonate 등의 충격보강재로 쓸 때 투명성을 떨어뜨리지 않기 위해서는 150 nm 이하의 입자크기가 필요하기 때문이었다.

실 험

시약 및 재료. Methyl methacrylate (MMA)와 butyl acrylate (BA) 단량체는 Junsei Chemical사의 제품을 사용하였으며, 중합금지제 제거를 위하여 10 wt% NaOH 수용액으로 3회, 증류수로 3회 세척한 후, -5 °C로 냉장보관한 상태에서 사용하였다. 가교제는 Aldrich사의 1,4-butanediol dimethacrylate (BDMA), 유화제는 hydrophilic-lipophilic balance가 40인 Alcolac사의 sodium lauryl sulfate (SLS), 개시제는 potassium persulfate (KPS)를 Aldrich사의 특급시약 그대로 사용하였다. 반응매질로 사용한 물은 Aqua Sense사의 Ultra Pure Water System을 사용하여 물 속의 이온을 제거한 후 사용하였다.

유화중합. Core/shell 입자의 유화중합은 seed 중합법을 이용한 core 제조와 shell 형성의 두단계로 나누어 진행하였다. 우선 반응기에 물과 유화제를 넣고 250 rpm으로 교반하면서 반응온도로 승온시킨 다음 전량의 개시제와 core 단량체 BA의 1/6 (부피비)을 투입한 후 1시간 동안 반응시켜 seed 입자를 만든 다음, 나머지 단량체를 2시간에 걸쳐 주입하는 semi-batch 방법으로 core 입자를 제조하였다. Core 입자의 제조에 사용된 처방을 Table 1에 나타내었다. Shell의 형성은 내부교반 반응기에 물, core 라텍스, 유화제, 개시제를 전량 투입한 후 단량체를 일정 속도로 2시간에 걸쳐 주입하면서 반응시켰다. 사용된 처방은 Table 2와 같다. 합성이 끝난 유액은 2 wt% MgSO₄ 수용액으로 응집한 후 세척하고 탈수 건조하여 core/shell 고무 입자를 얻었다.

분 석. Core 및 core/shell 라텍스의 평균 입자크기 및 크기분포는 Matec사의 capillary hydrodynamic fractionation 기기로 측정하였다. 이로부터 수평균입자크기와 입자크기의 분포를 구하였다. GPC는 microstyragel 칼럼을 연결한 Waters 150 CV를 사용하였으며 polystyrene 표준으로 분석

Table 1. Recipes for the Preparation of PBA Core Rubbers (The Recipe Used for the Next Step is C3)

Component	Series A			Series B			Series C		
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
BA (g)	250	250	250	250	250	250	250	250	250
BDMA (g)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Water (g)	636	636	636	636	636	636	636	636	636
SLS (g)	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	<u>3.0</u>	<u>3.6</u>	<u>4.5</u>
KPS (g)	1.7	1.7	1.7	<u>1.0</u>	<u>1.5</u>	<u>2.0</u>	1.7	1.7	1.7
Reaction Temperature(°C)	<u>60</u>	<u>70</u>	<u>80</u>	70	70	70	70	70	70

Table 2. Recipes for the Formation of PMMA Shell

Component	Series D		Series E			Series F		
	D1	E1	E2	E3	F1	F2	F3	
Core Latex (g)	200	200	200	200	200	200	200	
BDMA in Core Latex(mol%)	0.5	0	0	0	<u>0.5</u>	<u>2.0</u>	<u>3.5</u>	
MMA (g)	85.6	<u>187.0</u>	<u>93.3</u>	<u>56.1</u>	85.6	85.6	85.6	
Water (g)	180	180	180	180	180	180	180	
SLS (g)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
KPS (g)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	
Reaction Temperature(°C)	70	70	70	70	70	70	70	

하였다. 핵자기공명분석은 $CDCl_3$ 를 용매로 하여 Bruker AC 300을 사용하였다.

