

〈研究論文(學術)〉

Hydrazine/Methanol 處理에 의한 PET film 의 表面特性和 染色性

성우경 · 조현욱 · 김경환

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1989. 10. 11 접수)

Surface Characterization and Dyeing Property of PET Film Treated with Hydrazine Hydrate in Methanol

Woo Kyung Sung, Hyun Hok Cho and Kyung Hwan Kim

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received October 11, 1989)

Abstract—The selective chemical degradation or etching of PET based on an organic amine attack on the ester group. The techniques involves the chemical removal of loss ordered amorphous regions or crystalline regions, which are essentially unaffected by the degradative etchant. Thus, most of previous studies have limited to consideration which has been given to structural changes taking place.

Therefore, this study was carried out to investigate surface characterization, dyeing properties of PET film hydrazinolyzed with hydrazine hydrate in methanol. PET film was treated with 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various time intervals.

The total surface tension of treated PET increased, the dispersion force decreased and the hydrogen bonding force increased. The equilibrium dye adsorption, dyeing rate and apparent diffusion coefficient of acid dyes increased, and the apparent activation energies of diffusion decreased.

1. 序 論

Ester 化合物에 amine 類를 反應시키면, 강한 鹽基性인 親核性 amine 基는 ester 基 內의 親電子性인 카르보닐의 탄소원자를 攻擊하게 된다.」 따라서 polyethylene terephthalate(PET)에 amine 類를 反應시키면, 主鎖의 ester 結合이 terephthalic acid amide 와 ethylene glycol 로 amine 分解되며, 이의 反應을 利用한 研究가 近來에 다수 發表된 바 있다.²⁻⁸⁾ 이들 報告들은 주로 amine 分解過程, 結晶 및 非結晶領域의 分解速度, X-線 回折에 의한 結晶化의 發生確認, 表面의 etching 現象, amine 處理 後의 알칼리 加水分解 舉動 및 結晶化의 熱的性質 등을 해석함으로써 PET의 微細構造를 研究하는 수단으로 사용되어 왔다.

한편 PET는 분자의 對稱性이 좋은 방향족

ester 基가 함유되어 있고 분자쇄가 平面的인 構造를 취하기 때문에 結晶性이 높을 뿐만 아니라, 基質 자체 內에 이온성 染料에 대한 反應性 基를 갖고 있지 않으므로 染色性이 대단히 좋지 못하다. 따라서 지금까지는 주로 分散染料에 의존해서 染色을 하여온 실정이다. 그러나 이는 染色率이 높지 않고 色相의 鮮明도가 부족하며, 染色 후 加工處理에 따라 濕潤, 摩擦堅牢도가 저하할 뿐만 아니라, 까다로운 染色法으로 인하여 生産原價 측면에서 볼 때 많은 問題點이 따른다. 특히 分散染料는 紫外線에 의한 昇華堅牢도가 취약하므로, 이를 억제하기 위하여 紫外線 吸收劑를 染色과 동시에 吸着시키는 方法이 있지만 실효를 거두지 못하고 있다.

한편 PET의 染色性을 改善시킬 目的으로 슬론산의 金屬鹽化合物을 blending 또는 共重合⁹⁻¹²⁾시킨 cation 染料可染形 改質 PET는 濕潤, 摩擦

등의 染色堅牢度는 우수한 것으로 評價되고 있다. 그러나 高温染色에서는 염료의 불안정, 環染의 發生 및 染料 配合上의 어려움이 따른다. 또한 최근에는 酸性染料에 親和力이 있는 PET로 改質하기 위하여 鹽基性基를 갖는 화합물과 共重合 혹은 블렌딩하는 방법이 研究되어 왔으나, 鹽基性基를 갖는 amine 化合物은 熱에 불안정하여 重合工程이나 溶融紡絲 工程에서 分解되어 着色되는 단점이 있다.

한편 hydrazine은 PK_a 값이 他 amine 類에 비해서 낮지만 α 효과¹³⁾의 영향으로 PET와의 反應速度가 크고 分解反應에 의해 導入되는 末端 hydrazide 基가 다른 amine 類의 反應에서 導入되는 末端基보다 질소 치환율이 높다. 또한 結晶性이 높고 構造가 치밀한 PET의 경우, 이의 染色性 개선은 反應 活性點의 導入은 물론이고 表面特性 因子가 중요한 역할을 한다. 따라서 본 연구에서는 2軸延伸 PET 필름을 hydrazine/methanol 용액으로 處理했을 때 表面特性的 변화를 極性溶媒의 接觸角을 이용하여 表面張力으로서 평가하고, 反應活性點인 末端 hydrazide 基와 表面特性的 영향으로 인한 酸性染料의 染着성에 대해 考察·檢討하였다.

