

Styrene / Ionic Comonomer계 무유화제 유화중합 반응

박 이 순 · 임 용 진* · 장 진 규**

경북대학교 고분자공학과 · *염색공학과 · **금호석유화학(주) 연구소
(1989년 8월 5일 접수)

Emulsifier Free Emulsion Polymerization of Styrene/Ionic Comonomer System

Lee-Soon Park, Yong-Jin Lim,* and Jin-Gyu Chang**

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

**Dept. of Dyeing and Finishing, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea*

***Korea Kumho Petrochemical Co., Research Institute, Ulsan 680-180, Korea*

(Received August 5, 1989)

요 약 : Sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate(NaAMPS)를 공단량체, potassium persulfate를 개시제로 styrene의 무유화제 유화중합을 행하였다. Conversion 40% 이하에서 반응속도(R_p)에 대한 $[\text{NaAMPS}]^n$ 및 $[\text{KPS}]^n$ 의존성은 $n=0.449\sim 0.380$ 및 $n=0.237\sim 0.296$ 을 각각 나타내었으며, 입자수 밀도(N_p)에 대한 $[\text{NaAMPS}]^n$ 및 $[\text{KPS}]^n$ 의존성은 각각 $n=0.530$ 및 $n=0.395$ 를 나타내었다. Conversion 50%에서 80%사이 반응속도는 급격히 증가했으며, 중합된 라텍스의 입경분포는 bimodal type를 나타내었다.

Abstract : Emulsifier free emulsion polymerization of styrene was conducted with sodium 2-acrylamido-2methylpropane sulfonate(NaAMPS) as ionic comonomer and potassium persulfate(KPS) as initiator. The effect of concentration of NaAMPS and KPS on polymerization rate(R_p) of this emulsifier free emulsion polymerization was as follows : $[\text{NaAMPS}]^n$ where $n=0.449-0.380$ and $[\text{KPS}]^n$ where $n=0.237-0.296$ when the polymer conversion was below 40%. The dependence of polymer particle number density (N_p) on $[\text{NaAMPS}]^n$ and $[\text{KPS}]^n$ was $n=0.530$ and $n=0.395$, respectively, under the same polymer conversion range. The rate of polymerization showed a steep increase between conversion range of 50 to 80%. Also in this range the polymer particle size distribution exhibited a bimodal peak indicating partial agglomeration of latex particles.

서 론

최근 유화제를 사용하지 않는 유화중합(emulsifier free emulsion polymerization)에 관한 연구가 많이 보고되고 있다. 이러한 중합들은 다음과 같은 이유로 학문적 및 공업적 응용가치가 있다.^{1,2} 즉 라텍스(latex)로부터 필름이 형성될 때 emulsifier migration이 없으며, shear stability도 좋아진다. 또한 monodisperse한 입경분포가 얻어지므로 전자현미경, 광산란장치, 초원심분리기 등의 기기 뿐만 아니라 콜로이드 연구의 model system으로도 응용이 된다. 이러한 무유화제 유화중합은 Mastumoto와 Ochi³가 처음으로 potassium persulfate 만으로서 유화중합이 가능함을 발표한 후 각종의 친수성 단량체를 공단량체로한 무유화제 유화중합 반응에 대한 연구가 많이^{4,5} 행해졌다.

친수성 단량체로서 sulfonate기를 가지는 음이온 공단량체가 사용된 예로는 sodium *p*-styrene sulfonate, sodium 2-sulfoethyl methacrylate, sodium undecylenic isethionate 등이 알려져 있다.^{6,7}

이러한 친수성 공단량체들은 유화중합시 연속상인 수용액상(aqueous phase)에서 반응성 및 친수성의 정도가 달라지므로 무유화제 유화중합에서 서로 다른 중합반응 기동을 나타내게 된다.

본 연구에서는 공업적으로 많이 사용되고 있는 sulfonate 단량체인 sodium 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonate (NaAMPS)를 공단량체로한 무유화제 유화중합 반응의 거동을 고찰하였다.

실 험

시 약

Styrene 단량체는 동부석유화학(주)의 중합용 grade를 10% NaOH 수용액으로 3회 세척한 후 증류수로 중성이 될때까지 세척하여 중합금지제를

제거하고, 무수염화칼슘으로 탈수시킨 후, 질소 기류하에서 감압증류(50℃ / 25~27mmHg)하여 사용했고, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid(AMPS) 단량체는 Lubrizol사의 중합용 grade(2404)를 탈이온수에 녹인후 약 15℃의 water bath에서 10% NaOH 수용액으로 중화시켜 Orion Research사의 model 811 pH미터를 이용하여 pH 9.5인 NaAMPS 수용액을 제조하여 공단량체로 사용했다. Potassium persulfate(KPS) 및 sodium hydroxide는 Junsei 사의 시약급을, 중합반응에 사용된 물은 Millipore 정수장치를 통한 탈이온수를 사용하였다.

