

## PMMA 입자특성과 광확산필름의 광특성과의 상관관계에 관한 실험적 연구

우종표<sup>†</sup> · 홍진호 · 안치희 · 김윤재

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2003년 8월 4일 접수 ; 2003년 9월 28일 채택)

### Effect of PMMA Particle Characteristics on Optical Diffusion Films

Jong-Pyo Wu<sup>†</sup> · Jin-Ho Hong · Chi-Hee Ahn · Yoon-Jae Kim

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

<sup>†</sup>e-mail: jpwu@mju.ac.kr

(Received August 4, 2003 ; Accepted September 28, 2003)

**Abstract** : Crosslinked poly(methyl methacrylate) particles from 2.4 to 8.1 $\mu$ m in diameter were prepared by homogenized suspension polymerization. The effect of polymerization parameters such as homogenizing speed, homogenizing time and stabilizer concentration on the particle size were examined. Optical diffusion films were prepared with the crosslinked poly(methyl methacrylate) particles. The effect of film thickness, particle size, and particle size distribution on transmittance and haze of optical diffusion film was examined. Transmittance of optical diffusion film increased with increasing particle size and decreasing film thickness. Haze increased with increasing film thickness and decreasing particle size. We also found the existence of an optimum ratio for optical performance when the mixture of small particle and large particle was used.

**Keywords** : poly(methyl methacrylate), optical diffusion film, suspension.

### 1. 서론

폴리메틸메타크릴레이트는 무색투명하고 단단하며 내후성 및 내수성이 뛰어나고 특히 광학적인 특성이 아주 우수하여 유기유리, 렌즈 등의 광학적인 목적으로 사용되고 있다. 또한 최근에는 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 화장품용 충전제, TFT-LCD 광확산 필름의 충전제 등의 전자부품의 용도로 적용하기 위한 연구도 진행되고 있다[1,2]. 이러한 용도로 적용하기 위해서는 1~10  $\mu$ m 크기의 최적화된 구형의 폴리메틸

메타크릴레이트 입자의 제조가 필요하며 이를 위해서 유화중합, 분산중합 및 현탁중합 등 여러 불균일계 중합법을 응용할 수 있다. 이중 현탁중합은 현탁안정제와 기계적인 교반을 통해 단량체 방울들을 분산매에 유적의 형태로 존재시키고 중합을 통해 고분자 입자를 제조하는 중합방법으로 가교도 조절이 쉽고 공정이 간단하다는 장점을 가지고 있으나 입자크기의 분포가 수십 마이크로에서 수천 마이크로로 분포가 넓고 평균입경 조절이 어려운 것이 그 특징이다 [3-7].

Hopff[8] 등은 메틸메타크릴레이트의 중합에 사용된 현탁안정제로서 폴리비닐알코올의 양이 과량일 때는 입자크기에 영향을 미치지 못하며, 소량일 때는 수상과 단량체상의 상대적인 부피가 입자크기에 영향을 미치는 것으로 보고한 바 있으며, Balakrishnan과 Ford[9]는 스티렌과 클로로메틸스티렌 및 디비닐벤젠의 현탁중합을 시도하여 현탁중합의 입자크기 조절에 대한 가장 중요한 중합변수로서 중합매체인 물과 단량체의 상대적 양과 교반의 속도 및 계면활성제의 존재유무를 꼽았고, 물에 대한 단량체의 양이 감소하거나 교반의 속도가 증가함에 따라 더 작은 입경의 입자를 생성함을 관찰하였다. Mendizabal[10] 등은 스티렌의 현탁중합에 있어서 폴리비닐알코올의 가수분해도가 계의 안정성과 입자에 미치는 영향을 조사하였는데, 그 결과 88%의 가수분해도와 높은 분자량(>70,000)을 가지는 폴리비닐알코올이 양호한 현탁안정화제로 적용될 수 있음을 보였다. 이 외에도 메틸메타크릴레이트와 스티렌 등의 현탁중합에 대한 많은 연구들이 진행되었다[11-15].

특히, 장[1] 등은 스티렌의 균질화 현탁중합을 연구하였는데, 안정제의 첨가량에 따른 입도분포와 고속분산기의 회전속도에 따른 입도분포를 조사하였다. 이 때 물에 대한 안정제의 양이 증가함에 따라 입자크기는 감소하지만 일정량 이상의 안정제가 투입될 경우 더 이상 입자크기가 감소하지 않고 homogenizer의 균질화 속도에 따라 입자크기가 감소하지만 균질화 속도가 일정 수준 이상이 되면 속도가 증가하더라도 더 이상 입자크기가 감소하지 않음을 확인하였다.

