

# MA 그라프트 폴리에스테르직물의 염색성에 관한 연구

백 천 의 · 조 승 식 · 송 화 순

숙명여자대학교 가정대학 의류학과

## A Study on Dyeability of Polyester Fabrics Grafted with Methacrylic Acid

Chun Eui Baik · Seung Sik Cho · Hwa Soon Song

Dept. of Clothing and Textiles, Sookmyung Women's University

(1995. 7. 31 접수)

### Abstract

The purpose of this study is to modify the hydrophobic property and dyeability of polyethylene terephthalate fiber. Methacrylic acid (MA) was graftpolymerized with benzoyl peroxide (BPO) as initiator onto polyethylene terephthalate fabrics.

The results were as follow;

1. Graft-polymerization exhibited maximum graft ratio at a temperature of 100°C.
2. The polymer was gradually grafted in great amount to the surface of MA-g-PET as graft ration increase; with the cross-section examination of MA-g-PET, it was discovered that graft-polymeriation had also taken place inside the textile core.
3. Dyes absorption of basic dyes and disperse dyes was improved as graft ratio increase; with resistance to laundering, the former showed grade 3-4 and the latter showed grade 5.

### I. 서 론

폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 PET라 함) 섬유는 대표적인 소수성 섬유로서 강도, 탄성 등이 뛰어난 기계적인 특성을 가지고 있어 현재 합성섬유 중 가장 많이 생산, 소비되고 있다. 그러나 흡수성이 떨어져 정전기 발생하는 문제가 있고, 그로 인해 섬유제품이 쉽게 오염된다. 또한 결정의 발달로 인해 미세구조가 치밀하여 염료침투가 어렵고, 염료와의 반응좌석을 거의 가지고 있지 않기 때문에 분산염료를 이용하여 고온고압염법, 캐리어염법, 서머졸염법 등에 의해서만 염색이

가능하다는 단점을 가지고 있다. 그래서 종래로부터 PET 섬유의 친수성과 염색성을 향상시키기 위한 연구가 진행되어 왔다<sup>1-8)</sup>.

PET 섬유에 나타나는 이러한 단점들을 개선하기 위하여 그 동안 중합과정에서 comonomer를 중합시키는 방법<sup>9)</sup>, 방사과정에서 첨가제를 혼합하는 방법 및 가공과정에서 친수성화하는 방법<sup>9-10)</sup> 등이 널리 시도되어 왔다. 그러나 PET 직물의 표면을 친수성 물질로 처리하는 방법은 내구성이 좋지 않고 상대적으로 대기 중의 습도가 낮으면 가공효과가 줄어드는 단점이 있기 때문에 어느 정도의 내구성을 부여하면서 PET의 성질을 개선하기 위한 수단으로 친수성 비날화합물을 이용한

그라프트 중합이 연구되어 왔다<sup>11-35)</sup>

PET를 그라프트시키는 방법에는 방사선을 이용한 방법<sup>36-37)</sup>과 화학적인 처리방법<sup>38-39)</sup>, 그리고 플라즈마에 의한 방법<sup>40-45)</sup> 3가지가 주로 이용되고 있다.

이들 가운데 개시제를 이용한 화학적 처리방법은 새로운 장치의 설치없이 쉽게 접근할 수 있다는 점에서 큰 뜻을 갖는다. Sakurada<sup>46)</sup>가 폴리에스테르 시판직물을 촉매합침법에 의해 스틸렌과 초산비닐을 그라프트 중합시킨 것을 시작으로 Suzuki등은<sup>12)</sup> 폴리에스테르섬유의 소수성을 개선하는 수단으로 친수성모노머인 세로염, 망간염, 과황산염, 과산화벤조일 등을 촉매로 이용한 그라프트중합을 연구하여 그 중 세로염을 이용한 액상그라프트중합을 실시하여 섬유에 미치는 성질들을 연구하였다.

Ohguchi<sup>13)</sup>는 초기에 개시제인 BPO를 함유하는 수성유화액에 PET를 침지하고 그라프트중합의 개시점을 도입하여 활성화 한 후, 아크릴산, 메타크릴산과 같은 여러가지 비닐모노머의 수용액 또는 유화액으로 처리하는 2단법에 의한 그라프트중합을 실시하였다. 그 후 그라프트 개시점의 도입과 비닐모노머에 의한 중합을 동시에 행하는 방법으로 개시제 : 유화제 : 팽윤제 : 물 = 1 : 2 : 8 : 1000의 비율로 만들어진 중합액에서 실시하는 제 1 단법<sup>13)</sup>에 의한 그라프트중합법을 고안해 그라프트효율을 높여주는 방법에 대해 검토하였다. 이 방법은 현재까지 PET직물의 그라프트중합에 이용되고 있다.

