

## 1. 서 론

Fine Microsphere 기술을 적용한 단분산성 마이크론 크기의 고분자 복합입자는 현재 LCD 기판의 spacer, 자기 테이프·의료용 자성 입자 (magnetic particles), liquid chromatography용 충전물 (porous particles), 도료·화장품용 중공 입자 (hollow particles), 표준화 시료 (standard calibration particles) 등의 제조에 활발히 응용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 특히, 최근 미래산업으로 각광 받고 있는 전기·전자·의료용 분야에서 이와 같은 단분산성 복합입자의 수요는 막대하다. 이와 같은 상용 분야에서 요구하는 공통적인 고분자 복합입자의 요구 조건은 마이크론 크기 (수 마이크론에서 수 백 마이크론 크기 범위)와 극도의 단분산성이다.

모노머 팽윤법에 의한 마이크론 크기의 단분산성 고분자 복합입자의 제조에 관한 연구는 미국 Lehigh 대학의 Emulsion Polymers Institute (EPI)에서 J. W. Vanderhoff 와 M. S. El-Aasser 등이 NASA projects와 관련하여 활발히 진행하였다. 그들은 에멀전 중합에 의하여 제조된 수 백 나노 크기의 seed 입자를 다단계 모노머 팽윤법 (SSP, successive seeding polymerization)에 의하여 수십 마이크론 크기까지 성장시키는데 성공하였다. 이 SSP는 마이크론 크기의 단분산성 고분자 복합 입자를 제조할 수 있는 방법을 처음으로 제안하였다는 점에서 큰 의미를 둘 수 있으나, 최종 입자를 제조하기까지 너무 많은 시간과 노력이 소요된다는 큰 단점을 지니고 있다. 일본 Kobe 대학의 M. Okubo 교수 연구진은 모노머의 연속상에 대한 용해도를 온도와 반응매를 이용하여 조절함으로써 모노머가 seed에 효과적으로 흡수되는 dynamic swelling method(DSM)를 고안하였다. 얻어진 최종 고분자 입자는 단분산성 내열성 입자와 중공입자 등에서 다양한 연구 성과를 보였으나, 얻어진 최종 입자의 수율이 너무 낮고 또한, 많은 팽윤 시간을 요구한다는 점에서 그 응용에 한계가 있다고 볼 수 있다. 또한, 일본의 A. Yoshimatsu 등은 극성을 띠는 특정 용매를 선택하여 이용하는 accelerated monomer diffusion method(AMDM)을 고안하여 마이크론 크기의 단분산성 고분자 복합입자를 성공적으로 제조하였다. 그러나, 선택된 극성 용매의 본질적인 특성에 의하여 도입되는 모노머 종의 한계가 있다. 이와 같은 상기의 모노머 팽윤법과는 달리, 노르웨이의 J. Ugelstad등은 물에 대한 용해력이 낮은 올리고머를 먼저 seed 입자에 팽윤 시키고 이어서 모노머를 팽윤 시키는 2 단계 팽윤법 (activated swelling process, ASP)을 이용하여 수십 마이크론 크기의 단분산성 복합입자를 제조하였다. 특히, 2 단계에서 다양한 형태의 모노머를 자유롭게 도입할 수 있다는 큰 장점을 지니고 있어, 개발된 복합입자는 공동 연구를 진행하고 있는 Dyno Particles AS社에서 즉시 공정에 채택하여 대량화하고 상

품화하고 있다. 이들은 지금까지, 자성입자, 내열성입자, porous 입자 등의 다양한 단분산성 복합입자들을 제조하여 평판 디스플레이, 의료용 진단 재료 및 단백질 흡착, 자성 코팅재료, 표준화 재료, 등 다양한 분야에서 실용화하고 있다.

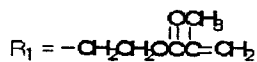
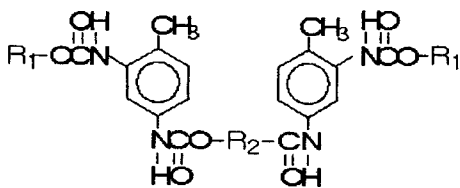
본 연구는 모노머 팽윤법에 의한 마이크론 크기의 단분산성 고분자 입자의 제조에 있어서 seed 입자가 제조된 고분자 입자의 모폴로지와 기능성에 미치는 영향을 체계적으로 이해하였다. 팽윤법에 의하여 제조된 고분자 입자는 다양한 인자에 의하여 그 모폴로지가 변하다. 유화제의 유무, 입자 내 점도, 중합 공정, 그래프트 유무, 모노머/폴리머 계면장력, 등이 그 예다. 본 연구에는 기존 연구에 더하여 seed 입자의 가교가 하나의 입자의 모폴로지를 결정하는 하나의 중요한 인자임을 제안한다. 가교 seed 입자를 제조하기 위하여 모노머 팽윤이 가능한 가교제를 합성하고 분산 중합을 이용하여 제조하였다. 따라서, seed 입자의 가교에 따른 모폴로지 변화를 열역학적, 실험적으로 확인하였다. 또한, 얻어진 IPN 입자, 다공질 입자, 기능성 입자, 반쪽 입자 등을 소개한다.

