

<研究論文(學術)>

CaO/Ethylene glycol 용액에 의한 Polyester섬유의 분해에 관한 연구

윤종호 · 허만우* · 김경재**

경일대학교 공업화학과, 경일대학교 섬유공학과*, 한국정밀화학주식회사**
(1997년 3월 31일 접수)

The Decomposition Kinetics of PET Microfiber Fabrics by Saturated CaO/Ethylene glycol Solution

Jong Ho Yoon, Man Woo Huh* and Kyung Jae Kim**

Dept. of Industrial Chem., Kyungil Univ., Kyungsan, Korea

**Dept. of Textile Eng., Kyungil Univ., Kyungsan, Korea*

***Korea Fine Chemical Co., Taegu, Korea*

(Received March 31, 1997)

Abstract—Polyester microfiber fabrics were decomposed at 100, 110, and 120°C in saturated CaO/ethylene glycol solutions(CaO/EG), and the characteristics of decomposition kinetics were discussed in comparison to those by hot aqueous hydroxide solution(NaOH). The Arrhenius pre-exponential factor(A) was $9.17 \times 10^{14}/M \text{ sec}^{-1}$ and the activation energy(E_a) was 8.19kcal/mol. While the A value was $1.947 \times 10^6/M \text{ sec}^{-1}$ and the E_a value was about 15~19kcal/mol in NaOH-PET decomposition reaction. The much higher A value of the CaO/EG-PET decomposition reaction means that CaO/EG-PET decomposition reaction will occur in a less selective fashion in comparison to the NaOH-PET decomposition reaction. On the other hand, the lower E_a value of the CaO/EG-PET decomposition reaction than that of the NaOH-PET decomposition reaction means that CaO/EG-PET decomposition reaction is less sensitive on the variation of temperature than NaOH-PET decomposition reaction.

1. 서 론

강도, 탄성회복 등의 역학적 성질과 형상안정성, 내열 및 내광성, 각종 화학적 저항성 등이 뛰어나 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 섬유는 우수한 섬유로 인식되어 여러용도로 많이 사용되고있다. 그러나 PET 섬유는 소수성 고분자물질이기 때문에

이로 인하여 나타나는 정전기발생, 낮은 염색성 등의 단점도 지니고 있다. 화학적 처리를 통한 PET 섬유의 개질은 이러한 PET 섬유의 단점을 보완하기 위한 하나의 방법으로 많이 사용되어왔다^{1~3)}. PET 섬유의 화학적 개질방법중 가장 널리 사용되는 방법으로는 PET 섬유의 촉감개선을 위해 NaOH 수용액을 사용하는 알칼리처리 PET 감량가공법이다^{4~6)}. 그러나,

최근들어 이러한 NaOH 수용액을 사용하는 알칼리 처리 PET 감량 가공법이 산업현장에서 대규모로 사용됨에 따라 다량의 고농도 알칼리성 폐수의 배출로 인한 심각한 수질오염의 문제가 발생되므로 이를 대체할 수 있는 보다 저공해성의 PET 감량가공법의 개발이 요구되고 있다.

최근들어 행해지고 있는 각종 알콕사이드를 이용한 PET 섬유의 감량에 대한 연구는 이러한 저공해성 PET 감량가공법 개발을 위한 연구의 일환으로 볼 수 있다. 알콕사이드를 이용한 PET 감량에 대한 연구는 1960년대 초 Namboori와 Heith⁶⁾가 ethoxide-butoxide에 이르는 일련의 모노알코올계 알콕사이드를 이용한 PET 분해반응을 이용한 감량실험을 시작했으며, 1990대 들어 Huh⁷⁾, Cho⁸⁾, 및 Yoon⁹⁾ 등이 일련의 다가 알코올의 알콕사이드로 행한 PET 분해반응을 이용해서 PET 감량실험을 행했다. 이러한 실험의 결과 PET의 분해는 알콕사이드 이온인 ^-OR 가 PET 주쇄말단의 카르보닐 탄소를 공격하여 치환하는 에스테르 교환반응을 거쳐 일어난다는 것이 알려졌다. 알콕사이드를 이용하여 PET을 처리하면 가수분해와 같이 PET의 분해에 의한 물리적 촉감개선의 효과뿐만 아니라, 에스테르 교환반응은 치환반응이기 때문에 PET 주쇄 말단에 PET의 화학적 물성을 개선시킬 수 있는 다른 기능기의 치환을 동시에 행할 수 있는 장점이 있다⁷⁻¹⁰⁾. 그러나 이러한 각종 알콕사이드를 이용한 PET섬유의 감량가공은 알콕사이드의 제조단가가 높아 비경제적인 가공법으로 평가되어 그 실용적 가치를 인정받지 못했던 실정이었다.

