

BTCA로 방추가공된 면직물의 미세기공구조 측정 A Study on the Micropores of BTCA Finished Cotton Fabrics

서울대학교 생활과학대학 의류학과
최연주·유효선

Dept. of Clothing and Textiles, Seoul National University
Yeon Joo Choi · Hyo Seon Ryu
(2002. 3. 22 접수)

Abstract

Cotton fabrics were treated with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid(BTCA) to impart durable press performance, which is formaldehyde-free DP finishing reagent. The pore structures of BTCA treated cottons were compared using a reverse gel permeation chromatographic technique(reverse GPC). A series consisting 4 kinds of water soluble sugars was used to study the elution characteristics of columns prepared from cotton fibers. From these data, differences in pore size distribution in the control and BTCA treated cottons were distinguished.

BTCA crosslinks cellulose molecules provided wrinkle resistance to the treated cotton fabrics through ester linkages. Although crosslinking of cotton with BTCA reduced accessible internal volume across the entire range of pore size, differences in large pores were larger than in small pores. BTCA treated cotton exhibited reductions over 40% in large pore sizes.

Key words: BTCA treated cotton, reverse GPC, micropore, pore size distribution; BTCA 처리면직물, 역상 겔 퍼미에이션 크로마토그래피, 미세기공, 기공크기분포

I. 서론

면직물은 흡습성이 좋아서 착용감이 좋고, 습윤강도가 좋아서 세탁이 용이하므로 실용적인 섬유로 모든 의류소재로 사용되고 있다.¹⁾ 그러나, 면을 구성하는 셀룰로오스는 비교적 약한 수소결합에 의해 분자구조가 유지되므로 구김이 잘 생기고, 이로 인해 형태안정성이 나쁜 단점을 가지고 있다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해서 면직물에는 방추가공을 한다. 방추가공은 면섬유 내의 비결정 영역에 화학적 가교를 형성시

키므로 면직물 내의 기공 구조는 변하게 된다.²⁻⁶⁾

기공은 섬유 내의 빈 공간을 의미하며, 일반적으로 직물에는 실과 실사이, 섬유와 섬유사이 및 섬유 내에 기공이 존재한다. 기공은 직물의 절연성, 액체의 흡수성 및 촉감 등에 영향을 미치는 인자이다. 또한, 직물의 염색 및 가공에 큰 영향을 미치는 인자 중 하나이기도 하다.⁷⁾

기공의 구조는 크기와 분포로 규명하고 있는데, 기공은 크기에 따라 20Å 이하인 것은 마이크로 포어(micropore)라 하고, 20-500Å 인 것은 메조 포어(mesopore), 500Å 이상인 것은 매크로 포어(macropore)라고 한다.⁸⁾ 직물의 경우, 실과 실사이, 섬유와 섬유사이에 존재하는 기공은 매크로 포어, 섬유 내에 존재하는 기공은 마이크로 포어에 속한다.⁷⁾

* 본 논문은 2002학년도 서울대학교 생활과학연구소의 일부 연구비 지원으로 수행되었음

방추가공에 의한 기공구조의 변화를 측정하기 위해서 지금까지는 기공도(%), 평면기공율 및 공기투과도 등을 측정하였으나, 이들 결과는 전체적인 기공도만을 제시할 수 있다. 한편, 직물의 흡수속도 및 흡수량 조절에 관련된 특성들을 설명하기 위해서는 기공의 크기나 분포를 측정하여야 한다. 기공의 크기나 분포를 측정하는 방법에는 최소기포압력법과 액체유출법 등이 있다. 최소기포압력법은 기공의 협류의 크기나 빈도분포를 측정하고,^{7,9} 액체유출법으로는 기공의 구조가 보존된 상태에서 기공의 크기나 분포를 측정하기도 한다.¹⁰⁻¹² 그러나, 이들 측정방법으로는 직물의 미세기공을 측정하기는 어렵다.

