

유연한 곁가지 말단에 이온성 작용기를 가지는 양이온성 수분산 PU의 제조와 물성

김동민 · 방문수 · 김형중[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부

(2006년 1월 6일 접수, 2006년 1월 25일 채택)

Preparation and Properties of Water-borne PU Having Ionic Center onto Flexible Side Chain

Dong-Min Kim, Moon-Soo Bang, and Hyung-Joong Kim[†]

Department of Advanced Material Engineering, College of Engineering,

Kongju National University, Chungnam, 314-701, Kongju, Korea

(Received January 6, 2006; Accepted January 25, 2006)

요 약: 세 개의 isocyanate작용기를 가지는 IP-75[®]와 하나의 hydroxyl작용기를 가지는 여러 가지 amino alcohol을 ionomer로 이용하여 수분산에 필요한 ionic center가 측쇄에 위치하는 양이온성 수분산 polyurethane (PU)을 합성하였다. NCO/OH몰 비, ionomer의 종류 및 중화제의 종류에 따라 수분산 PU의 입도, 점도, 분산안정성, 접촉각, 표면에너지, T_g , 그리고 접착강도의 변화를 알아보았다. 제조된 수분산 PU는 주쇄에 ionic center를 가지는 양이온 수분산 PU보다 더 작은 입도를 가지며 분산안정성도 우수함을 확인하였다.

Abstract: Three isocyanate groups of IP-75[®] and one hydroxyl group of various amino alcohols were applied for preparing cationic type water-borne polyurethane (PU) having ionic center onto flexible side chains. Average particle size, dispersion stability, viscosity, contact angle, surface energy, glass transition temperature (T_g), and adhesion strength of prepared water-borne PUs were measured and analyzed with different NCO/OH mol ratios, ionomers, and neutralizing agents. It was characterized that the prepared PU has a smaller particle size and a better dispersion stability than the conventional cationic water-borne PU containing ionic centers onto main chains.

Keywords: cationic, water-borne, polyurethane, ionic center, side chain

1. 서 론

대부분의 전통적인 코팅제는 유기 용매를 사용하는 용액중합법에 의해 제조되어 왔다. 그러나 유기 용매를 사용하여 제조된 코팅제는 제조 및 현장 적용과정에서 유해한 용매의 방출로 인하여 환경적인 문제를 야기 시킨다. 1980년대부터 환경오염에 대한 인식과 관심이 커짐에 따라 일반 사람들 또한 인식이 달라지고 정부에서도 용제사용에 따른 규제에 대한 발표가 대두되면서 기존의 코팅제와 접착제는 수성화 또는

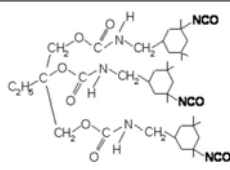
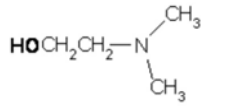
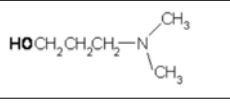
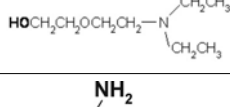
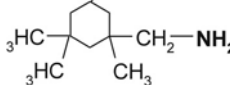
수분산화로 진행되고 있는 것이 현 상황이다[1-6].

현재 양이온성 수분산 PU의 연구에 대한 것은 ionomer로서 N-methyl diethanol amine (MDEA)를 사용하고 강제유화법에 대한 연구들이 대부분이다[7-10].

하지만 MDEA를 ionomer로 사용한 양이온성 수분산 PU의 경우 입도가 크고 분산안정성도 감소하는 단점이 있으며 이온성 작용기가 PU 분자주쇄의 하드세그먼트(hard segment)에 존재하게 된다. 이와 같이 주쇄의 하드세그먼트에 위치한 이온성 작용기는 분자구조상 이온성 작용기가 수분산시 형성되는 PU 마이셀(micelle)의 표면으로 분포하기가 어려워지게 되고 그에 따른 분산안정성과 균일한 입도분포가 불리하게

[†] Corresponding author: e-mail: hyungjk@kongju.ac.kr

Table 1. Materials Used for Experiments of Water-borne PU

Reagent name	Molecular structure	Company	Molecular weight (g/mol)
IP-75 [®]		Aekyung	801.05
DMEA		Aldrich	89.14
DMAP		Aldrich	103.17
DEEA		TCI	161.24
IPDA		Aldrich	170.3