특히 PET의 그라프트 중합에 많이 이용되고 있는 폴리(아크릴산)이나 폴리(메타크릴산)는 수용성 물질이면서 동시에 고분자 전해질로서 용액 내의 거동이 다른 고분자에 비하여 매우 특이하여 많은 연구의 대상이 되었고, 비닐모노머의 PET섬유에의 그라프트중합에 있어 섬유의 물성 변화에 미치는 영향을 대해서도 많이 연구되어 왔다. 그러나 비닐모노머에 의한 그라프트중합이 섬유의 염색성 및 태에 미치는 영향 등을 보고한 자료는 부족한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 comonomer를 사용하는 복잡함을 없애기 위해 단독 메타크릴산을 이용하여 적당한 그라프트중합조건을 검토하고, 염기성염료와 분산염료를 이용하여 MA그라프트 PET직물의 염색성을 측정하여 그 실용성능을 알아보는 데 목적을 두었다.

연구방법으로는 SEM에 의한 표면과 단면을 측정하

여 그라프트중합이 섬유 표면과 내부에서 어떻게 일어나는가를 살펴보았으며, 염기성염료와 분산염료를 이용하여 각 시료들을 염색을 한 후, 미처리 PET, MA 그라프트 PET, Na염화 MA그라프트 PET 직물에 대한 염착률 및 세탁견뢰도를 알아보았다.

## II. 시료 및 실험방법

### II-1. 시료 및 시약

#### II-1-1. 시료

시료는 한국의류시험연구원에서 제작한 섬유제품의 염색견뢰도 시험용 첨부백포 (KS K 0905)를 메탄올로 2시간 동안 속슬렛 추출, 진공 건조하여 사용하였다.

시료직물의 규격은 table 1과 같다.

Table 1. Specification of the fabrics

Material	Polyester 100%
Yarn number	75D/36f
Weave	Plain
Fabric count (ends×picks/5cm)	210×191
Thickness(mm)	0.12
Fabric weight(g/m <sup>2</sup> )	73.1

#### II-1-2. 시약

중합에 이용된 단량체는  $CH_2=C(CH_3)-COOH$  (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)

O<sub>2</sub>: Junsei Chemical Co. Ltd. : 이하 MA라 함)로 42°C에서 감압증류한 후, 냉동보관하여 사용하였다.

개시제인 benzoyl peroxide(FLUKA : 이하 BPO라 함)는 특급시약을, 팽윤제인 monochlorobenzene (Kwandong Chemical Co. Ltd. : 이하 MCB라 함), 유화제인 비인온계면활성제 Triton X-100(FLUKA), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COONa, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등은 1급 시약을 사용하였다. 염료는 Cationic red violet 3R(C.I. Basic Violet 16; Taiheung Corp.), Lumacron red FB(C.I. Disperse 60; Apollo Lucky Ltd.)를 사용하였다.

II-2. 실험방법

II-2-1. 그라프트 중합

II-2-1-1. 에멀전액의 조제

Ohguchi<sup>13)</sup>가 제안한 바와 같이 개시제: 계면활성제: 팽윤제: 물=1:2:8:1000의 비율로 에멀전 용액을 제조하였다.

이 때, 유화제인 비이온계면활성제와 MCB를 물 1000cc에 넣은 후, BPO와 단량체 MA를 넣어 세차게 교반하면서(r.p.m. 1000) 그라프트중합액을 조제하였다. 전체 농도는 용량 %로 사용하였다.

II-2-1-2. 그라프트 중합

mechanical stirrer, 환류냉각기, 질소유입관, 온도계가 장치된 4구 플라스크를 oil bath에 장치하고 에멀전액을 넣은 다음 PET시료를 넣고 적정조건에 따라 그라프트중합을 하였다. 이 때, 김<sup>20)</sup>이 이용한 방법과 같이 시료가 서로 달라붙어 불균일한 중합이 일어나는 것을 방지하기 위해 시료와 시료 사이에 스테인레스망을 넣고 교반시켰다.