그러나, 최근 들어 다가 알코올중 가장 간단한 구조를 가진 ethylene glycol이 값이 싼 calcium oxide(CaO)에 의해서도 그 알콕사이드로 해리될 수 있다는 사실이 알려져서, 이를 이용한 ethylene glycol의 알콕사이드를 이용한 PET 섬유의 감량가공법의 실용화가능성에 대한 관심이 높아지고 있다¹¹⁾. 본 연구에서는 CaO를 ethylene glycol에 해리시킨용액(CaO/EG)을 이용하여 CaO/EG-PET 분해반응을 일으켜 온도에 따른 분해속도 및 Arrhenius parameter 등을 구하고, 이를 이용하여 CaO/EG-PET 분해반응에 대한 반응속도론적인 고찰을 하였다.

2. 실험

2.1 시 료

시료는 분할형 복합사로 제작된 PET 극세사 직물(Kolon, 경사 : 75d/72f semi-dull, 위사 : 150d/288f semi-dull, 경사밀도 : 18본/cm, 위사밀도 : 31본/cm, 조직 : 1/2 twill)을 정련표백하고 10cm×12cm의 크기로 잘라서 사용하였다.

2.2 시 약

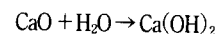
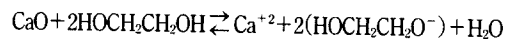
Ethylene glycol(first grade, Junsei chemical Co.), CaO(first grade, Junsei chemical Co. Japan), acetic acid(first grade, Kanto, chemical Co. Japan), 0.1N HCl 표준용액은 별도의 정제과정없이 시판품을 그대로 사용하였다. 세정제로는 Sunmorl BK-20T(공업용, 한국정밀화학(주))를 사용하였다.

2.3 CaO/EG 용액의 제조

소정량의 CaO 분말을 EG용액 내에 투입하고 잘 저으면서 약 100-120°C로 가온하여 제조하였다.

2.4 CaO에 의한 EG의 해리 평형

CaO는 EG내에서 용해하여 다음과 같은 EG의 해리 평형을 이루는 것으로 추정된다.



위에 나타난 것과 같이 CaO에 의한 알코올의 해리 반응은 Na 등과 같은 금속을 이용하였을 경우와 달리 폭발의 위험성이 있는 수소기체의 발생이나 대기중의 수분 혹은 알코올내 수분에 의한 ^-OH 이온의 발생과 같은 문제점이 없는 장점이 있다. 이와 같은 해리 평형이 성립된다고 가정하고 본 논문에서는 용해된 EG내에 소정량의 CaO를 완전히 용해시킨 다음 용해된 CaO의 양에 대비하여 생성되는 ethylene glycoxide의 농도를 0.1N HCl 표준용액으로

pH적정을 하여 구하였다. Fig. 1~3과 Table 1에 pH 적정곡선과 pH 적정곡선에 의해 결정된 ethylene glycoide이온의 농도를 나타내었다. Fig. 4에는 EG에 용해한 CaO의 %농도 대 ethylene glycoide이온의 normal 농도를 나타내었다. 농도 결정에 사용된 식은 다음과 같다.

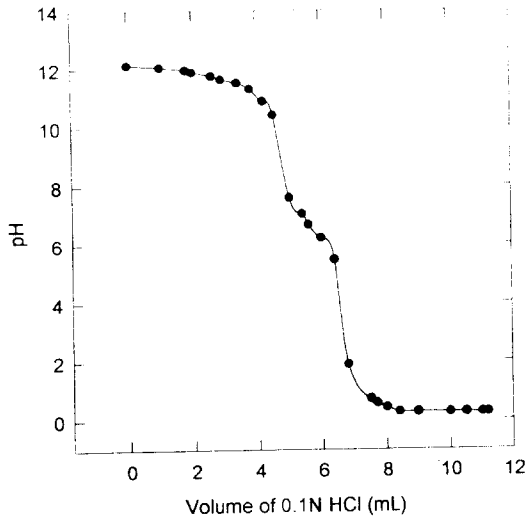


Fig. 1 pH titration curve of 0.05% CaO/EG solution.

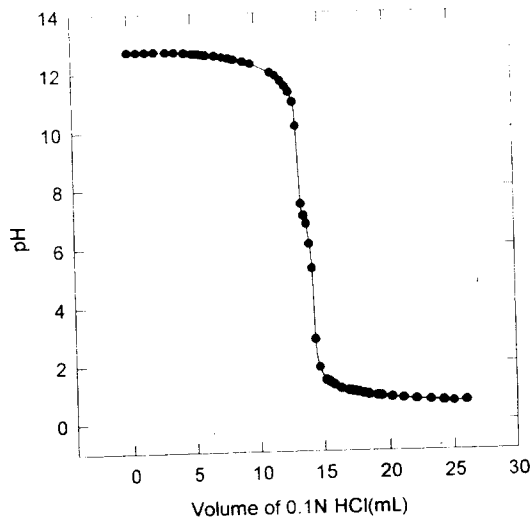


Fig. 2 pH titration curve of 0.10% CaO/EG solution.

