

〈研究論文(學術)〉

## Natural Rubber - polyacrylamide Graft

### 공중합체의 합성

손차호 · 김경환 · 박천옥\*

부산대학교 공과대학 섬유공학과  
\*부산대학교 공과대학 고분자공학과  
(1995년 9월 30일 접수)

## Synthesis of Natural Rubber - g - polyacrylamide Polymer

Cha Hoo Son, Kyung Hwan Kim, and Tchun Wook Park\*

*Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea*

*\*Dept. of Polymer Science and Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea*

(Received September 30, 1995)

**Abstract**—Natural rubber(NR) - polyacrylamide(PAAm) graft copolymers(GP)(toluene soluble GP : TSGP, water dispersible GP : WdGP) have been synthesized as coupling agents by pre-emulsification methods based on "inverse emulsion graft polymerization" technique.

The polymerization was carried out at 65°C using Azobisisobutyronitrile(AIBN) as an initiator in the inverse emulsion system formed by mixing NR toluene solution with inverse emulsion of aqueous AAm solution emulsified with Tween<sup>®</sup> 80 in toluene.

The mechanism of inverse emulsion graft copolymerization was studied on AAm conversion, % grafting, grafting efficiency, NR conversion, production ratio of TSGP and amount of GP(sum of TSGP and WdGP).

The reaction has been confirmed through use of optical microscope to proceed via adsorption of emulsifier colloid particles onto the stretched NR molecule. From the analysis of the effects of various polymerization conditions on the grafting, it has also been found that the present reaction system can easily yield high(over 90%) grafting efficiency and AAm conversion and relatively high(over 80%) NR conversion.

### 1. 서 론

섬유와 elastomer로 구성된 복합재료, 즉 fiber-reinforced elastomer는 실질적인 응용이 다양하며 섬유 및 elastomer의 종류가 다양하게 선정되어 tires, conveyor, belt, hoses 그리고 rubber-coated fabrics에 이용되며 일반적으로 섬유강화 복합재료의 경우는 복합재료 중의 섬유 표면상태에 따라 복합체의 최종물성에 큰 영향을 미치며 섬유표면의 개질에 의한 물성향상을 시키는 연구로서 polyester에 isocyanate처리<sup>1)</sup>, polyester에 Epoxy resin

처리<sup>1,2)</sup>, glass fiber에 coupling reagent처리<sup>3,4)</sup> 그리고 RFL처리<sup>1,5,6)</sup> 방법 등의 많은 보고가 있다.

본 연구에서는 탄소섬유 강화탄성체로 구성된 복합재료를 만들기에 앞서서 탄소섬유표면상에 고분자를 화학결합시켜 물성을 향상시키는 방법으로 matrix polymer인 천연고무(NR)와 동일한 천연고무를 stem polymer로 하고 탄소섬유의 극성 group(carbonyl, carboxyl, hydroxyl 등)과 친화력이 있으며 쉽게 화학결합이 가능한 polyacrylamide(PAAm)을 branch polymer로 한 graft polymer(GP)를 pre-emulsification법으로 inversion emul-

sion graft중합<sup>7-9)</sup>에 의하여 합성하였으며 유화제의 농도, 중합시간, AAm농도 및 개시제의 양이 AAm conversion, NR conversion, % grafting, Grafting Efficiency, production ratio of TSGP(toluene soluble GP)에 미치는 영향을 조사하였고 생성된 GP는 graft된 PAAm(g-PAAm)함량이 적은 TSGP 및 g-PAAm의 함량이 많으며 물에 분산되는 water-dispersible GP(WDGP)로 분리하며 이들의 생성비율 및 총량을 조사하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 시약 및 시료

(1) Natural Rubber(NR) : Standard Malasian Rubber Light(SMR Light) 을 사용하였다.

(2) Acrylamide(AAm) : 일본 Junsei사제 1급시약을 methanol용액에서 Benzene으로 재결정시켜 사용하였다.

(3) Toluene : 일본 Junsei사제 1급시약을 N<sub>2</sub> gas취입하에서 증류하여 산소를 제거한 후 사용하였다.

(4) Emulsifer : 일본 Junsei사제 특급시약인 Tween\*80(polyoxyethylene sorbitan monoleate) 를 사용하였다.