기공의 크기나 분포를 측정하는 방법 중에서 직물의 미세기공을 측정하는 방법에는 겔 퍼미에이션 크로마토 그래피(GPC)법을 응용한 역상 겔 퍼미에이션 크로마토 그래피법(reverse GPC)법이 있다.¹³⁻¹⁵ Bertoniere 등¹⁶은 reverse GPC법을 이용하여 방추가공제의 종류에 따른 기공구조의 변화를 측정하였고, 이외에 촉매의 종류에 따른 방추가공직물의 기공구조 변화를 살펴본 연구도 있다.¹⁷

이와 같이 직물의 미세기공은 직물의 염색 및 가공 분야에 있어서 중요한 기초자료를 제공해 줄 수 있으므로, 방추가공에 따른 미세기공의 변화를 살펴보면 염색성의 변화도 예측할 수 있을 것이다. 그러므로, 본 연구에서는 방추가공제로 포름알데히드를 발생시키지 않는 BTCA(1,2,3,4-butanetetra carboxylic acid)를 사용하여 면직물을 처리할 때, BTCA의 처리농도에 따라 변화되는 면섬유 내의 미세기공의 크기나 분포변화를 살펴보기 위해서 reverse GPC법을 사용하였다. 또한, 방추가공직물의 액체의 흡수성질을 살펴보기 위해서 수분율과 수분흡수성도 함께 측정하였다.

II. 실험 방법

1. 면직물의 BTCA 가공⁸⁾

가공액은 BTCA(Aldrich)의 농도를 3%, 6% 및 9%로 변화시키고, 이때 촉매(sodium hypophosphite)의 농도는 BTCA 농도에 대해 몰비가 1.5배가 되도록 조정하였다. 여기에 습윤제(triton x-100)는 0.1%(owb)가 되도록

첨가하여 가공액을 만들어서 면직물을 침지하였다. 침지 후, 젖은 상태에서의 픽업이 70%가 되도록 링거로 여분의 액을 제거하고, 85°C에서 5분간 건조한 후, 180°C에서 90초간 증열처리하여 증류수로 여러 번 수세하고, 다시 85°C에서 5분간 건조하고 자연건조 시켰다.

2. 직물내 BTCA 함량 분석

1) 적외선 분광분석¹⁸⁾

FT-IR 분광분석기(Bomem DA8)를 사용하여 BTCA 처리농도에 따른 면직물 내의 BTCA 함량을 측정하였다. 이때, 분해능은 4cm⁻¹로 하였다. 방추가공된 면직물을 0.1N 염산 용액에서 4시간 교반한 뒤, 수세하여 건조시키고, 직물 분쇄기를 이용하여 분쇄하였다. 분쇄된 직물에 KBr을 혼합하여 고르게 섞어준 후, 직경 1cm 가량의 디스크를 만들어 측정하였다.

2) 알칼리 적정¹⁹⁾

면직물을 분쇄하여 건조시키고, 무게를 측정하였다. 분쇄된 면직물 1~2g을 200ml 증류수에 넣고, 페놀프탈레인 용액 1~2 방울을 떨어뜨렸다. 이 용액에 0.1N 수산화나트륨 용액 10ml를 넣고, 상온에서 30분간 교반하였다. 이때, 지시약의 색이 없어지면 다시 위의 과정을 반복하였다. 교반한 용액을 0.01N 염산 용액으로 적정한 뒤, 다시 0.1N 수산화나트륨 용액으로 역적정하여 직물내 카르복시기의 함량(mmol/g fabric)을 측정하였다.

3. 개각도 측정

KS K0550에 따라 Monsanto wrinkle recovery tester를 사용하여 경사방향과 위사방향의 개각도를 각각 측정하여 평균치를 구한 다음, 경위사 방향의 값을 합하여 나타내었다. 이때, 컨디션 상태에서의 개각도를 측정하기 위해서 20°C, 65% RH에서 24시간 이상 시료를 방치하였다.

4. 내부구조의 측정

1) 수분율¹⁹⁾

직물의 수분율은 오븐 건조법에 의해서 측정하였

다.

