

〈研究論文(學術)〉

PAN직물의 내수성개질을 위한 보호성 플라즈마중합박막제조

서은덕 · 강영립 · 김정달*

경남대학교 화학공학과
*경남대학교 전기공학과
(1995년 5월 15일 접수)

Protective Thin Films on PAN Fiber for Water Resistant Modification by Plasma Polymerization

Eun Deock Seo, Young Reep Kang, and Jung Dal Kim*

Dept. of Chemical Eng.,
*Dept. Electrical Eng.,
Kyungnam Univ., Masan, Korea
(Recived May 15, 1995)

Abstract—Plasma polymerization of Perfluoropropene(PFP) and n-Hexane was carried out in a tubular type reactor by means of 13.56MHz radio frequency generator at the fixed RF discharge power of 25W and at the pressures of 100mTorr, 140mTorr and 200mTorr. The thin films were deposited on PAN fabrics in order to improve the dimensional stability of woven states in hot water laundry. IR spectroscopy was used for the analysis of the structures of the thin films deposited and SEM for examination of surfaces of the fabrics. the PAN fabrics ,which were coated by thin films at several experimental conditions,were immersed in boiling water for 2 hours and then the dimension stability of woven states were evaluated. In spite of very thin films, the results of surface modification were satisfactory. In general the performace of thin films by PFP was superior to that of n-Hexane.

1. 서 론

플라즈마 중합에 의해 제조된 중합체의 일반적인 특성은 박막이면서 기질의 전체적인 물성에는 영향을 미치지 않으며, 고도의 가교 결합으로 인해 기계적 강도와 열적 안정성이 우수하고 유기 용매에 녹지 않으며 핀홀(pinhole)이 없고 기질과의 접착성과 내구성이 우수한 것으로 알려져 있다¹⁾. 그리고 플라즈마중합 박막은 안료²⁾, 섬유³⁻⁸⁾, 금속^{9, 10)} 등 많은 분야에서 표면 처리방법으로 연구되고 있고, 또한 생체 적합성 및 혈액 적합성 재료^{11, 12)}에 적용하려는 연구가 진행되고 있다. 플라즈마에 의한 섬유 표면처리방법에 대한 연구는 플라즈마로서 섬유 표면을 식각(etching)하여 표면을 깨끗하게

하거나 염색의 심색성을 높이는 효과⁶⁾를 기대하는 연구, 섬유의 표면을 친수성이나 소수성으로 개질하여 대전방지 및 방오, 방수의 효과를 기대하는 연구등이다^{3, 13)}. 특히 플라즈마에 의한 유기 박막은 기질 섬유가 지니고 있는 촉감이나 무게 그리고 통풍성 등에는 별 영향을 주지 않고 새로운 기능을 첨가시킬 수 있다³⁾. 본연구는 아크릴섬유의 표면 개질에 관한 것으로서, PAN 섬유는 내열성과 내약품성이 우수하고 내일광성이 좋으며, 촉감이 양모에 가깝고 보온성이 뛰어나지만 섬유의 습윤강도가 비교적 약한 편이고¹⁴⁾, 세탁 시에 직조 상태가 변하기 쉬운데, 특히 열수 속에서는 더욱 심한 편이다. 본 연구에서는 PAN 섬유 표면에 유기 플라즈마 박막을 중합하여 섬유표면을 소수성으로

개질하여 열수에서 아크릴 직물의 직조상태를 유지할 수 있는 내수성의 보호성박막제조에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1 플라즈마중합

