

Part 1 : Styrene과 COPS-I의 무유화공중합

이기창[†] · 추현승 · 하정미

경상대학교 공과대학 나노·신소재공학부 고분자공학과
(2014년 6월 23일 접수, 2014년 6월 30일 수정, 2014년 7월 1일 채택)

Part 1 : Soap-Free Emulsion Copolymerization of Styrene with COPS-I

KiChang Lee[†], HunSeung Choo, and JeongMi Ha

Department of Polymer Science and Engineering, School of Nano and Advanced
Materials, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received June 23, 2014; Revised June 30, 2014; Accepted July 1, 2014)

요약: 본 Styrene (ST)과 sodium 1-allyloxy-2-hydroxypropane sulfonate (COPS-I)의 무유화 공중합을 다양한 중합조건(ST, COPS-I, KPS, DVB의 농도 및 중합온도)하에서 실시하여, 165~550 nm 입자경 범위의 단분산 라텍스를 제조하였다. 일반적으로 COPS-I와 KPS의 농도, 중합온도, DVB의 농도 등의 변화는 고분자 입자수(입자경), 중합속도, 분자량, 제타전위 등에 밀접한 영향을 미침을 발견하였다. 입자수의 증가는 중합속도와 제타전위를 증가시켰으나 분자량은 감소하였다.

Abstract: Monodisperse poly[styrene-co-(COPS-I)] latices in the size range of 165~550nm were successfully prepared by soap-free emulsion polymerization with various polymerization conditions (Styrene, COPS-I, KPS, DVB concentrations and polymerization temperature). In general, the COPS-I and KPS, DVB concentrations and polymerization temperature were closely related to the polymerization rate and the number of particles, molecular weight, and zeta potential. The polymerization rate and zeta potential increased, but molecular weight decreased, with increasing in the number of particles.

Keywords: surfactant-free emulsion copolymerization, styrene, sodium 1-allyloxy-2-hydroxypropane sulfonate (COPS-I), the number of particles and molecular weight, polymerization rate

1. 서론

높은 표면전하와 큰 굴절률을 보유한 단분산 고분자입자는 광결정 분야에 많은 응용이[1-8] 기대된다. 높은 표면전하를 가지는 라텍스는 전기적 반발력에 의해 규칙적인 삼차원적 입자 배열성과 전기 영동성을 높이고, 고분자의 큰 굴절률은 광결정의 반사율을 증가시킨다[9-13]. 무유화중합은[14-18] 계면활성제의 첨가없이 이온성 개시제 또는 이온성 공단량체를[4,9,10,11,19-24] 사용하여 단분산성이 우수하고 높은 표면전하를 갖는 고분자 미립자를 제조하는 방법으로 최근에는 광학 또는 감지기능을 갖는 새로운 콜로이드 광결정 재료 [1-7] 제조에 사용되고 있다.

특히, 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid so-

dium salt solution (COPS-I) 이온성 단량체는 styrene (ST)의 유화공중합에 의해 100~400 nm 범위의 단분산 라텍스제조와 콜로이드 광결정제조에 관한 연구가 보고된바[9] 있으나, 무유화공중합에 의한 단분산의 표면전하가 높은 라텍스제조 및 광결정에 관한 보고는 별로 알려진 바가 없다.

본 연구에서는 다양한 중합조건하(ST과 COPS-I의 함량비 및 중합 온도의 조절, KPS와 DVB의 농도조절)에서 ST과 COPS-I의 무유화공중합을 행하여 중합속도, 입자경, 입자분포, 분자량, 라텍스의 전도도 및 제타전위, 유리전이온도를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 원료

Styrene (ST, Junsei)과 DVB (Divinylbenzene, 55%, Sigma-Aldrich)는 사용 전 inhibitor remover (Sigma-Aldrich,

[†]Corresponding author: KiChang Lee (kclee@gnu.ac.kr)

Table 1. Standard Recipe

Component	Ingredients	wt (%)
Monomer	ST	2.91
Functional Monomer	COPS-I	0.06 (2.0*)
Medium	DDI-Water	96.93
Initiator	KPS	0.10 (3.3*)
Total		100

*based on styrene monomer weight.