현재까지 현탁중합으로 제조된 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리스티렌에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으나 기존의 현탁중합방법으로는 광학산 필름에 적용하기 위한 1~10  $\mu\text{m}$  크기의 입자를 제조하기 용이하지 않다. 또한 폴리스티렌 입자와 더불어 가장 널리 알려져 있는 폴리메틸메타크릴레이트 입자에 대한 균질화 현탁중합법에 대한 연구는 미흡하다. 따라서 본 연구에서는 메틸메타크릴레이트의 균질화 현탁중합법을 적용하여 1~10  $\mu\text{m}$  크기의 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 제조하고, 또한 이들 입자의 여러 특성들이 광학산 필름의 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 광학산 필름을 제조하고 이들의 광투과율 및 헤이즈를 분석하였고, 광투과율의 측면에서는 폴리메틸메타크릴레이트에 비해 떨어

지나 굴절율면에서 유리한 폴리스티렌 입자와 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 혼합하여 광학산 필름을 제조하고 이들의 특성도 함께 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

균질화 현탁중합에 의한 입자를 제조하기 위하여 메틸메타크릴레이트(Junsei Chemical)와 스티렌(Junsei Chemical)을 단량체로 사용하였다. 이들 단량체들은 2N 수산화나트륨 수용액과 증류수로 수차례 정제과정을 거쳐 중합금지제를 제거한 후 사용되었다. 벤조일 퍼옥사이드(70%, Aldrich)와 폴리비닐알코올(Aldrich, 88% hydrolyzed)은 각각 개시제 및 현탁안정제로서 사용되었다. 가교제로서 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Aldrich)를 사용하였고 중합매체로서 증류수를 사용하였다. 단량체 이외의 모든 시약들은 정제과정을 거치지 않고 사용되었다. 또한 광학산 필름의 제조에 적용된 시약으로는 용제로서 톨루엔이 사용되었고 바인더 수지로는 ACRYDIC A-811(Aekyung Chemical)을 사용하였고, 경화제로서 DN-980S (Aekyung Chemical)를 사용하였다.

### 2.2. 입자제조 및 분석

1  $\ell$  비이커에 증류수 300 ml을 넣고 0.083-0.33 wt.%에 해당하는 폴리비닐알코올을 넣은 다음 용해시켜 분산매를 제조하였다. 이 때 폴리비닐알코올은 증류수에 50  $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 이상 교반시켜 완전히 용해시켰다. 분산질은 200 ml 비이커에 50 g의 메틸메타크릴레이트와 5 g의 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트를 넣고 개시제인 벤조일 퍼옥사이드를 단량체에 대하여 2 wt.%를 투입한 후 homogenizer를 이용하여 균질화시켰다. 균질화가 종료되면 환류냉각기가 장착된 이중자켓 반응기에 균질화 반응물을 투입하고 질소 분위기 하에서 중합을 실시하였다. 이 때 반응은 75  $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 진행시켰다. 중합이 종료되면 상온까지 냉각시키고 이어 75  $^{\circ}\text{C}$ 의 증류수로 3 차례에 걸쳐 여과, 세척 및 건조과정을 반복하였다. 폴리스티렌 입자도 동일한 방법으로 제조하였다. 이를 통해 평균 입자크기가 각각 2.4  $\mu\text{m}$ , 6.3  $\mu\text{m}$ , 8.1  $\mu\text{m}$ 인 3 종

류의 입자를 제조할 수 있었다.

제조된 입자의 입자크기 및 입자의 표면상태를 관찰하기 위하여 광학현미경(Nikon Optiphot2-Pol) 및 주사전자현미경(Hitachi S-3500N)을 사용하였다. 광학현미경에서의 시료의 처리는 슬라이드글라스 위에 일정량의 시료를 투입하고 고르게 분산시킨 후 커버글라스로 덮어 관찰하였다. 주사전자현미경 관찰 시에는 플레이트 위에 카본테이프를 붙인 후 일정량의 시료파우더를 떨어뜨리고 진공에서 60 초간 백금코팅을 실시하였다. 코팅이 종료된 시료를 고진공의 챔버내에 장착시킨 후 입자의 크기 및 표면상태를 관찰하였다. 입자크기와 분포는 입도분석기(Galai-CIS-1)로서 측정하였다.

### 2.3. 광학산 필름제조 및 분석

광학산제로서 가교된 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리스티렌을 사용하여 바인더수지와 광학산제의 비율, 용제의 농도 등을 변화시켜 제조한 광학산 필름을 제조하였다. 즉, 50 ml 비이커에 가교된 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 투입하고 톨루엔 및 ACRYDIC A-811을 첨가하였다. 이후 교반기를 사용하여 4시간 동안 450 rpm의 속도로 교반하고, 이후 DN-980S를 투입하고 10 분간 추가로 교반하였다.

교반이 종료된 직후, 100  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재필름이 장착된 코팅기(CNI Robotics Co.)를 이용하였다. 이때 코팅층의 도막두께는 습도막 두께가 50~200  $\mu\text{m}$ 가 되도록 설정하였다. 코팅이 종료되면 평형을 유지하여 상온에서 6시간 동안 건조하였다. 완전히 건조된 광학산 필름의 필름상태를 주사전자현미경으로 관찰하였다.

