

단계적 유화중합에 의한 Composite Latex의 합성과 그 물성에 관한 연구 : 2. 2단계 중합의 반응속도와 분자량

이 미 경 · 김 광 ung · 문 탁 진*

한국과학기술연구원 고분자공정연구실 · *고려대학교 재료공학과

(1991년 4월 20일 접수)

A Study on Synthesis and Properties of Composite Latex by Stage-Emulsion Polymerization : 2. Second-Stage Polymerization Rate and Molecular Weight of the PS Polymerized in the Second-Stage

Mi-Kyung Lee, Kwang-Ung Kim, and Tak-Jin Moon*

Polym. Proc. Lab., Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box, 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

*Dept. of Materials Science, Korea University, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea

(Received April 20, 1991)

요 약 : 유화제를 사용하지 않는 유화중합법을 이용하고 potassium persulfate를 개시제로 하여, poly (methyl methacrylate) (PMMA) core 존재하에서 행하는 2단계 styrene 중합반응을 고찰하였다. 2 단계 중합반응 속도와 합성된 polystyrene의 분자량은 PMMA core 함량비가 클 수록 증가하였는데, 이는 반응입자 내에서의 단량체 비율이 작을 수록 "gel effect"의 효과가 커지기 때문이다. 2단계 반응시작 때 단량체가 모두 core 입자내에 존재하는 PMMA core/styrene 조성비 75/25와 50/50의 경우에는 반응 초기부터 "gel effect"의 영향을 받고 있었다.

Abstract : The second-stage styrene polymerization in the presence of poly(methyl methacrylate) (PMMA) core was evaluated. Surfactant-free emulsion polymerization was conducted with potassium persulfate as an initiator. The rate of polymerization and the molecular weight of polystyrene, polymerized in the second-stage, were observed to be increased with increasing amount of PMMA core. That might be explained by "gel effect". Reactions were affected by the gel effect from the beginning of the reaction, when the PMMA core/styrene ratios were 75/25 and 50/50.

서 론

단계적 유화중합을 이용하여 지름 1 μm 이하의 미세한 입자중에 2가지 이상의 고분자 성분을 포함하는

composite latex를 합성하는 것은 latex 공업이나 고분자 blending 기술면에서 매우 흥미있는 분야이다.¹⁻³ 그런데 대부분의 고분자들은 서로 상용성이 없으므로 2단계 중합반응중에 상분리되는데, 단량체

성분이나 조성, 반응조건등에 따라 inverted core-shell, polymeric oil-in-oil, raspberry, confetti-like 등과 같은 여러가지 이상 morphology를 나타내게 된다고 한다.^{4~6} 또한 최근에는 두개 조성 성분사이 반응기를 도입하여 반응중 일어나는 상분리 형상을 억제함으로써 향상된 물성을 가진 보다 미세한 분포의 고분자 혼합체를 합성하는 연구도 행해지고 있다.^{7~9}

이와 같이 현재까지의 단계적 유화중합에 관한 연구는 합성된 composite 입자의 morphology에 집중되어 왔다. 본 연구는 2단계 유화중합에 의해 micron 이하의 크기를 갖는 composite 입자를 합성함으로써 microblending에의 이용가능성을 알아보고자 하는 것으로, composite 입자 morphology에 관한 전보¹⁰의 연구에 이어 core 입자 존재하에서 행해지는 2단계 중합반응과 2단계에서 합성된 중합체의 분자량을 고찰하였다. 실험은 PMMA/PS계를 이용하여 행하였는데, core와 단량체의 비율을 변화시켜 중합반응을 고찰하는데 적합한 batch process가 용이한 system이기 때문이었다.

실 험

시 약

Methyl methacrylate(MMA)와 styrene 단량체는 공업용을 감압증류하여 사용하였다. 개시제인 potassium persulfate(KPS)와 chain transfer agent인 dodecyl mercaptan(DM)은 일급시약을 그대로 사용하였으며, 물은 증류하고 ion을 제거하였다.

Composite Latex의 합성

유화제를 사용하지 않는 유화중합법을 이용하여 poly(methyl methacrylate) (PMMA) core latex를 합성하고 이를 seed로 하여 몇가지 조성의 PMMA/PS composite latex를 중합하였다. 자세한 중합과정은 전보¹⁰의 PMMA/PS composite 중합방법에 따랐으며, Table 1에 중합조건을 정리하였다.