무유화제 유화중합반응

교반기, 콘덴서, 온도계 및 질소주입관이 장치된 1 l 사구플라스크에 질소기류하에서 정량의 탈이온수, NaAMPS 단량체 수용액 및 styrene 단량체를 가하고 paddle type의 기계식 교반기를 사용하여 380rpm으로 교반하면서 40℃에서 30분동안 preemulsion 시켰다. 중합조의 온도를 60℃로 승온시킨후 KPS 개시제 수용액을 주입하여 중합반응을 개시시켰고, 중합반응 온도는 60±0.5℃로 하였다. 중합수율의 측정은 Juang과 Krieger⁸의 방법을 따랐다. 즉 반응 시간에 따라 반응물 3~4ml을 주사기로 취하여 알루미늄 dish에 담아 칭량한 후 benzoquinone-methanol(0.15%, w/w sol'n) 용액 10ml을 넣어 중합반응을 중지시키고 100℃ 열풍건조기에서 항량건조시킨후, 중량법으로 중합수율을 구하였다.

라텍스의 입경, 입자수 밀도(N_p) 및 라텍스의 안정도 측정

라텍스의 입경 측정은 Malvern사(England)의 Autosizer IIc를 사용하였다. 라텍스 샘플의 전처리하는 중합반응이 완결된 경우는 라텍스 0.1~0.2 ml를 1ml의 탈이온수에 묶힌 후, 초음파 세척기를 이용하여 라텍스 입자를 고르게 분산 시키고, 샘플을 Autosizer sample cell에 넣어 Autosizer Optics unit의 pin hole을 150 μ m에서 적정농도로 조정하여 입경을 측정하였다. 중합수율이 낮은 라텍스

샘플의 경우는 먼저 반응기 내의 에멀전을 20ml 정도 취하여 benzoquinone-methanol 용액을 가하여 반응을 중지 시킨후 적량의 탈이온수를 가하여 희석하고 rotary evaporator를 사용하여 미반응 styrene을 제거한 후, 라텍스 입경을 위와 같은 방법으로 측정하였다. Autosizer의 microprocess에 의한 평균 입경은 z-average mean size(Dz)로 나타난다.

입자수 밀도(N_p)의 측정은 Autosizer의 size class에 따른 % number 입경분포를 나타낸 date printout으로부터 다음식을 사용하여 구하였다.⁷

$$\bar{D}_w = \frac{\sum N_i D_i^4}{\sum N_i D_i^3} \quad (1)$$

$$N_p = \frac{6\chi W_s}{\bar{D}_w^3 \rho_p W_w} \quad (2)$$

분포 data로부터 (1)식을 이용하여 \bar{D}_w 를 구하고 \bar{D}_w 값을 (2)식에 대입하여 물 1g당 입자수 (N_p)를 구하였다. (2)식에서 χ 는 수율, W_s 는 styrene 단량체의 무게, ρ_p 는 polystyrene의 밀도, W_w 는 물의 무게를 나타낸다.

중합이 끝난 라텍스의 안정도는 Maron Tester (Rickenseiki 사)를 사용하여 측정하였다. 즉 라텍스 샘플 75g을 Tester용기에 넣고 10Kg의 하중하에서 회전속도를 1000 rpm으로 조절하여 10분간 회전시킨다. 이렇게 처리된 라텍스 샘플을 80mesh 스텐레스 screen으로 여과한 후 항량 건조된 잔류 coagulum량의 전체 고형분 폴리머에 대한 %무게 비율로서 라텍스 샘플의 안정도를 나타내었다.

