

〈研究論文(學術)〉

혼합용매중에서의 Poly(ethylene terephthalate) 섬유의 팽윤성(II)

— 평형팽윤 및 수축거동 —

이문철 · 박병기* · 조현훅**

경성대학교 이과대학 의류학과
*전북대학교 공과대학 섬유공학과
**부산대학교 공과대학 섬유공학과

(1994년 10월 7일 접수)

Swelling Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fiber in Mixed Solvent(II)

— Equilibrium Swelling and Shrinkage —

Mun Cheul Lee, Pyong Ki Pak* and Hyun Hok Cho**

Dept. of Clothing and Textiles, Kyungsung University, Pusan, 608-736, Korea

**Dept. of Textile Enginneerig, Chunbuk National University, Chonju, 506-756, Korea*

***Dept. of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea*

(Received October 7, 1994)

Abstract—Poly(ethylene terephthalate)(PET) filaments were treated in binary mixtures of organic solvents such as benzyl alcohol/perchloroethylene(BA/PER), benzyl alcohol/trichloroethylene(BA/TRI), benzyl alcohol/ethylene chloride(BA/EC), methanol/perchloroethylene (ME/PER), and methanol/trichloroethylene(ME/TRI).

From the equilibrium swelling of PET, total and partial isotherms of PET for sorption of solvent mixtures and isotherms for distribution of the components between the phases were taken. Also the shrinkage and the crystallinity of PET treated with binary mixtures were investigated.

The results obtained were summerized as follows:

1. All isotherms for distribution of the components between the phase deviated from the diagonal in system of PET-binary mixtures. Especially in the binary mixtures of ME/PER or ME/TRI, selective sorption of chlorinated hydrocarbon PER and TRI by PET occurred.

2. The shrinkage of PET treated in binary mixtures was increased to compare with single solvent-treated, but the composition of binary mixtures corresponding to maximum values

of shrinkage was not always agreed with the composition of binary mixtures corresponding to maximum values of shrinkage was not always agreed with the composition of binary mixtures exhibiting of the maximum swelling of PET.

3. The crystallinity of PET treated in binary mixtures generally increased than that of single solvent-treated.

1. 서 론

Poly(ethylene terephthalate)(PET)를 유기용매로 처리하면 그 구조변화로 인하여 염색성이 증가¹⁾한다는 것은 잘 알려져 있으며, 용해도 파라미터의 개념과 관련한 연구도 다수 보고되어 왔다. PET와의 용매와의 상호작용에 관해서 Moore 등²⁾은 여러가지 유기용매로 전처리한 부정형 필름의 팽윤도 및 밀도를 조사한 결과 용해도 파라미터가 9.7인 용매군과 12.0인 용매군에서 극대점이 보여진다고 하였다. Weigmann 등³⁾은 PET섬유를 유기용매중에서 처리하여 섬유의 구조 및 물성변화와 염색성을 광범위하게 검토하였다. 특히 이들은 섬유와 용매와의 상호작용을 수축개시온도 및 유리 전이온도의 저하로부터 검토하여 용매의 용해도 파라미터 값이 10.0 및 12.1의 부근에서 유리 전이온도의 저하가 극대값을 나타내는 2중 피크가 보여진다고 하였다. Lemons 등⁴⁾은 PET의 염색에 우수한 캐리어로 작용하는 용매의 응집에너지밀도는 PET와 가까운 값을 가진다고 보고하였다.

Hashimoto⁵⁾는 PET 필름을 유기용매중에서 처리하여 팽윤도, 수축개시온도 및 염색성을 조사한 결과 팽윤도는 전 용해도 파라미터 보다는 분산 용해도 파라미터에 밀접한 관계가 있으며, 수축개시온도의 저하가 큰 용매일수록 섬유구조에 대한 용매의 가스화 효과때문에 염료의 확산계수가 커진다고 보고하였다. 또한 Ingamells 등⁶⁾도 용매처리 PET 필름의 점탐성 거동으로부터 구한 유리 전이온도의 저하를 분산 용해도 파라미터와 관련지워 검토한 결과 방향족 및 지방족 용매군으로 나누어지며, PET와 분산 용해도 파라미터 차가 작은 용매군일수록 유리 전이온도의 저하가 커지고 전 용해도 파라미터 보다는 분산 용해도 파라미터가 보다 밀접한 관계가 있

음을 명백히 하였다. Kang 등⁷⁾은 2성분 혼합용매중에서의 부정형 PET 필름의 팽윤거동에 대한 3차원 용해도 파라미터의 개념에 의해 검토하여 혼합용매의 용해도 파라미터가 PET의 방향족 또는 지방족 잔기의 용해도 파라미터에 가까워질수록 상호작용이 커지며 팽윤거동 및 SINC (Solvent Induced Crystallization)도 용해도 파라미터의 개념으로 잘 설명된다고 하였다.

