

〈總 說〉

PP 가공용 평활유연제의 합성과 특성연구

서금종 · 권순용 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

Synthesis and Characteristics of Lubricating Softner for PP Finish

Seo, Kum-Jong · Kwon, Soon-Yong · Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea

(Received Feb., 25, 1998)

ABSTRACT

Lubricating softner(SOS-2) for permanent press(PP) finish was prepared by blending water, beef tallow hardened oil for improving softness, and the emulsion which was synthesized from N-hexadecanoyl-N,N'-bis(2-hexadecamidoethyl)amine as a softening component and silicone oil KF-96 as a lubricating component. The prepared SOS-2 and the PP finishing resin were applied to PP finishing cotton broad cloth and P/C gingham samples using one bath method. The properties such as tear strength, crease recovery, bending resistance test were tested. The samples treated with SOS-2 and PP finishing resin have improved properties, compared with nontreated samples, those treated only with PP finishing resin, those treated with commercial PP finishing softners and PP finishing resin.

I. 서 론

섬유상품의 외관과 가치를 증진시키는 섬유공정에 있어서 처리되는 가공약제에는 대전방지제^{1,2)}, 발수제^{3~5)}, 유연제^{6,7)}, 평활제⁸⁾, 난연제⁹⁾, 흡수제¹⁰⁾, 오염방지제¹¹⁾ 및 수지가공제¹²⁾ 등이 속한다. 그 중에서도 수지가공 기술은 섬유의 품질고급화에 따른 고부가가치의 핵심 요소인데, 현재 각광을 받고 있는 분야는 permanent press(PP) 가공기술이다.

Durable press(DP) 가공¹³⁾이라고 불리는 PP 가공은 고도의 wash and wear(W&W)성과 형태 보존성을 부여하는 가공법을 말하는데, 다시 부연하

면 거듭되는 세탁에도 수지가공 효과가 지속될 수 있도록 가공하는 방법이다.

그러나 PP 가공은 고도의 W&W성이 요구되므로 수지 사용량도 많아지고 가공직물의 강도저하가 현저함으로 이 단점을 보완코자 PP 가공용 특수유연제¹⁴⁾가 필요하게 되었다. PP 가공용 유연제는 수지가공시에 수지고형분에 대하여 5~10wt% 정도 병용하면 인열강도, 내마모성 및 방추성 등을 크게 개선시키며, 또한 유연제 자신이 유연·평활성을 갖고 있다. 이 부류의 유연제는 비이온성으로서 보통의 유연제 혹은 내구성 유연제^{15,16)}와는 달리 열처리시에 고온에서 경화시키기 때문에 황변성 또는 형광 표백의 저해가 없어야 하고 수지가공 직물의 인열강

도와 마모강도의 저하를 막아줌과 동시에 우수한 유연·평활성을 보유해야 하는 등의 조건이 선행되어야만 한다. 따라서 이 특수유연제의 개발에 많은 시간과 연구비를 투여했으나 아직까지 큰 성과가 없는 실정이다.

본 연구에서 유연성분 모체인 N-hexadecanoyl-N,N'-bis(2-hexadecamidoethyl)amine (HBHA)를 합성하고, HBHA에 유화제 3종류를 가하여 HBHA 에멀전을 얻고서, 별도로 평활성분 모체인 실리콘 오일 KF-96(KF-96)에 실리콘 유화제 3종류를 가하여 KF-96 에멀전을 만든 다음, 각각의 HBHA와 KF-96 에멀전에 유연성 증진제인 우지경화유 및 물을 첨가하여 블렌드시켜 PP 가공용 평활유연제를 제조하였다. 제조된 평활유연제를 PP 가공용 수지와 1육법으로 각종 직물에 PP 가공처리를 한 후, 방추도와 인열강도 및 유연·평활성의 측정과 강연도 시험을 하여, 처리 전후의 물성을 비교·검토함으로써 평활유연제로서의 사용가능성을 타진해 보았다.

II. 재료 및 방법

1. 시 약

Hexadecanoic acid는 Sigma Chemical사제, 2,2'-diaminodiethylamine은 Junsei Chemical사제, 실리콘 오일 KF-96(KF-96)은 한국 신에츠실리콘사제(점도 100cs, 비중 0.960~0.970, 무색투명 점조액상) 및 우지경화유는 천일곡산제(녹는점 53°C) 1급시약 내지는 정제품을 각각 그대로 사용하였다.