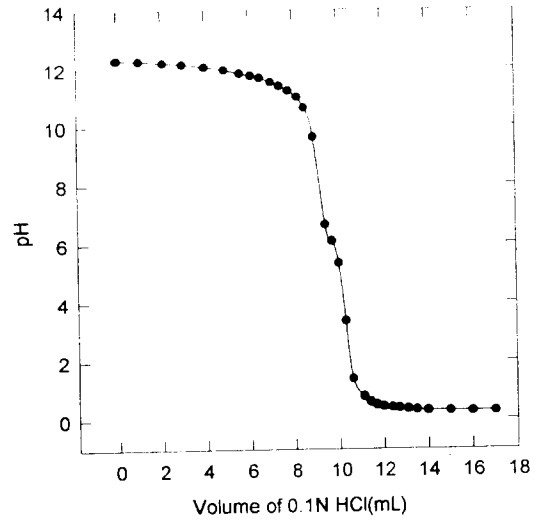


Fig. 3 pH titration curve of 0.15% CaO/EG solution.

Table 1. Ethylene glycoide ion concentrations in CaO/EG solutions

CaO (%)	Ethylene glycoide concentration(N)
0.05	0.015
0.10	0.032
0.15	0.047

$$NV = N'V' \tag{1}$$

N : HCl의 Normal 농도

V : pH 적정곡선의 pH 7 부근의 변곡점에 도달할 때까지 투입한 HCl의 부피

N' : ethyleneglycoide 이온의 농도

V' : 적정에 사용된 ethylene glycoide이온 용액의 부피

Fig. 4의 CaO의 증량 % 대 ethylene glycoide 이온의 normal 농도 검량선은 매우 일정하게 선형으로 증가하고 있어 본 연구에서 행한 pH적정이 신뢰성이 있음을 나타내고 있다. Table 1을 보면 EG내에 용해시킨 CaO와 CaO에 의해 해리된 ethylene glycoide 이온의 농도는 용해된 CaO가 100%

모두 EG의 해리에 참가했을 경우의 이론적 ethylene-glycoxide 생성비인 몰비 1 : 2 보다 작은 약 1 : 1.5의 몰비로 생성된다는 것을 알 수 있었다.

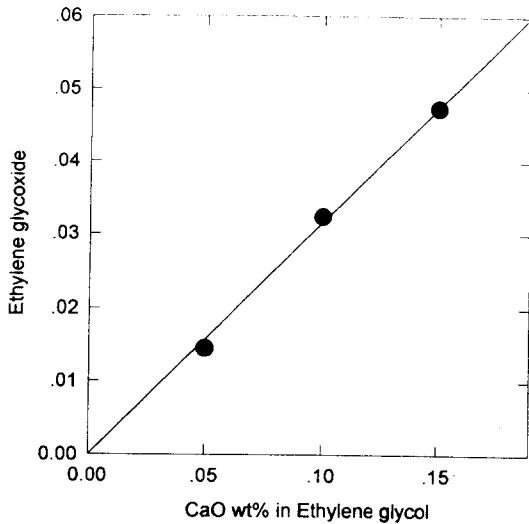


Fig. 4 Ethylene glycoxide molarity change with respect to CaO wt% change.

2.5. 온도변화에 따른 CaO/EG 용액내 ethylene glycoxide이온의 포화농도

화학평형의 원리에 따르면 평형상태의 화학 종들의 평형농도는 온도의 변화에 따라 민감하게 변화한다고 알려져 있다. 이에 따라, CaO/EG 포화용액내 ethylene glycoxide의 평형농도 역시 온도변화에 따라 변할수 있다고 생각되어, 온도변화에 따른 CaO/EG 포화용액내 ethyleneglycoxide의 평형농도 변화에 대한 실험을 실시하였다. 실험 방법은 과량의 CaO를 EG에 투입한 후 항온상태를 유지하며 잘저어서 용해하여 포화시킨 다음 그 상등액을 EG용액으로 8배로 묽혀 0.1N HCl 표준용액으로 pH적정하여 ethylene glycoxide 농도를 결정하였다. 조사한 온도는 CaO/EG 용액으로 PET 감량실험을 할 때 사용하는 온도 범위 내에 드는 100, 110, 그리고 120 °C로 선택하였다.

Fig. 5~7에 100, 110, 120°C에서 CaO/EG 포화용액을 8배의 EG로 묽힌 용액의 pH적정곡선을 나타내었다. 한편, Table 2에는 Fig. 5~7의 pH적

정곡선에 의해 결정된 100, 110, 120°C CaO/EG 포화용액내 ethylene glycoxide이온의 농도를 나타내었다.