반응속도와 분자량의 측정

반응 시간에 따른 conversion은 일정한 시간 간격

Table 1. Polymerization Recipe

	PMMA PS homo-		PMMA core/PS		
	core	polymer	75/25	50/50	25/75
MMA(g)	99.2	—	—	—	—
DM(g)	0.8	—	—	—	—
St(g)	—	100	25	50	75
PMMA core emulsion(g)	—	—	537	357	179
KPS(g)	0.2	0.5	.125	.25	.375
Water(g)	600	600	138	292	446

〈Note〉 MMA : methyl methacrylate

DM : dodecyl mercaptan

St : styrene

KPS : potassium persulfate

을 두고 채취한 반응물의 고형분을 측정하여 계산하였다.

합성한 고분자 복합체의 분자량과 분포는 GPC (Waters, Model 441, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. 분자량 측정을 위한 시료는 가압여과장치를 이용하여 중합된 에멀전을 여과하고, 이온교환수로 수회 세척한 후 건조하였으며, tetrahydrofuran에 적정 농도로 녹여 준비하였다.

결과 및 고찰

2단계 styrene의 중합반응속도

Fig. 1은 PMMA core 존재하에서 행한 2단계 styrene 중합반응의 시간에 대한 conversion 결과로, PMMA core와 styrene의 조성비에 따라 비교한 것이다. 무유화 유화중합으로 합성한 PMMA core는 분자량이 매우 높아 가공성이 나쁜 문제가 있어 microblending에의 이용가능성이 적으므로 chain transfer agent(CTA)로 dodecyl mercaptan(DM)을 단량체의 0.8 wt % 첨가하여 분자량을 감소시킨 PMMA 입자를 core로 사용하였는데, Particle size analyzer (Autosizer IIc, Malvern, England) 측정결과 평균 입자크기는 지름이 450 nm였다. Core가 존재할 때의 중합반응은 homopolymerization에 비해 빠르게 진행되었으며, PMMA core 함량이 클 수록 반응속

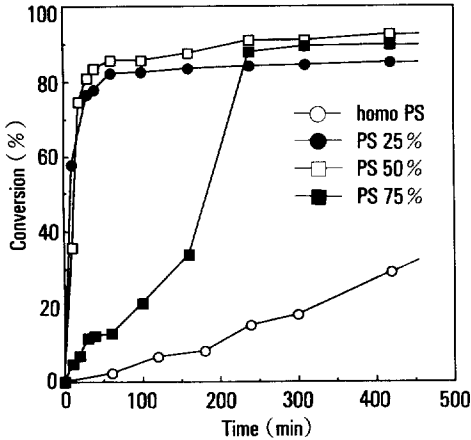


Fig. 1. Conversion-time curves of second-stage styrene polymerization for PMMA/PS latex composites.

도가 증가하는 경향이였다.

Styrene 단량체에 대한 PMMA core 함량비가 클수록 반응물 내의 PMMA 입자 갯수가 증가하는 조건에서 중합반응이 이루어졌으므로, PMMA core 함량의 증가에 따라 반응속도가 증가하는 현상은 우선 반응장소의 증가 때문으로 해석된다. 그러나 조성에 따라 반응장소는 일정한 비율로 증가한 반면 반응속도의 증가는 균일하지 않았으므로, 반응장소의 증가 외에 다른 변수의 영향이 고려되어야 할 것으로 생각된다.

Seed가 존재할 때의 반응은 핵생성 과정이 배제되어, 기본적으로 유화제의 존재가 반응에 영향을 주지 않으므로 Smith-Ewart 이론을 적용할 수 있을 것이다. 그런데 유화제가 첨가되지 않을 때에는 반응물 내의 입자갯수 농도(particle number density)가 유화제가 첨가된 경우의 1/100 수준으로 매우 낮으므로 일반적인 Case II 이론보다 Smith-Ewart Case III 이론¹¹을 적용하는 것이 타당할 것이다. 이 이론에 따르면 중합속도, R_p 는 다음과 같이 주어진다.

