

AN과 DAAM의 공중합반응조건은 Table 1과 같으며 얻어진 공중합체의 점성도는 DAAM의 몰비가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

Schiff's base 형성반응은 공중합체를 DMF에 녹이고 에틸렌디아민과 60°C에서 5시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Orange II에 대한 염색성은 Fig.1과 같다. Fig.1에서 DAAM의 몰비가 증가할수록 AN-DAAM 공중합체 및 Schiff's base 형성공중합체에 있어서 염색성이 크게 향상된 것을 볼 수 있다. Fig.2는 공중합체의 흡습성을 나타내며 역시 공중합체속의 DAAM의 몰비가 증가할수록 수분율이 증가함을 볼 수 있다.

한편 얻어진 공중합체의 인장강도는 Table 2와 같다. Table 2에서 공중합체 중의 DAAM의 양이 증가할 수록 인장강도는 감소함을 보여 준다.

2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA)와 Methacryloyl Chloride-Polyethyleneglycol Monostearate 축합물에 의한 개질³

AN과 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=$

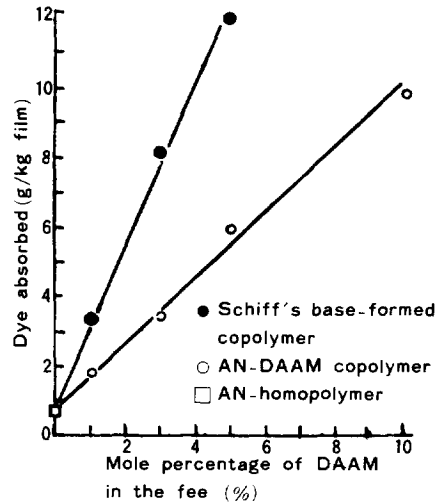


Fig. 1. Linear relation between dye absorbed in polymer film and mole percentage of DAAM in the feed.

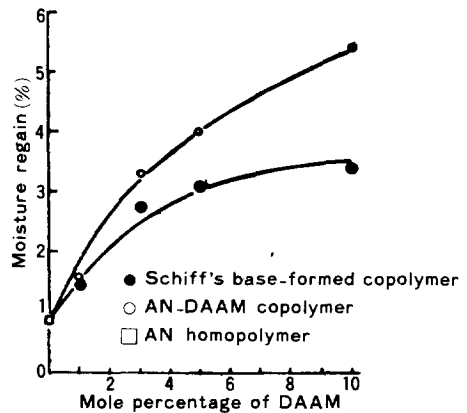


Fig. 2. Moisture regain depending on mole percentage of DAAM in the feed.

Table 1. Synthesizing Condition of AN-DAAM Copolymers

Polymer No.	AN (ml)	DAAM (g)	AIBN as initiator (mg)	DMF as solvent (ml)	AN : DAAM mole ratio	Reaction temp. (°C)	Reaction time (hrs)
0	0.2mole 13.2	0	32.5	50% sol'n 11.1	100 : 0	63 ± 2	20
1	"	0.002mole 0.3402	33.0	50% sol'n 11.5	100 : 1	"	"
2	"	0.006mole 1.0190	33.4	50% sol'n 12.2	100 : 3	"	"
3	"	0.01mole 1.6923	33.9	50% sol'n 12.5	100 : 5	"	"
4	"	0.02mole 3.3897	38.6	50% sol'n 14.7	100 : 10	"	"

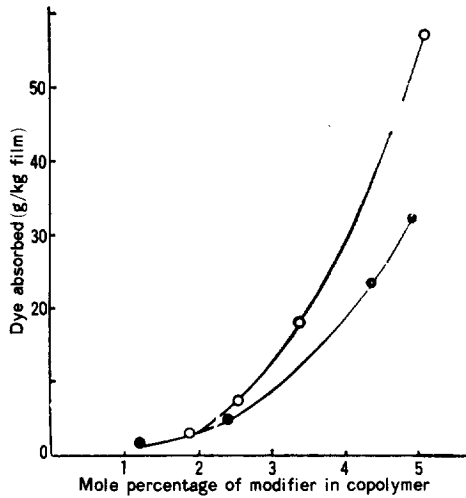


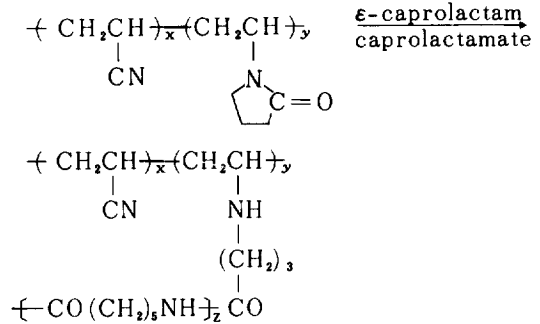
Fig. 4. Relation between dye absorbed in polymer film and mole percentage of modifier in copolymer.
 Dye; Crystal Violet
 ○ ; AN-SAS copolymer
 ● ; AN-SMAS copolymer