Table 2. Soap-free Emulsion Polymerization of ST

ST (wt%)	D_n (nm)	PSD	M_n ($\times 10^4$)	PDI
1.0	165	1.005	1.35	4.310
1.5	251	1.002	1.42	5.443
2.0	345	1.003	1.66	5.627
2.4	409	1.002	1.88	5.365
2.9	428	1.001	2.74	4.211

Polymerization condition: 70°C, 175 rpm for 6 hrs

St. Louis, MO, USA)를 통과시킨 후 질소로 퍼징하여 사용하였다. Sodium 1-allyloxy-2-hydroxypropane sulfonate (COPS-I, 40%, Sigma-Aldrich) 및 potassium persulfate (KPS, Junsei)는 정제를 하지 않고 그대로 사용하였다. 2차 증류수(DDI-Water)는 질소로 충분히 퍼징한 후 사용하였다.

2.2. 무유화중합

무유화중합은 교반기와 질소 주입구, 온도계, 응축기, 시료 추출 장치가 장착된 250 ml 4구 둥근 플라스크에서 진행되었으며[18], 자동 온도조절기에 의해 지정된 온도로 가열, 유지될 수 있도록 고안되었다.

Table 1은 본 연구에서 사용한 ST와 COPS-I의 무유화중합 기본 recipe이며, 70°C, 175 rpm의 중합 조건하에서 수행하였다.

우선 COPS-I 기능성 단량체를 2차 증류수에 용해한 후 중합기에 부가한다. 이어서 ST 단량체를 부가한 후 30분간 질소로 퍼징하면서, 반응기를 70°C로 승온한다. 반응기의 온도가 70°C가 되었을 때 KPS 개시제를 부가한 뒤 질소 분위기 하에서 6 h 동안 중합을 진행한다. 제조된 라텍스를 100 mesh 망으로 걸러 최종 라텍스로 한 후 중합을 종료한다.

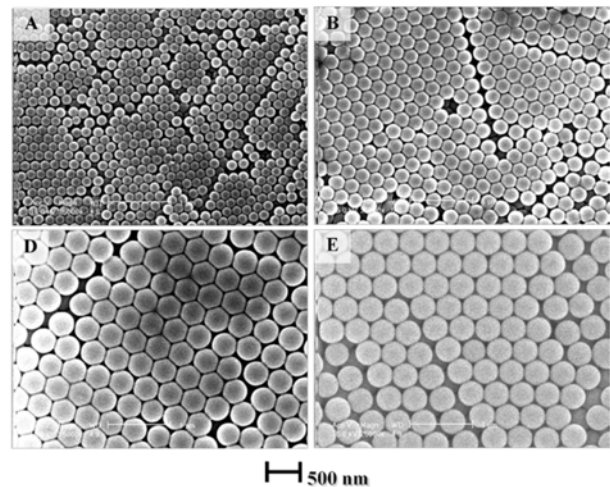


Figure 1. SEM images of polystyrene lattices A : 1.0, B : 1.5, D : 2.4, E : 2.9% in ST coccentration.

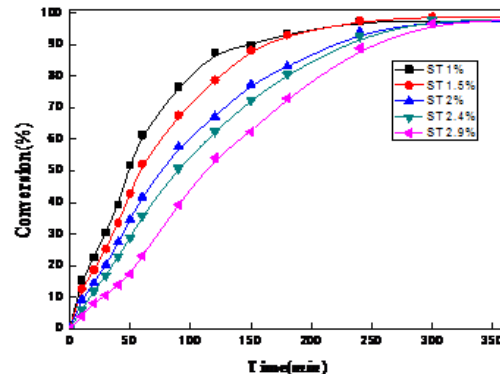


Figure 2. Conversion versus time curves with change of ST concentration.

2.3. 물성측정

본 연구에서 수행한 무유화중합의 중합시간-전환율 곡선은 중량법에 의해 측정하였다[18]. 라텍스 입자경과 입자분포도는 FE-SEM (Philips XL30S FEG)에 의해 촬영한 사진의 입자를 200개 이상 세어 수평균입자경(D_n)과 중량평균입자경(D_w), 입자경분포(PSD)를 측정하였다[18,24].

분자량 및 분자량 분포는 gel permeation chromatography (GPC, S-3010 System)를 이용하여 tetrahydrofuran (THF) 용제 하에 측정하였으며, differential refractometer detector를 통해, 25°C, 0.1 ml/min의 조건에서 진행하였다. 표준검정곡선은 6개(M_n 950, 2,830, 9,950, 28,950, 73,550, 204,400)의 polystyrene 표준시료가 사용되었다.