2. 實 驗

2.1 試料 및 試藥

試料는 2軸延伸 필름(두께: 25 μ m)으로 50°C의 온수로 충분히 세정하였으며, 染料는 C.I. Acid Orange 7(이하 Orange 7로 약칭)과 C.I. Acid Blue 62(이하 Blue 62로 약칭)를 염색법에 의하여 精製하였다. glycerol, formamide는 特級試藥을, hydrazine hydrate, acetic acid 및 sodium acetate 등은 1級試藥을, methanol, pyridine은 1級試藥을 탈수·정제하여 사용하였다.

2.2 實驗方法

2.2.1 試料處理

30°C, 용비 1:100, hydrazine/methanol 30% 농도 조건하에서 처리를 한 후, 증류수로 3시간 세척하고 에탄올과 아세톤으로 5회 반복하여

세정하였다.

2.2.2 接觸角 測定

試料의 表面젖음 特性은 接觸角測定機(Erma Contact Anglemeter type, Model G-1, Japan)을 사용하여 실온에서 3회 측정하여 이의 평균 接觸角으로서 평가하였다.

實驗에 사용된 측정용 액체는 北崎 등¹⁴⁾이 分類한 系列 중에서 非極性, 極性 및 水素結合性 分子間力을 포함한 系列, 즉 water, glycerol, formamide를 선택하였으며, 이들 액체의 表面張力값들을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Surface tension of liquids (dyne/cm)

Liquids	L	L ^a	L ^b	L ^c
Water	72.8	29.1	1.3	42.4
Glycerol	63.4	37.4	0.2	25.8
Formamide	58.2	35.1	1.6	21.5

L^a: The dispersion forces

L^b: The interaction forces of polar characters

L^c: The hydrogen bonding forces

L: The total surface tension of each liquid

$L = L^a + L^b + L^c$

2.2.3 染色

染色은 2l 플라스크에 0.1N 아세트산과 0.1N 아세트산나트륨 용액을 4:1(용적비)로 혼합하여 pH 4.1로 조정했다. 染色 開始 前에 위의 緩衝溶液을 플라스크에 담아 所要온도로 맞추고, 染色途中 試料가 뜨는 일이 없고, 染色이 충분히 循環될 수 있도록 구멍을 뚫은 소형용기에 시료를 담아 이들을 染色에 침지시킨 후 미리 같은 온도의 緩衝溶液에 溶解시킨 染料를 교반기로 저으면서 첨가하였다. 染色의 溫度範圍는 80, 90 및 100°C로 하였으며, 소정의 染料濃度 및 時間에 따라서 染色을 한 후, 시료를 상온의 증류수로 충분히 씻었다.

2.2.4 染着量 測定

75% 피리딘 용액을 사용하여 85°C에서 3회에 걸쳐 필름상의 染料를 완전히 抽出하고, UV & VIS spectrophotometer(UV 220. Hitachi Co., Japan)로써 吸光度를 측정한 다음 미리 作成한 檢量線에 의하여 染着량을 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 表面張力の 變化

高分子 固體表面의 젖음現象은 纖維工業은 물론 접착, 도장, 인쇄 등 많은 분야와 관련을 갖고 있으며, 이는 界面에서의 分子間 相互作用에 의해서 發生된다.

최근에는 Zisman¹⁵⁾이 제안한 臨界表面張力(C. S.T. γ_c)의 導入을 기초로 Fowkes,¹⁶⁾ Owens,¹⁷⁾ Kaelble,¹⁸⁾ Wu¹⁹⁾ 등이 각각 독자적으로 액체의 젖음현상을 이용하여 고체의 表面張力 γ_s 의 이론을 전개하였다.

한편 北崎 등¹⁴⁾은 2相間에 分散力만 적용시킨 Fowkes의 (1)식을 擴張하여,

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_L} \quad (1)$$

有機物質의 表面張力 γ_s 는 分散力에 기인하는 項 γ_s^a , 水素結合 이외의 極性分子間力에 의한 項 γ_s^b 및 水素結合性 分子間力의 項 γ_s^c 의 3成分으로 構成된다고 제시하였다. 따라서 액체가 고체표면에 液滴을 형성하였을 때, 고체 및 액체의 表面張力을 각각 γ_s, γ_L 이라고 하면 (2)식이 되고,

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \gamma_s^a + \gamma_s^b + \gamma_s^c \\ \gamma_L &= \gamma_L^a + \gamma_L^b + \gamma_L^c \end{aligned} \quad (2)$$

界面張力 γ_{sL} 는 (3)식으로 된다.

$$\begin{aligned} \gamma_{sL} &= \gamma_s + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_s^a \cdot \gamma_L^a} + \sqrt{\gamma_s^b \cdot \gamma_L^b} \\ &\quad + \sqrt{\gamma_s^c \cdot \gamma_L^c}) \end{aligned} \quad (3)$$

