

〈研究論文(學術)〉

PET/Co-PET 해도사 직물의 Co-PET 추출 조건에 관한 연구

¹박명수 · 윤종호* · 조대현**

경일대학교 공과대학 섬유패션학과

*경일대학교 공과대학 공업화학과

**대구광역시

(2001년 2월 28일 접수)

A Study on Extraction Condition of Co-PET from PET/Co-PET Sea-Island Type Microfiber Fabric

¹Myung Soo Park, Jong Ho Yoon*, and Dae Hyun Cho**

Dept. of Textile and Fashion Tech., Kyungil University, Kyungsan, Korea

**Dept. of Ind. Chem. of Eng., Kyungil University, Kyungsan, Korea*

***Taegu Metropolitan City, Korea*

(Received February 28, 2001)

Abstract—In order to make a microfiber fabric with PET/Co-PET Sea-Island Type microfiber, the optimum condition of extraction and elimination of Co-PET from the microfiber was examined. At the same time, the physical property change of the fabric with respect to the change of the relative amount of the Co-PET in the microfiber was also examined to provide a directly applicable data set to the industry. The sample fabric used was warp 75/36(DTY) and weft 0.05d(PET/Co-PET, Sea Island Type Microfiber) twill fabric of 36 separated yarns+40/24(high shrinking yarn) with 130/48 ITY. The data set was made at various NaOH concentrations and steam temperatures with time as a main variable. The physical properties examined were the tensile properties. The results obtained were

1. For a proper extraction of Co-PET (13.5%) from the microfiber with wet curing, it takes more than 5 min. in 8 and 12% of NaOH solutions but it takes only 3 min. in 18% of NaOH solution at 120°C.
2. For a proper extraction of Co-PET (13.5%) from the microfiber with wet curing, it takes 3~5 min. in 12 and 14% of NaOH solution and it takes less than 3 min. in 18% of NaOH solution at 130°C.
3. The increasing ratio of WT increased with increasing NaOH concentrations and the equilibrium point reached was 3 min. at 120°C.
4. The WT increasing ratio was greater in 14 and 18% of NaOH solutions than that in 8 and 12% of NaOH solutions at 130°C.
5. The RT ratio changes at 120°C in 8 and 12% of NaOH solutions were indifferent from that at 130°C in 12% of NaOH solution. However, the RT was apparently decreased with increasing NaOH concentration.

1. 서 론

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-850-7205 ; Fax : +82-53-850-7605 ; e-mail : mspark@bear.kyungil.ac.kr

섬유가 가늘어지면 굽힘 강성이 저하되고 비표

면적이 증가하는 등의 많은 특징을 발휘하기 때문에 이러한 초극세 섬유의 고유한 특징을 상품화와 연결시키려는 연구들이 특히 기업들을 중심으로 활발히 진행되고 있다.

초극세 섬유에 대한 정의는 아직까지 명확하게 규정되어 있지 않으나 일반적으로 0.3데니어 이하의 섬유를 초극세 섬유로 분류하고 있으며,^{1,2)} 초극세 섬유중 주로 제직 및 편직 용도로 활용되는 필라멘트사는 직접 방사식(직방식), 분할형 복합 방사식, 해도형 복합 방사식 등의 3가지 방사방식에 의해서 주로 제조되지만 제조방식^{3~5)}에 따라서 제조된 초극세 섬유의 특성이 구별되는 관계로 적절한 형태로 활용되고 있다.

기본적으로 직접 방사식에 의해 제조되는 초극세 섬유는 특수가공사용에, 분할형 복합 방사식으로 제조되는 초극세 섬유는 고밀도 직물에, 그리고 해도형 복합 방사식으로 제조되는 초극세 섬유는 인공피혁을 중심으로 상품화가 추진되고 있다.⁶⁾

2가지 폴리머를 사용하는 복합 방사식에 대한 기본 개념은 미국의 듀폰사에 의해서 제안되었지만 초극세 섬유의 제조기술과 이 섬유를 활용한 상품화와 관련된 기술은 도레이를 포함한 일본의 합섬레이커들에 의해서 이루어졌고 현재도 세계시장을 주도하고 있다.⁶⁾ 그러나 초극세 섬유를 제조하기 위해서는 첨단기술이 필요할 뿐만 아니라 개발된 상품의 부가가치가 매우 높은 관계로, 이 기술들은 회사의 기밀로 유지되어 왔기 때문에 체계적인 연구결과가 공표되지 않고 있는 실정이다.

