

綿纖維에 Methyl Methacrylate의 그라프트重合
—二段階 그라프트重合과 乳化 그라프트重合의 比較—

裴 玄 淑·金 聲 連

서울大學校 家政大學 衣類學科

Graft Polymerization of Methyl Methacrylate onto Cotton Fiber
—Comparison of two step graft polymerization and emulsion graft polymerization—

Hyun-Sook Bae · Sung-Reon Kim

Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Seoul National University
(1988. 10. 31 접수)

Abstract

Graft polymerization of MMA onto cotton fiber was carried out in two ways, two step graft polymerization and one step emulsion graft polymerization, using tetravalent cerium ion as an initiator.

At two step graft polymerization, the first step was the pretreatment of cotton fiber with an aqueous initiator solution and the second was the grafting pretreated cotton fiber in the monomer solution.

In case of one step emulsion graft polymerization, MMA was emulsified with SLS in initiator solution. Under the various graft polymerization conditions, graft yield, graft efficiency and from the Arrhenius plot the apparent activation energy were compared.

The results of this study were as follows:

1. Graft yield and graft efficiency of emulsion graft polymerization were higher than those of two step graft polymerization.
2. In case of two step graft polymerization, graft yield was affected by the pretreatment time of cotton fiber with an aqueous initiator solution. And graft yield of emulsion graft polymerization was increased with the concentration of emulsifier below cmc of SLS and was decreased thereafter.
3. Elevation of temperature resulted increase in graft yield for both grafting methods. The apparent activation energy of emulsion graft polymerization was lower than that of two step graft polymerization.

4. Increased reaction time increased in graft yield, but decreased in graft efficiency.
5. Moisture regain of grafted cotton was decreased with graft yield.

I. 서 론

綿纖維에의 그라프트重合에는 여러 方法이 쓰여지고 있으나 Mino 등¹⁾에 의해 Ce(IV)鹽이 alcohol, thiol, aldehyde, amine 등의 환원성기를 가진 유기물과 쉽게 complex를 形成하여 redox system에 의해 그라프트重合體를 生成한다는 보고 이후 Ce(IV)鹽을 개시제로 하는 연구가 많이 시도되고 있다. Ce(IV)鹽은 그 자신이 매우 강한 산화제이며, 다른 개시제보다 安定性이 좋고, 환원성기를 가진 유기물과 쉽게 결합하는데²⁾ 세룰로오스는 纖維內에 환원성기를 가지고 있어 세룰로오스 分子鎖에 직접 active center를 형성하므로써 중합이 진행되므로 세룰로오스를 Ce(IV)鹽 水溶液으로 처리하면 상당량의 Ce (IV) ion을 흡착하여 그라프트重合이 용이하게 이루어진다.²⁾

지금까지 세룰로오스의 그라프트重合에 주로 利用된 비닐 단량체로는 acrylamide,^{3,4)} acrylonitrile,^{4,5)} styrene,⁶⁾ methyl methacrylate,^{2,4)} acrylates⁷⁾ 등이 있는데 본 실험에서는 活性이 크며 비닐기에 위치한 메틸기가 단량체의 π 전자밀도를 증가시켜 금속과 쉽게 chelate를 形成하는⁸⁾ methyl methacrylate(MMA)를 선택하였다.

흔히 그라프트重合은 開始劑, 單量體, 重合體의 混合系가 사용되는데, 이 경우 그라프트重合과 單獨重合의 두 가지 경쟁반응이 동시에 일어나므로⁹⁾ 두 反應中 우세한 反應에 따라 그라프트効率이 영향을 받는다. 그러므로 單獨重合體의 生成을 억제하기 위해 開始反應과 그라프트重合反應을 分離시킨 二段階 그라프트重合이 많이 利用되고 있다.

한편 그라프트重合에서 乳化劑를 사용하면 그라프트効率이 좋아진다는 보고가 있다. 鳥飼¹⁰⁾는 폴리프로필렌에 放射線을 利用한 비닐아세테이트의 그라프트重合에서 塊狀重合, 溶液重合보다 乳化그라프트重合의 그라프트率이 훨씬 좋다고 하였고, 田中¹¹⁾는 無觸媒下에서 綿纖維에 MMA를 그라프트重合時 乳化劑를 사용하였을 때 陰이온系보다 非이온系가 効果의이며, 特히 陰이온系에 있어서는 乳化劑의 濃度가 증가하면 그라프트効

率이 현저히 감소한다고 하였다. 그러나 田中등이 사용한 乳化劑의 濃度는 모두 cmc 以上이어서 乳化重合(emulsion polymerization) mechanism으로 單獨重合體의 生成이 促進되어 그라프트効率이 떨어진 것으로 추정되므로, 開始劑 存在下에서 乳化劑의 濃度를 cmc 以下로 하여 乳化劑가 그라프트重合에 미치는 영향을 檢討할 必要가 있다.