接着일의 (4)식과 Young의 (5)식을 (3)식에 대입하면

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{sL} \quad (4)$$

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos \theta \quad (5)$$

擴張 Fowkes 식인 (6)식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} \gamma_L(1 + \cos \theta) &= 2(\sqrt{\gamma_s^a \cdot \gamma_L^a} + \sqrt{\gamma_s^b \cdot \gamma_L^b} \\ &\quad + \sqrt{\gamma_s^c \cdot \gamma_L^c}) \end{aligned} \quad (6)$$

Fig.1은 未處理 試料와 30% 濃度の hydrazine/methanol 용액 중에서 시간별로 處理시킨 試料의 表面張力과 이들 成分들의 變化를 나타낸

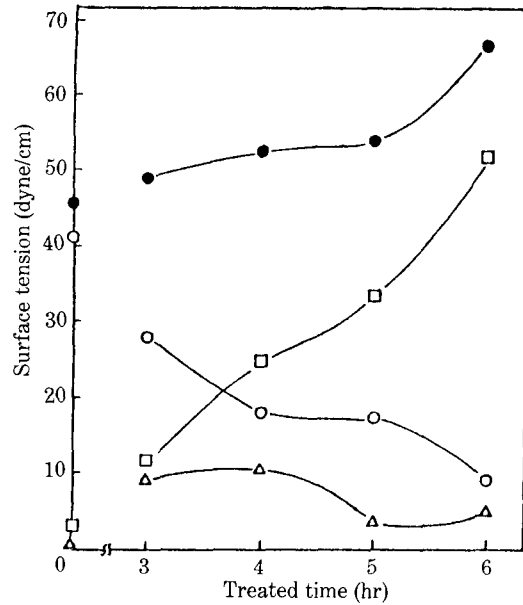


Fig. 1. Surface tension (γ_s) and its components ($\gamma_s^a, \gamma_s^b, \gamma_s^c$) of PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various time intervals.

●: γ_s , ○: γ_s^a , △: γ_s^b , □: γ_s^c

것이다. 여기서 시료의 表面張力(γ_s)은 Table 1에 나타낸 사용액적의 測定値로부터 分散性 成分(γ_s^a), 水素結合 이외의 極性 成分(γ_s^b) 및 水素結合性 成分(γ_s^c)의 3成分으로 나누어 (6)식에 의해서 산출하였다.

그림에 따르면 hydrazine 처리시간이 증가함에 따라 表面張力(γ_s)의 값은 증가하였다. 그리고 表面張力 成分 중 水素結合力(γ_s^c)의 값은 크게 증가한 반면 分散力(γ_s^a)의 값은 크게 감소를 하고 있다.

Fig.2는 시료의 表面 親水化效果를 증류수의 접촉각으로서 나타낸 것으로, 처리시간이 길어질수록 시료표면의 親水化는 향상됨을 알 수 있다.

한편 고체표면의 분자와 액체표면의 분자에 작용하는 힘에 의해서 나타나는 젖음성은 接觸角 θ 로서 評價할 수 있다. Zisman¹⁵⁾은 고체표면에 대한 젖음성을 보다 定量化하기 위한 지표로서 臨界 表面力(γ_c)을 제안하였다. γ_c 를 구하는 방법은 임의의 고체에 여러 종류의 액체를 사용하여 接觸角 $\cos \theta$ 값을 구하고, 이를 사용한 액체의 表面張力(γ_L)에 대해서 plot 하면 대체적으로 직선관계가

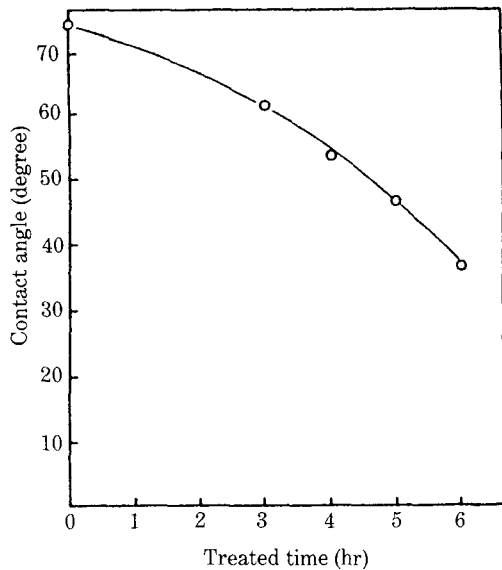


Fig. 2. Contact angle of water on PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various time intervals.

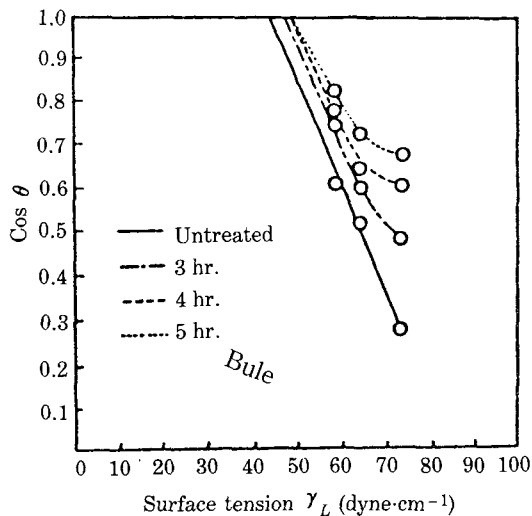


Fig. 3. Zisman's plot of surface tension in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various time intervals.