그러나 최근 국내에서도 그 동안의 원사 제조기술의 발전에 힘입어 초극세 섬유를 제조할 수 있는 복합방사기술이 개발되어 양산 시대를 맞게 되었는데⁷⁾ 특히 海島型 복합 방사식으로 제조되는 초극세 섬유는 바다에 여러 개의 섬이 있는 듯한 형태의 원사 단면으로서 도성분에는 정규 폴리에스테르를, 해성분은 알칼리 감량속도가 빠르도록 공중합시킨 변성 폴리에스테르를 사용하여 일반적으로 제조하고 있다.^{8,11,12)} 또한 이 방식에 의해서 제조되는 초극세 섬유는 사가공, 제직준비, 제직 또는 편직 공정까지는 일반적인 폴리에스테르 원사와 거의 동일한 취급이 가능한 반면 알칼리 감량속도가 빠른 해성분의 변성 폴리에스테르를 용해시켜 제거하면 정규 폴리에스테르만으로 이루어진 도성분의 초극세 섬유로 제조할 수 있게 된다.^{2,8,10)} 따라서 이 방식으로 제조되는 초극세 섬유를 사용하게 되면 상품화시키기 위한 새로운 공정

설비의 도입 없이도 일반 폴리에스테르 섬유의 상품화 공정설비를 활용할 수 있다는 장점이 있다.

그러나 초극세화를 목적으로 해성분인 변성 폴리에스터를 제거시키기 위하여 거치게되는 NaOH에 의한 감량공정은 그 처리조건에 따라서 초극세 사로 잔존하여야 하는 도성분의 정규 폴리에스테르까지도 손상시킬 수 있기 때문에 균일한 용출 조건의 도출은 필연적이다.^{2,10)} 사실 해도형 복합 방사식에 의해 제조되는 초극세 섬유를 적용한 직물의 상품화가 활발하게 진전되고는 있지만 일정한 용출율의 관리가 되지 않고 있어 염색성, 촉감 등의 재현성이 부족하여 제조원가의 상승요인으로 작용하고 있다.

따라서 본 연구에서는 NaOH의 농도, 처리시간, 처리온도와 같은 공정조건을 변화시켜 PET/Co-PET Sea-Island Type Microfiber로 제조된 직물의 초극세화를 위하여 연속식 방식에 의한 Co-PET를 용출, 제거하기 위한 최적 조건 등을 조사함과 동시에 이들의 변화에 따른 직물의 역학적 특성 중 인장성질에 대해서도 고찰하여 업계에 실질적인 기반 자료를 제공하는데 목적이 있다.

2. 실험 방법

2.1 시험포

시료는 주)K사에서 제공된 경사 75/36(DTY)와 위사는 (PET/Co-PET, Sea-Island Type Microfiber) 0.05d, 36분할사+40/24(고수축사)인 130/48 복합 ITY사로 제직 후 정련된 능직물을 사용하였고 이때의 위사 밀도는 65pick/cm이다.

2.2 해도사의 Co-PET 성분의 용출 제거

해도사의 해부분 용출 성능을 조사하기 위하여 PET/Co-PET Sea-Island Type Microfiber(Co-PET 함유율 35%)는 NaOH 농도 1%, 2%에서, 그리고 일반사는 2% 농도의 용액에서 침지 방법으로 5분에서 30분간 처리하여 아래 식에서 분해율을 구하였다.

$$\text{분해율}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

W_1 : 처리하기 전의 시료무게

W_2 : 처리 후의 시료무게

2.3 시험포의 Co-PET 성분의 용출 제거

Padding시 시험포의 기포제거를 위하여 고안된 padding장치(Fig. 1)를 이용하여 소정의 NaOH 농

도(8%, 12%, 14%, 18%)에서 상온으로 시험포를 각각 padding(4 nip)시킨 후(이때 padder nip 압력은 상압으로 하였다.) 시험포의 규격을 $30 \times 35\text{cm}$ 로 하여 wet curing machine(wet-hot air)에서 온도 120°C, 130°C에서 각각 처리한 다음 약산에서 중화시킨 후 충분히 수세하였다.

