

Polyethylene terephthalate 필름의 表面에너지 變化에 따른 洗滌性(第一報)

Methacrylic acid 그래프트 PET 필름의 表面張力

鄭 惠 嫻 · 金 聲 連

仁荷大學校 家政大學 衣類學科 · 서울大學校 家政大學 衣類學科

Detergency of PET Film Having Various Surface Free Energy: Part I. Surface Tension of MAA Grafted PET Film

Hae-Won Chung · Sung-Reon Kim

Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Inha University
Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Seoul National University

(1987. 4. 9. 접수)

Abstract

In order to study the detergency phenomena in the aspects of enegetics, surface free energy of substrates were calculated.

Substrates used in this study were prepared by grafting methacrylic acid (MAA) on PET film and surface free energy of PET film was controlled by grafting ratio of MAA.

Surface free energy of substrate, that is surface tension, consisted of dispersion force and polar force components were estimated by means of contact angle measurement and appling these values to extended Fowkes' equation.

The results showed that surface tension of original PET film were $\gamma^d=35.9$ dyne/cm, $\gamma^p=5.5$ dyne/cm and $\gamma=41.4$ dyne/cm and with increasing grafting ratio, the dispersion force component became small, while the polar force component became large and total surface free energy became large.

Thus the surface tension of grafted PET film ranged $\gamma^d=30.9-25.2$ dyne/cm, $\gamma^p=12.4-28.3$ dyne/cm and $\gamma=43.3-52.5$ dyne/cm.

1. 緒 論

基質에 附着된 液狀 脂溶性汚染이 洗液中에서 除去되는 現象은 基質/汚染/洗液의 세 界面이 關係되므로 各 界面 間의 界面張力 또는 各各의 表面張力을 알게 되면

汚染과 基質 間의 附着에너지와, 洗液中에서 汚染을 除去하는데 필요한 洗滌일을 求할 수 있어 洗滌過程을 보다 理論的으로 究明할 수 있다.

液體의 表面張力과 液體/液體의 界面張力은 表面張力計를 使用하여 直接 測定할 수 있으나 固體의 表面張力과 液體/固體의 界面張力은 아직까지 直接 測定할

수 있는 방법이 고안되지 않아서 이 界面張力を 間接的으로 測定하기 爲한 여러가지 방법이 提案되고 있다.

Zisman等^{1,2)}은 여러 液體의 表面張력과 基質에서 그 液體의 接觸角은 直線關係를 나타내며, $\cos\theta=1$ 이 되는 어느 液體의 表面張력을 基質의 臨界表面張力(critical surface tension, γ_c)이라고 하여 基質의 浸潤性を 決定하는 것으로 보았으나, 이 方法으로는 基質/液體의 界面張력을 決定할 수가 없다. 그後 基質/液體의 界面張력과 固體의 表面張력을 求하기 爲한 많은 研究가 行해지고 있다.

Good等³⁾은 接觸한 두 物體間의 界面張력은 두 物體의 表面張力の 幾何平均에 比例한다고 하였다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S \gamma_L} \quad (1)$$

여기서 γ_{SL} : 基質/液體의 界面張力

γ_S : 基質의 表面張力

γ_L : 液體의 表面張力

그러나 Fowkes⁴⁾은 界面張력에 미치는 非極性成分을 考慮하여 다음식을 提案하였다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (2)$$

여기서 γ_S^d : 基質의 表面張力の 非極性成分

γ_L^d : 液體의 表面張力の 非極性成分

그러나 Owens^{5,6)}와 Kaelble⁷⁾은 水素結合과 極性成分間의 引力項을 添加하여 다음과 같은 擴張 Fowkes 式을 提案하였다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (3)$$

여기서 γ_S^p : 基質의 表面張力の 極性成分

γ_L^p : 液體의 表面張力の 極性成分

이 (3)식을 Young 式

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (4)$$

여기서 θ : 接觸角

과 함께 Dupre 式

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (5)$$

여기서 W_a : 液體의 基質에의 附着일 (work of adhesion)