이와 같이 부정형 및 배향결정화된 PET의 단일용매중에서의 팽윤거동에 있어서 PET-용매간의 상호작용에 Hildebrand의 용해도 파라미터 개념적용이 가능하다는 것이 보고되고 있으나 2성분 혼합용매중에서의 PET의 팽윤을 전 흡착량과 각 성분이 관여된 부분흡착량과 결부지운 데이터는 부정형 PET를 기질로 한 경우⁸⁾외에는 그다지 보여지지 않고 있다.

진보⁹⁾에서 저사등은 알칼 및 할로젠화 탄화수소의 2성분 혼합용매중에서의 PET의 팽윤속도곡선을 조사하여 PET섬유에 대한 혼합용매의 팽윤속도는 혼합용매의 중간조성 부근에서 빠르게 나타나며, 처리시간의 변화에 따른 혼합용매의 전 부피팽윤도에 대한 각 용매성분의 부피팽윤도의 기여는 팽윤도의 크기에 관계없이 대체로 각 성분의 혼합조성비에 비례함을 보고한 바 있다. 본 연구에서는 2성분 혼합용매중에서의 PET의 평형팽윤도, 수축률 및 결정화도를 측정하여 PET와 2성분 혼합용매간의 상호작용을 용해도 파라미터 개념과 관련지워 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 시약

시료는 삼양사(주)에서 제공받은 75D/24F의 연신사(원형단면 Bright사)를 진보⁹⁾와 같은 방

법에 의해 정제하였으며, 사용한 용매는 특급 또는 시약 1급으로서 그 종류, 성질 및 용해도 파라미터는 전보⁹⁾에 나타내었다.

2.2 팽윤도의 측정

정제한 PET 필라멘트(0.3g)을 혼합비를 달리한 혼합용매(10ml)중에서 소정온도 및 소정시간 동안 처리하여 전보⁹⁾의 방법에 따라 부피팽윤도 Q(%)를 구하였다.

2.3 수축률의 측정

PET 필라멘트 50cm를 10ml의 용매중에서 80℃, 2시간 처리 후 거름종이로 탈액하여 식(1)에 의하여 수축률 s(%)를 구하였다.

$$s(\%) = \frac{50-L}{50} \times 100 \tag{1}$$

여기서, L : 처리후의 PET 필라멘트 길이(cm)

2.4 밀도측정 및 결정화도의 산출

용매처리 시료의 밀도는 n-헵탄과 사염화탄소의 혼합(23℃)으로 부터 부침법에 의하여 측정하였으며, 부피분율 결정화도는 측정밀도로 부터 다음식 (2)에 의하여 산출하였다.

$$X_c(\%) = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100 \tag{2}$$

여기서, X_c : 결정화도(vol%)

ρ : 시료의 밀도(g/cc)

ρ_c : 완전결정 밀도(g/cc)

ρ_a : 완전비결정 밀도(g/cc)

이때, 완전결정 밀도(ρ_c) 및 완전비결정 밀도(ρ_a)는 Bunn¹⁰⁾이 결정구조로 부터 구한 ρ_c=1.455(g/cc), ρ_a=1.335(g/cc)의 값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 평형흡착등온

PET의 방향족 잔기의 δ와 가까운 값을 가지는 할로겐화 탄화수소류를 선정하고, PET의 지방족

잔기의 δ에 가까운 값을 가지는 알콜류를 택하여 각 잔기에 선택적으로 작용하리라 기대되는 혼합용매로 부터 평형팽윤을 시켰을 때 흡착분배가 어떻게 되는가를 알아보려고 하였다. 예비실험을 통하여 모든 혼합용매계에서 80℃, 2시간 처리하면 충분히 평형팽윤에 도달하였으므로 이 온도와 시간에서 benzyl alcohol/perchloroethylene(이하 BA/PER이라 약기함), benzyl alcohol/trichloroethylene(이하 BA/TRI이라 약기함), methanol/perchloroethylene(이하 ME/PER이라 약기함), methanol/trichloroethylene(이하 ME/TRI이라 약기함)의 2성분 혼합계에서 PET를 처리하여 얻어진 흡착량으로 부터 흡착등온선의 composition diagram을 작성하였다.

각 성분용매의 흡착량(부분흡착량)은 BA함유 혼합용매계에서는 BA를 물로 100℃에서 환류냉각시켜 추출하여 BA의 최대흡수파장 λ_{max}=257nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성된 검량선에 의하여 추출농도를 정량하였으며, 상대용매의 부분 흡착량은 전 흡착량과의 BA 부분 흡착량과의 차이로 부터 구하였다. 한편 ME/PER 및 ME/TRI계에서는 추출액을 ME로하여 PER과 TRI의 최대흡수파장 λ_{max}=210 및 208nm에서 흡광도를 측정하여 BA의 경우와 마찬가지로 하여 각 성분용매의 부분 흡착량을 구하였다.

