

Ce(IV)鹽에 의한 셀룰로오스 纖維에의 그라프트 重合에 관한 研究

—A Study on the Graft Polymerization onto
Cellulose Fiber using Tetravalent Cerium—

昌原大學教 衣類學科
專任講師 裴玄淑

Dept. of Clothing & Textiles
Ch'angwon National Univ.
full-time Instructor; Hyun Sook Bae

〈目 次〉

I. 序論
II. 實驗

III. 結果 및 考察
IV. 結論
參考文獻

〈Abstract〉

Graft polymerization mechanism and rate of polymerization of MMA and MMA/4-VP onto cellulose fiber using Ce(IV) salt as an initiator were investigated.

It was shown that the concentration of Ce(IV) salt affected on the graft yield, graft efficiency, total conversion and the rate of graft polymerization. The graft yield and total conversion for MMA grafted polymer were significantly higher than those for MMA/4-VP grafted polymer with variation of CAN concentration.

In this system the oxidative termination by Ce(IV) salt was considered particularly in higher concentration Ce(IV) ion. The change in the mode of termination reactions with variation of CAN concentration made possible the presence of an optimum Ce(IV) ion concentration for maximum graft yield.

I. 서 론

Ce(IV)염은 그 자신이 매우 강한 산화제이고 다른 개시제보다 안정성이 좋으며²⁾ 이를 사용한 그라프트 중합은 반응속도가 빠르고 상온에서도 비교적 간단하게 반응이 일어난다.³⁾ 이러한 Ce(IV)염 수용액으로 셀룰로오스를 처리하면 섬유내에 환원성기를 가지고 있는 셀룰로오스에 상당량의 Ce(IV)이온이 흡착되며,⁴⁾ 흡착된 Ce(IV)이온과 셀룰로오스간에 안정한 복합체가 형성되어 비닐 중합을 일으킬 수 있는 자유 래디칼이 셀룰로오스 분자쇄에 직접 만들어짐으로써 중합이 용이하게 이루어질 뿐만 아니라 단독중합체의 양도 감소하게 된다.^{5) 6)}

여기에서 Ce(IV)염에 의한 그라프트 중합의 개시 반응을 살펴보면 Ce(IV)염이 셀룰로오스내의 활성 OH기가 있는 탄소로부터 수소원자를 탈리시킴으로써 줄기중합체상에 직접 자유 래디칼이 형성되어 그라프트 중합이 일어나게 된다.⁷⁾ 이때 일 전자 전이(single electron transfer)에 의해 ceric ion [Ce(IV)]이 cerous ion [Ce(III)]으로 환원되면서 셀룰로오스 분자내 C₆위치의 primary methylol 기에서 자유 래디칼이 직접 생성되어 반응이 개시되거나,⁸⁾ 무수 글루코오스 단위의 C₂-C₃ 글리콜 기사이의 결합이 쪼개져 카르보닐 기와 래디칼이 생성되어 그라프트 중합이 일어난다.⁹⁾ 또한 셀룰로오스의 분자 말단에 있는 헤미아세탈 기가 Ce(IV)염에 의해 공격을 받아 카르보닐 기와 옥시래디칼이 되거나, 카르보닐 래디칼이 되어 그라프트 중합을 개시하기도 한다.⁹⁾ 따라서 Ce(IV)염에 의한 개시반응은 중합조건에 따라 primary methylol기와 1,2-글리콜 기 또는 헤미아세탈 기에서 일어난다.

이와같이 산화환원 반응계에서 Ce(IV)염은 줄기중합체에 직접 래디칼을 생성하여 그라프트 중합을 개시하는데 불균일계인 그라프트 중합계에서 Ce(IV)염에 의한 래디칼 중합의 반응 메카니즘은 아직 명확히 규명되지 않고 있다. 또한 전보¹⁰⁾에 의하면 중합조건이나 중합방법 등에 따라 다소 차이는 있으나 중합결과 그라프트율이 최대가 되는 Ce(IV)염의 농도가 관찰되었다. 이러한 결과를 설명하기 위하여 본 연구에서는 Ce(IV)염에 의한 셀룰로오스 섬유에의

그라프트 중합에서 Ce(IV)염의 농도에 따른 그라프트 중합과정의 반응 메카니즘과 아울러 중합반응 속도를 검토하였다. 이때 단량체의 특성에 따른 중합 거동을 비교하기 위해 활성이 큰 methyl methacrylate(MMA)와 여기에 4-vinylpyridine(4-VP)을 comonomer로 혼합한 MMA/4-VP를 사용하였고, 중합방법은 그라프트율이 좋은¹⁰⁾ 유화 그라프트 중합법을 택하여 실험하였다.