가교된 폴리메틸메타크릴레이트 입자 및 폴리스티렌 입자로서 제조된 광학산 필름의 광투과율과 헤이즈를 측정하기 위하여 HunterLab의 ColorQuest XE를 사용하였다. 광학산 필름을 가로 9 cm, 세로 5.5 cm의 일정한 크기로 잘라서 시편으로 사용하였고, 측정 파장의 영역은 400~700 nm의 범위에서 측정하였다. 광학산 필름 제조시의 변수로 광학산 필름의 두께, 광학산 필름에 사용되는 가교입자의 크기, 입경이 상이한 입자들의 혼용, 가교 폴리스티렌 입자와의 혼용 등이 광투과율 및 헤이즈에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 입자의 특성

균질화 현탁중합에서 균질화 과정에 의한 폴리메틸메타크릴레이트 입자는 균질화 속도가 증가할수록 입자의 크기는 감소하는 경향을 보였다. 균질화 과정을 스티렌을 단량체로 하여 적용한 결과, 폴리스티렌 입자의 크기 역시 균질화 속도가 증가함에 따라 감소함을 확인하였다. 그러나 같은 균질화 속도에서 폴리스티렌 입자의 크기는 Fig. 1 과 Fig. 2 에서 보듯이 폴리메틸메타크릴레이트 입자에 비해 큰 경향성을 보였다. 이는 폴리스티렌 및 폴리메틸메타크릴레이트 유적의 계면장력차이의 결과로 이해할 수 있다. 폴리스티렌의 계면장력  $\gamma$  (PS-Water)와 폴리메틸메타크릴레이트의 계면장력  $\gamma$  (PMMA-Water)는 각각 19.61 J/m<sup>2</sup>과 10.59 J/m<sup>2</sup>으로 이는 동일한 조건에서 폴리스티렌의 높은 계면장력으로 인해 입자의 크기가 증가하는 것으로 이해할 수 있다. 이를 통해 본 광학산 필름의 처방에 사용할 서로 다른 입자크기 2.4, 6.3, 8.1  $\mu\text{m}$ 인 3 종류의 입자를 제조할 수 있었다.

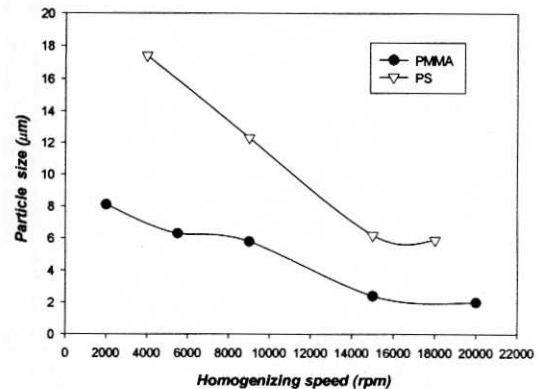


Fig. 1. Comparison of particle sizes of PMMA and PS particles.

### 3.2. 광학산 필름의 가공특성

광학산 필름의 제조에 최적의 가공조건을 조사하기 위해 광학산제와 바인더 수지의 비, 용제의 양 등 배합 시의 조성과 습도막 두께를 변화시켜 광학산 필름을 제조하고 관찰한 결과를 Table 1에 나타내었으며, 가장 양호한 필름 상태를 나타내는 톨루엔 6.0 g, PMMA 입자 0.8 g, 바인더 수지 1.0 g, 경화제 1 g을 가공 처방