내었다. 투입량에 있어서 IP-75[®]:amino alcohol의 몰 비는 1:0.88로 고정하였다. IP-75[®]는 trimethylol propane (TMP)과 IPDI를 1:3의 몰 비로 반응시켜 만들어진 물질이다. 하지만 IP-75[®]는 생산과정 상 IPDI를 과량 투입하여 반응을 시키기 때문에 NCO%를 확인하여 IP-75[®]의 정확한 양을 알아 내야할 필요가 있다. IP-75[®]의 분자량은 801.05 g/mol이고 IP-75[®]를 NCO정량하여 얻은 NCO%는 14.89%이므로 작용기수는 2.88이 된다. 앞의 작용기수로 계산된 IP-75[®] 내의 순수한 IP-75[®]: IPDI의 몰 비는 0.88:0.12이며 이때의 중량분율은 0.96:

0.04이다. 이 중량분율을 계산하여 IP-75[®]와 amino alcohol의 몰 비와 NCO/OH 몰 비,쇄연장제(chain extender)와의 몰 비를 계산하여 실험하였다. 중화제는 amino alcohol과 동일한 몰 비로 투입하였고 solid content는 25%가 되도록 하였으며 IP-75[®]:쇄연장제의 몰 비는 1:0.75로 몰 비를 고정시켰다.

2.3. 양이온성 수분산 PU의 분석

2.3.1. 이소시아네이트 작용기(-NCO)의 함량분석

수분산 PU의 제조에서 반응 도중 반응물내의 이소시아네이트 작용기의 함량변화를 FT-IR을 이용하여 확인하였다. 반응물은 수분과 민감하게 반응하기 때문에 KRS-5 disc 위에 도포하고 60°C 오븐 안에서 건조하였다. 이를 FT-IR Spectrum 1000 (Perkin Elmer)을 이용하여 resolution 2 cm⁻¹로 6회 scan하여 2263 cm⁻¹에서 나타나는 NCO작용기 흡수피크의 흡수량으로 확인하였다.

또한 수분산 PU의 제조에서 반응단계마다 이소시아네이트의 함량을 보다 정확하게 알아내기 위하여 ASTM D2572-97방법에 따른 NCO 역적정법으로 확인하였다.

2.3.2. 입도측정

입도측정은 Photal PAR-III (Otsuka electronics)를 이용하여 Dynamic Light Scattering (DLS) method로 측정하였다. Basic condition은 clock rate 8 (μsec), corre.channel 1024 (channel), accum times 200으로 설정하였으며 pin-hole selector는 Φ 0.1로 하였다. Cell안에 증류수를 채우고 피펫을 이용하여 수분산 PU를 소량 넣은 후 충분히 흔들어 준 다음 cell chamber안에서 3분간 안정화시킨 후 상온(25°C)에서 측정하였다.

2.3.3. 점도측정

점도 측정은 DV-II Blookfield viscometer로 3번 스피ndl을 사용하여 25°C에서 측정하였다.

Table 2. Naming of Synthesized Water-borne PU

Sample name	IP-75 [®] : amino alcohol (mol ratio)	NCO/OH mol ratio	Applied amino alcohol	Chain extender	Neutralizing agent
IPU-1	1 : 0.88	1.07	DMEA	1,4-BD	AA
IPU-2	1 : 0.88	1.07	DMAP	1,4-BD	AA
IPU-3	1 : 0.88	1.07	DEEA	1,4-BD	AA
IPU-4	1 : 0.88	2	DMEA	1,4-BD	AA
IPU-5	1 : 0.88	1.14	DMEA	1,4-BD	AA
IPU-6	1 : 0.88	1	DMEA	1,4-BD	AA
IPU-7	1 : 0.88	2	DMEA	EDA	AA
IPU-8	1 : 0.88	2	DMEA	IPDA	AA
IPU-9	1 : 0.88	2	DMEA	1,4-BD	HCl
IPU-10	1 : 0.88	2	DMEA	1,4-BD	FA

2.3.4. 분산안정성(Dispersion Stability) 측정

수분산 PU의 탁도(haziness)와 색(color)을 확인하여 반응후의 분산안정성을 측정하였다. 제조된 수분산 PU를 충분히 교반한 후 culture tube에 담아 60°C 오븐에 방치한 다음 이를 24시간마다 반응물의 분산상 변화를 육안으로 관찰하여 확인하였고 상분리가 일어나거나 침전물이 생성되는 시간으로 장시간에 걸친 분산안정성을 측정하였다.