2) 수분흡수성¹⁹⁾

면직물을 잘게 자른 뒤, 물에 24시간 침지한 후, 과량의 물을 제거하고 원심력이 1300g가 되도록 하여 원심 분리하였다. 건조 전·후의 무게차로 수분흡수성을 측정하였다.

5 미세기공의 측정^{16, 20)}

처리 면직물을 직물 분쇄기를 이용하여 20- 및 40-, 60-, 80- 메쉬스크린에 연속적으로 통과시켜 분쇄한 뒤, 증류수에 넣어 슬러리를 만들었다. 면슬러리를 안정화시킨 뒤, 칼럼에 주입하였다. 유속은 2.0ml/min이 되도록 조정하고, 칼럼에 텍스트란 및 분자량이 다른 당당류 - 스타키오스, 라피노오스, 말토오스, 글루코오스 - 4% 용액을 각각 0.2ml씩 주입한 뒤, 용리되는 양을 분획분취기를 이용하여 분당 1ml씩 시험관에 받았다. 시험관에 모인 용리액은 발색시약을 이용하여 발색시킨 뒤, 분광분석기를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 흡광도 측정결과로 최대 흡수되는 부분의 부피를 용리부피, V_e 로 정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. BTCA처리에 따른 직물내 BTCA의 함량변화

1) BTCA 함량

면직물을 BTCA로 처리하면 BTCA의 분자내 카르복시기와 면 셀룰로오스의 하이드록시기 사이에 에스테르 결합이 이루어지면서 면섬유 내에 가교가 형성된다. Fig.1은 1600cm⁻¹에서 2000cm⁻¹ 범위에서의 적외선 분광분석을 통해 BTCA로 처리한 면직물에 BTCA가 어느 정도 함유되어 있는지를 살펴본 결과이다. 에스테르와 카르복시기 내의 카르보닐기의 신축은 1750~1735cm⁻¹에서 나타난다.^{21, 22)}

컨트롤 직물은 1730cm⁻¹부근에서 피크가 나타나지 않는 반면, BTCA 처리 면직물은 1730cm⁻¹에서 피크가 나타났으며, 피크 강도는 BTCA의 처리농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, BTCA의 처

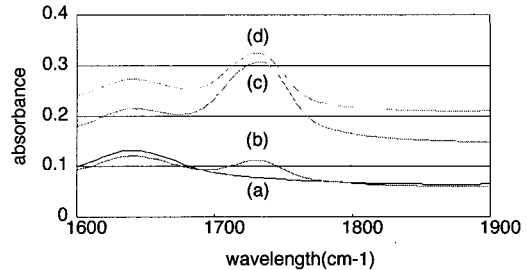


Fig.1 Infrared spectra of BTCA treated cotton after 0.1N HCl treatment
(a) control cotton
(b) 3% BTCA treated cotton
(c) 6% BTCA treated cotton
(d) 9% BTCA treated cotton

리농도가 증가하면, 섬유내 에스테르 결합량과 카르복시기의 함량이 증가함을 알 수 있다.

2) 카르복시기 함량

Table 1은 BTCA 처리직물에서 알칼리 적정방법으로 측정된 미반응 카르복시기의 함량을 나타낸 것이다. 가공액의 BTCA 함량이 증가할수록 처리직물에 더 많은 미반응 카르복시기가 존재함을 알 수 있다.

BTCA 처리 전·후의 무게증가량을 직물내에 함유된 BTCA의 함량으로 보았을 때, BTCA 함량으로 면직물에 함유된 카르복시기의 함량을 계산한 뒤, 이 값과 Table 1에 제시된 미반응 카르복시기의 함량의 차이로부터 BTCA 처리면직물 내의 에스테르 함량을 계산하면 Fig.1의 1730cm⁻¹에서 나타나는 카르보닐 피크 강도의 변화와 동일한 경향을 보였다.