II-2-1-3. homopolymer의 제거

그라프트가 끝난 시료(이하 MA-g-PET라함)를 증류수에 넣어 60°C에서 2시간이상 수세한 후, 비이온계면활성제(Triton X-100) 0.5%의 수용액이 들어있는 초음파세척기(Ultra-sonic, Josun Science Machine Co.)에 넣고 50°C에서 2시간 다시 세정하여 시료 표면에 달라붙어 있는 homopolymer를 제거하였다. 수세가 끝난 시료는 상온 건조시켜 항온항습실에서 24시간 보관한 후 그라프트율을 측정하였다.

그라프트율은 다음 식에 의해 산출하였다.

$$\text{그라프트율}(\%) = \frac{\text{그라프트 후의 건조시료무게} - \text{그라프트 전의 건조시료무게}}{\text{그라프트 전의 건조시료무게}} \times 100$$

II-2-1-4. SEM에 의한 형태 관찰

SEM(Scanning Electron Microscope JSM-35-CF, JOEL Co.)에 의해 MA-g-PET시료의 표면을 관찰하였다. 그리고 그라프트중합용액이 섬유 내부까지 침투하여 중합반응이 일어났는가를 알아보기 위해 미처리 PET시료와 염기성 염료로 염색된 MA-g-PET시료의 단면을 관찰하였다.

II-2-2. 그라프트 PET의 Na염화

MA-g-PET시료를 0.05%의 탄산나트륨용액에 넣

고 90°C에서 1시간 동안 처리하여 Na염화(이하 Na-MA-g-PET라 함) 하였다.

II-2-3. 염색성

II-2-3-1. 염기성 염료 염색

염기성 염료 염색은 조제 없이 Fig. 1과 같은 조건으로 실시하였다.

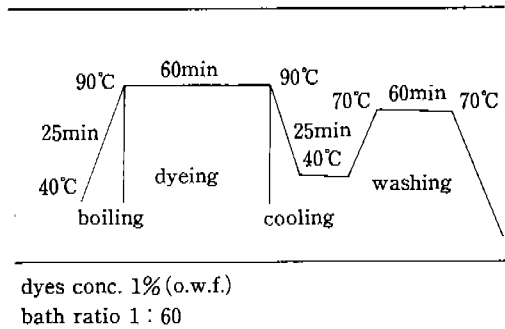


Fig. 1. Dyeing condition of basic dyes.

염색방법은 상온에서 시료를 넣은 후 25분 동안 90°C로 승온하였고 그 온도에서 60분 동안 염색을 한 후, 25분 동안 40°C로 강온하였다. 이 때 염색액의 액비는 1:60이었다. 염색이 끝난 후 70°C에서 30분간 5회 반복 세정하였다.

II-2-3-2. 분산염료 염색

분산염료 염색은 고온고압염색기(Daelim Electronic Co. Ltd.)를 이용하여 Fig. 2와 같은 조건으로 실시하였다.

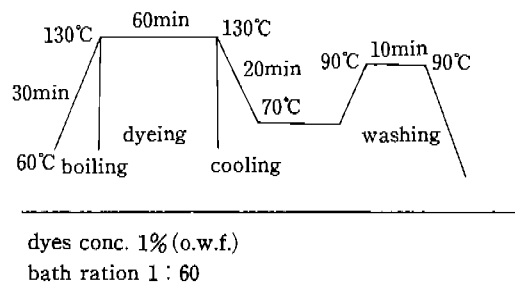


Fig. 2. Dyeing condition of disperse dyes.

염색방법은 60°C에서 30분 동안 130°C로 승온하고 그 온도에서 60분 동안 염색을 한 후 20분 동안 70°C로 강온하였다. 이때 염욕의 액비는 1 : 60이었다. 환원세정액은 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1g/l, NaOH 1g/l Triton X-100 1g/l, bath ratio 1 : 50의 조건에서 90°C에서 10분간 실시한 후 5회 반복 세정하였다.

II-2-3-3. 염착률 측정

염색된 각각의 시료에 대한 염착률 측정은 염색 전의 염욕과 염색 후의 잔액을 UV/VIS Spectrophotometer(Unicam 8700 series)에 의해 염료의 최대흡수파장(염기성 염료 : 548nm, 분산염료 : 536nm)에서의 흡광도를 측정하여 다음식에 따라 염착률을 계산하였다.

$$\text{염착률}(\%) = \frac{D_0 - D}{D_0} \times 100$$

D<sub>0</sub> : 염색 전 염욕의 흡광도

D : 염색 후 잔액의 흡광도

II-2-3-4. 세탁견뢰도 측정

염색된 미처리 PET, MA-g-PET와 Na-MA-g-PET시료의 세탁견뢰도는 KS K 0903에 준하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 그래프트 중합