2.3.5. 접촉각(Contact Angle) 및 표면에너지(Surface Energy) 측정

슬라이드글라스에 도포한 수분산 PU를 100°C 오븐에서 충분히 건조시킨 다음 생성된 PU 필름 위에 deionized water의 미세방울을 형성한 후 SEO사의 접촉각 측정기 CT-A400를 이용하여 접촉각 및 표면에너지를 측정하였다.

2.3.6. Glass Transition Temperature (T_g) 측정

수분산 PU를 필름 캐스팅하고 70°C 감압오븐에서 충분히 건조시킨 후 differential scanning calorimetry (DSC)를 이용하여 T_g 를 확인하였다. 온도범위는 -40~100°C, 승온속도는 10°C/min 그리고 질소분위기하에서 측정하였다. DSC기기는 DSC 2010 (TA instruments)를 사용하였다.

2.3.7. 접착강도시험

버핑(buffing)한 20 × 100 × 4 mm³ 규격의 SBR고무를 P-65 (Sang-shin)로 프라이머 처리하였다. 수분산 PU에 경화제(polyaziridine)를 고형분의 1 wt% 첨가하고 프라이머 처리된 두 개의 SBR시편에 일정량을 고무 도포한 후 100°C 오븐에서 충분히 건조시키고 두 개의 SBR시편을 접착시킨 후 핸드롤로 압착하였다. 압착한 시편을 100°C 오븐에서 5시간 건조시킨 다음 H25KS-0143 (H.T.E. England)을 이용하여 180° 박리강도법으로 접착강도를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 수분산 PU의 합성

Figure 2는 수분산 PU의 제조 단계에 따른 NCO 피크의 변화를 보여주는 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 2를 보면 2263cm⁻¹에서 나타나는 NCO 흡수피크로 IP-75[®]의 이소시아네이트가 DMEA, PTMG1000 그리고 쇠연장제와 반응함에 따라 점진적으로 감소하는 것을 확인하였다. 그리고 수분산 단계에서는 NCO 흡수피크가 완전히 사라졌다. 따라서 이와 같이 NCO 흡수

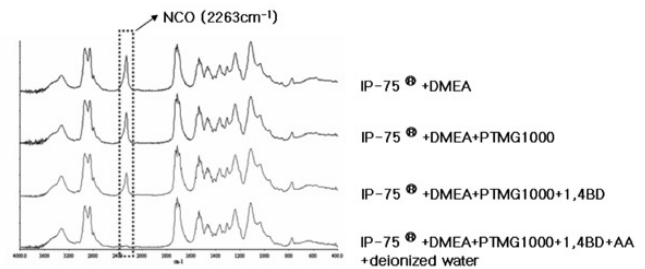


Figure 2. FT-IR spectra for each reaction step.

피크의 변화로부터 성공적으로 설계한 구조를 가지는 수분산 PU가 합성되었음을 확인하였다.

실험에 있어서 중화제는 AA를 사용하고 쇠연장제는 1,4-BD를 사용하였을 경우 수분산이 안정하게 되었다. 일반적으로 반대전하이온이 해리될수록 친수성 기간의 정전기적 반발력이 강해지기 때문에 반대전하이온의 결합이 증가하면 분산안정성은 증가한다. 그리고 반대전하이온의 polarizability, 원자가가 증가하면 ion pairing 정도가 증가하여 분산안정성에 큰 영향을 준다[11]. 하지만 중화제로서 AA가 아닌 FA와 HCl를 사용하였을 경우 중화단계에서 반응물의 점도가 급상승하고 rod climbing이 일어났다. 이는 FA와 HCl이 H₂O에 녹아 있기 때문에 중화 시 H₂O가 반응물의 이소시아네이트와 빠른 속도로 반응하여 우레아결합 또는 biuret linkage를 생성하기 때문이라 생각된다. 그리고 아민계 쇠연장제인 EDA와 IDPA를 사용하였을 경우 도 반응물의 점도가 급상승하여 수분산시 수분산이 되지 않았다. 이는 우레탄 반응에 있어서 이소시아네이트와 1차 아민과의 반응성에 따른 것으로 낮은 온도에서 IP-75[®]와 디아민이 과도한 반응을 하는 것으로 여겨진다.