(5) Methanol : 일본 Junsei사제 1급시약을 그대로 사용하였다.

(6) AIBN : 일본 YAKURI pure chemicals 특급시약을 20°C에서 ethanol로 녹인후 0°C에서 재결정화하여 사용하였다.

(7) calcium chloride anhydrate(CaCl<sub>2</sub>) : 일본 WaCO사 제1급시약을 그대로 사용하였다.

(8) Deionized Water : N<sub>2</sub> gas취입하에 비등시켜 사용하였다.

(9) pigment : 우성화학공업(주)의 cyanine Blue B-8000S를 사용하였다.

(10) Morpholine : 일본 Junsei사제 특급시약을 그대로 사용하였다.

(11) 기타시약 : 시판 일급시약을 그대로 사용하였다.

### 2.2 기 기

(1) IR spectrophotometer : 미국 perkin Elmer 1330을 사용하였다.

(2) 광학 현미경 : 일본 OLYMPUS BH-2을 사용하였다.

## 2.3 Natural Rubber-PAAm Graft중합체의 합성

### 2.3.1 Graft공중합반응

NR를 condenser가 부착된 500ml 4-neck flask를 사용하여 항온조속에서 유화제인 Tween\*80과 함께 toluene에 교반용해시킨 다음 65°C의 AAm수용액을 가한 후 400rpm 5분간 pre-emulsification시킨 혼합물에 NR가 용해된 toluene용액과 혼합시켜 inverse emulsion으로 만든 후 65°C에서 소량의 toluene에 용해한 AIBN을 투입하여 중합을 실시하였다.

### 2.3.2 Graft공중합체의 분리

중합이 끝난 후는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 중합체를 분리하였다. 즉 중합이 끝난 유탁액에 다량의 methanol을 가하여 침전시키고 이것을 여과하여 회수한 후 methanol로서 5회 washing하여 미반응 AAm 및 Tween\*80을 완전히 제거하여 GP, homo AAm 그리고 미반응 NR로 구성된 혼합물을 얻고 다음에는 이 혼합물을 60% methanol을 함유하는 30% CaCl<sub>2</sub>수용액으로 처리하여 homo PAAm을 제거하였으며 잔존하는 CaCl<sub>2</sub>는 4-5회의 물과 methanol로 phase inversion을 반복 실시하여 CaCl<sub>2</sub>를 제거하고 이로부터 미반응 NR 및 GP의 혼합물을 얻고 이 양으로부터 graft된 PAAm(g-PAAm)량을 산출하였다.

그 다음 water-dispersible graft polymer(WDGP)을 얻기 위해 GP 및 미반응 NR로 구성된 혼합물을 100°C toluene에 용해하고 여과하여 residue로서 WDGP을 얻고 여액을 methanol로 침전시켜 toluene-soluble graft polymer(TSGP)와 미반응 NR로 구성된 혼합물을 얻었다. 다음 회수된 이 혼합물을 다시 toluene에 용해한 후 morpholine으로 처리하여 precipitate로서 미반응NR을 얻었으며 여액에 methanol을 첨가하여 TSGP를 얻었다.