Table 2를 보면 CaO/EG 포화용액내 ethylene glycoxide이온의 농도는 온도가 100, 110, 120°C로 올라감에 따라 온도 순서대로 0.97, 0.74, 그리고 0.44 N로 그 농도가 감소하고 있음을 알 수 있었다.

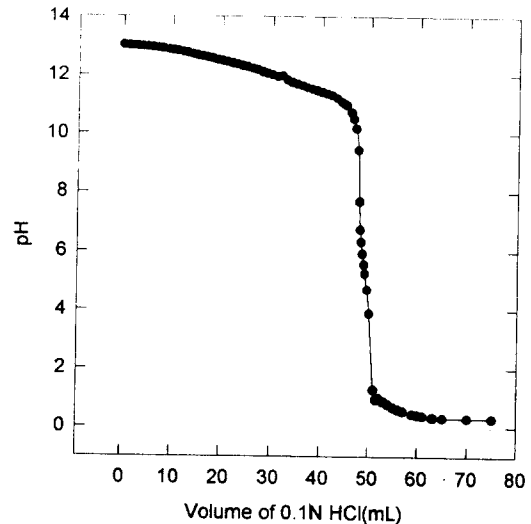


Fig. 5 pH titration curve of saturated CaO/EG solution at 100°C.

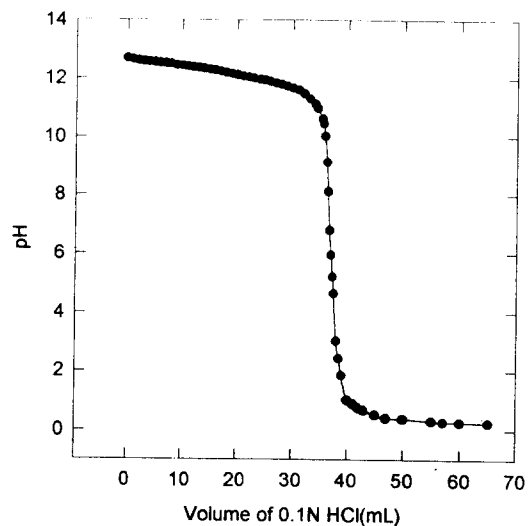


Fig. 6 pH titration curve of saturated CaO/EG solution at 110°C.

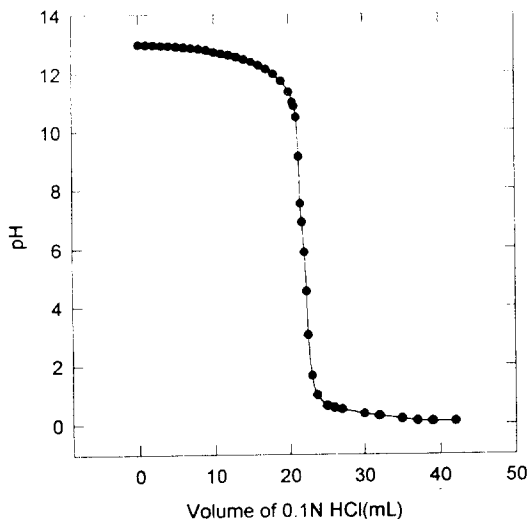


Fig. 7 pH titration curve of saturated CaO/EG solution at 120°C.

Table 2. Ethylene glycol ion concentrations in saturated CaO/EG solution

Temp.(°C)	Ethylene glycol concentration(N)
100	0.97
110	0.74
120	0.44

2.6. CaO/EG 포화용액에 의한 PET 극세사 직물의 분해

준비된 PET 시료를 탈포한 후, CaO와 포화된 EG 처리용액에 용비 약 1 : 250으로 하여 온도 100, 110, 120°C, 시간 0~100분의 조건으로 각각 처리하였다. 처리한 시료는 80°C 증류수로 1차 세척하고 0.5% acetic acid로 중화한 후 증류수로 2차 세척한 후 마지막으로 Sunmorl BK-20T 세정액과 증류수로 3차 세척하였다. 이렇게 세척된 시료는 열풍건조기로 80°C에서 1시간 건조한 다음 무수 실리카겔이 들어 있는 데시케이트속에서 48시간 방치하여 함량이 되게 한 후 칭량하여 그 분해율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응속도 식

CaO/EG용액에 의한 PET의 분해는 EG용액 중에 생성된 ethylene glycol이온이 PET 분자쇄의 말단에 에스테르 교환반응을 연속적으로 일으켜 진행된다고 추정된다.

Fig. 8에 이러한 ester interchange 반응에 의한 PET의 분해 반응기구를 나타내었다^{6~10)}. 이 반응의 반응속도 식은 다음과 같다.

$$\frac{d[P]}{dt} = - \frac{d[PET]}{dt} = k [PET] [S] \quad (2)$$

- [P] : 생성물의 농도
- t : 시간
- k : 반응속도 상수
- [S] : Ethylene glycol의 농도

한편, 식 (2)의 해는 다음과 같이 PET의 시간에 따른 분해율로 나타낼 수있다^{9,10)}.