Fig. 1~Fig. 5는 2성분 혼합용매로 PET를 평형팽윤시켰을 때의 용매의 혼합조성비(몰분율)에 따른 PET에의 전 흡착량(몰 팽윤도)과 각 용매 성분의 부분 흡착량의 결과와 함께 평형팽윤시의 각 성분의 composition diagram을 나타낸 것이다. Fig. 1은 PET에 대한 BA/PER 혼합용매의 전 흡착등온과 부분 흡착등온을, Fig. 2, 3, 4 및 5는 각각 BA/EC, BA/TRI, ME/PER 및 ME/TRI에 대하여 각각 나타낸 것이다. 전체적으로 보아 5종류의 혼합 용매계에서 전 흡착량의 변화는 정도의 차이는 있으나 대부분 윗쪽에 나타나고 있어 예상 직선 또는 곡선으로 부터 벗어났다. 또한 평형팽윤의 극대점은 BA/EC, ME/PER 및 ME/TRI혼합계에서 보여져 강한 상호작용을 보이고 있다. 한편 2성분 혼합용매중 각 용매성분의 평형흡착분배를 나타내는 composi-

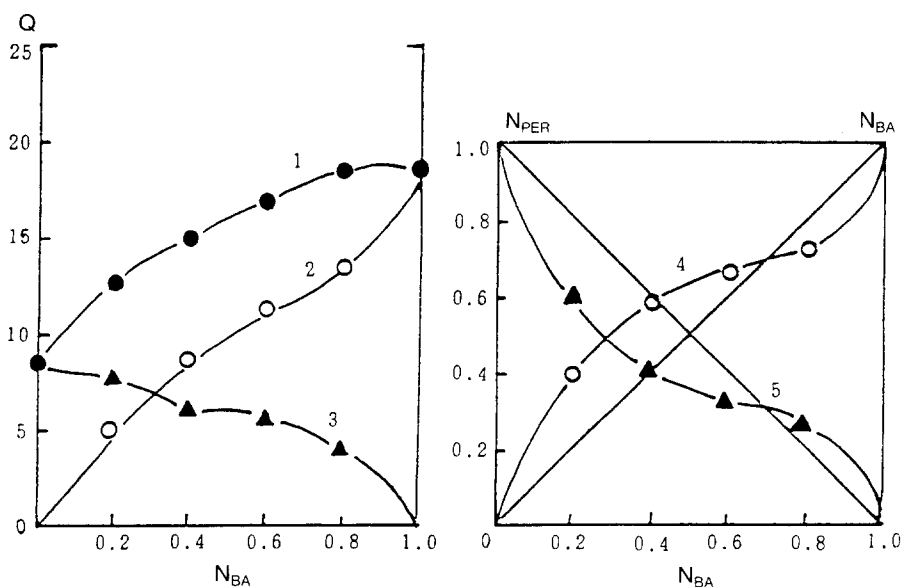


Fig. 1. Interaction of PET with BA/PER mixture.

Q : swelling(moles/kg · fiber $\times 10$), N : composition of equilibrium mixture(mole fraction). Total and partial sorption isotherms: 1 total sorption of binary mixture, 2 partial sorption of BA, 3 partial sorption of PER. Isotherms for distribution of the components between the phase: 4 BA, 5 PER.

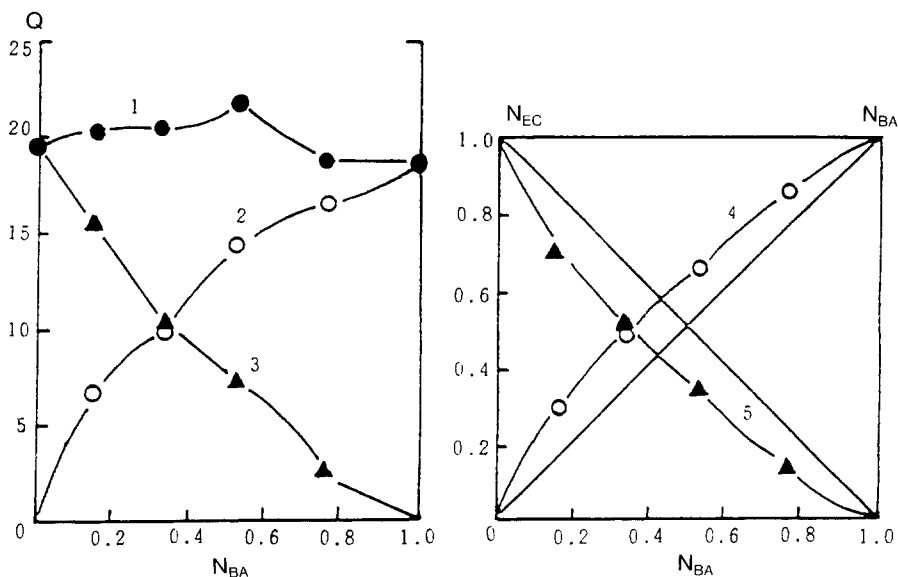


Fig. 2. Interaction of PET with BA/EC mixture.

Total and partial sorption isotherms: 1 total sorption of binary mixture, 2 partial sorption of BA, 3 partial sorption of EC. Isotherms for distribution of the components between the phase: 4 BA, 5 EC.