제타 전위는 동결 건조한 라텍스입자를 halocarbon/Isopar-G (1 : 1.7 vol : vol) 혼합용제 하에서 0.1%로 분산시켜 zeta-sizer (Nano-Z, malvern)를 이용해 측정하였다.

Table 3. Soap-free Emulsion Copolymerization of ST and COPS-I

COPS-I* (wt%)	D _n (nm)	PSD	Mn (× 10 ⁴)	PDI	Zeta-Potential (mV)	Conductivity (ms/cm)	Number of Particles (× 10 ¹⁴)
0	428	1.001	2.74	4.21	-72.1	2.11	0.59
2	241	1.002	1.89	5.64	-121.2	2.65	3.97
4	255	1.005	2.06	5.85	-107.1	2.75	3.41
6	265	1.005	2.17	5.43	-85.2	2.89	3.10
8	295	1.009	2.38	5.13	-77.4	2.94	2.31

Polymerization condition : ST 2.9%, KPS 3.3%*, 70°C, 175 rpm for 6 hrs, *Based on styrene monomer weight

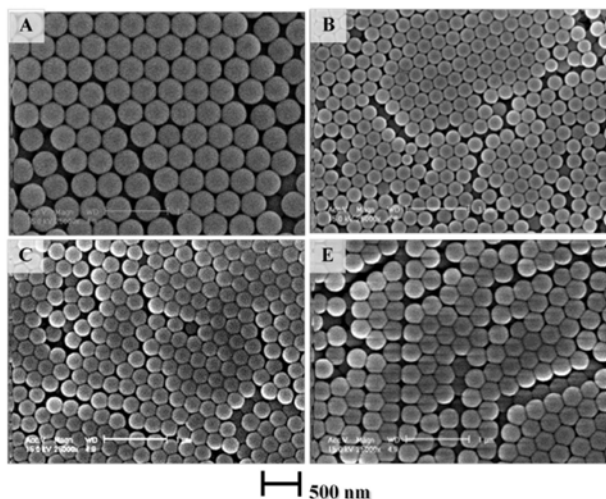


Figure 3. SEM images of poly[ST-co-(COPS-I)] latices A : 0, B : 2, C : 4, E : 8 in COPS-I (%).

라텍스의 전도도 측정은 2차 증류수에 대해 표준 상태로 검정된 conductivity meter (PH/Cond 720, WTW series, Inolab)를 이용하여 중합 완료 직후의 라텍스에 대해 상온에서 측정하였다.

고분자 라텍스의 유리전이온도(T_g)는 DSC (TAQ-10, TA Instruments, 10 °C/min)를 이용하여 0~200°C 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ST 단량체 농도의 영향

Figure 1과 Table 2는 ST 단량체의 농도를 1%에서 2.9 wt%까지 조절하여 제조한 라텍스 입자의 SEM 사진과 실험결과를 각각 보여준다. 본 연구의 유화중합은 모두 겔 생성이 없는 99% 이상의 전환율과 단분산의 라텍스미립자가 제조되었다. 일반적으로 ST 단량체의 함량이 증가함에 따라 라텍스입자경과 수 평균분자량은 각각 165에서 428 nm로, 1.35 × 10⁴에서 2.74 × 10⁴로 증가하였다.

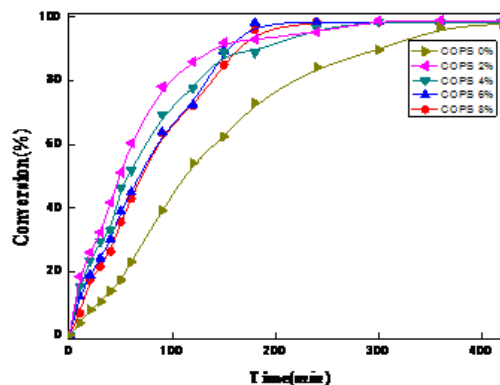


Figure 4. Conversion versus time curves for change of COPS-I concentration.

반면 중합속도는 ST 단량체의 함량과 반비례관계를 보이는데(Figure 2), 이는 ST의 함량이 증가함에 따라 총 중합입자개수의 감소와 자유라디칼/ST의 몰비 감소로 인해 나타나는 결과이다[17].