성립하며, $\cos\theta=1$ 로 外插한 값을 고체의 臨界表面張力(γ_c)으로 정의하였다.

Fig.3은 처리시료의 表面特성을 알아보기 위해 Zisman plot를 한 것이다.

미처리 시료의 臨界表面張力(γ_c)의 값은 文獻상²⁰⁾의 값과 거의 같은 약 43 dyne/cm였으며, 3, 4 및 5시간 처리를 한 시료는 각각 47, 49 및 50

dyne/cm의 外插值를 얻었다. 이와 같은 값들은 (6)식에 의해 구한 값들과 비교해 보면, 대체적으로 잘 일치하고 있다. 또한 처리시간이 경과함에 따라 曲線性이 나타나는 현상은 필름표면의 親水化 效果로 인한 極性化의 증대 및 crack 발생 등의 영향으로 보인다. 그러나 6시간 처리를 한 시료의 경우는 Zisman plot를 나타낼 수 없었으며, 이는 과도한 crack의 發生으로 인한 表面變性 때문으로 생각된다.

3.2 吸着等温曲線 및 染色速度曲線

Fig.4는 30% 농도의 hydrazine 처리시료에 대한 Orange 7과 Blue 62의 吸着等温曲線을 나타낸 것으로, 이들 시료의 표시는 30C-3H, 30C-4H 및 30C-5H로 각각 표기했다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 처리시료는 약 200 mg/l의 染料濃度에서 거의 일정한 平衡染着量에 도달하였다. 이는 이온성 染料와 상대적 反應性基를 가진 纖維와의 結合에서 볼 수 있는 Langmuir type에 해당되는 것으로, 본 연구에서는 hydrazine 처리에 의해서 생성된 염기성基인 말단 $-\text{CONHNH}_2$ 基와 酸性染料의 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基間的 조염결합에 기인되는 것으로 생각된다.

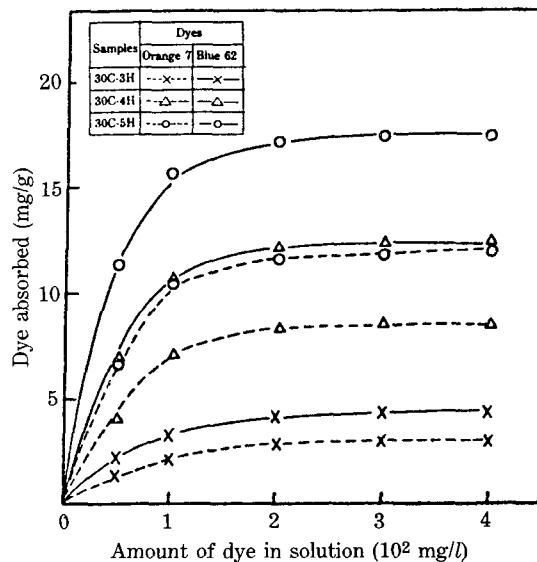


Fig. 4. Adsorption isotherms of Orange 7, Blue 62 at 100°C in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various time intervals.

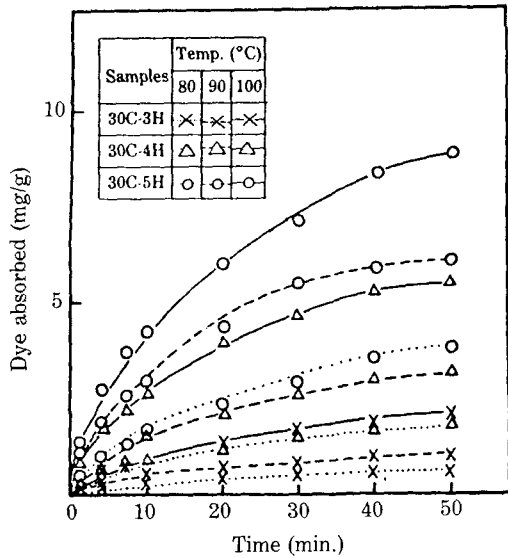


Fig. 5-1. Rate of dyeing curve of Orange 7 at various temperature in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various time intervals.