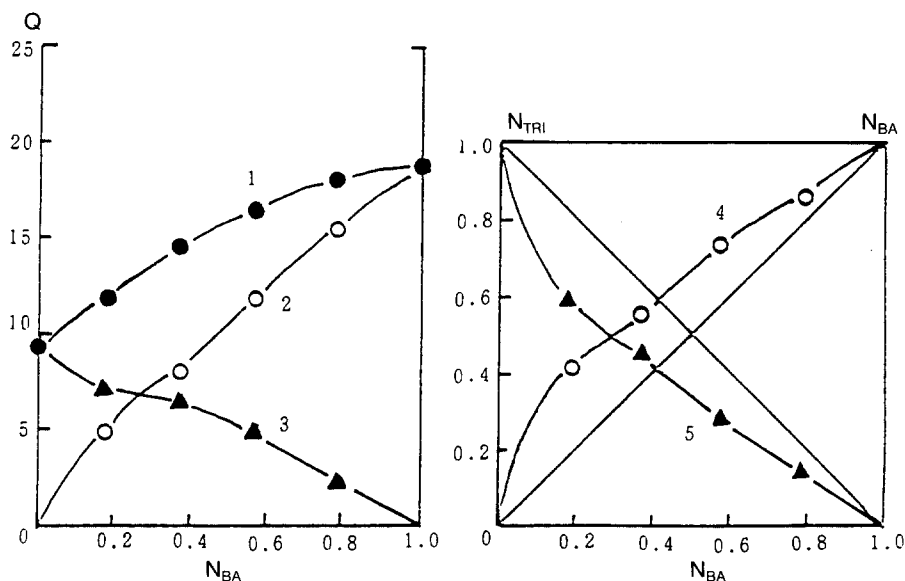


Fig. 3. Interaction of PET with BA/TRI mixture.

Total and partial sorption isotherms : 1 total sorption of binary mixture, 2 partial sorption of BA, 3 partial sorption of TRI. Isotherms for distribution of the components between the phase : 4 BA, 5 TRI.

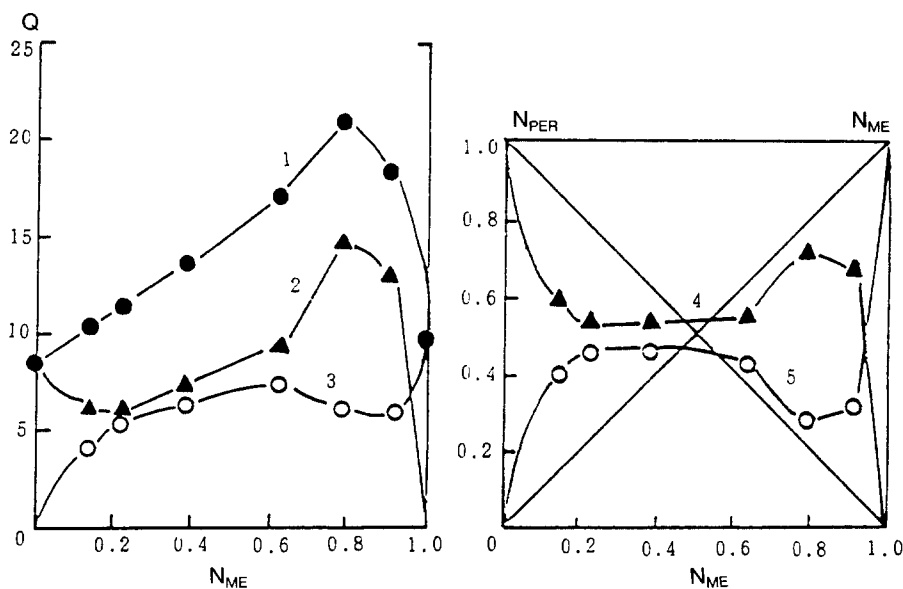


Fig. 4. Interaction of PET with ME/PER mixture.

Total and partial sorption isotherms : 1 total sorption of binary mixture, 2 partial sorption of ME, 3 partial sorption of PER. Isotherms for distribution of the components between the phase : 4 ME, 5 PER.