## 2. 단분산성 가교 seed 입자의 제조

### 2.1 분산 중합의 특징 <sup>7)</sup>

- Homogeneous 중합계
- 1~15 $\mu$ m의 단분산성 입자의 제조
- 연속적인 모노머 공급에 의한 입자 성장 (no second nucleation)
- 가교 중합의 불가능 (초기 가교 입자가 모노머 팽윤을 방해하기 때문)

### 2.2 가교제 (UA, urethane acrylate)의 합성 <sup>8~10)</sup>



- Reaction molar ratio

TDI/PTMG/HEMA

= 2 / 1 / 2

- Molecular weights

Mw =  $2.5 \times 10^3$  g/mol

Mn =  $1.8 \times 10^3$  g/mol

2.3 단분산성 가교 seed 입자<sup>8-10)</sup>

Table 1. Synthesis of PS seed<sup>a)</sup>

Ingredient	Weight (g)
Styrene	0.970
UA <sup>b)</sup>	0.030
PVP K-30	0.179
Aerosol-OT	0.045
AIBN <sup>c)</sup>	0.010
Ethanol	8.777

- a) 70 °C ; 24 h ; 10 wt% solid content  
 b) wt% of UA against styrene  
 c) 1 wt% of 2,2-azobis(isobutyronitrile)

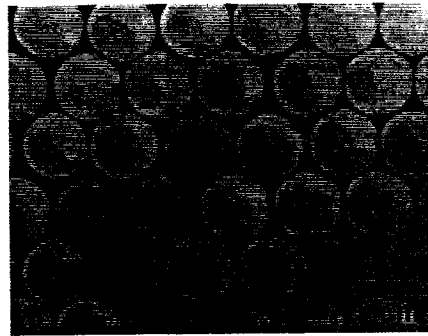


Figure 1. SEM of crosslinked PS seed

2.4 가교 분산 중합 메카니즘<sup>8, 11)</sup>

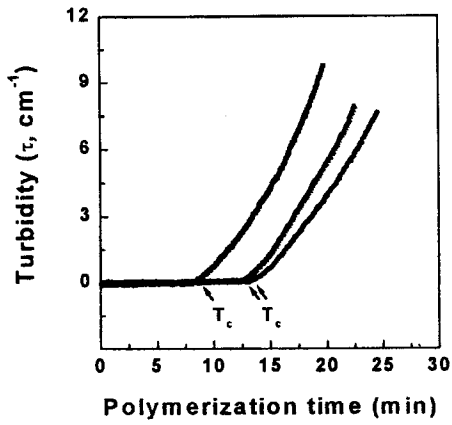


Figure 2 Turbidity change with the polymerization time (Determination of T<sub>c</sub>)

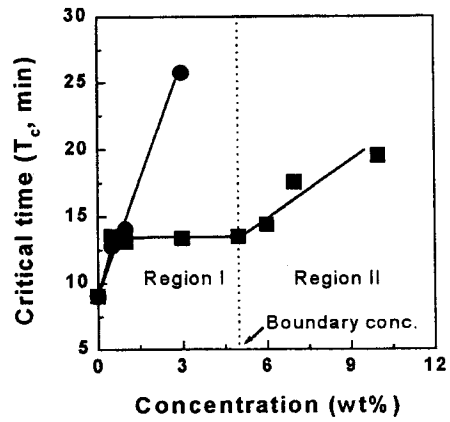


Figure 3 Dependence of T<sub>c</sub> on crosslinker concentration; crosslinker UA (-■-), DVB (-●-)

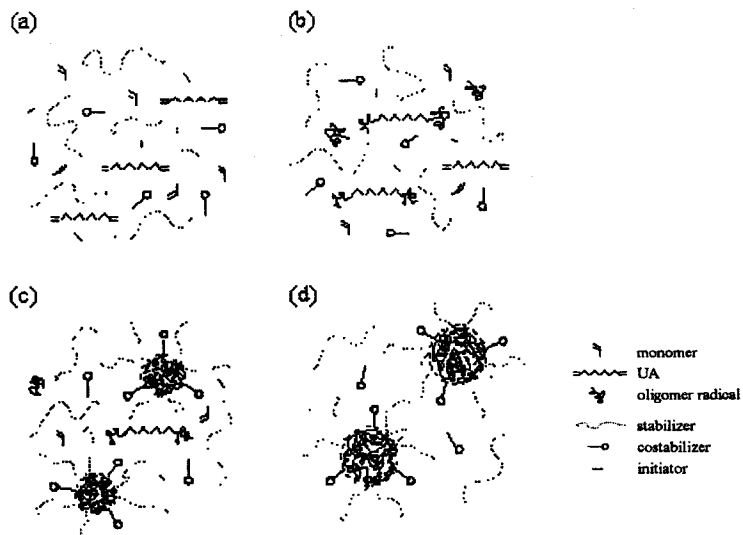


Figure 4. Proposal of dispersion polymerization mechanism in the presence of UA

### 3. 모노머 팽윤법에 의한 단분산성 고분자 입자의 제조

#### 3.1 가교 seed 입자의 팽윤에 대한 열역학적 이해<sup>12)</sup>

팽윤동안 가교망 내에서 모노머의 partial molar free energy,  $\Delta \bar{G}^*$ ;

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}_m + \Delta \bar{G}_e + \Delta \bar{G}_{ei} \quad (1)$$

$\Delta \bar{G}_m$ , contribution of monomer-polymer mixing force;  $\Delta \bar{G}_e$ , contribution of elastic-retractile force;  $\Delta \bar{G}_{ei}$ , contribution of particle-water interfacial tension force

선형 seed 입자와 팽윤제의 구성된 입자의 모노머 팽윤에 대한 partial molar free energy<sup>6)</sup>;

$$\Delta \bar{G} = M \left[ \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \phi_2 + \left(1 - \frac{1}{6}\right) \phi_3 + \frac{1}{2} \phi_2 + \frac{1}{6} \phi_3 + \frac{1}{2} \phi_2 + \frac{1}{6} \phi_3 - \frac{1}{2} \phi_2 \right] + \frac{2 \gamma V_1}{M} \quad (2)$$

$\phi_1, \phi_2, \phi_3$ , volume fractions of monomer, swelling agent, seed particles;  $V_1$ , molar

volume ratio of swelling agent-monomer;  $j_3$ , molar volume ratio of seed polymer-monomer;  $\chi_{12}$ , interaction parameter of monomer-swelling agent;  $\chi_{13}$ , interaction parameter of monomer-seed polymer;  $\chi_{23}$ , interaction parameter of swelling agent-seed polymer.