유화제는 일본 Nikko Chemical사제로서 polyoxyethylene(POE)(10) monolaurate[Nikkol MYL-10, 담황색 오일상 액상, HLB 12.5], POE(10) castor oil[Nikkol HCO-10, 담황색 오일상 액상, HLB 6.5], POE(10) cetyl ether[Nikkol BC-10TX, 백색 고상, HLB 13.5] 3종류를, 또한 한국 포리올사제인 POE(20) oleyl ether[Konion OA-20, paste상, OH 값 46.5~51.5, HLB 15.4], POE(7) stearyl ether[Konion SA-7, paste상, OH 값 93.5~101.5, HLB 10.7], POE(14) monooleate[Konion MO-14, paste상, OH 값 59.5~66.5, HLB 13.7]도 별도로 사용하였다.

2. 지방산 아미드의 합성

기계식 교반기, 환류냉각기, 적하깔대기 및 온도계를 붙인 1000mL 4구 플라스크에 hexadecanoic acid 256.0g(1.0mol), 크실렌 150mL를 넣고 65~70°C로 서서히 가온하면서 2,2'-diaminodiethylamine 34.3g(0.3mol)을 70°C에서 30분간에 걸쳐 적하시켰다. 80°C부터 질소가스를 흡인시키고 140°C에서 3시간 내용물을 환류시킨 후 수분정량기로 크실렌과 탈수된 물을 분리시켜 물을 회수하였으며, 점차 가온하여 크실렌을 전부 회수한 후에 200°C에서 4시간 반응을 숙성시켰으며, 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였다.

생성된 지방산 아미드에 5배량의 벤젠을 가하고 70°C로 가열하여 내용물을 완전 용해시킨 후 다시 50°C로 냉각시켜 담황색 지방산 아미드를 침전시켰다. 이 조작을 3회 반복하여 50°C, 8mmHg에서 건조분쇄하여 연한 담황색 분말상 N-hexadecanoyl-N,N'-bis(2-hexadecamidoethyl)amine(HBHA)을 얻었다(수득율 83%, 탈수량 17.3mL, 산가 2.4).

3. 기기분석

FT-IR 분광분석은 미국 Nicolet Instrument사의 Infrared spectrophotometer(Nicolet 800형)를 사용하여 분말시료를 KBr법으로 분석하였다. 원소분석은 미국 Perkin Elemer사제 Elemental Analysis(240 C형)를 사용하여 C, H, N 함량을 측정하였다. 점도는 viscotester 중 VT-O2형 회전점도계를 사용하여 25°C에서 측정하였다.

4. 평활유연제의 제조

500mL의 3구 플라스크에 II.2의 합성품 HBHA 25g과 HBHA의 유화제인 Nikkol MYL-10 10g, Konion OA-20 15g, Nikkol HCO-10 25g을 가하고 95°C로 승온하여 내용물을 완전 용융시킨 후, 70°C의 온수 100mL를 균일 교반하에 서서히 첨가하여 HBHA를 유화시켰다. 또한 별도의 500mL 3구 플라스크에 KF-96 30g과 실리콘 오일의 유화제인 Nikkol BC-10TX 7.5g, Konion SA-7 12.5g 및 Konion MO-14 5.0g을 넣고 온도를 60°C로 유지하면서 동 온도의 온수 100mL를 맹렬히 교반하에 서

서히 첨가하여 KF-96을 유화시켰다.

다음 1L의 3구 플라스크에 우지경화유 40g을 넣고 용융시킨 후, 앞에서 각각 유화시킨 HBHA의 에멀전 175g과 KF-96의 에멀전 155g을 넣고서 50℃의 온수 130mL를 교반하여 서서히 가하고 계속하여 60분간 균일 교반하여 백색 paste상의 실리콘 평활유연제(SOS-2)를 얻었다(수득율 94%, 점도 6.8ps, pH meter 6.75).

5. 시료의 처리조건 및 측정기기

물성 측정용 직물시료는 정련된 cotton broad cloth(60수), polyester/cotton(P/C) gingham 및 rayon yarn(100%, 21D)의 3종류를 택하였고, 제조된 평활유연제로서 PP 가공처리하는 조건은 다음과 같다.

