

단분산 가교고분자 미립자의 표면 모폴로지 제어 연구

김동옥[†] · 진정희 · 오석현

한화석유화학 중앙연구소

(2005년 10월 31일 접수, 2006년 1월 9일 채택)

Surface Morphology Control of Monodisperse Crosslinked-Polymer Particle

Dong Ok Kim[†], Jeong Hee Jin, and Seok Heon Oh

Hanwha Chemical Research & Development Center,

6, Shinsung-Dong, Yusung-Gu, Daejeon 305-804, Korea

(Received October 31, 2005; accepted January 9, 2006)

초록 : 분산중합으로 제조된 폴리스티렌(PS) 시드 고분자 미립자에 가교단량체인 HDDA(1,6-hexanedioldiacrylate)를 one-step으로 흡수시키고 이를 중합하여 단분산 가교고분자 미립자를 제조할 시 1) 시드 고분자의 분자량, 2) 흡수된 가교단량체와 시드의 중량비, 3) 중합반응속도 등의 변화에 따른 가교고분자 입자의 표면 모폴로지 변화 등을 관찰하였다. 이번 연구를 통해 PS/HDDA 계에서는 시드 고분자의 분자량 및 가교단량체 흡수비에 관계없이 가교고분자 입자 표면에 분화구 형태의 모폴로지가 관찰되었으며, 이와 같은 표면 모폴로지는 중합반응속도를 조절함으로써 조절이 가능함을 알 수 있었다.

Abstract : When the monodisperse polystyrene (PS)/HDDA polymer particles were synthesized via onestep polymerization using polystyrene seed particles by dispersion polymerization, the effects of 1) the molecular weight of seed polymer particles, 2) the ratio of the absorbed HDDA to the seed polymer particles (swelling ratio) and 3) seeded polymerization rate on the surface morphology of PS/HDDA polymer particles were investigated. It was observed that the creation of the crater shaped defect on the surface of PS/HDDA polymer particles was irrespective of the molecular weight of seed polymer and swelling ratio. But its surface morphology could be controlled by the change of the seeded polymerization rate.

Keywords : monodisperse particles, dispersion polymerization, swelling ratio, seeded polymerization, surface morphology.

서 론

최근 들어 1~10미크론 범위의 단분산 가교고분자 미립자의 제조가 산업계 및 학계의 많은 관심을 끌고 있는데 이는 마이크로 전자공학 및 의공학 등의 여러 분야에 이용이 가능하기 때문이다.

전통적으로 미크론 크기의 가교고분자 미립자들은 현탁중합법에 의해 주로 제조되었으나 중합방법의 특성으로 말미암아 미립자의 입경 분포가 무척 넓어지게 된다.

따라서 몇몇의 선구적인 연구그룹들이 단분산 가교고분자 미립자를 제조하기 위해 연구개발을 한 결과 Vanderhoff¹ 그룹의 successive seeding method, Ugelstad 그룹의²⁴ activated multi-step swelling, Okubo⁵⁶ 그룹의 dynamic swelling method 등이 개발되어 단분산 고분자 미립자의 제조를 가능하게 하였다. 또한 이와는 별도로 분산중합에 의한 미크론 크기의 단분산 고분자 미립자들을 one-step으로 제조하는 방법도 여러 연구그룹에⁷¹⁶ 의해 개발되고 있다.

특히 위에서 소개한 activated multi-step swelling 등은 미리 제조한 단분산 시드 고분자 미립자에 일정량의 가교단량체를 포함하는 단량체를 흡수시키고 이를 중합하여 가교고분자 미립자를 제조하는 방법으로 시드 고분자 및 흡수시키는 단량체와의 중량비 및 상용성 등에

따라 최종적으로 제조되는 가교고분자 미립자의 크기 및 표면 모폴로지가 결정된다.

Ogino 등은¹⁷ 분산중합을 통해 단분산 폴리스티렌 시드 미립자를 제조하고 이를 one-step 흡수 방법을 통해 SM(styrene monomer)/DVB (divinylbenzene) 단량체를 시드 미립자에 흡수시키고 중합하여 4.1~7.5 미크론 범위의 단분산 가교고분자 미립자를 합성하였는데 이때 시드 고분자와 흡수시키는 단량체와의 중량비에 따라 가교고분자 미립자가 기공 구조를 가지며 또한 기공 크기의 분포도 이에 영향을 받음을 조사하였다.

Tuncel은¹⁸ 분산중합에 의해 폴리스티렌 미립자를 제조하고 이에 팽창조력제로 dibutylphthalate를 우선 시드 미립자에 흡수시키고 연속하여 DVB를 흡수시키는 two-step seeded polymerization을 통해 macroporous 구조를 가진 고분자 미립자를 제조하였으며 이때 흡수시키는 DVB의 양에 따라 최종 고분자 미립자 입경과 미립자의 기공 크기가 함께 증가한다는 사실을 보였다.

