

무유화제하의 유화중합에 의한 PMMA 비드의 분자량

변재만 · 차윤중 · 심상은 · 최순자[†]

인하대학교 공과대학 화학공학과

(1997년 8월 3일 접수)

Molecular Weights of PMMA Beads Synthesized by Emulsifier-free Emulsion Polymerization

Jaeman Byun, Yoon-Jong Cha, Sang-Eun Shim, and Soonja Choe[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Institute of Polymer Engineering and Science,
Inha University, Yonghyun-dong 253, Incheon 402-751, Korea

[†]e-mail: sjchoe@dragon.inha.ac.kr

(Received August 3, 1997)

요약: 무유화제하에서 메틸메타크릴레이트 단량체와 적당량의 과황산 칼륨 개시제를 반응시켜 폴리메틸메타크릴레이트 비드를 합성하여 중합과정에서 반응온도, 개시제 농도, 고형분 등의 반응조건에 따른 비드의 분자량 변화와 그 형태의 상관 관계를 각각 GPC와 SEM을 이용하여 관찰하였다. 개시제 양이 증가하거나 온도가 상승함에 따라 분자량이 감소하는 경향으로 일반 유화중합에서 나타나는 특성을 보였으나, 고형분에 따른 분자량 변화는 관찰되지 않는 특이한 현상을 보였다. SEM에 의한 비드의 평균직경은 반응조건에 따라 0.3~0.6 μm 로 변화였는데, 온도가 낮아짐에 따라 비드 직경은 증가하였다. 또한 개시제 농도의 증가에 따라 비드 직경이 증가해 가교시킨 비드와는 반대 현상을 보였으며 고형분이 증가함에 따라 분자량의 변화는 없었음에도 불구하고 비드 직경은 증가되었다. 또한 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응이 일어날 수 있는 최소의 개시제 농도는 단량체 양 대비 0.5 wt%로 10⁶ g/mol 이상의 높은 분자량을 가진 PMMA가 합성되었다. 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응이 제대로 일어나지 않았던 약 0.2 wt% 개시제 농도에서도 반응이 일어나 60 $^{\circ}\text{C}$ 에 비해 약 2.5배 정도의 빠른 반응속도로 분자량이 10⁶ g/mol인 PMMA 비드의 합성이 가능하였다.

ABSTRACT: Uniform sized poly(methyl methacrylate)(PMMA) beads were prepared by soapless emulsion polymerization using methacrylate monomer and potassium persulfate as monomer and initiator, respectively. The molecular weights and the morphology of resulting latexes were determined by means of GPC and SEM in terms of the reaction conditions such as the reaction temperature, the amount of the initiator and the solid content. The molecular weights of the latex beads were found to be decreased with increasing amount of initiator and the reaction temperature, and no dependency of the solid content. The sizes of the prepared beads varied between 0.3 and 0.6 μm with the reaction conditions; the lower the reaction temperature, or the higher the initiator concentration and the solid content, the larger the particle sizes were observed. The relationship between the particle size and the initiator concentration is controversial to that in the case of the crosslinked polymer beads. High molecular weight of 10⁶ g/mol PMMA bead was able to obtain not only with 0.5 wt% of initiator at 60 $^{\circ}\text{C}$ but also with 0.2 wt% of initiator at 80 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords: emulsifier-free emulsion polymerization, PMMA, molecular weight, molecular weight distribution, particle size.

서 론

유화중합에 의한 고분자 물질의 제조는 그 장점으로 인해 많은 산업에 이용되고 있으나 반응 장소를 제공하는 유화제가 첨가되어야 하므로 제조된 고분자에 유화제가 흡착되고, 흡착된 유화제의 양은 중합과 그 응용 조건에 따라 변할 수 있으므로 그로 인해 고분자의 성질이 다소 변할 수 있고, 또한 유화제를 제거했을 때 라텍스의 안정성이 떨어져 응집이 일어난다는 단점을 지니고 있다. 근래에 이런 문제를 해결하기 위한 목적으로 고분자에 표면 활성을 부여하는 개시제를 사용하여 입자의 안정성을 유지시키고 단분산성 형태를 나타내는 무유화제하의 유화중합에 관한 연구가 많이 진행되고 있는데, 일반적으로 이 방법에 의한 고분자 입자의 크기는 $1\ \mu\text{m}$ 이하이고 입경 분포가 일정하여 전자현미경, 광산란 장치 등을 이용한 콜로이드 연구에 응용되고 있다. 또한 유화제를 포함하지 않으므로 간단한 후처리로 정제 라텍스를 얻을 수 있어 유화제 제거의 어려움과 고분자 입자가 변형되는 단점을 줄일 수 있다.^{1,2}