플라즈마중합은 길이 76cm, 직경 3.8cm인 튜브형의 Pyrex 유리관반응기¹⁾ 내부에 기질인 PAN 직물을 넣은 다음, 단량체 gas를 넣고 RF발생기로서 13.56MHz의 고주파를 발생시켜 직물 상에 박막을 석출시켰다. 단량체는 Perfluoropropene(PFP, Aldrich)gas와 n-Hexane(동양화학)이었고 시료직물은 모다크릴(Modacryl)이 아닌 100% PAN(한일합섬)으로서 위사 및 경사의 데니어, 섬유장(mm)이 각각 2, 51이며 변수가 각각 1.49.3, 1.47.3이며 연수가 각각 650, 646 직물조직이 2/2조직인 스테이플직물이며, 직물 표면에 염료나 호료등 다른 물질이 가해지지 않은 것을 사용하였다. 시료직물의 크기는 3cm×7cm로서 반응기의 크기에 적합하도록 정하였다. 직물 표면의 플라즈마처리 방법은 반응기 속에 시료직물을 반응기의 중앙 하단 부분에 넣은 다음 반응기 내의 압력이 5mTorr 이하가 되도록 배기한 후 유량조절기(MKS, 1159B)로서 단량체를 반응기 속으로 주입시켜, 압력이 100, 140, 200mTorr가 되도록 하여 플라즈마중합하였다. RF발생기의 출력조건은 13.56MHz, 25W에서 행하였고, 이 상태에서 반응시간을 3분, 5분, 10분으로 하였다. PFP 및 n-Hexane 플라즈마 박막의 화학적인 구조분석을 위하여 적외선 분광기(Jasco A-202)를 사용하였고 섬유표면상태는 SEM(Topcon ABT 32)으로 관찰하였으며 플라즈마 박막의 두께를 측정하기 위하여 Inficon XTC(Leybold)를 사용하였다.

2.2 내수성시험

내수성시험은 세탁 등에 의한 물리적 자극에 대하여 직물이 원래의 직조상태를 잘 유지할 수 있는지에 대한 실험으로, 3cm×7cm 크기의 PAN 직물표면에 PFP 및 n-Hexane 플라즈마를 3분, 5분,

10분 처리한 것과 플라즈마처리하지 않은 시료를 200cc의 증류수가 들어 있는 삼구 플라스크 속에 각각 넣고 일정한 회전수(170rpm)로 교반하면서 2시간 동안 끓인 후 유리관 위에 고르게 편상 상태에서 자인건조 시켜 고결과를 플라즈마의 에너지상태와 반응시간, 단량체의 종류에 따른 변화를 조사하였다. 교반기의 회전수는 타코미터(Hioki 3404)로 측정하였고 PFP 및 n-Hexane 플라즈마박막의 표면소수성에 대한 상대적인 정도는 측정하기 위하여 폴리에스터필름상에 PFP 및 n-Hexane를 플라즈마중합한 후 박막에 증류수를 떨어뜨려서 접촉각을 측정(Erma G-1)하였다. 측정오차는 +1도이었다.

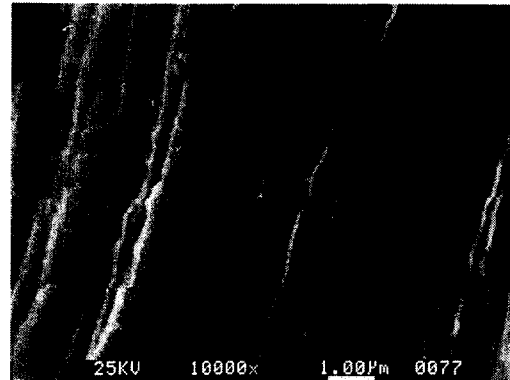
3. 결과 및 고찰

3.1 박막의 합성과 시료분석

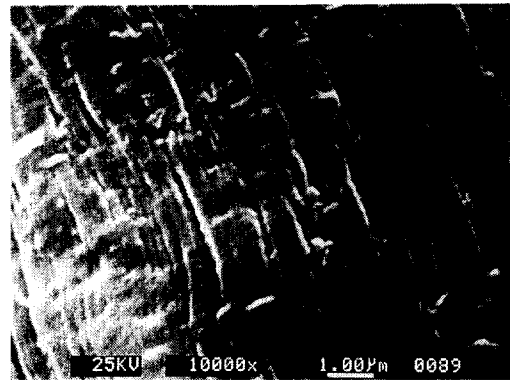
Fig. 1은 박막합성여부와 플라즈마중합에 따른 표면 상태의 변화를 조사하기 위해서 PAN섬유를 10000배 확대한 SEM사진이다. A는 무처리PAN섬유이고 B는 25W, 140mTorr에서 PFP플라즈마중합박막으로 코팅된 것이며 C는 25W, 140mTorr에서 n-Hexane플라즈마중합박막으로 코팅된 PAN섬유의 SEM사진이다. 사진 A, B 및 C를 비교하면 플라즈마중합박막이 코팅된 전 후의 변화를 살펴볼 수 있고 또한 사용된 단량체에 따라서 박막의 석출상태가 서로 다를음을 볼 수 있는데 A에서는 나무껍질이 층을 이루는 것과 같은 모양을 하고 있는 굵은 가닥들을 볼 수 있고 이런 가닥들 사이에 깊은 패인 골이 있는 것을 볼 수 있으나 B는 박막이 비늘같은 형태로 코팅되어 A에 비해서 평활한 형태며 굵은 가닥들 사이가 메워져서 보이지 않음을 알 수 있다. C는 A의 굵은 가닥들과 같은 요철부분이 박막으로 코팅되어 B보다 더 평활하게 되었음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 플라즈마중합에 의해서 섬유의 표면이 평활해짐을 폴리에스터섬유에 PFP를 플라즈마중합했을 때에도 보고²⁾한바 있다. 따라서 Fig. 1의 SEM사진으로부터 PFP와 n-Hexane의 플라즈마중합에 의하여 섬유표면에 박막이 생성되었음을 확인할 수 있다. Fig. 2는 고주파방전출력을 25W에서 반응압력을 변화 시키면서 PFP를 플라즈마중합하여 얻은 박막의 적외선스펙트럼으로서