Kim 등은¹⁹ urethane acrylate 단량체를 이용하여 약하게 가교된 폴리스티렌 시드 미립자를 분산중합으로 제조하고 이에 DVB를 흡수시켜 full-IPN 구조의 단분산 가교고분자 미립자를 제조하였는데 여기서도 흡수되는 DVB의 함량이 증가함에 따라 가교고분자 미립자의 표면이 매끈한 진구 구조에서 다공질 구조로 변하는 것을 관찰하였는데 이를 중합과정에서의 SM/DVB 공중합체의 microphase separation

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: kdongok@hanwha.co.kr

으로 설명하였다.

그러나 이와 같은 SM/DVB 계로 제조된 가교고분자 미립자들은 대체로 hard하여 어느 정도의 적절한 탄성을 가져야 하는 LCD display용의 spacer 및 ACF(anisotropic conductive film) 제조용의 도전블로로서의 응용이 제약 되어진다.

따라서 위와 같은 용도로 사용하기 위해서는 가교단량체로 DVB 대신 EGDMA(ethyleneglycol dimethacrylate), BDMA(butylene dimethacrylate) 및 HDDA(1,6-hexanediol dimethacrylate) 등의 어느 정도 flexible한 단위 구조를 가진 가교단량체를 사용해야 하는데 이들을 사용한 단분산 가교고분자 미립자의 제조에 관한 연구는 상대적으로 적게 수행되었다.

이번 논문에서는 분산 및 무유화제 중합으로 제조한 폴리스티렌 시드 고분자 미립자에 HDDA를 one-step으로 흡수시킨 뒤 중합하여 단분산 가교고분자 미립자의 제조 시 1)시드 고분자의 분자량, 2)가교단량체의 흡수비, 3)시드 고분자 합성 방법, 및 4)가교중합반응속도 등의 변화에 따른 단분산 가교고분자 미립자의 표면 모폴로지 변화 등에 대해 연구하였다.

실 험

시약 및 재료 본 연구에 사용된 주요 시약들은 다음과 같다. 분산중합에 의해 폴리스티렌 시드를 합성하기 위해 스티렌단량체(Junsei)를 진공증류 과정을 거쳐 냉장고에 보관하면서 사용하였다. 개시제로는 AIBN(2,2'-azobisisobutyronitrile, DuPont)을 사용하였으며 분산제로는 PVP(povinyl pyrrolidone, K-30)를 사용하였다. 또한 가교중합반응을 위해서 가교단량체로 HDDA를 Alfa Aesar에서 구입하여 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였으며, 개시제로는 BPO(benzoylperoxide, Lancaster, 6시간 반감기 온도: 73 °C), 분산제로 PVA(polyvinylalcohol, Mw:85000~146000) 및 SLS(sodiumlaurylsulfate, 동경화성)를 추가로 사용하였다. 무유화제 중합을 위해서 개시제로는 KPS(potassium persulfate, Junsei), 저온개시제로 VT-65[2,2'-azobis(4,4'-dimethylvaleronitrile), Wako, 6시간 반감기 온도: 51 °C] 및 UV개시제로 Camphorquinone와 2(dimethylamino) ethylmethacrylate(Aldrich)를 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

고분자 중합반응 분산중합에 의한 폴리스티렌 시드 고분자 미립자 합성과정은 다음과 같이 진행하였다. 우선 Table 1에 나타난 조성물을 500 mL의 reflex condenser 및 온도 조절장치가 설치된 반응기에 투입한 다음 조성물이 완전히 섞일 때까지 교반해 주면서 질소 퍼징을 한시간 실시하여 용존 산소를 최대한 제거하면서 반응기의 온

Table 1. Standard Recipe for the Preparation of Seed Polymer Particles by Dispersion Polymerization

Chemicals	Amount(g)
Styrene	70
α-Methyl SM	10
Ethanol	432
Methyl-Cellusolve	122.5
Polyvinylpyrrolidone(K-30)	10
AIBN	2.5
Water	155.5

Table 2. Physical Properties of PS Seed Particles

	Diameter (μm)	M _w	C _v
Seed A	1.25	101000	4.5
Seed B	1.30	37000	4.3
Seed C	1.10	7600	4.8

C_v(%)=σ/D_n×100 (σ : Standard deviation of diameter, D_n : Number average diameter).