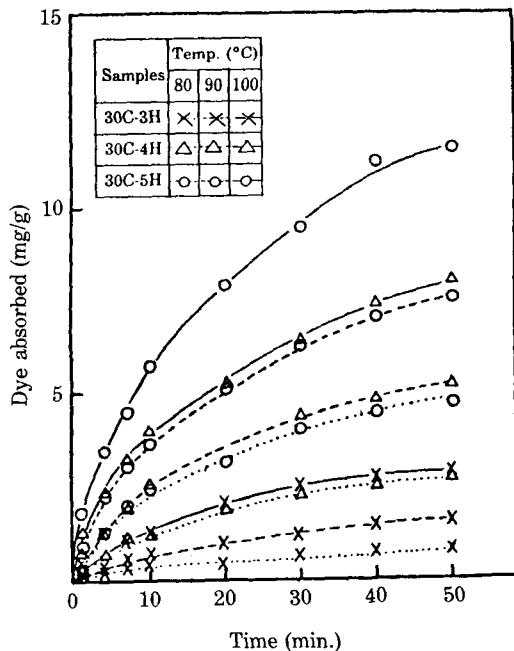


Fig. 5-2. Rate of dyeing curve of Blue 62 at various temperature in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol at 30°C for various time intervals.

Fig.5-1, 2는 Orange 7과 Blue 62의 각 온도에 대한 염착속도곡선을 나타낸 것으로 처리시간이 긴 시료일수록 또한 염색온도가 높을수록 염착속도는 크게 나타났다.

이처럼 hydrazine 처리에 의해서 平衡染着量 및 染色速度가 크게 나타나는 현상은, 단순히 酸性染料에 대한 反應活性點인 hydrazide基의 吸着座席 증대효과 뿐만 아니라, 分子相互間的 側面凝集狀態를 나타내는 lateral order의 저하와 非結晶領域의 disorder 영향으로 PET 基質內에 構造弛緩이 발생하기 때문에, 分子鎖의 micro brown運動이 저온에서도 활발해져서 染料分子는 보다 용이하게 吸着 및 擴散이 일어나기 때문인 것으로 여겨진다.

3.3 결보기 확산계수

무한염욕의 조건하에서 非等方性 물질인 단층의 필름을 染色할 경우, 染色初期에는 염색시간의 제곱근에 대하여 C_t/C_∞ 를 plot했을 때 기울기가 일정하므로 다음의 Mcbain 식이 적용된다.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} (e^{-A} + \frac{1}{9}e^{-9A} + \frac{1}{25}e^{-25A} + \dots) \quad (7)$$

상기 식에서

A : $\pi^2 D_a \cdot t / b^2$

b : 필름의 두께

D_a : 결보기 擴散係數

C_∞ : 平衡染着量

C_t : 시간 t에서의 染着量

Fig.6-1~3은 Orange 7, Fig.7-1~3은 Blue 62를 사용하여 hydrazine 처리시간을 달리한 시료에 대해 초기 염색시간의 제곱근과 C_t/C_∞ 의 관계를 나타낸 것이다. 또한 각 시료에 대한 染料의 결보기 擴散係數의 값은 Fig.6-1~3 및 Fig.7-1~3의 slope와 Vickerstaff²¹⁾가 구한 C_t/C_∞ 와 $D_a \cdot t / b^2$ 의 관계를 이용하여 구하였으며 이의 결과를 Table 2에 나타내었다.

말단 아미노基의 含量을 달리한 nylon 6 섬유는 경우 말단기의 含量이 많은 試料일수록 酸性染料의 擴散係數는 저하된다는 Takasawa 등²²⁾의 보고는 말단 反應性基를 가지는 섬유와 이온성 染料간의 造鹽結合時 나타나는 일반적인 擴散舉動으로 보아진다. 그러나 이와는 달리 Table 2에서와 같

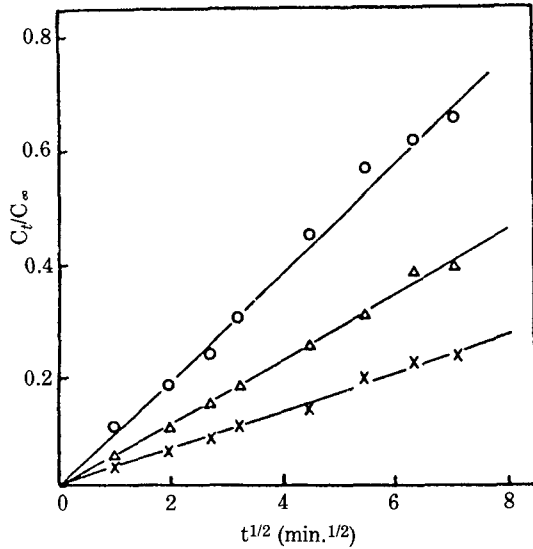


Fig. 6-1. Relation between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ of Blue 62 at various temperature in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol for 3 hrs.
(X): 80°C, (\(\Delta\)): 90°C, (O): 100°C.