그래프팅 효율은 가교된 core를 포함하는 라텍스에서는 용매추출법으로, 가교되지 않은 core/shell 라텍스는 thin layer chromatography/flame ionization detection⁶ (TLC/FID)을 이용하여 측정하였다. 용매추출법은 건조된 라텍스를 2 wt% acetone과 섞어 48시간 동안 추출한 후 원심분리하여 녹은 부분의 무게를 측정하여 구하였다. TLC/FID는 Iatroscan사의 MK-5 기기를 사용하였다. 건조된 라텍스를 THF에 5×10^{-6} g/L로 분산하고 이를 TLC chromarode에 찍은 후 다시 건조하였다. 이를 첫 번째로 toluene, 두 번째로 methyl acetate를 사용하여 전개하고 FID로 분석하였다.

결과 및 고찰

Core 입자의 제조. Core 입자는 균일한 입자크기

를 얻기 위하여 seed 유화중합법을⁷⁻¹⁰ 택하여 제조하였다. 먼저 단량체의 일부만 조정된 양의 유화제, 개시제와 같이 넣고 중합하여 seed 입자를 만든 다음 나머지의 단량체를 천천히 주입하며 단량체가 부족한 상태 (monomer-starved)에서 중합하여 입자의 수가 더 늘어나지 않게 하였다. Core 입자 제조중 반응 온도, 개시제의 양, 유화제의 양 등이 유화중합과 입자 크기 및 분포에 미치는 영향을 이들을 변화시키면서 조사하였다(Table 1). 이들 중 최적의 조건을 선정하여 core 입자를 제조하고 이를 다음단계인 shell 중합에 사용하였다.

Table 1의 Series A는 가교제인 BDMA, 개시제인 KPS, 유화제인 SLS의 양을 고정된 후 반응온도를 변화시킨 처방들이다. 중합온도가 40 °C인 경우에는 반응속도가 매우 느려 12시간이 경과해도 입자를 얻을 수 없었으며, 90 °C 이상에서는 콜로이드의 안정성이 깨져 입자간의 응집이 일어나 라텍스가 형성되지 않았다. 반응온도가 60 °C에서 80 °C로 변화함에 따라 수평균입자크기가 112 nm에서 70 nm로 작아지며 분포도 좁아짐을 관찰하였다(Fig. 1). 이는 높은 온도에서 개시제의 분해속도, 즉 라디칼의 발생속도가 커져서 중합이 개시되는 입자의 수가 많아지고 따라서 입자의 크기가 작아지는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 Series B, 즉 가교제와 유화제의 양을 고정하고 개시제의 양을 변화시키면서 70 °C에서 core 입자를 합성하였을 때 개시제 양에 따른 입자크기 및 분포를 보인 것이다. 개시제의 함량이 3.3 mmole/L에서 6.6 mmole/L까지 증가함에 따라 수평균입자크기가 145 nm에서 90 nm까지 작아지며 분포도 좁아졌다. 입자의 수는 유화제의 양과 개시제의 양에 비례하여 증가하므로 개시제의 함량이 증가함에 따라 입자 수가 많아지고 seed 형성시 일시에 주입한 단량체의 소멸속도도 빨라지게 되어 입자의 크기와 분포가 함께 감소하는 것으로 판단된다.

Series C에서는 가교제, 개시제의 양을 고정하고 70 °C에서 유화제의 양을 변화시켜가며 중합하였다. Fig. 3에 보인 바와 같이 유화제의 양이 10 mmole/L에서 15 mmole/L까지 증가함에 따라 입자의 크기는 135 nm에서 102 nm로 감소하며 크기분포는 좁아진다. 이는 유화제에 의해 미셀의 개수가 많아짐에 따라 입자크기가 작아지는 유화중합의 일반적인

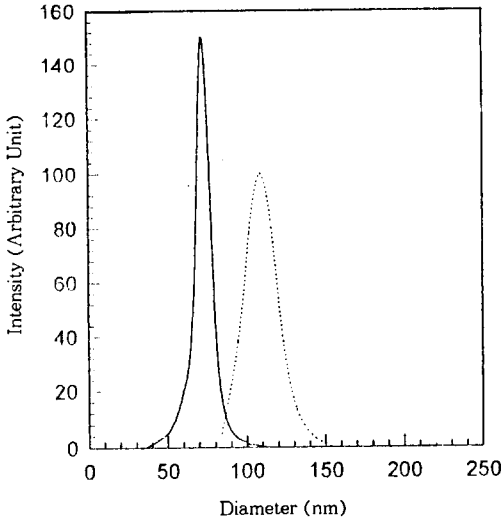


Figure 1. Particle size distributions of core latices prepared at 60 °C (dotted curve) and at 80 °C (solid curve).