2. 3. 3 실험순서

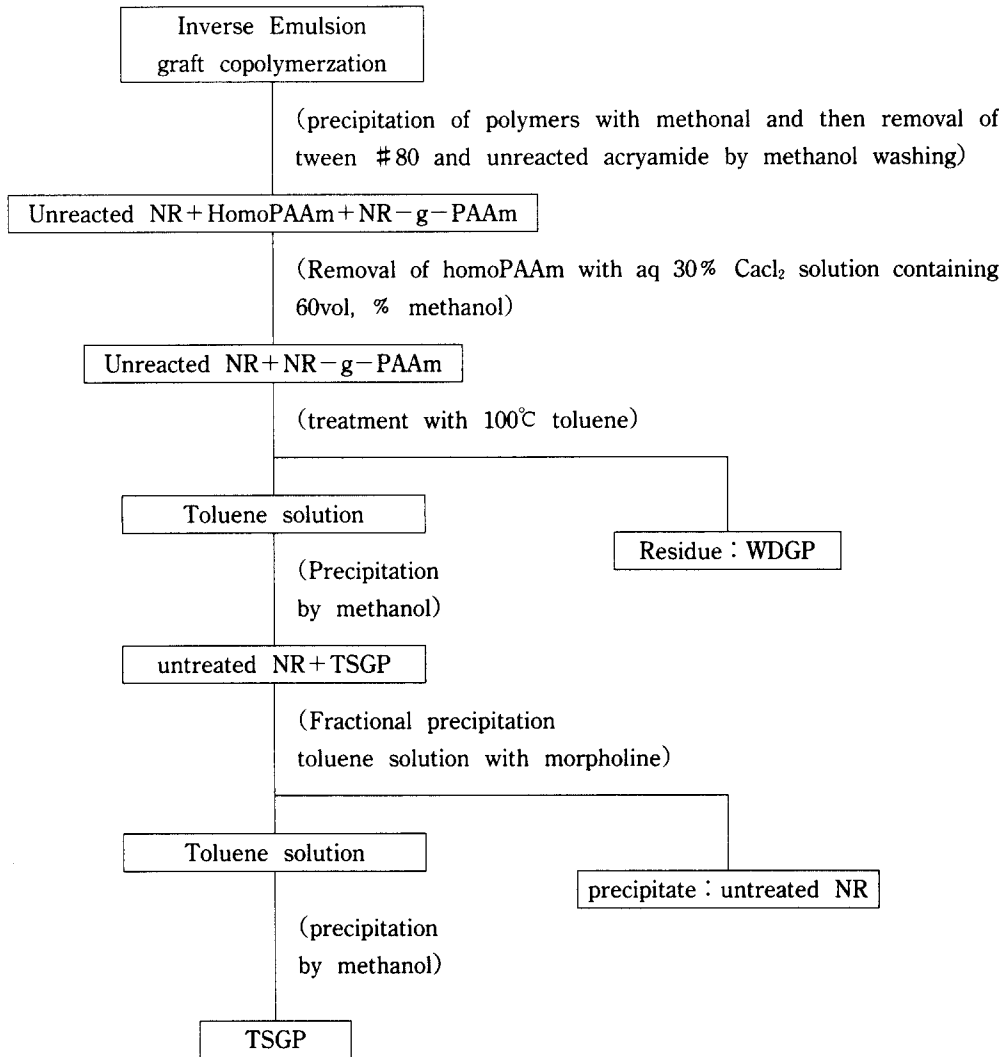


Fig. 1. Experimental procedure.

2. 3. 4 Graft 공중합체 및 homopolymer의 확인

Natural Rubber, homo PAAm 및 NR-g-PAAm의 IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 3100-3400cm<sup>-1</sup>에서 primary amide의 stretching과 2800-2930cm<sup>-1</sup>에서 NR의 C-H stretching 1600-1680cm<sup>-1</sup> 사이에서 acrylamide의 C=O stretching과 N-H bending을 관

찰할 수 있으므로 NR에 PAAm가 grafting 되었음을확인할 수 있다.

2. 3. 5 inverse emulsion graft중합이 일어나기 전의 중합계의 상태를 광학현미경으로 관찰하였다. Fig. 3은 중합이 일어나기 전에 cyanine Blue B-8000S(우성화학공업주식회사안료)로써 염색이 된 NR에 여러개의 AAm수용액을 유화한 colloid 입자가 흡착되어 있는 상태를 나타내는 사진이다.

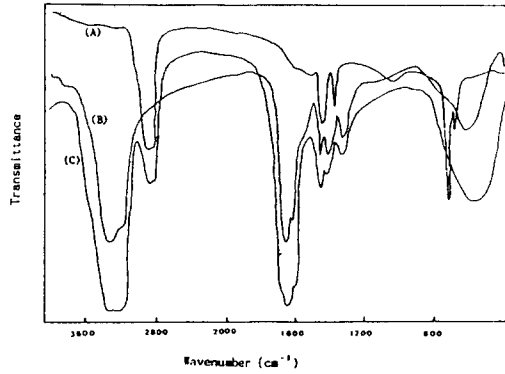


Fig. 2. I. R. Spectra.  
 (A) Homo NR(toluene Film)  
 (B) Homo PAAm(Water Film)  
 (C) NR-g - PAAm(Water Film)



Fig. 3. Microphotograph(×1000) of colloid particle adsorbed on the NR molecule coloured with cyanine blue B-8000s.

