

Sorbitol이 결합된 아크릴계 고흡수성 수지의 합성 및 특성

김 공 수 · 신 재 섭* · 문 용 운** · 이 광 용*

충북대학교 공업화학과 · *충북대학교 화학과 · **중소기업진흥공단 섬유·화공지도실
(1995년 9월 27일 접수, 1995년 11월 20일 채택)

Synthesis and Characterizations of Polyacrylic Superabsorbent Polymer Containing Sorbitol

Kong-Soo Kim, Jae-Sup Shin*, Yong-Un Moon** and Kwang-Yong Lee*

Dept. of Ind. and Eng. Chemistry, Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju, 360-763, Korea

*Dept. of Chemistry, Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju, 360-763, Korea

**Dept. of Textile & Chemical Services, Small & Medium Industry

Promotion Corporation 24-3, Seoul 150-010, Korea

(Received September 27, 1995, Accepted November 20, 1995)

요 약 : 역상현탁 중합방법으로 sodium acrylate 및 아크릴산을 모노머로 사용하고 분산제로는 sucrose fatty acid ester(S-570), 증점제로는 Xanthan-gum, 가교제로는 EDGMA 및 GPGE, 개시제로는 $K_2S_2O_8$, 및 용매로는 사이클로헥산을 사용하여, sorbitol의 함유량을 10~50%로 변화시키면서 sorbitol이 결합하고 있는 고흡수성 수지(SAP)를 합성하였다. 합성한 고흡수성 수지를 모노머량의 0.05~0.40mol%로 표면가교 시켰고, 입자형태는 구형이었으며 입자크기 분포는 177~707 μ m 이었다. 고흡수성 수지의 흡수량은 물에 대하여는 785~1086배 이었고, 0.9% NaCl 용액에 대해서는 50~83배 이었다. Sorbitol의 함유량이 증가할 수록 고흡수성 수지의 흡수량과 보수량은 감소하였으며, +5 cal/g SAP의 흡열특성을 나타내었다.

Abstract: Polyacrylic super absorbent polymer(SAP) containing sorbitol was synthesized by inverse-suspension polymerization method. Sodium acrylate and acrylic acid were used as a monomer, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and glycerol polyglycidyl ether(GPGE) were used as a crosslinking agent, potassium persulfate(PPS) was used as an initiator, and cyclohexane was used as a solvent. Content of sorbitol was from 10mol% to 50mol% according to the mol ratio of acrylic acid monomer. The size distribution of the round shaped polymeric particle was 177~707 μ m. Absorption amount of the polymer containing sorbitol was 785 to 1086 times of the polymer weight in distilled water, was 50 to 83 times in 0.9% NaCl solution. Absorption and retention amount of the polymer were decreased with increasing the amount of sorbitol, but the polymer has an endothermic property which is +5 cal/g SAP.

1. 서 론

고흡수성 수지는 친수성 모노머를 가교반응시켜 3

차원 망상구조를 갖도록 중합반응시켜 얻을 수 있다. 주로 이용되는 모노머는 starch, sodium acrylate, acrylamide 등이며 starch는 그래프트 중합방법, so-

dium acrylate는 피상 중합, 역상유화 중합, 역상현탁 중합방법으로 제조할 수 있다고 알려져 있다[1-10].

고흡수성 수지는 물의 흡수량이 수백에서 수천배에 이르는 반면, 바닷물이나 인공뇨와 같은 전해질 용액의 흡수량은 수백에서 수십배로 감소한다고 알려져 있는데 이러한 전해질 용액의 흡수량을 개선하는 방법으로는 숄폰산기 등의 강산성기를 도입하는 방법 등이 알려져 있다[11-18].

나카무라 무리오 및 야마사키 등은 HLB값이 낮은 분산제를 사용하여 역상현탁 중합방법으로 고흡수성 수지의 합성방법을 연구하였다[19]. 이들은 분산제를 숄비탄모노스테아레이트를 사용하여 역상현탁 중합방법으로 입자의 크기가 10~100 μ m 인 미세한 입자의 고흡수성 수지를 합성하였다. 숄비탄모노스테아레이트를 분산제로 사용하였을 경우 입자의 직경이 100~500 μ m 인 과립분말상을 얻을 수 있으나, 반응기의 벽에 고흡수성 수지가 엉겨 붙고 자체의 입자들 끼리 달라붙어 어안 형태의 입자를 형성하고 수율이 매우 낮은 결과를 보였다.