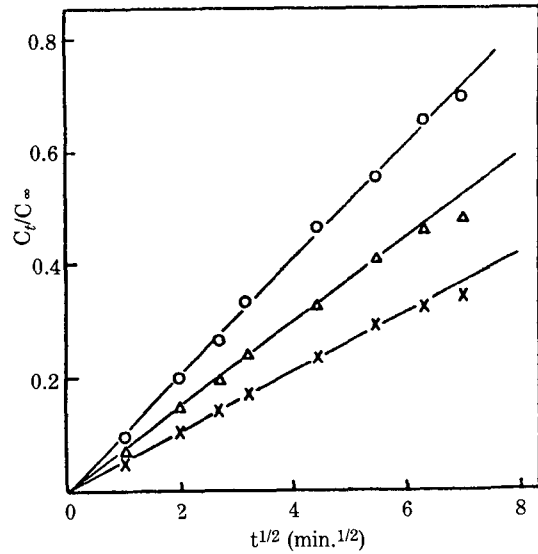


Fig. 6-3. Relation between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ of Blue 62 at various temperature in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol for 5 hrs.
(X): 80°C, (\(\Delta\)): 90°C, (O): 100°C.

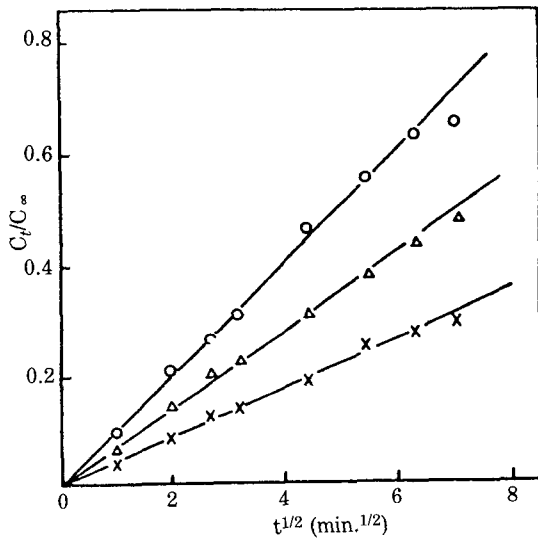


Fig. 6-2. Relation between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ of Orange 7 at various temperature in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol for 4 hrs.
(X): 80°C, (\(\Delta\)): 90°C, (O): 100°C.

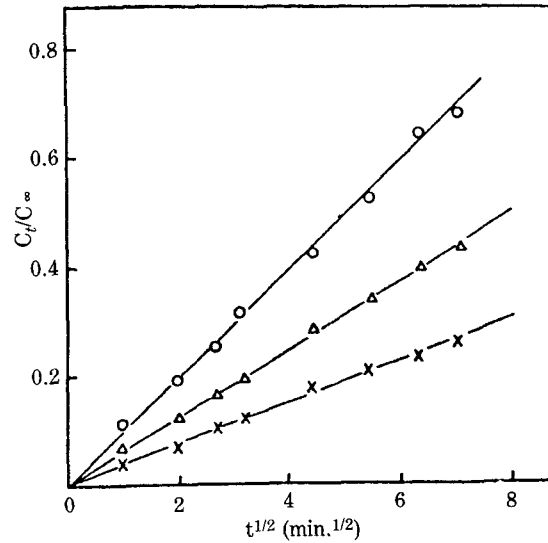


Fig. 7-1. Relation between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ of Orange 7 at various temperature in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol for 3 hrs.
(X): 80°C, (\(\Delta\)): 90°C, (O): 100°C.

이 hydrazine 처리시간이 긴 試料, 즉 hydrazide 基의 含量이 많은 試料일수록 擴散係數가 증가하였다. 이러한 현상은 染色座席의 증대로 인한 染

料의 擴散障路로는 설명하기가 곤란하고, 表面의 親水性 效果에 의해서 용액 중의 염료분자는 용이하게 PET 필름상에 접근하여 충돌횟수가 많게 될

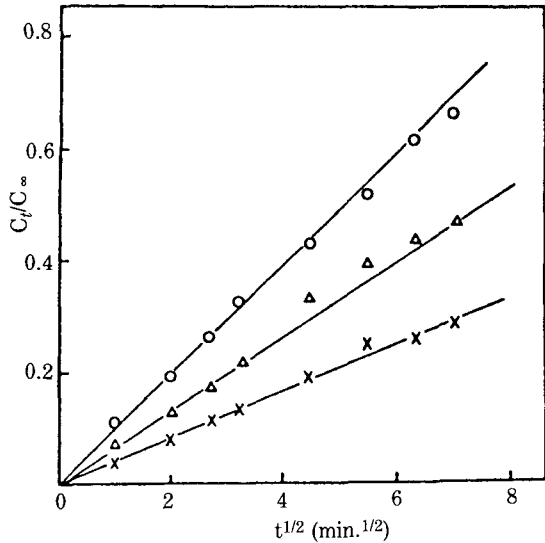


Fig. 7-2. Relation between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ of Blue 62 at various temperature in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol for 4 hrs.
(X): 80°C, (Δ): 90°C, (O): 100°C.