그러므로 本 實驗에서는 綿纖維를 使用하여 乳化그라프트重合에 의한 세룰로오스섬유의 그라프트 重合効果를 檢討하고, 二段階 그라프트重合과 比較하여 綿纖維의 改質을 위한 기초자료로 삼고자 하였다. 試料는 纖物組織 및 實의 꼬임 등의 영향을 배제하기 위하여 綿纖維의 粉末을 사용하였고, 乳化劑로는 안정한 emulsion을 형성하기 위해 陰이온系 界面活性劑인 sodium lauryl sulfate(SLS)를 사용하였으며, 두 가지 그라프트 重合反應동안 纖維의 손상여부 및 그라프트重合을 確認하기 위해 赤外線 分光分析을 하였다. 아울러 겉보기 活性化에너지와 그라프트重合된 綿纖維의 水分率을 측정하여 그라프트重合에 의한 綿纖維의 化學的特性을 檢討하였다.

II. 實 驗

1. 시 료

韓國衣類試驗検査所에서 製織한 纖維類製品의 염색견뢰도 시험용 첨부 白綿布(KSK 0905)를 발호, 정련한 후 粉碎機를 사용하여 20 mesh 以下의 세룰로오스 粉末로 만들었다.

2. 시 약

MMA는 질소기류下에서 감압 증류 ($44^{\circ}\text{C} \sim 46^{\circ}\text{C}$, 100 mmHg) 하여 사용하였다.

Ceric ammonium nitrate (CAN)는 독일 Merck社의 시약용 특급을 사용하였고, SLS 및 기타 시약은 시판 1급품을 그대로 사용하였다.

3. 二段階 그라프트重合

綿纖維 粉末 약 0.5 g을 開始劑溶液에 침지하여 上온

에서 일정시간 교반후 여과하여 즉시 重合反應에 使用하였다. 이때 試料의 개시제용액 흡수율은 70~80%였다.

중합장치는 환류냉각기, 질소유입관, 온도계가 있는 三口 플라스크를 항온수조에 장치한후 아세톤, 물 혼합용매와 정제한 MMA를 加해 총 50g이 되도록 하였다. 질소 기류를 15分以上 통과시켜 반응용기 中의 산소를 모두 질소로 치환한 후 전처리한 시료를 넣고 일정시간, 일정온도에서 magnetic stirrer로 교반하면서 중합시켰다. 중합이 끝나면 反應系에 하이드로퀴논을 소량 加해 중합을 정지시켰다. 그라프트 重合된 시료는 아세톤과 물로 충분히 씻어 개시제 및 미반응의 MMA를 除去한 후 진공건조(60°C 이하)시켜 무게를 청량하였다. 그라프트重合이 끝난 試料는 soxhlet 장치를 사용하여 아세톤으로 24시간 이상 추출하여 單獨重合體를 제거한 후 미추출분을 그라프트 重合體로 보고 진공 건조시켜 다음식에 의해 그라프트率 및 그프트効率를 求하였다.

$$\text{Graft Yield (\%)} = \frac{\text{weight of g-PMMA}}{\text{weight of cellulose}} \times 100$$

$$\text{Graft Efficiency (\%)} =$$

$$\frac{\text{weight of g-PMMA}}{\text{weight of homopolymer} + \text{g-PMMA}} \times 100$$

4. 乳化 그라프트重合

환류냉각기, 교반기, 질소유입관, 온도계가 장치된 300ml 四口 플라스크를 항온 수조에 장치한 후 질소기류를 통과시켜 반응용기 中의 산소를 모두 질소로 치환하였다. 질소기류下에서 單量體와 乳化劑를 넣고 氣密 교반기로 격렬히 교반시켜 單量體를 乳化시킨 후 일정온도에 이르면 서서히 교반하면서 개시제와 함께 綿纖維粉末 약 0.5g을 넣고 重合反應을 진행시켰다. 이때 乳化液의 거품生成을 억제하기 위해 SLS에 비누(Na-stearate)를 乳化劑 총량의 5% 무게비로 混合하였다. 反應이 끝나면 다량의 따뜻한 에탄올로 충분히 씻어 乳化劑를 제거한 후 아세톤으로 24시간 이상 추출하였다. 여기서 추출하기 前의 反應混合液에 메탄올을 넣어 單獨重合體가 생기지 않음을 確認하고 추출前, 後의 重量減少量을 單獨重合體量으로 간주하여 그라프트率과 그라프트効率를 산출하였다.

5. 적외선 분광분석

赤外線 分光光度計(Perkin Elmer FT-IR Spectrometer)를 利用하여 KBr pellet法으로 IR spectrum

을 얻었다.

6. 수분율 측정

표준상태에서 72시간 이상 방치하여 수분평형에 도달된 후 칭량하고 다시 105°±2°C에서 恒量이 될때까지 건조시킨 후 칭량하여 그 重量減少로 수분율을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 그라프트重合의 확인

單量體를 넣지않은 상태에서 그라프트 重合反應과 같은 처리를 하였을 때 셀룰로오스纖維의 손상여부(Fig. 1) 및 MMA가 그라프트된 셀룰로오스섬유의 IR spectrum (Fig. 2)을 比較하였다.

Fig. 1을 보면 중합전의 셀룰로오스(a)와 二段階 그라프트重合時(b) 및 乳化 그라프트重合時(c)의 셀룰로오스섬유의 IR spectrum간에 差異가 나타나지 않아 重合反應時 纖維의 손상이 극히 적었음을 보여주고있다. 또한 Fig. 2를 보면 MMA가 그라프트된 셀룰로오스섬유의 경우(a), (b)모두 1730 cm⁻¹ 근처에서 P(MMA)에 의한 C=O stretch 흡수 peak가 나타났고, 2,850 cm⁻¹에서 비닐중합에 의한 C—H 흡수 peak가 증가하였으므로 MMA에 의한 그라프트 重合이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

2. 二段階 그라프트重合

1) 開始劑 처리 시간의 영향

單獨重合體의 生成을 억제시키기 위해 開始反應과 重合反應을 分離하여 개시반응에서 개시제용액에 처리시간이 그라프트重合에 미치는 영향을 검토하여 그 結果를 Fig. 3에 나타내었다.