Table 3. Ingredients for the Synthesis of Polymer Particles by Seeded Polymerization

Chemicals	Amount(g)
HDDA	1
Initiator	0.05
SLS(0.3%) solution	17
PVA(3%) solution	3

도를 서서히 올리고 70 °C가 되면 개시제를 일정량 투입하여 반응을 진행시키고 이를 12시간 정도 유지한 다음 반응을 냉각시켜 폴리스티렌 시드 고분자 미립자를 합성하여 원심분리기에 의하여 시드 입자를 분리하고 메탄올로 3회 세척하여 진공 오븐에서 건조하였다. 이번 연구를 위해 제조한 시드의 물성은 Table 2와 같다. 또한 가교중합반응을 위해서는 우선 Table 3에 나타난 조성물을 50 mL vial에 넣고 초음파 homogenizer를 이용하여 잘 유화시킨 뒤 흡수율에 맞게 계량된 시드 고분자 미립자를 일정량 섞고 이를 25 °C 진탕 배양기에서 24시간 교반하여 가교단량체를 시드 고분자 미립자에 잘 흡수시킨다. 다음 단계로 이에 일정량의 PVA용액을 혼합한 뒤 온도가 조절되는 진탕 배양기에 넣고 24시간 반응을 진행하여 단분산 가교고분자 미립자를 제조한다.

시료제조 및 분석 폴리스티렌 시드 고분자 미립자 및 단분산 가교고분자 미립자의 입경분석은 AccuSizer™ 740A(PSS.NICOMP, USA)를 이용하였고 가교고분자 미립자의 모폴로지는 SEM(JEM 1200EX, Japan)를 사용하여 관찰하였다.

결과 및 토론

시드 고분자 분자량 및 흡수비의 영향 분산중합으로 제조한 폴리스티렌 시드 고분자 미립자에 가교단량체인 HDDA를 흡수시켜 가교고분자 미립자를 제조할 시 Figure 1에서와 같이 가교고분자 미립자의 표면에 분화구 모양의 모폴로지가 관찰되는데, 이는 일반적으로 중합반응 중에 시드 고분자와 가교고분자와의 상용성 부족에 기인한 상분리 현상으로 설명되어지고, 이러한 현상은 시드 고분자의 분자량이 일정 임계 값 이상을 가질 때 나타난다고 한다.

따라서 이번 연구에서는 PS/HDDA계에서 이러한 임계 값을 조사하기 위해 Figure 1에서와 같이 가교단량체의 흡수율을 50배로 고정시키고 70 °C에서 중합하여, 시드 고분자 분자량 변화에 따른 가교고분자 미립자의 표면 모폴로지를 관찰하였다. Figure 1에서 보는 바와 같이 시드 고분자의 분자량이 약 101000에서 7600까지 변화시킴에도 불구하고 가교고분자 표면에 분화구 모양의 모폴로지를 계속 관찰할 수 있었고 이때 시드 고분자의 분자량이 커질수록 분화구 모양의 모폴로지도 커지는 현상을 보였다. 이는 시드 고분자의 분자량이 커질수록 중합반응 중에 상분리 현상이 활발히 일어난다는 증거이다. 그

러나 시드 고분자 미립자의 분자량을 이보다 더 낮추기 위해서는 과량의 분자량 조절제를 사용해야 하고 이 때문에 제조된 시드 입자의 분산도가 커져 시드 고분자를 단분산 상태로 유지할 수 없기에, 이번 실험에서는 더 이하의 분자량을 가진 폴리스티렌 시드 고분자 미립자를 합성하지 못하였다. 또한 분자량 37000인 시드 고분자 미립자 (Seed B)에 가교단량체의 흡수율을 변화시켜 가며 가교고분자 미립자의 표면 모폴로지도 관찰하였는데, Figure 2에서와 같이 흡수율의 증가에 따라 분화구 모양의 모폴로지의 크기는 작아졌으나 여전히 관찰

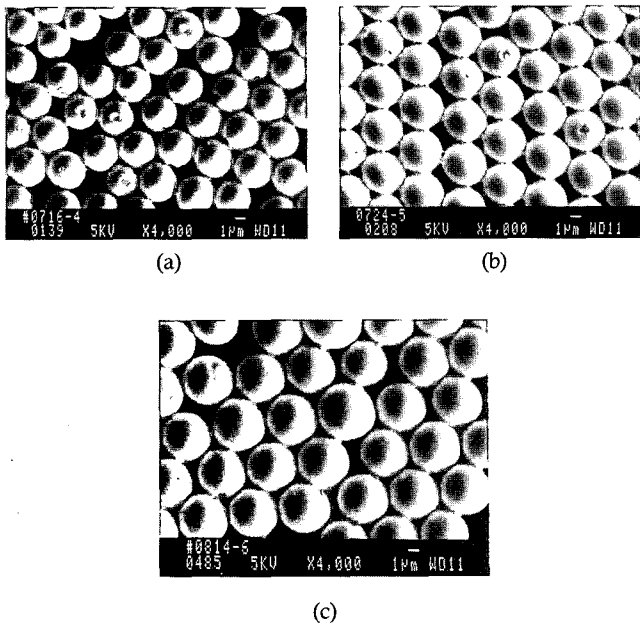


Figure 1. The SEM photographs of the PS/HDDA polymer particles with different molecular weight of seed polymer at 70 °C: (a) Seed A (C_s : 5.3), (b) Seed B (C_s : 5.0), and (c) Seed C (C_s : 5.5) ($\times 4000$).