2. 3. 6 용어

논문에 기재된 용어의 정의는 다음과 같다.

$$\text{AAm conversion}(\%) = \frac{\text{total amount of PAAm (Homo and Grafted)}}{\text{initial amount of AAm}} \times 100$$

$$\text{NR conversion}(\%) = \frac{\text{total amount of Grafted NR}}{\text{initial amount of NR}} \times 100$$

$$\% \text{ Grafting}(\%) = \frac{\text{Amount of Grafted PAAm}}{\text{initial Amount of NR}} \times 100$$

$$\text{Grafting efficiency}(\%) = \frac{\text{Amount of Grafted PAAm}}{\text{initial Amount of PAAm (Homo and Grafted)}} \times 100$$

$$\text{Production ratio of TSGP}(\%) = \frac{\text{Amount of TSGP}}{\text{total Amount of NR-g-PAAm}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

inversion emulsion 중합은 acrylamide(AAm)와 같은 수용성 단량체 수용액을 분산매체로서 유기용매로 하여, 유화제로 안정화시킨 inversion emulsion 상태에서 실시하는 중합법으로 smith-Ewart 이론<sup>10)</sup>이 기초가 되어 vanderhoff<sup>11)</sup> 등에 의해 연구되었다.

본 연구에서 이와같은 inversion emulsion graft 중합은 emulsion 중합과는 상이하게 연속상인 유기용매(toluene)에 용해한 소수성인 NR 분자에 친수성 monomer(AAm) 수용액을 유화한 유화제를 흡착, 고정시켜 NR 분자의 확산을 증진시켜 NR 주쇄상에 radical의 생성을 용이하게 할뿐 아니라, 흡착한 colloid 입자로부터 NR 분자상의 radical 및 NR 분자 주변의 연속상에서의 monomer의 확산공급을 용이하게 하며 graft 중합을 쉽게 진행시킨다.

Fig. 3과 Fig. 4에서와 같이 stem polymer(NR) 상에 AAm 수용액을 유화된 입자를 흡착한 계에서는 NR에 가까운 연속상에 AAm의 확산공급이 잘 이루어져 oligo-radical은 NR 분자상의 radical에 가까운 곳에 있으므로 이들 주쇄상의 radical과의 coupling이 쉽게 이루어져서 짧은 g-PAAm 분자가 생성될 뿐만 아니라 NR 주쇄상의 radical에서의 AAm의 공급이 잘 진행되어 분지의 길이가 긴 g-PAAm 역시 연쇄이동없이 잘 생성된다.

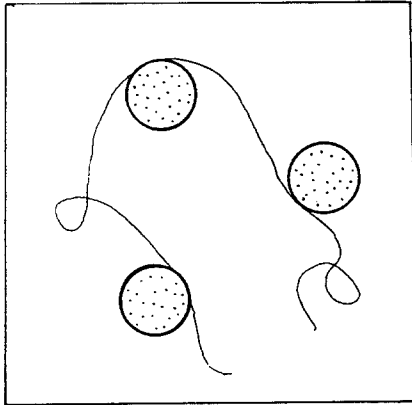


Fig. 4 Schematic representation for emulsion system of NR and colloid particles emulsifying AAm aqueous solution.  
○ : colloid particles,  
~ : NR molecule.

본 논문에서는 NR에 acrylamide를 inverse emulsion graft중합법으로 NR-g - PAAm를 합성함에 있어 유화제의 량, 개시제의 량, 반응시간 및 AAm수용액의 농도가 중합에 미치는 영향을 조사하였으며 중합에서 생성되는 graft polymer중 grafted PAAm(g-PAAm)의 함량이 적은 toluene-soluble graft polymer(TSGP) 및 g-PAAm의 함량이 grafted NR함량보다 큰 water-dispersible graft polymer(WDGP)의 생성비율을 비교 검토함으로써 더욱 깊이있게 반응기구를 이해할 수 있을 것이다.