A는 반응압력 100, B는 140, C는 200mTorr에서 PFP를 KBr상에 플라즈마중합한 것이다. 어느경우에나 1230cm^{-1} 근처에서 불소에 의한 C-F 신축진동흡수띠가 나타나는 것을 볼 수 있고 스펙트럼이 단순함을 알 수 있다. 그러나 반응조건에 따라서 스펙트럼이 달라짐을 볼 수 있는데 A와 B는 비슷함 모양을 하고 있으나 C는 A와 B에 비해서 $1400-1500\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 흡수띠가 보이지 않으므로 생성되는 박막의 미세구조는 상이할 것임을 판단할 수 있다. 그러나 방전압력이 다르더라도 1230cm^{-1} 근처에서 모두 C-F 신축진동흡수띠를 보여주고 있어 플라즈마중합 박막이 C-F의 결합을 갖고있는 박막임을 보여주고 있다. 일반적으로 불소를 갖고있는 단량체를 사용하여 플라즈마중합했을 때 생성되는 박막의 ESCA스펙트럼분석에 의하면 CF_3 , CF_2 , CF , CF-CF_n , C-CF_n , C 등으로 구성되어 있다는 것이 보고된 바 있다.^{3, 15-17} 이러한 실험적 결과에서 건주어 볼 때 PFP플라즈마중합 박막의 구성성분은 탄소원자와 불소원자로 구성되어 있으며 전보15에 발표된 것 처럼 불소수지와 유사한 소수성박막이 섬유표면에 형성되어 그 표면이 소수성으로 개질되었음을 알 수 있다. Fig. 3은 방전출력 25W에서 반응압력을 100(A), 140(B) 및 200mTorr(C)로 변화시키면서 얻은 n-Hexane 플라즈마중합박막의 적외선 분광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 스펙트럼에서 보면 C-H 신축진동흡수띠를 $2800-3000\text{cm}^{-1}$ 에서 볼 수 있고 CH_2 기와 CH_3 기의 굽힘진동흡수띠를 각각 1450cm^{-1} 와 1375cm^{-1} 에서 볼 수 있다. 이에 반해서 3300cm^{-1} 부근에서 나타나는 삼중결합의 C-H 신축진동흡수띠, 3100cm^{-1} 부근에서 나타나는 이중결합의 C-H 신축진동흡수띠를 Fig. 3의 A, B, C스펙트럼에서 찾을 수 없다. 이러한 사실은 n-Hexane의 플라즈마중합에 의하여 얻어진 박막은 탄소-탄소불포화결합을 갖지 않는 탄화수소로 이루어진 박막임을 알 수 있고 섬유의 표면이 폴리에틸렌과 같은 소수성으로 개질된 것으로 판단할 수 있다. 그러나 폴리에틸렌이나 직쇄알칸에서 강하게 나타나는 720cm^{-1} 의 면내변각진동 흡수띠^{18, 19)}가 n-Hexane 플라즈마중합박막의 적외선 분광 스펙트럼에서는 보이지 않는다. 따라서 n-Hexane에 의한 박막은 폴리에틸렌과 같이 선형결합을 갖는

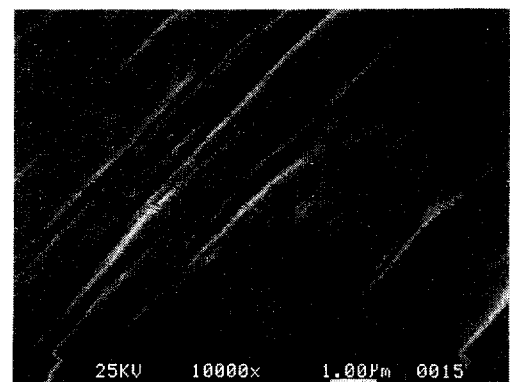
구조가 아니고 가교결합이나 가지가 달린 구조임



A



B



C

Fig. 1. SEM photograph of PAN fiber.