또한 양이온성 수분산 PU의 제조에 있어서 Figure 1의 II | 같은 방법으로 합성하여 보았다. IPU-4와 동일한 조성으로 반응물을 수분산한 후 쇠연장하는 방법으로 양이온성 수분산 PU를 제조한 것이다. 하지만 Figure 1의 II | 방법으로 제조된 수분산 PU를 필름 캐스팅하여 물성을 확인한 결과 필름이 형성되지 않고 부스러지는 것을 확인하였다. 이는 Figure 1의 I |의 방법으로 제조한 IPU-4의 필름과 다른 결과를 보인다. 그 이유는 이소시아네이트에 대한 H₂O와 디올의 반응성이 비슷하기 때문이라 여겨지고 수분산 후 1,4-BD로 쇠연장하는 것은 무의미함을 확인하였다. 또한 Figure 1의 I | 방법으로 제조된 반응물은 아민계 쇠연장제인 EDA, IPDA를 사용하였을 경우 분산상이 깨지는 현상이 일어났다.

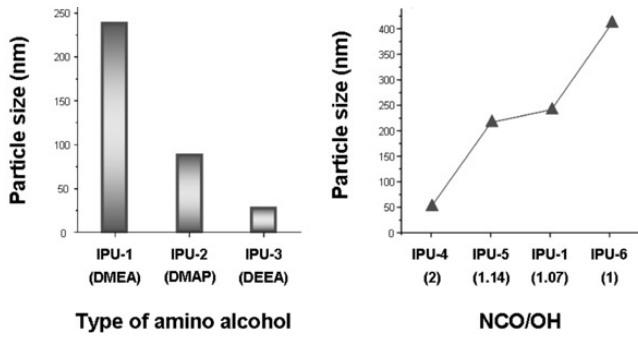


Figure 3. Particle sizes of prepared water-borne PU with different amino alcohols and NCO/OH mol ratios.

3.2. 입 도

일반적으로 에멀전에서 입도가 증가할수록 분산안정성은 감소하고 에멀전의 탁도가 증가하여 불투명해진다. 이 밖에도 입도는 점도와도 반비례하는 경향을 나타낸다. Figure 3은 amino alcohol의 종류와 NCO/OH 몰 비에 대한 수분산 PU의 입도에 대한 그래프이다. DMEA, DMAP, DEEA순으로 보면 분자길이가 점점 증가함을 알 수 있다. 또한 IP-75[®]에 결합한 amino alcohol의 분자길이가 증가함에 따라 말단에 이온성 작용기를 가지는 결가지의 길이가 늘어나게 된다. 수분산 단계에서 친수성인 이온성 작용기가 소수성인 PU를 둘러싸 PU 마이셀을 형성하고 이때 결가지의 길이가 늘어남에 따라 말단에 위치한 이온성 작용기의 운동성은 좋아질 것으로 예상된다. Figure 3을 보면 amino alcohol의 종류에서 DMEA, DMAP, DEEA순으로 입도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이 결과로 결사슬의 길이가 증가할수록 PU 마이셀에 분포하는 이온성 작용기의 양이 증가할 것이라는 예상과 일치됨을 확인하였다. 한편 일반적으로 고분자 에멀전에서 계면활성제, 이온성 작용기를 가지는 단량체, 친수성 단량체 그리고 중화제 등의 함량이 증가할수록 그 입도는 감소하게 된다. NCO/OH의 몰 비가 감소할수록 이온성 작용기를 가지는 이소시아네이트의 양이 고형분에 비해 감소하기 때문에 Figure 3에서 보는 바와 같이 그 입도가 증가하는 것으로 여겨진다.

3.3. 점 도

Figure 4는 amino alcohol의 종류와 NCO/OH 몰 비에 따른 수분산 PU의 점도변화 그래프이다. 코팅 또는 접착제로 사용할 경우 필름·막도포 등의 작업성에 영향을 미치는 중요한 인자 중의 하나가 점도이다. 일반적으로 점도는 입도, 입자분포, 고형분 함량 그리고 온도 등의 영향을 받는다. 입도에 따른 영향은 식(1)과 같이 에멀전에서 분산상의 유효부피분율(effec-