이에 의하면 개시제용액에 처리한 초기에는 그라프트率의 變化가 적었으나 30分 以後부터 급증하였고 한시간 이후부터는 다소 감소하는 경향을 보였다. 또한 그라프트 効率도 비슷한 경향을 보여 개시제 처리시간이 그라프트重合에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 金^[12]에 의하면 Ce(IV)鹽에 의한 redox system에서 cellulose-Ce(IV) complex는 時間에 따라 變化하여 complex量이 최대일때 그라프트重合率이 최고가 된다고 하였으므로 본 실험에서도 反應系中의 complex量에 따라 그라프트率이 變化한 것으로 推定된다.

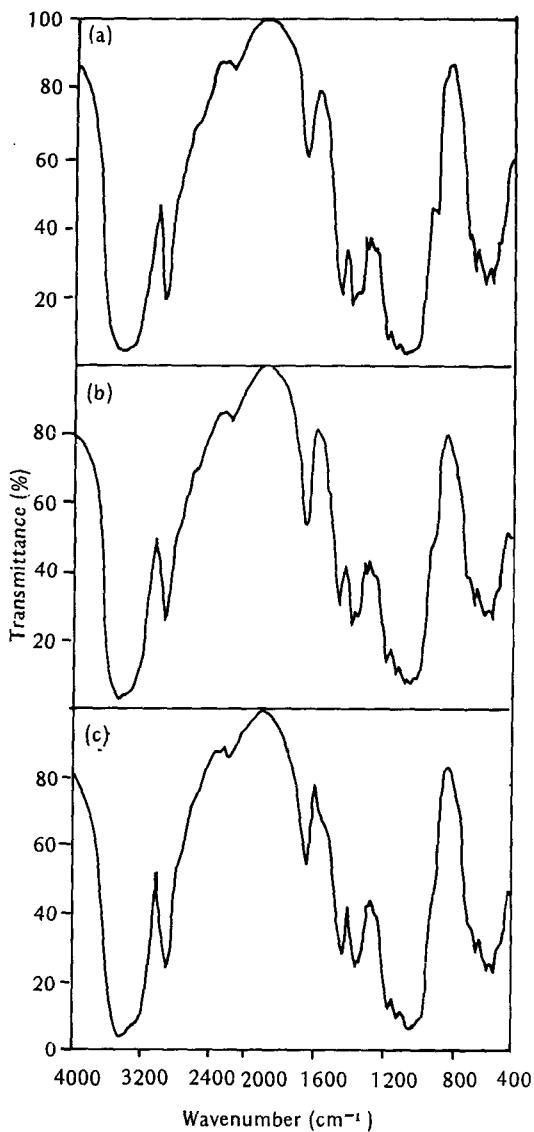


Fig. 1. IR spectrum of cellulose (a), blank-tested cellulose by the two step graft polymerization (b) and blank-tested cellulose by the emulsion graft polymerization (c).

2) 開始劑濃度의 영향

開始劑濃度가 그라프트重合에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 이를 보면 개시제 농도가 2×10^{-2} M/l까지 그라프트率이 증가하다가 그 이상부터 감소하였는데 이는 Ce(IV)이온 농도가 증가하면 자유라디칼이 많이 생겨 그라프트重合거점이 많이 形成되지만 어느限界

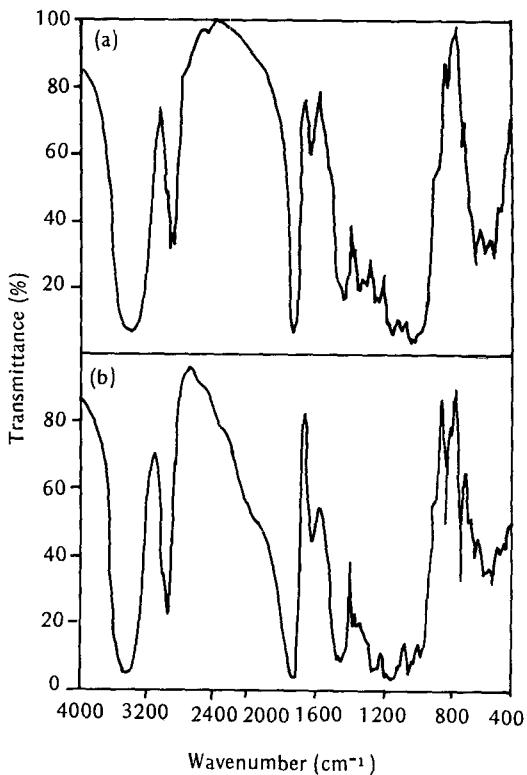


Fig. 2. IR spectrum of cellulose-g-PMMA by the two step graft polymerization (a) and the emulsion graft polymerization (b).