이때 처리 온도 120°C에서 처리농도 8%, 12%인 경우는 처리 시간을 2.5분, 5분, 7분으로 하였으며, 농도 14%, 18%인 경우는 처리 시간을 1.5분, 3분, 5분으로 하였다. 그리고 처리온도 130°C에서는 농도에 관계없이 1.5분, 3분, 5분으로 하였으며 이 때 wet-hot air의 RH는 70%로 하였다.

세척된 시료를 80°C의 열풍건조기 속에서 1시간 동안 건조시킨 후 실리카겔이 들어있는 데시케이터 속에서 48시간 방치시킨 후 무게를 측정하여 위의 2-1의 식에 의해 분해율을 계산하였다.

2.4 역학적 성질 측정

Co-PET 성분의 용출, 제거방법에 따른 시험부직포의 역학적 특성치는 시험포의 규격을 $20 \times 20\text{cm}$ 로 하여 KES-FB 측정 방법을 이용하여 인장성질 중 인장에너지(WT)와 인장회복도(RT)를 측정하였다. 이때 역학적성질의 평가는 PET/Co-PET Sea-Island Type Microfiber를 위사만 사용된 직물을 시료로 사용한 관계로 시험포의 위사 방향에 한정하였다.

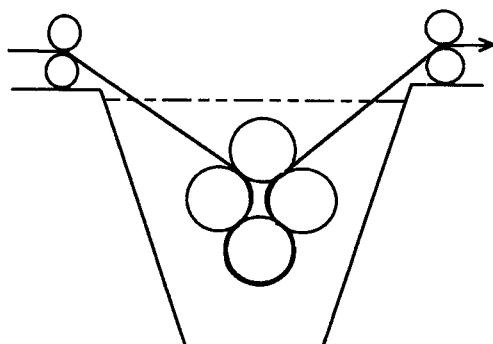


Fig. 1. Padding(4 nip) apparatus.

2.5 위사의 표면 관찰

편광현미경(CARL ZEISS)을 이용하여($\times 200$ 배) 위사의 Co-PET성분 용출 상태를 관찰하였다.

2.6 열적 성질 측정

시차주사 열량계(Perkin Elmer-DSC7)를 사용

하여 승온 속도 20°C/min으로 실온에서 시료의 융점까지 열적 성질을 측정하였다. 이때의 시료 무게는 약 10mg으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PET/Co-PET 해도사의 bath감량

Fig. 2는 bath(95°C)내에서 감량한 해도사와 일반사의 처리시간 변화에 따른 감량률 변화를 NaOH 농도(해도사는 1%, 2%, 일반사는 2%)별로 나타낸 것이다. 여기서 보면 일반사의 경우는 거의 감량률의 변화가 일어나지 않으나 해도사인 경우를 보면 NaOH 농도 1%에서는 처리시간 5분에서 15분까지는 감량률의 변화가 급격히 증가하여 감량률이 20%에 달하고 있으며 처리시간 30분에서 30%의 감량률을 나타나고 있다. NaOH 농도 2%에서는 처리시간 5분 사이에서 급격히 증가하여 감량률이 20%에 달하고 있으며 그 이후에서도 서서히 증가하여 처리시간 15min에서 30%의 감량률을 나타내고 있다.

이는 해도사의 Co-PET인 Sea부분이 일반사에 비하여 급격하게 NaOH에 의하여 추출되고 있음을 알 수 있고 또한 저알칼리 농도에서도 민감하게 반응을 하고 있음을 알 수 있다.

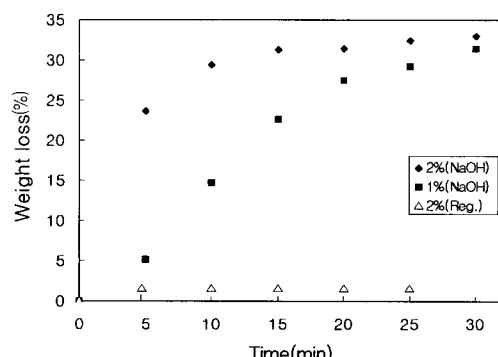


Fig. 2. Weight loss of samples against treated time at various concentration of NaOH solution in bath 95°C.