PAN에의 ε-Caprolactam의 음이온 그래프트 공중합⁵

PAN의 물성 개선의 일환으로 PAN에 caprolactamate ($\text{MgBr} \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{(CH}_2\text{)}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$)를 개시제로 하여 ε-caprolactam을 음이온개환그래프트 공중합시켰다.

우선 AN과 비닐피롤리돈의 공중합체를 만들고

여기에 개시제와 함께 ε-caprolactam을 DMF속에서 25°C에서 20시간 반응시켜 그래프트 공중합체를 얻었다.



얻어진 폴리머의 inherent viscosity는 Table 7과 같으며 pyrrolidone의 몰비가 증가할 수록 또한 그래프트 중합체와 그래프트 효율이 클수록 점성도는 높아졌다. 얻어진 그래프트 공중합체의 수분율 및 염색성은 Fig.5, Fig.6에 나타났다.

한편 AN-pyrrolidone 및 이들의 그래프트 공중합체의 대전성과 인장강도는 다음 Tables 8, 9와 같다.

특히 인장강도는 그래프트 공중합체가 AN-pyrrolidone 공중합체 보다 높음을 알 수 있다.

N-Vinyl Pyrrolidone, Glycidyl Methacrylate (GMA) 및 N-(2-hydroxyethyl) Methacrylamide와의 공중합

AN과 N-vinyl pyrrolidone (VP), GMA 및 N-

Table 6. Anti-Static Properties of Polymer Films

Polymer No.	Electro static field; 10,000V		Charged voltage; 870V		Temp.	RH
	Charged voltage (V)	Half life (sec)	Electro static field (v)	Half life (sec)		
PAN	1260	211.	7800	over 600	27.5	34
SAS-1	1180	37.5	7800	194.6	30.0	34
SAS-2	1260	12.3	8850	29.6	30.0	34
SAS-3	1260	40.8	8000	204.8	29.5	33
SAS-4	1260	20.3	7850	77.6	29.5	33
SMAS-1	1260	13.6	8600	37.9	29.0	32
SMAS-2	1180	11.8	8600	35.4	29.5	34
SMAS-3	1100	7.6	9000	27.0	29.5	34
SMAS-4	1020	9.4	8950	20.9	29.5	35

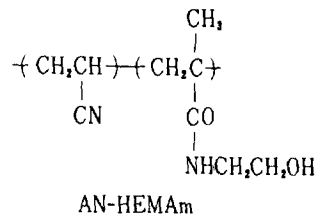
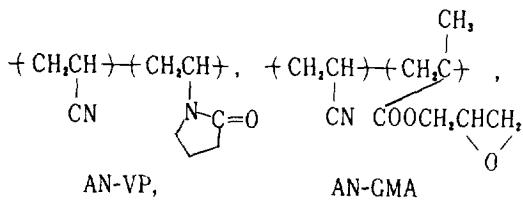


Table 7. Inherent Viscosity of AN-VP Copolymers and Graft Copolymers

Polymer No.	η_{inh}	Polymer No.	η_{inh}
0	1.42	1'	1.85
1	1.46	2'	1.97
2	1.48	3'	2.11
3	1.54	4'	2.33
4	1.78	5'-1	2.35
5	1.83	5'-2	2.42

Table 8. Antistatic Properties of Polymer Films

Polymer No.	Electro static field ; 9500V	
	Charged voltage(V)	Half life(sec)
0	520	206.4
1	520	61.7
2	420	46.1
3	420	30.2
4	340	26.0
5	420	22.5
1'	600	155.6
2'	520	132.7
3'	600	116.6
4'	600	94.3
5'-1	420	52.0
5'-2	520	49.3

(temp. 26°C, R.H. 43%)

Table 9. Tensile Strength of Polymer Films

Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)	Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)
0	730.2	1'	433.0
1	340.6	2'	427.8
2	310.9	3'	459.6
3	320.1	4'	486.1
4	300.7	5'-1	651.8
5	275.6	5'-2	884.2