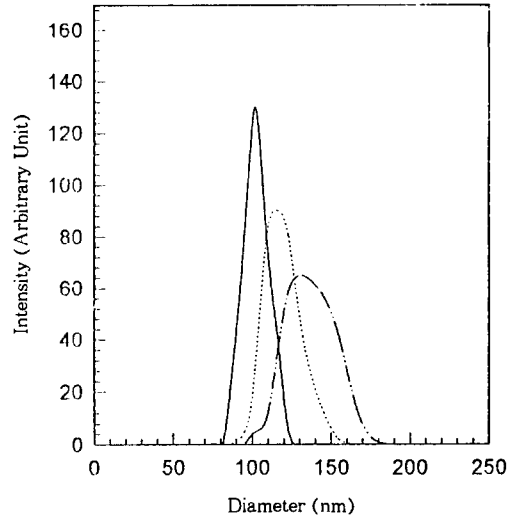


Figure 3. Particle size distributions of core latices prepared with different emulsifier concentrations; 1.0×10^{-2} mol/L (broken curve), 1.2×10^{-2} mol/L (dotted curve), and 1.5×10^{-2} mol/L (solid curve).

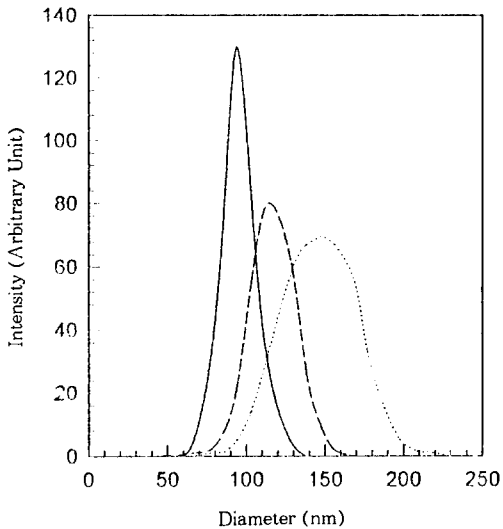


Figure 2. Particle size distributions of core latices prepared with different initiator concentrations; 3.3×10^{-3} mol/L (dotted curve), 4.9×10^{-3} mol/L (broken curve), and 6.6×10^{-3} mol/L (solid curve).

현상이다. 유화제의 양이 10 mmol/L 이하에서는 반응계의 안정성이 파괴되어 응집물이 생기는 것을 관찰하였다.

이상의 실험결과로부터 지름 100 nm 정도의 core 입자를 제조하기 위하여 반응온도 70 °C, 가교제의 양 0.5 mol%, 개시제의 양 5.6 mmol/L, 유화제의 양 15 mmol/L (recipe C3, Table 1)를 반응조건으로 선정하여 중합하고, 이를 다음단계의 core/shell 라텍스 제조에 사용하였다. 이 처방으로 제조된 입자들의 크기분포를 측정한 결과, 중량평균입자크기/수평균입자크기로 표시되는 분산지수가 1.05 정도인 좁은 분포를 보였다. 같은 조건에서 가교제를 넣지 않고 중합한 core 입자의 분자량을 GPC로 측정한 결과 수평균분자량이 5.3×10^4 , 분산지수는 2.9이었다.

Core/Shell 라텍스의 제조. PBA core 라텍스 입자에 MMA 단량체를 투여하여 semi-batch 공정으로 PBA/PMMA core/shell 라텍스를 제조하였다. 이는 shell 형성 중 PMMA 만의 2차입자들이 생성되는 것을 최소화하기 위함이었다. 우선 단량체를 한번에 투입하는 batch 공정에서 시간에 따른 전환율의 자료를 구하고 이를 바탕으로 semi-batch 공정에서 단량체의 주입속도를 정하였다. 위의 C3 처방으로 합성된 core 입자로부터 Table 2의 D1 처방으로 shell을 합성하면서 전환율을 측정한 결과 2시간 내에 100% 가까운 최대전환율에 도달하는 것을 관찰