II. 실험

1. 시료

셀룰로오스섬유는 한국 의류시험 검사소에서 제작한 섬유류 제품의 염색 견뢰도 시험용첨부 백포(KSK 0905, 밀도 141×135/5cm)를 발호, 정련한 후 분쇄기(Wiley Mill, Model CM-S)를 이용하여 20 mesh 이하의 섬유 분말로 만들어 사용하였다.

2. 시약

MMA와 4-VP는 질소기류하에서 각각 44-46°C / 100mmHg, 65°C / 15mmHg로 감압증류하여 냉장보관하고 사용하였으며, ceric ammonium nitrate(CAN)는 독일 Merck사의 시약용 특급을, 기타 시약은 시판 1급품을 그대로 사용하였다. 염료는 시판 산성염료인 C.I. Acid Blue 129(CIBA, C.I.No. 62058)를 염색법¹¹⁾에 의해 정제한 후 분광흡수 스펙트럼의 극대 흡수 피크가 더 이상 변화하지 않음으로부터 정제도를 확인한 후 사용하였다.

3. 그라프트 중합

환류 냉각기, 교반기, 질소 유입관, 온도계가 장치된 300ml 4구 플라스크를 항온수조에 장치한 후 질소기류를 통과시켜 반응용기중의 산소를 모두 질소로 치환하였다. 물, 단량체(5×10^{-1} mol / l), 유화제를 반응용기에 넣은 후 질소 기류하에서 기밀 교반기로 격렬히 교반하여 단량체를 유화시켜서 일정 온도에 이르면 서서히 교반하면서 질산용액(1×10^{-2} mol / l)

에 용해시킨 소정 온도의 Ce(IV)염 용액과 함께 셀룰로오스 섬유 분말 0.5g을 넣어 액비 1:200으로 그라프트 중합반응을 진행시켰다. 반응이 끝나면 시료를 여과하고 에탄올로 충분히 씻어 유화제를 제거한 후 Soxhlet 장치를 사용하여 클로로포름으로 48시간

이상 추출하고 50℃이하에서 진공건조시켜 추출 전, 후의 중량감소량을 단독 중합체량으로 간주하여 그라프트 율(G.Y), 그라프트 효율(G.E.) 및 전중합율(T.C)을 다음 식에 의해 산출하였다.

$$\text{Graft Yield}(\%) = \frac{\text{weight of grafted polymer}}{\text{initial weight of cellulose}} \times 100$$

$$\text{Graft Efficiency}(\%) = \frac{\text{weight of grafted polymer}}{\text{total weight of homo and grafted polymer}} \times 100$$

$$\text{Total Conversion}(\%) = \frac{\text{weight of homo and grafted polymer}}{\text{weight of monomer charge}} \times 100$$

4. 적외선 분광분석

적외선 분광 광도계(BRUKER IFS-88)를 사용하여 KBr pellet법으로 FT-IR 스펙트럼을 얻었다.

5. 염색성

산성염료 0.2g/l, 황산 0.2g/l, 황산나트륨 1g/l, 액비 1:100의 염액을 90℃까지 상승시켜 그라프트 중합한 셀룰로오스 섬유 0.3g을 넣어 1시간 동안 염색한 후 triton X-100(0.2%)으로 60℃에서 30분간 soaping하고 물로 충분히 씻은 다음 건조하였다.

염색된 그라프트 중합체의 발색성을 검토하기 위해 자외-가시 분광 광도계(UV-240, Shimadzu)로 가시광선 영역인 400~700nm 사이에서 반사율을 측정하였다.

환진동에 의한 약한 흡수피크를 보이고 있다. 이때 cellulose-g-(MMA/4-VP) 그라프트 중합체에 사용된 comonomer의 feed composition은 MMA와 4-VP를 5:1의 mol 비로 혼합한 것으로 feed composition에 비해 product composition의 4-VP 조성이 훨씬 적어 이에 의한 IR spectrum이 명확히 나타나지 않은 것 같다. 그리하여 4-VP에 의한 그라프트 중합을 확인하고자 MMA/4-VP 그라프트 중합체를 산성염료로 염색한 후 자외-가시 분광 광도계로 400-700nm 사이의 반사율을 측정한 결과는 Fig.2와 같다.