가교 seed 고분자 시스템에 대해서, 식(2)의  $1/j_3$ 는 0으로 놓을 수 있다. 따라서, 식(2)는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\Delta \bar{G} = RT \left[ \ln A + \left(1 - \frac{1}{j_2}\right) \frac{A_2}{A_1} + \frac{A_3}{A_1} + \frac{A_2}{A_1} \chi_{12} + \frac{A_3}{A_1} \chi_{13} + \frac{A_2 A_3}{A_1} (\chi_{12} + \chi_{13} - \frac{\chi_{23}}{j_2}) + \frac{2 \bar{V} \nu}{RT} \right] \quad (3)$$

$\Delta \bar{G}_{el}^*$ 은 가교망의 configuration 변화에 대한 엔트로피 항이다. 따라서, elastic-retractile force는 다음과 같다<sup>12,13</sup>.

$$\Delta \bar{G}_{el}^* = RT N \left( \frac{1}{j_3} - \frac{A_3}{2} \right) \quad (4)$$

$N$ , the effective number of chains in the network per unit volume.

결과적으로, 팽윤동안 가교 seed 입자 내에서 모노머의  $\Delta \bar{G}^*$ 는 다음과 같다.

$$\Delta \bar{G}^* = RT \left[ \ln A + \left(1 - \frac{1}{j_2}\right) \frac{A_2}{A_1} + \frac{A_3}{A_1} + \frac{A_2}{A_1} \chi_{12} + \frac{A_3}{A_1} \chi_{13} + \frac{A_2 A_3}{A_1} (\chi_{12} + \chi_{13} - \frac{\chi_{23}}{j_2}) + \frac{2 \bar{V} \nu}{RT} + N \left( \frac{1}{j_3} - \frac{A_3}{2} \right) \right] \quad (5)$$

평형 상태에서, 다음과 같은 열역학식을 얻을 수 있다.

$$\ln A + \left(1 - \frac{1}{j_2}\right) \frac{A_2}{A_1} + \frac{A_3}{A_1} + \frac{A_2}{A_1} \chi_{12} + \frac{A_3}{A_1} \chi_{13} + \frac{A_2 A_3}{A_1} (\chi_{12} + \chi_{13} - \frac{\chi_{23}}{j_2}) + \frac{2 \bar{V} \nu}{RT} + N \left( \frac{1}{j_3} - \frac{A_3}{2} \right) = 0 \quad (6)$$

수상에서 seed 입자 내로 모노머의 이동율은 모노머 확산과정을 고려하여 다음

(7)식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dN}{dt} = 4\pi N_s C [1 - \exp(-\frac{\Delta G}{RT})] \quad (7)$$

$N$ , diffusion constant of monomer molecules;  $C$ , solubility of monomer in aqueous medium;  $N_s$ , number of swollen particles;  $r_s$ , radius of swollen particles.

3.2 가교 seed 입자의 모노머 팽윤 예측 <sup>12)</sup>

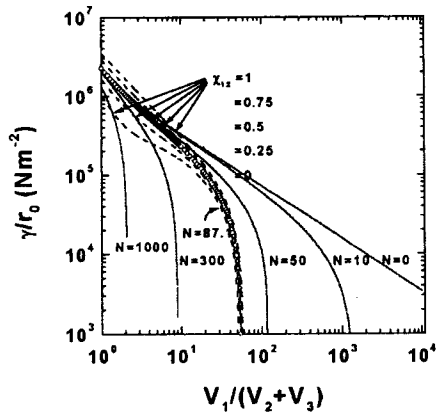


Figure 5 Dependence swelling capacity on  $N$  and interaction parameter

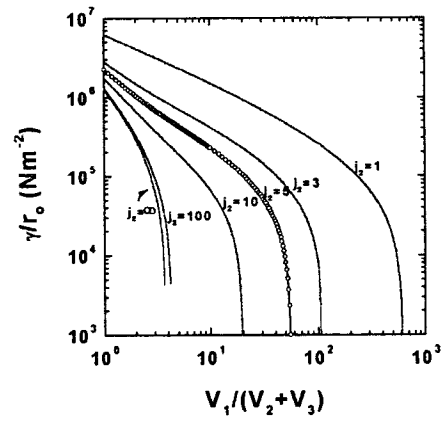


Figure 6 Dependence of swelling capacity on the molecular weight of swelling agent

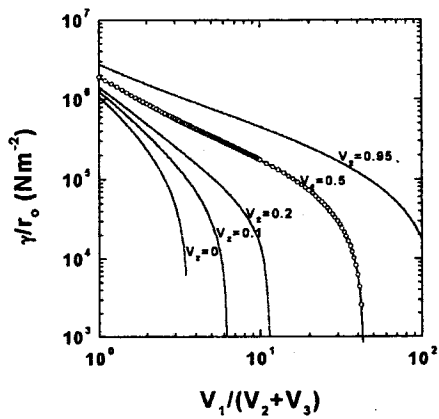


Figure 7 Dependence of swelling capacity on the volume fraction of swelling agent