에 代入하면 附着일(W_a)에 關한 다음식

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (6)$$

이 얻어진다. 이 式에 非極性인 物質을 適用하면 極性項이 없어져서 附着일은 다음식

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (7)$$

과 같이 되므로 非極性 基質과 液體의 接觸角으로 부터 基質의 表面張力の 非極性 成分值를 알 수 있다. 이와 같은 方法으로 表面張력을 求한 非極性 基質에서 液體의 接觸角을 測定하여 (6)式에 代入하면 液體의 表面張力の 極性成分과 非極性成分을 求할 수 있다. 表

面張力の 極性成分과 非極性成分을 아는 두 液體(i, j)를 使用하여 基質과의 接觸角을 測定하여 (6)式에 代入하여 聯立方程式을 풀면 基質의 表面張力の 極性成分과 非極性成分을 求할 수 있는데 이것을 式으로 나타내면 다음과 같다.

$$\gamma_S^d = \frac{\left| \left(\frac{W_a}{2} \right)_j (\sqrt{\gamma_L^d})_i - \left(\frac{W_a}{2} \right)_i (\sqrt{\gamma_L^d})_j \right|}{D^2} \quad (8)$$

$$\gamma_S^p = \frac{\left| \left(\frac{W_a}{2} \right)_j (\sqrt{\gamma_L^p})_i - \left(\frac{W_a}{2} \right)_i (\sqrt{\gamma_L^p})_j \right|}{D^2} \quad (9)$$

여기서 $D = (\sqrt{\gamma_S^d})_i (\sqrt{\gamma_L^d})_j - (\sqrt{\gamma_S^d})_j (\sqrt{\gamma_L^d})_i$

그外에 Wu^{8,9)}는 實驗을 통하여 基質/液體의 界面張力の 計算을 위하여 다음식을 提案하였다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (10)$$

이에 의해 計算한 附着일은 다음식과 같다.

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (11)$$

그러나 一般的으로 基質/液體의 界面張力の 計算에는 擴張 Fowkes 式이 널리 利用되므로 本 研究에서는 擴張 Fowkes 式을 使用하였다.

基質의 表面에너지와 附着일과의 關係를 檢討함에 있어서 先行 研究者¹¹⁻¹⁸⁾들은 대부분 極性이 다른 cellulose, nylon, polyester, polypropylene 等の 전혀 다른 化合物을 使用하였다. 따라서 이들 基質로는 連續的인 表面에너지의 變化에 따른 附着일과 洗滌性과의 關係를 理論的으로 檢討하기에는 不適合하다. Saito 等^{19,20)}은 cellulose 필름을 acetylation 하여 acetylation 程度에 따라 表面에너지를 달리하는 基質을 만들어 그 表面張력을 測定한 바 있으나 cellulose 필름은 물에서 크게 膨潤되어 形體를 維持하지 못하므로 洗滌性과의 相關關係를 試驗하기에는 不適合하다고 생각된다. 그리하여 本 研究에서는 基質로 polyethylene terephthalate(PET) 필름을 擇하여 洗滌過程에서 나타나는 織物의 構造의 要因을 統制하고, 이 PET 필름에 親水性 모노머인 methacrylic acid(MAA)를 그라프트 시킴으로서 그라프트率에 따라 基幹 PET polymer에 carboxyl 基의 含量이 다르게 되므로 表面에너지가 다른 基質을 만들었다.

II. 實 驗

II-1. 試 料

2軸 延伸 PET 필름(두께 50 μ , 크기 8cm \times 4cm, 鮮京製品)을 soxhlet 抽出器에서 메탄올로 8時間 抽出한

後 50°C에서 2日間 眞空乾燥하고 데시케이터에 保管하며 使用하였다.

II-2. 試藥

methacrylic acid(MAA, monomer)(試藥 特級, 純正化學): 窒素 氣流下에서 減壓蒸溜한 後 冷凍保管하며 使用하였다.

dodecane과 tricresylphosphate(試藥 一級, 東京化成) methylene iodide (purity >97%, Bucks, Switzerland)

그라프트重合에 使用된 benzoyl peroxide, chlorobenzene, tween 80, sodium lauryl sulfate 等은 試藥一級을 그대로 使用하였다.

實驗에 使用된 물은 蒸溜水를 이온交換純水製造器를 通過시켜 使用하였다.