A : untreated B : coated with PFP plasma polymer C : coated with n-Hexane plasma polymer.

을 추정할 수 있다. 한편 n-Hexane에 의한 박막은 PFP박막의 경우(Fig. 2)와 다르게 반응압력이 변화하더라도 박막의 스펙트럼이 변화하지 않으므로 생성되는 박막의 구조가 100mTorr나 140 및 200 mTorr에서 생성된 것 모두의 구조가 같다는 것을 알 수 있고 압력이 클수록 적외선스펙트럼의 투과도가 증가하고 있음을 보여주고 있으므로 박막의 두께가 증가함을 알 수 있다.

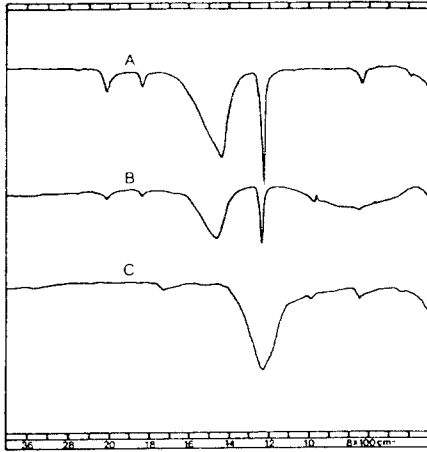


Fig. 2. IR Spectra of PFP Plasma Polymer deposited on KBr at several pressures. A : 100mTorr B : 140mTorr C : 200 mTorr

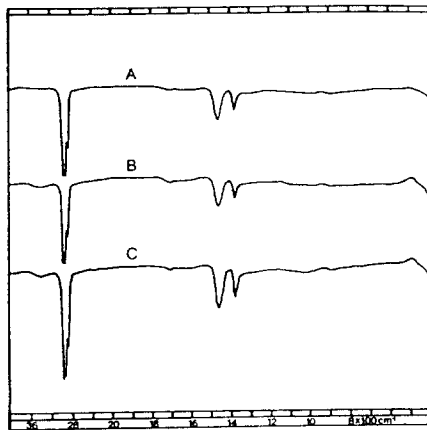
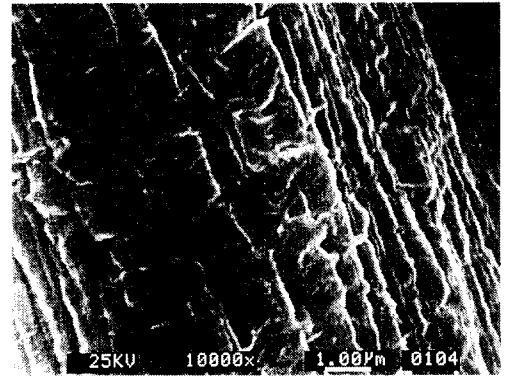


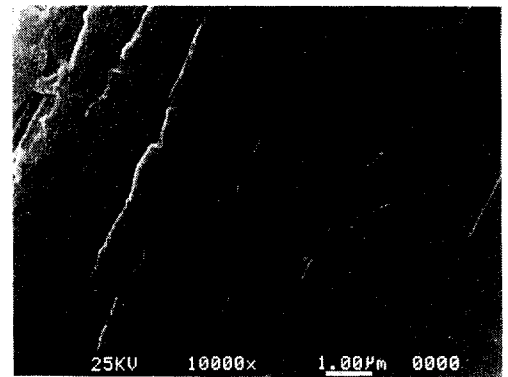
Fig. 3. IR spectra of n-Hexane Plasma Polymer deposited on KBr at several pressures. A : 100mTorr B : 140mTorr C : 200mTorr.