3.2 시료의 열적성질

Fig. 3은 해도사가 사용되어진 시험포 위사의 DSC곡선을 나타낸 것으로 a는 미처리 시료, b는 감량률 7.3%, c는 감량률 10.9%인 경우를 나타낸 것이다. 여기서 보면 미처리 시료의 경우는 해도사의 Island인 융점(T_m)의 특성 peak가 255°C부근에

서 나타나고 있으며 235°C부근에서는 고수축사의 용점 peak가, 그리고 해도사의 sea부분 용점 peak는 226°C부근에 잘 나타나고 있음으로 보아 해도사와 고수축사가 혼합된 위사임을 알 수 있다⁴⁾.

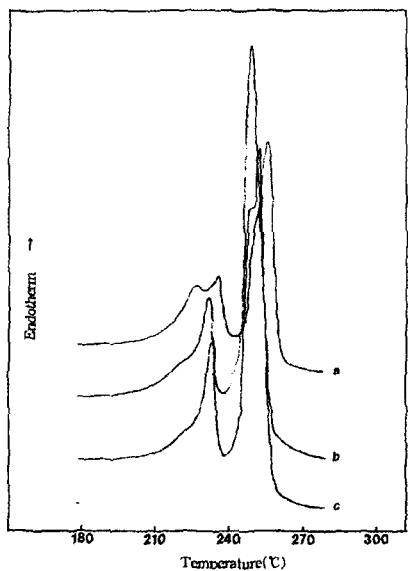


Fig. 3. DSC thermograms of samples.

- a : untreated sample
- b : weight loss 7.3%
- c : weight loss 10.9%

Fig. 3의 b와 c인 감량률 7.3%와 10.9%의 경우를 보면 250°C부근에 해도사의 island인 용점peak와 232°C부근의 고수축사의 용점peak가 잘 나타나고 있으나, 226°C부근의 sea부분 용점peak는 매우 낮게 나타나고 있음을 알 수 있고 감량률이 높은 10.9%의 경우가 더욱 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 NaOH에 의하여 sea부분이 용출되어진 결과로 생각된다.

Fig. 4의 a는 감량률 12.9%, b는 감량률 14.1%, c는 감량률 16.7%인 경우의 DSC곡선을 나타낸 것이다. 여기서는 감량률 12.9%에서는 미세하나마 226°C부근의 Co-PET의 sea부분 용점 특성 peak가 나타나고 있음으로 보아 완전히 sea부분이 용출되지 못하고 있음을 알 수 있으나 b인 감량률 14.1%와 c인 감량률 16.7%인 경우는 Co-PET의 sea부분 용점 특성 peak가 전혀 나타나지 않고 있음으로 보아 완전히 sea부분이 용출되었음을 알 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 각각의 특성 peak의 온도

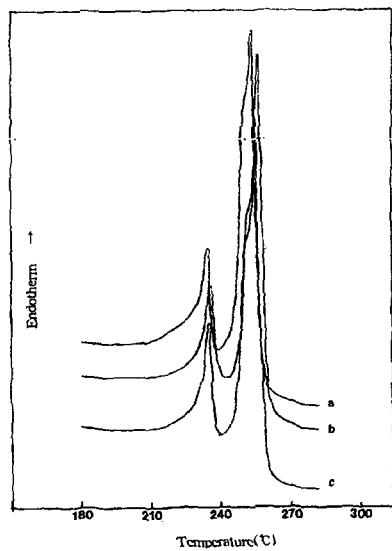


Fig. 4. DSC thermograms of samples.

- a : untreated sample
- b : weight loss 7.3%
- c : weight loss 10.9%

가 조금 다르게 나타나는 것은 분해 용출에 따른 결정의 상전이 현상과 이웃하는 다른 성분의 특성 peak에 의하여 이동된 결과로 생각된다.

이상의 결과를 종합하여 보면 이번 실험에서 사용된 시료의 경우 Co-PET의 sea부분을 완전히 용출 제거하기 위하여서는 감량률이 13%이상 14%미만(약13.5%)으로 하는 것이 타당하다는 것을 확인할 수 있다.