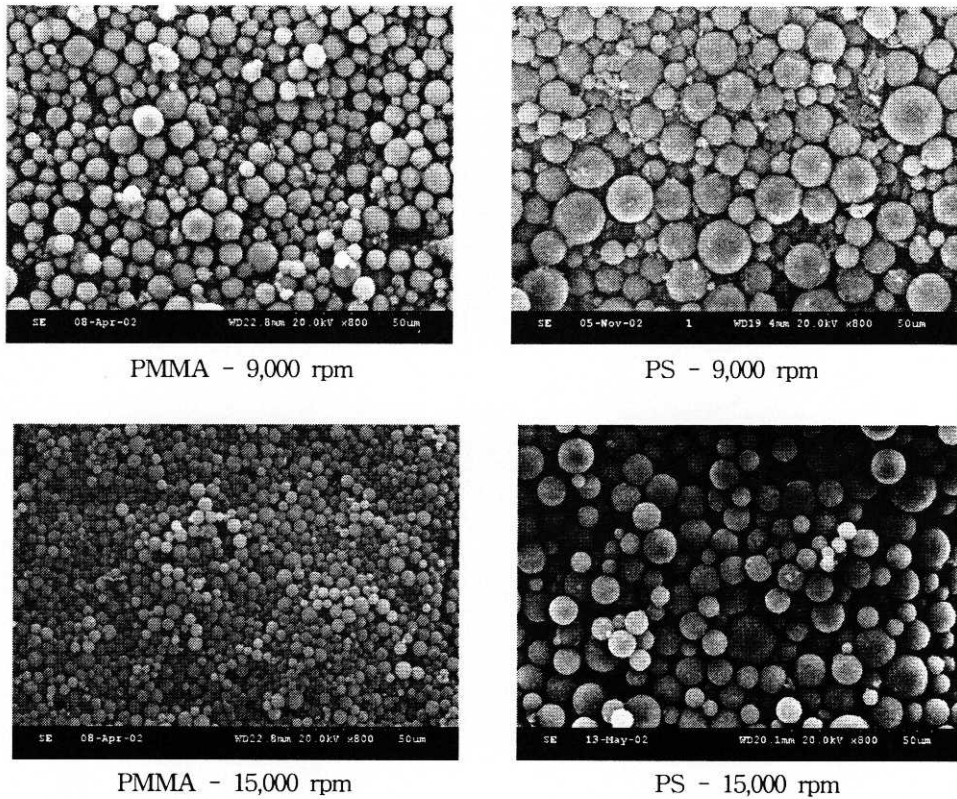


Fig. 2. SEM micrographs of PMMA and PS particles prepared with the same homogenizing speed.

Table 1. Comparison of Processability of Various Optical Diffusion Films

		Wet thickness ( $\mu\text{m}$ )			
		50	100	150	200
<b>Toluene (g)</b>	4.0	△	×	×	×
	6.0	○	◎	○	△
	8.0	△	○	△	×
	10.0	×	△	△	×
<b>PMMA /A-811</b>	0.6/1	×	○	△	×
	0.8/1	△	◎	○	×
	1/1	△	○	△	×
	1.2/1	△	×	×	×

- Crosslinked PMMA
- Particle size : 2.4  $\mu\text{m}$
- ◎ : Excellent, ○ : Good, △ : Normal, × : Poor

으로 삼아, 나머지 광확산 필름의 제조에 동일하게 적용하였다.

2.4  $\mu\text{m}$  크기의 입경을 가지는 가교된 폴리메틸메타크릴레이트를 바인더수지와 혼합하고 필름의 두께를 24~49  $\mu\text{m}$ 로 달리하여 제조한 광확산 필름을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 광투과율 및 헤이즈를 측정된 결과, 광확산 필름의 두께가 24  $\mu\text{m}$ 에서 49

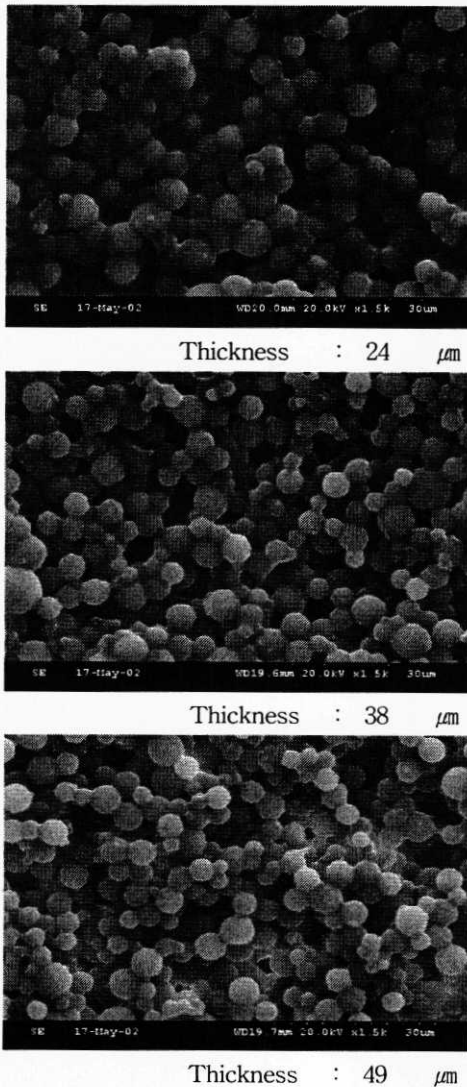


Fig. 3. SEM micrographs of optical diffusion films prepared with different film thicknesses [particle size = 2.4  $\mu\text{m}$ ].