본 연구실에서는 그 동안 무유화제하의 유화중합에 의한 가교된 PS 비드에 관한 연구를 진행함으로써 SBR 매트릭스의 첨가제로서의 특성,³ LCD spacer 및 복사기 토너로 사용되는 마이크론 크기의 비드를⁴ 만들고, 이 비드의 크기를 조절하는 연구를 수행하였다.⁵ 제조된 시료들은 SEM과 dynamic light scattering (DLS)의 테크닉에 의해 입자 크기와 분포, 형태 등에 대한 고찰이 진행되었으나, 가교된 비드라는 한계성때문에 분자량 변화와 비드 크기에 대한 상관 관계 등에 대한 연구에 어려움이 있었다. 분자량의 변화는 고분자의 충격강도,⁶ 유리전이온도,^{7,8} crack 전이속도⁹ 등의 여러 물리적 특성에 영향을 미치며, 더 이상의 가공없이 산업에 응용되는 유화중합에 의해 만들어진 고분자 라텍스 또한 필름 형성 등에 이용될 때 분자량 변화나 그 분포가 고려되어야 할 요소로 받아들여 진다.¹⁰ 분자량 분포에 대한 고찰로부터 더 많은 유화 중합의 메카니즘에 대한 정보를 얻을 수 있기 때문에 여러 가지 방법을 통한 분자량 분포 측정이 요구되어진다.¹¹

무유화제하의 MMA 중합에 관한 연구는 Arai 등에 의해 중합속도, 입자 핵생성 등을 중심으로 많이 연구되

어왔다.¹²⁻¹⁴ 본 연구에서는 무유화제하의 유화 중합방법으로 PMMA (polymethylmetacrylate)를 합성하여 분자량과 그 분포 등에도 영향을 끼칠 수 있는 온도, 개시제의 양, 고형분 (solid content)의 변화에 따른 분자량의 변화를 관찰하였으며 비드 크기와 그를 구성하는 분자량과의 관계를 반응 조건에 따른 변화와 비교하였다.

실 험

시약 및 장치. Methyl methacrylate (MMA)는 Junsei사에서 구입하였고, Aldrich사에서 Inhibitor remover 칼럼에 의해 중합 금지제를 제거하였다. 정제된 MMA는 감압하에 degasing하여 $-5\ ^\circ\text{C}$ 하에 보관하였다. Potassium persulfate (KPS)는 Junsei사에서 구입하여 정제없이 그대로 사용하였고, distilled deionized water (DDI water)를 사용하였다.

중합반응은 일반적인 재킷이 장착된 반응기를 사용하여 mechanical stirrer로 교반하였고, 반응온도는 항온조 하에서 온도조절이 가능한 circulator를 사용하여 유지하였으며, 반응기내는 질소 분위기를 유지하였다.

실험 방법. 각 실험에 있어서의 조성은 Table 1에 나타내었다. 먼저 $60\ ^\circ\text{C}$ 에서 개시제 양의 변화에 따른 분자량 변화를 살펴보기 위하여 이온수 (DDI water) 60 mL, 단량체 20 mL로 고정하고 개시제 양을 단량체 질량비의 1/200인 0.09 g (반응이 되기 위한 최소의 개시제)으로부터 0.03 g씩 증가시켜 0.24 g까지 증가시켰다. $80\ ^\circ\text{C}$ 에서 개시제 양의 변화에 따른 분자량 변화의 실험 중에서 $60\ ^\circ\text{C}$ 에서 반응이 일어나지 않았던 0.06 g 개시제에서도 높은 온도에 의한 활성으로 인해 반응이 일어났으며, 0.04 g의 최소 개시제로 반응이 진행되었다. 또한 고형분의 변화에 따른 분자량 변화를 살펴보기 위하여 반응기 온도 $70\ ^\circ\text{C}$ 하에서 개시제 양 0.09 g, 단량체 양 20 mL (18.92 g)로 각각 고정하고 첨가되는 DDI water의 양을 60, 70, 80과 100 mL로 증가시켜 그 고형분을 25, 22, 20, 17%로 변화시키면서 반응을 실시하였다. 모든 실험들은 회분식 공정으로 실시하였으며 그 과정은 다음과 같다.

DDI water를 반응기에 넣은 뒤 반응시키고자 하

Table 1-(a). Experimental Recipe for the Observation of the Effect of Initiator Concentration and Temperature on Molecular Weight

DDI water (mL)	monomer (mL)	initiator (g) at 60 °C	initiator (g) at 80 °C
60	20	0.09	0.04
60	20	0.12	0.06
60	20	0.15	0.09
60	20	0.18	0.15
60	20	0.24	0.18

(b) Solid Content Variances

temperature (°C)	DDI water (g)	initiator (g)	monomer (mL)	solid content
70	60	0.09	20 → 18.92g	24%
70	70	0.09	20	21.3%
70	80	0.09	20	19.1%
70	100	0.09	20	15.9%

는 온도로 상승시킨 후 질소 분위기를 유지한 다음, 단량체인 MMA를 첨가하고 약 15분 정도를 교반하여 반응기내의 반응계가 평형상태를 이루도록 하였다. 이때 개시제인 KPS를 반응기에 첨가하여 중합 반응이 시작되도록 하였으며 전환율이 90% 이상일 때까지 교반하였다. 반응시간은 60 °C에서는 7~8시간 소요되었으며, 80 °C에서는 2.5~3.5시간이 요구되었다. 얻어진 라텍스는 아무런 정제없이 60 °C 진공 오븐에 넣어 물과 미반응한 미량의 단량체를 제거한 후에 건조시켜 PMMA 비드를 제조하였다.