셀룰로오스 섬유는 본래 산성염료에 대한 친화력이 없으나 염기성 단량체인 4-VP의 그라프트 중합으로 셀룰로오스가 캐티온화되면 4-VP의 피리딘 환이 산성염료와 이온결합을 함으로 이에 의한 염색이 가능할 것으로 기대된다. Fig.2에 의하면 MMA/4-VP 그라프트 중합체는 MMA 단독 그라프트 중합체에 비해 산성염료에 대한 염착량의 증가로 반사율이 크게 감소되었으며 이것으로 셀룰로오스 섬유에 4-VP의 그라프트 중합을 확인할 수 있다.

III. 결과 및 고찰

1. 그라프트 중합의 확인

셀룰로오스 섬유에 MMA와 4-VP의 그라프트 중합을 확인하기 위해 FT-IR 분석한 결과는 Fig.1과 같다. 이를 보면 (b)와 (c)에서 MMA의 C=O에 의한 신축 흡수 피크가 1740cm⁻¹에서 나타났고, (b)의 경우 피리딘 환에 의해 1400~1600cm⁻¹ 영역에서 변

2. Ce(IV)염에 의한 그라프트 중합

Ce(IV) 염이 셀룰로오스 섬유에의 그라프트 중합 거동에 미치는 영향을 살펴보기 위해 Ce(IV)염의 농도를 변화시키면서 유화제의 농도를 8×10⁻⁴mol/l, 단량체의 총 농도를 5×10⁻¹mol/l로 하여 60℃에서 2시간 동안 중합한 후 그라프트 율, 그라프트 효

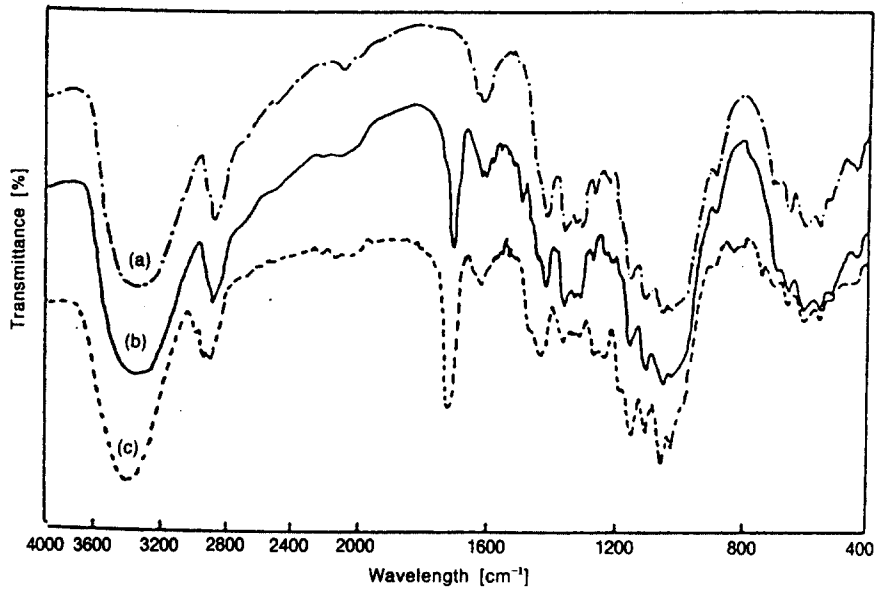


Fig.1 I.R. spectra of (a) cellulose, (b) cellulose-g-(MMA/4-VP) and (c) cellulose-g-MMA.

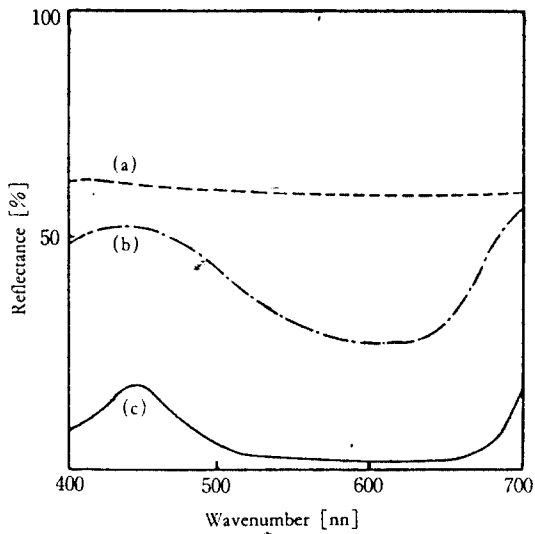


Fig.2 Reflectance curves (a) cellulose, (b) cellulose-g-MMA and (c) cellulose-g-(MMA/4-VP).