II-3. 그라프트重合

그라프트重合反應은 開始劑로 benzoyl peroxide(BPO), BPO의 溶媒로 chlorobenzene, 浸透劑로 非이온界面活性劑인 tween 80과 陰이온界面活性劑인 sodium lauryl sulfate의 1:1 混合物를 使用하였다. 乳化液의 成分 比率은 BPO : chlorobenzene : 界面活性劑 : 물 = 1 : 8 : 2 : 1,000으로 하고 乳化液 600ml와 MA-A 60ml의 溶液에서 필름 10枚와 反應시켰다. 그라프트重合은 反應플라스크를 使用하고 攪拌機로 강하게 攪拌하면서 1時間동안 溫度를 變化시키며 反應시켰다. 이 때 필름끼리 서로 붙는 것을 防止하기 위하여 스텐레스鋼網(7 mesh)사이에 필름을 끼웠다. 重合後 生成된 homopolymer는 물로 2時間동안 끓여 除去하고 室溫에서 乾燥하고 50°C에서 2日間 減壓 乾燥한 後 그라프트率을 다음式으로 計算하였다.

$$\text{그라프트率}(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (12)$$

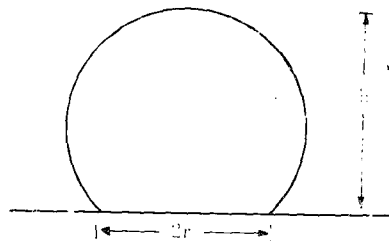
여기서 W_0 : 그라프트重合 前의 필름 무게
 W_g : 그라프트重合 後의 필름 무게

II-4. 液體의 表面張力 測定

液體의 表面張力은 Wilhelmy형 表面張力計(Shimadzu ST-1)를 使用하여 22±2°C에서 測定하였다.

II-5. 接觸角 測定

空氣中에서의 接觸角의 測定은 基質을 測定하려는 液體의 蒸氣中에 우선 2日間 保存하여 飽和시킨 後 22±2°C에서 마이크로실린지로 液體를 0.5μl씩 떨어뜨리고 側面에서 현미경으로 液體방울과 基質의 接觸面의



$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \quad (13)$$

Measurement of contact angle

지름(2r)과 높이(h)를 測定하고 이 값으로부터 式(13)에 依해 計算하였다.¹⁰⁾

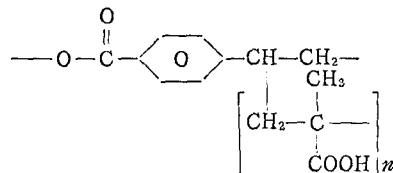
接觸角 測定에 使用된 파라핀面은 파라핀을 融點(56~58°C)보다 낮은 50°C에서 2日間 保存하여 表面에 배어나온 液體를 여과지로 흡수시켜 除去한 後, 熔融시킨 파라핀 속에 24mm×12mm의 슬라이드글라스를 담겨 파라핀을 浸하고 60°C로 조절된 hot plate 위에서 水平을 유지하면서 다시 熔融시켜 餘분의 파라핀을 除去하고 水平狀態로 식혀서 만들었다.

III. 結果 및 考察

III-1. MAA그라프트 PET필름의 製造

PET필름에 MAA를 그라프트시키고, MAA 그라프트率에 따라 表面 에너지가 다른 基質을 만들었으며 그라프트率은 反應溫度를 달리하여 調節하였다. PET 필름에서 反應溫度에 따른 MAA의 그라프트率은 Table 1과 같다.

PET에서 MAA의 그라프트重合은 ethylene基에 생긴 radical에서 주로 일어나는 것으로 알려져있다.²¹⁾



65°C부터 95°C까지의 溫度範圍에서 溫度의 上昇과 더불어 그라프트率이 增加하였는데 이는 反應溫度가 높으면 PET의 膨潤性이 向上되고 單量體와 開始劑의 流動性이 增加하여 PET에의 開始 및 成長速度가 빨라지기 때문일 것으로 생각된다. 특히 85°C에서 그라프트率이 크게 增加하고 있는 것은 PET의 Tg(81°C)²²⁾와 關係가 있는 것으로 생각된다.