분석. 합성된 비드의 분자량 측정은 WATERS사의 510 HPLC 펌프, 410 differential refractometer와 Viscotec사의 T50 differential viscometer를 연결한 GPC (gel permeation chromatography)법으로 분석하였으며, DMAc을 전개액으로 사용하였다. 유속은 1 mL/min, 컬럼과 검출기 온도는 모두 35 °C로 고정하였으며, 컬럼은 HR (high resolution) 10⁵, 10³, 10² Å μ -styragel의 3개의 컬럼을 직렬로 연결하여 분석하였다. 검정곡선 (calibration curve)은 정밀 표준 점정법 (narrow standard calibration)으로 GPC 분석에서 가장 보편적인 고분자 표준물질인 폴리스티렌 시료 8개를 이용하여 작성하였으며, 그 분자량 범위는 2160000에서 2698까지로 하였다. 분자량 측정에 사용된 만능점정 곡선 (universal calibration curve)은 $[\eta] [M_v]$ vs. E.V. (용출 부피)

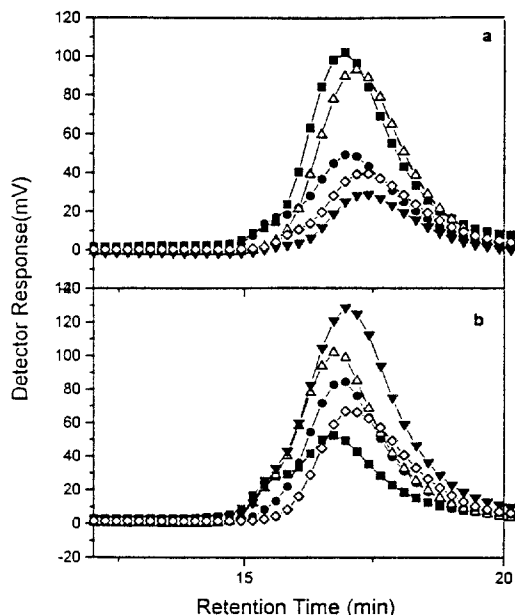


Figure 1. (a) GPC raw data in accordance with variation of the amount of initiator at 60 °C. (■) 0.09 g, (●) 0.12 g, (△) 0.15 g, (▼) 0.18 g, (◇) 0.24 g. (b) GPC raw data in accordance with variation of the amount of initiator at 80 °C. (■) 0.04 g, (●) 0.06 g, (△) 0.09 g, (▼) 0.15 g, (◇) 0.18 g.

로 그렸으며, 이를 이용하여 합성된 시료의 분자량과 분자량 분포도를 계산하였다.

만들어진 비드의 모폴로지를 분석하기 위해 건조된 PMMA 비드를 sputter-coater를 사용하여 금과 팔라듐으로 코팅하고 가속전압 15~20 kV로 Philips-SEM (scanning electron microscopy) 515를 사용하여 입자의 형태 및 크기를 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 GPC로부터 얻어진 60 °C에서 단량체의 양과 DDI water의 양을 20 mL와 60 mL로 고정한 상태에서 개시제 양을 0.09, 0.12, 0.15, 0.18 그리고 0.24 g으로 변화시켰을 때의 분자량 변화를 용출시간으로 나타낸 그림이며, Y축 피이크의 크기 (intensity)는 단지 측정될 때 PMMA의 농도를 의미한다. 그림에서 개시제 양이 증가함에 따라 피이크의 정상이 오른쪽으로 조금씩 이동함을 볼 수 있는