3.2. COPS-I 기능성 단량체농도의 영향

Table 3은 ST 단량체의 함량을 2.9 wt%로 고정하고 기능성 단량체인 COPS-I의 농도를 0~8%까지 조절하여 수행한 실험의 결과를 보여준다.

Figure 3은 COPS-I의 농도 변화에 따르는 라텍스 입자들의 SEM 사진으로 241~428 nm의 입자경범위를 가진 단분산 입자를 나타내었다.

수용성 단량체인 COPS-I는 우선 수상에 녹아있는 ST 단량체와 설페이트 라디칼과의 중합을 통해 sulfonate기가 풍부한 surface-active 올리고머가 생성된다. 이들 올리고머들은 임계사슬길이까지 자란 후 점차로 소수성화 되어 수상에 침전하여 입자전구체(precursor)를 생성한 후[19,23] 이들 전구체들의 회합에 의한 안정한 입자핵 생성과 함께 입자 생성 단계를 마친다. 이렇게 생성한 입자핵들은 주변으로부터 ST 단량체과 자유라디칼을 공급받으며 입자성장을 진행한다. 성장입자들의 콜로이드안정성은 입자 표면층에 위치하고 있는,

Table 4. Soap-free Emulsion Copolymerization with Change of KPS Concentration

KPS* (wt%)	D_n (nm)	PSD	M_n ($\times 10^4$)	PDI	Zeta-Potential (mV)	Conductivity (ms/cm)	Number of Particles ($\times 10^{14}$)
1.7	550	1.003	2.42	6.97	-77.4	2.04	0.34
3.3	241	1.002	1.89	5.64	-121.2	2.65	3.97
5.8	260	1.005	1.95	5.46	-99.1	3.55	3.16
6.7	302	1.009	2.19	5.24	-85.4	3.71	2.02

Polymerization condition : ST 2.9%, COPS 2%, 70°C, 175 rpm for 6 hrs

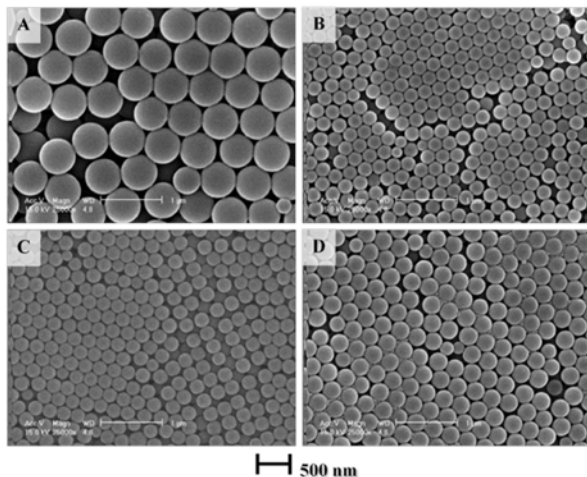


Figure 5. SEM images of poly[ST-co-(COPS-I)] latices with change of KPS concentration A : 1.7, B : 3.3, C : 5.8, D : 6.7%.

COPS-I로 제공받는 sulfonate 이온과 개시제로부터 오는 설페이트 이온의 정전기적 반발력에 기인한다.

2%의 COPS-I 기능성단량체의 부가는 약 6.7배의 입자수의 증가와 더불어 급격한 입자경의 감소(428 nm → 241 nm)를 야기하였다. 이는 수용성 단량체인 COPS-I가 수상에 존재하는 설페이트 라디칼과 반응하여 보다 많은 올리고머 라디칼 생성과 함께 안정한 입자핵 수를 늘리기 때문이다[19,23,24]. 이후 COPS-I 농도를 4~8%로 증가함에 따라 입자경은 다시 255 nm에서 294 nm까지 증가하였다. 이러한 경향은 이온성 단량체인 COPS-I의 농도가 증가함에 따라 전기 전도도로 표현되는 중합매디움의 이온강도가 증가하여 입자 안정성의 저하와 더불어 입자간의 회합에 의한 것으로 생각한다[10]. 중합속도는 총 입자 수에 영향을 받으며, 입자의 수가 가장 많은 COPS-I 2%의 중합속도가 가장 빠르고, 이후 입자 수 감소에 따라 중합속도는 점차 감소하였다(Table 3과 Figure 4).