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_A} \left(\frac{\rho_A V_p}{2 k_t} \right)^{1/2} \quad (1)$$

k_p : propagation rate constant

k_t : termination rate constant

$[M]_p$: monomer concentration in polymer particles

ρ_A : rate of radical absorption

V_p : volume of polymer particles per unit volume

N_A : Avogadro number

반응 시간에 대한 styrene conversion의 log/log plot을 PMMA core/styrene 조성비에 따라 Fig. 2에 도시하고 반응초기의 기울기를 나타내었다. Styrene homopolymerization의 경우인 graph D는 기울기가 0.48 정도로 앞의 Eq. 1에서 k_p , k_t , $[M]_p$, ρ_A , N_A 가 일정함을 가정할 수 있는 조건에서의 기울기인 0.5와 근접한 값을 나타내었다. 그러므로 styrene homopolymerization의 경우, 성장반응 초기에는 반응장소의 부피 외에 다른 값들이 반응에 영향을 미치지 않는다고 해석할 수 있다.

한편 PMMA core가 존재할 경우에는 기울기가 1.0 이상으로 PMMA core가 없을 때와 같은 가정을 적용할 수 없었다. PMMA 입자내에서 styrene 단량체가 차지할 수 있는 부피에 대한 연구는 Cho와 Lee¹²에 의해 행해졌는데, PMMA core의 입자크기가 클수록, 반응온도가 낮을수록 큰 값을 보였다. 본 실험의 조건과 같은 450 nm 크기의 core를 사용하고 70°C에서 1시간 행한 경우 PMMA core 1g당 swelling되는 styrene 단량체 양이 1.2 g (5.33 mol/dm³에 해당) 이상이 된다. 따라서 PMMA core 성분이 45% 내외이면 styrene 단량체가 모두 PMMA core를 swelling시키는데 참여하게 되므로, PMMA core/styrene 조성비 75/25와 50/50는 반응이 시작될 때 단량체가 전부 PMMA core 입자내에 존재하게 될 것으로 여겨진다.

PMMA core/styrene 조성비 75/25와 50/50의 반응에서와 같이 단량체 droplet이 없을 때에는 conversion에 따라 반응장소에서의 단량체 농도가 감소하게 되므로, core 존재하에서의 반응속도를 고찰할 때에는 위의 Eq. 1에서 반응장소의 부피(V_p) 외에 반응장소에서의 단량체 농도와 종말속도상수(termin-

Table 2. The Relative Polymerization Rate (R_p) by Eq.(1)

PMMA/styrene	$[M]_p$	ρ_A	v	N	V_p	R_p	$[M]_0$	dx/dt^*	R_{exp}	$k_t(\text{rel.})$
75/25	0.537	0.5	0.929	1.5	1.394	$0.448 k_{25}^{-0.5}$	0.5	1.6	0.80	0.313
50/50	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	$1.0 k_{50}^{-0.5}$	1.0	1.0	1.0	1.0
25/75	1.077	1.5	1.013	0.5	0.507	$0.939 k_{75}^{-0.5}$	1.5	0.059	0.089	111.32

* dx/dt : the slope of conversion vs. polymerization time from Fig. 1.

$$R_p \propto [M]_p (\rho_A V_p / k_t)^{0.5} \quad (1)$$

(Note) $[M]_p$: monomer concentration in polymer particle

ρ_A : rate of radical absorption

v : volume per particle

N : total number of polymer particles

V_p : total volume of polymer particles per unit volume ($V_p = v \cdot N$)

k_t : termination rate constant

nation rate constant, k_t)가 매우 중요한 인자가 될 것이다.

Table 2에 Smith-Ewart 이론을 도입하여 중합반응 시작시점에서의 반응속도에 미치는 여러 인자들의 영향을 PMMA core/styrene 조성비에 따라 나타내고, 실험에 의해 측정된 초기 반응속도와 비교하였다. N_A 는 상수이며, k_p 는 PMMA core/styrene 조성비에 무관하게 일정하다고 가정하였다. $[M]_p$ 와 V_p , ρ_A 는 PMMA core/styrene 조성비 50/50인 경우의 값을 1로 하고, PMMA 1g 당 swelling되는 최대 styrene 단량체량을 1.2g으로 하여 상대 비교하였다. 반응 장소에서의 단량체 농도 $[M]_p$ 는 PMMA core/styrene 조성비 75/25인 경우에는 PMMA core 1g당 styrene 1/3g, 50/50인 경우에는 1g당 1g, 25/75인 경우에는 1g당 최대 단량체 농도인 1.2g이 흡수되는 중합조건에 따르고, PMMA core와 styrene 단량체의 비중을 각각 1.2g/ml, 0.9g/ml로 하여 계산하였다. 반응 radical의 흡수속도 ρ_A 는 개시제가 분해하여 형성되는 radical의 갯수에 비례할 것이다. 그런데 개시제는 styrene 단량체에 대해 일정한 비율로 사용하였으므로 PMMA core/styrene 조성비 50/50인 경우 ρ_A 값을 1이라하면 75/25인 경우에는 0.5, 25/75인 경우에는 1.5가 될 것이다. 또한 1개 중합입자의 부피인 v 는 $[M]_p$ 계산시와 같은 조건을 사용하여 계산하였으며, 반응에 투입된 PMMA core의 갯수를 고려하면 전체 중합입자부피