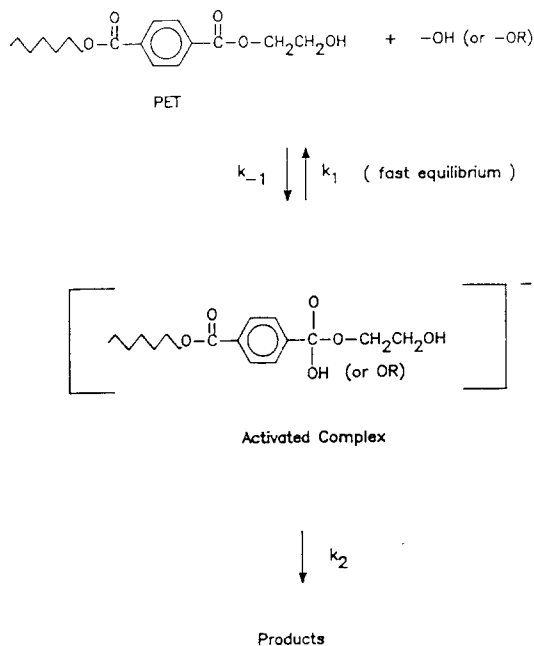


Fig. 8 Ester interchange reaction mechanism.

$$\frac{W_0 - W_t}{W_0} = k [S]_0 t \quad (3)$$

식 (3)에서 W_0 와 W_t 는 각각 반응시작 직전의 PET시료의 무게와 반응시작 후 t 시간이 지난 후의 PET시료 무게를 나타내며, $[S]_0$ 는 반응시작 직전의 ethylene glyoxide의 농도를 나타낸다.

3.2. 반응속도 상수의 계산

Fig. 9~11에 100, 110, 120°C의 CaO/EG포화 용액에 의한 PET microfiber 시료의 반응시간에 따른 분해율을 도시하였다. Fig. 9~11을 보면, 모든 경우 PET시료의 감량율은 식 (3)에 나타난 것과 같이 반응시간에 따라 일정하게 선형으로 증가하는 경향을 나타낸다. CaO/EG포화 용액에 의한 PET분해 반응의 반응속도상수는 식 (4)에 의해 Fig. 9~11의 반응시간에 따른 감량율 도표의 기울기를 구하여 Table 2에 계산된 각 온도에서의 ethylene glyoxide이온의 농도로 나누어서 계산할 수 있다.

$$\text{Slope} = k [S]_0 \quad (4)$$

Fig. 9~11 도표의 기울기는 최소자승법을 이용하여 구하였으며, 기울기 및 온도에 따른 반응속도 상수의 결과는 Table 3에 나타내었다. Table 3의

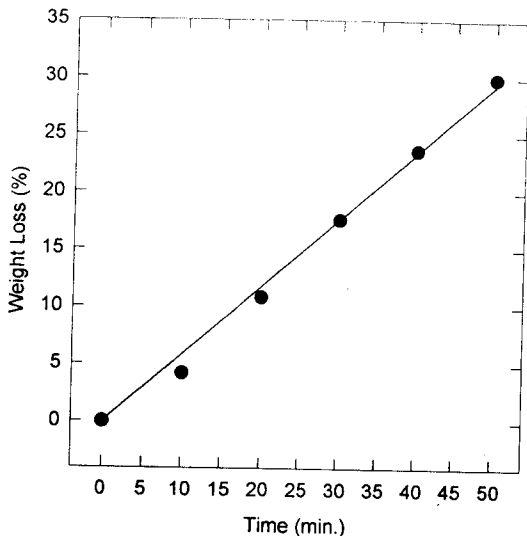


Fig. 9 Weight loss(%) of PET in saturated CaO/EG solution at 100°C.

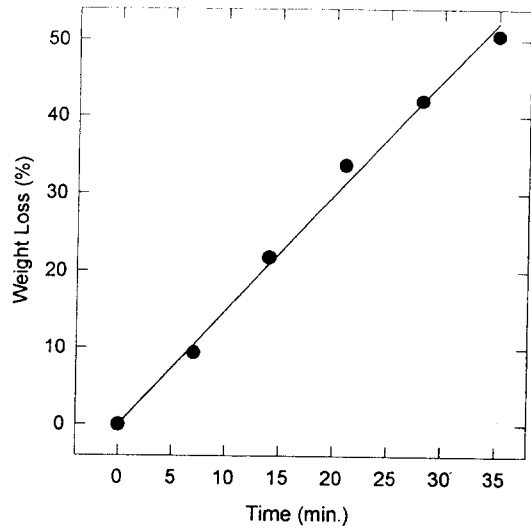


Fig. 10 Weight loss(%) of PET in saturated CaO/EG solution at 110°C.