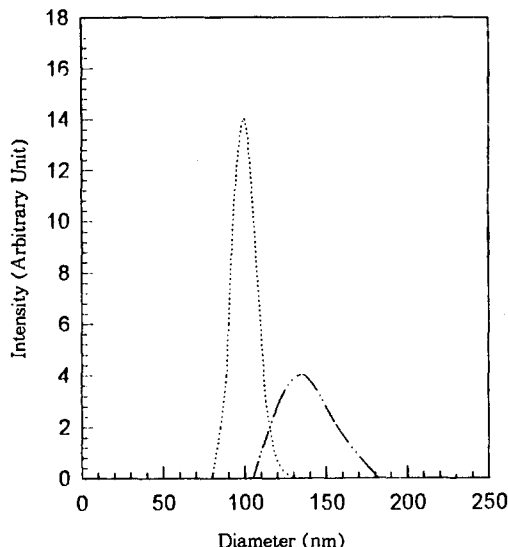


Figure 4. Particle size distributions of core (dotted curve) and core/shell (broken curve) latices.

하였다. 따라서 semi-batch 공정에서는 2시간에 걸쳐 단량체가 주입되도록 하면서 shell을 형성시켰다.

Fig. 4는 D1 처방으로 제조된 core/shell 라텍스의 입자크기 및 분포를 core 입자와 비교한 것이다. Core 입자의 평균 크기는 100 nm 정도이었으며 core/shell 입자의 크기 137 nm 정도이었다. Core/shell 입자의 입자크기 분산지수는 1.25로 core 입자의 분산지수 1.05에 비해 증가된 값을 보였다. 이는 모든 core 입자에 MMA가 골고루 중합되지 않았기 때문으로 보이나, 정확한 원인을 규명할 수 없었다. 다만 크기분포곡선이 bimodal이 아닌 것으로부터 PMMA만의 2차입자의 생성이 억제되었음을 확인하여, 2차입자의 생성이 넓어진 분포의 원인이 아님을 알 수 있었다. 한편 같은 조건에서 가교제를 넣지 않고 중합한 core를 포함하는 core/shell 입자의 분자량을 GPC로 분석한 결과 수평균분자량이 1.0×10^5 , 분산지수는 7.0이었다.

그래프팅 효율. 충격보강재로 core/shell 입자를 사용하기 위해서는 core와 shell 간의 화학결합이 중요하며, shell의 core에의 그래프트는 이를 가능하게 하는 한 방법이 된다. Core 라텍스에 2차입자가 생기지 않게 하면서 shell 단량체를 도입하면 shell 단량체는 core 입자를 팽윤시키게 되고 함께 도입된 개

시체에 의해 그래프팅 반응이 일어나게 된다. PBA에 그래프팅된 PMMA의 양을 용매추출법과 TLC/FID 분석으로 확인하였다.

용매추출법은 acetone에 core/shell 입자를 분산시키고 원심분리하여 녹은 부분을 건조시켜 이의 무게를 재는 것이다. 이 방법에서는 그래프팅되지 않은 PMMA가 주로 추출될 것이나, 가교되지 않은 PBA core에 그래프트된 PMMA도 가교되지 않은 PBA와 함께 녹아나올 것으로 생각되었다. 이를 확인하기 위하여 acetone에 녹은 부분을 methanol로 재침전시켜 이의 NMR 분석을 한 결과 무시할 수 있을 정도로 미세한 분량의 PBA가 녹아 있는 것으로 판단되었다. 따라서 PBA는 대부분 가교되어 있는 것으로 판단할 수 있었으며, acetone에 추출된 PMMA의 양을 주입한 MMA의 양으로 나눈 값을 그래프팅 효율로 생각할 수 있었다.

그래프팅 효율을 직접 구하는 방법으로 TLC/FID 분석을 행하였다. 이는 용매에 녹은 core/shell 입자를 크로마토그래피의 방법으로 전개, 분리하여 각각의 함량비를 측정하는 방법으로, 용매추출법에 비해 간단하고 정확한 방법이다.⁶ 이를 위해서는 용매에 녹는 입자가 필요하였으므로 가교제를 넣지 않은 core로부터 core/shell 입자를 제조하고, 이를 toluene과 ethyl acetate로 두 번 전개하였다. 첫 번째의 전개로 극성이 작은 PBA를 PMMA와 PBA-g-PMMA로부터 분리하고, 두 번째의 전개로 극성이 큰 그래프트되지 않은 PMMA를 PBA-g-PMMA로부터 분리할 수 있었다. 이를 FID로 분석하면 세 부분의 함량비를 알 수 있고 그래프팅 효율을 직접 분석할 수 있게 된다. 이 방법은 간단하고 상대적으로 정확하나 본 실험에서와 같이 가교된 고분자에서는 사용할 수 없다. 따라서 본 실험에서는 가교된 core 입자를 포함하는 core/shell 입자는 용매추출법으로, 가교되지 않은 core/shell 입자는 TLC/FID 방법으로 그래프팅 효율을 구하였다.