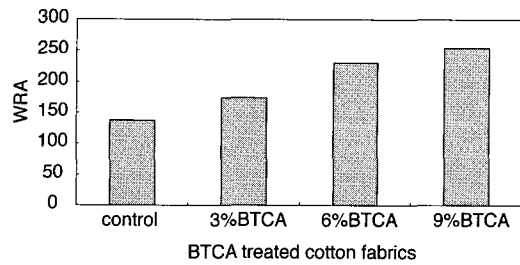
Table 1. Pendant carboxyl group & ester group contents of BTCA treated cotton fabrics

Fabric	content of pendant carboxyl group(mmol/g cotton)	content of ester group (mmol/g cotton)
control	0.028	0
3% BTCA	0.239	0.239
6% BTCA	0.424	0.447
9% BTCA	0.504	0.725

* 에스테르 함량은 계산에 의한 추정값임.

2. BTCA 처리에 따른 방추성의 변화

Fig. 2는 BTCA로 방추가공하였을 때, 방추성을 살펴 보기 위해 컨트롤 직물과 방추가공 직물의 개각도를 측정 한 결과이다. BTCA 처리에 의해 면직물 내에 형성된 가교는 공유결합에 의해 강하게 결합되어 있어서 외력에 의해 쉽게 끊어지지 않으므로 컨트롤 직물에 비해 방추가공한 직물의 개각도는 증가하였다.



* WRA : wrinkle recovery angles

Fig.2 Wrinkle recovery angles of BTCA treated cotton fabrics

3. BTCA 처리에 따른 미세기공의 변화

1) 미세기공의 크기 및 분포변화

Reverse GPC에서 직물의 용출특성을 살펴보기 위해 용질로 당을 사용하여 컨트롤 직물과 BTCA 처리 면직물의 시간에 따른 용리부피(elution volume)를 측정하였다. 사용된 용질의 특성은 Table 2와 같다.^{7, 23)}

Reverse GPC에서 BTCA 처리 면직물을 통과하는 당의 최대 용리부피, V_e 를 측정하면 섬유내 용질이 접근할 수 있는 내부부피(internal volume(V_i))를 측정할 수 있다. 또한, specific gel volume(V_g)와 internal water(V_w)로는 수분에 의한 팽윤력의 변화를 예측할

Table 2. Molecular probes used in reverse GPC

Molecular probe	Molecular weight	Molecular diameter(Å)
Dextran(void volume)	39,000	
Stachyose	666.6	14
Raffinose	504.4	12
Maltose	342.3	10
Glucose	180.2	8

수 있다. 계산식은 다음과 같다.

$$V_i = (V_e - V_0) / W$$

$$V_g = (V_i - V_0) / W$$

$$V_w = V_g - 0.629$$

여기에서 V_i : 접근 가능한 내부부피(ml/g)

V_g : 칼럼내의 섬유부피와 물부피의 합(ml/g)

V_w : 팽윤시 내부에 있는 물부피(ml/g)

V_e : 각 특정 기질에 대한 최대 용리부피(ml)

V_0 : 칼럼에 대한 전체 배제부피(텍스트란의 최대 용리부피)

V_i : 전체 칼럼의 부피

W : 칼럼내에 충전된 건조시 섬유의 무게

Fig. 3은 계산식에 의해 컨트롤 직물과 방추가공 면직물의 내부부피(V_i)를 계산한 뒤, 당의 분자크기에 따른 내부부피의 회귀선을 그린 그림이다. 면직물을 BTCA로 방추가공하면 각 분자직경에 대한 내부부피는 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig.3에서 크기가 작은 기공에서 일어나는 변화를 반영하기 위해서 2Å에서 V_2 값(V_2)를 측정하였다. 이때, V_2 는 섬유 내에 물분자가 접근할 수 있는 내부부피이다. 중간크기의 기공을 예측하기 위해서 10Å에서의 내부부피(V_{10})를 측정하였다. 이때, 10Å은 일반적인 가교체의 크기를 의미한다. 회귀선에서 $V_i = 0$ 인 점은 permeability limit(M_k)로 셀룰로오스 기공에 침투하지 못하는 가장 작은 분자크기를 의미한다. M_k 값으로 크기가 큰 기공에서의 변화를 알 수 있다. 그러나, 상대적인 접근성과 염색성을 비교하기 위해서는 M_k 보다는 임계크기의 염료분자에 대해 접근가능한 기공의 상대