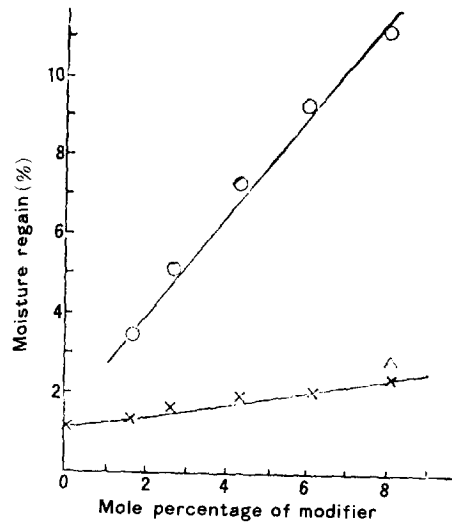


Fig. 5. Moisture regain depending on mole percentage of modifier in copolymer.

○; AN-VP copolymer, ×; graft copolymer, △; 5'-2

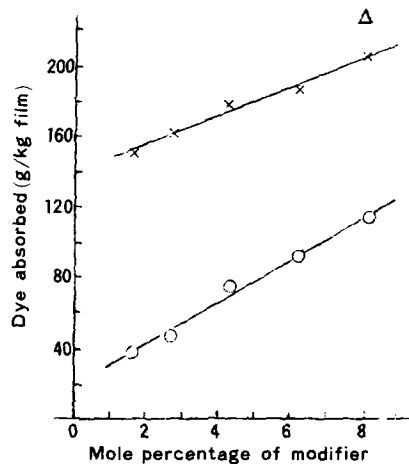


Fig. 6. Linear relation between dye absorbed in polymer film and mole percentage of modifier in copolymer.

○; AN-VP copolymer, ×; graft copolymer, △; 5'-2

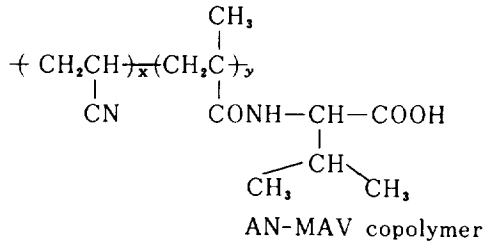
(2-hydroxyethyl) methacrylamide (HEMAm) 를 공중합시켜 각각의 공중합체를 얻고 이들의 점성도 및 수분율을 Figs. 7, 8 에 나타내었다.

또한 acid orange II 에 대한 염색성은 Fig.9에 나타내었다. 염색성은 AN-HEMAm > AN-VP > AN-GMA > PAN 순으로 좋은 결과를 얻었다.

한편 얻어진 공중합체의 인장강도를 Table 10 에 나타내었다. 대체로 순수 PAN보다 공중합체의 인장강도가 저하되었다.

N-Methacryloyl-D,L-Valine에 의한 개질⁷

Methacryloyl chloride와 D, L- α -valine을 5 ~ 10°C에서 NaOH 수용액을 적가하면서 反應시켜 N-methacryloyl-D, L- α -valine (MAV) 을 합성하고 이것과 AN을 공중합시켰다.



AN-MAV의 composition은 Table 11과 같으며 인장강도는 Table 12와 같다.

또한 acid scarlet에 대한 염색성은 Fig. 10에 나타냈는데 공중합체속의 MAV 함량이 많을수록 염색성은 향상됨을 알 수 있다.

PET의 개질⁸

PET의 화학적개질은 易染性, 제전성, 흡습성, 난연성 향상에 목표를 두고 있으며 최근에는 전 방향족 폴리에스테르의 개발에 역점을 두고 있다.

Chloromethylated Copolyester의 Trimethylamine과의 반응⁹

Methyl p-hydroxybenzoate(MHB)와 EG, DMT를 축합시켜 개질 PET를 합성하고 이것을 필름으로 하여 chloromethylation 시키고 이어서 트리메틸아민과 반응시켜 개질PET를 합성하였다.

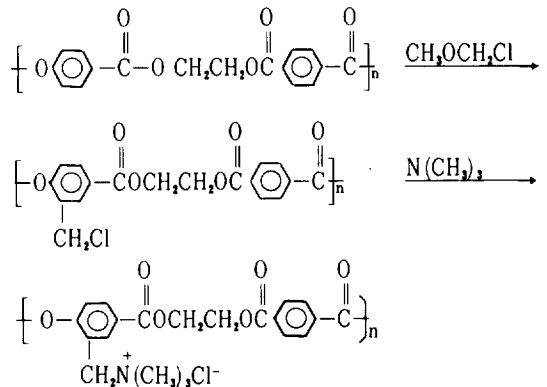


Fig.11은 MHB로 개질한 copolyester (OBA) 의 클로로메틸레이션시켜서 얻은 결과이며 염소함량이 증가하다 감소하는 것은 생성된 chloromethyl기가 분자간 반응에 의하여 가교되어 염소가 빠지는 것으로 생각된다.