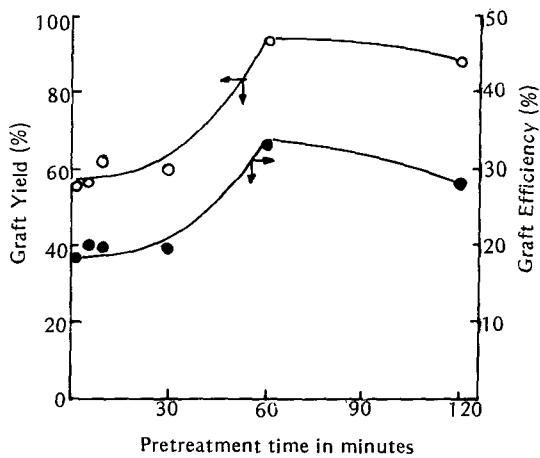


Fig. 3. Effect of pretreatment time on grafting.
Pretreatment conditions : CAN 2×10^{-2} M/l,
 HNO_3 0.1 M/l, 20°C
Polymerization conditions : MMA 20%, 60°C,
2 hrs.

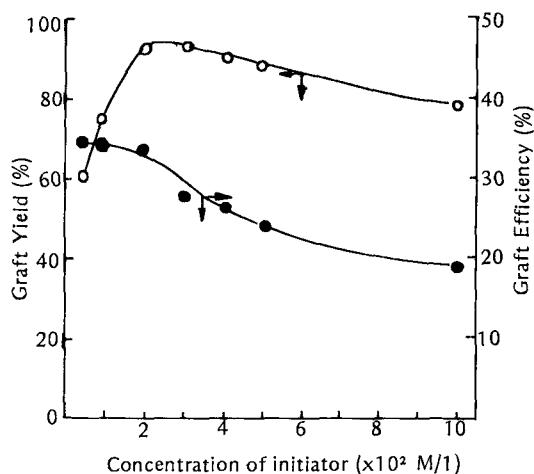


Fig. 4. Effect of initiator concentration on grafting.
Pretreatment conditions : HNO_3 0.1 M/l, 20°C, 1 hrs.
Polymerization conditions : MMA 20%, 60°C, 2 hrs.

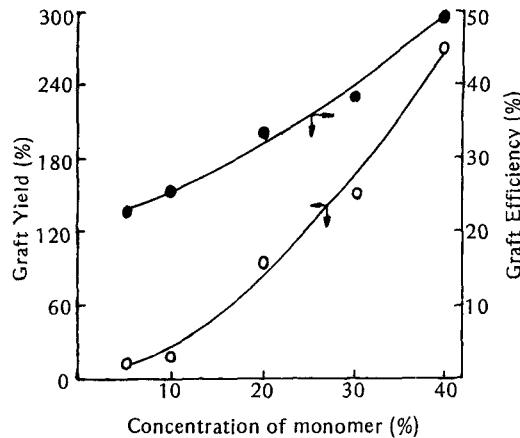


Fig. 5. Effect of monomer concentration on grafting.
Pretreatment conditions : CAN 2×10^{-2} M/
 HNO_3 0.1 M/l, 20°C, 1 hr.
Polymerization conditions : 60°C, 2 hrs.

以上에서는 개시제농도의 증가로重合停止反應이 촉진되어 그라프트率이 감소한 것으로 보인다. 그러나 그라프트率은 개시제농도가 증가함에 따라 계속 감소하였으므로單獨重合이 활발히 진행된 것으로 보인다. 그러므로單獨重合體의生成을 억제하면서效果的인 그라프트重合을 하기 위해서는 적절한開始劑濃度의 선택이 요구된다.

3) 單量體濃度의 영향

Fig. 5는 MMA의 농도를 5%에서 40%(w/w)까지變化시켰을 때의結果를 타나낸 것이다.

이에 따르면 단량체농도가 증가함에 따라 그라프트率이 크게 증가하였고, 그라프트率은 증가하였다. 이는 단량체의 농도가 증가함에 따라 P(MMA)의 용해도 증가로媒質의粘度가 커지므로 gel effect 현상^{13,14)}이 생긴다. 그러므로 성장하는 고분자상의 라디칼이 중합정지반응을 하는데 방해를 받으며, 섬유를 팽윤시켜 단량체의 확산을 도와주므로 그라프트重合이 촉진되는 것으로 생각된다.

4) 反應溫度의 영향

重合反應溫度의變化에 따른 영향을 검토하기 위해單量體농도를 20%(w/w)로 일정하게하여 실험한 결과는 Fig. 6과 같다.

이에 의하면 溫度上승으로 개시제와 단량체의活性度

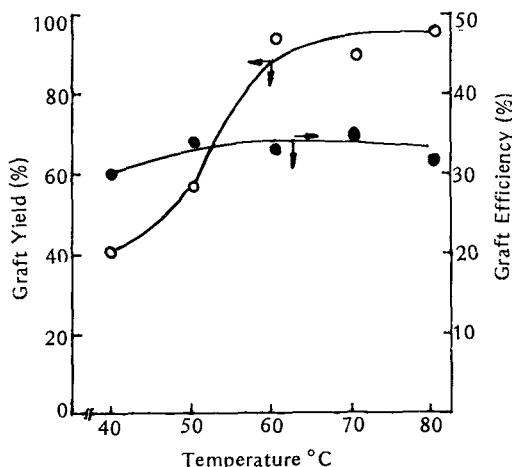


Fig. 6. Effect of reaction temperature on grafting.
Pretreatment conditions : CAN 2×10^{-2} M/l,
 HNO_3 0.1 M/l, 20°C, 1 hr.
Polymerization conditions : MMA 20%, 2 hrs.