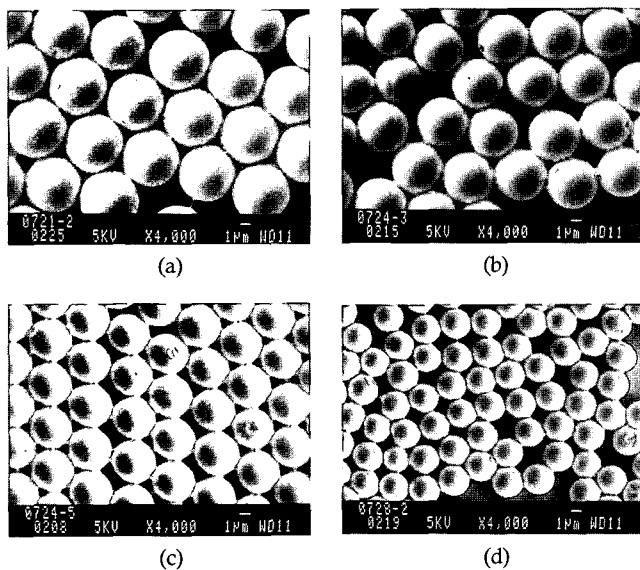


Figure 2. The SEM photographs of the PS/HDDA polymer particles with different swelling ratio(S/R) at 70 °C: (a) S/R: 200(C_s : 5.6), (b) S/R: 100(C_s : 4.9), (c) S/R: 50(C_s : 5.1), and (d) S/R: 20(C_s : 5.4).

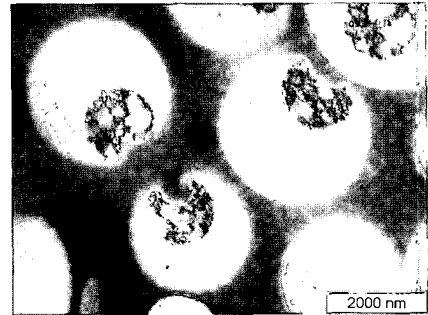


Figure 3. The cross sectional TEM photographs of the PS/HDDA polymer particles.

되었다. 따라서 이번 연구에 사용된 PS(분산중합)/HDDA 계에서의 가교고분자 표면의 분화구 모양의 모폴로지 생성을 제거하는 것은 매우 어려웠다. 이와 같은 표면 모폴로지는 궁극적으로 가교고분자 미립자의 기계적 물성(탄성률, 회복률, 파괴강도, etc.)에 부정적인 영향을 미치기 때문에 이로 인해 일정 이상의 기계적 강도를 요구하는 LCD display용 spacer 및 ACF용 도전봉으로의 사용이 불가능하다. 따라서 향후 이러한 표면 모폴로지가 가교고분자 미립자의 기계적 물성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구도 필요하다고 본다.

분화구 모양의 모폴로지 고찰. 앞서 밝힌 바와 같이 이러한 가교고분자 표면 모폴로지는 일반적으로 가교중합반응 중에 생기는 시드 고분자와 가교고분자 사이의 상분리 현상으로 설명되는데, 이를 직접적으로 관찰하기 위해 TEM을 이용하여 가교고분자 미립자의 단면을 관찰하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 단면에서의 상분리 현상이 뚜렷이 관찰되는데 폴리스티렌 시드 고분자 상이 미립자의 표면에 가까이 자리잡는 것으로 관찰되어 SEM에서의 관찰 사실과 일치하였다. 이는 가교중합반응 과정에서 시드 고분자 상과 가교고분자와의 상용성 부족으로 인해 시드 고분자 상이 미립자의 표면쪽으로 상분리되어 지고 또한 이때 중합수축이 동시에 이루어져 상대적으로 약한 구조인 시드 고분자 상(선형 고분자)에 응력이 집중하여 표면이 함몰되고 따라서 분화구 모양의 모폴로지가 생성되는 것으로 생각된다.