3.3 시험포의 감량률 변화

Fig. 5는 120°C의 Wet curing machine에서 처리시간 변화에 따른 감량률의 변화를 나타낸 것인데 NaOH농도가 8%, 12%인 경우는 처리시간을 2.5분, 5분, 7분으로, 농도가 14%, 18%인 경우는 처리 시간을 1.5분, 3분, 5분으로 한 것을 나타내었다. 여기서 보면 처리시간이 길수록 처리 농도가 높을수록 감량률은 증가하고 있으며 농도가 높을수록 증가의 폭이 크게 나타나고 있다.

NaOH농도가 8%, 12%경우에는 처리시간 2.5분에서는 Co-PET용출량이 약 5% 내외로 나타났으며 5분에서는 약 13%정도로 나타났고 7분에서는 농도가 8%의 경우는 약 15%, 12%의 경우는 약 17%로 나타났다. NaOH농도가 14%, 18%인 경우에는 처리시간 1.5분에서는 5% 내외, 3분에서는 10~13%정도로, 5분에서는 16~18%정도로 나타

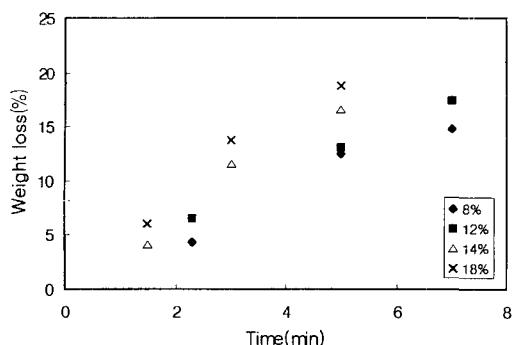


Fig. 5. Weight loss of samples against treated time in various concentration of NaOH solution at wet curing temperature 120°C.

났음을 알 수 있다.

Fig. 6은 130°C의 Wet curing machine에서 처리시간 변화에 따른 감량률의 변화를 나타낸 것이다. 여기서보면 Fig. 5와 유사한 거동을 하고 있음을 알 수 있으나 처리시간 1.5분에서는 NaOH농도가 12%, 14%에서는 5% 내외로, 3분에서는 11%와 13%정도로 나타났으며 5분에서는 15%와 17%정도로 나타났다. Fig. 5, 6을 비교하여 보면 처리시간이 길수록 감량률의 증가폭이 130°C에서 처리한 경우가 120°C에서 처리한 경우보다 크게 나타났으며 NaOH농도 변화에 따른 감량률의 증가폭이 더욱 현저하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

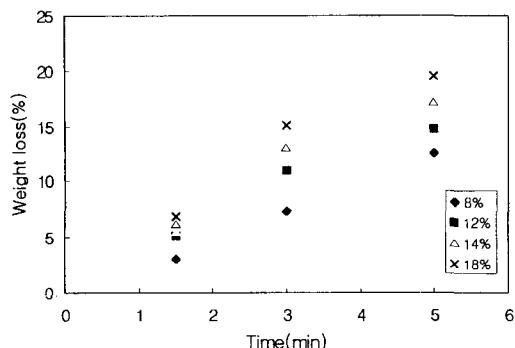


Fig. 6. Weight loss of samples against treated time in various concentration of NaOH solution at wet curing temperature 130°C.

따라서 본 실험에서 사용한 시료의 Co-PET를 적절하게 용출(13.5%) 하기 위하여서는 120°C에서 wet curing한 경우에는 NaOH농도 8%, 12%에서는 처리시간이 5분이상이 필요하나 14%의 경우엔 3~5분, 18%경우는 3분정도가 필요함을 알 수 있

고 130°C에서 wet curing한 경우에는 NaOH농도 8%에서는 5분이상이 필요하나 12%, 14%의 경우엔 3~5분, 18% 경우는 3분 이하에서도 Co-PET 용출(13.5%)이 가능함을 알 수 있다.

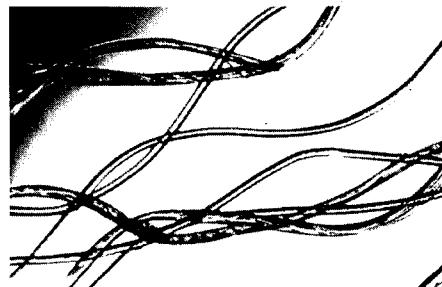
3.4 시험포의 위사 표면 사진

Fig. 7의 a)는 미처리 시험포의 위사 표면의 편광현미경 사진을 나타낸 것으로서 고수축사와 해도사가 함께 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7의 b)는 Co-PET 감량률이 5.2%인 경우의 전자현미경 사진을 나타낸 것이며 해도사의 sea부분이 용출되면서 island부분의 분리가 초기 단계로 이루어지고 있음을 알 수 있다.



a) Untreated sample



b) Weight loss 5.1%

Fig. 7. Microphotograph of samples.