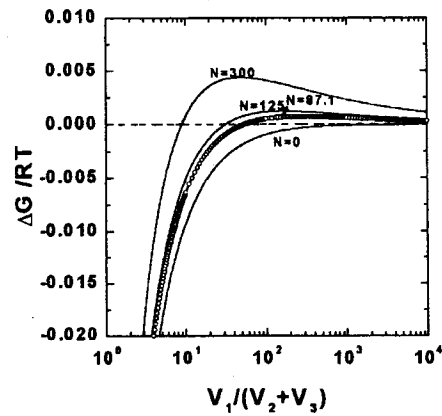


Figure 8 Maximum swelling ratio with the  $N$  value of seed particles

### 3.3 모노머 팽윤법에 의한 seed 가교도 결정

- 팽윤 시간에 따른 평균 입경의 변화 확인
- 식 (5)와 (7)을 이용한 fitting
- Seed 가교도에 따른 모노머 이동률의 변화 : Seed 입자의 가교망이 효과적인 모노머 확산을 방해하기 때문
- 가교 seed 입자의 가교도 결정 : 새로운 가교도 결정법 제안

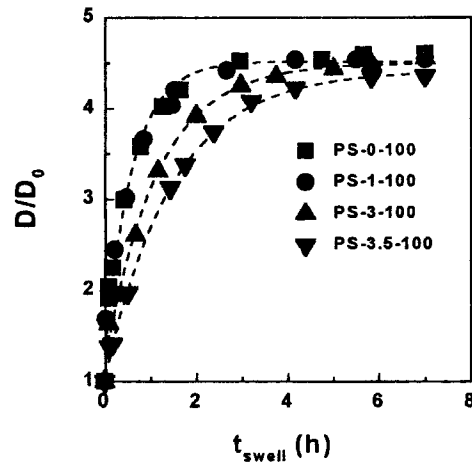


Figure 9 Change of particle diameter with the swelling time at different N value of seed particles at room temperature; dot line was calculated from equation (5) and (7).

Table 2. The particle characteristics of seed particles

Symbol <sup>a)</sup>	Dn ( $\mu\text{m}$ )	PSD <sup>b)</sup>	Mw ( $\text{gmol}^{-1}$ )	MWD <sup>c)</sup>	N <sup>d)</sup> ( $\text{molm}^{-3}$ )
PS0	3.35	1.01	5.3104	2.69	-
PS3	3.18	1.01	-	-	87.1
PS3.5	3.22	1.01	-	-	126.5

a) PS  $\alpha$ ;  $\alpha$  corresponds to the concentration of UA.

b) Particle size distribution, Dw/Dn.

c) Molecular weight distribution, Mw/Mn.

d) Effective number of chains in crosslinked network of the seed particles, which determined from the monomer transport rate

3.4 모노머 팽윤 과정

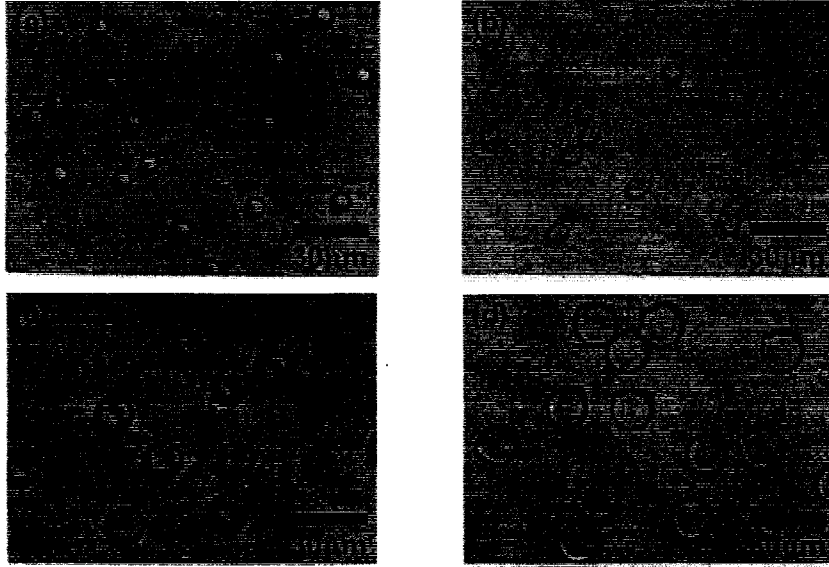


Figure 10 PS particles swollen by styrene monomer ( $\times 100$  magnification); PS3 after 0.5 h swelling time (a), PS3.5 after 0.5 h swelling time (b), PS3 after 10 h swelling time (c), PS3.5 after 10 h swelling time.

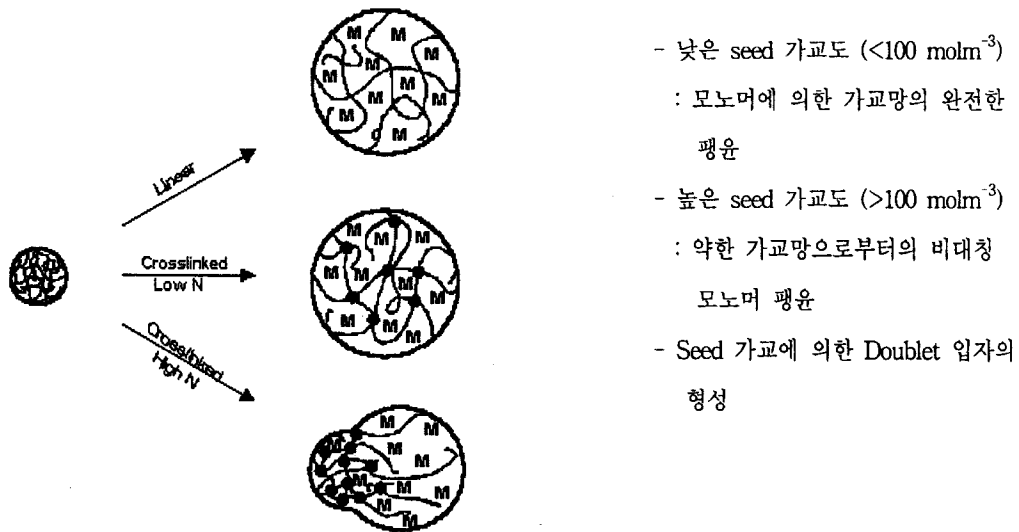
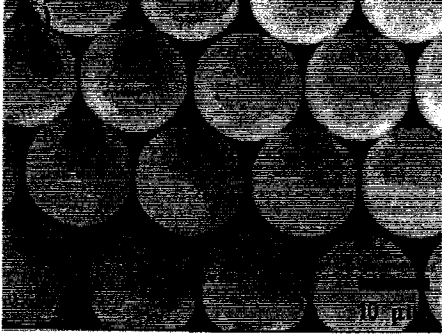