3.2 내수성 개질 효과

Fig. 4의 A는 Fig. 1의 시료B를 2시간 동안 끓인 다음 건조시킨 후의 SEM사진이며 B는 Fig. 1의 시료C를 2시간 동안 끓인 다음 건조시킨 후의 SEM사진이다. Fig. 1과 Fig. 4를 비교하면 열수처리 후의 섬유 표면상태의 변화상태를 관찰할 수 있다. 사진에서 보는 바와 같이 큰변화를 관찰할 수 없으나 끓인 섬유의 경우에 약간 요철이 심하고 거칠어진 것으로 관찰된다. 그러나 2시간 동안의 열수처리 이후에도 섬유상에 플라즈마중합박막이 별다른 손상을 입지 않고 남아 있음을 알 수 있으며 따라서 섬유상에 코팅된 박막은 내수성과 내구성이 있는 박막임을 확인할 수 있다.



A



B

Fig. 4. SEM photograph of PAN fiber. A : coated with PFP plasma polymer B : coated with n-Hexane plasma polymer.

박막코팅에 의한 PAN 직물의 열수에 있어서 직조상태의 변화를 단량체별로, 반응압력별로 구분하여 Fig. 5~7에 나타내었다. Fig. 5의 A는 처리하지 않은 PAN 직물이며 B는 처리하지 않은 시료직물을 물속에서 교반하면서 2시간 동안 끓인 다음 건조시킨 후의 사진이다. A와 B를 비교해 보면 B의 경우에 직물의 섬유율이 아주 많이 풀려져 직물의 형태가 많이 흐트러져 있음을 육안으로도 쉽게 구별할 수 있다. 이에 비해서 플라즈마중합박막으로 코팅된 PAN 직물은 전연 다른 양상을 보여주고 있음을 알 수 있다. Fig. 6은 방전출력 25W, 압력을 각각 100(A), 140(B), 200mTorr(C)에서 PFP 플라즈마중합박막으로 코팅된 PAN 직물을 물속에 침지하여 2시간 동안 교반하면서 끓인 후 건조시킨 상태의 사진으로서 Fig. 5의 B와 비교하면 큰 차이가 있음을 볼 수 있다. 즉, Fig. 5의 B와는 다르게 풀려져 있는 실율이 별로 없는 것을 알 수 있으며, 원 상태의 섬유인 Fig. 5의 A와 비교했을 때에도 별로 변한 것 없이 거의 동일한 형태를 유지하고 있다. 따라서 PFP 플라즈마중합박막을 코팅한 시료의 경우, 열수에서 직조상태를 양호하게 보존할 수 있는 내수성개질효과를 얻을 수 있음을 쉽게 알 수 있다.

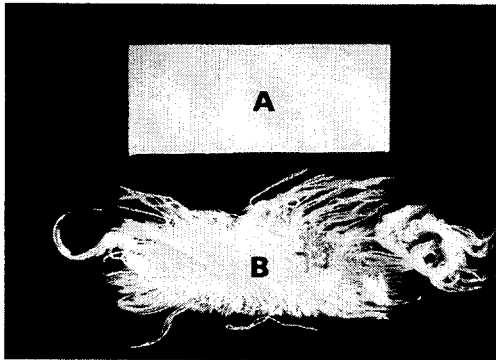


Fig. 5. PAN fabrics.
A : untreated B : boiled in water at 100 C for 2hrs.

이러한 결과는 n-Hexane 플라즈마중합박막으로 코팅된 시료에서도 관찰 할 수 있다. Fig. 7은 각각 100(A), 140(B), 200mTorr(C)에서 n-Hexane 플라즈마중합하여 박막을 코팅 처리한 섬유를 물속에

침지하여 2시간 동안 교반하면서 끓인 후 건조시킨 상태의 사진이다. Fig. 7을 Fig. 5의 B와 비교해 보았을 때 Fig. 7의 A경우에만 실율이 조금 풀려 있는 것을 보이고 나머지 B, C의 경우에는 PFP 플라즈마 처리한 것과 유사한 상태임을 알 수 있다. 따라서 n-Hexane 플라즈마 처리한 시료의 경우에도 내수성개질효과가 있음을 확인할 수 있다. 한편 플라즈마처리조건에 따른 효과를 살펴볼 수 있다. 우선 단량체 종류에 따른 직조상태의 변화를 Fig. 6과 Fig. 7을 비교하여 단량체의 차이에 대한 효과를 비교할 수 있고 또다른 한편으로는 압력과 시간 별로 비교하여 볼 수 있다. 먼저 단량체 차이에 의한 효과를 살펴보면 PFP 플라즈마중합 처리된 시료가 n-Hexane 플라즈마처리된 시료에 비하여 직조유지상태가 전반적으로 우수하다는 것을 알 수 있는데, 이러한 이유는 단량체를 PFP로 사용한 경우, 생성된 플라즈마중합박막이 불소수지와 유사한 중합박막이 되기 때문에 포화탄화수소로 구성된 n-Hexane 플라즈마중합 박막 보다 더 큰 소수성을 나타내기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 사실은 Table 1에 나타난 바와 같이 PFP와 n-Hexane 플라즈마로 처리된 표면의 접촉각을 비교하면 분명해지는데 PFP로 처리한 것이 n-Hexane으로 처리한 것에 비해서 약 10도 정도 큰값을 나타내고 있다.