개질 copolyester의 수분율과 염색성은 Fig.12

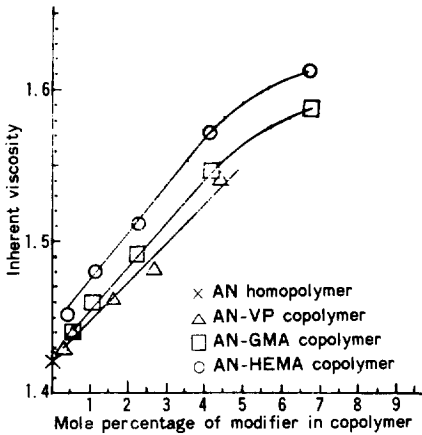


Fig. 7. Inherent viscosity depending on mole percentage of modifier in copolymer.

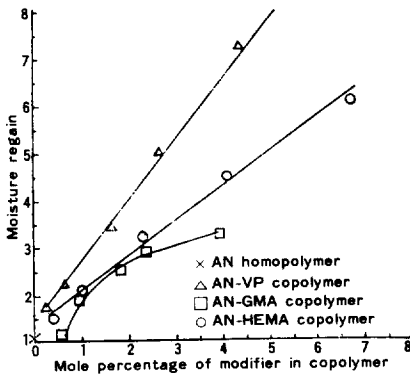


Fig. 8. Moisture regain depending on mole percentage of modifier in copolymer.

및 Fig.13에 나타내었다. 특히 염색성은 아민화된 코폴리에스테르에 있어서 acid orange II에 대한 염착성이 현저히 증가함을 볼 수 있다.

Bisphenol S, Isophthalic Acid에 의한 개질체의 아민화¹⁰

폴리에스테르에 bisphenol S, isophthalate 구조를 함유하는 copolyester BPS, copolyester IPA를 합성하고 각기 chloromethylation 시키고 다시 trimethylamine과 반응시켜 아민화 하였다.

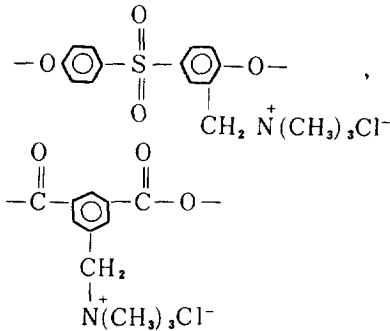


Table 10. Tensile Strength of Copolymer Films

Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)	Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)	Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)
AN-0	730				
VP-1	546	GM-1	483	EA-1	689
VP-2	483	GM-2	460	EA-2	524
VP-3	440	GM-3	322	EA-3	430
VP-4	310	GM-4	310	EA-4	390
VP-5	320	GM-5	300	EA-5	380

Table 11. Feed and Copolymer Composition

No.	Feed composition of AN/MAV (mole ratio)	Copolymer composition			
		Elemental analysis (%)			AN/MAV (mole ratio)
		C	H	N	
1	19.95	63.06	6.71	20.37	7.39
2	1.50	56.66	6.81	11.58	0.944
3	1.05	55.84	7.03	10.46	0.633
4	0.50	55.28	7.18	9.34	0.362

Table 12. Tensile Strength of Homopolymer and Copolymers

Code/No.	PAN	Co1	Co2	Co3	Co4
Tensile strength	388.63	372.63	358.71	350.46	345.33

Fig.14는 chloromethylated PET의 염소함량을 나타내며 Fig.15는 개질 PET의 수분을 Fig. 16에 acid orange II에 대한 염색성을 나타내었다.

PET에 N-vinyl pyrrolidone의 그래프트 공중합¹¹

PET 필름을 벤질알코올을 팽윤제로 전처리 하

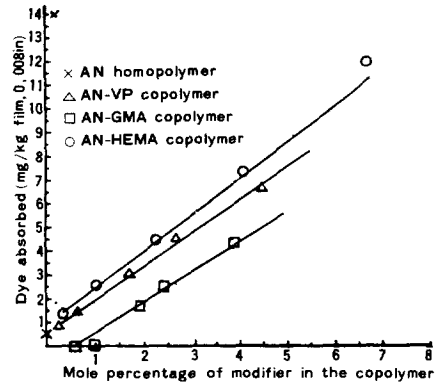


Fig. 9. Relation curve between dye absorbed in polymer film and mole percentage of modifier in the copolymer.