3.1 반응시간에 따른 영향

Fig. 5에 나타난 것과 같이 AAm conversion 및 % grafting은 반응시간이 경과함에 따라 colloid 입자에서 연속상인 toluene층 및 NR상의 radical에의 AAm확산공급이 원활하여 graft된 PAAm(g-PAAm)양의 증가로 AAm conversion 및 % grafting이 반응초기에는 급격히 상승하나 시간의 경과에 따라 증가율이 감소하였고 반응시간 80분 이후에는 level off하고 있다. NR는 Tg가 낮고 비결정성인 고무로서 용매에 녹은 상태에서는 유동성이 커서 연속상에서 생성되는 oligo-radical과 NR상의 radical과의 coupling이 잘 이루어지지 않고

NR상의 radical에서의 개시반응이 부진하여 반응 초기에는 NR의 분산이 좋지않아 NR conversion 값이 낮게 나타나지만 시간의 경과에 따라 분산이 진행되어 NR conversion값이 계속 증가한다.

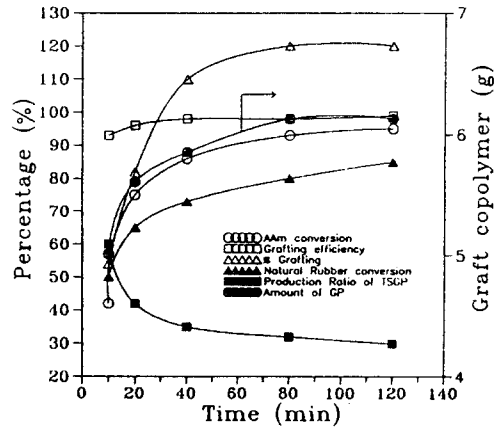


Fig. 5. Effect of reaction time on the graft copolymerization. Reaction condition : AAm 4g in H<sub>2</sub>O 50ml Natural Rubber 3g and Tween#80 0.3ml in toluene 200ml, AIBN 0.1g 65°C 30 rpm.

반응시간이 경과함에 따라 grafting Efficiency (GE)값은 반응시간 10분에서 93%를 나타내고 있으며 20분에서는 다소 증가하나 그 이후에는 거의 변화가 없다. 이 사실은 연속상인 소량의 물을 녹인 toluene층에 존재하는 소량의 AAm이 개시제에서 생성된 radical에 의해 AAm oligo-radical을 생성하나 불안하여 NR상의 radical과 대부분이 coupling하여 graft polymer(gp)를 생성하고 나머지 일부분이 homo PAAm이 되므로 homopolymer생성량이 극히 적어 GE값은 높게 나타난다.

toluene에 가용한 toluene soluble GP(TSGP)의 생성비율은 처음에는 toluene층에서 생성된 많은 AAm의 oligo-radical이 NR주쇄상의 radical과 반응하여 길이가 짧고 g-PAAm함량이 적은 TSGP의 생성비율이 커지나 시간이 경과함에 따라 AAm를 많이 함유하는 colloid입자에서 NR상의 radical에 대한 AAm의 확산공급이 진행하여 분자쇄가 긴 g-

PAAm가 생성되며 수분산성인 water dispersible GP(WDGP)의 생성비율이 증가하며, TSGP생성비율은 초기에는 급격히 감소하나 시간의 경과에 따라 감소비율은 적어진다.

GP의 총량은 graft된 NR(g-NR) 및 g-PAAm의 합으로 이루어지며 시간의 경과에 따라 g-NR 및 g-PAAm량이 모두 증가함으로 중합시간에 따라 총 GP량은 계속 증가하다 반응시간 80분 이상에서는 일정하게 되었다.

### 3.2 유화제의 농도에 따른 영향

inverse emulsion polymerization에서는 유화된 colloid입자를 생성시키는 유화제의 종류 및 농도에 따라서 graft중합의 결과에 큰 영향을 미치고 있는 사실이 여러 연구<sup>12-14)</sup>에 의하여 밝혀졌으며 본 연구에서는 유화제를 Tween\*80을 사용하여 유화제 농도가 graft중합에 미치는 영향을 검토하는 한편 유화제를 사용하지 않는 emulsifier-free graft중합을 동시에 실시 비교함으로써 유화제의 효과를 검토하였다.