Table 1. Contact angles for thin films depending upon polymerization pressures at 25W discharge power.

Treating condition	Contact angle	
	PFP	n-Hexane
200 mtorr	103°	79°
140 mtorr	104°	95°
100 mtorr	104°	95°

플라즈마중합시간에 대한 효과로서, 동일한 방전출력과 압력에서 PAN 직물상에 중합시간만 달리 했을때 직조상태의 보존에 미치는 효과를 Fig. 6~7에서 살펴볼 수 있다. Fig. 6~7은 플라즈마중합 시간을 3분(A), 5분(B), 10분(C)의 세가지 경우로 구분하여 PAN 직물에 PFP와 n-Hexane 플라즈마중

합박막을 코팅한 후 끓는 물에 처리한 결과를 나타낸 것이다. 100mTorr의 압력에서 PFP박막으로 코팅한 시료에 대한 결과는 Fig. 6의 A, B, C에서 보는 바와 같이 처리시간이 증가하더라도 처리시간에 따른 차이가 없음을 보여주고있다. 그러나 Fig. 6의 C는 200mTorr의 압력에서 PFP박막으로 코팅한 시료로써 내수성개질효과가 대동소이함을 볼

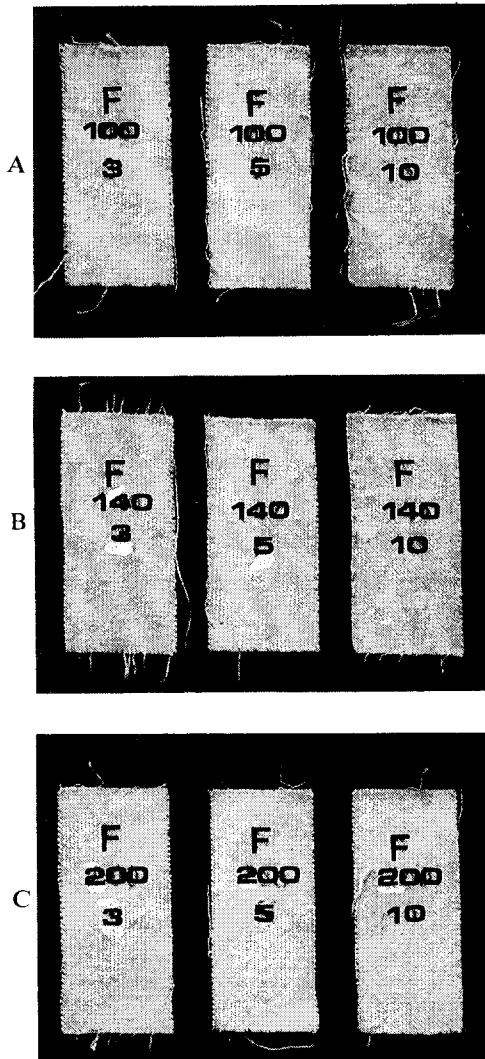


Fig. 6. PAN fabrics coated with PFP plasma polymer at A : 100mTorr., B : 140mTorr., and C : 200mTorr., and then boiled in water at 100 C for 2hrs.