결과 및 고찰

교반속도의 영향

유화중합에 있어서 교반속도는 중합수율, 중합체의 분자량, 라텍스의 안정성 등에 영향을 미치는 중요한 인자의 하나이다. Styrene, 개시제, NaA-MPS 등을 포함한 중합조건을 일정하게 하고 교반속도를 310rpm에서 520rpm까지 변화시켰을 때 반응시간에 따른 중합수율의 변화를 Fig. 1에 도시

하였다. 중합수율은 반응초기에는 교반속도에 따라 거의 차이가 없으나 중합이 진행됨에 따라 교반속도에 따른 중합수율의 차가 크게 나타났다. Fig. 1로부터 1 l 사구 플라스크를 사용할 경우, 최적의 교반속도는 380rpm정도에서 나타남을 알 수 있다. 교반속도를 더 증가시키면 라텍스 입자들은 높은 shearing force로 인해 불안정해지며 교반봉에 부착되는 현상이 나타나고 따라서 중합수율도 저하된다. 380rpm에서 라텍스 입자들의 부착은 관찰되지 않았으며 라텍스 안정성도 우수하여 이 교반속도를 다음의 중합반응에 이용하였다.

NaOH첨가와 라텍스의 안정성

AMPS단량체를 중화시키고 pH를 9.5로 맞추후 NaOH 수용액을 첨가했을 때 라텍스의 안정성과 중합반응에 미치는 영향을 검토했다. Table 1에 중합조건과 NaOH 수용액의 첨가량에 따른 입경과 라텍스의 안정성이 나타나 있다. NaOH 수용액을 첨가함에 따라 입경의 증가 및 라텍스 안정성의 증가가 관찰되었다.

그러나 Fig. 2에서 보듯이 중합속도는 NaOH

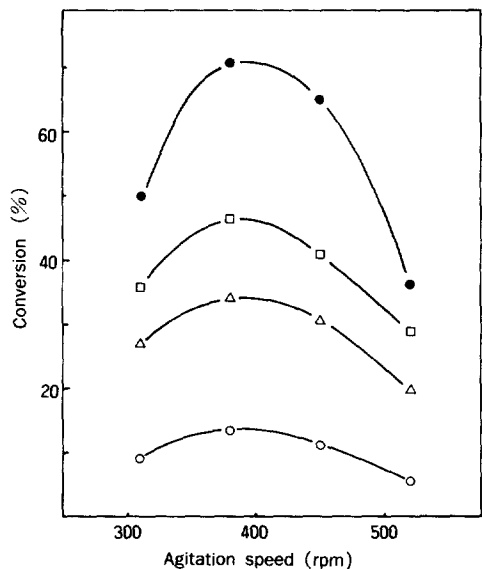


Fig. 1. Effect of polymer conversion on agitation speed (rpm): 120 min. (○), 240 min. (△), 300 min. (□), 360 min (●).

Table 1. Effect of Added NaOH Solution on the Emulsifier Free Emulsion Polymerization

Run Number	1	2	3
Styrene, ml	120	120	120
NaAMPS, Aq. sol'n ^a ., ml	20	20	20
KPS, Aq. sol'n ^b ., ml	50	50	50
WATER, ml	605	600	595
NaOH, Aq. sol'n ^c ., ml	5	10	15
D, z-ave., °A	3161	3961	4932
Emulsion stability (%) ^d	2.22	0.16	0.11

^a NaAMPS Aqueous Soutlion : 0.0553 g / ml H₂O

^b KPS Aqueous Solution : 0.0167 g / ml H₂O

^c NaOH Aqueous Solution : 0.0002 g / ml H₂O

^d Maron Test Method.

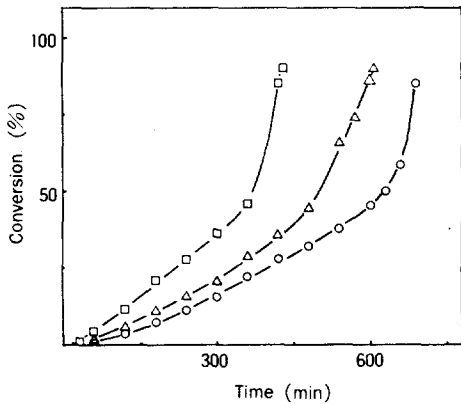


Fig. 2. Time-conversion curve of emulsifier-free emulsion polymerization of styrene with added NaOH soultuion: run 1 (□), run 2 (△), run 3 (○). of Table 1.

수용액을 첨가함에 따라 현저히 감소함을 알 수 있다. 따라서 0.02% NaOH 수용액 약 10~15ml를 첨가하는 범위에서 다음의 중합반응에 적용하였다.