Fig. 6에서 나타난 것과 같이 AAm Conversion값은 유화제가 없는 경우가 가장 높으며 유화제량은 거의 무관계로 90% 이상의 높은 값을 보인다. 유화제를 사용하지 않았을 때가 다소 높은 이유는 AAm가 Inverse emulsion 중합에서는 co-surfactant<sup>15)</sup>의 역할을 하지만 Tween\*80때와는 달리 입자 내부에 대한 radical의 침투가 용이하여 보다 많은 양의 homopolymer가 생성되므로 AAm conversion 값이 높게 나타나지만 GE값은 60% 정도로 나타나는 반면, 유화제를 둘러싸인 colloid 입자 내부에 대한 radical의 침투는 유화제에 의하여 homopolymer의 생성이 억제되어 90% 이상 95%까지의 높은 GE값을 보인다. NR conversion값은 유화제 농도의 증가에 따라 0.3ml까지 급격히 증가하나 그 이상의 농도에서는 증가하지 않는다.

이 현상은 첨가된 유화제량의 증가에 따라 colloid입자수가 증가하며 NR의 분산이 향상되어 NR conversion값이 향상되나 유화제량이 0.3ml이상이 되면 NR의 분산효과가 거의 없어 NR conversion값의 변화가 없었다. 유화제가 없는 경우는 NR분산이 가장 부진하여 60%의 낮은 값을 나타

낸다.

TSGP생성비율은 유화제량의 증가에 따라 0.3ml까지는 감소하나 그 이상의 농도에서는 감소하지 않는다.

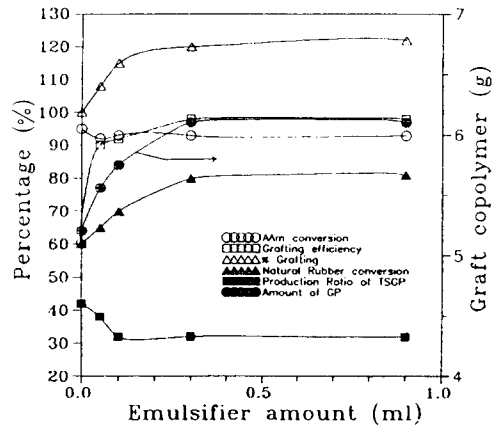


Fig. 6. Effect of reaction time on the graft copolymerization. Reaction condition : AAm 4g in H<sub>2</sub>O 50ml Natural Rubber 3g time 80min., toluene 200ml, AIBN 0.1g, 65°C, 30 rpm.

WDGP는 colloid입자에서 NR radical상의 AAm 공급에 의한 grafting으로 주로 이루어지며 유화제량이 증가하면 colloid입자가 흡착하지 않은 NR분자는 감소하여 WDGP 생성이 증가하나 0.3ml 이상에서는 흡착하지 않은 NR분자수의 감소가 없어 일정한 TSGP생성비율을 보인다.

GP총량은 유화제 농도의 증가에 따라 g-NR 및 g-PAAm 값들이 모두 증가하나 유화제량이 0.3ml 이상일 때는 일정하므로 GP총량 역시 그 농도 이상에서는 상승하지 않는다.

### 3.3 개시제 농도에 따른 영향

개시제 종류 및 농도가 inverse emulsion중합에 미치는 영향을 검토한 연구<sup>15, 20)</sup>에 의하면 oil-soluble 및 oil-insoluble initiator에 의해서 생성되는 radical은 monomer droplet에 대한 침투성 및 stem polymer상에 대한 radical의 생성능력에 차이가

있다. 본 실험에서는 graft중합에 더욱 효율적이라고 생각되는 분해온도가 다소 낮은 oil-soluble initiator인 AIBN을 사용하였다.

AIBN의 농도가 증가함에 따라 stem polymer상 및 연속상에서의 radical 생성이 촉진되어 homopolymer 및 graft polymer의 생성속도가 높아서 AAm conversion 및 %grafting값 모두 높게 나타나지만 AIBN 0.1이상에서는 거의 일정한 값을 보인다.

GE값은 반응전에 toluene층에 소량 함유되어 있는 AAm에 의한 homopolymer의 생성이 homo PAAm의 대부분을 차지하며, radical의 유향제 입자속으로 침투에 의한 homopolymer의 생성은 유향제의 영향으로 크게 억제되므로 큰 개시제의 농도에 있어서도 radical의 유향입자속으로의 침투가 어려워 많은 량의 homopolymer생성이 이루어지지 아니하므로 3%정도 저하하고 있다.