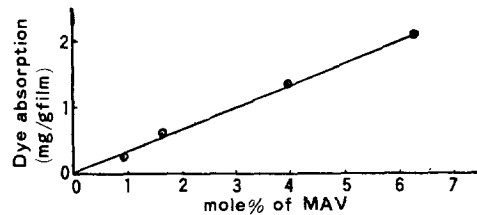


Fig. 10. Dye absorption of homopolymer and copolymers.

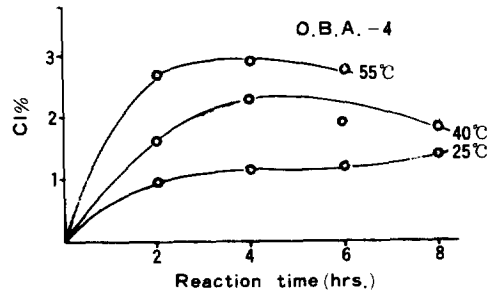


Fig. 11. Chlorine content vs. reaction time curve during chloromethylation.

고 BPO, 또는 ceric ammonium nitrate (CAN) 을 개시제로 하여 N-vinyl pyrrolidone 을 그래프트 공중합시켰다.

그래프트 收率을 Fig.17, 18에 나타낸다.

한편 40°C, 60°C, 90°C에서 반응시간에 따른 graft yield를 Fig.19에 나타냈으며 graft yield %에 따르는 수분율을 Fig.20에 나타내었다.

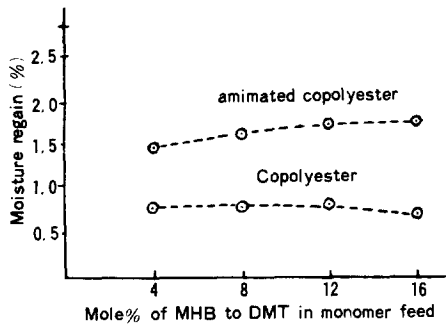


Fig. 12. Moisture regain of copolyester and aminated copolyester OBA.

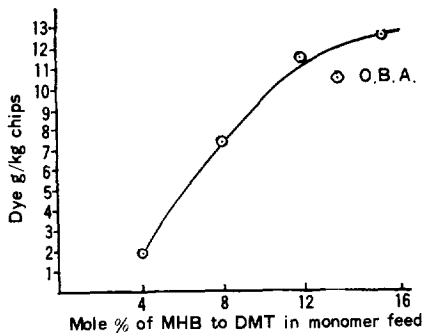


Fig. 13. Dye absorbed in aminated copolyester OBA.

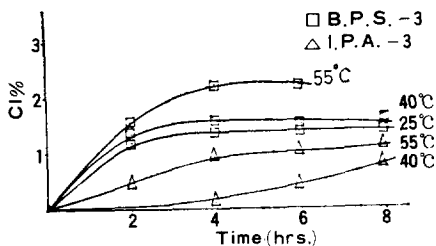


Fig. 14. Chlorine content vs. time curve during chloromethylation.

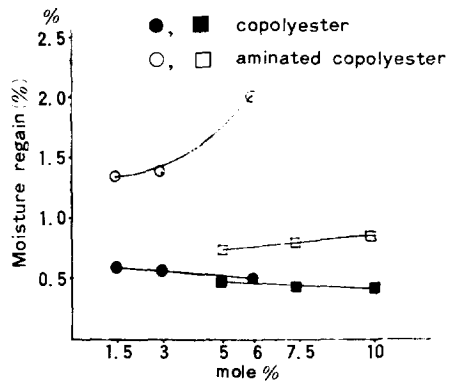


Fig. 15. Moisture regain of copolyesters and aminated copolyesters (BPSI \circ and IPA \square).

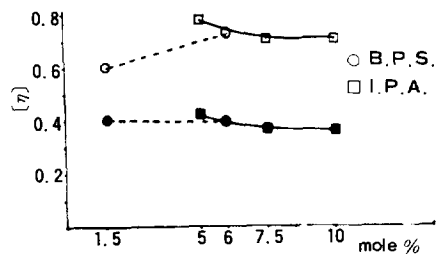


Fig. 16. Intrinsic viscosity of copolyester (\circ , \square) and aminated polyester (\bullet , \blacksquare).