시드 고분자 합성 방법의 영향. 소수성 분산상인 소량의 폴리스티렌 상은 가교중합반응 중의 상분리시 가교고분자 미립자의 중심에 자리잡아 core/shell 구조를 이루는 것이 열역학적으로 더 안정한 구조를 갖는 것으로 추측할 수 있는데, 실제로는 항상 가교고분자 표면에 분화구 형태로 나타나는 것은 시드 고분자를 합성할 때 사용한 과량의 분산제인 PVP중에서 상당량이 시드 고분자의 표면에 화학적으로 그래프팅되어 있어서 이들의 영향으로 말미암아 폴리스티렌 상이 가교고분자 상과의 상분리시 표면으로 나오게 하는데 결정적인 역할을 하는 것 같다. 즉 PVP의 친수성으로 인하여 가교고분자 미립자의 표면에 위치하게 되는 것으로 생각된다. 실제 가교단량체를 시드 고분자에 잘 흡수시키기 위해서는 앞서 밝힌 바와 같이 분산중합 후 시드 고분자 미립자를 물과 메탄올로 세척하는 과정을 거치게 되나 Figure 4의 FTIR(점선 서클 부분)에 의하면 세척 후에도 상당량의 PVP가 시드 고분자의 표면에 존재함을 알 수 있다. 따라서 위와 같은 관찰을 바탕으로 이런 상분리 현상을 Figure 5에 도식적으로 나타내었다. 이러한 메커니즘에 의하면 가교고분자 표면의 분화구 모양의 표면 모폴로지는 시드 고분자에 그래프팅된 PVP 때문이므로, 이를 확인하기 위해 무

유화제중합법을 이용하여 폴리스티렌 시드 고분자(1.1미크론)를 합성하여 HDDA를 Figure 2의 경우와 같이 50배로 흡수시켜 가교중합반응을 실시하고 SEM으로 표면 모폴로지를 관찰하였다.

Figure 6은 이의 결과를 나타낸 것으로 Figure 2와는 달리 시드 고분자의 분자량(M_w : 363000)이 상당히 큰 값임에도 불구하고 깨끗한 진구형의 표면 모폴로지를 보여주고 있다. 따라서 Figure 2에서 관찰되는 분화구 모양의 모폴로지는 시드 고분자에 그래프팅되어 있는 PVP 영향으로 생각된다.

가교중합반응 속도의 영향. Figure 5에 의하면 가교고분자 표면의

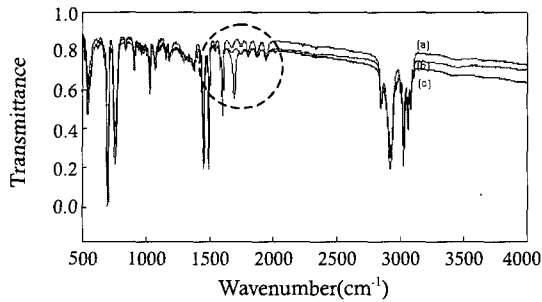


Figure 4. The variation of FTIR spectra of PS seed particles by dispersion polymerization : (a) Seed A, (b) Seed B, and (c) Seed C.

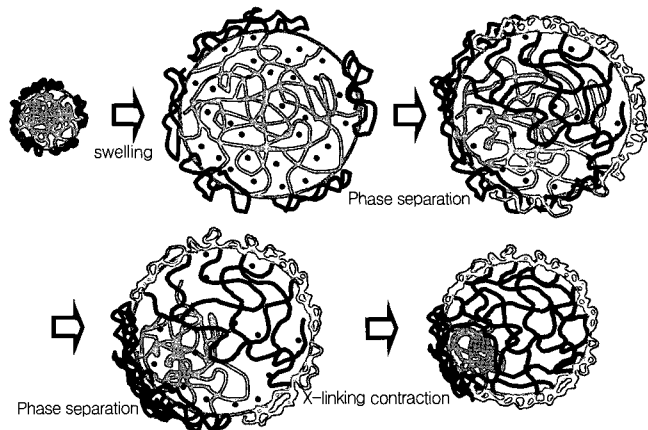


Figure 5. Schematic of the proposed model for the crater shaped defect on the PS/HDDA polymer particle (black: grafted PVP, red: PS, blue: HDDA, pink: PVA).

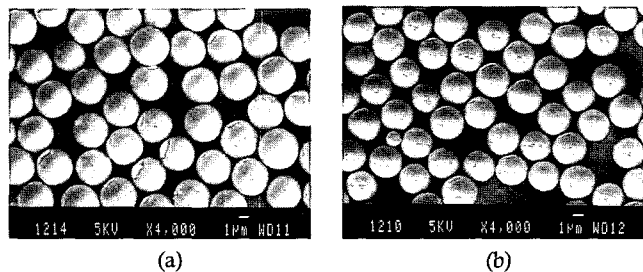


Figure 6. The SEM photographs of the PS/HDDA polymer particles which were made by using soap-free emulsion polymerized seed particles at 70 °C: (a) S/R: 60 (C_v : 6.5) and (b) S/R: 40 (C_v : 6.2) ($\times 4000$).