일반적으로 유화중합에서의 분자량과 중합속도는 입자수에 비례한다고 알려져 있다[25]. 그러나 본 연

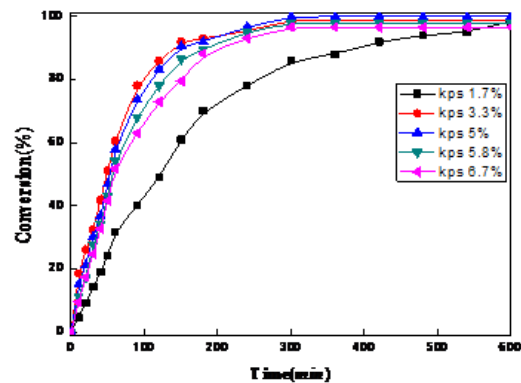


Figure 6. Conversion versus time curves for change of KPS concentration.

구의 경우 중합속도는 입자수에 비례하여 증가함을 보이나 분자량은 입자수에 비례하여 감소하였다. 즉, 입자경이 증가함에 따라 분자량이 증가하였다. 일반적으로 입자 생성 이후 입자성장 기간동안 입자당 존재하는 단량체 농도는 수상에 존재하는 단량체 방울로부터 공급받으며, 대부분 단량체로 포화된 농도이상에서 진행된다[25]. 본 연구에서 사용한 단량체 농도는 2.9%로 기존의 무유화중합의 단량체 농도에 비하여 현저히 낮은 편이며[14-24] 아마도 입자성장기간 동안 입자내 단량체 농도는 포화 농도 이하로서, 입자 내 단량체 농도는 입자경에 비례하여 증가할 것으로 생각한다.

라텍스입자들의 제타전위는 COPS-I의 도입으로 인한 입자경의 변화에 따라 -77.4~-121.2 mV로 변화하였다. 일반적으로 입자경의 감소는 입자표면적의 증가와 높은 제타전위를 나타내었다.

3.3. KPS 개시제 농도의 영향

Figure 5와 Table 4는 KPS 개시제 농도의 영향을 알아보기 위하여 1.7~6.7%로 조절하여 얻은 라텍스입자의 SEM 사진과 실험 결과를 각각 보여준다.

라텍스의 입자경은 KPS의 농도가 1.7~3.3%로 증가

Table 5. Soap-free Emulsion Copolymerization with Change of Polymerization Temperature

Sample	Temperature (°C)	D_n (nm)	PSD	M_n ($\times 10^4$)	PDI	Zeta-Potential (mV)	Number of Particles ($\times 10^{14}$)
A	65	509	1.002	2.46	6.37	-74.2	0.43
B	70	255	1.005	2.38	5.37	-107.1	3.41
C	75	233	1.004	1.84	5.35	-118.6	4.52
D	80	195	1.005	1.81	5.38	-122.6	7.66

Polymerization condition : ST 2.9%, COPS 4%, KPS 3.3%*, 70°C, 175 rpm for 6 hrs, *Based on the styrene monomer weight

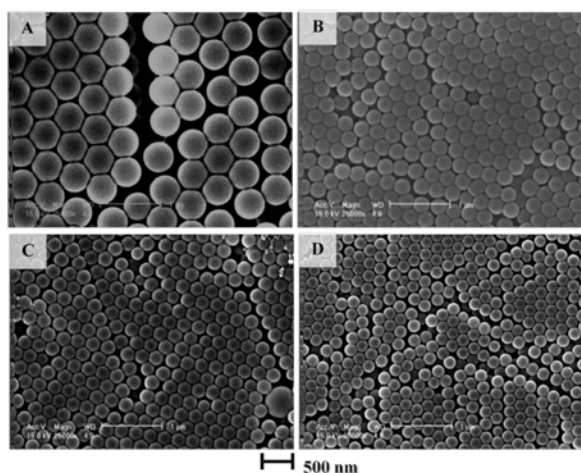


Figure 7. SEM images of poly[ST-co-(COPS-I)] latices with change of temperature A : 65, B : 70, C : 75, D : 80(°C).

함에 따라 550 nm에서 241 nm로 감소한 후, KPS의 농도가 6.7%로 증가함에 따라 302 nm로 재차 증가하였다. 개시제 농도가 1.7~3.3%로 증가함에 따라 보다 많은 설페이트 라디칼이 생성하며 궁극적으로 보다 많은 올리고머 생성과 많은 수의 입자핵을 생성한다. 이후 KPS의 함량이 증가함에 따라 중합매질의 이온강도가 증가하며 입자핵들의 회합으로 인한 입자경의 증가를 가져온다[10,17]. 본 연구에서의 중합속도는 생성한 입자수에 비례하여 증가하였으며 라텍스고분자의 분자량은 입자경에 비례하여 증가하였다(Figure 6 과 Table 4).