Fig. 8의 a)는 7.3%의 감량률인 경우를 나타낸 것인데 해도사의 sea부분이 더욱 많이 용출 되면서 island 부분의 분리가 Fig. 7 b)의 용출률 5.2% 경우보다 더욱 많이 진행되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8의 b)는 시료의 감량률이 10.9%인 경우를 나타낸 것인데 해도사의 sea부분이 용출이 되면서 island 부분의 분리가 거의 이루어지고 있으나 아직까지 일정 부분의 island가 완전히 분리되는 못하고 있음을 알 수 있다.

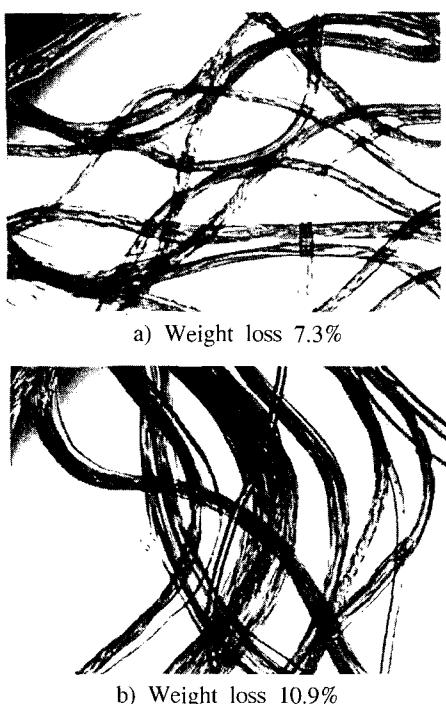


Fig. 8. Microphotograph of samples.

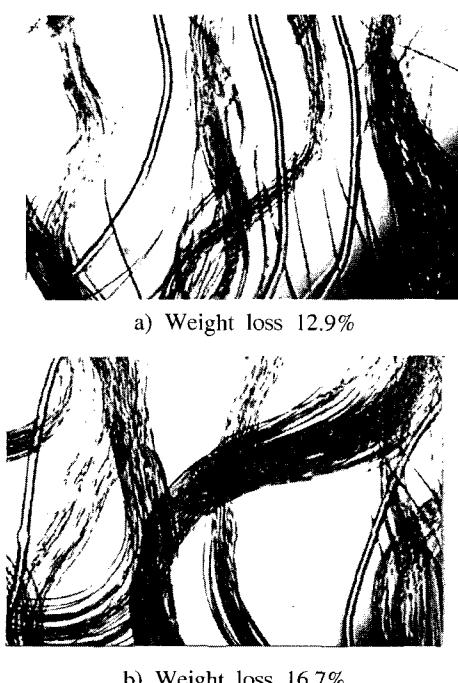


Fig. 9. Microphotograph of samples.

Fig. 9의 a)는 12.9%의 감량률인 경우의 편광현미경 사진을 나타낸 것으로서 해도사가의 sea부분이 거의 용출되어 island의 분리가 잘 이루어 졌음을 알 수 있다. Fig. 8, 9에서 나타난 짙은 사는 시험에 사용된 시험포의 위사에 복합된 고수축사 일부분이 나타난 것이다.

Fig. 9의 b)는 시료의 분해율이 16.7%인 경우를 나타낸 것인데 감량이 너무 많이 일어나서 해도사의 sea부분이 모두 용출이 되어 island의 분리가 완전히 이루어 졌을 뿐만 아니라 island와 고수축사도 어느 정도 감량이 일어났음을 알 수 있다.

3.5 시료의 인장특성

Fig. 10의 a)는 120°C에서, Fig. 10의 b)는 130°C에서 처리한 시료의 인장에너지(WT)의 변화를 처리시간에 따라 NaOH 농도별로 나타낸 것이다. 여기서 보면 처리시간이 길수록 알칼리 농도가 높을수록 WT는 증가하고 있음을 알 수 있다.