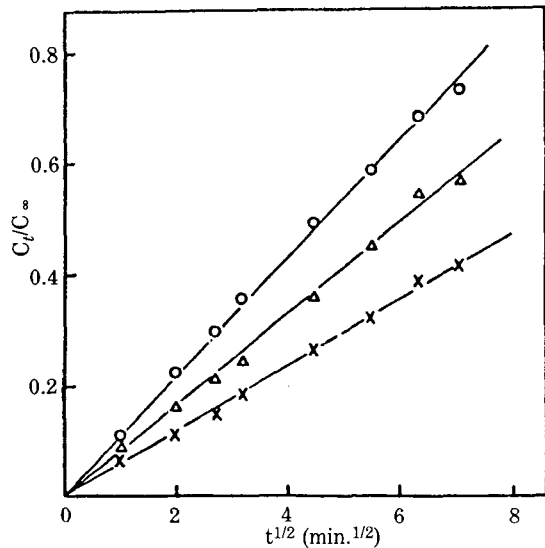


Fig. 7-3. Relation between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ of Orange 7 at various temperature in PET film treated with 30% hydrazine hydrate in methanol for 5 hrs.
(X): 80°C, (Δ): 90°C, (O): 100°C.

뿐만 아니라, 結晶과 結晶 사이에 존재하는 계면의 분해로 생기는 crack의 發生으로 染料分子가 기질内部로 擴散되기가 보다 더 용이해졌기 때문으로 생각된다. 또한 온도가 상승함에 따라 擴散

Table 2. Apparent diffusion coefficient (D_a) of hydrazinolyzed PET film at various temperature
($D_a \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$)

Temp. (°C)	80		90		100	
	Orange 7	Blue 62	Orange 7	Blue 62	Orange 7	Blue 62
30C-3H	2.97	2.45	7.94	6.92	20	18.95
30C-4H	3.96	3.55	10.10	8.71	21.8	20.10
30C-5H	7.04	5.62	13.80	11.48	24.90	22

係數의 값이 커지는 경향은 PET 分子鎖의 열운동에 의한 micro void의 생성과 염욕 중 염료의 혼합성이 저하되어 염료분자의 운동이 활발해졌기 때문으로 생각된다.

한편 Orange 7이 Blue 62보다 擴散係數의 값이 크게 나타나는 것은 분자량의 크기에 기인되는 擴散의 容易性의 차이에 따르는 것으로 생각된다.

3.4 擴散의 겉보기 活性化에너지

擴散速度의 온도에 대한 영향은 活性化에너지로서 정량적으로 나타낼 수 있으며, 이 때 온도가 상승함에 따라 擴散은 증가하게 된다. Eyring에 의하여 擴散係數의 대수와 絕對溫度의 역수간에는 직선관계가 성립함이 확인되었다. 擴散의 겉보기 活性化에너지의 계산은 $\log D - 1/T$ 의 기울기로부터 다음 (8)식에서 구해진다.

$$E_a = -2.303R \frac{d(\log D_T)}{d(1/T)} \quad (8)$$

상기식에서

E_a : 확산의 겉보기 활성화에너지

D_T : 절대온도 T에서의 확산계수의 값

R: 기체상수

T: 절대온도

Fig.8-1과 8-2는 각각 Orange 7와 Blue 62에 대한 확산의 겉보기 활성화에너지를 구하기 위해 Arrhenius plot 한 것이며, 식 (8)에 의해 계산하여 이의 결과를 Table 3에 나타내었다.

擴散의 活性化에너지(E)는 擴散分子가 최초의 정지한 위치에서 이탈하는데 필요한 에너지와 확산의 최종상태에 이르기까지 확산경로를 형성하기

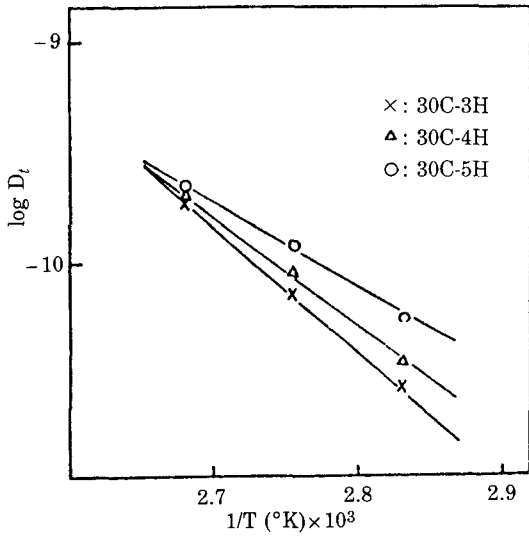


Fig. 8-1. Arrhenius plots of apparent diffusion coefficient for Orange 7.