이온성 공단량체 AMPS 농도의 영향

무유화제 유화중합에 있어서 이온성 공단량체 (ionic comonomer)의 이상적인 역할은 통상의 유화중합에서 사용되는 유화제 농도와 유사한 소량을 첨가하여도 주 단량체의 안정된 유화중합을 유도하는 것이라고 할 수 있다. 이것은 NaAMPS와 같은 공단량체가 particle nucleation 혹은

growth 단계에서 styrene(주 단량체)와 공중합하거나 단독중합에 의해 라텍스 입자표면에 유화제의 역할에 상당하는 이온전하(ionic charge)를 제공해 주기 때문에 가능하다.

Goodall⁹ 및 Goodwin¹⁰ 등에 의하면 "styrene-KPS-water"와 같이 이온성 혹은 친수성 공단량체를 사용않고 개시제(KPS)에 의한 sulfate기의 안정화에만 의존하는 경우는 라텍스의 고형분을 10% 이상 올리기가 어렵다고 알려져 있다. 그러나 NaAMPS와 같은 소량의 이온성 공단량체를 첨가하면 라텍스의 고형분을 15~20%까지 증가시켜도 안정화된 유화중합이 가능하게 된다. 이때 이온성 공단량체, 혹은 기타 친수성 공단량체들은 그 자체의 반응성, nucleation mechanism, 친수성의 정도 등에 따라 무유화제 유화중합 반응의 거동에 영향을 미치게 된다.^{6,11}

Styrene, KPS, 라텍스 고형분(약 15%), NaOH 첨가량, 반응온도(60°C) 및 교반속도(380rpm)등의 중합조건을 고정하고 NaAMPS의 농도를 변화시킬 경우의 반응조건, 입경 및 입자수(N_p)의 변화가 Table 2에 나타나 있다. 또 NaAMPS 공단량체의 농도 변화에 따른 중합수율-중합시간의 관계가 Fig. 3에 나타나 있다.

Table 2에서 NaAMPS의 농도가 증가함에 따라 라텍스의 입경은 감소하고 입자수(N_p)는 증가하므로 NaAMPS가 유화제의 대응역할을 비교적 잘

Table 2. Recipes of Kinetic Run : (A) Series with Variation of Comonomer (NaAMPS) Content

Run number	A1	A2	A3	A4	A5
Styrene, ml	120	120	120	120	120
NaAMPS, Aq. sol'n ^{a)} , ml	20	35	50	75	100
KPS, Aq. sol'n ^{b)} , ml	25	25	25	25	25
WATER, ml	620	605	590	565	540
[NaAMPS], 10 ⁻² mol / 1H ₂ O	0.71	1.25	1.78	2.68	3.58
NaOH, Aq. sol'n ^{c)} , ml	15	15	15	15	15
TSC, %	15.28	15.39	15.50	15.69	15.89
D, z-ave., °A	3908	3713	3585	3253	3049
N _p , 10 ¹² / ml H ₂ O	0.65	0.74	1.03	1.28	1.43

^{a)} NaAMPS Aqueous Solution : 0.0553 g / ml H₂O

^{b)} KPS Aqueous Solution : 0.04 g / ml H₂O

^{c)} NaOH Aqueous Solution : 0.0002 g / ml H₂O

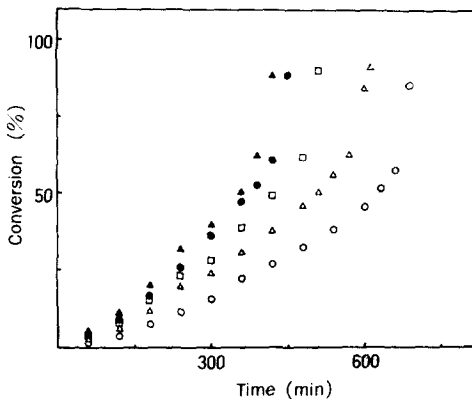


Fig. 3. Time-conversion curve: A series with variation of comonomer content: A1 (○), A2 (△), A3 (□), A4 (●), A5 (▲) of Table 2.

하고 있음을 볼 수 있다. 그러나, Fig. 3에서 보듯이 NaAMPS 첨가시 초기 저농도에서는 중합수율이 현저하게 증가하다가 NaAMPS의 량을 점점 더 증가함에 따라 중합수율-시간의 곡선이 겹쳐 지게 되는 현상을 보인다. 이것은 NaAMPS 자체가 수용액상에서 homopolymerization이 가능하고 또 styrene과의 공중합의 경우에도 NaAMPS의 비율이 증대하면 물에 완전히 녹는 oligomer들이 생성되므로 NaAMPS의 농도가 $3.58 \times 10^{-2} \text{ mol / l H}_2\text{O}$ (sample, A5) 이상인 경우 유화제 대응으로서의 역할보다 polyelectrolyte로 작용하여 salt를 첨가해 주는 것과 같은 영향을 나타내기 때문이