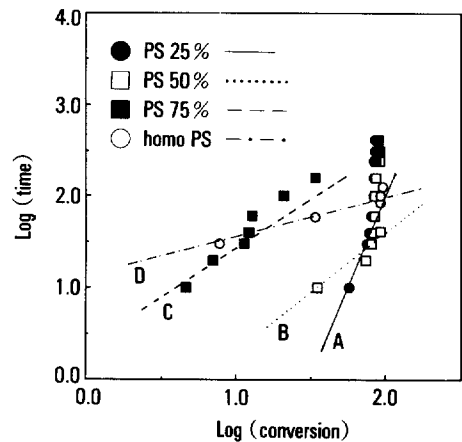


Fig. 2. Initial slope of log(time)-log(conversion) curves of second-stage styrene polymerization for PMMA/PS latex composites : slope=(A) 4.0 ; (B) 1.33 ; (C) 1.23 ; (D) 0.48.

V_p 를 결정할 수 있다. 이와 같이 계산한 반응시작시점의 반응속도를 PMMA core/PS 조성비 50/50의 경우를 1로 기준하여 Fig. 1 graph들의 기울기로 부터 얻은 초기 반응속도와 비교하면 상대적인 k_t 값이 계산되는데, PMMA core의 함량비가 클 수록 감소하며 단량체가 core에 완전히 흡수되는 시점에서 감소 정도가 클 수 있었다.

Table 3에 PMMA core/styrene 조성비에 따라 중합반응 시작시점의 중합 입자당 radical 갯수($\bar{n}$)의 계산값을 실었다. $\bar{n}$ 은 다음 Eq.2로 표현된다.¹³

Table 3. The Radical Number per Polymer Particle ($\bar{n}$) by Eq. (2)

PMMA core/ styrene	$[M]_0$ (mol l ⁻¹)	$[M]_p$ (mol l ⁻¹)	N (l ⁻¹)	$dx/dt \times 10^4$ (sec ⁻¹)	$\bar{n}$
75/25	0.40	2.66	2.18×10^{15}	9.60	126.1
50/50	0.80	4.95	1.45×10^{15}	5.95	126.3
25/75	1.20	5.33	0.73×10^{15}	0.35	20.6
0/100	1.60	5.33	1×10^{15} *	0.058	3.3

* estimated value based on ref. [12]

$$[M]_0 \frac{dx}{dt} = k_p [M]_p \frac{\bar{n}}{N_A} N \quad (2)$$

〈Note〉 k_p = 316 l/g mol sec [ref. 12]

N_A = 6.02×10^{23} /mol

N : particle number in unit volume

$[M]_0$: initial concentration of monomer

$[M]_p$: monomer concentration of polymer particle

dx/dt : slope of conversion vs. polymerization time from Fig. 1.

$$[M]_0 \frac{dx}{dt} = k_p [M]_p \frac{\bar{n}}{N_A} N \quad (2)$$

N : particle number in unit volume

N_A : Avogadro number

$[M]_0$: initial concentration of monomer

dx/dt : slope of conversion vs. polymerization time

Table 3의 $[M]_0$ 와 $[M]_p$ 값은 반응조건과 PMMA core와 styrene 단량체의 비중으로부터 계산된 것이며, dx/dt 는 앞의 Fig. 1 graph들의 초기 기울기로 부터 구하였다. 중합입자 갯수 N은 사용한 PMMA core의 입자크기가 450 nm라는 앞의 Autosizer 측정 결과와 반응초기의 PMMA core 투입량으로 부터 계산하였다. Table 3의 결과에서 보는 바와같이 중합 입자당 radical 갯수는 styrene homopolymerization 경우에도 3.3 정도로 Smith-Ewart Case II 이론에 의해 제안된 0.5 보다 커서 Case III 이론의 적용이 타당하였음을 확인하였으며, 반응초기 styrene 단량체가 모두 PMMA core에 흡수되어 있는 PMMA/styrene 조성비 75/25와 50/50의 경우 매우 큰 값을 나타내었다.