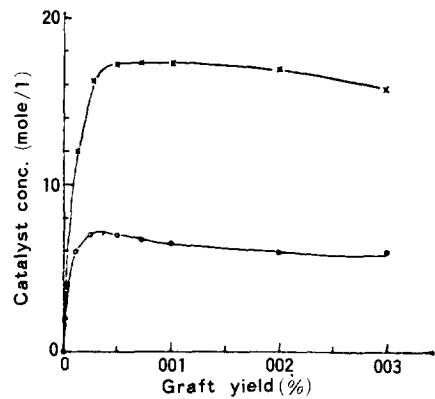


Fig. 17. Graft yield percent of NVP upon the polyester film vs. catalyst concentration in the reacting solution for two catalysts. Pretreatment : benzyl alcohol/H₂O (50/50v/v), 2hr. at 150°C
Reaction : cat., NVP 4M/1 in aq. 40% AcOH, 24 hrs. at 40°C

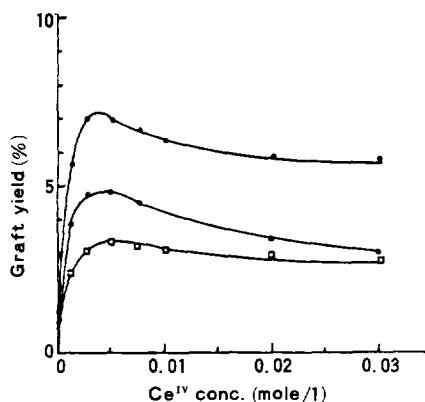


Fig. 18. Graft yield per cent of NVP upon the polyester film vs. Ce^{IV} concentration in the reacting solution for different NVP concentrations.

Pretreatment : benzyl alcohol, 2 hrs at $150^{\circ}C$
 Reaction : NVP in aq. 40% AcOH, 24 hrs. at $40^{\circ}C$
 □ 1M/1 ● 2M/1 ○ 4M/1

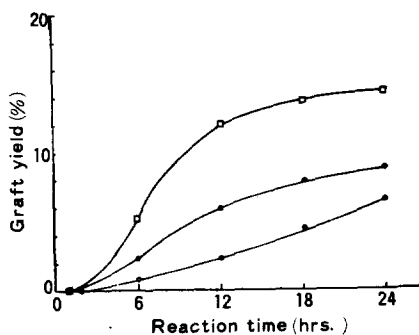


Fig. 19. Graft yield per cent of NVP upon the polyester film vs. reaction time for various reaction temperature.

Pretreatment : benzyl alcohol, 2 hrs at $150^{\circ}C$
 Reaction : Ce^{IV} 0.003mole/l, NVP 4M/1 in aq. 40% AcOH,
 ○ $40^{\circ}C$ ● $60^{\circ}C$ □ $90^{\circ}C$

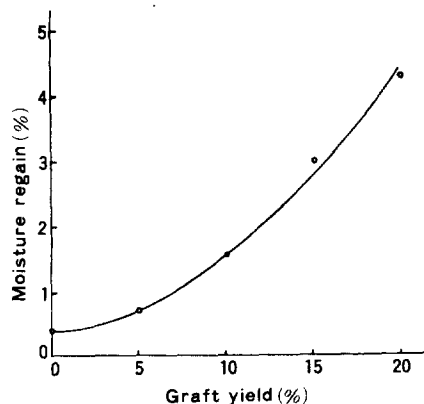


Fig. 20. Variation of moisture regain with graft yield percent.

參 考 文 獻

1. 홍성일, 한국섬유공학회지, 20, 51(1983).
2. 홍성일, 조원호, 한국섬유공학회지 12,12(1975).
3. 홍성일, 한국섬유공학회지, 14, 20(1977).
4. 홍성일, 이남순, 한국섬유공학회지 15, 9 (1978).
5. 최수명, 홍성일, 한국섬유공학회지 17, 55 (1980).
6. 강병길, 홍성일, 한국섬유공학회지 17, 18 (1980).
7. 최창남, 홍성일, 한국섬유공학회지 20, 1 (1983).
8. 홍성일, 화섬, 61, 14(1984).
9. 최진오, 홍성일, 이상욱, 한국섬유공학회지, 19, 9(1982).
10. 최진오, 홍성일, 문철남, *Polymer(Korea)*, 6, 256(1982).
11. 박정우, 홍성일, 한국섬유공학회지, 21, 17(1984).