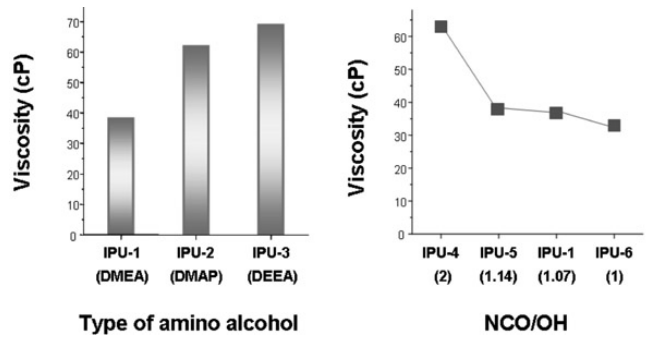


Figure 4. Viscosities of prepared water-borne PU with different amino alcohols and NCO/OH mol ratios

tive volume fraction of dispersed phase)과 점도와의 관계로 설명할 수 있다[7].

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + k_1\Phi + k_2\Phi^2 + \dots \quad (1)$$

여기서 Φ : 분산상의 유효부피분율, η 과 η_s 는 각각 에멀전의 점도와 매질의 점도, k는 상수값이다.

식을 보면 에멀전에서 분산상의 유효부피분율이 증가할수록 매질(물)의 점도보다 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 고형분 함량에 따른 영향은 미이셀 간의 이온결합에 의한 상호작용(electroviscous effect)에 의한 결과로 고형분 함량이 증가함에 따라 친수성 모노머와 이온성 작용기의 electroviscous effect가 증가하여 점도가 증가하게 된다[7]. Figure 4를 보면 amino alcohol의 종류에서 DMEA, DMAP, DEEA순으로 점도가 증가하였고 NCO/OH의 몰 비가 감소함에 따라 점도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이런 결과는 Figure 3의 입도 결과와는 반대의 경향으로 입도에 따른 유효부피분율이 증가하게 되어 점도가 상승하는 것으로 여겨진다.

3.4. 분산안정성

Table 3에 수분산 PU의 분산안정성, 탁도 그리고 색을 나타내었다. 분산안정성은 60°C 오븐에서 침전물이 생성된 시간(days)으로 나타내었으며 30일이 지나도 침전물이 생성되지 않는 샘플은 *로 표시하였다. 수분산 PU의 탁도는 투명(transparent)인 것은 1. 반투명(translucent)인 것은 2. 불투명(opaque)한 것은 3으로 나타내었다. Amino alcohol의 종류에 대한 것을 보면 DMEA, DMAP, DEEA순으로 분산안정성이 증가하고 ionomer의 함량이 증가할수록 분산안정성은 증가하는 경향을 보였다. 이것은 PU 마이셀의 표면에 존재하는 이온성 작용기의 양이 증가하고 ionomer의 함량이 증

Table 3. Dispersion Stability of Prepared Water-borne PU

Sample name	Dispersion stability (days)	Haziness	Color
IPU-1	20	3	White
IPU-2	*	1	Yellow
IPU-3	*	1	Yellow
IPU-4	*	2	White
IPU-5	*	3	White
IPU-6	14	3	White

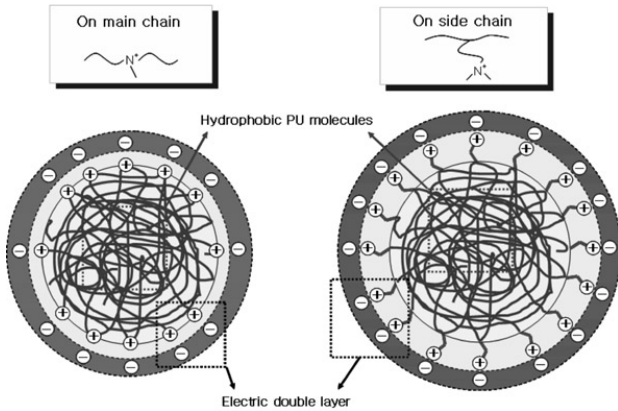


Figure 5. Schematic drawing of dispersion particles with different location of cationic centers.