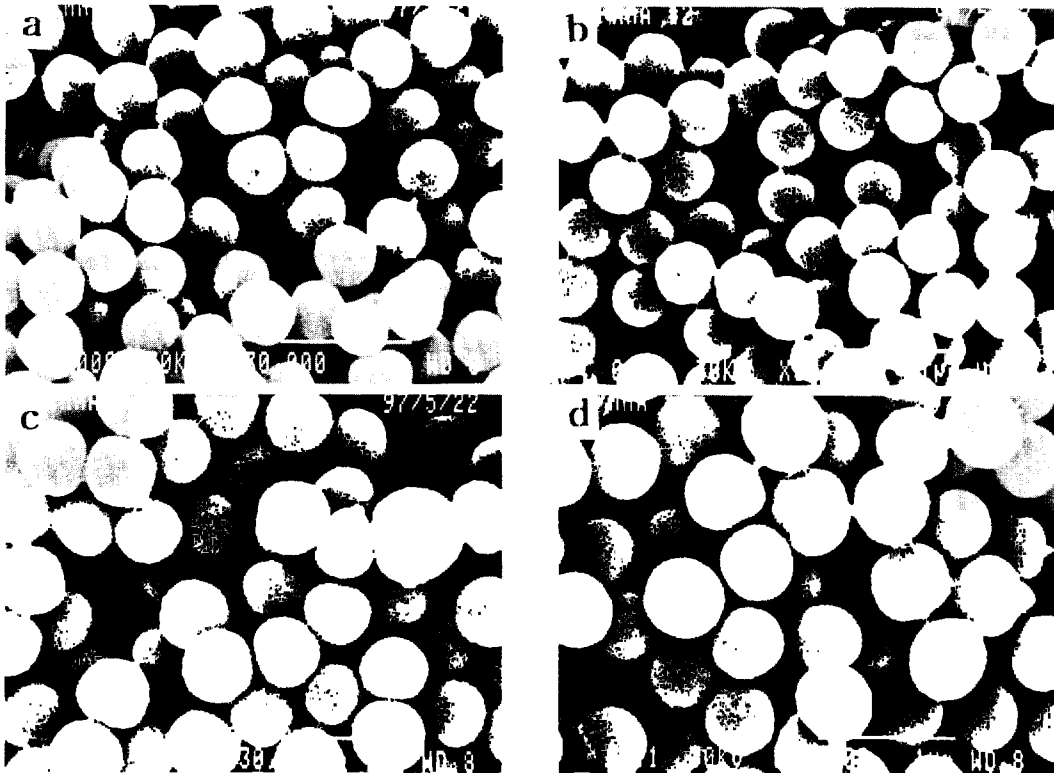


Figure 2. SEM morphology of PMMA beads in accordance with variation of the amount of initiator at 60 °C. (a) 0.09 g, (b) 0.12 g, (c) 0.15 g, and (d) 0.18 g.

데, 이것은 개시제의 농도가 증가함에 따라 분자량이 감소했음을 나타낸다. 이는 물의 양이 일정한 조건하에서 일정한 양의 단량체가 반응에 참가하고 있는데 개시제의 양이 증가하면서 그만큼 많아진 반응 라디칼에 같은 양의 단량체가 평균적으로 나누어 반응하므로 개시제의 양이 증가할수록 평균 분자량이 감소한 것으로 사려된다.

이러한 경향은 Fig. 1(b)에서도 동일하게 볼 수 있는데, 80 °C에서 물과 단량체의 양을 고정시키고 개시제 양을 0.04, 0.06, 0.09, 0.15, 0.18 g로 증가시키며 따라 앞선 그래프와 같은 경향으로 피이크의 정상이 오른쪽으로 이동하여 분자량의 감소 경향을 관찰할 수 있었다. 이런 경향은 유화중합의 메커니즘보다 라디칼중합의 동력학적 사슬 길이로 설명할 수 있다. 고분자 사슬의 생성을 개시하는 라디칼 한 개가 반응하는 단량체 분자의 개수로 정의되는 동력학적 사슬 길이 ν 는 아래 식과 같이 표현되는데,

$$\nu = \frac{k_p[M]}{2(fk_dK_t[I])^{1/2}} \quad (1)$$

식 (1)에서 보는 바와 같이 라디칼의 농도(이 식에서는 개시제 $[I]$ 의 농도와 비례)와 ν 는 반비례 관계에 있어, $[M]$ 이 고정된 조건하에서 만약 중합속도를 높이기 위하여 개시제의 농도를 높이면 ν 값이 작아져 분자량이 작은 고분자가 생성됨을 알 수 있다. 본 실험 역시 라디칼 개시를 통한 유화중합이므로 라디칼중합 특성에 의해 개시제의 양을 증가시키며 따라 PMMA의 분자량이 감소한 것으로 생각된다.

이 그림들 중 60 °C에서 개시제 0.09 g을 첨가한 반응조건과 80 °C에서 개시제 0.04 g을 첨가한 반응 조건에서는 GPC 그림 상에서 피이크의 정상이 둘로 분리되어 나타나는 peak-doubling 현상을 관찰할 수 있는데, 이것은 MMA의 경우, 물에 대한 용해도가