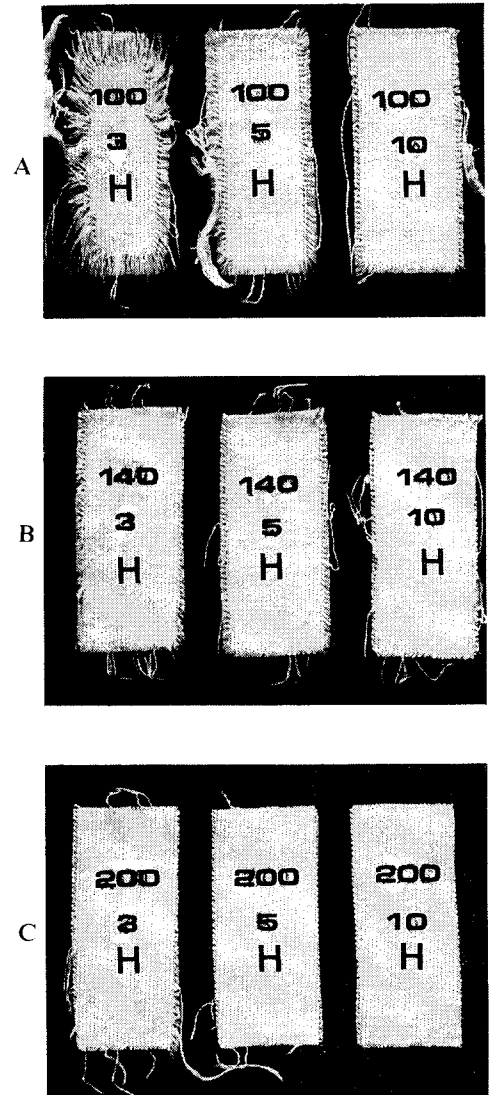


Fig. 7. PAN fabrics coated with n-Hexane plasma polymer at A : 100mTorr., B : 140mTorr., and C : 200mTorr., and then boiled in water at 100 C for 2hrs.

수 있으나 10분간 처리한 시료가 가장 효과적임을 볼 수 있다. 결과적으로 PFP박막으로 코팅한 시료는 반응시간, 반응압력에 큰 관계없이 대동한 내수성개질효과를 보여주고있다. 또한 앞의 Fig. 2에서 언급된 바와 같이 PFP플라즈마중합박막은 반응조

건에 따라서 구조가 상이하기 때문에 서로 다른 결과를 기대할 수 있으나 본실험의 경우에 박막의 미세구조의 차이에 따른 특이한 효과를 보이지 않고 있다. 이는 이러한 미세한 구조차이가 직물의 직조 상태를 유지하는데 큰 영향을 미치지 못하기 때문으로 생각할 수 있고 한편으로는 이러한 실험조건에서 미세한 차이가 직조상태에 큰변화를 줄 수 없기 때문으로 판단된다.

Fig. 7은 n-Hexane 플라즈마중합박막을 코팅한 후 끓는 물에 처리한 결과를 보여주는 것으로 플라즈마처리시간과 반응압력에 따른 효과를 나타내고 있다. A는 100mTorr의 압력에서 플라즈마중합 시간에 따른 결과를 보여주는 것으로서, 3분간 처리한 것은 직조상태가 상당히 흐트러졌음을 볼 수 있으나 플라즈마중합시간이 증가할수록 효과적임을 알 수 있다. B는 140mTorr의 압력에서 처리결과를 보여주는 것으로서, 100mTorr의 압력에서 처리한 시료들과는 다르게 시간이 경과하더라도 큰차이를 볼 수 없고 대동소이함을 알 수 있다. C는 200mTorr에서 처리한 결과를 보여주는 것으로서 140mTorr의 압력에서 처리한 시료들과 마찬가지로 처리시간이 경과함에 따라서 큰차이를 볼 수 없으나 10분간 처리한 시료가 가장 효과적임을 알 수 있다. 이러한 현상은 순전히 박막 두께에 기인한다고 결론내릴 수 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 방전압력이 100mTorr, 140mTorr, 200mTorr 변화함에 따라서 신속진동흡수피와 굽힘흡수진동피의 상대적인 투과도가 증가하여 박막의 두께가 증가함을 보여주고 있을 뿐이며 박막의 구성성분이 달라지는 것이 아니기 때문이다. n-Hexane 플라즈마박막의 석출(deposition) 두께는 100mTorr의 경우는 분당 130Å, 140mTorr인 경우는 220Å, 200mTorr인 경우는 380Å이었다. 따라서 100mTorr의 경우가 다른 조건보다 내수성개질효과가 떨어지는 것은 단순히 박막의 두께에 기인함을 알 수 있다. PFP의 경우에는 방전압력과 처리시간에 별 다른 차이가 없는 것은 n-Hexane에 비해서 박막의 석출속도가 월등하여 두께 훨씬 두꺼워지기 때문이다. PFP의 석출속도는 140mTorr의 경우 분당 350Å으로서 약 1.6배가 된다. 이는 PFP가 이중결합을 갖고 있기 때문이며 일반적으로 에너지가 낮은 조건에서 형