Table 1. Relation between reaction temperature and grafting

Temperature(°C)	Grafting(%)
65	1.0
75	7.0
85	19.1
95	26.2

reaction time 1hr

Ⅲ-2. MAA 그래프트 PET 필름의 表面張力

固體의 表面張力은 直接 測定할 수 없으므로 表面張力을 아는 液體의 接觸角으로부터 間接으로 計算하게 되는데 그 方法은 Fig. 1과 같다.

液體로 非極性成分만 갖는 dodecane의 表面張力, dodecane과 固體파라핀과의 接觸角을 測定하고 이로부터 식(7)에 의해 파라핀의 表面張力을 計算한 結果는 Table 2와 같다.

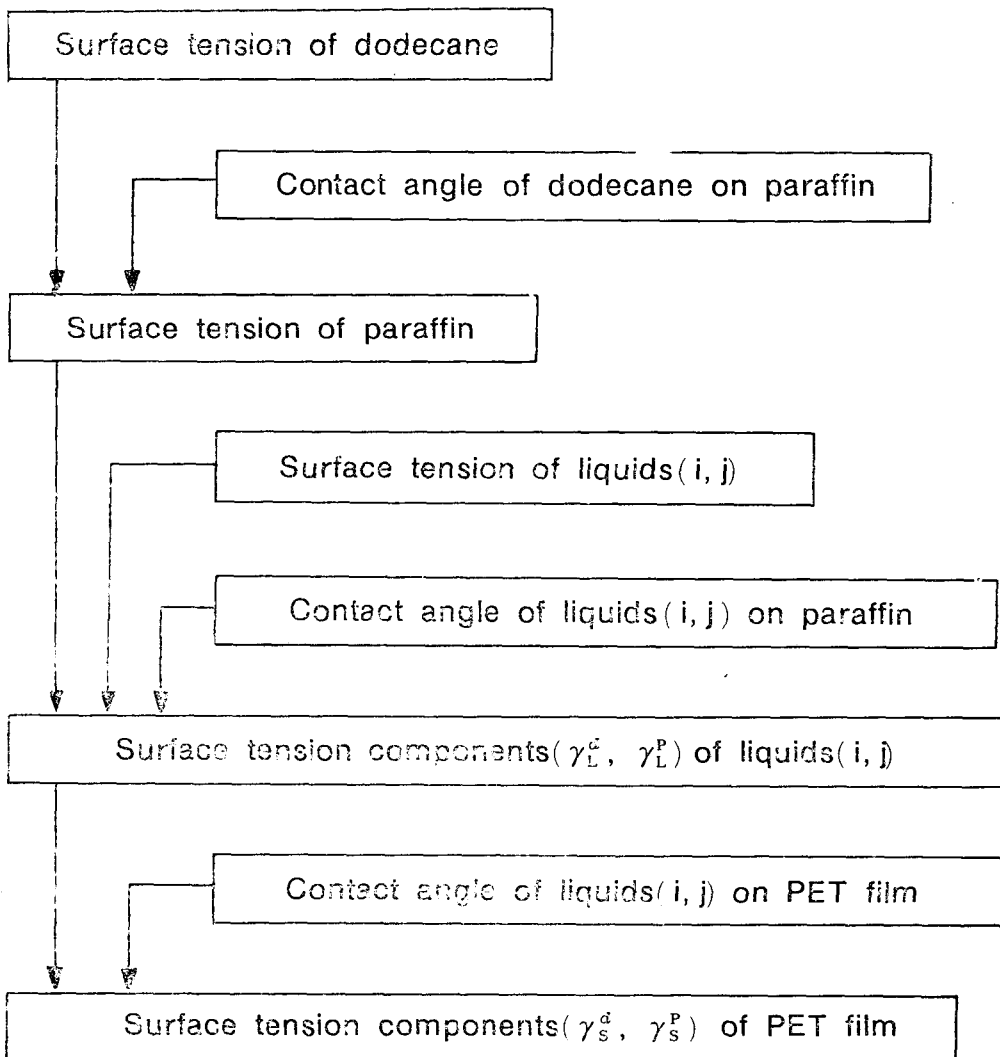


Fig. 1. Procedure for the determination of the surface tension of PET film.

Table 2. Surface tension and its components.