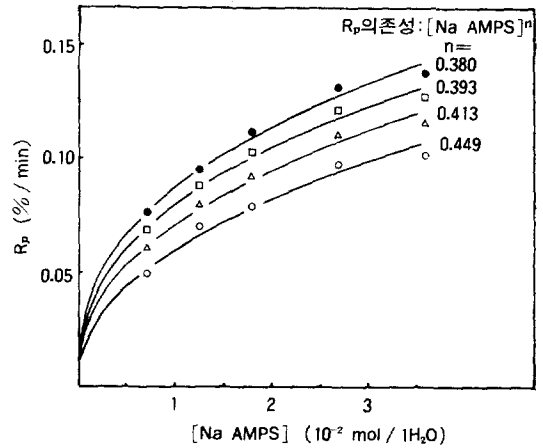


Fig. 4. Polymerization rate (R_p) vs. NaAMPS comonomer content at different conversion level: (○) conv. 10%, (△) - 20%, (□) - 30%, (●) - 40%

다. 따라서 sample A5의 경우 polyelectrolyte에 의한 charge shielding 효과로 인하여 라텍스의 안정도가 저하되며 coagulum이 형성되어 교반축에 coagulum이 부착되는 현상이 관찰되었다. 공단량체 NaAMPS의 농도에 따른 중합속도(R_p ; %/min)는 Fig. 3의 중합수율-시간의 그래프로부터 $X(\text{conversion}) = At + Bt^2$ 형의 fitted conversion curve를 미분하여 얻었다. 또 입자수(N_p)의 $[\text{NaAMPS}]^n$ 의존성을 Fig. 5에 나타내었다. 유화제를 사용한 일반적인 유화중합의 경우 중합속도(R_p)는 식(3)으로 나타낸다.

$$R_p = K_p [M_p] \left(\frac{\langle n \rangle N_p}{N_A} \right) \quad (3)$$

여기에서 $[M_p]$ 는 폴리머 입자내의 단량체의 농도를 나타내고 N_p 는 입자수, N_A 는 Avogadro 수, $\langle n \rangle$ 는 폴리머 입자내(size별로 평균된)의 평균 radical의 수(즉 이중평균을 취한)를 나타낸다. 또 Batch polymerization 방법을 사용하였을때 $\langle n \rangle = 0.5$ 인 Smith-Ewart case 2의 경우 입자수(N_p)는 식(4)로 나타낸다.

$$N_p = K \cdot R_i^{0.4} [S]^{0.6} \quad (4)$$

$$R_i = 2fK_d [I] \quad (5)$$

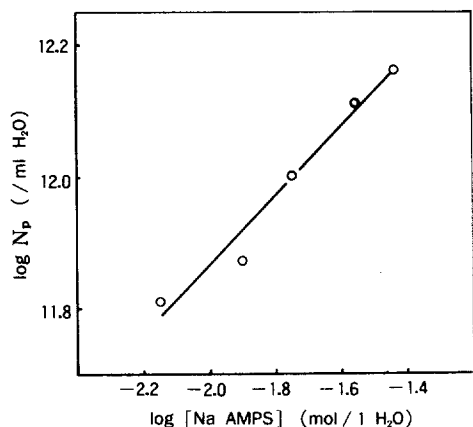


Fig. 5. Logarithmic plot of particle number density (N_p) vs. NaAMPS concentration for A series.

여기에서 R_i 는 개시반응속도, $[S]$ 는 유화제 농도, f 는 개시제 효율, K_d 는 개시제의 분해속도상수, $[I]$ 는 개시제의 농도를 나타낸다. Fig. 5에서 입자수(N_p)의 $[NaAMPS]^n$ 의 의존성을 보면 최소자승법으로 구한 계수 n 은 0.530으로 통상의 유화제를 사용한 경우인 식(4)의 계수 0.6에 가까운 값을 나타내고 있으므로 공단량체 NaAMPS가 유화제의 역할을 비교적 잘하고 있음을 알 수 있다. 그러나, 중합속도(R_p)의 $[NaAMPS]^n$ 의 의존성은 Fig. 4에서 보듯이 중합수율이 10%일때 계수 $n=0.45$ 에서 수율이 40%일때 $n=0.38$ 로 수율이 높아짐에 따라 감소하는 경향을 보이는데 이것은 수율이 증가함에 따라 입경이 커지며 따라서 Smith-Ewart case 2로부터 벗어남에 기인 한다고 생각된다.