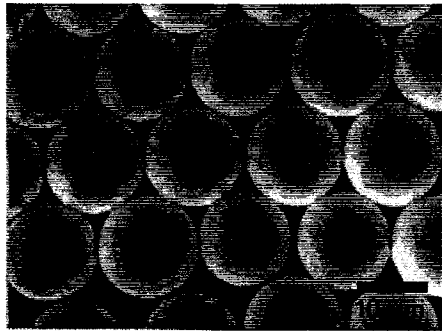
Figure 11 Schematic monomer swelling procedure at different crosslinking density of the seed particles



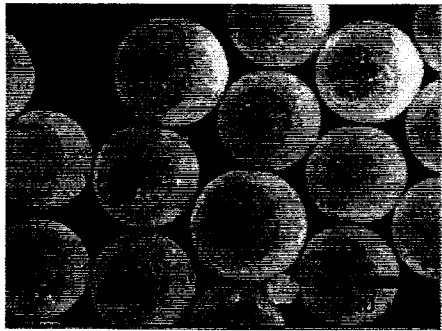
### 3.5 최종 입자의 모폴로지 고찰



- 선형 seed 입자  
: 기존 문헌과 동일한 결과 (a)



- 낮은 가교도의 seed 입자  
: semi-IPN 구조의 단분산성  
입자 형성  
→ full-IPN 구조의 단분산성  
가교 입자 제조 가능



- 높은 가교도의 seed 입자  
: 상분리 현상 관찰  
→ 중합온도에서 seed 가교망  
의 elastic force에 기인  
→ Seed의 가교도를 조절을  
통한 hemisphere의 제조  
가능성 시사

Figure 12 SEM photographs of PS particles produced by monomer swelling method and seeded polymerization: PS0 (a), PS3 (b), PS3.5 (c).

#### 4. 다양한 모폴로지의 단분산성 고분자 입자 제조와 응용

##### 4.1 full-IPN 구조의 단분산성 가교 입자

##### 4.1.1 모노머 에멀전에 의한 가교 seed 입자의 팽윤<sup>14)</sup>

식(5)로부터 에멀전 형태의 모노머에 의한 가교 seed 입자의 팽윤과정에서 모노머의 partial molar free energy에 관한 열역학식 표현 가능.

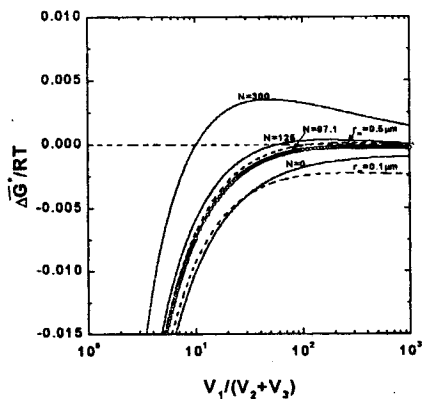
$$\Delta \bar{G} = \frac{1}{V} \left[ \ln \frac{V_1}{V_1 + (1 - \frac{1}{2}) \frac{V_2}{r_s} + \frac{V_2}{r_m} + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_s} + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_m}}{V_1 + (1 - \frac{1}{2}) \frac{V_2}{r_s} + \frac{V_2}{r_m} + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_s} + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_m}} + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_s} \left( \frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_m} \right) + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_m} \left( \frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_m} \right) \right] \quad (8)$$

$r_s$ , the radius of monomer emulsions;  $r_m$  the radius of swollen particles

평형상태에서는 식(9)의 열역학식을 얻을 수 있다.

$$\ln \frac{V_1}{V_1 + (1 - \frac{1}{2}) \frac{V_2}{r_s} + \frac{V_2}{r_m} + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_s} + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_m}}{V_1 + (1 - \frac{1}{2}) \frac{V_2}{r_s} + \frac{V_2}{r_m} + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_s} + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_m}} + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_s} \left( \frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_m} \right) + \frac{2}{3} \frac{V_2}{r_m} \left( \frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_m} \right) = 0 \quad (9)$$