가할수록 PU 마이셀의 electric double layer의 두께가 증가하여 입자들의 응집(coalescence)을 막기 때문이다. 그리고 PU 마이셀의 표면에 존재하는 이온성 작용기의 양과 ionomer의 함량이 증가할수록 탁도는 투명해지는 경향이 있다. 이것은 입도가 감소함에 따라 빛이 산란되지 않고 통과하기 때문이라 여겨진다. Figure 1에 나타낸 것과 같이 새로운 ionomer는 구조적으로 유연한 결가지의 말단에 이온성 작용기가 존재한다. 이는 이온성 작용기가 수분산 시 PU 마이셀의 표면에 좀 더 쉽게 분포하게 되고 따라서 electric double layer가 안정되어 분산안정성 또한 향상된 것이라 예상된다. Figure 5는 주쇄에 이온성 작용기를 가지는 경우와 유연한 결가지 말단에 이온성 작용기를 가지는 경우의 PU 마이셀을 비교한 그림이다. 주쇄에 이온성 작용기를 가질 경우 결사슬에 이온성 작용기를 가지는 PU 마이셀보다 분자구조상 이온성 작용기가 PU 마이셀의 형성과정에서 마이셀의 표면에 분포하기가 어려울 것이라 예상된다.

3.5. 접착각 및 표면에너지

Figure 6은 수분산 PU의 필름의 증류수에 대한 접착각 및 표면에너지이다. 접착각 및 표면에너지는 접착에 있어서 피착제와의 젖음성(wetting)에 영향을 끼

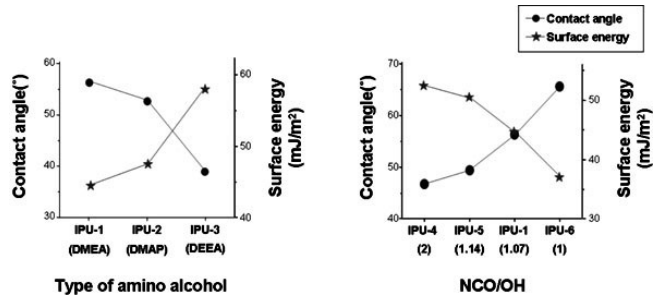


Figure 6. Contact angles and surface energies of prepared water-borne PU with different amino alcohols and NCO/OH mol ratios.

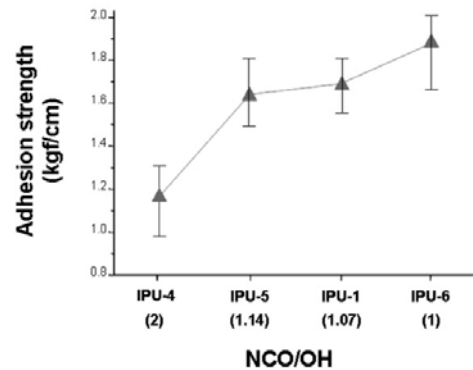


Figure 7. Adhesion strengths of prepared water-borne PU with different NCO/OH mol ratios.

치는 인자이다. 접착제가 피착제에 대한 젖음성이 좋을수록 접착강도는 증가하는 경향을 보인다. 또한 필름 표면의 친수화도가 높을수록 접촉각은 감소하고 표면에너지는 증가한다. 따라서 DMEA, DMAP, DEEA 순으로 PU 필름의 표면에 이온성 작용기가 많이 분포하기 때문에 접촉각이 감소하고 표면에너지가 증가하며 또한 NCO/OH가 1에 가까워질수록 ionomer의 함량이 감소하여 접촉각이 증가하고 표면에너지가 감소하는 것을 알 수 있다.

3.6. 접착강도

Figure 7은 수분산 PU의 NCO/OH의 몰 비에 따른 접착강도를 나타낸 그래프이다. NCO/OH의 몰 비는 우레탄 반응에 있어서 prepolymer의 분자량을 조절하는 중요한 인자이다. 수분산 PU의 제조에서 NCO/OH가 1에 가까워질수록 prepolymer의 점도가 높아 수분산 단계에서 증류수를 적하할 때 수분산이 어려운 단점이 있을 수 있다. 제조된 수분산 PU의 강도를 알아보기 위하여 NCO/OH의 몰 비에 따른 접착강도를 비교하였다. Figure 7을 보면 NCO/OH가 감소할수록 접착강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 NCO/OH

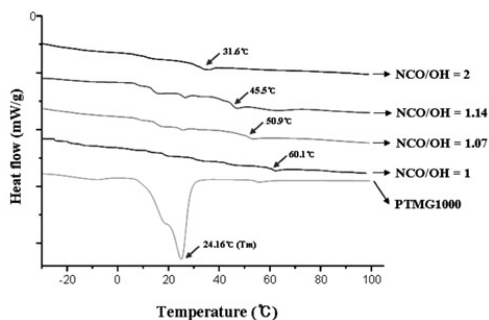


Figure 8. DSC thermograms of prepared water-borne PU with different NCO/OH mol ratios.