그런데 앞의 Eq. 1과 2의 적용에 있어서, 이들은 중합입자의 핵이 형성되어 있으며 $[M]_p = \text{constant}$, 즉 단량체 droplet이 존재하는 상태에서의 성장반응을 기술하는 것이다. 그러므로 PMMA core/styrene 조성비 50/50과 75/25와 같이 단량체 droplet이 존재하지 않는 계의 성장반응 속도를 표현하는 데에는 문제가 있으므로 반응시작 시점에서의 반응 속도만을 고찰하였다. 또한 이러한 계에서는 반응초기에 단량체 농도가 감소하므로 반응시작 시점에서의 반응속도는 Fig. 1 graph들의 초기기울기로 부터 얻은 값보다 클 것이므로 k_t 의 감소정도나 $\bar{n}$ 의 증가 폭이 Table 2,3에서의 결과보다 클 것으로 여겨진다.

PMMA core 함량이 클 수록 $\bar{n}$ 값이 증가하고 k_t 가 감소하는 결과는 “gel effect”로 설명할 수 있는데, 이는 radical chain polymerization에서는 일반적으로 나타나는 것으로 반응이 어느정도 진행되면 반응 속도가 급격히 증가하는 현상이다.¹³ 이러한 현상은 분자량이 증가하여 chain entanglement 형성이 가능하게 되면 분자의 확산이 어려워져서 diffusion-controlled 종말속도가 급격히 감소하기 때문에 나타난다. 특히 유화중합의 경우에는 중합반응이 입자내에서만 이루어지며 이들 입자내에서는 단량체에 대한 중합

Table 4. GPC Data of PMMA/PS Systems

	RI detector	UV detector			PS homo- polymer
	PMMA core	PS component in composite			
		PMMA core/PS			
		75/25	50/50	25/75	
$\overline{M}_n$	85,000	28,000	48,000	36,000	59,000
$\overline{M}_w$	121,000	965,000	870,000	474,000	325,000
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1.4	34.5	18.1	13.2	5.5

체의 비율이 높은 상태이므로 gel effect의 영향을 크게 받는다.^{15,16} 그러므로 PMMA core 함량이 클수록 gel effect의 효과가 크며, PMMA core/styrene 함량비 75/25와 50/50은 반응 초기부터 이의 영향을 받아 높은 반응속도를 나타내는 것으로 사료된다.

PMMA core 존재하에서 중합된 PS의 분자량

PMMA core와 PS homopolymer, PMMA core 존재하에서 중합된 PS의 분자량을 Table 4에 정리하였다. PMMA core 존재하에서 중합된 PS는 PMMA core와의 완전한 분리가 곤란하므로 PMMA 성분이 감지되지 않는 파장 254nm의 UV detector를 사용하여 실험하였다. PMMA core 존재하에 합성된 PS의 무게 평균 분자량 ($\bar{M}_w$)은 styrene homopolymer 보다 높은 값을 보였으며 PMMA core 함량이 많을수록 증가하였다.

Fig. 3에 PS homopolymer와 PMMA core 존재하에서 중합된 PS의 분자량 분포를 조성별로 도시하였다. 우선 styrene homopolymer의 분포를 살펴보면, polydispersity가 5.5로 비교적 컸으며 높은 분자량 영역에서 shoulder가 관찰되었다. 무유화 유화 중합에 의해 합성한 PS의 분자량에 관한 연구들을 살펴보면, 반응 초기에는 낮은 분자량의 분자만이 존재하며 반응이 진행됨에 따라 점차 높은 분자량 쪽으로 전체적인 분포가 이동하였다. 그런데 반응 진행 중 항상 어느 정도의 비율로 낮은 분자량의 분자가 존재하며, 반응이 끝난 후 bimodal 한 분자량 분포가 관찰되는 경우가 있었다.^{11,17,18} 이러한 분자량의 Bimodal 분포는 중합반응이 두가지의 다른 장소