$\mu\text{m}$ 으로 증가함에 따라 광투과율은 87.2%에서 83.5%로 감소하였고 헤이즈는 93.6%에서 97.5%로 증가하였다(Fig. 4). 광원으로부터 조사된 빛은 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 통과하면서 확산되며, 빛의 휘도는 감소하게 될 것이므로, 하나의 입자 층이 증가될 때 Fresnel loss에 따른 손실발생 증가로 인해, 광확산 필름의 두께가 증가할수록 다단의 입자 층을 통과하게 되어 이러한 결과가 얻어진 것으로 생각된다. 반면 광확산 필름의 두께가 지나치게 얇을 경우 높은 광투과율을 가지게 되나, 상대적으로 낮은 헤이즈를 가지게 되므로 광확산 필름으로서의 역할을 수행하지 못하게 되어 실제 광확산 필름으로 적용하기 위해서는 최적 필름두께를 결정하는 것이 필요하게 된다.

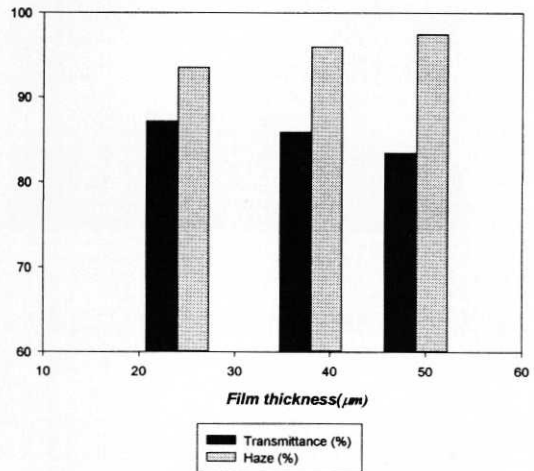
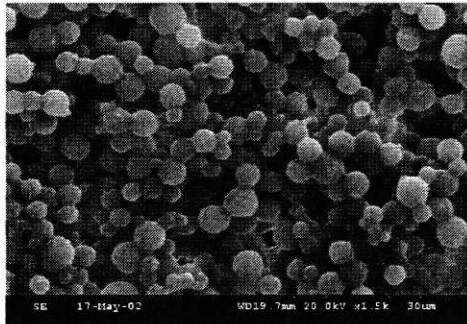


Fig. 4. Effect of film thickness on optical properties of optical diffusion film

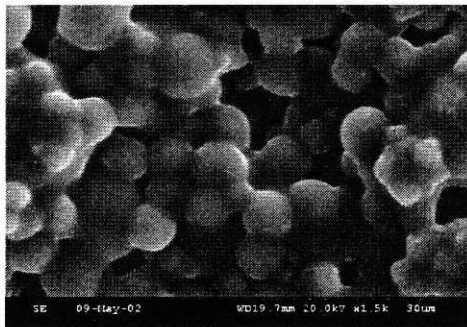
### 3.3. 입자크기에 따른 특성

2.4  $\mu\text{m}$ , 6.3  $\mu\text{m}$  및 8.1  $\mu\text{m}$ 의 가교된 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 사용하여 광확산층의 두께를 동일하게 제조한 광확산 필름의 광투과율 및 헤이즈를 측정하였다. 그 결과 Fig. 5와 Fig. 6에서와 같이 2.4  $\mu\text{m}$ 에서 8.1  $\mu\text{m}$ 으로 입자 크기가 증가할수록 광투과율은 83.5 %에서 93.3 %로 증가하였고, 헤이즈는 97.47%에서 91.95%로 감소하였다. 이러한 결과는 Fig. 7의 예상도에서 나타내었듯이 광확산층 두께가 유사한 광확산 필름에서 상대적으로 입경이 작은 입자로서 제조된 필름의 경우에는 상대적으로 입경이 큰 입자의 필름보다 적층에 의한 광투과율의 저하가

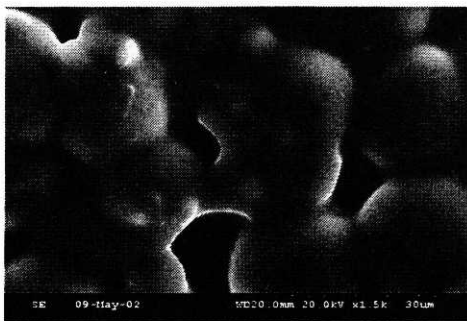
발생하고, 동일한 이유로 헤이즈의 증가가 이루어진 것으로 판단된다.



$D_{\text{mean}}(\mu\text{m}) : 2.4$



$D_{\text{mean}}(\mu\text{m}) : 6.3$



$D_{\text{mean}}(\mu\text{m}) : 8.1$

Fig. 5. SEM micrographs of optical diffusion film prepared with different particle sizes [coating thickness= 49  $\mu\text{m}$ ].