그러나 Kazumasa 등은 삭카로스 지방산 에스테르를 분산제로 사용하여 특별히 한정된 범위의 평균 입자크기와 좁은 범위의 입자분포 및 균일하게 개선된 표면을 가지는 고흡수성 수지를 합성하였고 흡수용량, 흡수속도 및 겔 강도(gel strength) 등이 탁월하며 흡수특성이 잘 조화된 고흡수성 수지를 합성하였다고 보고하였다[20].

고흡수성 수지는 자체 중량의 수백에서 수천배의 높은 흡수력을 갖는 특징이 있어 위생용품 분야, 토목 분야, 원예용 분야 및 의약품 분야 등에 널리 쓰이고 있다. 이중 위생용품 분야에는 아기용 종이기저귀, 여성용 생리대, 성인용 패드 등에 사용량이 급증하고 있다.

이러한 위생용품에 사용되는 고흡수성 수지는 높은 흡수력, 빠른 흡수속도 및 안정한 보수력 등 기본적인 특성 이외에도 착용감, 피부안전성 등이 요구되고 있다[21]. 피부안전성을 우수하게 하는 방법으로는 기저귀와 피부접촉 부위에 피부치료용 물질을 도포하는 방법, 통기성 필름을 사용하여 신선한 외부 공기를 유입하고 습한 고온의 공기는 기저귀 밖으로 배출시키는 방법 등이 있다. 또한 배설물에는 다양한 미생물 균들이 서식하고 있어 기저귀와 피부접촉 부위의 온도를 낮추어 분뇨의 미생물 증식을 최소화로 줄

임으로써 피부의 발진이 발생하지 않도록 하는 등 실용화 연구가 진행되고 있다.

Sorbitol은 인체에 무해하여 감미제 등의 식품첨가물, 물에 녹여 화장품 및 치약 등의 보습제로 이용되고 있으며, 물에 녹을 때 용해열이 +26.5cal/g의 흡열특성을 갖는 물질로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 Kazumasa의 고흡수성 수지 제조방법을 참조하여 흡수특성을 그대로 유지할 수 있도록 하고 피부 안전성에 기여할 수 있는 흡열 특성 및 흡수특성을 동시에 갖는 고흡수성 수지를 합성하기 위해 역상현탁 중합방법으로 sodium acrylate 및 아크릴산과 sorbitol을 사용하여 공중합된 고흡수성 수지를 합성하고 흡수능, 보수능, 흡수속도 및 염에 대한 흡수능, 보수능 등의 흡수특성을 측정하였고, 고흡수성 수지가 물을 흡수할 때 발생하는 흡열특성을 측정하였다.

2. 실험

2. 1. 시약

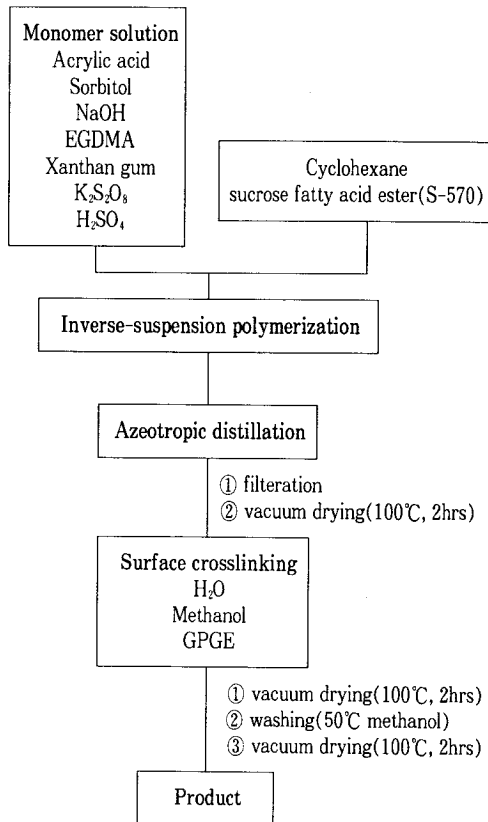
본 연구에 사용한 acrylic acid(AA), ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA) 및 glycerol polyglycidyl ether(GPGE, Epok 812)는 日本 東京化成의 1급시약을 감압증류하여 사용하였다. NaOH는 東洋化學의 1급 시약을 사용하였고, potassium persulfate(PPS)는 Sigma社 특급시약을, sorbitol은 Aldrich社 특급시약을 사용하였고, 증점제 Xanthan-gum은 Kelco社 제품을 사용하였다. 분산제인 sucrose fatty acid ester(S-570)는 Mitsubishi社 제품을 사용하였고, 기타 용매는 정제하여 사용하였다.