성된 플라즈마중합 박막에서는 에너지가 높은 경우의 그것보다 삼차작용이 감소하므로 박막의 두께가 두꺼워진다. 이는 전보²⁰⁾와 마찬가지로 에너지가 낮은 조건에서 형성된 플라즈마 중합 박막이 에너지가 높은 경우에서의 그것보다 삼차작용이 감소하며 상대적으로 석출속도가 증가하여 박막의 두께가 증가되기 때문이며 불포화결합을 갖는 단량체의 경우 석출속도가 크다는 사실이 잘 알려져 있다. 따라서 1μm 이하의 박막에 불가하지만 플라즈마중합박막을 직물에 코팅함으로써 열수에서 내수성을 부여하고 직물의 직조상태를 유지하게 하는 결합체의 기능을 부여할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 플라즈마중합박막의 코팅에 의한 내수성부여기능은 아크릴섬유 뿐만 아니라 천수성을 갖는 다른 섬유에도 적용이 기대되며 섬유의 용도 범위를 확대하는 데에도 기여할 수 있을 것이라고 생각된다.

4. 결 론

본 실험을 결과로서 두가지의 단량체에 따른 차이를 보면 사용된 두단량체 모두 PAN 직물의 형태를 효과적으로 보존하였지만 PFP가 n-Hexane 보다는 섬유 보호 효과 면에서 전반적으로 우수한 것으로 나타났다. 이는 PFP 플라즈마 중합에 의해 생성된 불소 수지와 유사한 박막이 n-Hexane 플라즈마 중합에 의해 생긴 포화 탄화수소 박막 보다 더 큰 소수성을 나타내기 때문으로 생각된다. 에너지 상태에 따라서는 전반적으로 에너지가 낮은 상태에서 플라즈마 중합 처리된 섬유의 직조력 보존 상태가 다소간 우수했다. 중합시간에 따라서는 PFP 및 n-Hexane 플라즈마 처리된 섬유 모두에서 중합시간이 길어질수록 직조 상태 유지력이 더 좋아지는 것으로 나타났다. 따라서 PFP와 n-Hexane 플라즈마 중합 박막은 PAN 섬유의 직조상태를 보존하는 데 있어서 효과적이었다.

감사의 글

본연구는 경남대학교 부설 신소재연구소의 연구비지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
2. K. Tsutsui, K. Nishizawa, and S. Ikeda, *J. Coatings Technology*, **60**, 107(1988).
3. E. D. Seo, Y. R. Kang, and H. S. Lim, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **3**, 22(1991).
4. S. Y. Mo, *J. of Kor. Soc. of Textile*, **20**, 138 (1983).
5. S. Y. Mo, T. I. Chun and S. C. Choi, *J. of Kor. Soc. of Dyer and Finishers*, **1**, 7(1989).
6. H. Cho, H. C. Jung, I. S. Cho, M. U. Hur, D. S. Jang, *J. of the Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **2**, 8(1990).
7. R. R. Benerito, H. Z. Jung, T. L. Ward, *Textile Res. J.*, **47**, 217(1977).
8. R. R. Benerito, T. L. Ward, D. M. Soignet and O. Hinojosa, *ibid.*, **51**, 225(1981).
9. E. D. Seo, H. S. Lym, Y. R. Kang, *Polymer(Korea)*, **15**, 570(1991).
10. H. P. Schreiber, M. R. Wertheimer, and A. M. Wrobel, *Thin Solid Films*, **72**, 487(1980)
11. A. W. Hahn, D. H. York, M. E. Nichols, G. C. Armomin, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci., Applied Polymer Symposium*, **38**, p. 55(1984).
12. H. B. Lee, *Polymer Science & Technology(Korea)*, **5**, 566(1994).
13. E. D. Seo, Y. R. Kang, C. U. Park, *J. of the Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **4**, 38(1992).
14. 조환, 조용석, "신유화학", 형실출판사, 서울, p. 168(1992).
15. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **13**, 359(1989).
16. D. T. Clark and D. Shuttleworth, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 27(1980).
17. D. T. Clark and D. R. Hutton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2643(1987).
18. D. O. Hummel, "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", Hummel-Scholl, Munich, **1**, 1(1978).
19. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, Jr., "Introduction to Spectroscopy", W. B. Saunders, 34(1979).
20. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **14**, 378(1990).