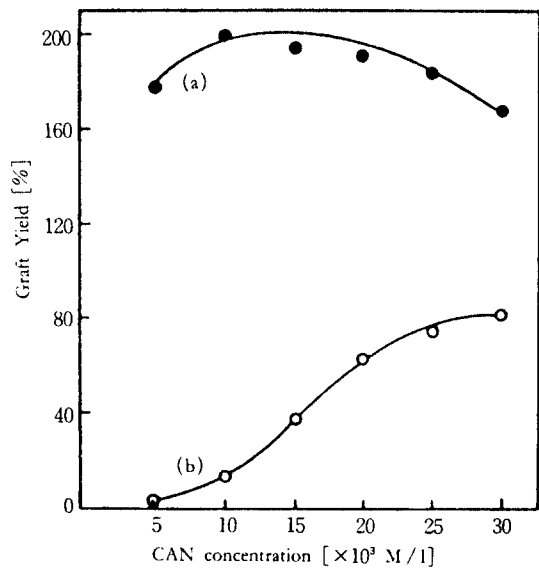


Fig.3 Comparison of MMA and MMA/4-VP graft yield with CAN concentration.

(a) cellulose-g-MMA

(b) cellulose-g-(MMA/4-VP)

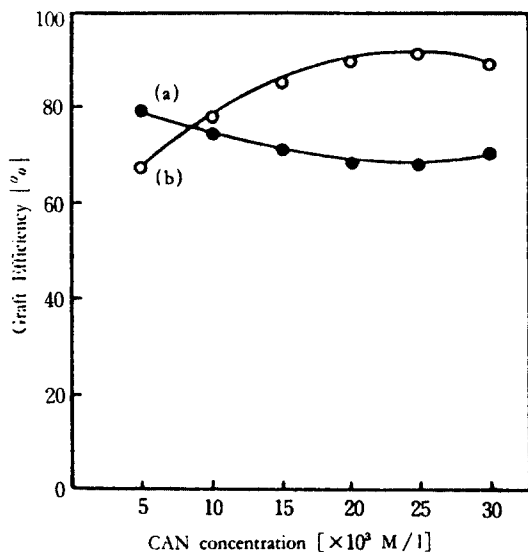


Fig. 4 Comparison of MMA and MMA/4-VP graft efficiency with CAN concentration.

- (a) cellulose-g-MMA
(b) cellulose-g-(MMA/4-VP)

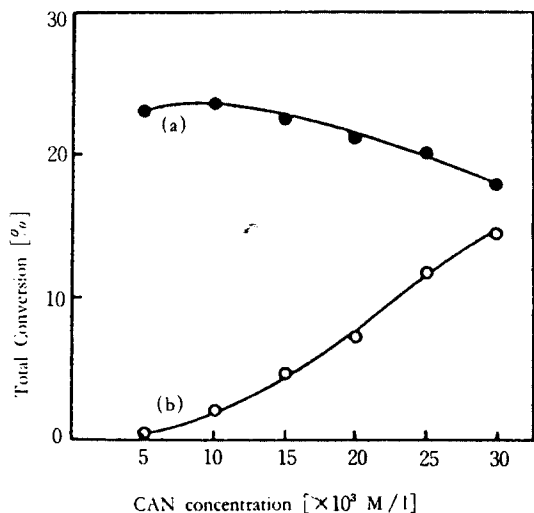


Fig. 5 Comparison of MMA and MMA/4-VP total conversion with CAN concentration.

- (a) cellulose-g-MMA
(b) cellulose-g-(MMA/4-VP)

을, 전중합율을 검토한 결과는 Fig.3~5와 같다.