분화구 모양의 모폴로지는 가교중합반응 중에 친수성의 PVP의 영향으로 인해 폴리스티렌 상이 표면쪽으로 상분리되면서 생기는 현상이다. 따라서 이러한 상분리 속도보다 가교중합반응 속도를 빠르게 유지한다면 위와 같은 상분리 현상을 해결할 수 있을 것으로 보고, 일련의 실험을 실시하였다. 이를 위해 저온 개시제 및 UV 개시제를 사용하여 중합반응 속도를 높임으로써 PS(분산중합)/HDDA계에서의 가교고분자 표면 모폴로지와 가교중합반응 속도와의 관계를 조사하였다.

Figure 7에서는 우선 시드 고분자의 분자량을 달리하나 HDDA의 흡수율을 40배로 고정시키고 BPO를 개시제로 하여 80 °C에서 중합반응을 진행시킨 결과이다.

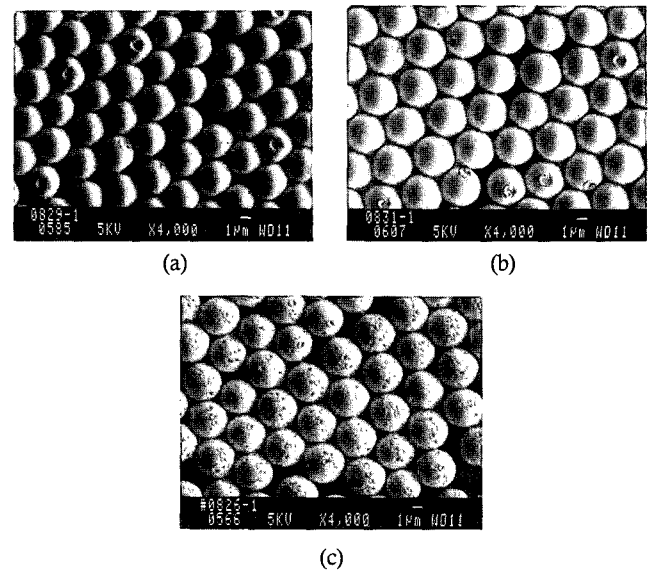


Figure 7. The SEM photographs of the PS/HDDA polymer particles with different molecular weight at 80 °C: (a) Seed A (C_v : 5.5), (b) Seed B (C_v : 5.1), and (c) Seed C (C_v : 5.4) ($\times 4000$).

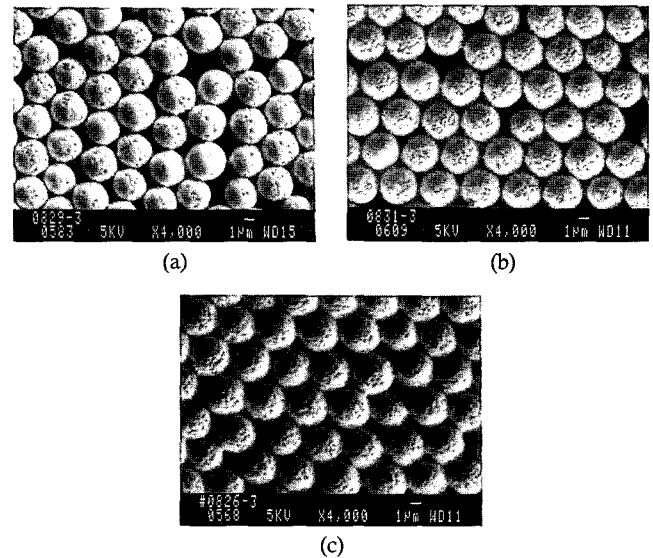


Figure 8. The SEM photographs of the PS/HDDA polymer particles with different molecular weight at 80 °C: (a) Seed A (C_v : 5.8), (b) Seed B (C_v : 5.3), and (c) Seed C (C_v : 5.6) ($\times 4000$).