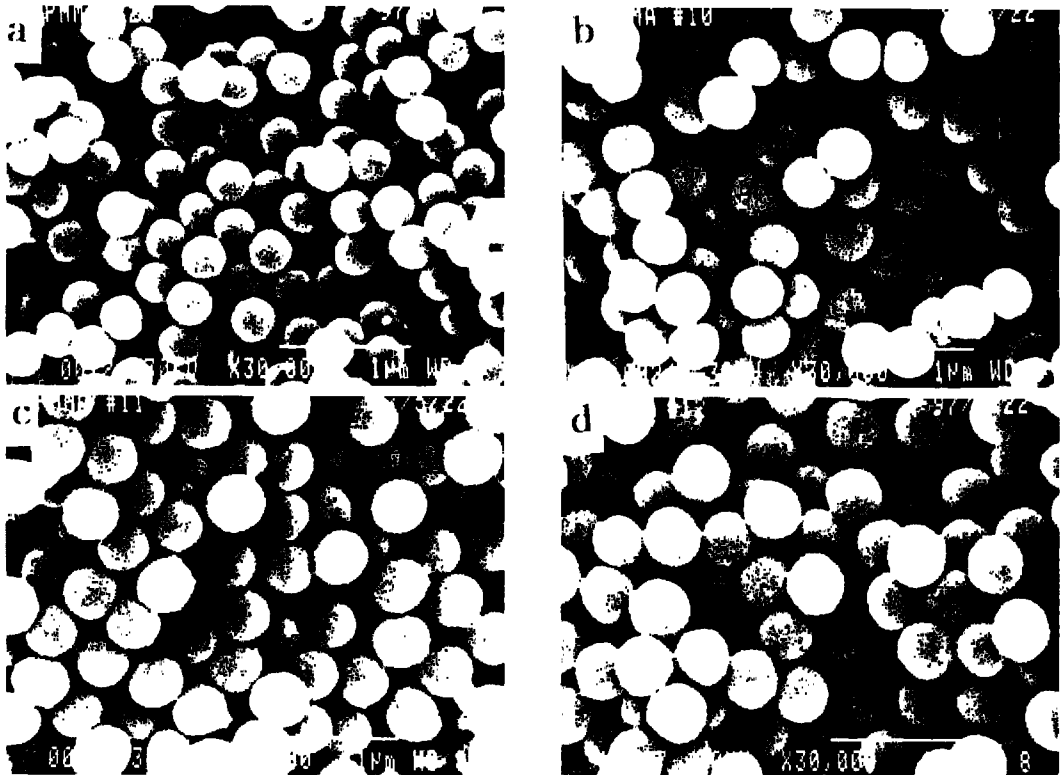


Figure 3. SEM morphology of PMMA beads in accordance with variation of the amount of initiator at 80 °C. (a) 0.04 g, (b) 0.09 g, (c) 0.15 g, and (d) 0.18 g.

상온에서 약 16 mg/L 정도이므로 일반적인 유화중합의 거동에 따라 마이셀 내에서 핵생성이 일어남과 동시에 수상에서도 핵생성이 일어날 수 있기 때문이다. 즉 다른 핵생성 메커니즘에 의해 서로 다른 장소에서 중합반응이 일어나므로 그에 따른 서로 다른 분자량의 고분자가 생성되어 이런 peak-doubling으로 나타난 것으로 추측한다.

Fig. 2는 얻어진 PMMA 비드의 형태학을 관찰하기 위한 SEM 사진인데 개시제 양이 증가함에 따라 입자의 크기가 분자량과는 반대로 증가함을 볼 수 있다. 개시제가 입자경의 분포에 미치는 영향을 두 가지 효과로 나누어 고려할 수 있는데, 개시제 양의 증가는 초기 입자수를 증가시켜 그에 따른 입자경을 감소시킬 수 있지만 sulfate류의 개시제는 전해질(electrolyte)로 작용하여 입자의 응집 정도를 증가시켜 입자의 크기를 증가시키고 개수를 감소시키는 역할을 한다. 가교된 PMMA 입자생성의 경우 이 두

가지 효과가 서로 보완되어 입자의 크기 변화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 발표되었지만,¹⁵ 본 실험에서 얻어진 가교되지 않은 PMMA 입자의 경우는 개시제 양의 증가가 반응 초기에 입자의 수를 증가시켜 입자경을 감소시키기 보다 전해질 효과를 증가시켜 입자의 크기를 증가시키고 입자수를 감소시킨 것으로 여겨진다. 이 현상은 온도를 달리한 Fig. 3에서도 동일하게 관찰되었는데, 이들 비드의 평균 입경의 크기는 개시제의 함량에 따라 60 °C에서 0.48~0.60 μm 이고, 80 °C에서는 0.34~0.46 μm 로 변화하여 일반 유화중합에서 나타나는 특성인 높은 온도에서 더 적은 비드 입자가 형성되었다.

Fig. 4(a)는 단량체, 개시제 및 물의 양을 각각 20 mL, 0.09 g, 60 mL로 고정된 다음, 그 반응 온도가 60과 80 °C로 변화됨에 따른 분자량의 변화를 살펴본 그림이다. 온도가 상승함에 따라 피크크 정상이 오른쪽으로 이동하였는데, 이것은 온도가 증가함에