Cotton broad cloth와 P/C gingham 시료는 padding법⁵⁾ 즉, 평활유연제와 PP 가공용 수지를 1욕법으로 하여 30℃의 처리욕에서 2dip, 2nip padder로 2회 패딩하여 2분간 침적시킨 후 wet pick-up¹⁷⁾은 cotton broad cloth 70%, P/C gingham 75%로 하였고, rayon yarn 시료는 침적법¹⁸⁾으로서 액량비 30:1로 하여 50℃의 처리욕에 시료를 20분간 침적시켰다. 다음 침적된 시료를 80℃에서 5분간 예비건조시킨 후 155℃에서 10분간 열경화하여 물성 측정용 시료로 사용하였다.

PP 가공용 평활유연제로 처리된 시료의 인열강도(KS K 0535)와 방추도(KS K 0550)는 일본 Daiei Kagaku Seiki사제 Elemendorf Textile Tearing Tester와 Crease Recovery Tester로서 각각 측정하였고, 유연·평활성은 Stick Slip법¹⁹⁾으로서 섬유와 섬유간의 정마찰계수 μ_s 와 동마찰계수 μ_d , 또한 섬유와 금속간의 μ_s 와 μ_d 를 각각 측정하여 유연성과 평활성을 측정하였다. Stick Slip법은 일본 홍아상사의 Stick Slip machine을 사용하여 20회 측정하여 평균값을 구한 다음 Gralén식¹⁹⁾에 대입하여 μ_s 와 μ_d 를 각각 계산하였는데, 측정시의 실내온도는 25℃, 상대습도는 70%였다. 또한 강연도 시험은 Handling법(JIS L-1009)으로 판정하였다.

6. 인열강도와 방추도 측정

PP 가공에 있어서 직물시료는 cotton broad cloth

와 P/C gingham 2종류를, 평활유연제는 본 실험에서 제조한 SOS-2와 시판용 PP 가공용 평활유연제 Eponol T(일본 Ipposha Oil사제, 폴리에틸렌 에멀전, 비이온성)을 각각 선정하고 II.5에서의와 같은 측정조건과 측정기기를 사용하여 유연처리를 하였다.

PP 가공시의 배합량을 언급하면 평활유연제 각 3g과 PP 가공용 수지로서 일본 Sumitomo Chemical사제인 Sumitex Resin 901(에틸렌 우레아계, base resin) 8g, Sumitex Resin M-3(멜라민계, control resin) 3g 및 촉매인 Sumitex Accelerator MX(무기 금속염계) 1g을 취하고 물 85mL를 혼합하여 시료의 처리용액으로 제조·사용하였다.

7. 유연·평활성 측정

직물시료는 rayon yarn을, 평활유연제는 SOS-2와 시판용 Eponol T 및 Bicron 88(일본 Ipposha Oil사제, 알킬 폴리아미드계, 양이온성)을 각각 택하고 기타의 처리조건과 방법을 II.5와 같게 하였으며, 평활유연제와 PP 가공용 수지의 배합량은 II.6과 같은 조건으로 하였다.

8. 강연도 시험

직물시료, 평활유연제 및 수지 종류와 PP 가공조건 등은 모두 II.6과 같은 방법으로 하여 표준상태에서 시험하였다.

III. 결과 및 고찰

1. HBHA의 합성확인

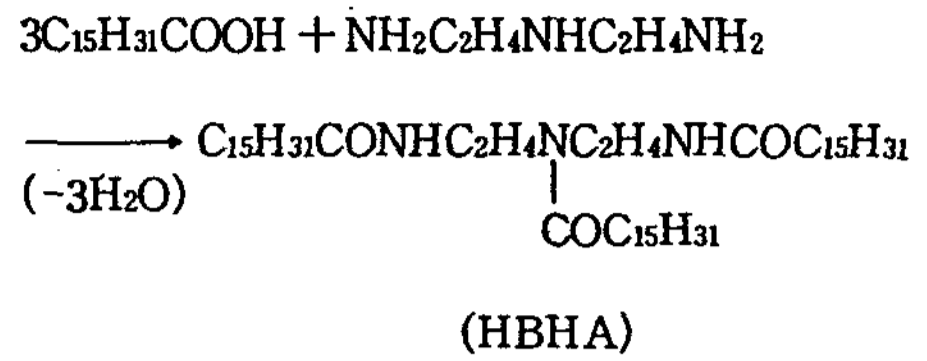
가지달린 긴사슬의 지방산 아미드인 HBHA의 합성은 라우르산과 N-N'-dimethyl-N-(3-aminopropyl) amine과의 탈수반응에 의해 N,N'-dimethyl-N-(3-laurylaminoethyl)amine이 생성되는 일련의 반응식²⁰⁾을 기초로 하여 합성하였다. 이러한 형의 지방산 아미드는 각종 직물과 친화성을 갖는 유연제의 원체로 주로 사용되며, 특히 염료의 변색 또는 일광견뢰도 저하를 일으키지 않는 우수한 성질을 지닌 것으로 알려져 있다.