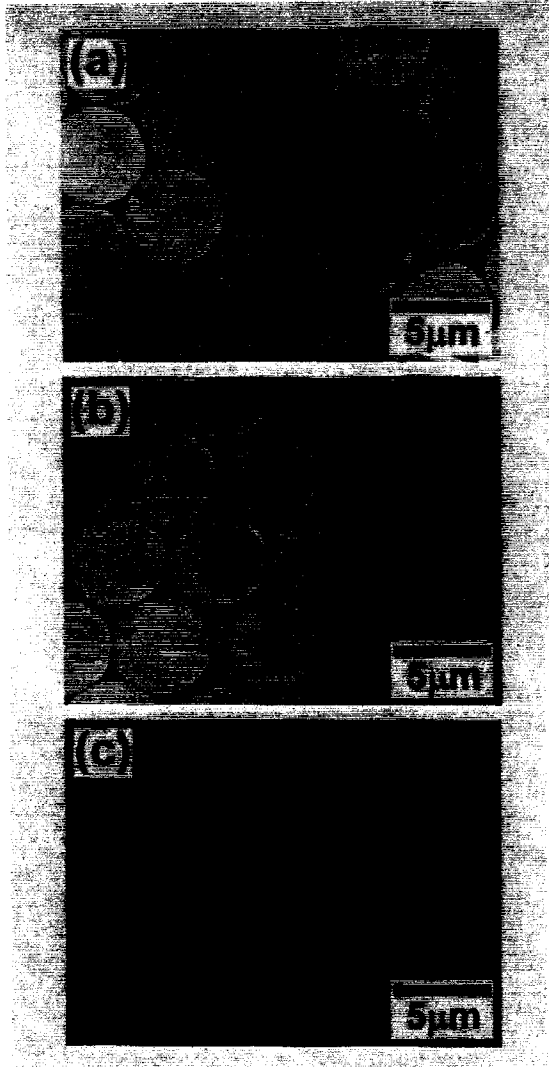
##### 4.1.2 모노머 에멀전에 의한 가교 seed 입자의 팽윤 과정 예측



- 낮은 seed 가교도 영역에서는 선형 seed와는 달리 모노머 에멀전의 액적 크기에 지배적으로 의존
- 낮은 seed 가교도 영역에서 모노머 팽윤도는 모노머 에멀전의 액적 크기에 지배적으로 의존

Figure 13 Change of partial molar free energy with the swelling ratio at different  $r_s$  and  $N$

4.1.3 full-IPN 구조의 단분산성 가교 입자



- 동일 2차 고분자 가교도 (30% divinylbenzene)에서 seed 상과 상분리 관찰
- 낮은 seed 가교도에서 full-IPN 가교 고분자 입자 형성
- 높은 seed 가교도에서 다공질 입자 형성

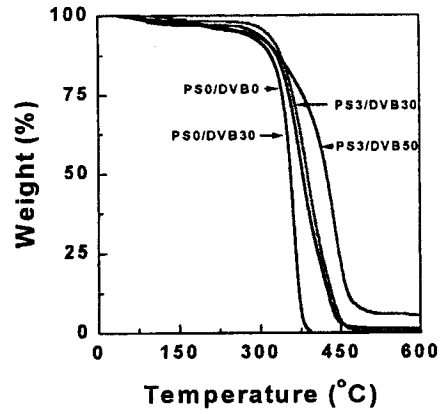


Figure 14 SEM photographs of full-IPN structured PS particles after seeded polymerization; PS0 (a), PS3 (b), PS3.5 (c).

Figure 15 Thermal stability of full-IPN structured polymer particles

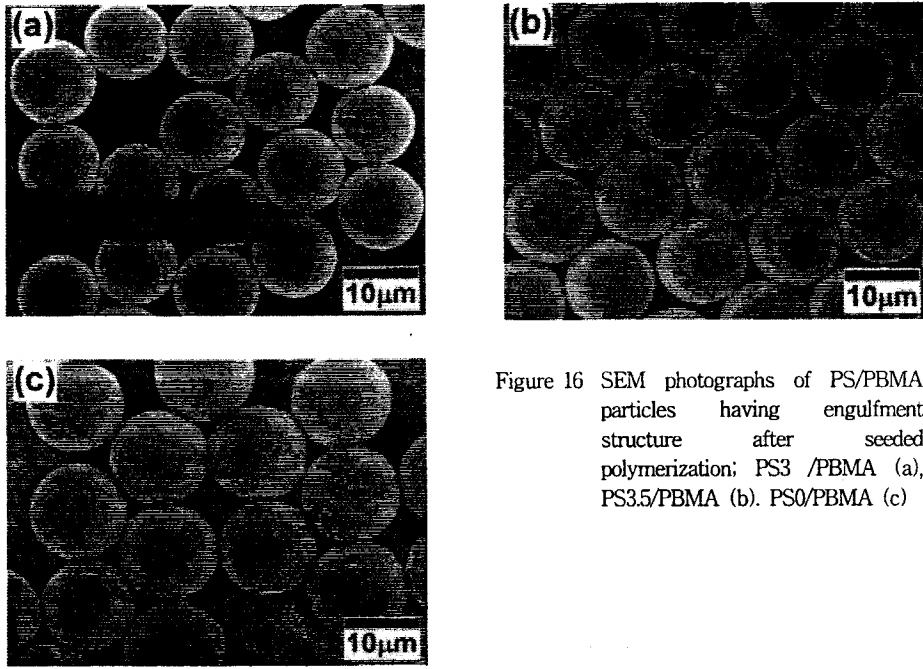


Figure 16 SEM photographs of PS/PBMA particles having engulfment structure after seeded polymerization; PS3/PBMA (a), PS3.5/PBMA (b), PS0/PBMA (c)