가 증가하여 반응속도가 빨라지므로綿纖維에 개시제와 단량체의 확산이 용이해지고, 섬유의 팽윤이 커져 그라프트重合이 촉진된 것으로 보인다. 反面, 60°C以上的高溫이 되면 성장하는 라디칼의重合停止反應速度가 증가하여¹⁵⁾ 그라프트率의 증가가 둔화된 것으로 생각된다. 아울러單獨重合體의生成도 많아지게 되어 그라프트率의變化는 크지 않은 것으로 사료된다.

한편, 그라프트重合反應速度와 溫度와의 관계를 檢討하기 위해 두시간동안 그라프트된重合量으로부터 Gp (rate of graft polymerization, g/min)을 구해 $\log G_p$ 對 $1/T$ 의 Arrhenius plot을 Fig. 7에 나타내었으며, 이로부터 산출한 결보기活性化 에너지는 4.74 Kcal/mol이었다.

5) 反應時間의 영향

Fig. 8은 反應時間이 그라프트重合에 미치는 영향을 나타낸 것으로 시간이 증가함에 따라 그라프트率이 증가하여 그라프트重合은 反應時間에 크게 依存하는 것으로 보인다. 그러나 그라프트効率은 거의 變化하지 않으므로 單獨重合과 그라프트重合이 같이 시간의 영향을 받는 것으로 생각된다.

3. 乳化 그라프트重合

二段階 그라프트重合의 낮은 그라프트率과 그라프트効率을 向上시키고, 低濃度의 單量體로도 效果的인 그라프트重合을 하기 위해 음이온계 계면활성제인 SLS와 Na-stearate를 乳化劑로 사용하여 그라프트重合反應을 시켰다.

그라프트重合系内에 界面活性劑를 添加하면 개시제와 단량체의 纖維內部로의 侵透를 促進하고 餘分의 단량체를 乳化하여 重合系에서 分離하게 되므로 乳化 그라프트

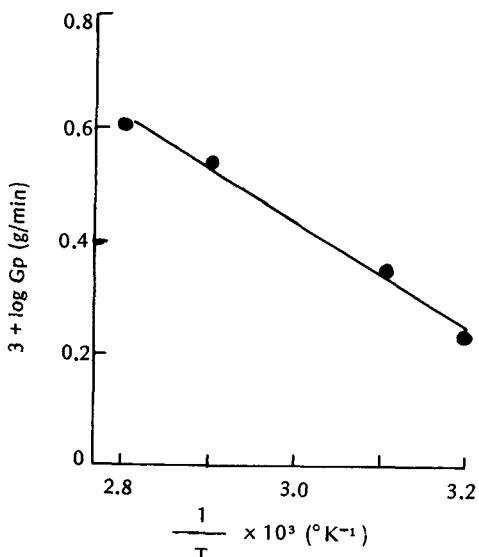


Fig. 7. Arrhenius plot for two step graft polymerization.

重合은 二段階 그라프트重合과는 相異한 거동을 보일것으로 기대된다.

1) 乳化劑濃度의 영향

乳化劑濃度의 變化에 따른 영향을 檢討하기 위해 單量體濃度를 5% (W/W)로 일정하게 하여 實驗한 結果는 Fig. 9와 같다.

이 結果를 二段階 그라프트重合과 比較하면 乳化劑 添加로 인하여 그라프트率과 그라프트効率이 모두 두배 이상 向上되었다. 이때 乳化劑의濃度가 $6 \times 10^{-3} M/l$ 까지

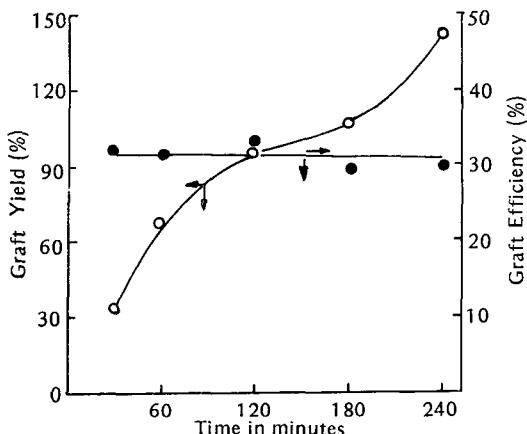


Fig. 8. Effect of reaction time on grafting.
Pretreatment conditions : CAN $2 \times 10^{-2} M/l$, HNO_3 0.1 M/l, $20^\circ C$, 1 hr.
Polymerization conditions : MMA 20%, $60^\circ C$.