HBHA의 합성은 Scheme 1의 일반식으로 표시되는데, hexadecanoic acid와 2,2'-diaminodiet

hylamine이 크실렌의 동반하에 물 3분자가 빠지면
서 가지달린 지방산 아마이드인 HBHA를 형성함을
알 수 있었다. 이는 II.2에서 밝힌 바와 같이 합성시
의 탈수량 및 산가 측정으로도 그 구조확인어 가능
하였으나 보다 정밀분석을 위하여 원소분석과 IR 분
광분석을 행하였다.

Table 1은 HBHA의 원소분석 결과인데, 실측값
과 계산값이 0.5% 범위내에서 잘 일치하고 있었다.

Fig. 1은 HBHA의 FT-IR 스펙트럼인데, 3300
cm⁻¹에 제2급 아마이드의 N-H 신축진동흡수²¹⁾와
1640cm⁻¹에 제2급 아마이드의 C=O 흡수대²¹⁾가 나타
났고, 1550cm⁻¹에 R-CONH-R의 특성흡수대²²⁾ 등
으로 지방산과 아민이 아마이드화되어 HBHA가 잘
이루어졌음을 확인할 수 있었다.



Scheme 1. Synthesis of HBHA.

2. 평활유연제의 유화안정성

평활유연제의 제조에 있어서 유연성분 모체인
HBHA의 에멀전은 유화제인 Nikkol MYL-10,
Konion OA-20, Nikkol HCO-10의 혼합 HLB값²³⁾
을 12.75에 맞추고, 평활성분 모체인 KF-96의 에멀
전을 유화제인 Nikkol BC-10TX, Konion SA-7,

Table 1. Elemental analysis for HBHA

Type	Molecular formula	C%		H%		N%	
		Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
HBHA*	C ₅₂ H ₁₀₃ N ₃ O ₃	76.38	76.32	12.61	12.65	5.14	5.15