III-1-1. PET에의 MA그래프트

II-2-1의 방법에 의해 조제된 에멀전액에 PET시료를 넣고 그래프트중합을 시킨 후 시간경과에 따른 그래프트중합률을 온도별로 측정된 결과 Fig. 3과 같다. 시간에 따른 그래프트율의 변화는 온도에 관계없이 중합 시작 60분까지 급격한 증가를 보이며, 그 이후는 서서히 증가되고 있다. 이것은 BPO의 분해와 소멸이 그래프트율을 결정하는 요인으로 75°C의 온도에서는 한 시간이 지나도 BPO의 분해가 거의 일어나지 않지만 그 이상의 온도에서는 분해가 현저하게 되어 90°C 이상에서는 60분 내에 BPO의 분해와 소멸이 거의 일어나 중합이 완료된다는 Ohguchi<sup>13)</sup>의 보고와 Rodriguez<sup>47)</sup>의 BPO의 반감기는 70°C에서는 130시간, 85°C에서는 2.1시간, 100°C에서는 0.4시간이라는 보고와 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

그래프트중합에 있어 온도의 영향은 80°C에서 활발하게 일어나서 90, 100°C가 되면 최고치에 도달하였고 110°C가 되면 그래프트율이 떨어지는 것으로 나타났다

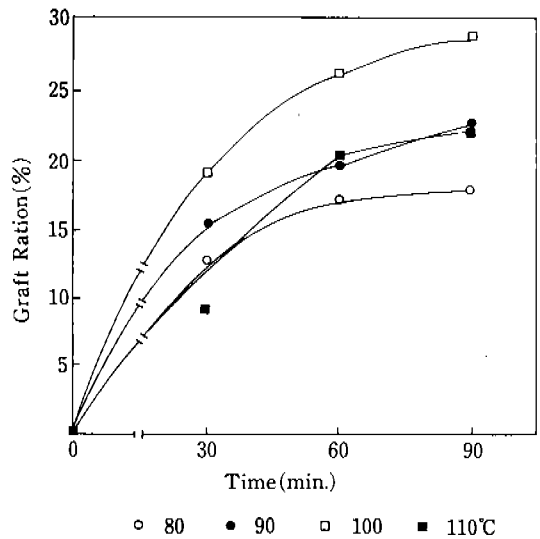


Fig. 3. Relationship between graft ratio and treating time. (Concentration of BPO : 0.1%, concentration of MA : 3%)

이것은 PET의 Tg(81°C)의 영향으로<sup>48)</sup> 80°C에서 활발하게 일어나 온도가 높을수록 라디칼반응이 활발하기 때문이다. 그러나 110°C가 되면 중합율이 떨어지는 것은 반응온도가 상승함에 따라 BPO의 라디칼 분해가 현저하게 되어, BPO의 PET 내로의 확산속도가 높아짐과 동시에 PET의 팽윤성이 향상되어 단량체와 개시제의 유동성이 증가하여 PET로의 개시 및 성장속도가 빨라지기 때문에 BPO의 분해소실속도가 단량체의 공급속도를 능가하기 때문이다<sup>49-50)</sup>.

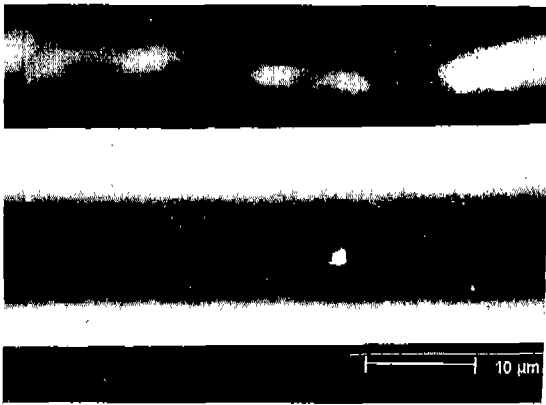
그러므로 라디칼중합인 본 실험은 개시제인 BPO가 촉매에 의한 라디칼개시반응의 개시작용과 단량체의 PET 내로의 확산작용 등이 그래프트율을 지배한다고 생각된다.

PET시료에서 MA의 그래프트는 ethylene기의 CH<sub>2</sub>에 생긴 radical에서 주로 일어나며 그래프트된 고분자는 PET 내의 비결정영역에 존재하는 것으로 알려져 있다<sup>51-53)</sup>.