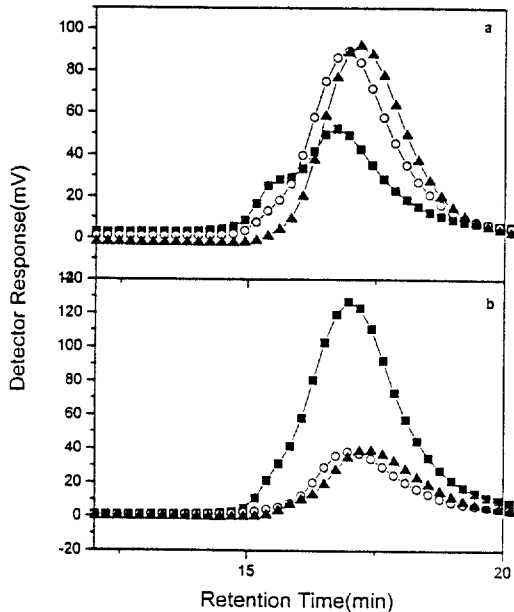


Figure 4. (a) GPC raw data in accordance with variation of reaction temperature at initiator 0.09 g. (■) 60 °C, (○) 70 °C, (▲) 80 °C. (b) GPC raw data in accordance with variation of reaction temperature at initiator 0.18 g. (■) 60 °C, (○) 70 °C, (▲) 80 °C.

따라 분자량이 감소하고 있음을 의미하며, 이러한 경향은 개시제의 양만 0.18 g으로 변화시켜 얻은 Fig. 4(b)에서도 동일하게 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다.

대부분의 라디칼 중합은 주로 짝지음(combination) 반응에 의하여 종결지어지는 것으로 알려져 있으나,¹⁶ α -methyl vinyl류의 단량체를 같이 성장 라디칼이 입체적으로 방해받을 수 있는 경우는 주로 불균등(disproportionation) 반응에 의해 중합 종결이 이루어지며, 전달 반응에 사용될 수 있는 많은 β -수소를 가지고 있는 경우에는 불균등 반응이 증가하는 것이 일반적인 해석이다.¹⁷ MMA의 경우에는 α -methyl 치환기를 가지고 있어 종결 반응시 짝지음과 불균등 반응에 의한 정지 반응이 모두 일어난다. 그러나 온도가 올라가면 말단기 라디칼의 입체적 장애가 큰 영향을 미쳐 불균등 반응의 정도가 증가하는 것이 Bamford 등에 의해 발표되었다.¹⁸⁻²⁰

온도가 상승함에 따라 분자량이 감소하는 경향 역시 비드 형태의 입자를 형성시키는 유화중합이 라디

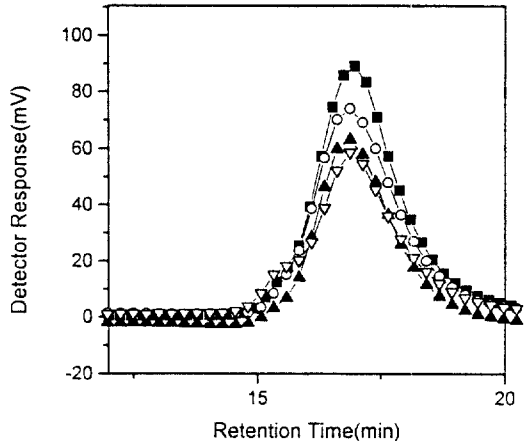


Figure 5. GPC raw data in accordance with solid contents at 70 °C, initiator 0.09 g system. (■) 25 wt%, (○) 22 wt%, (▲) 20 wt%, (▽) 17 wt%.

칼을 개시제로 사용한 중합 메커니즘을 따르기 때문인 것으로 생각되어진다. 또한 그 이동 폭은 개시제 양이 증가함에 따라 점점 작아지고 있는데, 이것은 개시제 양이 많을 때 (0.18 g)는 적을 때 (0.09 g)보다 온도에 따른 분자량 변화가 크지 않기 때문인 것으로 해석된다. 낮은 온도의 경우 높은 온도일 때보다 짝지음 종결반응이 우세하므로 분자량 변화가 개시제 양의 변화에 의한 동력학적 사슬길이의 변화에 더 의존하여 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 동력학적 사슬 길이가 긴 두 개의 사슬이 하나의 고분자 사슬을 이룬 것과 동력학적 사슬이 짧은 것 두 개가 하나의 사슬을 이룬 것을 비교했을 때의 길이 차이는 결합전 두 종류의 사슬 길이 차보다 두배 정도 크게 된다.

Fig. 5는 고형분에 따른 분자량 변화를 살펴본 그림인데, 고형분이 25, 22, 20, 17 wt%로 변화되었지만 그 피크 정상은 거의 일정한 위치에 있어 변화가 잘 보이지 않는다. 하지만 Fig. 6에서 보는 바와 같이 같은 조건 하에서 입자의 크기는 이온수의 양이 증가함에 따라 작아짐을 관찰할 수 있는데, 이것은 물의 양이 증가함에 따라 수용액 속에 녹아 들어가는 단량체의 양이 증가하여 초기에 수용액 내에서 생성될 수 있는 입자의 수가 증가하여 나타난 현상이라 생각되어진다. 결과로부터 고찰할 때 medium (DDI water) 양의 변화는 유화중합의 거동에는 그 영향을