* HBHA : N-hexadecanoyl-N,N'-bis(2-hexadecamidoethyl)amine

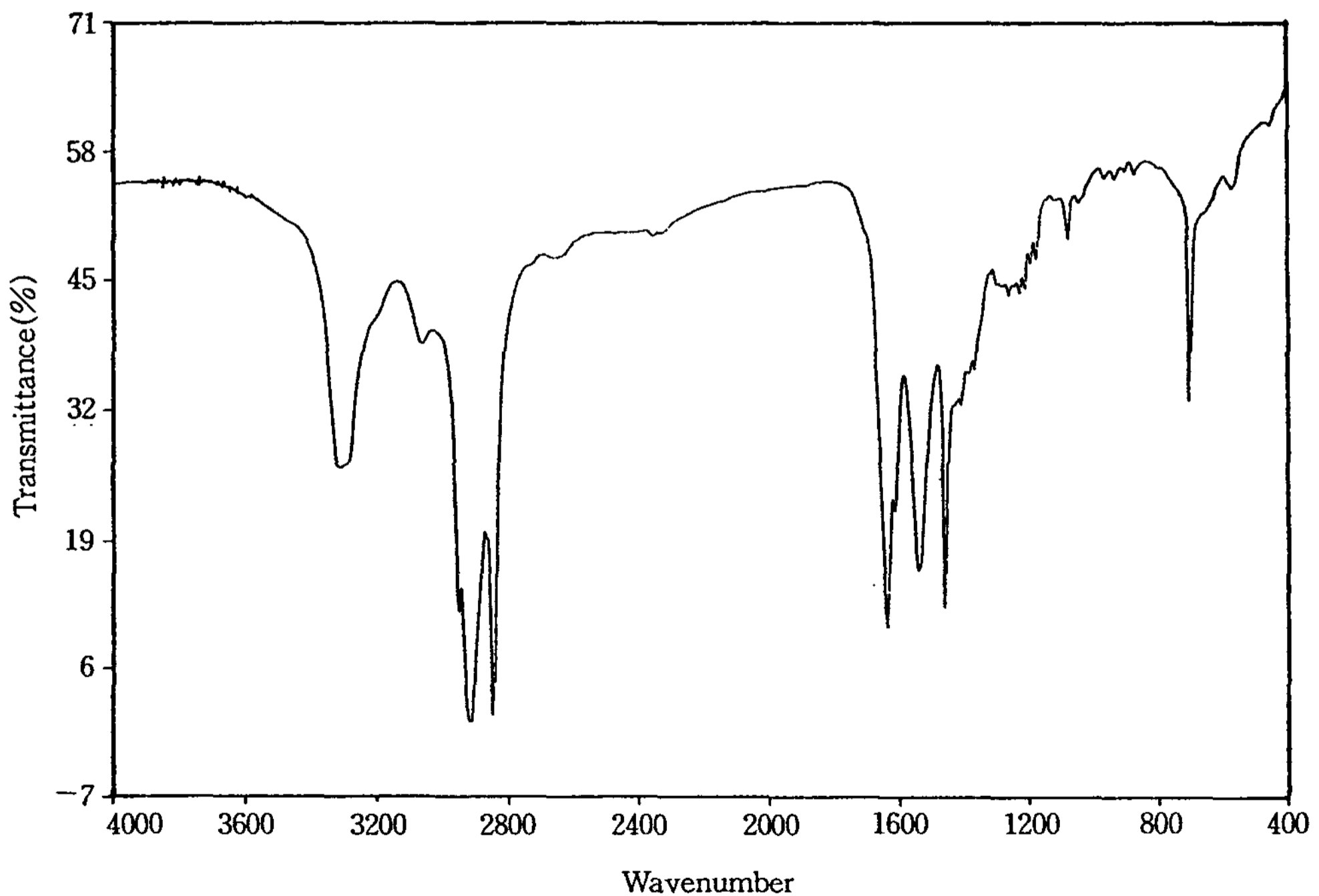


Fig. 1. FT-IR spectrum of HBHA.

Konion MO-14의 혼합 HLB값 12.14에 맞추어 각각 O/W형 유화시켜 얻었는데, 원심분리기(일본 Kubota사제, KN-70형)로 2000rpm에서 10분간 2회 내용물을 고속 회전하여도 에멀전 입자의 파괴, 분리 또는 침전 등의 현상이 발생치 않아서 SOS-2의 유화안정성이 양호함을 알 수 있었다.

한편 PP 가공법²⁴⁾은 두꺼운 직물에 알맞는 post cure법과 얇은 직물에 적당한 pre cure법으로 구분되는데, 본 실험에서는 실험실적 방법을 택하여 II. 5에서와 같은 과정을 거쳐 PP 가공을 하였다.

3. 인열강도 및 방추도

평활유연제로서 PP 가공처리한 cotton broad cloth와 P/C gingham으로 인열강도와 방추도를 측정된 결과를 Table 2에 표시하였다. 2종류 시료의 경·위사 각 측정값을 비교해 볼 때 방추도는 시판의 Eponol T가 제조된 SOS-2보다 양호하게, 인열강도는 반대로 SOS-2가 Eponol T보다 더 좋게 나타났으며, 인열강도와 방추도의 값이 서로 반비례함을 알았다.

Rosenbaum²⁵⁾의 보고에 의하면 폴리에틸렌 에멀전을 열경화성 수지와 병용하여 방추, 방축 및 광택 가공시에 방추도, 방축도, 광택도의 효능이 뛰어난 것을 주장하였고, 그 반면 내세탁성은 떨어진다고 하였다. 따라서 Table 2에서 폴리에틸렌을 주성분으로 한 Eponol T의 방추도가 크게 증가함을 볼 때 위의 이론과 잘 일치함을 알았고, 그 반대로 SOS-2는

촉감을 좋게 하는 유연·평활성 성분이 많이 함유되기 때문에 인열강도가 급격히 향상되었다고 생각된다.

대체적으로 SOS-2로서 PP 가공한 시료의 인열강도와 방추도 값이 원시료인 B-1과 PP가공용 수지만을 사용한 B-2와 비교하여 많이 향상되었음을 알 수 있었다.