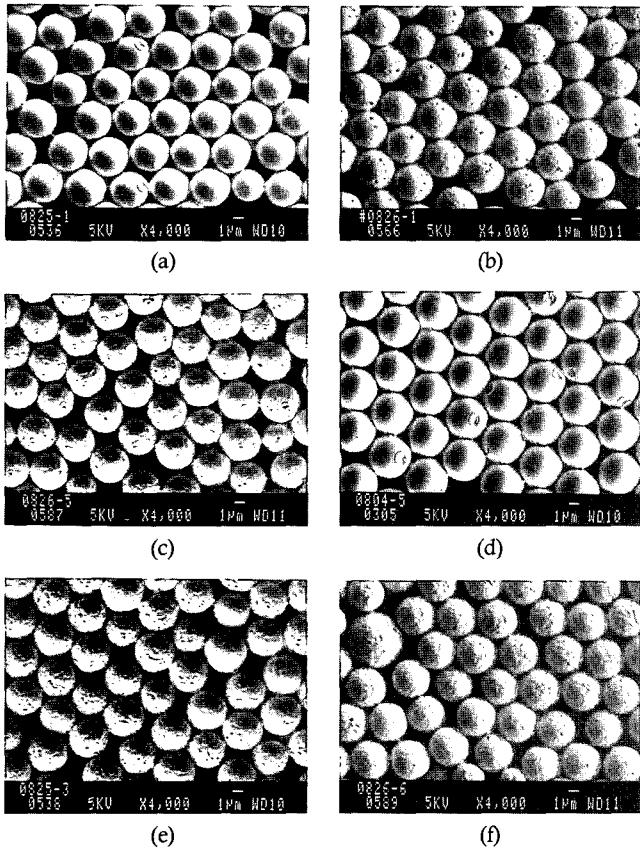


Figure 9. The SEM photographs of the PS/HDDA polymer particles with different initiator and polymerization temperature: (a) BPO (C_i : 5.5, 70 °C), (b) BPO (C_i : 5.4, 80 °C), (c) BPO (C_i : 5.5, 90 °C), (d) V-65 (C_i : 5.5, 40 °C), (e) V-65 (C_i : 5.6, 70 °C), and (f) V-65 (C_i : 5.6, 90 °C) ($\times 4000$).

앞서 70 °C에서 중합한 Figure 1에서와 같이 시드 고분자의 분자량이 증가할수록 분화구 모양의 모폴로지가 커지는 것을 관찰할 수 있으나 특히하게도 시드 분자량이 가장 낮은 경우에는 이러한 분화구 모양의 모폴로지가 없어지고, 대신 표면 모폴로지가 다공질 형태로 바뀐 것을 관찰할 수 있었다. Figure 8에서는 BPO 대신 분해속도가 상대적으로 빠른 V-65를 개시제로 사용했을 시에는 시드 A 사용의 경우 분화구 모양의 모폴로지가 다공질형으로, 시드 B의 경우에는 분화구 모양의 모폴로지가 요철형으로, 그리고 시드 C의 경우에는 다공질형에서 요철형으로 표면 모폴로지가 변화하여 시드 고분자의 분자량 변화와 더불어 가교중합반응 속도를 조절함으로써 PS(분산중합)/HDDA 가교고분자 미립자 표면의 모폴로지를 자유롭게 조절할 수 있음을 보여주었다. 즉 시드 분자량 조절 없이도 단순히 중합반응 속도만을 증가시킴으로써 PS(분산중합)/HDDA 가교미립자의 표면 모폴로지를 분화구형에서 다공질형 또는 요철형으로 조절이 가능한 것이다.

또한 이에 대한 보충 실험으로 시드 C 사용시 각 개시제에 대해 중합속도를 변화시키는 실험을 수행하였다. BPO 사용시 Figure 9에서 보는 바와 같이 70 °C에서는 분화구형, 80 °C에서는 다공질형 그리고 90 °C에서는 요철형에 가까운 표면 모폴로지를 관찰하였으며, V-65 사용의 경우에는 40 °C에서는 분화구형, 70 °C 및 90 °C에서는 요철형의 표면 모폴로지를 관찰하여 중합온도를 올리는 것으로 분해속도

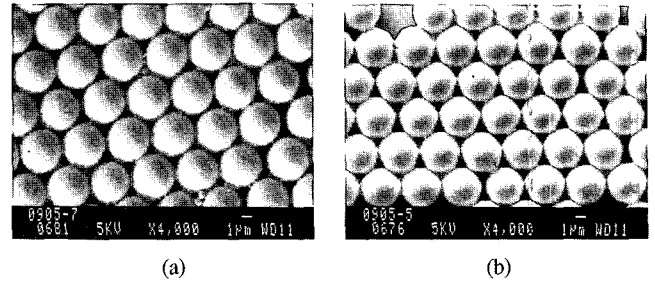


Figure 10. The SEM photographs of the PS/HDDA polymer particles with different swelling ratio at 25 °C: (a) S/R: 60 (C_i : 5.5) and (b) S/R: 40 (C_i : 5.2) ($\times 4000$).