OH가 감소할수록 증가한 분자량이 접착강도와 비례하는 결과라고 여겨진다.

3.7. Glass Transition Temperature (T_g)

Figure 8은 다른 NCO/OH의 몰 비를 가지는 수분산 PU의 DSC thermogram이다. PTMG1000와 비교하여 보았을 때 T_g 이하의 온도에서 나타나는 변곡선은 소프트세그먼트를 구성하는 PTMG1000의 T_m 의 영향이라 여겨진다. NCO/OH가 1에 가까워질수록 T_g 가 증가하는 것을 확인하였다. 기존의 수분산 PU의 경우 하드세그먼트의 T_g 는 $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ 에서 나타는 것에 비하여 유연한 결사슬 말단에 이온성 작용기를 가지는 수분산 PU는 상당히 높은 $30.6 \sim 60.1^\circ\text{C}$ 에서 T_g 가 나타나는 것을 확인하였다. 이는 기존의 수분산 PU의 분자쇄가 선형(linear)구조인 것에 비해 본 연구에서 제조된 수분산 PU는 주쇄에 비교적 긴 결사슬을 가짐으로써 분절운동이 제한되기 때문에 T_g 가 상승하는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

IP-75[®]와 amino alcohol로부터 성공적으로 양이온성 수분산 PU를 제조하였다. 합성에 있어 쇠연장제는 1,4-BD 그리고 중화제는 AA를 사용하였을 때 분산상이 안정한 양이온성 수분산 PU를 제조할 수 있었다. 제조된 양이온성 수분산 PU를 분석한 결과 amino alcohol의 종류에서 DMEA, DMAP, DEEA순으로 입도가 감소하였고 분산안정성은 증가하는 경향을 보였다. 또

한 DMEA, DMAP, DEEA순으로 접착각은 감소하였고 표면에너지는 증가하였다. 이는 이온성 작용기를 가지는 유연한 결사슬의 길이가 늘어남에 따라 PU 수분산 시 PU 마이셀 표면에 이온성 작용기가 쉽게 위치할 수 있으며, 마이셀 표면에 분포하는 이온성 작용기가 증가함에 따라 electric double layer가 안정하게 되었기 때문이다. Amino alcohol의 종류에서 DMEA, DMAP, DEEA순으로 점도는 증가하였다. 이는 입도가 감소함에 따라 에멀전의 분산상의 유효부피분율이 늘어나기 때문이라 여겨진다. 양이온성 수분산 PU에서 NCO/OH가 1에 가까워질수록 입도는 증가하였고 점도, 분산안정성은 감소하는 경향을 나타냈고 접착각은 증가하였으며 표면에너지는 감소하였다. 이것은 NCO/OH가 1에 가까워질수록 고형분에 따른 ionomer의 함량이 줄어들어 electric double layer가 불안정해지기 때문이라 여겨진다. 또한 NCO/OH가 2에서 1로 감소함에 따라 분자량이 증가하여 접착강도는 증가하였고 T_g 또한 증가하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. U.S. Patent 4,198,330 (1980).
2. U.S. Patent 4,501,852 (1985).
3. U.S. Patent 4,705,840 (1985).
4. R. E. Tripak, Water-borne and Gigher Soids Coatings Symposium (1990).
5. R. D. Cody, Water-borne and Gigher Soids Coatings Symposium (1990).
6. Y. M. Lee, B. K. Kim, Y. J. Shin, and H. H. Cho, Polymer (Korea), 16, 547 (1992).
7. K. B. Choi, 제 6회 도료 도장 기술 심포지움, 0, 83 (1999).
8. D. W. Park, Y. K. Lee, and S. C. Kim, Polymer (Korea), 6, 2 (1982).
9. S. W. Lee, B. K. Oh, Y. M. Lee, S. T. Noh, and K. Y. Kim, J. of Ind. & Eng. Chem., 1, 1 (1990).
10. J. S. Lee and B. K. Kim, J. of Korean Fiber Soc., 30, 10 (1993).
11. H. Kim, J. of Ind. & Eng. Chem., 0, 0 (1994).