4. 유연·평활성

일찍이 Röder²⁶⁾는 유연·평활성에 대한 마찰계수와 촉감에 대한 이론을 정립하였으며, Tak등²⁷⁾은 실리콘을 주성분으로 한 유연제가 유연·평활성을 가장 많이 갖고 있음을 밝힌 바 있다.

Table 3에 rayon yarn을 시료로 한 각종 평활유연제의 유연·평활성 측정값을 표시했는데, 유연성은 Bicron 88 > SOS-2 > Eponol T 순으로, 평활성은 SOS-2 > Bicron 88 > Eponol T 순으로 각각 나타났다. 유연성에서 Bicron 88이 가장 좋게 나타났는데, 이는 Bicron 88이 양이온계 유연제이기 때문에 양이온계의 고유한 강력 유연효과로 인하여 보다 유연성이 증가되었다고 생각되며, 평활성은 실리콘계인 SOS-2가 가장 좋게 나타났다.

한편 위의 결과에서 유연성과 평활성은 서로 상반관계에 있음이 밝혀졌는데, 이러한 현상은 Röder의 마찰계수와 촉감에 대한 이론에서 제시한 유연성과 평활성의 상반관계와 Δμ값의 범위를 볼 때 잘 일치하는 경향을 나타내었다.

Table 2. Tear strength and crease recovery of two fabrics treated by prepared lubricating softner

Fabrics	Cotton broad cloth(#60)				P/C gingham			
	Tear strength(g)		Crease recovery(%)		Tear strength(g)		Crease recovery(%)	
Softners	W ^{e)}	F ^{e)}	W	F	W	F	W	F
B-1 ^{a)}	1110	830	66.0	65.4	1390	1320	76.5	76.3
B-2 ^{b)}	970	780	80.5	79.4	1320	1270	84.1	82.6
SOS-2 ^{c)}	1370	1080	79.5	75.1	1720	1660	84.7	80.5
Eponol T ^{d)}	1330	950	81.9	82.0	1680	1590	86.5	83.2

a) Original fiber not treated with softner and resin
 b) Fiber treated with resin only
 c) Prepared lubricating softner
 d) Emulsified polyethylene softner
 e) W and F refer to warp and filling, respectively

Table 3. Softening and lubrication effects of the softners by the friction coefficient test

Friction coefficient Softners	Between yarn and steel			Between each yarn		
	μ_s ^{a)}	μ_d ^{b)}	$\Delta\mu$ ^{c)}	μ_s	μ_d	$\Delta\mu$
Blank	0.7458	0.6520	0.0938	0.8241	0.6584	0.1657
SOS-2	0.6812	0.5511	0.1301	0.7369	0.5599	0.1770
Eponol T	0.7366	0.6034	0.1332	0.7566	0.6111	0.1455
Bicron 88d)	0.6796	0.5590	0.1206	0.7213	0.5646	0.1567

a) μ_s : Static friction coefficient

b) μ_d : Dynamic friction coefficient

c) $\Delta\mu$: Difference between μ_s and μ_d

d) Cationic softner

Table 4. Effects on the feeling of two fabrics treated by prepared lubricating softner

Fabrics Concentration Softners	Cotton broad cloth(#60)		P/C gingham	
	1%	3%	1%	3%
B-1	—	—	—	—
B-2	1~2	2~3	1~2	1~2
SOS-2	3~4	5	3	4~5
Eponol T	3	4~5	2~3	4~5

5. 강연도

태(handle)²⁸⁾는 직물의 촉감, 시각 및 미적감각과 여기에 드레이프성²⁹⁾과 굽힘성을 포함한 종합적인 품질과 품위를 뜻하는데, 태의 인자에서 강연성, 압축성, 신장성, 반발성, 밀도, 마찰성 및 냉온성 등이 포함된다. 따라서 태의 평가는 인간의 감각에 의해 사물의 평가 및 검사를 행하는 전문가에 의한 관능 검사법(sensory test)이 의외로 가장 정확한 것으로 알려져 있다.

따라서 전문가에 의한 관능검사법으로 태에 관한 강연도 시험결과를 Table 4에 표시하였다. Table 4에서 SOS-2는 2종류 직물 모두 평활유연제 처리농도 1%에서 3~4급, 농도 3%에서 4~5급을 각각 나타내어 SOS-2는 촉감도 좋은 것으로 판명되었다.