Fig.3에 의하면 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 MMA 단독 그라프트 중합은 10×10^{-3} mol/l에서 최고의 그라프트 율을 보이다가 그 이후 감소하였으나 MMA/4-VP 그라프트 중합의 경우는 그라프트 율이 계속 증가하여 Ce(IV)염의 농도 변화에 따라 그라프트 중합이 상이한 거동을 나타내었다. 이는 MMA그라프트 중합에서 Ce(IV)염의 농도가 낮을 때에 이의 농도가 증가함에 따라 래디컬의 생성이 많아지고 줄기중합체로 래디컬의 접근이 용이하여 셀룰로오스에 중합거점이 많이 형성됨으로써 반응이 활발히 진행되었기 때문이며 Ce(IV)염의 농도가 높아지면 Ce(IV)염에 의한 산화성 종결반응 속도가 증가하여¹²⁾ 그라프트 율이 감소한 것으로 생각된다. 이때 사용한 MMA는 극성인 단량체로 Ce(IV)-섬유-단량체 계에서 Ce(IV)이온과 단량체간에 acceptor-donor complex를 형성하여 섬유에는 그라프트 중합을 일으키고 단량체간에는 수화된 Ce(IV)염이 단량체와 π -complex를 형성하여 단독중합반응을 진행시키게 된다.¹³⁾ 이와는 달리 MMA/4-VP 그라프트 중합의 그라프트 율은 MMA 그라프트 중합에 비해 훨씬 낮으나, Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 그라프트 율이 증가하면서 두 경우의 차이는 점차 줄어들고 있다. 한편 Fig.4에 의하면 MMA 그라프트 중합 효율은 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 감소하여 단독 중합이 우세하게 진행된 것으로 보이나, MMA/4-VP 그라프트 중합 효율은 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 계속 증가하여 MMA 그라프트 중합시보다 그라프트 중합을 일으키는데 Ce(IV)이온이 더 많이 필요함을 알 수 있다. 결국 Ce(IV)염이 그라프트 중합과 단독중합에 모두 관여하나 그 거동이 단량체의 특성에 따라 다르므로 이에 의한 영향을 살펴보기 위해 Ce(IV)염에 의해 단량체가 중합체로 전환되는 전중합 율을 구하였다. Fig. 5에 의하면 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 MMA그라프트 중합의 경우 total conversion이 감소하였으나, MMA/4-VP 그라프트 중합에서는 계속 증가하여 이 경우에도 Ce(IV)염에 의한 중합체 전환율이 큰 차이를 보였으며 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 그 차이는 점차 줄어들고 있다. 이와같이 Ce(IV)염에 의

한 그래프트 중합 거동이 MMA와 MMA/4-VP의 경우 현저히 다른 양상을 보였는데 이는 comonomer로 사용한 4-VP의 특성에 기인한 것이므로 이에 의한 영향을 살펴보기 위해 단량체의 총량은 일정하게 하면서 MMA: 4-VP의 feed composition을 10:1, 5:1, 3:1의 몰비로 변화시키면서 Ce(IV)염의 농도에 따른 그래프트 율과 그래프트 효율을 Fig.6~7에 나타내었다. Fig.6에 의하면 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 그래프트 율이 증가하였고 MMA/4-VP 중합계내의 4-VP함량이 많아짐에 따라 그래프트 율은 감소하였다. 이것은 Ce(IV) 염의 농도가 낮을 때에는 산화반응에 참여하고 남은 Ce(IV) 이온이 적으므로 중합에 참여할 기회가 줄어들어 그래프트 율이 낮은 것이며, Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 그래프트 중합에 참여하는 Ce(IV)이온이 많아져 그래프트 율이 증가한 것으로 생각된다. 또한 Fig.7은 MMA/4-VP 혼합비율에 따른 그래프트 효율을 나타낸 것으로 4-VP의 혼합비율이 커질수록 그래프트 효율이 증가하였으며, 최고의 그래프트 효율을 보이는 Ce(IV)염의 농도도 증가함을 보였다. 결국 이는 Ce(IV)염이 MMA/4-VP의 그래프트 중합 뿐만이 아니라 단독 중합에도 영향을 미치는 것이며, 4-VP 함량이 증가할수록 그래프트 중합에 Ce(IV)염이 더

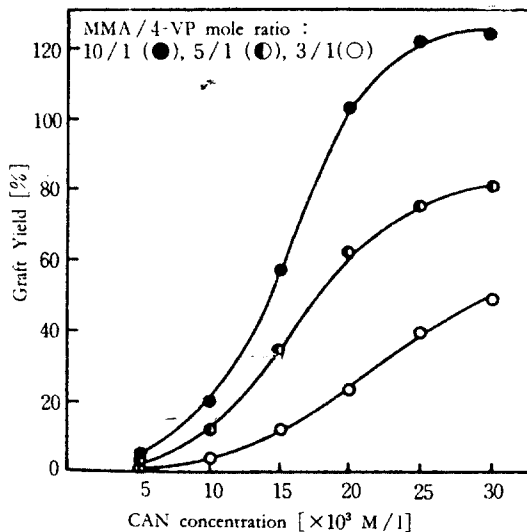


Fig.6 Relation between graft yield and CAN concentration with MMA/4-VP feed composition.