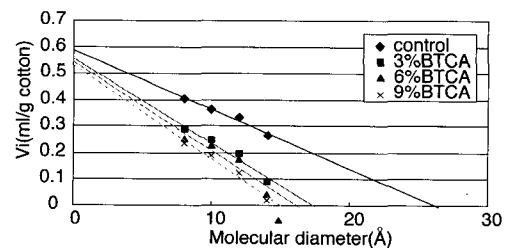


Fig. 3 Internal volume(V_i) of BTCA treated cotton

양을 측정하는 것이 중요하므로 큰 기공의 변화를 살펴보기 위해서 15Å에서의 $V(V_{15})$ 값을 선택하였다. 15 Å은 용질로 당을 사용하였을 때, 모든 시료에 존재하는 M_x 값보다 작은 가장 큰 정수값이 된다.^{16,17)}

V_2, V_{10} 및 V_{15} 의 값은 Fig.4에 제시되어 있고, M_x 의 값은 Fig. 5에 나타나 있다. 방추가공에 의해 V_2, V_{10}, V_{15} 및 M_x 의 값은 감소하였고, 방추가공제의 처리농도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, BTCA 처리에 의해 각 분자크기에서의 접근 가능한 내부부피가 감소함을 알 수 있다. 이때, 방추가공제의 처리농도에 따라서 면직물 내 작은 크기의 기공변화를 나타내는 V_2 의 감소는 크지 않았다. 그러나, BTCA의 처리농도가 증가함에 따라 큰 기공의 변화를 나타내는 V_{15} 는 감소율이 크게 나타나는 경향을 보였다. 특히, 9% BTCA 처리 면직물은 V_{15} 에서의 내부부피는 거의 나타나지 않았다. 기공의 중간 크기의 변화를 반영하

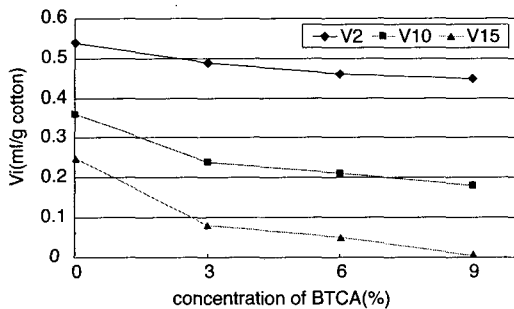


Fig. 4 The effect of concentration of BTCA on residual small(V_2), medium(V_{10}), and large pored(V_{15}) by elution of sugars.

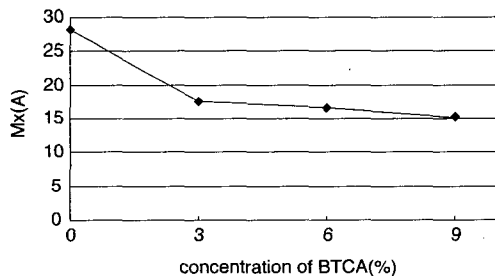


Fig. 5 The effect of concentration of BTCA on residual large pores(M_x) by elution sugars.

는 V_{10} 은 BTCA 처리농도 증가에 따라서 감소정도가 V_{15} 에서보다 적게 나타났다. 한편, M_x 값은 BTCA 처리에 의해 40%이상 크게 감소하였으며, BTCA의 처리농도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

2) 수분율과 수분흡수성

수분율은 면직물의 건조상태 또는 비팽윤 상태에서 섬유의 내부표면을 고찰하기 위해서 측정하였고, 수분흡수성은 면직물의 팽윤상태에서의 기공부피를 예측하기 위해서 측정하였다.²⁰⁾ Table 3은 BTCA 처리농도에 따른 수분율과 수분흡수성을 비교한 표이다.