라텍스의 제타전위는 KPS의 농도변화에 따라 -77.4 ~ -121.2 mV로 변화하며, 입자표면적(입자경)이 제타전위에 큰영향을 미치고 있음을 보여준다.

3.4. 중합온도의 영향

Figure 7과 Table 5는 각각 중합온도의 영향을 알아보기 위해 중합온도를 65°C에서 80°C까지 조절하여 제조한 라텍스의 SEM사진과 실험결과를 보여준다.

일반적으로 중합온도가 증가함에 따라 입자경과 분자량은 감소함을 보이며, 중합속도는 증가하였다

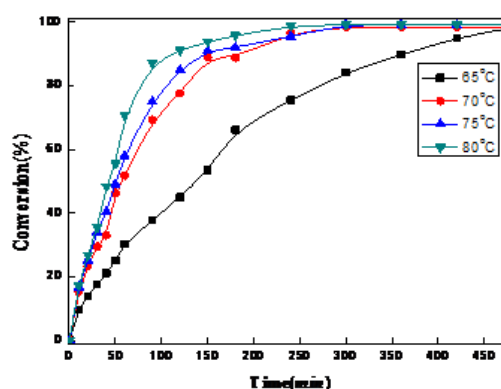


Figure 8. Conversion versus time curves for change of polymerization temperatures.

(Figure 8). 중합온도가 증가함에 따라 생성하는 자유라디칼수가 증가하며 보다 많은 올리고머 생성과 많은 수의 입자핵을 생성한다 또한, 성장 입자수 증가로 인한 중합속도의 증가를 가져온다[25].

중합온도증가에 따르는 분자량의 감소는 입자경의 감소로 인한 성장 입자내 단량체 농도의 감소효과와 더불어 자유라디칼수와 라디칼정지속도의 증가로 인한 성장 시간의 감소로 설명할 수 있다.

라텍스의 제타전위는 중합온도가 증가함에 따라 입자경감소로 인한 입자 표면적 증가와 동시에 -74.2 mV에서 -122.6 mV로 증가하였다.

3.5. DVB 가교제 농도의 영향

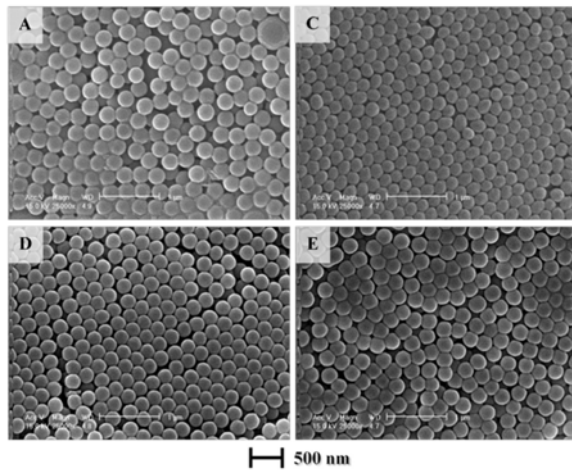
Figure 9와 Table 6은 가교제인 DVB의 함량의 영향을 알아보기 위하여 0~10%까지 조절하여 제조한 라텍스의 SEM 사진과 실험결과를 보여준다.

본 연구에서 제조한 가교라텍스는 0~10% DVB 농도범위에서 모두 구형의 단분산 라텍스가 제조되었다. DVB 농도가 0~5%까지 증가하면서 입자의 크기는 265 nm에서 195 nm로 감소하였다. 즉, 반응초기 DVB 가교제가 입자생성에 지대한 영향을 미침을 나타내고 있다. 중합초기 DVB의 부가는 입자생성에 필요한 임계길이에 도달하는 올리고머의 생성을 촉진할 것이며

Table 6. Soap-free Emulsion Copolymerization with Change of DVB Concentrations

DVB* (wt%)	D_n (nm)	PSD	Zeta-Potential (mV)	Number of Particles ($\times 10^{14}$)	T_g (K)
0	265	1.005	-85.2	2.99	375.1
2.5	237	1.009	-72.4	4.31	381.7
5	195	1.008	-72.6	7.91	389.8
7.5	248	1.004	-54.2	3.94	395.4
10	254	1.005	-34.4	3.73	397.9

Polymerization condition : ST 2.9%, COPS-I 6%, *Based on the styrene monomer, 70°C, 175 rpm for 6hrs,

**Figure 9.** SEM images of poly[ST-co-(COPS-I)] latices with change of DVB concentration A : 0, C : 5, D : 7.5, E : 10.0%.