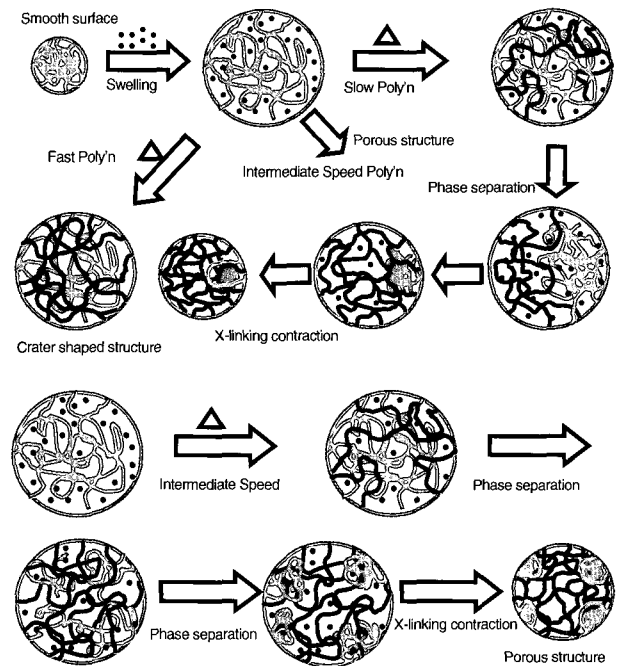


Figure 11. Schematic of the proposed model for the surface morphology change of the PS/HDDA polymer particle: (red: PS, blue: HDDA).

가 빠른 개시제를 사용하는 것과 같은 효과를 얻었다. 그리고 중합속도가 상대적으로 가장 빠른 UV 개시제 사용의 경우 Figure 10에서와 같이 표면이 매끈한 진구의 모폴로지를 나타내었다. 이와 같은 현상은 중합반응 속도가 지극히 빨라 상분리 현상이 일어나기도 전에 가교고분자가 완전히 형성되기 때문으로 생각된다. Figure 11에 이와 같은 현상을 도식적으로 나타내었다.

결론

본 연구에서는 분산중합 및 무유화제 중합으로 폴리스티렌 단분산 시드 고분자 미립자를 합성하고 이에 가교단량체인 HDDA를 일정 비율로 흡수시키고 이를 중합하여 단분산 가교고분자 미립자를 제조시 가교고분자 표면 모폴로지를 관찰하였다. PS(분산중합)/HDDA 계에서는 시드 고분자의 분자량 및 흡수율에 관계없이 항상 표면에 분화구 모양의 모폴로지가 관찰되었으나 PS(무유화제중합)/HDDA 계에

서는 분화구 모양의 모폴로지가 발견되지 않아 분산중합시에 분산제로 사용된 PVP가 분화구 모양의 모폴로지의 생성 원인임을 알았다. 또한 UV개시제 및 저온개시제를 사용 또는 반응온도를 높임으로써 중합반응 속도를 상분리 속도보다 빠르게 조절하여 가교고분자 미립자의 표면 모폴로지를 분화구형, 다공질형, 요철형 및 진구형 등으로 제어할 수 있음을 알았다.

참 고 문 헌

1. J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. J. Mical, E. D. Sudol, C. M. Tseng, A. Sitwanowicz, D. M. Kornfeld, and F. A. Vincente, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **5**, 231 (1984).
2. J. Ugelstad, *Macromol. Chem.*, **179**, 815 (1978).
3. J. Ugelstad, K. H. Kaggerad, F. K. Hansen, and A. Berge, *Macromol. Chem.*, **180**, 737 (1979).
4. T. Ellinsen, O. Aune, J. Ugelstad, and S. Hansen, *J. Chromatogr.*, **535**, 147 (1990).
5. M. Okubo, M. Shiozaki, M. Tsujihiro, and Y. Tsukuda, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 222 (1991).
6. M. Okubo and T. Nakagawa, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 853 (1992).
7. E. Vanzo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1687 (1972).
8. K. E. J. Barret, *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Wiley, London, 1975.
9. K. E. J. Barret, *Brit. Polym. J.*, **5**, 259 (1973).
10. Y. Almog and M. Levy, *J. Polym. Sci.*, **18**, 1 (1980).
11. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Brit. Polym. J.*, **14**, 131 (1982).
12. T. Corner, *Coll. Surf.*, **3**, 119 (1981).
13. K. P. Lok and C. K. Ober, *Can. J. Chem.*, **63**, 209 (1985).
14. C. K. Ober, K. P. Lok, and M. L. Hair, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **23**, 103 (1985).
15. C. K. Ober and K. P. Lok, *Macromolecules*, **20**, 268 (1987).
16. C. K. Ober and M. L. Hair, *J. Polym. Sci.*, **25**, 1395 (1987).
17. K. Ogino, H. Sato, K. Tsuchiya, H. Suzuki, and S. Moriguchi, *J. Chromatogr.*, **699**, 59 (1995).
18. A. Tuncel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 2291 (1999).
19. J. W. Kim, J. H. Ryu, and K. D. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, **279**, 146 (2001).