그래프트 반응을 최적화하기 위하여 shell 형성의 반응조건을 달리하면서 그래프팅 효율의 변화를 살펴 보았다. 적절한 shell의 양을 정하기 위해 shell 형성의 전환율 변화와 shell의 양 변화에 따른 영향을 조사하였으며, core의 가교정도도 그래프트 반응에 영향을 줄 것으로 생각되어 가교제의 양에 따른 그래프

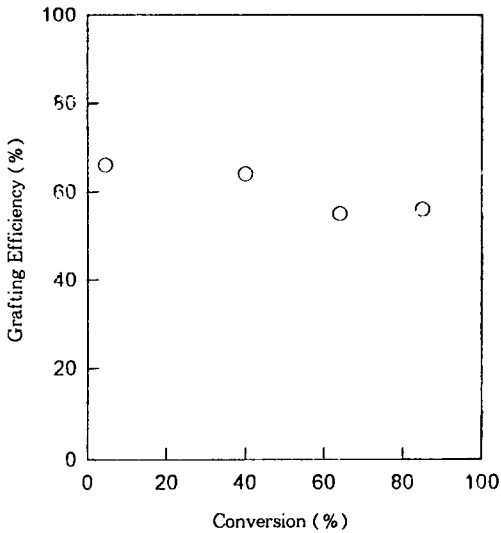


Figure 5. Grafting efficiency as a function of conversion of shell polymerization.

팅 효율을 조사하였다.

Fig. 5는 대표적인 core/shell 제조조건, 즉 C3/D1의 처방으로 진행되는 shell 형성의 전환율에 따른 그래프팅의 효율을 관찰한 것이다. 전환율이 높아짐에 따라 효율은 감소하는데, 이는 그래프팅 반응이 진행됨에 따라 그래프팅된 부분의 shell 두께가 어느 정도에 다다르게 되면 core에 그래프팅되는 것보다는 PMMA 단일 중합체가 형성되기 때문으로 생각된다. 이와 같은 효과가 shell 단량체 양의 변화에 의해서도 관찰되었다. Fig. 6은 Table 2의 Series E와 같이 core에 대한 shell 단량체의 양을 다르게 한 입자의 그래프팅 효율을 보였다. Shell/core의 비가 증가함에 따라 그래프팅 효율은 감소함이 관찰되었는데, 이와 같은 결과는 shell 입자의 두께가 커짐에 따라 라디칼이 core에까지 침투할 확률이 떨어지고 단일 중합체가 생길 확률은 증가하게 되는 위와 같은 이유 때문으로 생각된다.

Core의 가교정도에 따른 그래프팅 효율을 살피기 위하여 core 합성에서 core에 대한 가교제의 양을 0.5, 2.0, 3.5 mol%로 다르게 한 core 입자에 대한 shell의 그래프팅 효율을 조사하였다. Fig. 7에 보는 바와 같이 0.5 mol%의 가교제 도입에 의해서는 가교되지 않은 core에 비해 그래프팅 효율이 감소하다가

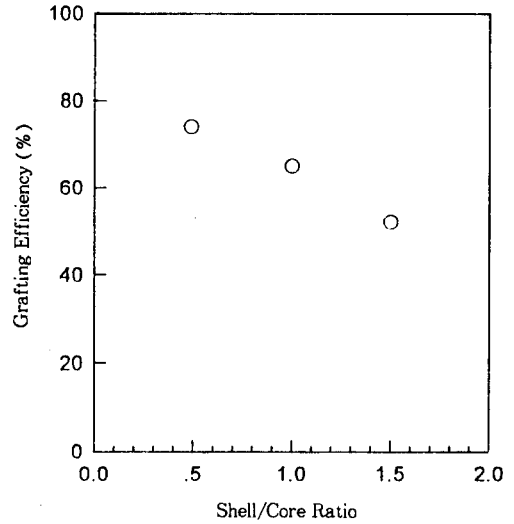


Figure 6. Grafting efficiency as a function of shell to core ratio by weight.