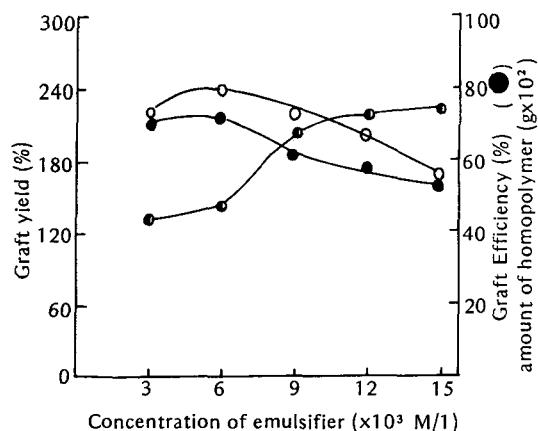


Fig. 9. Effect of emulsifier concentration on grafting.
Polymerization conditions : CAN $5 \times 10^{-3} M/l$, HNO_3 0.1 M/l, MM 5%, $60^\circ C$, 2 hrs.

증가함에 따라 그라프트率이 증가하다가 그 이후부터 감소하였는데 이는 SLS의 cmc가 6.25×10^{-3} M/l (at 60°C)¹⁶⁾이므로 SLS의 cmc 이하에서는 개시제와 단량체의 侵透가 促進되어 중합속도가 증가하다가 cmc 이상이 되면 중합속도가 둔화되기 때문으로 보인다¹⁷⁾. 또한 乳化劑의 濃度가 6×10^{-3} M/l 이상이 되면 單獨重合體의 生成量도 증가하여 그라프트率이 감소하였는데 이는 乳化劑의 濃度 증가로 cmc 이상이 되어 미셀이 형성되면서 자유라디칼이 용이하게 미셀내로 들어가 單獨合成이 촉진되어서 결국 그라프트率이 감소한 것으로 생각된다. 그러므로 乳化 그라프트重合에서는 乳化劑의 濃度를 cmc 이하로 선택하여 單獨重合을 억제시키면서 그라프트率을 向上시키는 조건을 찾는 것이 效果의인 그라프트重合方法이며, 이는 미셀내에서 重合을 일으키는 一般 乳化 單獨重合(emulsion polymerization)과 다른 mechanism임을 보여주고 있다.

2) 開始劑濃度의 영향

一段階 그라프트重合에서보다 乳化 그라프트重合이 그라프트率이 높으므로 개시제의 量을 줄여 開始劑의 濃度變化에 따른 그라프트重合의 영향을 살펴보았다.

Fig. 10에 依하면 開始劑濃度가 증가함에 따라 그라프트率이 증가하여 5×10^{-3} M/l에서 최고의 그라프트率을 나타내었고, 그 이후부터 감소하였으며 그라프트率은 계속 증가하는 경향을 보였다. 이를 一段階 그라프트重合(Fig. 4)과 比較하면 최고의 그라프트率을 보이는 開始劑濃度가 乳化 그라프트重合의 경우 더 낮은 濃度에서 나타나 界面活性劑에 의해 Ce(iv)鹽의 活性이 증가한 것으로 보인다.¹⁷⁾

또 그라프트率은 二段階 그라프트重合에서는 개시제 농도가 증가함에 따라 감소하는데 반해 乳化 그라프트重合에서는 계속 상승하는 경향을 보여 單獨體가 그라프트重合體로의 전환이 乳化 그라프트重合에서 더 效果的임을 보여주고 있다.

3) 反應溫度의 영향

乳化劑와 開始劑의 濃度를 일정하게 하고 反應溫度에 따른 乳化 그라프트重合의 結果를 Fig. 11에 나타내었다.

이를 보면 溫度가 상승함에 따라 그라프트率은 증가하다가 60°C以上에서는 증가率이 둔화되었고, 그라프트率은 낮은 온도에서 증가하다가 60°C以上이 되면 큰變化가 없어 높은 온도에서는 單獨重合體의 生成이 증가되어 二段階 그라프트重合(Fig. 6)에서와 비슷한 경향을 보여주고 있다. 이는 溫度 상승으로 開始劑가 活性화되고 重合速度가 증가하여 단량체가 섬유로의 확산이 促進되어 그라프트率이 증가한 것이며 높은 온도가 되면 單獨重合體의 生成이 더 많아져 그라프트率이 다소 감소한 것으로 생각된다.

한편, 溫度가 그라프트重合反應速度에 미치는 영향을

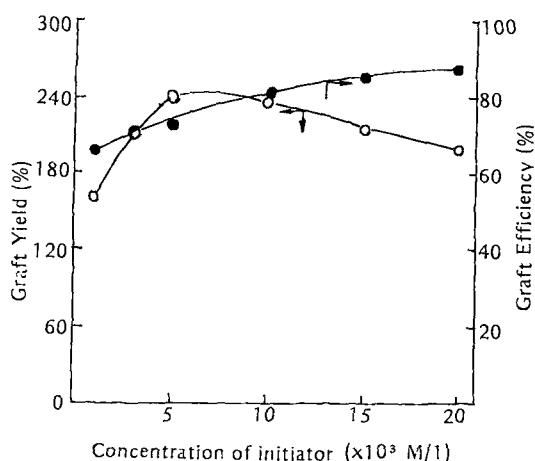


Fig. 10. Effect of initiator concentration on grafting.
Polymerization conditions : SLS 6×10^{-3} M/l, HNO₃ 0.1 M/l, MMA 5%, 60°C, 2 hrs.