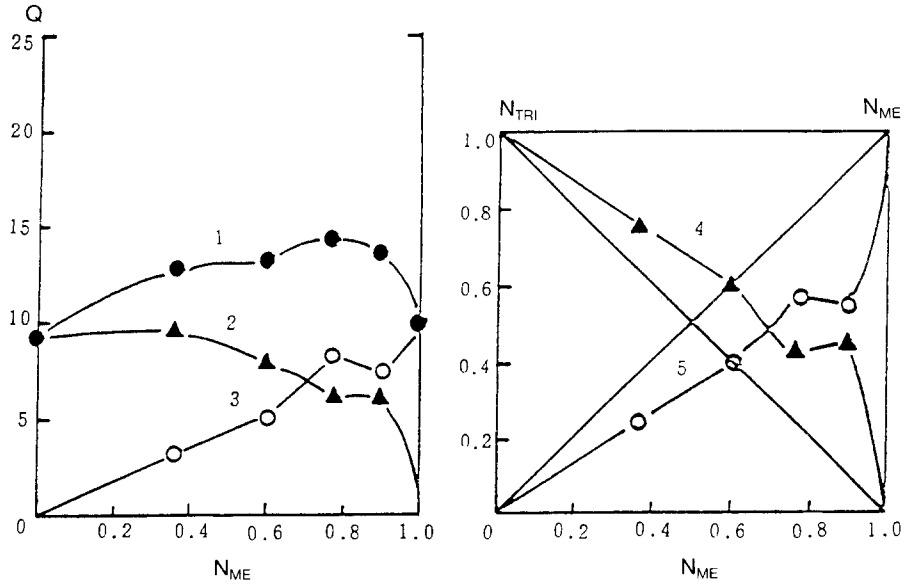


Fig. 5. Interaction of PET with ME/TRI mixture.

Total and partial sorption isotherms : 1 total sorption of binary mixture, 2 partial sorption of ME, 3 partial sorption of TRI. Isotherms for distribution of the components between the phase : 4 ME, 5 TRI.

tion diagram에 있어서 BA함유 혼합계의 경우 BA/EC, ME/PER 및 ME/TRI 혼합계에서 보여져 강한 상호작용을 보이고 있다. 한편 2성분 혼합 용매중 각 용매성분의 평형흡착분배를 나타내는 composition diagram에 있어서 BA함유 혼합계의 경우 BA/PER 혼합계의 볼분율 0.8을 제외하고는 모두 예상직선의 윗쪽에 나타나 BA의 선택흡착이 이루어진 반면 ME함유 혼합계에서는 할로젠화 탄화수소의 종류에 따라 서로 다른 분배 흡착거동을 보이고 있다. 예컨대 ME/PER계에 있어서는 ME 성분의 혼합조성비가 낮은 범위에서는 ME의 선택흡착이, 그리고 높은 범위에서는 PER의 선택적 흡착이 뚜렷이 나타나고 있다. 이와 같이 ME함유 혼합계는 2상 사이의 각 성분 분배흡착등은 composition diagram의 직선으로부터 크게 벗어나 분배흡착등은의 비대칭성을 보이고 있는데, 이것은 ME에 염소화 탄화수소가 선택적으로 강하게 흡착한다고 볼 수 있다. Knox¹¹⁻¹³가 지적하였듯이 PET에 대한 최대

팽윤을 나타내는 2중 피크의 용해도 파라미터 (방향족 잔기 및 지방족 잔기의 용해도 파라미터 $\delta=9.8$ 및 $\delta=12.1$)가 존재하는데, 본 실험에서 사용된 용매군들은 PET의 전 용해도 파라미터 $\delta=10.7$ 의 양쪽에 있으므로 PET의 용해도 파라미터 $\delta=10.7$ 의 어느 한 쪽에 있는 혼합용매계의 경우보다 Rault의 범칙으로 부터 벗어남의 정도가 훨씬 클 것으로 예상되어진다.

3.2 수축거동

배향결정화된 수축은 연선에 의해 생긴 축방향의 배향변형이 여러가지 처리조건에 의해 긴장된 분자사슬의 결과로 인하여 일어나는 현상으로서 이때 고분자 시그먼트의 운동성이 증대된다. 이와 같은 수축은 일반적으로 온도를 유리전이온도(T_g) 이상으로 가열함에 따라 일어나는 열수축과 상호작용이 있는 용매처리에 의한 가소화 작용의 결과로 일어나는 용매수축의 2가

지로 대별된다. 섬유와 같은 배향된 준결정성 고분자의 경우 용매수축에서는 상호작용을 지닌 용매가 고분자 단면축으로 완전히 침투하여 2차적 분자간의 인력을 약화시켜 고분자내에 결정화된 결합좌석을 형성하여 배향의 감소가 일어나고 완화수축된 사슬은 다시 chain folding을 갖는 재결정화를 일으킨다는 보고가 있다.¹⁵⁾

고분자-용매간의 상호작용(팽윤성 및 수축성)의 이론은 여러 연구자들에 의해 용해도 파라미터 개념의 관점에서 취급되어 왔다. 일반적으로 고분자-용매 상호작용은 혼합시 일어나는 자유에너지 변화 ΔG_m 의 관계식 (3)으로 표현되며 자발적으로 일어나는 계의 경우

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3)$$

여기서, ΔH_m : 혼합의 엔탈피 변화

ΔS_m : 혼합의 엔트로피 변화

T : 절대온도(K)

는 자유에너지 변화가 음의 값을 가지게 된다.