2. 2. 고흡수성 수지의 합성

1단계로 고흡수성 수지를 합성하기 위하여 2 l 교반기에 용매로 사이클로헥산 400ml와 분산제로 HLB값이 5인 sucrose fatty acid ester(S-570) 2.30g을 250rpm으로 교반시키면서 50 $^{\circ}$ C로 가열하여 분산제를 완전히 용해시킨 후 용존산소를 제거하기 위하여 질소가스를 도입시켰다.

AA 50g에 20wt% NaOH 수용액을 가하여 50~90mol%로 중화시켰다. 중화시 중화열이 심하게 발생하므로 얼음물로 10 $^{\circ}$ C 이하가 유지되도록 냉각시켰다.

또 다른 비이커에는 증류수 30ml에 Xanthan-gum



Scheme 1. Synthetic process of the superabsorbent polymer.

을 1.40g 넣고 교반하면서 충분히 용해시켰다. 여기에 sorbitol을 증류수에 5:1로 용해시킨 점성용액을 만들어, AA와 동일한 몰수인 10~50mol%로 변화시키면서 중화된 모노머 AA가 들어 있는 용액에 가하였다. 이 용액에 질소가스를 주입하면서 충분히 교반하여 모노머 혼합용액을 제조하였다. 이 모노머 혼합용액에 개시제 PPS 0.15g을 증류수 3ml에 녹인 용액을 첨가하였고, 가교제 EGDMA를 모노머에 대하여 0.1mol% 가하였다.

Sorbitol과 AA의 에스테르화반응을 촉진시키기 위해서 H₂SO₄를 1~2 방울 떨어뜨리고 질소가스를 주입하면서 교반하여 모노머 혼합용액을 제조하였다. 이 모노머 혼합용액의 점도는 700~850cps 범위 이었다.

2ℓ 반응기에 모노머 혼합용액을 취하고 용존산소

Table 1. Synthetic Formular for the Superabsorbent Polymer

Symbol	AA (mol%)	Degree of neutralization (mol%)	Sorbitol (mol%)
ANS190*	10	90	0
ANS191	10	90	10
ANS282	20	80	20
ANS373	30	70	30
ANS464	40	60	40
ANS555	50	50	50

* symbol A : Content of the acrylic acid(mol%)
symbol N : Degree of neutralization(mol%)
symbol S : Content of the sorbitol(mol%)

를 제거하기 위해 질소가스를 도입하면서 65°C에서 30분간 유지시켜 반응을 서서히 진행시키고, 온도를 70~72°C로 4시간 동안 반응시킨 후 온도를 81°C로 상승시켜 4시간 동안 반응시켰다. 각 온도에서 Dean stark trap으로 수분함량을 측정하고 free water를 제거하여 에스테르화 반응이 진행되는 것을 간접적으로 확인하였다. 반응이 완결된 후 여과하고, 다시 진공건조기로 100°C에서 2시간 동안 건조하여 구형의 고흡수성 수지를 합성하였다.

2. 3. 고흡수성 수지의 표면가교

고흡수성 수지를 표면가교 시키기 위하여 합성한 고흡수성 수지 10g에 대하여 메탄올 10g, 물 1.0g과, 가교제 GPGE를 AA의 몰수로 환산한 양에 대해 0.05mol%, 0.10mol%, 0.20mol%, 0.40mol%을 취하여 충분히 교반시켰다. 이것을 건조기에 넣고 100°C로 4시간 동안 가열하여 메탄올과 물을 증류시킴과 동시에 표면가교 반응을 시켰다. 이렇게 얻어진 고흡수성 수지를 50°C의 메탄올로 세척하고, 100°C에서 2시간 동안 진공건조 하였다.

2. 4. 물리적 특성실험

Tyrer standard screen scale의 sieve(#25, #35, #45, #60, #80, #120)와 RMU testing equipment (Dergamo, Italy, 880789)을 이용하여 10분동안 10Hz의 진동을 가하여 각각의 sieve에 남아있는 잔류량으로 입자의 크기분포를 측정하였다.