BTCA 처리 면직물의 수분율과 수분흡수성은 BTCA의 처리농도가 증가함에 따라 섬유 내에 형성된 가교로 인해 미세기공의 크기에 따른 내부부피가 감소하여 점차 감소하였다. 그러나, 3, 6, 9% BTCA 처리 면직물에서는 농도가 높아질수록 가교에 비해 미반응 카르복시기의 함량이 크게 증가하므로 면직물의 친수성이 크게 감소하지 않는 경향을 나타내었다.

이때, 수분율의 변화는 크지 않은 반면, 수분흡수성의 변화는 크게 나타났다. 이로부터 BTCA 처리 면직물은 큰 기공의 변화가 더 크게 나타난다고 추정할 수 있다.

Table 3. Moisture related properties of BTCA treated cotton fabrics

Fabric	Moisture regain(%)	Water imbibition(%)
control	6.55	35.19
3% BTCA	6.14	25.28
6% BTCA	5.77	20.59
9% BTCA	5.97	24.41

3) Specific gel volume(V_g)과 Internal water(V_w)

Table 4는 reverse GPC에서 측정된 V_g 및 V_w 를 나타낸 표이다.

V_g 와 V_w 는 면섬유의 팽윤력과 관계 있는 값이다. 면직물을 BTCA로 처리하면 미세기공의 크기에 따른 내부부피가 감소하므로 면직물 내의 물의 침투 및 면직

Table 4. Column parameters

Fabric	V_g (ml/g cotton)	V_w (ml/g cotton)
control	1.058	0.429
3% BTCA	0.874	0.245
6% BTCA	0.825	0.196
9% BTCA	0.844	0.215

물의 물에 의한 팽윤을 저지하여 면직물의 팽윤력을 감소시켰다. 그러나, BTCA 처리농도가 높아지는 만큼 가교량의 증가는 둔화된 반면, 카르복시기 함량은 크게 증가하므로 미반응 카르복시기에 의해 팽윤이 증대된 것으로 생각할 수 있다. 이와 같은 경향은 Table 3의 수분율과 수분흡수성의 결과와 유사한 경향을 보였다.²⁰⁾

VI. 결 론

면직물을 BTCA로 방추가공하면 면직물의 미세기공의 구조는 변화한다. 방추가공에 의한 영향 중에서 BTCA 처리농도에 따라 달라지는 미세기공의 크기 및 분포변화를 살펴보기 위해서 reverse GPC를 이용하여 당의 분자직경에 따른 내부부피의 변화를 측정하였다.

1. BTCA 처리에 의해 면직물 내에 에스테르 결합에 의한 가교가 형성되므로 섬유 내에 에스테르 함량 및 카르복시기의 함량이 증가하고, 구김회복성도 향상되었다.

2. BTCA 처리 면직물은 접근가능한 내부부피는 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이때, BTCA의 처리농도가 증가함에 따라 작은 크기의 기공의 감소는 작으나, 큰 기공은 40%이상 크게 감소하였다.

3. 수분율 및 수분흡수성은 저농도의 BTCA 처리에 의해 크게 감소하나, BTCA 처리농도가 증가하는 만큼 감소하지 않는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 V_g 및 V_w 에서도 동일한 경향을 보였다.