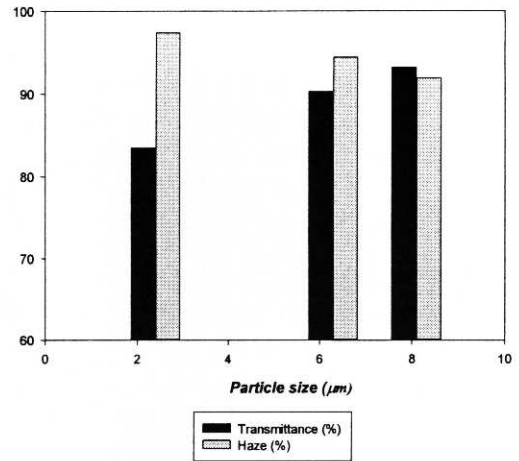


Fig. 6. Effect of particle size on optical properties of optical diffusion film [coating thickness= 49  $\mu\text{m}$ ].

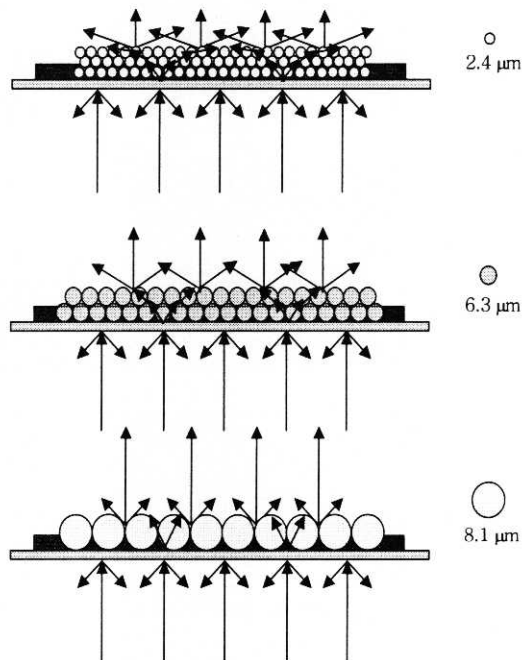
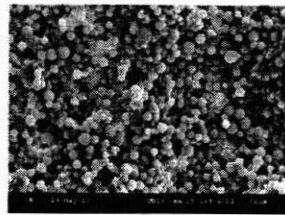


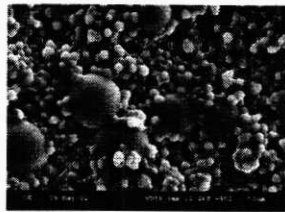
Fig. 7. Schematic diagram of direct and diffused light on different particle sizes [coating thickness= 49  $\mu\text{m}$ ].

### 3.4. 입자크기 혼합에 따른 특성

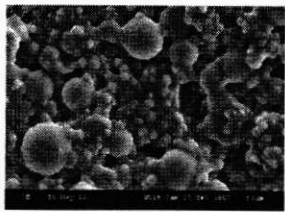
광확산 필름의 제조시 서로 입경이 상이하게 다른 두 종류의 입자의 사용은 단위 면적당 광확산제의 밀도를 증가시키므로 광확산의 측면에서 더 유리하다고 판단되어 2.4  $\mu\text{m}$  및 8.1 $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 가지는 가교된 폴리메틸메타크릴레이트 입자로서 각기 다른 비율로 혼합하여 광확산 필름을 제조하였다. 그 결과 Fig. 8 ~ 9 에서와같이 중량 혼합비가 5 : 5의 동일한 비율에서는 3 : 7 및 7 : 3에 비해 투과율이 감소하였고 7 : 3일 때 투과율의 측면에서 유리하였으나 그 차이는 미미하였다. 헤이즈의 경우 큰 입자의 비가 증가할수록 감소소하는 경향을 나타내었으며, 2.4  $\mu\text{m}$ 과 8.1  $\mu\text{m}$ 의 혼합비가 7 : 3일 때 헤이즈의 측면에서 유리함을 알 수 있었다.



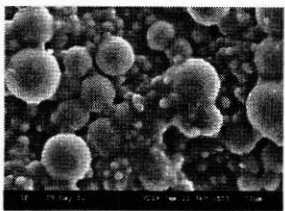
2.4  $\mu\text{m}$  / 8.1  $\mu\text{m}$  = 10/0



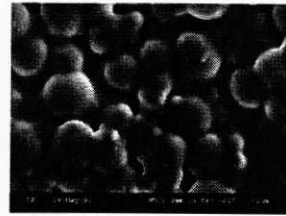
2.4  $\mu\text{m}$  / 8.1  $\mu\text{m}$  = 7/3



2.4  $\mu\text{m}$  / 8.1  $\mu\text{m}$  = 5/5



2.4  $\mu\text{m}$  / 8.1  $\mu\text{m}$  = 3/7



2.4  $\mu\text{m}$  / 8.1  $\mu\text{m}$  = 0/10

Fig. 8. SEM micrographs of optical diffusion films prepared with bimodal particles.