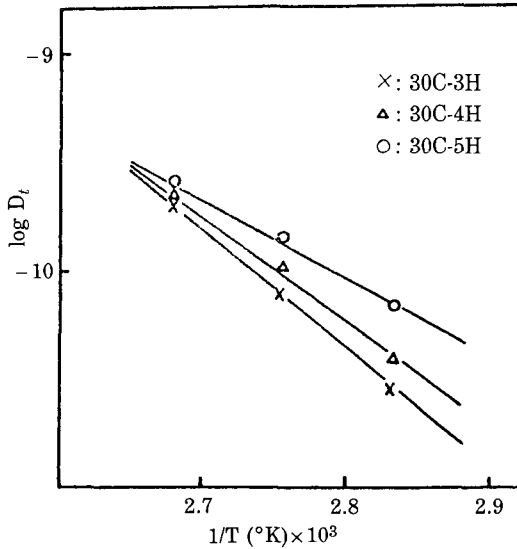


Fig. 8-2. Arrhenius plots of apparent diffusion coefficient for Blue 62.

Table 3. Apparent activation energies of diffusion (E_a: Kcal/mole)

Dye / Sample	Orange 7	Blue 62
30C-3H	24.98	28.59
30C-4H	22.27	22.57
30C-5H	16.55	17.75

위한 에너지의 합으로서 나타낼 수 있다. 따라서 확산의 활성화에너지는 (9)식으로 나타낼 수 있다.

$$E = \sum_{n=1}^P D_n + mD' \quad (9)$$

(9)식 우변의 제 1항은 染料分子와 高分子鎖間에 작용하는 인력(배향력, 유기력, 분산력, 수소결합력, 쿨롱력)의 총집합을 나타내기 때문에 染色熱 $-\Delta H^0$ 와 다음의 관계식이 성립한다.

$$-\Delta H^0 = \sum_{n=1}^P D_n \quad (10)$$

(9)식 우변의 제 2항은 染料가 擴散하기 위하여 切斷하여야만 하는 m 개의 高分子 間隔의 總合을 의미하며, 이는 擴散경로를 형성하는데 필요한 에너지에 해당된다.²³⁾ Table 3에 나타나 있는 바와 같이 hydrazine 처리시간이 경과할수록 확산의 활성화 에너지값은 저하하였다. 이는 hydrazine 처리시료에 대한 染料分子의 擴散이 온도에 의존하는 경향이 저하되는 것을 의미한다. 따라서 이는 hydrazide 基의 도입으로 인한 染色熱의 향상보다는 기질 내부의 구조이완으로 인하여 분자쇄의 운동성이 보다 더 기여를 한 것으로 여겨진다.

4. 結 論

PET 필름을 30°C에서 30% 농도의 hydrazine/methanol 용액으로 처리하여 표면특성과 산성염료에 대한 염착성에 대해서 고찰한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 처리시료의 表面張力 값은 증가하였으며, 表面張力 成分 중 水素結合力的 값이 크게 증가한 반면, 分散力의 값은 저하되어 表面親水化가 향상되었다.

2) 처리시료에 대해서 酸性染料는 平衡染色量이 증가하고 染色速度가 향상되었다. 그리고 吸着等温機構는 이온성 염료와 相對的 反應性基를 가진 纖維와의 結合에서 볼 수 있는 Langmuir type를 나타내었다.

3) 처리시료에 대한 染料의 擴散係數는 증가하였으나 이의 活性化에너지는 감소하였다.

참고문헌

1. E.M. Arnett, J.G. Miller and A.R. Day, *J. An. Chem. Soc.*, **72**, 5635 (1950).
2. G. Farrow, K. Ravens and I.M. Ward, *Polymer*, **3**, 17 (1962).
3. H. Zahn and H. Pfeifer, *Polymer*, **4**, 429 (1963).
4. W.P. Baker, *J. Polym. Sci.*, **57**, 993 (1962).
5. D.T. Duong and J.P. Bell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 765 (1975).
6. G.E. Sweet and J.P. Bell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1935 (1978).
7. Yamazaki N. and Tonami H., *Sen-i Gakkaishi*, **31**, 241 (1975).
8. Sakami H., *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 169 (1981).
9. U.S.P., 3,018,272 (1962).
10. J.P., 23, 187 (1972).
11. J.P., 20, 952 (1974).
12. U.S.P., 3,812,178 (1974).
13. O. Shigeru and K. Yoshihito, *化學*, **27**, 1046 (1972).
14. 北崎寧昭, 畑敏雄, *日本接着會誌*, **8**, 131 (1972).
15. W.A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **55**, 19 (1963).
16. F.M. Fowkes, *Ind. & Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964).
17. D.K. Owens and R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
18. D.H. Kaelble and K.C. Uy, *J. Adhesion*, **2**, 50 (1970).
19. S. Wu, *J. Polym. Sci., Part C*, **34**, 19 (1971).
20. 井手文雄, *高分子表面改質* (東京: 近代編集社, 1987), 17.
21. T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, (London: Oliver and Boyd, 1954), p.132.
22. Takasawa H., Katayama A. and Kuroki N., *Sen-i Gakkaishi*, **35**, 90 (1979).
23. K. Kitamura, *染色工業*, **17**, 15 (1969).