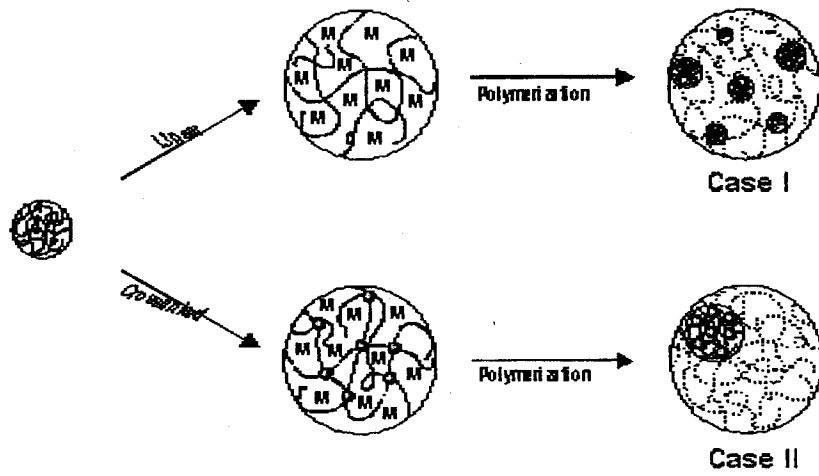


Figure 17 Schematic procedure of the formation of engulfment-structured PS/PBMA particles

Table 3. The characteristics of the PS/PBMA composite particles <sup>a)</sup>

Symbol b	Dn ( $\mu\text{m}$ )		PSD	Remarks
	Calcd.	Measd.		
PS0/PBMA <sup>c)</sup>	15.31	14.77	1.01	Monodisperse
PS0/PBMA	14.62	14.32	1.01	Multi-engulfing Monodisperse
PS3/PBMA	14.53	14.27	1.01	Multi-engulfing Monodisperse
PS3.5/PBMA	14.72	14.30	1.01	Single engulfing Monodisperse Single engulfing

a) 70 °C ; 24 h ; 5 % solid content based on total weight.

b) PS/PBMA ; corresponds to the concentration of UA (wt%, based on total seed weight). Amount of toluene was fixed with 30wt%, based on total second monomer weight.

c) PS0/PBMA was produced in the absence of toluene.

#### 4.3 단분산성 hemisphere

다음 그림 18의 phase diagram에 의하면 seed 입자의 높은 N 값과 낮은 모노머 팽윤도 영역에서는 hemisphere를 얻을 수 있다.

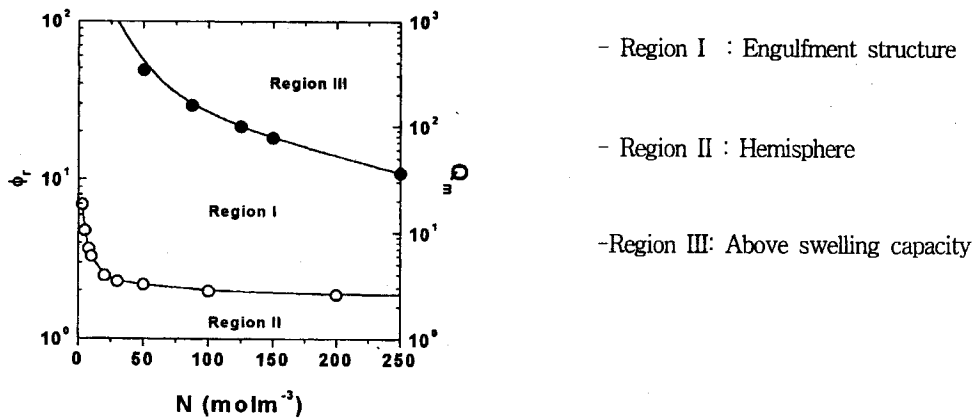


Figure 18 Relative volume fraction of second polymer to seed polymer ( $\circ$ ) and monomer swelling ratio ( $\bullet$ ) with the seed crosslinking

#### 4.4 단분산성 다공질 입자 <sup>16-19)</sup>

- Seed 입자의 분자량 및 가교 여부가 다공질 입자의 다공성에 미치는 영향 고찰
- Seed 입자의 분자량을 UA의 도입량으로 조절

- 2차 중합단계에서 seed 고분자가 모노머/희석제/성장라디칼 내에서 거동을 관찰

Table 4. The characteristics of seed polymer particles

Symbol <sup>a)</sup>	Dn ( $\mu\text{m}$ )	PSD <sup>b)</sup>	Mw ( $\text{gmol}^{-1}$ )	MWD <sup>c)</sup>	N ( $\text{molm}^{-3}$ )
PS0	2.87	1.01	$5.3 \times 10^4$	2.69	-
PS1	2.86	1.01	$6.2 \times 10^4$	2.81	-
PS2	2.96	1.01	$10.1 \times 10^4$	3.17	-
PS3	2.83	1.01	-	-	87.1

a) PS  $\alpha$ ;  $\alpha$  corresponds to the concentration of UA (wt% based on total monomer weight)

b) Particle size distribution, Dw / Dn

c) Molecular weight distribution, Mw / Mn

Table 5. Characteristics of porous polymer particles determined with BET measurements <sup>a)</sup>

Symbol <sup>b)</sup>	Dn ( $\mu\text{m}$ )	PSD	Ap <sup>c)</sup> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vp <sup>d)</sup> ( $\text{mL}/\text{g}$ )	Dp <sup>e)</sup> ( $\text{nm}$ )
PS0-30-40	6.78	1.01	37	0.09	9.5
PS1-30-40	6.72	1.01	34	0.08	12.5
PS2-30-40	7.13	1.01	22	0.04	18.2
PS3-30-40	6.53	1.01	18	0.03	18.7
PS2-25-50	7.20	1.01	23	0.05	12.8
PS2-60-40 <sup>f)</sup>	6.91	1.01	211	0.23	2.8

a) 80°C ; 10 h ; 4wt% of solid content based on total weight.

b) PS  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ ;  $\alpha$  is UA concentration in seed particles,  $\beta$  is DVB concentration, and  $\gamma$  is toluene concentration in monomer mixture by wt%.

c) Specific surface area.

d) Pore volume.

e) Mean pore size.

f) In this sample, DVB of 80% grade was used.