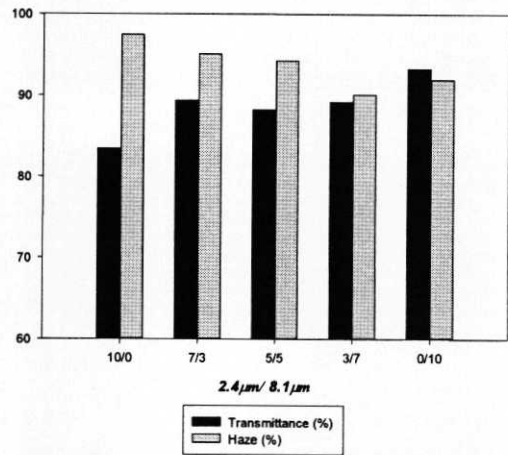


Fig. 9. Effect of bimodal particles on optical properties of optical diffusion film.

### 3.5. 광확산제 종류에 의한 특성

6.3  $\mu\text{m}$ 의 유사한 입자크기를 가지는 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리스티렌 입자로서 혼합비를 달리하고 광확산층의 두께를 동일하게 하여 제조한 광확산 필름의 광투과율 및 헤이즈를 측정하였다. Fig. 10 과 Fig. 11에서 나타낸 바와 같이 가교 폴리메틸메타크릴레이트 입자에 대해 가교 폴리스티렌 입자의 양이 상대적으로 증가함에 따라 광투과율은 91.0%에서 80.3%로 감소하였고 헤이즈는 87.7%에서 97.1%로 증가하였다. 이는 폴리메틸메타크릴레이트와 폴리스티렌의 굴절율의 차이로 인한 헤이즈의 증가가 이루어진 것으로 판단되며, 폴리메틸메타크릴레이트 입자만을 사용하였을 경우와 비교하여 빛의 전반사 현상에 의한 빛의 손실이 이루어진 것으로 생각된다. 이 때 폴리스티렌 입자의 혼합비가 3 : 7보다 클 경우 광투과율의 저하가 심한 것으로 판단되었으며 헤이즈는 증가하는 양상을 보였다. 이러한 결과로 광확산제로서 폴리스티렌

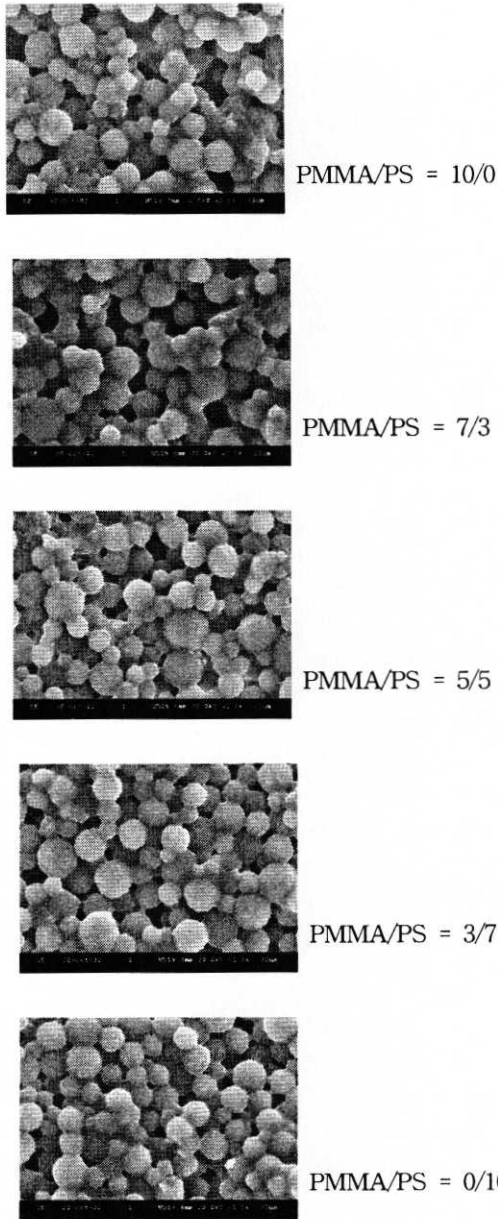


Fig. 10. SEM micrographs of optical diffusion film prepared with different PMMA/PS ratios.

입자를 사용하거나, 폴리메틸메타크릴레이트와 혼용하여 사용할 경우, 폴리메틸메타크릴레이트 입자만을 사용하여 광확산 필름을 제조하였을 때에 비해 광투과율을 저하시켜 높은 휘도를 얻기

가 용이하지 않으나 높은 헤이즈를 가지기 때문에 광확산의 측면에서 좀 더 균일한 광을 얻을 수 있으리라 예상된다. 이상의 결과에서 광확산 필름을 제조할 경우 입자의 크기가 큰 광확산제를 사용하고 광확산층의 두께를 얇게 제조하는 것이 광확산 필름의 광투과율 및 헤이즈의 측면에서 유리함을 알 수 있었고, 입자크기가 서로 다른 입자를 혼합하여 사용할 경우 큰 입자와 작은 입자의 혼합비는 7 : 3이 적당하며, 헤이즈를 높여 광확산 효과를 향상시키기 위해 소량의 폴리스티렌 입자의 첨가를 고려할 수 있음을 확인하였다.