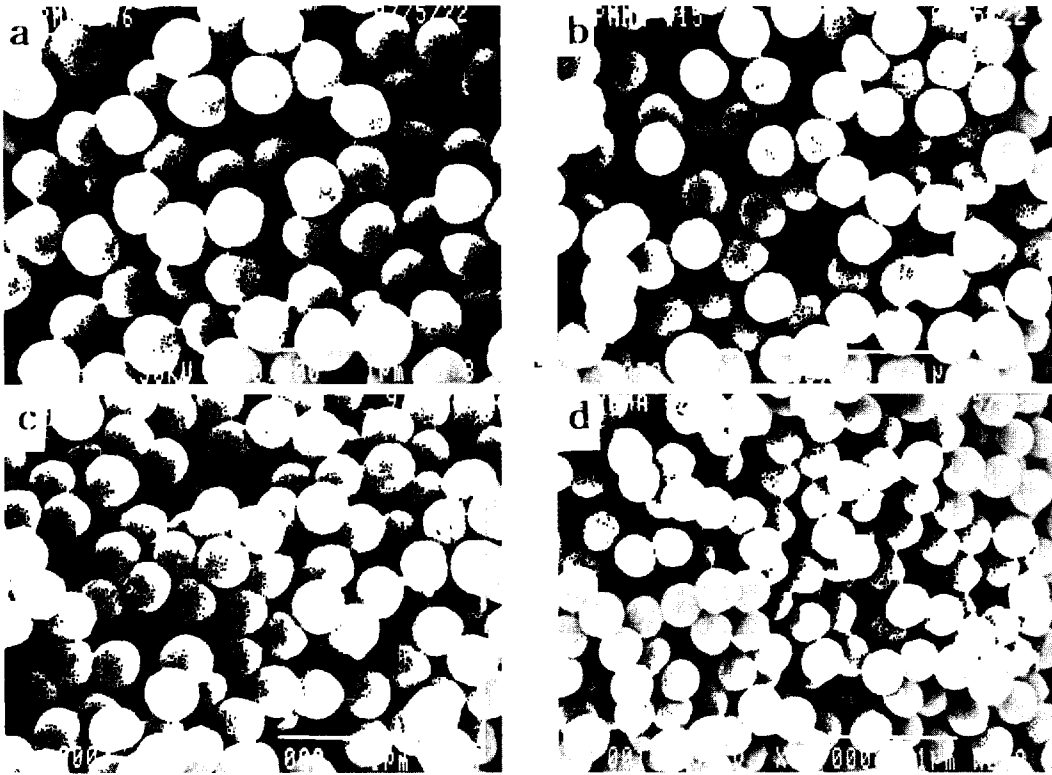


Figure 6. SEM morphology of PMMA beads in accordance with solid contents at 70 °C, initiator 0.09 g system. (a) 25 wt%, (b) 22 wt%, (c) 20 wt%, and (d) 17 wt%.

미칠 수 있으나 분자량 변화에 영향을 미치는 라디칼 중합 거동에는 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7(a)와 (b)는 60과 80 °C에서의 개시제 양의 변화에 따른 수평균 분자량 ($\overline{M}_n$), 무게평균 분자량 ($\overline{M}_w$)을 PS (polystyrene) 만능 검정 곡선에 의해 분석한 그래프이다. 앞에서 살펴본 경향과 거의 일치하는 데, $\overline{M}_n$ 과 $\overline{M}_w$ 은 첨가된 개시제의 양이 증가함에 따라 감소하였으며, 60 °C에서는 0.09 g의 개시제를 첨가하였을 때 10^6 g/mol 이상의 고분자량의 비드를 얻을 수 있었고, 80 °C에서는 60 °C에서 유화중합 반응이 일어나지 않던 개시제 양인 0.06 g 이하에서 10^6 이상의 분자량을 가진 고분자의 합성이 가능했으며, 80 °C (7.60 g/hr~5.43 g/hr)에서의 반응속도는 60 °C (2.71 g/hr~2.38 g/hr)일 때 보다 약 2.5배 정도 빨랐다. 이것은 라디칼 중합이나 유화중합의 반응속도식에서, 중합속도는 속도상수 k_p 와 단량체의

농도 그리고 라디칼의 농도 혹은 라디칼을 흡수한 입자의 농도의 곱으로 나타내져 라디칼의 농도가 중합 속도에 직접 영향을 미치지만 본 실험의 결과로 볼 때에 반응속도는 개시제의 농도에 의한 라디칼 농도에 대한 의존보다는 반응온도의 함수인 반응속도상수 k_p 의 의존성이 더 큰 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 무유화제 유화중합에 의한 가교되지 않은 PMMA 제조에서 온도, 개시제의 농도, solid content 등의 반응조건에 따른 분자량 변화를 고찰하고자 하였다. 모든 반응계에서 뭉침이 없는 안정된 라텍스를 얻을 수 있었으며, 입자는 비교적 단분산된 입자경의 형태를 보였고 반응조건에 따라 지름이 0.3~0.6 μm 크기의 입자들을 얻을 수 있었다. GPC에 의한 분자량 변화 분석에서는 개시제의 농도가 증가