III-1-2. SEM에 의한 그래프트 PET의 형태관찰

MA-g-PET지물의 표면과 단면의 형태를 관찰한 결과 Fig. 4~5와 같다.

Fig. 4는 미처리 PET시료와 그래프트율의 증가에 따른 MA-g-PET시료의 표면을 비교한 것으로 PET



a) untreated PET



b) graft ratio 16.5%

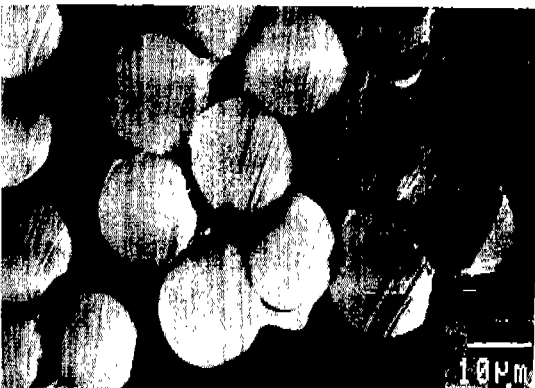


c) graft ratio 20.3%



d) graft ratio 24.7%

Fig. 4. SEM for the surface of untreated PET and MA-g-PET.  
(concentration of BPO ; 0.1%, concentration of MA ; 3%)



a) untreated PET



b) graft ratio 24.7%

Fig. 5. SEM for the cross-Section of untreated PET and MA-g-PET.  
(concentration of BPO ; 0.1%, concentration of MA ; 3%)

의 매끈한 표면이 그래프트율이 증가함에 따라 표면에 중합체들이 점점 그래프트되어 가는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 5는 염기성염료로 염색된 미처리 PET시료와 MA-g-PET의 단면형태를 관찰한 것으로 단면형태는 미처리 PET가 거의 원형단면형인데 비해 Na-MA-g-PET는 그래프트중합에 의해 팽윤이 일어나 부풀어져 있는 것으로 나타났다. 그리고 미처리 PET는 전혀 염료가 침투되지 않았지만 MA-g-PET의 섬유 내부에는 염기성 염료가 침투되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 PET적질이 이온성염료인 염기성 염료에 의해 염색되었다는 것으로 PET섬유내 염기성 염료와 반응할 수 있는 염착좌석인 -COOH기가 도입되었다는 것을 의미하는 것이다. 따라서 PET적질에 대한 MA그래프트중합은 섬유의 표면에서만 일어나는 반응이 아니라 섬유의 내부에서도 일어나고 있음을 알 수 있다.

III-2. 염색성

III-2-1. 염기성 염료

Table 2는 MA-g-PET와 Na-MA-g-PET에 염기성 염료로 염색을 한 후 각 시료에 대한 염착율을 나타낸 것이다. 미처리 PET는 염기성 염료가 전혀 염착되지 않았지만 MA-g-PET와 Na-MA-g-PET는 그래프트율의 증가에 따라 염착율이 모두 증가되었다. 이것은 PET시료에 염기성염료와의 염착좌석인 -COOH기가 도입된것으로 그래프트율이 증가됨에 따라 PET시료에 그래프트된 -COOH기의 양이 많아졌기 때문

Table 2. Dyes absorption of basic dyes at various graft ratio.

g-ratio (%)	dyes absorption (%)	
	A	B
0	0	0
11.6	51.4	76.9
16.5	52.0	99.5
20.3	53.4	99.6
24.7	53.5	99.6
29.4	53.5	99.6

A : MA-g-PET  
B : Na-MA-g-PET

이다. 그리고 MA-g-PET에 비해 Na-MA-g-PET의 염착율이 크게 향상되었는데 이것은 Na-MA-g-PET에 결합된 Na이 염기성 염료에 대해 대이온으로 존재하여 염료와의 친화력을 향상시켰기 때문이라고 생각한다. Na-MA-g-PET는 그래프트율이 16.5%이상이면 1%(o.w.f.)로 염색했을 때 염액내에 존재하는 염료를 거의 흡진함을 알 수 있다.

Table 3은 염기성염료로 염색된 Na-MA-g-PET의 세탁견뢰도를 나타낸 것이다. 세탁에 의한 변퇴정도는 그래프트율이 증가됨에 따라 그 경향은 향상되고 있으나 그래프트율이 24.7~29.4%일 때가 3~4급을 나타내는 것을 알 수 있다.

세탁에 의한 오염정도는 그래프트율의 증가에 따라 향상되었으며 변퇴정도보다 우수한 것으로 나타났다. 그러므로 적절한 염료를 선정한다면 세탁에 대한 견뢰도를 증진할 수 있으리라 생각한다.