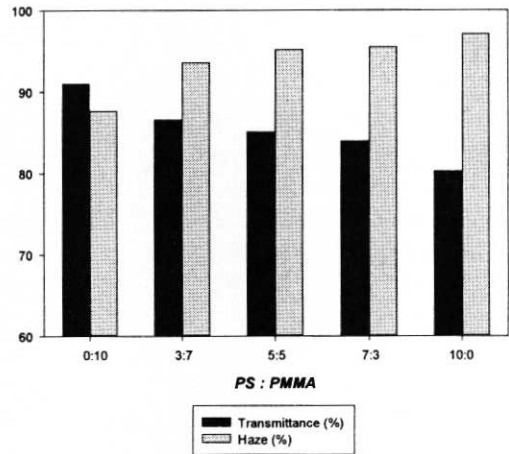


Fig. 11. Effect of PS contents ratio on optical properties of optical diffusion film.

#### 4. 결론

본 연구에서는 메틸메타크릴레이트의 균질화 된 현탁중합을 실시하고 이 때 중합조건에 따른 중합반응 및 입자의 특성을 조사하였다. 또한 가교된 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 TFT-LCD용 광확산 필름의 광확산제로 적용하여 광투과율 및 헤이즈 등을 관찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 메틸메타크릴레이트의 균질화 현탁중합에 의하여 입자크기가 2.4~8.1 μm이며 분산도가 1.92~ 4.59이고 가교도가 98~100%인 가교 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 제조할 수 있었다.



2. 균질화 현탁중합에서 폴리스티렌과 폴리메틸 메타크릴레이트 입자의 크기를 비교한 결과, 폴리스티렌 입자의 크기는 균질화 속도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였고 같은 균질화 속도에서 제조된 폴리메틸메타크릴레이트 입자에 비해 입자의 크기가 큰 것을 확인하였다.
3. 가교된 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 광확산 필름의 광확산제로 적용 시, 같은 크기의 입자로서 광확산 필름의 두께를 달리하여 제조한 후, 광투과율 및 헤이즈를 측정 한 결과, 동일한 입자크기인 경우에는 광확산 필름의 두께가 증가함에 따라 적층비가 커져 빛의 투과율이 감소하며, 헤이즈는 증가하는 경향을 보였다.
4. 광확산층의 두께가 동일한 광확산 필름에서는 입자크기가 큰 필름이 광투과율의 측면에서 유리하였으며, 서로 다른 크기의 입자의 중량혼합비를 달리하여 제조한 광확산 필름에서는 2.4  $\mu\text{m}$ /8.1  $\mu\text{m}$ 의 비가 7/3인 경우가 헤이즈의 측면에서 유리하였다.
5. 입자크기가 동일한 경우, 가교된 폴리스티렌 입자를 광확산 필름에 첨가함에 따라 굴절율이 증가되는데, 이 경우 광확산 필름의 헤이즈를 높일 수는 있었지만 그 대신 낮은 광투과율을 나타내었으며, 굴절율에 의한 광확산제의 광투과 특성을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구로 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. B. J. Chang, I. S. Oh, J. I. Kim, and H. J. Joo, *Polymer(Korea)*, **23**, 204 (1999).
2. S. G. Hong and M. S. Park, *Korea Polym. J.*, **8**, 247 (2000).
3. R. Arshady, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 717 (1992).
4. J. Qiu, B. Charleux, and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 2083 (2001).
5. H. G. Yuan, G. Kalfas, and W. H. Ray, *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, **C31**, 215 (1991).
6. G. Polacco, M. Palla, and D. Semino, *Polymer International*, **48**, 392 (1999).
7. E. V. Lima, P. E. Wood, and A. E. Hamielec, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 939 (1997).
8. H. Hopff, H. Lussi, and P. Gerspacher, *Makromol. Chem.*, **78**, 37 (1964).
9. T. Balakrishnan and W. T. Ford, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 133 (1982).
10. J. R. Castellanos, E. Mendizabal, and J. E. Puig, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 91 (1991).
11. P. J. Dowding and B. Vincent, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, **161**, 259 (2000).
12. C. Jegat, L. Jacob, M. Camps, and A. Bois, *Polymer Bulletin*, **40**, 75 (1998).
13. C. Jegat, A. Bois, and M. Camps, *J. Polym. Sci.*, **39**, 201 (2001).
14. D. Maggioris, A. Goulas, A. H. Alexopoulos, E. G. Chatzi, and C. Kiparissides, *Chemical Engineering Science*, **55**, 4611 (2000).
15. N. Lazrak, N. Le Bolay, and A. Ricard, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1167 (1998).