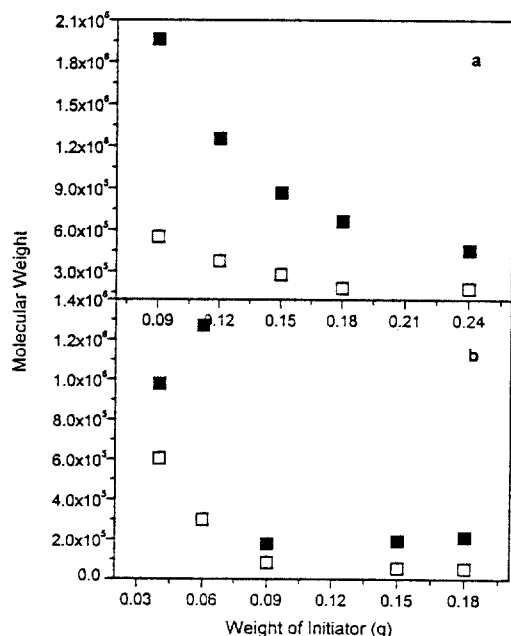


Figure 7. Number-average molecular weight ($\bar{M}_n$), weight-average molecular weight ($\bar{M}_w$) vs. the amount of initiator at 60 °C. (■) $\bar{M}_n$, (□) $\bar{M}_w$. (b) Number-average molecular weight ($\bar{M}_n$), Weight-average molecular weight ($\bar{M}_w$) vs. the amount of initiator at 80 °C. (■) $\bar{M}_n$, (□) $\bar{M}_w$.

함에 따라 자유 라디칼의 수가 증가하여 동력학적 사슬 길이가 작아짐으로 인해 분자량이 감소하였고, 온도가 상승함에 따라 짝지음 반응보다 불균등 반응에 의한 종결 반응이 우세하여 분자량이 감소하는 현상을 볼 수 있다. 또한 개시제 농도가 낮을 때는 높을 때보다 온도에 의한 분자량 변화 의존도가 높게 나타났으며 개시제 양이 많은 계에서보다 적은 계에서 분자량 변화의 온도 의존성이 크게 관찰되었다. 고형분에 따른 분자량 변화는 큰 변화가 없었으나 입경은 고형분이 낮을수록 작아짐을 볼 수 있었다. 반응 속도는 개시제 양의 변화보다는 온도 변화에 더 큰 의존성을 보였는데, 80 °C 반응계가 60 °C 반응계보다 약 2.5배 정도 빠른 중합속도를 나타냈으며, 60 °C에서 최소량의 개시제 (0.09 g)로 얻을 수 있었던 10⁶ g/mol 이상의 고분자량 PMMA를 80 °C에서는 60 °C에서 반응 자체가 일어나지 않았던 더 적은 양의 개시제 (0.04 g)로 고분자량의 비드를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Chainey, J. Jearn, and M. C. Wilkinson, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **25**, 505 (1987).
2. J. Hearn, M. C. Wilkinson, A. R. Goodall, and M. Chainey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1869 (1985).
3. Y. J. Cha and S. Choe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 147 (1995).
4. S.-E. Shim, Y.-J. Cha, and S. Choe, *Polymer(Korea)*, **20** (2), 208 (1996).
5. S.-E. Shim, Y.-J. Cha, J. Byun, and S. Choe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, submitted.
6. K. Dijkstra, *Polymer*, **32**, 332 (1994).
7. M. C. Lee and M. C. Williams, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B26**, 145 (1987).
8. Y. H. Lin, *Macromolecules*, **23**, 5292 (1990).
9. C. Creton, H. R. Brown, and K. R. Shull, *Macromolecules*, **27**, 3174 (1994).
10. A. Zoseo and G. Ley, *Macromolecules*, **25**, 2222 (1993).
11. R. G. Gibert, "Emulsion Polymerization", ed. by R. H. Ottewill, p. 289, Academic Press, US, 1995.
12. M. Arai, K. Arai, and S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3655 (1979).
13. M. Arai, K. Arai, and S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2811 (1980).
14. K. Arai, M. Arai, S. Iwasaki, and S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1203 (1981).
15. T. Tanrisever, O. Okay, and I. C. Sonmezoglu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 485 (1996).
16. J. M. Tedder, "The Reactive of Free Radicals", chap. 2, Wiley-Interscience, New York, 1974.
17. G. Moad and D. H. Solomon, "The Chemistry of Free Radical Polymerization", p. 233, Elsevier Science, UK, 1996.
18. G. Ayrey, M. J. Humphrey, and R. C. Poller, *Polymer*, **18**, 840 (1977).
19. C. H. Bamford, G. C. Eastmond, and D. Whittle, *Polymer*, **10**, 771 (1969).
20. G. Bonta, B. M. Gallo, S. Russo, and C. Uliana, *Polymer*, **17**, 217 (1976).