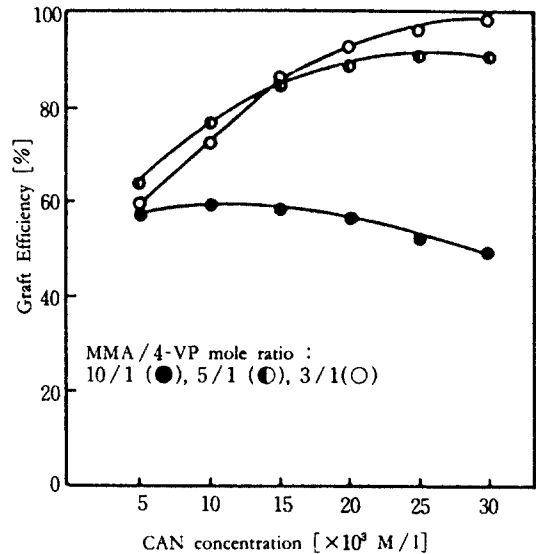


Fig.7 Relation between graft efficiency and CAN concentration with MMA/4-VP feed composition.

많이 필요함을 의미한다.

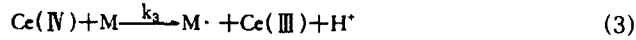
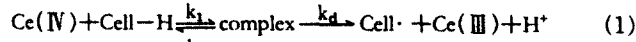
3. Ce(IV)염에 의한 중합반응 mechanism

Ce(IV)염에 의한 그래프트 중합거동이 서로 다르게 나타나므로 이를 설명하기 위해 Ce(IV)염에 의한 래디컬 중합반응 과정을 검토하였다.

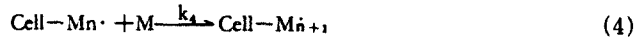
Ce(IV)염에 의한 중합반응은 산화환원 반응으로서 생성된 자유 래디컬에 의해 개시되므로 보통의 래디컬 중합반응과 상이한 양상을 보이며 그 mechanism을 살펴보면 아래와 같다.¹⁰ 여기서 [Cell-H]는 셀룰로오스내의 반응성 기를 나타내고, M은 단량체이며, k_1 , k_{-1} 은 complex 형성과정의 정반응과 역반응 속도상수이고, k_d 는 래디컬이 생성되는 분해반응 속도상수, k_2 , k_3 은 개시반응 속도상수, k_4 는 성장반응 속도상수, k_5 는 종결반응 속도상수, k_6 은 산화반응 속도상수이다.

그래프트 중합은 반응 초기에 셀룰로오스에 생성된 래디컬[Cell·]이 식(2)에서와 같이 중합반응을 개시한다. 또한 수용액상의 Ce(IV)염은 단량체와 반응하여 단독 중합을 개시하기도 한다. 중합반응이 성장반응 과정을 거쳐 종결반응 단계에 이르면 coupling

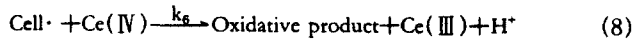
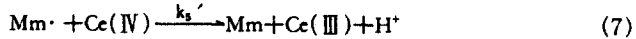
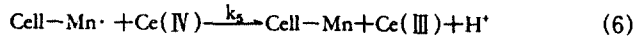
開始反應 :



成長反應 :



終結反應 :



이나 disproportionation에 의해 식 (6)에서와 같이 반응이 종결된다. 이때 래디컬 중합의 개시반응에 참여하였던 Ce(IV)염은 식(8)에서와 같이 셀룰로오스 래디컬을 산화하여 즉시 비활성화 시킴으로서 종결

반응에도 참여하게 된다. 그런데 중합반응을 개시반응의 역반응 속도상수(k_{-1} , k_{-2})를 고려한 steady-state 라고 가정하면 중합반응 속도(R_p)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_p = \frac{k_4 k_2 [M]^2}{(k_{-2}) + k_5 [Ce(IV)]} \left[\frac{k_1 [Ce(IV)] [Cell-H]}{(k_{-1}) [Ce(III)] [H^+] + k_2 [M] + k_6 [Ce(IV)]} \right] \quad (9)$$

여기에서 Ce(IV)염의 농도가 그래프트 중합반응 속도에 미치는 영향을 두가지 경우로 나누어 살펴볼 수 있다.

먼저 Ce(IV)염의 농도가 낮을 때에는 Ce(IV)염에

의한 종결반응인 식(6), (7)과 같은 반응이 거의 일어나지 않아 $k_5 [Ce(IV)]$ 과 $k_6 [Ce(IV)]$ 항을 무시할 수 있으므로 중합반응 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_p = \frac{k_4 k_2 [M]^2}{(k_{-2})} \left[\frac{k_1 [Ce(IV)] [Cell-H]}{(k_{-1}) [Ce(III)] [H^+] + k_2 [M]} \right] \quad (10)$$

이 식은 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 중합반응 속도 R_p 가 증가함을 의미한다.