이로 인해 반응성이 풍부한 DVB 농도의 증가는 빠른 시간 내에 수중에 침전하는 올리고머의 수의 증가와 더불어 입자핵의 수를 증가시킨다.

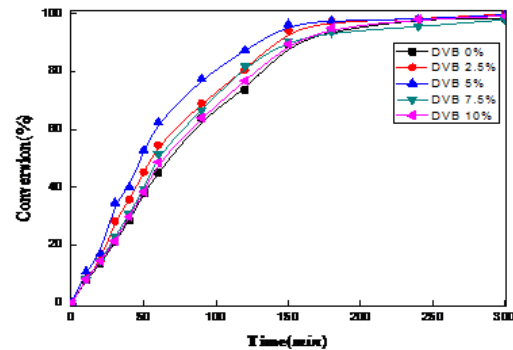
이후 DVB의 함량이 7.5~10%까지 증가하면서 더욱 더 증가한 입자 핵들간의 회합 및 응고현상으로 인해 입자수의 감소와 더불어 입자경이 195 nm에서 254 nm로 재차 증가하였다[26].

중합속도는 입자수에 비례하여 증가함을 보이며 (Figure 10), 5% DVB 농도 하에서 가장 큰 중합속도를 나타내었다. 가교라텍스고분자의 유리전이온도(T_g)는 DVB의 함량이 증가함에 따라 375.1 K에서 397.9 K까지 증가하였다.

라텍스의 제타전위는 DVB 농도가 증가함에 따라 -85.2 mV에서 -34.4 mV까지 감소하였다. 이는 DVB부가에 따라 표면에 위치한 이온성 작용기인 sulfonate기들이 입자내부로 묻혀진 때문으로 생각한다.

4. 결 론

다양한 중합조건(ST, COPS-I, KPS, DVB의 농도 및 중합온도의 영향)에서 ST와 COPS-I의 무유화공중

**Figure 10.** Conversion versus time curves for change of DVB concentration.

합을 행하여 콜로이드 광결정 제조에 사용할 165~550 nm 입자경 범위의 단분산 라텍스를 제조하였다.

1) ST 단량체 농도의 영향(1~2.9 wt%): ST의 함량이 증가함에 따라 라텍스입자경과 분자량이 증가하였다. 중합속도는 ST의 농도가 증가함에 따라 감소하였다.

2) COPS-I 기능성 단량체 농도의 영향(0~8 wt%): 2%의 COPS-I의 부가는 약 6.7배의 입자수의 증가와 입자경의 감소를 나타냈다. 4~8%로 증가함에 따라 중합매디움의 이온강도가 증가하여 입자경은 증가하였다. 중합속도는 총 입자 수에 영향을 받으며, 2%의 COPS-I 농도 하에서 가장 높은 중합속도를 나타내었으며 분자량은 입자경에 비례하여 증가하였다. 또한, COPS-I의 농도 증가에 따르는 입자경의 감소는 입자 표면적의 증가와 높은 제타전위를 나타내었다.

3) KPS 개시제 농도의 영향(1.7~6.7 wt%): 라텍스의 입자경은 KPS의 함량이 1.7~3.3%로 증가함에 따라 보다 많은 수의 입자핵 생성으로 550 nm에서 241 nm로 감소한 후, KPS의 함량이 6.7%로 증가함에 따라 이온강도의 증가로 인한 입자핵들의 회합에 의해 302 nm로 재차 증가하였다. 중합속도는 생성한 입자수에 비례하여 증가하였으며 라텍스고분자의 분자량은 입자경에 비례하여 증가하였다

4) 중합온도의 영향(65°C~80°C): 일반적으로 중합

온도가 증가함에 따라 입자경과 분자량은 감소함을 보이며, 중합속도는 증가하였다. 제타전위는 중합온도가 증가함에 따라 입자경감소로 인한 입자 표면적증가로 -74.2 mV에서 122.6 mV로 증가하였다.