참 고 문 헌

- 김성련, 피복재료학, 교문사, 46-53, 1993.
- Welch, C. M and Andrews, B. A. K, Ester Crosslinks a Route to High Performance Nonformaldehyde Finishing of Cotton, *Textile Chemist and Colorists*, 21(2), 13-19, 1989.
- Welch, C. M, Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-Free Durable Press Finishing Agents, Part 1: Catalyst, Additive, and Durability Studies, *Textile Research Journal*, 58(8), 480-488, 1988.
- Yang, C. Q, FT-IR Spectroscopy Study of the Ester Cross-Linking Mechanism of Cotton Cellulose, *Textile Research Journal*, 61, 433, 1991.
- Yang, C. Q, Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydrides as the Intermediate for the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids, I: Identification of the Cyclic Anhydride Intermediate, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Ed., 31, 1187, 1993.
- Rowland, S. P and Brannan, M. A. F, Mobile Ester Cross Links for Thermal Creasing of Wrinkle-Resistant Cotton Fabrics, *Textile Research Journal*, 38(6), 634, 1968.
- Rebenfeld, L, Miller, B and Tyomkin, I, Pore Structure in Fibrous Networks as Related to Absorption, in *Modern Textile Characterization Methods*, M. Raheel ed., Marcel Dekker, Inc., 1996.
- Gregg, S. J and Sing, K. S. W, Adsorption Surface Area & Porosity, Academic Press, 1982.
- Heilweil, H. G, Determining Number Distributions of Pore Throat Size in Fibrous Structure, Note on Research, No.385, Textile Research Institute ed., 1986.
- Miller, B, and Tyomkin, I, An Extended Range Liquid Extrusion Method for Determining Pore Size Distributions, *Textile Research Journal*, 56, 35, 1986.
- Miller, B and Tyomkin, I, Spontaneous Transplanar Uptake of Liquids by Fabrics, *Textile Research Journal*, 54, 706, 1984.
- 이동화 · 여숙영 · 김은애, 액체유출법에 의한 폴리에스테르 직물의 기공크기 및 분포측정, *한국의류학회지*, 21(1), 206-216, 1997.
- Rabek, J. F, Exclusion Chromatography, in *Experimental*

- Methods in Polymer Chemistry, Jhon Willy & Sons, 419, 1980.
14. 마석일, 원영무 공역, 섬유 고분자 측정기술, 섬유학회 (일본) 편저, 기전연구사, 96, 1991.
 15. Skoog, D. A, West, D. M & Holler, F. J, 분석화학, 박기채 외역, 제6판, 탐구당, 551, 1998.
 16. Bertoniere, N. R & King, W. D, Pore Structure of Cotton Fabrics Crosslinked with Formaldehyde—Free Reagents, *Textile Research Journal*, 62(6), 349, 1992.
 17. Bertoniere, N. R, Effect of Catalyst on the Pore Structure and Performance of Cotton Cellulose Crosslinked with BTCA, *Textile Research Journal*, 64(5), 247, 1994.
 18. 임정남 · 이의소 · 고석원, BTCA에 의한 폴리에스테르/면 혼방직물의 DP가공, 한국섬유공학회지, 34(8), 517—528, 1997.
 19. Bertoniere, N. R, Martin, L. F, Blouin, F. A and Rowland, S. P, Alteration of the Pore Structure of Cotton by the Wet—Fixation Durable—Press Process, *Textile Research Journal*, 42(12), 734, 1972.
 20. Dubois, M, Gilles, K. A, Hamilton, J. K, Rebers, P. A and Smith, F, Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substance, *Analytical Chemistry*, 28(3), 350—356, 1956.
 21. Pavia, Lampman, and Kriz, 분광학적 분석입문, 문석식, 박만기, 이용문 조정형 공역, 제2 판, 자유아카데미, 31, 2000.
 22. Fessenden, R. J and Fessenden, J. S, Organic Chemistry, 3rd Ed., 313, 1986.
 23. Stone, J. E and Scallan, A. M, A Structural Model for the Cell wall of Water Swollen Wood Pulp Fibers based on their Accessibility to Macromolecules, *Cellulose Chem. Technol.*, 2 : 343, 1968.
 24. Honold, E. A and Grant, J. N, Sorption of Cotton Progressively Crosslinked by the Pad-Dry-Cure, Mild Cure, Poly-Set, and Wet-Fix Processes, *Textile Research Journal*, 41, 52, 1971.
 25. Welo, H. M, Ziffle, H. M and McDonald, A. W, Swelling Capacities of Fibers, Part II : Centrifuge Studies, *Textile Research Journal*, 22, 261, 1952.