반응속도상수들의 온도 의존성을 조사해 보면 온도가 높아짐에 따라 그 반응속도상수가 증가함을 알 수 있다. 이러한 반응속도상수의 온도의존성은 식 (5)에 나타낸 Arrhenius식으로 설명된다¹²⁾.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

- A : 지수앞 인자
- E_a : 활성화 에너지
- R : 기체상수
- T : 절대온도

3.3 활성화 에너지의 계산

어떤 화학반응에서 그 화학반응의 활성화 에너지를 알고있다는 것은 그 화학반응의 주어진 어떤 온도에서의 반응속도를 예측할 수있는 중요한 기본 parameter이다. 따라서, 이러한 PET 분해반응의 활성화 에너지를 안다는 것은 PET의 감량율 등을 제어하고자 할 때 없어서는 안될 중요한 parameter라 할 수 있다. PET 분해반응의 활성화 에너지는 Arrhenius식을 그 log 함수로 변환하여 다음의 식과 같이 $1/T$ 의 선형함수로 나타낸 다음 그 선형함수의 기울기를 구하여 계산한다.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (6)$$

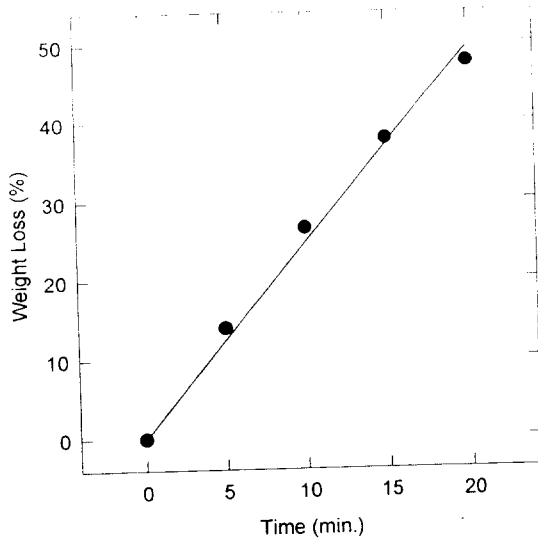


Fig. 11 Weight loss(%) of PET in saturated CaO/EG solution at 120°C.

Table 3. The rate constants of CaO/EG-PET decomposition reaction

Temp.(°C)	Slope(%/min)	Ethylene glycoxide concentration(N)	k(/min M ⁻¹)
100	1.588	0.97	0.0061
110	1.493	0.74	0.0201
120	2.470	0.44	0.0561

Fig. 12에 CaO/EG 포화용액에 의한 PET 분해 반응의 Arrhenius식을 log 변환한 선형함수를 나타내었다. 식 (6)에 예측한 바와 같이 Fig. 12의 도표는 1/T에 대해 선형으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이렇게 균일한 선형증가의 경향은 본 연구에서 얻은 CaO/EG 포화용액에 의한 PET 분해반응에서 시간에 따른 분해율, 농도 등의 모든 실험적으로 얻은 각종 data들의 신뢰도가 높다는 것을 시사한다고 볼 수 있다. Fig. 9의 Arrhenius도표에서 그 기울기와 절편을 구하여 계산한 CaO/EG-PET 분해반응의 A값과 활성화 에너지를 Table 4에 나타내었다. 본 연구에서 얻은 CaO/EG-PET 분해반응의 활성화

에너지 8.19kcal/mol은 가성소다를 사용한 기존의 NaOH-PET 분해반응의 활성화 에너지 약 15~19 kcal/mol 보다 상당히 낮게 나타났다^{6,13)}. 이렇게 CaO/EG-PET 분해반응의 활성화 에너지가 NaOH-PET 분해반응의 활성화 에너지보다 낮다는 것은 CaO/EG-PET 분해반응속도의 온도 의존성이 NaOH-PET 분해반응보다 낮다는 것을 나타내며, 이는 또한 CaO/EG-PET 반응계에 나타날 수 있는 용액내 온도구배에 따른 PET 감량율의 변화가 NaOH-PET 반응계보다 민감하지 않다는 것을 뜻한다. 따라서, CaO/EG를 사용한 PET 감량가공법은 NaOH를 사용한 PET 감량법보다 용액내 온도구배에 따른 비 균일감량의 현상이 나타날 확률이 낮은 장점도 가지고 있음을 알 수 있다. PET 감량가공에 있어서 비균일 감량은 각종 PET의 가공공정에서 불량률 발생의 중요한 원인이 되므로 이러한 CaO