용매분자에 의한 고분자 사슬의 절단은 시그먼트의 운동성을 증가시켜 그 결과 고분자-용매계의 무질서를 증대시킴으로서 고분자용매의 혼합 엔트로피는 언제나 양의 값을 가지게 된다. 따라서 고분자-용매계에 대한 전 혼합 자유에너지 변화의 음의 값은 엔탈피의 항 ΔH_m 의 크기에 좌우되며, 이 ΔH_m 은 Hildebrand-Scott-Scatchard¹⁶⁾에 의해 유도된 용해도 파라미터 관계식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_m = V_m(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

여기서, V_m : 혼합계의 전 몰부피

δ_1, δ_2 : PET 및 용매의 용해도 파라미터

ϕ_1, ϕ_2 : 혼합시의 성분 1(PET) 및 성분 2(용매)의 부피분율

식 (4)에서 보면 고분자 및 용매의 용해도 파라미터가 서로 가까운 값을 가질수록 용매화가 용이해짐을 알 수 있다. 이와 같은 용해도 파라미터 이론은 2성분 혼합용매계에 확장할 때 혼합용매의 용해도 파라미터 δ_{mix} 는 두 성분의 혼합시 부피변화가 없다고 가정하는 경우 다음 식 (5)로 나타내어 진다.

$$\delta_{mix} = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2 \quad (5)$$

용매의 극성이 크든지 수소결합 가능성이 있는

경우 고분자-용매계의 용해성을 용해도 파라미터에 관련지움에 있어서 종종 이상성이 보여진다. 식(4)에 있어서 $(\delta_1 - \delta_2)^2$ 의 항이 용해도 파라미터 개념에 중요한 인자가 되므로 본 실험에서는 PET-혼합용매간의 상호작용의 효과를 검토함에 있어 팽윤성을 뒷받침하고자 몇 가지의 BA 및 ME함유 혼합용매계중에서 80°C, 2시간 PET 섬유를 처리하여 그 수축률을 조사하였다. Kuwabara¹⁴⁾는 ME와 같은 상용성이 있는 극성용매를 용매염색시의 보조용매로서 PER에 첨가하면 염색의 촉진효과가 나타난다고 보고한 것으로부터 보아 혼합용매에 있어서 한 성분이 물이나 ME와 같은 분자간의 결합성이 큰 용매를 사용하는 경우 상승효과가 기대된다. 그러나 본 연구에서 앞서 논한 평형팽윤거동은 물분율에 따른 물 흡착량 변화로부터 분배흡착이라는 관점에서 다룬 것으로서, 특히 ME/PER이나 ME/TRI계의 경우는 ME의 소량첨가로는 최대의 물 팽윤도를 나타내고 있지 않다. 따라서 PET의 수축률 변화를 전보⁹⁾의 팽윤속도곡선에서의 최대팽윤을 나타내었을 때의 부피팽윤도와 관련지워 $(\delta_{PET} - \delta_{mix})^2$ 의 계산값과 함께 부피분율에 따른 각 혼합조성비에 대하여 플롯하였다. Fig. 6, 7, 8, 9 및 10은 각각 BA/PER, BA/EC, BA/TRI, ME/PER 및 ME/TRI의 결과를 나타낸 것으로서 5종류의 그림에서 보는 바와 같이 어느 혼합조성비에 있어서도 처리시료의 수축률이 단일용매에서 처리한 수축률보다 증가하여 혼합용매의 상호작용의 효과가 뚜렷이 나타나고 있다. 그러나 2성분 혼합용매계의 종류에 따라 약간의 다른 거동을 보이고 있다. 즉 $(\delta_{PET} - \delta_{mix})^2$ 의 최소를 보이는 혼합조성비에서 최대의 수축률 및 최대팽윤이 나타나는 BA/PER이나 ME/TRI계가 있는 반면, BA/EC, BA/TRI 및 ME/PER계는 최대 수축률 및 최대 팽윤도중 어느 한쪽이 $(\delta_{PET} - \delta_{mix})^2$ 의 최소를 보이는 혼합조성비와 일치하고 있다. 이와 같이 최대의 팽윤을 나타내는 혼합조성비에서 최대의 수축률을 반드시 보이고 있지는 않는 것으로부터 보아 용해도 파라미터의 개념을 본 실험에서 사용한 모든 용매계에 적용한다는 것은 무리이지만, 혼합용매계의 종류에 따라서는 어느

정도 용해도 파라미터 개념의 적용이 가능하리라 여겨진다.

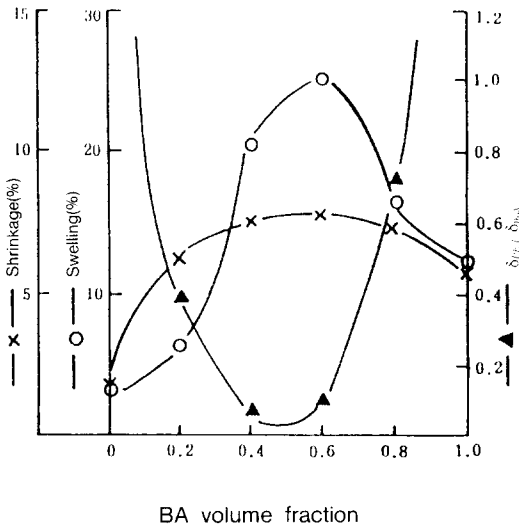


Fig. 6. Relationship between swelling, shrinkage of PET, $(\delta_{PET}-\delta_{mix})^2$ and volume fraction of BA in BA/PER mixture.