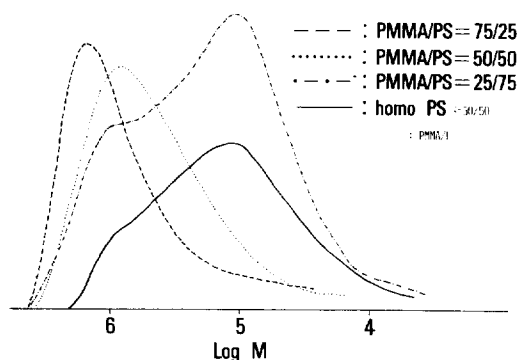


Fig. 3. Compositional dependence of molecular weight distribution of PS component for PMMA/PS latex composites.

에서 행해지기 때문에 나타나며, 낮은 분자량과 높은 분자량을 형성하는 중합 장소의 짝으로 입자 표면과 입자 내부, 수용상(aqueous phase)과 입자 내부,¹¹ 입자 표면과 입자중의 이상지역(anomalous region)¹⁷ 등이 고찰되고 있다.

PMMA core 존재하에서 중합된 PS의 분자량 분포를 살펴보면, 세가지 조성 모두 거의 동일한 elution volume에서 분리가 시작되었으며, PS 함량 25와 50 wt%의 경우 높은 분자량 영역에서 단일 분포를 보인 반면 PS 함량 75 wt%의 경우에는 styrene homopolymer와 비슷하게 두개의 peak를 나타내었다. PS 함량 25와 50 wt%의 경우에는 위에서 고찰한 바와 같이 중합이 시작될 때 styrene 단량체가 모두 PMMA core 내부에 흡수되어 존재하므로 gel effect의 영향을 받아 높은 분자량의 분자만이 중합되는 것으로 여겨진다. 반면 PS 함량 75 wt%의 경

우에는 PMMA core 내부에 흡수되지 않은 단량체 droplet이 존재하여 PMMA 입자로의 단량체 공급이 계속되므로, PMMA 입자내부에서 gel effect의 영향으로 높은 분자량의 분자가 합성됨과 함께 입자 표면에서 낮은 분자량의 분자가 계속 중합되는 것으로 보인다. 그러므로 분자량의 bimodal 분포를 가져오는 두가지 중합장소에 대한 Hearn^{11,17} 등의 고찰 중 입자의 표면과 입자 내부에서 중합되는 중합체의 분자량이 크게 다르다고 해석할 수 있을 것이다.

또한 PS homopolymer와 PS 함량 75 wt%의 높은 분자량의 shoulder 위치가 PS 함량 50 wt%의 분포와 비슷한데 비해 PS 함량 25 wt%가 이보다 높은 분포를 나타내었다. 이것은 PS homopolymer와 PS 함량 50과 75 wt%의 경우, 입자내부의 단량체 농도, 즉 높은 분자량의 중합체가 형성되는 위치에서의 단량체 농도가 비슷하여 비슷한 정도의 gel effect의 영향을 받는 반면에, PS 함량 25 wt%의 경우는 단량체 농도가 이들의 0.5-0.54 수준으로 낮으므로 gel effect의 영향이 커져 더욱 높은 분자량 분포를 나타낸 것으로 해석된다.

PMMA core 존재하에 합성한 PS의 분자량이 매우 높은 수준이었으므로 chain transfer agent로 DM을 첨가하여 분자량을 감소시키고자 하였는데, styrene 합성시 DM의 첨가 효과를 Table 5에 정리하였다. DM이 0.5 wt% 첨가되면 무게 평균 분자량과 polydispersity가 감소하였으나 DM이 더 이상 증량되어도 평균 분자량의 감소 효과는 작았으며 polydispersity는 오히려 증가하는 경향을 보였다. PMMA/PS 조성비 50/50의 분자량 분포인 Fig. 4로 부터 DM이 0.5 wt% 첨가된 경우 낮은 분자량 쪽으로 분포의 수평이동(즉 분자량이 큰 분자가 사라짐)이 일어남을 볼 수 있었다. 그러나 DM을 1.0 wt%로 증량하여도 더 이상의 수평이동은 일어나지 않고 낮은 분자량 영역의 상대적인 증가만이 관찰되었다. 반응 초기에는 DM에 의한 종말반응이 활발하여 낮은 분자량의 분자가 중합되나 반응이 어느 정도에 이르면 gel effect의 영향을 받게되므로 DM은 gel effect의 시작을 늦추는 작용을 할 뿐이라고 생각할 수 있겠다.