개시제인 AIBN의 농도가 증가함에 따라 NR분자상에서의 radical생성의 증가에 의한 grafting의 촉진으로 g-NR량이 증가하기 때문에 개시제 농도의 증가에 따라 NR conversion은 증가하나 AIBN 0.1g 이상에서는 거의 일정하게 나타내고 있다.

개시제량이 증가할수록 g-NR의 생성량보다 g-PAAm의 생성량이 증가되며 개시제량이 0.1g까지는 TSGP의 생성율이 급격히 감소하나 0.1g 이상에서는 일정한 값을 나타내고 있으며, GP의 총량은 g-NR 및 g-PAAm의 합으로 나타내므로 개시제 농도의 증가에 따라 0.1g까지는 급격히 증가하다 이 이상의 량에서는 증가율이 급격히 감소하고 있음을 Fig. 7에서 볼 수 있다.

### 3.4 AAm 수용액 농도 영향

투입하는 증류수량을 일정하게 하여 AAm수용액의 농도를 변화시켜 graft중합을 실시한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

AAm수용액의 농도가 증가할수록 AAm의 확산공급이 증가하여 graft중합이 촉진되며 AAm Conversion값이 낮은 농도에서는 AAm량의 증가에 따라 급격히 증가하고 농도가 높은 상태에서는 다소 완만하게 증가한다.

%grafting은 AAm농도가 증가함에 따라 AAm공급이 촉진되어 일반 radical중합에서와 같이

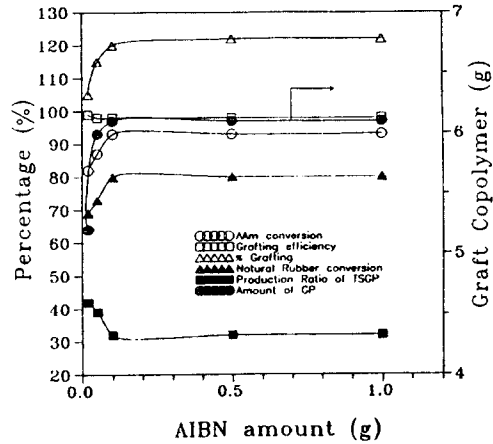


Fig. 7. Effect of reaction time on the graft copolymerization. Reaction condition : AAm 4g in H<sub>2</sub>O 50ml Natural Rubber 3g time time 80min., toluene 200, Tween# 0.3ml, 65°C, 30 rpm.

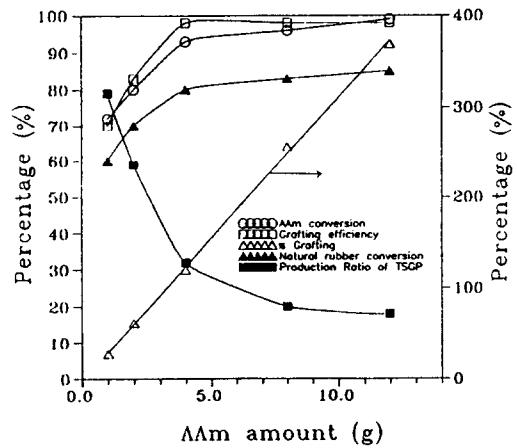


Fig. 8. Effect of AAm concentration on the graft copolymerization. Reaction condition : H<sub>2</sub>O 50ml, Natural Rubber 3g, time time 80min., toluene 200, AIBN 0.1g, Tween#80 0.3ml, 65°C, 30 rpm.

monomer농도에 비례하여 직선적으로 증가하고 있다. GE값의 경우에는 AAm의 농도가 감소할수록

stem polymer상의 radical에의 AAm공급이 부진해져 용매인 toluene층에서 연쇄이동에 의한 termination으로 grafting이 중단되는 반면 homopolymerization의 기회는 증가하여 초기에 생성되는 homopolymer량의 비중이 크게 작용하므로 결과적으로 GE값이 AAm농도가 낮을수록 낮게 나타나나 농도 증가와 더불어 급격히 증가하다 4g이상에서는 증가율이 급감한다.

NR conversion은 농도가 낮은 범위에서는 농도의 증가에 따라 다소 커지나 농도가 높은 범위에서는 서서히 증가하고 있다.