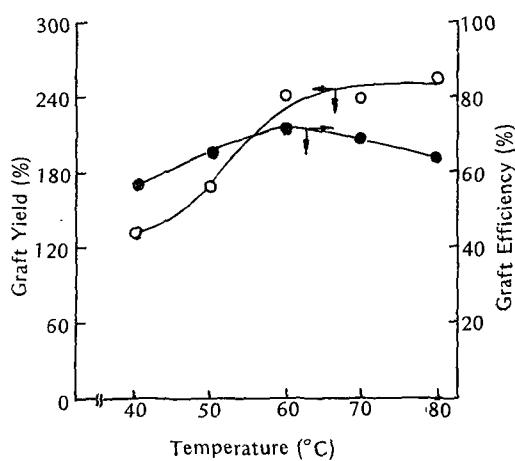


Fig. 11. Effect of reaction temperature on grafting.
Polymerization conditions : SLS 6×10^{-3} M/l, CAN 5×10^{-3} M/l, HNO₃ 0.1 M/l, MMA 5%, 2 hrs.

살펴보기 위해 그라프트重合反應速度(G_p)와 溫度와의 관계를 Fig. 12에 나타내었고 Arrhenius plot으로부터 결보기 活性化 에너지를 구한 결과 4.08 Kcal/mol로써 二段階 그라프트重合의 경우(4.74 Kcal/mol)보다 약간 적었다. 그러므로 乳化 그라프트重合에서 纖維의 張力 및 單量體의 評算 속도가 커서 二段階 그라프트重合에서 보다 溫度의 영향을 적게 받는 것으로 생각된다.

4) 反應時間의 영향

Fig. 13은 乳化 그라프트重合에 미치는 反應時間의 영향을 나타낸 것으로 시간이 경과함에 따라 그라프트率이 증가한 반면 그라프트効率은 감소하는 경향을 보여 二段階 그라프트重合의 경우(Fig. 8)와 비슷한 경향을 보였으며, 이는 시간이 지남에 따라 單獨重合이 더 우세하게 일어나는 것으로 생각된다. 3시간 이후부터 그라프트率의 증가가 둔화된것은 纖維內에서 單獨重合體의 blocking으로 인해 개시제와 단량체가 섬유내부로 浸透하기 어렵기 때문으로 사료된다.

4. 그라프트重合體의 수분을

MMA를 그라프트시킨 級纖維의 수분율을 측정하여 그라프트 정도에 따른 섬유의 수분 특성의 變化를 살펴보았다.

Fig. 14의 하면 그라프트率이 증가할수록 수분율이 감

소하였는데 이는 소수성 단량체인 MMA의 그라프트重合으로 소수성 성분의 증가에 따라 흡습성이 감소하였으며, 아울러 수분이 浸透할 수 있는 비결정 영역이 소수성重合體로 充填되어 수분율이 감소한 것으로 추정된다.

堦堦

IV. 결론

綿纖維에 Ce(IV)염을 開始劑로 MMA를 그라프트重

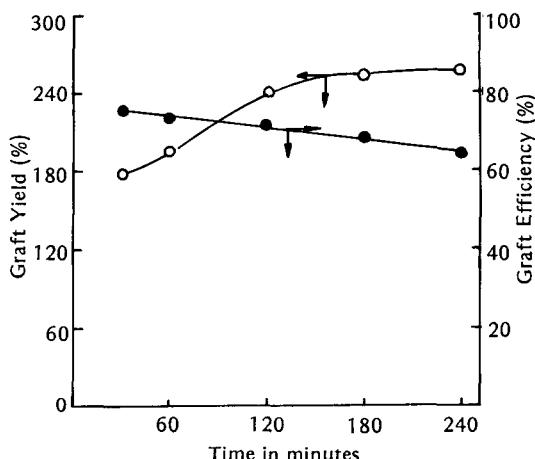


Fig. 13. Effect of reaction time on grafting.
Polymerization conditions : SLS 6×10^{-3} M/l, CAN 5×10^{-3} M/l, HNO₃ 0.1 M/l, MMA 5%, 60°C.

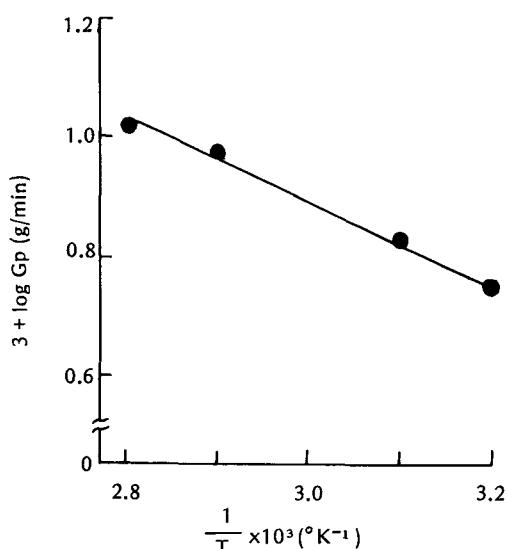


Fig. 12. Arrhenius plot for emulsion graft polymerization.

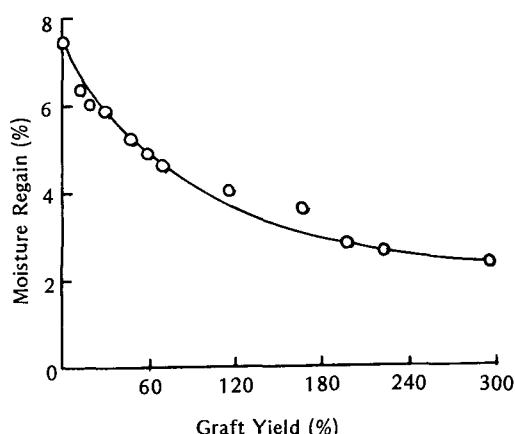


Fig. 14. Effect of graft yield on the moisture regain of cellulose-g-PMMA.