Table 5. Effect of Chain transfer Agent on Molecular Weight Distribution of PS Component Polymerized in Second-Stage

PMMA core/PS	CTA(%) [*]	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
50/50	0	48,000	870,000	18.1
	0.5	57,000	408,000	7.2
	1.0	49,000	374,000	7.6
25/75	0	36,000	474,000	13.2
	0.5	55,000	203,000	3.7
	2.0	50,000	212,000	4.2

^{*} chain transfer agent content of PS component

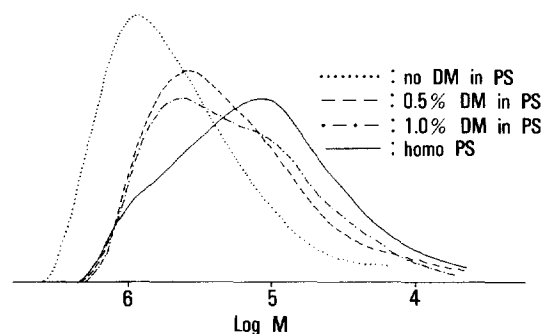


Fig. 4. Effect of chain transfer agent on molecular weight distribution of PS component for PMMA/PS=50/50 latex composite.

다. 그러므로 유화 중합의 경우 CTA를 첨가하여 평균 분자량과 분자량 분포를 조절하는 것은 어려운 일로 여겨진다.

결 론

유화제를 사용하지 않는 2단계 유화중합을 이용하여 poly(methyl methacrylate) (PMMA) core 존재하에서의 styrene 중합반응을 고찰함으로써 다음의 결론을 얻었다.

1. PMMA core 존재하에서 행하는 2단계 styrene 유화중합 반응속도는 1단계 반응에 비해 빠르며 core 함량비가 클 수록 증가하는 경향인데, 이는 “gel effect”로 설명할 수 있다.

2. PMMA core 존재하에서 합성된 polystyrene의 분자량은 core 함량비가 클수록 컸는데, 이 또한 단량체에 대한 core 중합체의 비율이 클수록 gel effect의 영향이 커진 결과이다.

3. 2단계 반응시작 때 단량체가 모두 core 입자내에 존재하는 PMMA core/styrene 조성비 75/25와 50/50의 경우에는 반응 초기부터 "gel effect"의 영향을 받고 있는 것으로 보인다.

4. Chain transfer agent를 첨가하여 2단계에서 중합되는 polystyrene의 분자량을 조절하는 것은 한계가 있다.

참 고 문 헌

1. T. Matsumoto, M. Okubo, and T. Imai, *Kobunshi Ronbunshu*, **31**, 576 (1974).
2. D. I. Lee, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prep.*, **43**, 622 (1980).
3. M. Okubo, M. Seike and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 383 (1983).
4. D. I. Lee and T. Ishikawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 147 (1983).
5. M. Okubo, Y. Katsuta, K. Inoue, K. Nakamae, and T. Matsumoto, *일본접착학회지*, **16**(7), 278 (1980).
6. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, **20**, 45 (1982).
7. J. Sionakidis, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1179 (1979).
8. M. S. Silverstein, Y. Talmon, and M. Narkis, *Polymer*, **30**(3), 416 (1989).
9. M. Okubo, S. Yamaguchi, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1075 (1986).
10. 이미경, 김광웅, 문탁진, *Polymer(Korea)*, 게재예정.
11. J. Hearn, M. C. Wilkinson, A. R. Goodall, and M. Chainey, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1869 (1985).
12. I. Cho and Kyung-Woo Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1903 (1985).
13. W-Y. Chiu and C-C Shin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2117 (1986).
14. G. Odian, "Principles of polymerization" 2th Ed., Wiley-Interscience, NY., 1981.
15. D. C. Sundberg, J. Y. Hsieh, S. K. Soh, and R. F. Baldus, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **165**, 327 (1981).
16. B. Harris, A. E. Hamielec, and L. Marten, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **165**, 313 (1981).
17. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2193 (1977).
18. S. S. Ivancev and A. V. Dmitrenko, *Plaste und Kautschuk*, **32**, 41 (1985).