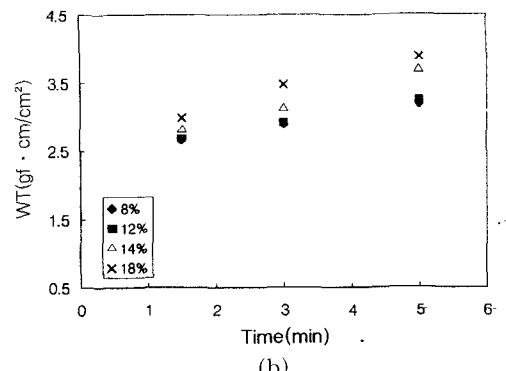
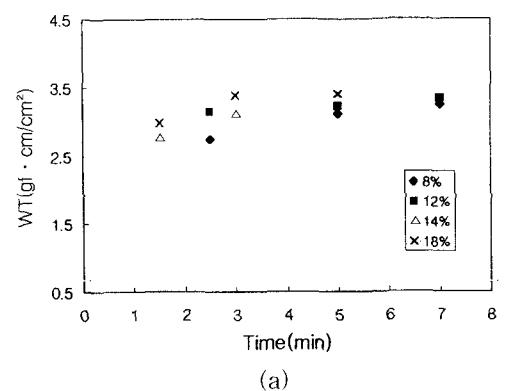


Fig. 10. Tensile energy(WT) of samples against treated time in various concentration of NaOH solution ; (a) 120°C, (b) 130°C.

Fig. 10 a)의 120°C에서 처리한 경우는 처리시간 3분까지는 NaOH농도에 관계없이 WT가 증가하나 처리시간 3분 이상에서는 거의 평행에 도달하고 있음을 알 수 있다. b)의 130°C에서 처리한 경우는 시간의 경과와 더불어 WT는 증가하고 있으며 증가의 폭은 알칼리 농도가 8%, 12%에서는 거의 비슷한 값으로 증가하고 있으나 14%, 18%에서는 처리 시간에 따른 WT의 증가폭이 커지고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 Fig. 5, 6의 결과와 함께 생각하여 보면 해도사의 sea부분이 120°C보다 130°C에서 시간이 지남에 따라 더욱 많이 용출 제거되어 위사의 공간이 넓어져서 인장에 따른 변형이 증가한 결과^{12,13)}로 생각된다. 120°C에서 NaOH농도 14%, 18%로 5분 처리한 경우는 WT가 3.0($\text{gf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)정도로 나타났으나 130°C, NaOH농도 14%, 18%로 3분 처리한 경우에 WT가 4.0($\text{gf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)정도로 나타났다.

Fig. 11의 a)는 120°C에서, b)는 130°C에서 처리한 시료의 인장회복률(RT)의 변화를 NaOH 농도

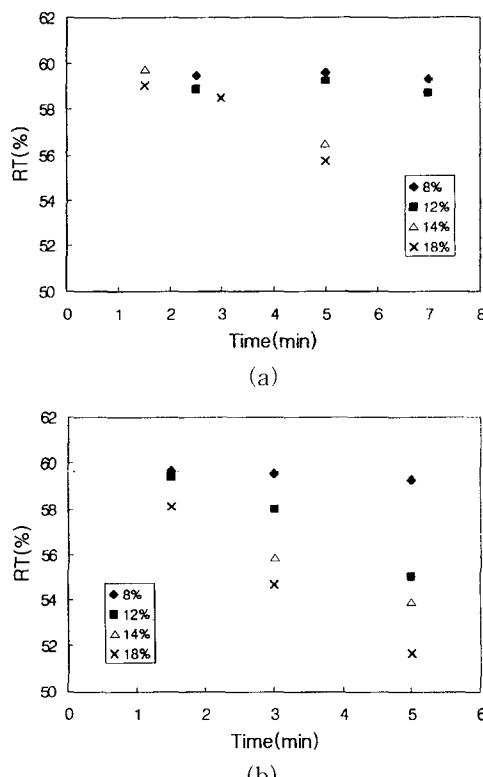


Fig. 11. Tensile resilience(RT) of samples against treated time in various concentration of NaOH solution ; (a) 120°C, (b) 130°C.