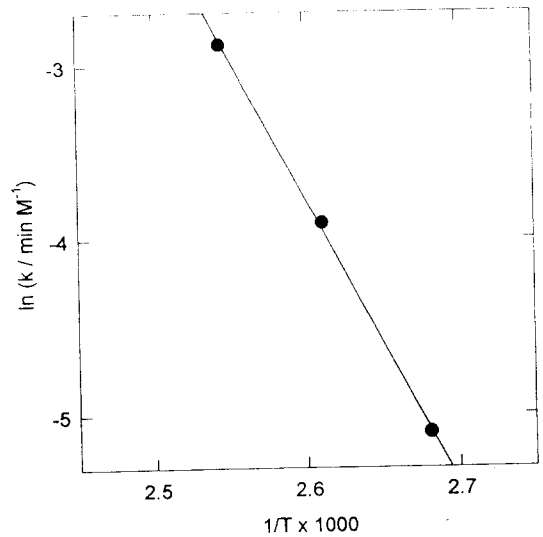


Fig. 12 Arrhenius plot for CaO/EG-PET decomposition reaction.

Table 4. The Arrhenius parameters of CaO/EG-PET decomposition

E _a (kcal/mol)	A(/M sec)
8.19	9.17 × 10 ¹⁴

/EG 용액의 균일감량성은 PET 감량가공에 있어 대단한 중요성을 가지고 있다고 할 수 있다.

한편 또 다른 Arrhenius 인자인 A값은 기체반응의 경우 반응에 참여하는 분자들간의 무작위 충돌빈도를 나타내는 상수이다. 용액반응에서는 분자간 상호작용이 복잡하므로 본 논문에서 계산된 A값이 용액내에서 PET 분해반응에 참가하는 분자간의 무작위 충돌수의 절대치를 나타낸다고 할 수는 없지만, 서로 다른 용액반응에서 구한 A값을 조사해보면 반응분자들간의 무작위 충돌수의 상대적 크기를 비교해 볼 수 있다. 본 연구에서 구한 Table 4의 CaO/EG-PET 반응의 A값은 $9.17 \times 10^{14} / \text{M sec}^{-1}$ 이며, 이 값은 이미 알려진 NaOH-PET 반응의 A값 약 $2 \times 10^6 / \text{M sec}^{-1}$ 보다 약 10^{12} 배/M 더 크다^{9,11)}. 이렇게 CaO/EG-PET 분해반응의 A값이 NaOH-PET 반응의 A값 보다 더 크다는 것은 NaOH를 사용하여 PET을 감량할 때 보다 CaO/EG 용액으로 PET을 감량하면 또다른 장점이 있다는 것을 뜻한다. 즉, NaOH-PET 분해반응의 경우 OH^- 이온이 PET 분자쇄의 말단을 가수분해하여 일어나는데, 이 분해반응은 선택성이 강하여 PET 분자쇄중 비결정영역을 보다 우선적으로 분해하게 된다. 따라서, NaOH로 PET을 분해하면 비결정영역이 결정영역보다 많이 분해되는 경향이 있어 어느 한계(약 30%) 이상 감량하면 PET 섬유강도가 급격히 저하되는 결과를 초래한다. 그러나, 본 연구에서 조사한 CaO/EG-PET 분해반응은 그 A값이 매우 크게 나타났으므로, 반응의 선택성이 매우 약하거나 거의 없는 비 선택적인 반응이라고 믿어진다. 따라서, CaO/EG용액으로 PET을 분해하면 PET의 결정영역 및 비결정영역의 구분 없이 거의 같은 정도로 PET을 분해시키기 때문에 CaO/EG-PET 분해반응은 NaOH-PET 분해반응과 같은 감량율이 증가함에 따른 PET섬유의 급격한 강도저하 등의 현상이 거의 없을 것으로 기대된다. 또한, 이러한 CaO/EG-PET 분해반응의 비 선택적 특성은 semi-dull사 PET섬유의 경우에 분해반응의 결과 생성되는 PET 표면의 micro crater^{5,14)}를 표면 전반에 고밀도로 형성시켜 빛의 난 반사를 증가시킬 수 있어서 염색시 상당한 심색화 효과가 기대된다. 특히 microfiber PET 섬유의 경우 섬유의 직경이 가늘어서(0.1 d 이하) 빛의

투과율이 증가하므로 염색시 색깔이 연하게 나타나는 단점이 있으므로 CaO/EG 감량제의 사용은 특히 microfiber PET 섬유의 감량가공에 효과적으로 사용될 수 있다.