Na-MA-g-PET에 대한 분산염료의 염착율을 측정 한 결과를 table 4에 나타내었다. 염착률은 그래프트율에 따라 증가하는 경향을 보이지만 염기성 염료와 같이 차이가 뚜렷하지는 않다. 이것은 분산염료 자체가 이온성염료가 아니고 PET용으로 제조된 염료이기 때문에

Table 3. Washing fastness of basic dyes.

g-ratio (%)	color fastness(grade)	
	grey scale	staining scale
11.6	2~3	3~4
16.5	3	4
20.3	3	4
24.7	3~4	4~5
29.4	3~4	4~5

Table 4. Dyes absorption of disperse dyes at various graft ratio.

g-ratio (%)	dyes absorption (%)
0	91.5
11.6	92.1
16.5	93.0
20.3	94.2
24.7	95.0
29.4	95.1

Table 5. Washing fastness of disperse dyes.

g-ration(%)	color fastness(grade)	
	grey scale	staining scale
11.6	5	5
16.5	5	5
20.3	5	5
24.7	5	5
29.4	5	5

염기성 염료염색시 염착좌석으로 역할을 한  $-COOH$ 기가 분산 염료염색에서는 염착좌석으로서 역할을 하지 않기 때문에 생각된다. 단, 그래프트올에 따라 염착율이 향상된 것은 그래프트중합에 의한 PET직물내에서의 미세구조의 팽윤과 유기용제 처리효과에 의한 것으로 생각된다.

Table 5는 분산염료로 염색된 Na-MA-g-PET에 대한 세탁견뢰도를 측정된 결과이다. Na-MA-g-PET 시료에 대한 세탁견뢰도는 그래프트올에 관계없이 변퇴와 오염 모두 5급을 나타내어 실용상의 문제는 없는 것을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

친수성 비닐화합물을 이용한 그래프트중합은 PET성질의 개선과 밀접한 관계가 있다. 이에 본 연구는 MA를 이용하여 그래프트 PET의 중합조건과 염색성을 검토하는 것을 목적으로 하였다.

연구방법으로는 MA 그래프트 PET의 중합조건, MA-g-PET의 SEM에 의한 표면과 단면을 관찰하였고, 염색성을 측정하여 MA 그래프트된 PET의 실용성능에 대한 자료를 제시하고자 한다.

이에 대한 결과를 다음과 같다.

1. MA를 이용한 PET의 그래프트중합에서 시간과 온도의 영향을 보면, 중합은  $100^{\circ}C$ 에서 최고의 그래프트올을 나타내었으며, 중합시간은 중합시작 60분까지 급격한 반응을 보이며 그 이후는 완만한 변화를 나타내었다.

2. SEM을 이용하여 MA-g-PET의 표면을 관찰한 결과 그래프트올의 증가에 따라 단량체들이 PET표면에 점점 많은 양이 그래프트되어 가는 것으로 나타났

며, 염기성염료 염색한 MA-g-PET의 단면을 관찰한 결과 염료가 PET내부에도 침투한 것으로 보아 그래프트중합은 섬유의 내부에도 일어났음을 알 수 있었다.

3. 염기성 염료로 염색한 결과 그래프트올의 증가에 따라 염착률은 상승하였으며, 세탁견뢰도는 3~4급을 나타내었다.