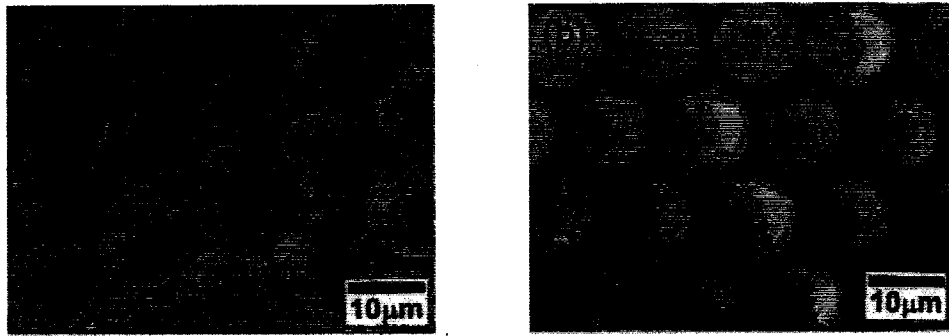


Figure 19 SEM photographs of glycidyl functional PS/PBMA particles; 0wt% GMA (a), 50wt% GMA (b)

Table 6. Composite particles produced by seeded polymerization<sup>a)</sup>

Symbol <sup>b)</sup>	BMA/GMA/EGDMA (w / w / w)	Dn(m)	PSD <sup>c)</sup>	Remarks
PS0-0	90/0/10	13.4	1.01	Heterophase
PS0-10	80/10/10	13.5	1.01	Heterophase
PS0-30	60/30/10	13.4	1.01	Heterophase
PS0-50	40/50/10	13.4	1.01	Homophase
PS3-30	60/30/10	13.2	1.01	Engulfing

a) 70 °C; 10 h; 4% solid content

b) PS  $\alpha$ - $\beta$ ;  $\alpha$  correspond to the concentration of UA in seed particles and  $\beta$  correspond to the concentration of GMA in seeded polymerization (wt%, based on total monomer weight)

c) Particle size distribution, Dw/Dn

## 결 론

본 연구에서는 모노머 팽윤법을 적용하여 다양한 모폴로지를 지니는 마이크론 크기의 단분산성 고분자 입자를 제조하였다. 특히, 분산 중합의 입자 성장 과정에서 모노머 확산이 가능한 우레탄 아크릴레이트 가교제를 이용하여 단분산성 가교 seed 입자를 제조하였다. 모노머 팽윤 단계에서 가교 seed 입자는 100 molm<sup>-3</sup>의 낮은 가교도에서는 다소 모노머 도입속도의 저하는 관찰되지만 효과적으로 도입됨을 확인하였다. 그러나, 그 이상의 가교도에서는 모노머 팽윤이 비대칭적으로 발생함을 확

인하였다. 이러한 결과는 engulfment 구조 복합입자와 hemisphere 입자를 제조할 수 있는 결정적인 역할을 하였다. 이외에도 가교 seed 입자를 이용하여 다양한 형태의 단분산성 고분자 입자를 제조할 수 있었다. 이상의 연구 결과를 바탕으로 현재 본 연구진에서는 electrorheology (ER)와 의료용 재료 등에 응용 가능한 고기능성 단분산성 고분자 복합입자에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

#### 참 고 문 헌

- 1) J.M. Asua, *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*, Kluwer, Dordrecht, 1997
- 2) P.A. Lovell, M.S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1997
- 3) J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. J. Micale, E. D. Sudol, C. M. Tseng, A. Silwanowicz, D. M. Kornfeld, and F. A. Vicent, *J. Disp. Sci. Tech.*, 5 (3&4), 231 (1984)
- 4) M. Okubo, T. Nakagawa, *Colloid Polym. Sci.*, 270, 853 (1992)
- 5) A. Yoshimatsu, T. Ito, A. Kondo, and R. Tsushima, *Kobunshi, Ronbunshu*, 50, 319 (1993)
- 6) J. Ugelstad, A. Berge, T. Ellingsen, R. Schmid, T. N. Nilsen, P. C. Mork, P. Stenstad, E. Hornes, and O. Olsvik, *Prog. Polym. Sci.*, 17, 87 (1992); <http://www.dyno.no/>; <http://www.the-scientist.library.upenn.educa/>; <http://www.dynal.no/>
- 7) C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. Ed.*, 24, 2995 (1986)
- 8) J. W. Kim, K. D. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, 276, 870 (1998)
- 9) J. W. Kim, K. D. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, 277, 210 (1999)
- 10) J. H. Ryu, J. W. Kim, K. D. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, 277, 2105 (1999)
- 11) J. W. Kim, B. S. Kim, K. D. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, in press
- 12) J. W. Kim, K. D. Suh, *Polymer*, 41, 6181 (2000)
- 13) J. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953
- 14) J. W. Kim, K. D. Suh, *Macromol. Chem. Phys.* in submission



- 15) J. W. Kim, D. H. Lee, K. D. Suh, *Polymer*, in submission
- 16) J. H. Ryu, J. W. Kim, K. D. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, in submission
- 17) Q. C. Wang, F. Svec, J. M. J. Frechet, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **32**, 2577 (1994)
- 18) C. M. Cheng, F. J. Micale, J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **30**, 235 (1992)
- 19) W. Rolls, F. Svec, J.M.J. Frechet, *Polymer*, **31**, 165 (1990)
- 20) J. G. Park, J. W. Kim, K. D. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, in rev