Surface tension of dodecane (γ_L^d)	(dyne/cm)	25.7
Contact angle of dodecane on paraffin (degree)		11.6
Surface tension of paraffin(γ_S^d)	(dyne/cm)	25.2

Table 3. Contact angles of liquids on paraffin

Liquid	Contact angle(degrees)
Methylene iodide	63.3
Tricresyl phosphate	61.1
Water	108.1

Table 4. Surface tension and its components of liquids

Liquid	Surface tension (dyne/cm)		
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Methylene iodide	45.4	43.0	2.4
Tricresyl phosphate	42.4	39.2	3.2
Water	72.8	25.0	47.8

Table 5. Contact angles of liquids on the grafted PET film

Grafting(%)	Contact angle (degrees)		
	methylene iodide(m)	tricresyl phosphate(t)	water(w)
0	28.9	10.9	74.4
1.0	36.7	11.7	64.5
7.0	37.7	13.5	55.2
19.1	45.8	42.7	53.2
26.2	39.8	14.2	45.8

이 결과는 Fowkes⁴⁾의 25.5dyne/cm, Owens⁵⁾의 25.4dyne/cm, Saito等^{19,20)}의 24.8dyne/cm 등의報告와 비슷하다.

擴張 Fowkes式에 따라 基質의 表面張力を 計算하기 위하여서는 두 液體의 雙을 使用하게 되는데, Kaelble⁷⁾은 이 液體들의 選擇이 매우 重要하며 式(8)과 式(9)의 D의 값이 10以上인 것이 適當하다고 하였다. Saito¹⁹⁾ 등은 D의 값이 10以上인 液體의 雙中에서 methylene iodide와 물 그리고 tricresyl phosphate와 물로부터 基質의 表面張력을 計算하여도 充分하다고 하였다. 그리하여 本 實驗에서도 methylene iodide-물과 tricres-

yl phosphate-물의 雙을 使用하였다. 이 3種의 液體의 表面張力の 極性成分과 非極性成分을 求하기 위하여 먼저 固體파라핀上에서 methylene iodide, tricresyl phosphate와 물의 接觸角을 測定하였는데 그 結果는 Table 3과 같다. 液體의 表面張력을 測定하여 式(6)에 따라 液體의 表面張力の 極性成分과 非極性成分을 計算한 結果는 Table 4와 같다.

Table 3과 4에 의하면 液體의 表面張력은 모두 파라핀의 表面張力(25.2dyne/cm)보다 커서 液體의 表面張력이 클수록 파라핀에서의 接觸角이 크다.

그라프트 PET 필름의 表面張력을 計算하기 위하여 methylene iodide, tricresyl phosphate와 물의 PET 필름에서의 接觸角을 測定한 結果는 Table 5와 같다.

Table 5에 의하면 그라프트율이 增加할수록 물의 接觸角이 減少하므로 親水性이 커짐을 나타내며, 比較的 낮은 그라프트率에서 接觸角의 減少가 크게 나타났다. 그러나 methylene iodide와 tricresylphosphate의 接觸角은 그라프트율이 增加함에 따라 增加하고 있으며, 그라프트율이 19.1%에서 tricresyl phosphate의 接觸角이 유난히 큰 값을 보이고 있다. 이것은 그라프트 重合溫度가 85°C로 PET의 Tg 등과 關係된 것 같으며 앞으로 檢討가 더 있어야 하겠다.

또한 同一 基質에서 表面張력이 다른 液體의 接觸角은 表面張력이 큰 液體가 큰 接觸角을 나타내는데 이는 Zisman 等²⁾의 基質의 表面張력보다 큰 表面張력을 갖는 液體들에서는 液體의 表面張력이 클수록 接觸角이 增加한 結果와 一致한다.

이들 液體의 表面張력과 이들 液體가 基質과 이루는 接觸角으로부터 그라프트 PET 필름의 表面張力の 極性成分과 非極性成分을 式 (8), (9)에 따라 計算한 結果는 Table 6, Fig. 2와 같다.