별로 나타낸 것이다. 전체적으로 볼 때 처리시간이 길수록 처리농도가 낮을수록 감량률이 증가할수록 인장 회복도는 낮게 나타나고 있어 WT의 경향과는 음(-)의 경향을 나타나고 있음을 알 수 있다. Fig. 11의 a)인 120°C에서 처리한 경우는 알칼리 농도 8%, 12%에서 시간변화에 따른 RT의 변화는 거의 비슷하게 나타나나 14%, 18%농도에서는 처리시간이 경과함에 따라서 RT의 감소가 뚜렷이 나타나고 있다. Fig. 11, b)의 130°C에서 처리한 경우는 농도 8%에서는 시간변화에 따른 RT의 변화는 거의 나타나지 않으나 그 이상의 농도에서는 처리시간이 경과함에 따라서 RT의 감소가 뚜렷이 나타나고 있고 알칼리 농도 18%에서는 감소의 경향이 더욱 크게 나타나고 있다.

4. 결 론

PET/Co-PET Sea-Island type microfiber로 제조된 직물의 초극세사화를 위하여 Co-PET를 용출, 제거하기 위한 최적 조건 등을 조사함과 동시에 이들의 변화에 따른 직물의 물리적 특성 등을 비교 검토하여 작업 현장에 실질적인 자료를 제공하기 위한 목적으로 경사 75/36(DTY)와 위사는 (PET/CO-PET, Sea-Island type microfiber) 0.05d, 36분 할사+40/24(고수축사)인 130/48 복합ITY사로 제작된 능직물을 이용하여 소정의 NaOH농도, 소정의 steam온도와 소정의 시간으로 용출 처리한 후 이들의 변화조건에 따른 Co-PET의 감량률 변화와 인장성질을 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험에서 사용한 시료의 Co-PET를 적절하게 용출(13.5%) 하기 위해서는 120°C에서 wet curing한 경우에는 NaOH농도 8%, 12%에서는 처리시간이 5분 이상이 필요하나 18% 경우는 3분 정도가 필요하다.
2. 130°C에서 wet curing한 경우는 농도 12%, 14%의 경우엔 3~5분, 18% 경우는 3분 이하에서도 Co-PET 용출이 가능하였다.
3. 알칼리 농도가 높을수록 WT는 증가하고 있음을 알았고 120°C에서 처리한 경우는 처리시간 3분 이상에서는 거의 평행에 도달하였다.
4. 130°C에서 처리한 경우는 알칼리 농도가 8%, 12%보다 14%, 18%에서 처리 시간에 따른 WT의 증가폭이 크게 나타났다.
5. RT의 변화는 120°C에서 처리한 경우 알칼리 농도 8%, 12%에서, 130°C에서는 농도 12%에서 시간변화에 따른 RT의 변화는 거의 비슷

하게 나타나나 그 이상의 알칼리 농도에서는 처리시간이 경과함에 따라서 RT의 감소가 뚜렷히 나타났다.

참고문헌

1. 超極細纖維の新商品, 1989, 08, 大阪CMC.
2. 추출형 복합섬유, 한국등록특허 084419.
3. 岡本三宣, “最新の紡絲技術”, 纖維學會編, 高分子刊行會(1992).
4. 宮体, 体宮, “新合纖纖維材料入門”, 日刊工業新聞社(1995).
5. T. Hongu and G. O. Phillips, “New Fibers”, Ellis Horwood, New York(1990).
6. 最新の衣料素材, 日本纖維學會(1993).
7. 직물, 패션 및 원사개발 동향 설명회, 한국화 섭협회(1999).
8. CONJUGATED FILAMENT, U. S. Patent 5395693.
9. 추출형 복합섬유, 한국등록특허 082915.
10. M. Okamoto, In tomorrow's Ideal and Profits : Polyester 50 years of Achievement Textile Institute, Manchester, p.108(1993).
11. J E Berkowitch, In tomorrow's Ideal and Profits : Polyester 50 years of Achievement Textile Institute, Manchester, p.112(1993).
12. Mitsuo Matsudaira and Masau Mitsui, J. Text. Inst., **83**, 144(1992).
13. Sachiko Sukigara J. Textile Machinery Society of Japan, **38**, 11(1985).