4. 분산염료에 의한 염착률 역시 그래프트올의 증가에 따라 향상되었으며 세탁견뢰도는 5급을 나타내어 Na-MA-g-PET직물에 대한 염색성은 실용성이 있었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) R.D. Gilbert and U.T. Stanett, *Isotopes and radiation technology*, 4, 403-410, 1967.
- 2) J. Collins and G. Thompson, *Antistatic and antisoiling agent and process for treating synthetic linear textile*, U.S. Patent, 3,090, 704, 1963.
- 3) G.G.W. Richmond and L.C. Chester, *Antistatic polyester fiber containing polyether*, U.S. Patent 3, 755, 497, 1973.
- 4) Y.L. Rebenfeld and H.D. Weigmann, *The in site polymerization of vinyl monomers in polyester yarns*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 125-147, 1978.
- 5) 伊本慶四郎, *ホリエステル纖維組成物*, Jap. Patent, 41632, 1974.
- 6) 右宮義住, *最近の纖維の帯電防止加工(I)*, *纖維加工*, 29, 644-668, 1977.
- 7) 右宮義住, *最近の纖維の帯電防止加工(II)*, *纖維加工*, 30, 28-32, 1978.
- 8) K.C. Mayhan, W.J. James and W. Bosch, *Crystalization kinetics of poly(ethylene terephthalate)*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 3605-3611, 1965.
- 9) W.H. Cobbs and R.L. Burton, *Crystalization poly(ethylene terephthalate)*, *J.P.S.*, 10, 275-290, 1953.
- 10) H.K. Kolb and E.F. Ezard, *Crystalization of poly(ethylene terephthalate)*, *J. Appl. Phys.*, 20, 575-583, 1949.
- 11) K. Suzuki, I. Kito and K. Nambu, *Grafted polymerization of acrylic acid onto polyethylene terephthalate fibers by initiator*, *Sen-I GAKKAISHI*, 29, 419-427, 1973.
- 12) Kimihiro Suzuki, Ichiro Kido and Tanabe, *Graft-polymerization of some hydrophilic monomers onto polyethylene terephthalate fiber by ceric initiator*, *Sen-I GAKKAISHI*, 28, 343-352, 1972.

- 13) M. Ohguchi, K. Ikeda and T. Yasumura, One-step grafted onto polyethylene terephthalate using benzoyl peroxide, *Sen-I GAKKAISHI*, **136**, 435-442, 1980.
- 14) M. Ohguchi, Relationship between dyeability and fine structure of poly(ethylene terephthalate) fibers grafted with acrylic acid, *Sen-I GAKKAISHI*, **40**, 305-308, 1984.
- 15) M. Ohguchi and K. Ikta, Light fastness of polyethylene terephthalate fibers grafted with vinyl monomer, *Sen-I GAKKAISHI*, **41**, 323-330, 1985.
- 16) M. Ohguchi, Water transfer properties poly(ethylene terephthalate) fabrics grafted with acrylic acid and methacrylic acid, *Sen-I GAKKAISHI*, **42**, 94-100, 1986.
- 17) M. Ohguchi and M. Saitoh, Effect of hygroscopicity of poly(ethylene terephthalate) fabrics grafted with acrylic acid and methacrylic acid on humidity within microspace between clothes and skin, *Sen-I GAKKAISHI*, **45**, 56-65, 1989.
- 18) M. Ohguchi, Effect of calcium on transforming reaction of carboxyl groups their sodium salts in poly(ethylene terephthalate) grafted by acrylic acid and methacrylic acid, *Sen-I GAKKAISHI*, **46**, 289-293, 1990.
- 19) T. Konomi, H. Susiura and K. Sakata, Thermal properties of hydrophilic poly(ethylene terephthalate) modified by grafting with poly(acrylic acid) followed by formation, *Kobunshi Ronshunshu*, **48**, 251-260, 1991.
- 20) 김영호, AA/MAA 그래프트과 La(III) 킬레이션에 의한 PET 개질, 서울대학교 대학원 박사논문, 1985.
- 21) M. Ohguchi and T. Yasumura, Physical properties of poly(ethylene terephthalate) fibers grafted acrylic acid and methacrylic acid. *Sen-I GAKKAISHI*, **37**, 354-341, 1981.
- 22) M. Ohguchi, Effect of calcium ion on transforming reaction of carboxyl groups into their sodium salts in poly(ethylene terephthalate) grafted and methacrylic acid, *Sen-I GAKKAISHI*, **56**, 289-293, 1990.
- 23) Y. Okamoto and Y. Ueba, Rare earth metal containing polymers. III, *Macromolecule*, **14**, 17-22, 1981.
- 24) E. Banks, Y. Okamoto and Y. Ueba, Synthesis and characterization of rare earth metal-containing polymer, I, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 359-368, 1980.
- 25) K. Suzuki, Grafted-Polymerization of some hydrophilic monomers onto Polyethylene terephthalate fiber ceric initiator, *Sen-I GAKKAISHI*, **28**, 380-389, 1984.
- 26) 유현리, 전동원, PET 필름의 그래프트 중합(I) -styrene-acrylic acid 단량체 혼합계에서의 상승효과, 한국섬유공학회지, **23**, 8-17, 1986.
- 27) W. Tsuji, T. Ikeda and H. Hamanaka, Some textile properties of acrylic acid grafted polypropylene fabric treated with metallic salts under various conditions, *Sen-I GAKKAISHI*, **23**, 327-335, 1967.
- 28) T. Ikeda, Thermo-oxidative stability of acrylic grafted nylon 6 fabrics, *Sen-I GAKKAISHI*, **29**, 1973.
- 29) E. V. Anufrieva, The models of the denaturation of globular proteins. II, Hydrophobic interaction and conformational transition in polymethacrylic acid, *J. P. S. : Part C*, **16**, 3519-3531, 1968.
- 30) S.R. Kim, G.J. Howard, and R.H. Peters, Graft polymerization of methacrylic acid on nylon 6 film. *R. H. J. S. D. C.*, **85**, 468-473, 1969.
- 31) S.R. Kim, H.W. Chung, Detergency of PET film having various surface free energy: Part I. Surface tension MAA Grafted PET film, *J. Kor. Soc. Clo. Text.*, **12**, 217-223, 1988.
- 32) S.W. Ko and S.N. Koh, Antistatic Finish of PET by Lanthanide(III) *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem.*, **21**, 29-38, 1980.
- 33) K.P. Lee and S.Y. Kim, Structure dynamic mechanical properties of the poly(ethylene terephthalate) film grafted with AA/MMA, *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem.*, **22**, 434-444, 1985.
- 34) S.Y. Kim and S.Y. Kim, Photoinduced graft copolymerization on polyethylene film(II), *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem.*, **24**, 391-399, 1987.
- 35) S.Y. Kim and S.K. Song, Photoinduced graft copolymerization on polyethylene film(III), *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem.*, **24**, 603-612, 1987.
- 36) F. Sundardi, Radiation graft polymerization kinetics of poly(ethylene terephthalate) fibers. *Polymer*, **20**, 1522-1526, 1979.
- 37) M. Boehm and U. Mueller, Microscopic studies of the radiation chemical grafting process in polyester elementary fibers, *Faserforsch. Textiltech.*, **29**, 194-198, 1978.
- 38) A. Kathchalsky, Dissociation weak polymeric acid and bases. *J. P. S.*, **13**, 69-84, 1954.
- 39) F.T. Wall and S.J. Gill, Interaction of cupric ions with polyacrylic acid, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1128-1130,