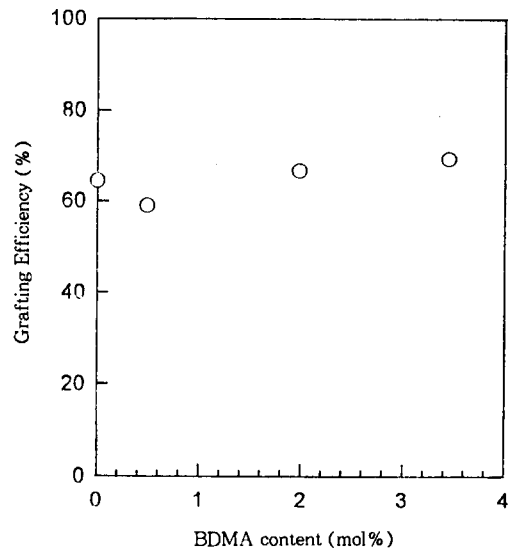


Figure 7. Grafting efficiency as a function of cross-linking agent content in core polymerization.

그 이상에서는 다시 증가하였다. Shell 단량체에 의한 core 입자의 팽윤과 shell 단량체의 확산이 가교에 의해 힘들어지므로 가교된 core에의 그래프팅 효율이 떨어진 것으로 생각된다. 과도한 가교제가 도입되면 반응하지 않고 남아있는 가교제의 작용기에

MMA가 그래프팅되어서 큰 가교제 농도에서의 그래프팅 효율의 증가가 관찰된 것으로 생각된다. 높은 그래프팅 효율을 위해서는 높은 가교제 농도가 유리하겠으나, 용매추출법 결과에 의해 0.5 mol%의 가교제로도 대부분의 PBA가 가교되었음을 확인하였으며, 과다한 가교제의 도입에 의한 그래프팅 효율의 증가도 크지 않으므로 0.5 mol% 이상의 가교제 도입을 최종 처방에서 고려하지 않았다.

결 론

충격보강재로 사용하기 위한 PBA/PMMA core/shell 고무입자를 제조하였다. Core PBA 입자는 seed 유화중합법을 이용하여 입자의 수를 조절하였고, shell의 형성에서도 semi-batch 방법을 사용하여 PMMA만의 입자가 생기지 않도록 하였다. 반응 온도, 개시제, 계면활성제의 양에 따른 core 입자의 크기와 분포를 조사하여 100 nm 정도의 core 입자를 제조하고 이를 core/shell 입자제조에 사용하였다. 최종 처방으로 합성된 core/shell 입자는 수평균입자 크기가 137 nm이었으며, core 입자에 비해 입자크기와 분자량의 분포가 넓었다. 용매추출법과 TLC/FID 법으로 core와 shell 간의 그래프팅의 존재를 확인하고 그 효율을 측정하였다. 그래프팅 효율은 전환율과 shell의 두께가 증가할수록 감소하였으며, 가교제의 양에 따라서는 감소하다가 증가하는 경향을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호 94-0502-08-03-3)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. A. Lovell, J. McDonald, D. E. J. Saunders, M. N. Sherratt, and R. J. Young, *Plast. Rubber Comp. Proc. Appl.*, **16**, 37 (1991).
2. D. J. Gunson, *J. Vinyl Technol.*, **2**, 183 (1981).
3. T. W. Cheng, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 531 (1994).
4. Y. C. Chen, V. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *Polym. Intern.*, **30**, 185 (1993).
5. P. Rasatapiti, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *J. Macromol., Sci., -Chem.*, **32**, 1445 (1995).
6. T. I. Min, A. Klein, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2845 (1983).
7. M. Okubo, A. Yamada, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3219 (1980).
8. D. Lee, "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", ACS Symp. Ser. 165, eds. by D. Bassett and A. Hamielec, p. 405, Amer. Chem. Soc., Washington, 1981.
9. S. Muroi, H. Hashimoto, and K. Hosoi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **22**, 1365 (1994).
10. C. S. Chern, and G. W. Poehlein, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 617 (1987).