合シケ 反應條件에 따른 그라프트率 및 그라프트効率을 검토하고 開始反應과 重合反應으로 分離시킨 二段階 그라프트重合과 SLS를 乳化劑로 使用하여 單量體를 乳化시킨 一段階 乳化 그라프트重合을 비교한 結果는 다음과 같다.

1. 二段階 그라프트重合에서 開始劑濃度 2×10^{-2} M/1, 開始劑處理時間 60分이 가장 效果의in 前處理條件 이 있으나 乳化 그라프트重合의 경우에는 乳化劑의 영향으로 二段階 그라프트重合에서 사용한 開始劑의 1/10 以下의 낮은 濃度에서도 두배 以上의 그라프트率을 보였다.
2. 乳化 그라프트重合의 경우 SLS의 cmc 以下에서 單獨重合體의 生成이 억제되어 二段階 그라프트重合에 比해 두배 이상의 그라프트率을 나타내었고, 낮은 單量體濃度에서도 二段階 그라프트重合에서보다 그라프트率 및 그라프트効率이 증가하였다.
3. 重合反應溫度가 그라프트重合에 미치는 영향은 重合法 모두 溫度가 상승함에 따라 그라프트率이 증가하였고, 온도가 높아짐에 따라 單獨重合體의 生成이 증가되어 그라프트効率은 감소하였다. 또한 곁보기 活性化 에너지는 乳化 그라프트重合의 경우 더 적어 溫度의 영향을 덜 받는 것으로 나타났다.
4. 重合反應時間에 따라 그라프트率은 증가하였으나 시간이 경과함에 따라 單獨重合體의 生成이 더 많아져 그라프트効率은 다소 감소하였다.
5. 그라프트重合된 縱纖維의 수분율은 그라프트率이 증가함에 따라 점차 감소하였다.

참 고 문 헌

- 1) G. Mino, and S. Kaizerman, A New Method for the Preparation of Graft Copolymers. Polymerization Initiated by Ceric Ion Rodox Systems, *J. Polymer Sci.*, **31**, 242 (1958)
- 2) Y. Ogiwara, Yukie Ogiwara, and H. Kubota, The Mechanism of Consumption of Ceric Salt with Cellulosic Materials, *J. Polymer. Sci.*, A-1, **6**, 1489 (1968)
- 3) H. Kamogawa, and T. Sekiya, Graft Polymerization of acrylamide onto Cotton Fabric for Further Treatments, *Textile Res. J.*, **31**, 585 (1961)
- 4) S. Kaizerman, G. Mino, and L.F. Meinhold, The Polymerization of Vinyl Monomers in Cellulosic Fibers, *Textile Res. J.*, **32**, 136 (1962)
- 5) J.C. Arthur Jr., P.J. Baugh, and O. Hinojosa, ESR Study of Reactions of Cellulose Initiated by the Ceric Ion Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1591 (1966)
- 6) Y. Iwakura, T. Kurosaki, and Y. IMai, Graft Copolymerization onto Cellulose by the Ceric Ion Method, *J. Polymer Sci.*, **3**, 1185 (1965)
- 7) M. Negishi, Y. Nakamura, T. Kakinuma, and Y. IIZuka, Grafting of acrylate Monomers in Cotton Fabrics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2227 (1965)
- 8) S. Samal, and G. Sahu, Grafting Vinyl Monomers onto Silk using acetylacetone Mn (III) Complex, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3283 (1984)
- 9) A. Hebeish, and J.T. Cuthrie, The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers, Springer-Verlag, p34 (1981)
- 10) 鳥飼貞男, 向山銳次, ポリプロピレンへの酢酸ビニルの乳化グラフト重合, 高化, **19**, 337 (1962)
- 11) 田中善蔵, 開始剤の存在で存する 線におけるゼニルモノマーの種々の 纖維へのグラフト重合, 纖學誌(日), **24**, 18(1968)
- 12) 金聲連, アクリル酸 エステルの 芸麻纖維에의 그라프트重合, 韓國纖維工學會誌, **10**, 80 (1973)
- 13) A.K. Pradhan, N.C. Pati, and P. Nayak, Grafting Vinyl Monomers onto Polyester Fibers. VI. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto PET Fibers Using Tetraivalent Cerium as Initiator, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1873 (1982)
- 14) S. Misra, P.L. Nayak, and G. Sahu, Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Poly (ethylene terephthalate) Fibers Using Thallium (III) Ions as Initiator, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3867 (1982)
- 15) P.L. Nayak, S. Lenka, and N.C. Pati, Grafting Vinyl Monomers onto Wool Fibers. I. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Wool using V⁵⁺-Thiourea Redox System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3301 (1978)
- 16) 西一郎, 今井恰知朗, 笠井正威, 界面活性剤便覧, 産業圖書株式會社, p128(1979)
- 17) K.J. Lissant, Surfactant Science Series. vol. 6, Part II. Emulsions and Emulsion Technology, Marcel Dekker, Inc., p462 (1974)