AAm수용액의 농도가 증가하게 되면 분지인 graft된 AAm(g-PAAm)의 분자량이 증가하여 GP중의 graft된 AAm의 조성이 완만하게 증가하나 TSGP생성비율은 감소하게 되며, AAm농도의 증가에 따라 AAm 4g까지는 TSGP생성비율이 급격히 감소하나 이 이상의 농도에서는 감소율이 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Natural Rubber(NR)의 toluene용액과 acrylamide(AAm)수용액을 Tween#80을 유화제로 pre-emulsification법으로 inverse emulsion을 만들어 AIBN을 개시제로 하여 반응시간, 유화제량, 개시제량 및 AAm수용액의 농도 등을 달리하여 graft polymer를 합성하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) AAm수용액을 유화한 colloid입자가 toluene층에 분산된 NR분자에 흡착하여 graft중합이 진행하였다.

2) 반응시간 80분까지는 AAm conversion 및 % grafting은 급격히 증가하며 그 이후에는 증가율이 급격히 감소하고 toluene soluble GP(TSGP)생성비율은 반응시간 80분까지는 급격히 감소하며 그 이후에는 감소율이 적다. Grafting efficiency(GE)는 반응초기부터 90% 이상까지는 변화가 없으며, NR conversion은 초기에는 급격히 증가하나 반응시간 80분 이후는 증가율이 적은 상태에서 계속 증가한다.

3) 소량의 유화제를 첨가한 경우 유화제를 사용하지 않은 graft중합에 비하여 % grafting 및 GE값이 크게 증가하고 유화제 0.3ml까지는 유화

제량의 증가에 따라 NR conversion, GE 및 % grafting값은 증가하나 TSGP의 생성비율은 감소한다.

4) 개시제의 농도가 증가함에 따라 % grafting, NR conversion, GP의 량은 증가하나 AIBN 0.1g 이상부터는 증가율이 거의 없다. 한편 TSGP의 생성비율은 농도가 더불어 감소하며 0.1이상에서는 감소율이 거의 없다.

5) AAm 수용액의 농도가 증가할수록 AAm conversion, % grafting 및 GE값이 모두 급격히 상승하며 특히 % grafting은 AAm농도에 비례하여 일직선으로 증가한다.

#### 참 고 문 헌

1. Takahashi, S., *Technol. Adhesion*, **10**, 1, 45 (1990).
2. Murayama, S., *Technol. Adhesion*, **10**, 1, 41 (1990).
3. Okamura, A., *Technol. Adhesion*, **10**, 1, 50 (1990).
4. Ueda, H., *J. Adhesion Sci. Jpn* **22**, 4, 27(1986).
5. Hisaki, H., presented at a meeting of Tire soc., 9Th annu. meet., Akron, OH, March 20-21(1990).
6. Kubo, Y., *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 8(1991).
7. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. cho, and C. K. Moon, *Polymer(korea)*, **14**, 543(1990).
8. T. W. Park, J. O. Lee, J. S. Yoon, C. S. Suh, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(korea)*, **16**, 460(1992).
9. T. W. Park, J. O. Lee, J. M. Park, C. H. Ann, and S. H. Lee, *Polymer(korea)*, **18**, 559 (1994).
10. W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592(1948).
11. J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.*, **33**, 487(1958).
12. Deryaguin, B. V. and Landau, L. D., *Acta phycicochim.*, URSS, **14**, 633(1941).
13. Vervey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G.,



- "*Theory of the stability of Lyophobic colloids*", Elsevier, Amsterdam(1948).
14. Overbeek, J. Th. G., "*In Colloid Science*", vol.1 (Ed. Kruyt, H.R.), Elsevier, Amsterdam, (1952).
  15. F. Candau, Y. S. Leong, and R. M. Fitch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 193 (1985).
  16. C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot, and M. S. Elaissar, *J. Polym. Sci. ; part A Polym. Chem.*, **24**, 427(1986).
  17. CT. Visioli, "*Formation and Stabilization of Inverse Emulsion polymer*", Ph, D., dissertation, Lehigh university(1984).
  18. V. F. Kurenkov, T. M. Osipova, E. V. Kuznetsov, and V. A. Myagchenkov, *vyskomol, soedin, ser. B* **20**, 647(1978).
  19. V. Baade and K. H. Reichert, *Eur. Polym. J.*, **20**, 505(1984).
  20. K. H. Reichert and W. Baade, *Angew. Makromol. Chem.*, **123/124**, 361(1984).