개시제 농도의 영향

주 단량체 styrene, 이온성 공단량체 NaAMPS, NaOH첨가량 등을 고정하고 개시제 KPS를 변화시킨 반응조건, 입경 및 입자수(N_p) data를 Table 3에 나타내었다. Table 3으로부터 유화제를 사용한 통상의 유화중합에서와 같이 개시제의 농도가 증가함에 따라 입자수(N_p)는 증가하고 입경은 감소함을 알 수 있다. 앞서 NaAMPS를 변화시킨 실험에서와 같이 각 중합수율 단계에 있어서 개시제 농도변화에 따른 중합속도(R_p)의

Table 3. Recipes of Kinetic Run : (B) Series with Variation of Initiator (KPS) Content

Run number	B1	B2	B3	B4
Styrene, ml	80	80	80	80
NaAMPS, Aq. sol ^a , ml	50	50	50	50
KPS, Aq. sol ^b , ml	34	50	60	80
NaOH, Aq. sol ^c , ml	10	10	10	10
WATER, ml	626	610	600	580
[KPS], 10 ⁻³ mol / 1H ₂ O	2.93	4.31	5.17	6.90
TSC, %	10.54	10.61	10.63	10.65
D, z-ave., °A	2953	2867	2787	2688
N_p , 10 ¹¹ / ml H ₂ O	5.63	6.53	7.03	7.97

^a NaAMPS Aqueous Solution : 0.0737 g / ml H₂O

^b KPS Aqueous Solution : 0.0167 g / ml H₂O

^c NaOH Aqueous Solution : 0.0002 g / ml H₂O

영향을 Fig. 6에 나타내었다. 중합속도(R_p)의 $[KPS]^n$ 의존성은 Fig. 6에서 보듯이 중합수율이 10%일때 $n=0.24$ 이고 중합수율이 40%일때 $n=0.30$ 으로 중합수율이 증가함에 따라 n 값이 증가하는 경향을 나타낸다. 또 입자수(N_p)의 개시제 농도에 대한 영향이 Fig. 7에 나타나 있는데, 최소 자승법으로 구한 $[KPS]^n$ 의 계수 $n=0.395$ 로서 유화제를 사용한 통상의 유화중합 경우인 식(4)의 계수 0.4와 매우 근사한 값을 나타내었다.

무유화제 유화중합의 거동(nucleation 및 particle growth mechanism)

무유화제 유화중합반응의 거동을 관찰하기 위해 샘플 B1을 중합시간에 따라 중합수율, 입경(D_z), 및 입자수(N_p)를 구하여 Fig. 8에, 그리고 conversion에 따른 입경분포를 Fig. 9에 각각 나타내었다. Fig. 8을 보면 중합수율은 처음 서서히 증가하다가 conversion 약 50%를 지나면서 급격히 증가함을 보인다. 입자수(N_p)는 conversion 약 50%까지는 거의 일정하나, 50% 이상부터 감소하기 시작하고 입경(D_z)은 서서히 증가하다가 conversion 50%를 지나면서 급속한 증가를 나타내었다. 무유화제 유화중합반응에서 nucleation mechanism에 의한 이론으로는 공단량체가 styrene과 수용액상에서 공중합하여 성장하다가 분자량이 커져서 용해도가 낮아지면 코일상을 이루고 침전하여 입자를 이루게 된다는 homogeneous nucleation설¹²과 KPS개시제만으로 된 무유화제 유화중합⁹ 또는 styrene과 sodium methallyl sulfonate와 같이 수용액상에서 reactivity가 크게 다를때 관찰되는 micellar nucleation 설¹¹ 및 두 경우가 혼합된 mechanism으로 일어난다는 설이 있다.⁷

본 연구의 경우는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 입자수(N_p)가 통상의 유화제를 사용한 유화중합의 경우와 유사한 $[KPS]$ 개시제 농도의 약 0.4승에

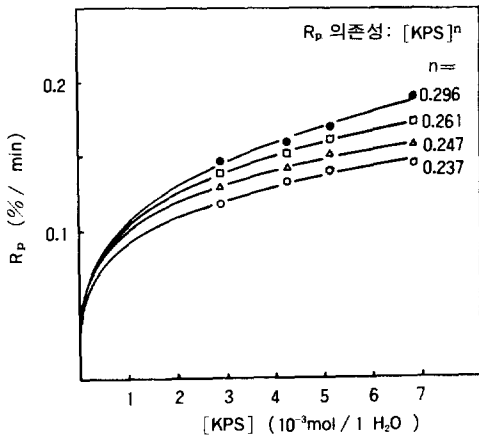


Fig. 6. Polymerization rate (R_p) vs. initiator (KPS) concentration at different conversion level: \circ conv. 10%, \square conv. 30%, \triangle conv. 20%, \bullet conv. 40%.