Table 6에 따르면 PET 필름의 表面張력은 非極性成分이 35.9dyne/cm, 極性成分이 5.5dyne/cm로 總 41.4dyne/cm가 얻어졌는데, 다른 報告와 比較하면 Kaelble⁷⁾은 非極性成分 36.59dyne/cm, 極性成分 2.88dyne/cm로 總 39.47dyne/cm, Owens⁵⁾는 非極性成分 43.2dyne/cm, 極性成分 4.1dyne/cm로 總 47.3dyne/cm, 金²³⁾은 非極性成分 40.24dyne/cm,

Table 6. Surface tensions and their components of the grafted PET film (dyne/cm)

liquid pair				
Surface tension		m-w*	t-w**	mean
Grafting(%)				
0	γ_s^d	35.0	36.7	35.9
	γ_s^p	5.8	5.3	5.5
	γ_s	40.8	42.0	41.4
	γ_s^d/γ_s	0.858	0.874	0.886
1.0	γ_s^d	28.9	33.0	30.9
	γ_s^p	13.2	11.5	12.4
	γ_s	42.1	44.5	43.3
	γ_s^d/γ_s	0.686	0.742	0.714
7.0	γ_s^d	26.2	29.6	27.9
	γ_s^p	20.8	18.8	19.8
	γ_s	47.0	48.4	47.7
	γ_s^d/γ_s	0.557	0.612	0.585
19.1	γ_s^d	22.0	19.2	20.6
	γ_s^p	25.2	27.7	26.5
	γ_s	47.2	46.9	47.1
	γ_s^d/γ_s	0.466	0.409	0.437
26.2	γ_s^d	23.4	27.0	25.2
	γ_s^p	29.6	27.0	28.3
	γ_s	53.0	54.0	53.5
	γ_s^d/γ_s	0.442	0.500	0.471

* m-w*: methylene iodide-water
 ** t-w**: tricresyl phosphate-water

極性成分值 4.41dyne/cm로 總 44.65dyne/cm로 서로 비슷한 값을 나타낸다.

Fig. 2에서 그래프트率에 따른 PET 필름의 表面張力의 變化를 보면 極性成分値는 그래프트率의 增加에 따라 表面이 極性化되어 增加하고 非極性成分値는 減少하나 極性成分値의 增加率보다 그 影響이 적어서 總 表面張力은 增加하고 있다. 이것은 MAA의 카르복실基가 添加됨에 따라 表面이 極性化되어서 表面에너지가 增加됨을 보여주고 있다.

IV. 結 論

液狀 脂溶性汚染의 洗滌舉動을 界面化學的으로 규명하기 위하여 本 研究에서는 基質의 表面에너지를 測定하였다.

基質은 PET 필름에 methacrylic acid를 그래프트하

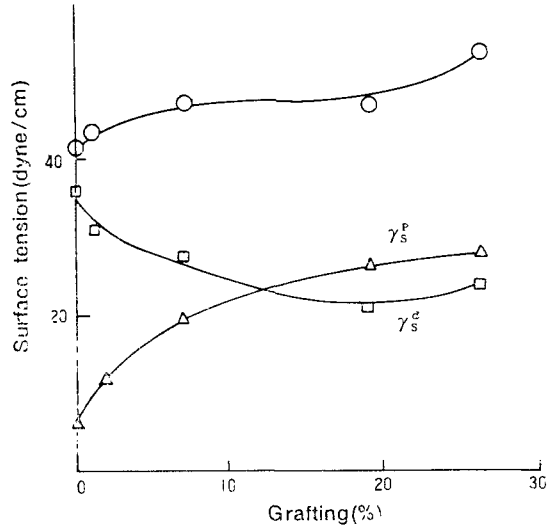


Fig. 2. Effect of grafting on the surface tension of the grafted PET film.

여 만들었으며 그래프트率에 따라 表面에너지를 다르게 하였다.

基質의 表面에너지는 液體의 表面張力과 基質과의 接觸角을 測定하여 擴張 Fowkes式에 의해 表面張力의 極性成分(γ^p)과 非極性成分(γ^d)으로 計算하였다.

PET 필름의 表面張力은 41.4dyne/cm로 $\gamma^d=35.9$ dyne/cm, $\gamma^p=5.5$ dyne/cm이며, methacrylic acid의 그래프트率이 增加함에 따라 PET 필름의 表面張力의 非極性成分은 減少하나 極性成分은 增加하여 總 表面張力 즉 表面에너지는 增加하였다. 그리하여 그래프트 PET 필름의 表面張力은 그래프트率에 따라 43.3~53.5 dyne/cm, $\gamma^d=30.9\sim 25.2$ dyne/cm, $\gamma^p=12.4\sim 28.3$ dyne/cm의 範圍이었다.