한편 Ce(IV)염의 농도가 높고 종결반응 속도상수

인 k_5 가 k_4 와 k_{-2} 에 비해 아주 크면 식(6)의 Ce(IV)염에 의한 종결반응이 매우 우세해짐으로 중합반응 속도는 다음과 같다.

$$R_p = \frac{k_4 k_2 [M]^2}{k_5 [Ce(IV)]} \left[\frac{k_1 [Ce(IV)] [Cell-H]}{(k_{-1}) [Ce(III)] [H^+] + k_2 [M] + k_6 [Ce(IV)]} \right] \quad (11)$$

Katai¹⁵⁾ 등은 셀룰로오스에 Ce(IV)염을 개시제로 사용한 AN의 그래프트 중합에서 개시반응의 속도상수 (k_2)에 비해 Ce(IV)염에 의한 산화반응 속도상수(k_6)

가 월등히 크다고 하였으므로 Ce(IV)염의 농도가 증가하게 되면 식(11)에서 분모가 커지게 되어 결국 중합반응 속도는 감소하게 되는 것이다. 그러므로 Ce

(IV)염의 농도가 증가함에 따라 그래프트 율이 증가하다가 어느 한계 이상부터 감소하게 되어 그래프트 율이 최대가 되는 Ce(IV)염의 농도가 존재하게 된다.

본 실험에서 MMA 그래프트 중합시 Ce(IV)염의 농도가 비교적 낮은 $10 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 에서 최대의 그래프트 율을 보이다가 그 이후에는 감소한 반면, MMA/4-VP 그래프트 중합시에는 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 그래프트 율이 계속 증가하여 중합거동이 상이한 양상을 보였으므로 두 경우의 중합 반응속도를 비교하여 중합과정을 살펴보았다. Fig.8에 의하면 MMA 그래프트 중합의 경우 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 R_p 가 감소하였으나, MMA/4-VP 그래프트 중합의 경우는 R_p 가 점차 증가하였다. 일반적으로 중합반응의 속도가 빠르면 중합체로의 전환율이 커진다. 따라서 MMA/4-VP 그래프트 중합에서 보다 R_p 가 빠른 MMA 그래프트 중합의 total conversion이 큰 것이며, MMA 그래프트 중합의 경우 Ce(IV)염의 농도가 낮을 때 R_p 가 빠르므로 최대의 전환을 보이는 최적의 Ce(IV)염의 농도가 낮을 때 R_p 가 빠르므로 최대의 전환을 보이는 최적의 Ce(IV)염의 농도가 이 때 존재하는 것이며, MMA/4-VP 그래프트 중합에서는 Ce(IV)염의 농도가 이보다 더 높아야 중합체로의 전환이 용이함을 보이고 있다. 이와같이 Ce(IV)염은 개시반응과 아울러 종결 반응에도 관여하는데 MMA/4-VP 그래프트 중합의 경우 Ce(IV)염의 농도가 낮을 때에는 생성된 래디칼이 Ce(IV)염에 의해 산화되어 비활성화될 수도 있으나 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 산화반응에 참여하고 남은 Ce(IV)염에 의해 그래프트 중합이 진행되므로 최대의 그래프트 율을 보이는 Ce(IV)염의 농도는 MMA 단독 그래프트 중합시 보다 높은 것으로 사료된다.

IV. 결 론

Ce(IV)염에 의한 셀룰로오스 섬유에의 그래프트 중합거동을 살펴보기 위해 중합활성이 큰 MMA와 MMA/4-VP를 사용하여 래디칼 중합반응 mechanism 및 반응속도를 검토한 결과는 다음과 같다.

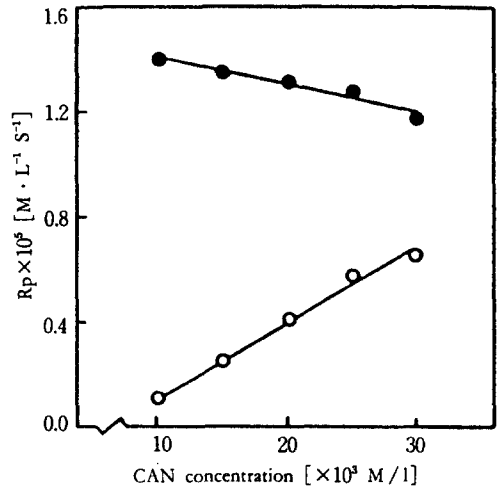


Fig.8 Plot of R_p vs. CAN concentration.