- 1954.
- 40) A. Bardley, I. Kito and K. Nanbu, Grafted polymerization of acrylic acid onto poly (ethylene terephthalate) fibers by initiator, *Sen-I Gakkaishi*, **29**, 419-427, 1973.
  - 41) A.M. Kitliar and H. Morawtz, Chelation of copper (II) with polyacrylic acid and polymethacrylic acid. *J. A.M. Chem. Soc.*, **77**, 3692-3695, 1955.
  - 42) H. Morawtz, the nature copper(II) complex with polyacrylic acid and polymethacrylic acid, *J. P. S.*, **17**, 442-444, 1955.
  - 43) T. Alferry and C. C. Price, Relatives in vinyl copolymerization, *J. P. S.*, **2**, 101-106, 1947.
  - 44) A. Moshonov and Y. Anvy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 89, 1980.
  - 45) Y. L. hsieh, C. Pugh and M. S. Ellison, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3547, 1984.
  - 46) I. Sakurada, Y. Sakaguchi and Y. Skai, Grafted polymerization of styrene and vinyl acetate onto polyester fibers imbibing catalysts, *Sen-I GAKKAISHI*, **21**, 136-140, 1965.
  - 47) F. Rodriguez, Principles of polymer systems, 2nd Ed., pp.68, McGraw-Hill Book Company, New York, 1982.
  - 48) J. Brandrug, E.H. Immergut Ed., Polymer handbook, pp. 87, Wiley-interscience Pub., 1975.
  - 49) M. Mandel and J.C. Leyte, Interaction of polymethacrylic acid and bivalent countrions I, *J. P. S.*, *Part A*, **2**, 2883-2899, 1964.
  - 50) M. Mandel and J.C. Leyte, Interaction of polymethacrylic acid and bivalent countrions II, *J. P. S.*, *Part A*, **2**, 3771-3780, 1964.
  - 51) G. Farrow and D.A.S. Ravens, The Degradation of polyethylene terephthalate by methylamine-A stdy by infared and X-ray method, *Polymer*, **3**, 17-25, 1962.
  - 52) J.R. Overton and C.K. Haynes, Determination of the crystallin fold period in polyethylene terephthalate, *J. P. S.*, : *Simposium*, **43**, 9-17, 1973.
  - 53) D.T. Duong and J.P. Bell, Characterization of selectively degraded polyethylene terephthalate, *J. P.S.*, : *Polymer Physics Ed.*, **13**, 765-774, 1975.