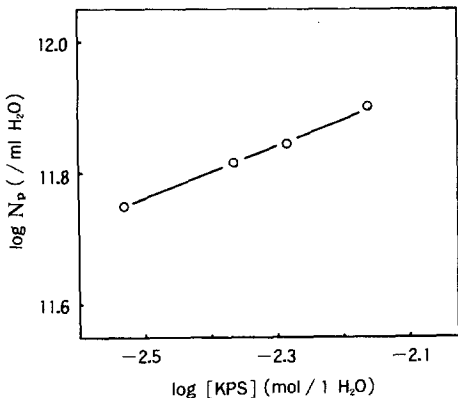


Fig. 7. Logarithmic plot of particle number density (N_p) vs. KPS concentration for B series of Table 3.

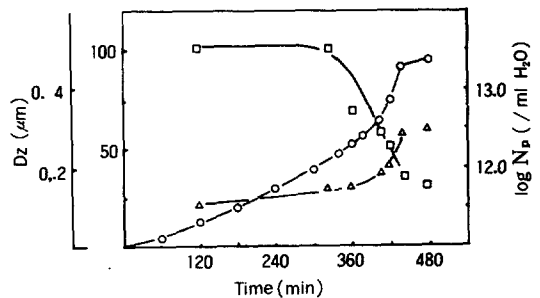


Fig. 8. Particle number density (\square), diameter (\triangle), and conversion (\circ) vs. reaction time for kinetic run (B1).

의존함을 볼때, 그리고 입자수(N_p)가 중합수율 10% 미만의 중합초기부터 50% 정도까지 거의 일정함을 볼때, 두번째의 경우인 micellar nucleation mechanism이 작용하고 있다고 생각된다. Fig. 8에서 보듯이 중합수율 곡선의 특이한 점은 중합수율이 약 50%에서 80%사이에서 급격히 증가하는 현상을 보이는 것으로서 이것은 sample B1 뿐만 아니라 나머지 sample에서도 같은 현상

이 관찰되었다. 이것은 입경이 커짐에 따라 성장하는 polymer particle 내로 styrene 단량체의 유입이 점차 어느 특정한 경로로만 흐르게 되는 gradient polymerization 단계를 거쳐 나중에는 중합반응이 polymer particle의 외피에서만 진행되는 shell part polymerization 현상이 나타난다고 보면 설명이 가능하다. 이러한 과정을 통하여 polymer particle이 급격히 팽창하게 되면 통상의