1. MMA 그래프트 중합의 경우 Ce(IV)염의 농도가 $10 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 일때 최고의 그래프트 율을 보이다가 그 이후 감소하였고, MMA/4-VP 그래프트 중합의 경우는 이보다 더 높은 Ce(IV)염의 농도에서 최고의 그래프트 율을 보였다.

2. 그래프트 효율은 MMA 그래프트 중합의 경우 Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 감소하였으나, MMA/4-VP 그래프트 중합에서는 계속 증가하는 경향을 보였다. 또한 두 경우의 중합체 전환율도 그래프트 율과 비슷한 경향을 나타내어 MMA 그래프트 중합보다 MMA/4-VP 그래프트 중합에서 Ce(IV)염의 농도가 더 높아야 중합체로의 전환에 더 효과적이었다.

3. Comonomer인 4-VP의 혼합비율이 커질수록 그래프트 율은 감소하고 그래프트 효율은 증가하였으며, 최고의 그래프트 효율을 보이는 Ce(IV)염의 농도도 증가함을 보였다.

4. Ce(IV)염은 개시반응과 아울러 중합반응에도 관여하고 있으며, Ce(IV)염의 농도가 증가함에 따라 MMA 그래프트 중합의 경우는 반응속도가 감소하였으나, MMA/4-VP 그래프트 중합의 반응속도는 계속 증가하였다.

【참고문헌】

- 1) G. Mino and S. Kaizerman, A New Method for the Preparation of Graft Copolymerization initiated by Ceric Ion Redox System, J. Polymer Sci., 31, 1958, 242.
- 2) M.M. Huque, M.D. Habibuddowla, A.J. Mahmood and A. Jabbarman, Graft copolymerization onto Jute Fiber: Ceric Ion-Initiated Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate, J. Polymer Sci., 18, 1980, 1447.
- 3) E. Schwab, V. Stannett, D.H. Rakowitz and J.K. Magrane, Paper Grafted with Vinyl Monomers Using the Ceric Ion Method, Tappi, 45, 1962, 390.
- 4) A. Y. Kulkarni and P.C. Mehta, Oxidation of Cellulose by Ceric ion, J. Polymer Sci., Polymer Lett, ed., B-5, 1967, 209.
- 5) Y. Ogiwara, Y. Ogiwara and H. Kubota, The mechanism of Consumption of Ceric Salt with Cellulose Materials, J. Polymer Sci., 6, 1968, 1489.
- 6) A. Hebeish and J.T. Guthrie, op. cit., 1981, 155.
- 7) J.C. Arthur, Jr., P.T. Baugh and O. Hinojosa, ESR Study of Reactions of Cellulose Initiated by the Ceric Ion Method, J. Appl. Polym. Sci., 10, 1966, 1591.
- 8) Y. Iwakura, Y. Imai and K. Yagi, Preparation of Highly Branched Graft Copolymers by the Ceric Ion Method, J. Polymer Sci., A-1, 6, 1968, 801.
- 9) Y. Imai, E. Masuhara and Y. Iwakura, Initiation Mechanism of the Cerium-Initiated grafting onto Cellulosic materials, J. Polymer Sci., 8, 1970, 75.
- 10) 裴玄淑, 金馨連, 면섬유에 Methyl Methacrylate의 그라프트 중합, 한국의류화학지, 13(1), 1989, 89.
- 11) 矢部章彦, "가정학실험 시리즈 / 6", 피복정리 학·염색화학실험, 1977, 158.
- 12) R. M. Huang and P. Chandramouli, Structure and Properties of Cellulose Graft Copolymers, II, Cellulose-Styrene Graft Copolymers Synthesized by the Ceric Ion Method, J. Appl. Polym. Sci., 12, 1968, 2549.
- 13) N. Gaylord, A Proposed New Mechanism for Catalyzed and Uncatalyzed Graft Polymerization onto Cellulose, J. Polymer Sci., 37, 1972, 153.
- 14) D.S. Varma, V. Narashimhan, Thermal Behavior of Graft Copolymers of Cotton Cellulose and Acrylate Monomers, J. Appl. Polym. Sci., 16, 1972, 3325.
- 15) A.A. Katai, V.K. Kulshrestha and R.H. Marchessault, Ceric ion-initiated Polymerization of Acrylonitrile in the presence of Alcohols, J. Polymer Sci., C-2, 1963, 403.