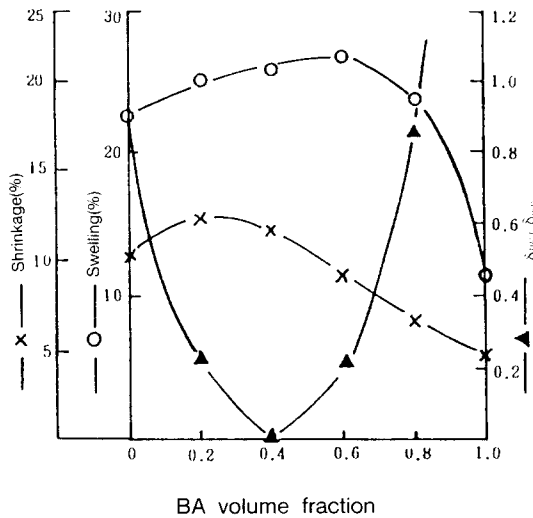


Fig. 7. Relationship between swelling, shrinkage of PET, $(\delta_{PET}-\delta_{mix})^2$ and volume fraction of BA in BA/EC mixture.

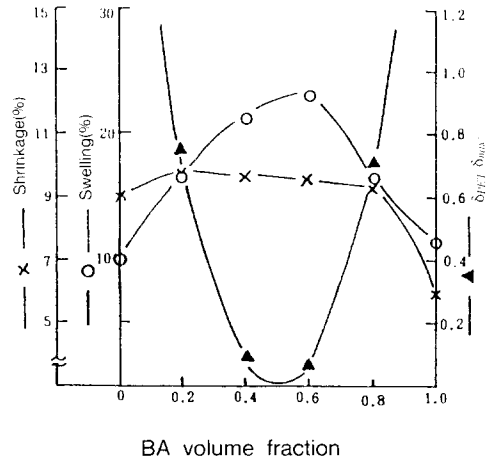


Fig. 8. Relationship between swelling, shrinkage of PET, $(\delta_{PET}-\delta_{mix})^2$ and volume fraction of BA in BA/TRI mixture.

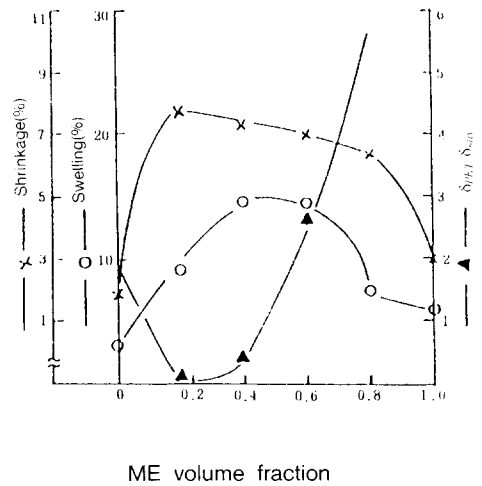


Fig. 9. Relationship between swelling, shrinkage of PET, $(\delta_{PET}-\delta_{mix})^2$ and volume fraction of ME in ME/PER mixture.

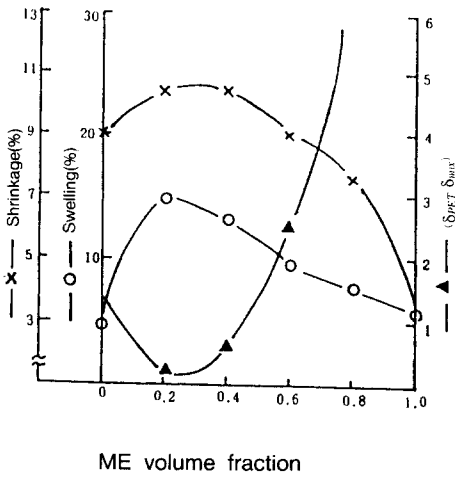


Fig. 10. Relationship between swelling, shrinkage of PET, $(\delta_{PET}-\delta_{mix})^2$ and volume fraction of BA in ME/TRI mixture.

3.3 섬유구조의 변화

앞서의 Fig. 1~Fig. 5의 결과에서 PET 섬유에의 2상 사이의 혼합용매 각 성분의 평형팽윤의 분배흡착등은 composition diagram의 직선에서 벗어나 상호작용의 효과가 나타난 것으로부터 보아 섬유의 구조변화가 예상된다. 따라서 BA/PER, BA/EC 및 ME/PER계에서 100°C, 2시간 처리한 PET 섬유를 ME로 속스레 추출시켜 용매치환하여 처리용매를 제거시킨 후 측정된 시료의 밀도로부터 결정화도를 산출하였다. Fig. 11는 혼합조성비에 따른 결정화도 변화를 나타낸 것으로서 어느 혼합조성비에 있어서도 단일용매 처리시보다 결정화도는 증가하여 상호작용의 효과가 뚜렷이 나타났다. 한편 용매계의 종류에 따른 결정화도 변화를 살펴보면 다소간 다른 양상을 보이고 있다. 예컨대 BA/PER계에서는 혼합조성비 (2/8)과 (8/2)의 2중 피크를 나타내는 극대점이, 그리고 ME/PER계에서는 (2/8) 및 (6/4)에서 2중 피크가 보여졌으며 BA/EC계에서는 (4/6)의 혼합조성비에서 결정화도의 극대점이 나타나고 있어 결정화도의 극대점을 보이는 혼합조성비와 Fig. 6, 7 및 9에서의 각 용매계의 최대