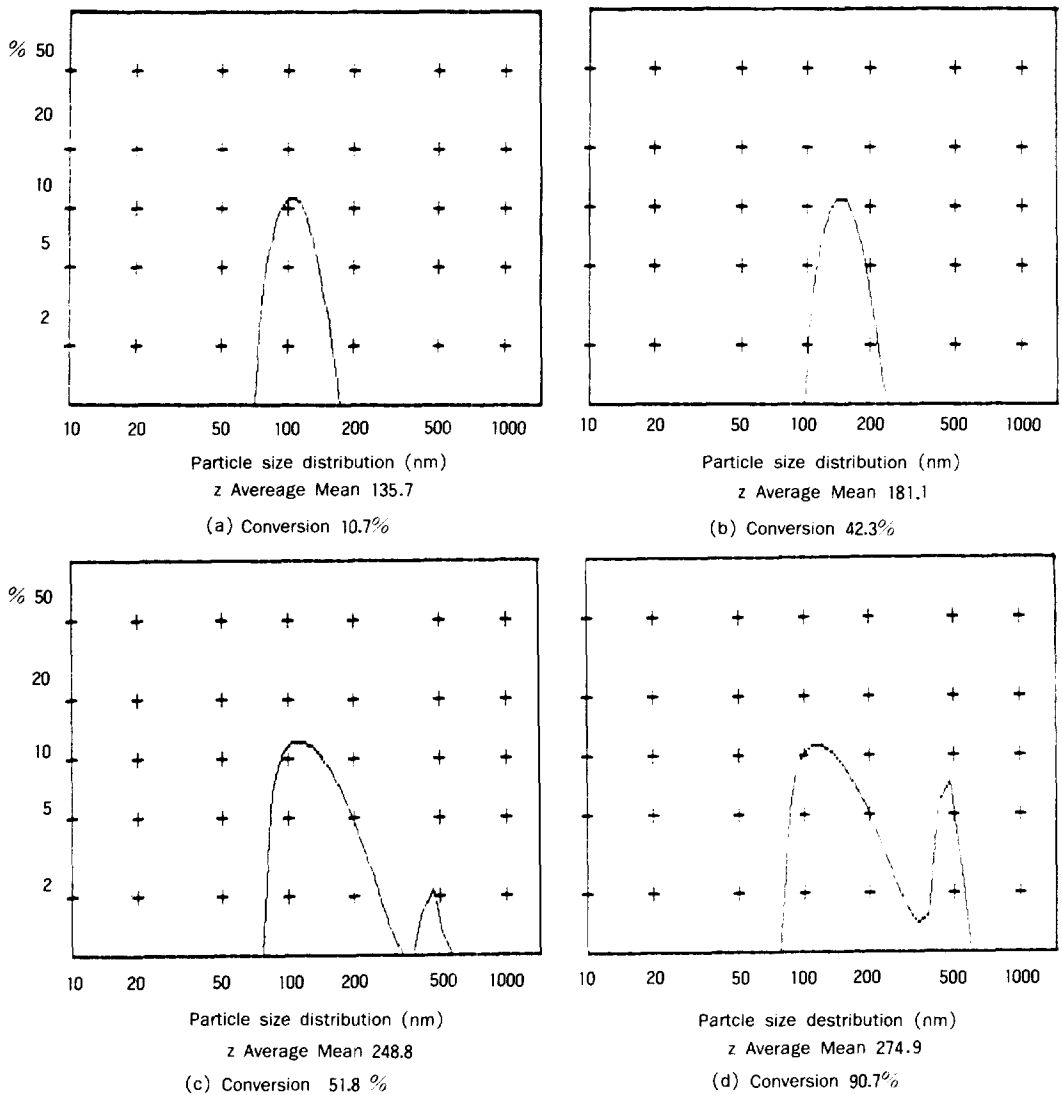


Fig. 9. Particle size distribution of kinetic run (B1) at different conversion level.

유화제를 사용한 유화중합과는 달리 unactivated 된 micelle들에 유보된 유화제들이 없으므로 무유화제 유화중합의 경우는 polymer particle들의 안정성이 급속히 감소하여 coagulation이 일어나고 이때 상당히 큰 입경을 가진 입자들이 생겨나게 된다. 이러한 과정은 Fig. 9에서 보듯이 conversion 50% 이상에서 입경분포가 bimodal peak를 보이는 현상으로부터 알 수 있다. 따라서 Fig. 8에서 보듯이 50% 수율을 넘어서면 입자수(N_p)가 급속히 감소되는 현상이 관찰된다.

결 론

이온성 공단량체 NaAMPS를 사용하여 무유화제 유화중합반응의 거동을 고찰한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Conversion 40% 이하에서 반응속도(R_p)에 대한 $[NaAMPS]^n$ 의존성은 $n=0.449\sim 0.380$ 으로 conversion이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었고, $[KPS]^n$ 의존성은 $n=0.237\sim 0.296$ 으로 conversion이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

2. 입자수 밀도(N_p)에 대한 $[NaAMPS]^n$ 의존성은 $n=0.530$, $[KPS]^n$ 의존성은 $n=0.395$ 이었다.

3. Conversion 50~80%에서 반응속도가 급격히 증가하는 현상이 관찰되었으며, 생성된 라텍스의 입경분포는 bimodal type을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. H. Kawaguchi, Y. Ohtsuka, and Y. Sugi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1637(1981).
2. G. W. Ceska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 427 (1974).
3. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481(1965).
4. K. Sakota and T. Okaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3265(1975).
5. L. J. Liu and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **20**, 3265(1975).
6. W. Y. Chiu and C. C. Shih, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2117(1986).
7. S. A. Chen and H. S. Chang, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **23**, 2615(1985).
8. M. S. Juang and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **14**, 2089(1976).
9. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **15**, 2193 (1973).
10. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, Jr., *Polym. J.*, **5**, 347(1973).
11. H. S. Chang and S. A. Chen, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **26**, 1207(1988).
12. R. M. Fitch and C. H. Tsai, *Polymer Colloids*, Plenum Press, New York(1971).