參 考 文 獻

- 1) W.A. Zisman and A.H. Ellison, Wettability Studies of Nylon, Polyethylene terephthalate and Polystyren, J. Phys. Chem., 58, 503(1954).
- 2) W.A. Zisman and H.W. Fox, The Spreading of Liquids on Low Energy Surfaces. I. Polytetrafluoroethylene, J. Colloid Sci., 5, 514(1950).
- 3) R.J. Good and L.A. Girifalco, A Theory for

- Estimation of Surface and Interfacial Energies. III. Estimation of Surface Energies of Solids from Contact Angle Data, *J. Phys. Chem.*, **64**, 561(1960).
- 4) F.M. Fowkes, *Chemistry and Physics of Interfaces*, American Chemical Society (1965).
 - 5) D.K. Owens, Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 1741(1969).
 - 6) D.K. Owens, Some Thermodynamic Aspects of Polymer Adhesion, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1725(1970).
 - 7) D.H. Kaelble, *Physical Chemistry of Adhesion*, p.153, Wiley Interscience (1971).
 - 8) S.Wu, Surface and Interfacial Tensions of Polymer Melts. I. Polyethylene, Polyisobutylene and Polyvinylacetate, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 153(1969).
 - 9) S.Wu, Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems, *J. Polymer Sci., Part C*, No. **34**, 19(1971).
 - 10) F.E. Bartell and H.H. Zuidema, Wetting Characteristics of Solids of Low Surface Tension such as Tals, Waxes and Resins, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1449(1936).
 - 11) 荻野圭三, 茂村健一, 洗淨における油性汚りの Rolling up による除去 關する研究(第4報). 界面活性劑溶液中の低エネルギー表面上における各種液狀油性物質の舉動, *油化學*, **31**, 511(1982).
 - 12) 荻野圭三, 茂村健一, 空氣中なうむに水中の低エネルギー表面における各種液狀油性物質の舉動, *日化*, **1979**, 685(1979).
 - 13) A. El-shimi and E.D. Goddard, Wettability of Some Low Energy Surfaces, 1. Air/Liquid/Solid Interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 242(1974).
 - 14) A. El-shimi and E.D. Goddard, Wettability of Some Low Energy Surfaces, II. Oils on Solids Submerged in Water, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 249(1974).
 - 15) S. Smith, B. Johannessen and P.O. Sherman, Oil Stain-Detergent Substrate Surface Interactions in Soil Releasing Laundering, *Textile Chemist Color.*, **5**, 138(1973).
 - 16) S. Smith and P.O. Sherman, Textile Characteristics Affecting the Release of Soil during Laundering. Part I: A Review and Theoretical Consideration of the Effects of Fiber Surface Energy and Fabric Construction on Soil Release, *Textile Res. J.*, **39**, 441(1969).
 - 17) 小谷利子, 藤井富美子, 流動-ラフイン-オレイン酸混合油性汚染れの洗淨における Rolling-up 機構に關する研究, *油化學*, **32**, 685(1983).
 - 18) 車玉善, 油性汚染의 除去에 있어서 Rolling-up 特性和 洗淨效率의 相關性에 關한 研究, *韓國纖維工學會誌*, **23**, 433(1986).
 - 19) M. Saito and A. Yabe, Dispersion and Polar Force Components of Surface Tension of Some Polymer Films, *Textile Res. J.*, **53**, 54(1983).
 - 20) 齊藤昌子・林雅子・矢部章彦, 洗淨作用の基礎研究(第1報) 種々の液體及び固體の表面張力並びにその分散力成分と極性成分の試算, *油化學*, **28**, 328(1979).
 - 21) D. Campbell, K. Arai and D.T. Turner, ESR Study of Free Radicals Formed by γ -Irradiation of Poly (ethylene terephthalate), *J. Polymer Sci., A* **4**, 2597(1966).
 - 22) J. Brandrup and E.H. Immergut Ed., *Polymer Handbook*, VI-87, Wiley-Interscience Pub. (1975).
 - 23) 金泳鎬, AA/MA 그라프팅과 La(III) 킬레이션에 의한 PET의 개질, 서울대학교 박사학위 논문(1985).