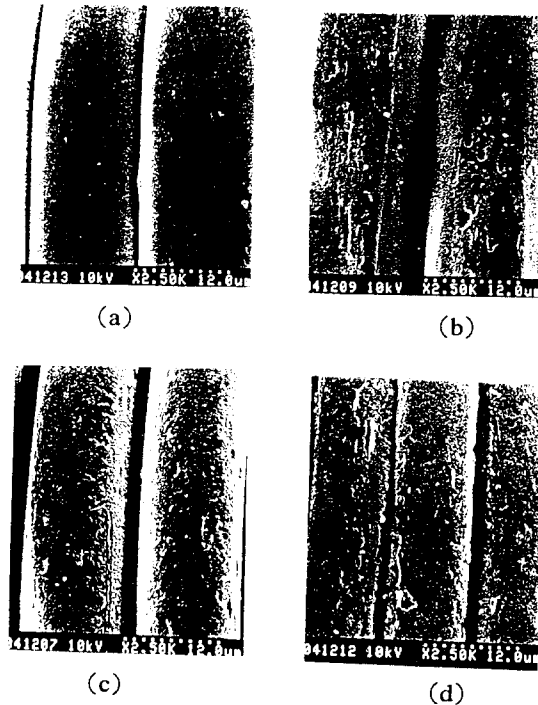


Fig. 13 SEM pictures of PET microfiber fabrics treated in CaO/EG solution.

- (a) untreated
- (b) 13.7% weight loss
- (c) 29.4% weight loss
- (d) 59.7% weight loss

3.4 PET 극세사 직물의 표면조사

Fig. 13에 CaO/EG용액으로 처리한 semi-dull PET 극세사 직물의 표면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : SEM)으로 촬영한 사진을 감량율별로 나타내었다. 이들 사진에서 보는 바와 같이 미처리시료의 표면은 매끈함에 비해 CaO/EG용액으로 처리한 시료의 표면은 NaOH의 경우와는 달리 고밀도의 micro crater구조가 매우 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞

질의 Arrhenius A 값의 계산결과에 의해 나타난 것처럼 CaO/EG 용액내 ethylene glyoxide이온과 PET 표면사이의 무작위 충돌의 횟수가 NaOH-PET의 경우보다 매우 크기 때문에 나타나는 현상이라고 사료된다.

4. 결 론

CaO/EG 용액에 의한 PET 신합섬직물의 분해특성을 화학반응론적으로 접근하여 Arrhenius parameter 들을 구하였다. CaO/EG-PET 분해반응의 활성화 에너지는 8.19kcal/mol 이었으며, PET과 ethyleneglyoxide간의 무작위 충돌빈도를 나타내는 A값은 $9.17 \times 10^{14} / \text{M sec}^{-1}$ 이었다. CaO/EG-PET 반응의 활성화 에너지가 NaOH-PET 반응의 활성화에너지보다 낮다는 사실은 CaO/EG 용액을 PET 섬유에 감량가공에 적용하면 기존의 NaOH용액을 사용했을 경우 보다 용액내의 국지적 온도 변화에 따른 비균일 감량의 발생의 정도가 낮아져서 보다 균일한 PET 섬유의 감량가공이 가능할 것으로 생각된다. 뿐만 아니라, CaO/EG 용액으로 처리한 PET 섬유의 표면에 잘 발달된 micro crater구조는 섬유 표면의 난반사를 증진시켜 염색시 심색화 효과도 함께 기대할 수 있다¹⁵⁾. 특히 PET 신합섬의 경우, 섬유의 지름이 가늘어서(0.1 d 이하) 보다 균일한 감량이 가능하고 심색화 효과도 기대되는 CaO/EG 용액에 의한 감량가공법을 적용하면 많은 장점이 얻어질 것이다.

참고문헌

1. J.G. Smith, C.J. Kibler, and B.J. Sublell, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4**, 1851(1966).
2. F.L. Hamb, *J. Poly. Sci.*, **10**, 3217(1972).
3. L.H. Buxbaum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 59 (1979).
4. J.D. Halb, B.P. Ridge, and J.R. Weinfield, *U.S. Pat.*, **2**, 590, 402(1952).
5. A.A.M. Gorrafa, *Text. Chem.. Color*, **12**, 33 (1980).
6. C.G.G. Namboori and M.S. Haith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1999(1968).
7. M.W. Huh, Ph.D. Dissertation, Youngnam University, Korea (1990).
8. H. Cho, M.W. Huh, K. Furuhashi, and M. Sakamoto, *Sen-i Gakkaishi*, **48**, 610(1992).
9. J.H. Yoon, M.W. Huh, J.S. Bae and Y.S. Cho, *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **8**, 118 (1996).
10. M.W. Huh and J.H. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 1217(1997).
11. 허만우, "Polyester 신합섬직물의 다기능성 감량 가공제의 개발", 통상산업부 연구보고서(1995).
12. P.W. Atkin, "Physical Chemistry", pp. 777~813, Oxford University Press, Oxford, (1990).
13. G. Heideman, G. Stein, and G. Valk, *Melliand Textiber*, **10**, 360(1979).
14. E. M. Sanders and S. H. Zeronian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4477(1982).
15. Y. Hirano, *Sen-i Gakkaish*, **37**, 131(1984).