IV. 결 론

유연성분 모체인 N-hexadecanoyl-N,N'-bis(2-hexadecamidoethyl)amine의 에멀전과 평활성분 모체인 실리콘 오일 KF-96의 에멀전을 각각 합성하

고, 이들에 유연성 증진제인 우지경화유와 물을 블렌드하여 PP 가공용 평활유연제(SOS-2)를 제조하였다.

제조된 SOS-2를 PP 가공용 수지와 1:1로 혼합하여 2종류의 직물시료에 PP 가공처리를 한 후 인열강도, 방추도, 유연·평활성 측정 및 강연도 시험을 거쳐 물성능을 비교·검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

SOS-2로서 PP 가공한 시료의 인열강도와 방추도 값이 원시료 또는 PP 가공용 수지만을 처리한 시료의 값과 비교하여 인열강도시에는 500g, 방추도시는 5~10%의 각각 증가된 값을 나타냄으로써 2가지 물성이 훨씬 향상되었고, 유연·평활성 측정에서도 SOS-2는 양호한 유연·평활성을 보여 주었다. 또한 강연도 시험에서 SOS-2의 농도 3%로 처리한 2종류 직물시료 모두 4~5급을 나타내어 촉감도 양호한 것으로 판명되었다.

문 헌

1. Park, H. S., Kim, S. J. and Rhee, H. W. :

- SEN-I GAKKAISHI, 53, 249(1997).
2. Park, H. S., Cho, G. K., Keun, J. H. and Park, E. K. : *Polymer(Korea)*, 19, 456(1995).
 3. Park, H. S. and Bae, J. S. : *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 12(2), 51(1995).
 4. Shin, J. H., Kim, S. G. and Park, H. S. : *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 13(1), 41(1996).
 5. Park, H. S. : *J. Kor. Fiber Soc.*, 30, 928(1993).
 6. Salvi, A. S. : *Colourage*, 27, 27(1980).
 7. Fukuda, H. : *Senhoku Kogyo*, 31, 74(1983).
 8. Nippon Mektron KK. : *Jap. Kokai* 89, 40677(1989).
 9. Marl, T. T. : *Kunststoffe*, 69, 9(1979).
 10. Tsumadori, M. and Inokoshi, J. : *U. S. Patent*, 4,795,573(1989).
 11. Foster, F. G. and Vandepas, J. C. : *Euro. Patent*, 504,150 B1(1993).
 12. Mckelrey, J. B., Benerits, R. R. and Berni, R. J. : *Text. Research J.*, 35, 365(1965).
 13. Nordan, P. T. : *Am. Dyest. Repr.*, 69, 35(1980).
 14. Mooney, W. : *Text. Asia*, 11, 62(1980).
 15. Park, H. S., Kim, Y. G. and Pyoun, M. S. : *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 1, 197(1990).
 16. Kim, Y. G., Park, H. S. and Song, K. J. : *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 1, 168(1990).
 17. Jones, B. W., Turner, J. D. and Snyder, L. G. : *Text. Ind.*, 148, 25(1984).
 18. Jung, C. H., Park, H. S. and Kim, Y. K. : *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 4, 54(1993).
 19. Gralén, N. and Oloffson, B. : *Text. Res. J.*, 17, 488(1947).
 20. Porter, M. R. : "Handbook of Surfactants", pp. 168-172, Chapman & Hall, New York(1991).
 21. Bellamy, L. J. : "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p. 205, John Wiley & Sons Inc., New York(1966).
 22. *Ibid.*, p. 217.
 23. Park, H. S. : *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 3, 670(1992).
 24. Joarder, G. K., Brannan, M. A. F., Rowland, S. P. and Guthrie, J. D. : *Text. Res. J.*, 39, 49(1969).
 25. Rosenbaum, R. : *Am. Dyest. Repr.*, 48, 46(1959).
 26. R der, H. L. : *J. Text. Inst.*, 44, T247(1953).
 27. Tak, T. P. and Bae, D. G. : *J. Kor. Text. Eng. Chem.*, 23, 258(1986).
 28. Park, S. W., Kang, B. C., Hwang, Y. G. and An, J. S. : *J. Kor. Fiber Soc.*, 32, 859(1995).
 29. Kwon, O. K. and Kwon, H. S. : *J. Kor. Fiber Soc.*, 33, 240(1996).