팽윤 및 수축률을 보이는 혼합 조성비와의 일치성에 다소간 차이가 있는데, 그 이유에 대해서는 현 시점에서 명확히 설명하기는 어렵다.

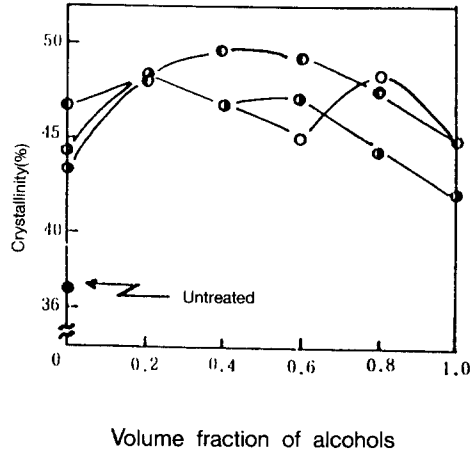


Fig. 11. Crystallinity of PET plotted against the volume fraction of alcohols in binary mixtures.

-○- BA/PER -◐- BA/EC
-●- ME/PER

4. 결 론

배향결정화된 PET 섬유를 벤질알콜(BA), 메탄올(ME)을 제1성분으로 하고, 퍼클로에틸렌(PER), 염화에틸렌(EC), 트리클로로에틸렌(TRI)의 할로겐화 탄화수소류를 제2성분으로 하는 2 성분 혼합용매계중에 처리하여 PET의 평형팽윤도를 측정 후 흡착등온선의 composition diagram을 작성하고 혼합용매의 전 흡착량과 각 성분의 부분 흡착량을 측정하여 PET 섬유의 평형팽윤도 곡선을 검토하였다. 또한 혼합용매에서 처리한 PET 섬유의 수축률과 결정화도 변화로부터 PET-유기용매간의 상호작용을 고찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. BA, ME 함유 혼합용매계는 상호작용의 효과로 인하여 모두 composition diagram 직선상에서 벗어 났으며 그 정도는 ME/PER, ME/TRI계에서 특히 심하였다.

2. 혼합용매 처리한 PET 섬유 수축률은 전 혼합조성비에 걸쳐 단일용매의 그것에 비해 증가하여 상호작용의 효과가 보여졌으며, 그 상호작용효과는 최대팽윤을 나타내는 혼합조성비와는 반드시 일치하지는 않으나 용해도 파라미터 개념의 적용이 어느 정도 가능하리라 여겨진다.

3. 혼합용매 처리한 PET 섬유의 결정화도는 단일용매 처리의 그것보다 대체로 증가하였다.

참 고 문 헌

1. T. Takagishi, T. Wakida, and N. Kuroki, *Sen-i Gakkaishi*, **34**, T-536(1978).
2. M. R. Moor and R. P. Sheldon, *Polymer*, **2**, 315(1961).
3. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnik, and L. Rebenfeld, *Text. Res. J.*, **46**, 574(1976).
4. J. H. Lemons, S. K. Karkar, and M. M. Cates, *Am. Dyest. Repr.*, **55**, 76(1966).
5. I. Hashimoto, *J. Text. Machinery Soc. (Japan)*, **27**, T-10(1976).
6. W. Ingamells and N. Yanumet, *Polymer J.*, **3**, 12(1980).
7. S. J. Kang and W. S. Ha, *J. Korean Fiber Soc.*, **21**, 40(1984).
8. G. L. Starobinets, V.V. Levdanskaya, E. M. Rakhmanko, and V. S. Karabanovich, *J. Appl. Chem.*, **51**, 886(1978).
9. M. C. Lee, P. K. Pak, and H. H. Cho, *J. Kor. Soc. Dyers & Fin.*, **6**, 227(1994).
10. C. W. Bunn, P. Daubeny, and C.J. Brown, *Proc. Roy. Soc.*, **A-226**, 513(1954).
11. B. H. Knox, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 225(1977).
12. B. H. Knox, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 249(1977).
13. B. H. Knox, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 269(1977).
14. S. Kuwabara, *Sen-i Gakkaishi*, **35**, T-345(1979).
15. B.H. Knox, H.D. Weigmann, and M.G. Scott, *Text. Res. J.*, **45**, 203(1975).
16. D. Patterson, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 1(1967).