5) DVB 가교제 농도의 영향(0~10%): 제조한 가교 라텍스는 모두 구형의 단분산 라텍스가 제조되었다. 반응초기 DVB가교제의 부가는 입자생성에 지대한 영향을 미치며 중합속도는 입자수에 비례하여 증가하였다. DVB의 함량이 증가함에 따라 가교고분자의 유리전이온도는 증가하였다(375.1 K → 397.9 K). 라텍스의 제타전위는 DVB 농도가 증가함에 따라 감소하였다(-85.2 mV → -34.4 mV).

본 연구에서 제조된 라텍스 입자는 단분산성과 150~550 nm의 입자경을 나타냄에 따라 향후 광결정 분야에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천 기술개발사업 중 풀 컬러 색변환 전자스크린을 위한 콜로이드 광결정 필름소재개발에 대한 3차년도 연구비(과제번호: 10041221)로 수행하였음에 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- Sanford A. Asher, Serban F. Peteu, Chad E. Reese, Ming Xiang Lin, and David Finegold, *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, 632 (2002).
- Vladimir L. Alexeev, Anjal C. Sharma, Alexander V. Goponenko, Sasmita Das, Igor K. Lednev, Craig S. Wilcox, David N. Finegold, and Sanford A. Asher, *Anal. Chem.*, **75**, 2316 (2003).
- V. L. Alexeev, G. G. Cano, and S. A. Asher, *NSTI-Nanotech.*, **2**, 196 (2006).
- T. S. Shim, S. H. Kim, J. Y. Sim, J. M. Lim and S.M. Yang. *Adv. Mater.* **22**, 4494 (2010).
- I. S. Lee, D. Y. Kim, J. H. Kal, H. Y. Baek, D. W. Kwak, D. Y. Go, E. J. Kim, C. J. Kang, J. Y. Chung, Y. L. Jang, S. W. Ji, J. H. Joo, and Y. J. Kang, *Adv. Mater.*, **22**, 4973 (2010).
- Christoph Fenzl, Stefan Wilfelm, Thomas Hirsch, and Otto S. Wolfbeis, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **5**, 173 (2013).
- M. G. Han, C. J. Heo, C. G. Shin, H. S. Shim, J. W. Kim, Y. W. Jin, and S. Y. Lee, *J. Mater. Chem.*, **C 1**, 5791 (2013).
- N. H. You and M. Ueda, *Polymer Science and Technology*, **24**, 374 (2013).
- Chad E. Reese, Carol D. Guerrero, Jesse M. Weissman, Kangtaek Lee, and Sanford A. Asher, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 76 (2000).
- F. SAUZEDDE, F. GANACHAUD, A. ELAÏSSARI, and C. PICHOT, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2331 (1997).
- Chad E. Reese and Sanford A. Asher, *J. Colloid Interface Sci.*, **248**, 41 (2002).
- K. Seigou, I. Takaaki, M. Shunei, K. Takenori, K. Ryu, K. Moriya, and N. Katsutoshi, *Kobunshi ronbunsh.*, **64**, 62 (2007).
- S. G. Kim, Y. G. Seo, Y. J. Cho, J. S. Shin, S. C. Gil, and W. M. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 1891 (2010).
- J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 464 (1974).
- Z. Song and G. W. Poehlein, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 486 (1989).
- Z. Song, G. and W. Poehlein, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 501 (1989).
- TANER TANRISEVER, OĞUZ OKAY, and INCI ÇETIN SÖNMEZOĞLU, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 485 (1996).
- K.C. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 1 (2013).
- G. W. Ceska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 427 (1974).
- X. Chen, Z. C. Cui, Z. M. Chen, K. Zhang, G. Lu, G. Zhang, and B. Yang, *Polymer.*, **43**, 4147 (2002).
- P. H. Wang and C.-Y. Pan, *Colloid Polym Sci.*, **280**, 152 (2002).
- A. Pich, Y. Lu, and H.-J. Adler, *Colloid Polym Sci.*, **281**, 907 (2003).
- L. Jin, Z. Liu, and Q. Xu, Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1111 (2006).
- F. Ganachaud, F. Sauzedde, A. Elai'ssari, and C. Pichot, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2315 (1997).
- G. Odian, principles of polymerization, 3rd ed: John Wiley and Sons, Chapter 4, P. 319 (1991).
- Tao Gong and Chang Chun Wang, *J. Mater Sci.*, **43**, 1926 (2008).