SEM(Hitachi S-2500C)을 이용하여 건조된 상태의 고흡수성 수지에 대한 입자 크기 및 표면구조를

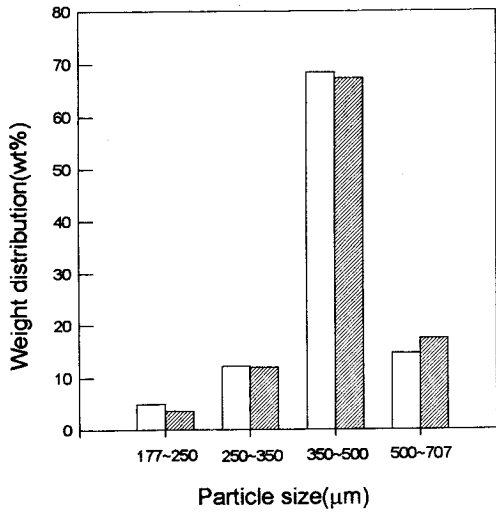


Fig. 1. Particle size distribution of the superabsorbent polymer.

□ ANS190 ▨ ANS191~555

관찰하였고, 고흡수성 수지가 물을 최대로 흡수한 상태에서 액체질소로 급냉시킨 후, 입자면을 절단하여 Cryo-SEM(JEOL社 840A)으로 물을 흡수한 상태에서 고흡수성 수지의 표면구조를 관찰하였다.

합성한 고흡수성 수지를 KBr pellet으로 만들어 FT-IR(Perkin-Elmer, Paragon 1000)로 특성피크를 분석하여 구조를 확인하였다.

2. 5. 흡수특성 실험

고흡수성 수지의 흡수량, 보수량, 염용액에서의 흡수량, 보수량 및 흡수속도는 전보에서와 같이 실험하였다[22].

2. 6. 흡열특성 실험

흡열특성 실험은 용해열 측정장치를 참고한 단일된 용기에, 10ml의 증류수를 넣은 후 용기 내부 온도 및 증류수의 온도를 30℃로 조절하고 1g의 고흡수성 수지를 투입하여 흡수시 발생하는 온도의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성한 고흡수성 수지를 진공건조하여 Standard sieve로 입자의 크기를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. sodium acrylate와 아크릴산 모노머 만을 고

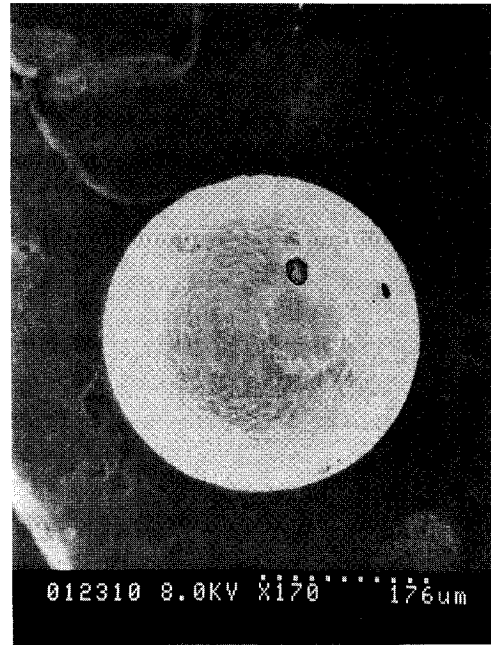


Fig. 2. Scanning electron microscope of the polyacrylic superabsorbent polymer containing sorbitol(×170).

흡수성 수지로 합성한 결과와 sorbitol이 함유된 고흡수성 수지와 입자크기는 약간의 차이를 나타내었다.

Fig. 1에서와 같이 입자크기분포는 177~707μm 범위였고, AA의 고흡수성 수지와 비교하였을 때 sorbitol이 함유된 고흡수성 수지의 크기분포가 약간 크게 나타났는데, 이것은 모노머 용액에 sorbitol을 첨가하여 점도가 약간 증가함에 따라 용매내에 모노머 용액이 더욱 안정화 되어 입자의 크기가 커진 것으로 추측된다.

SEM으로 입자의 크기 및 표면구조를 관찰하여 Fig. 2에 나타내었고, 물을 흡수한 상태에서 구조를 확인하기 위하여 최대로 팽윤(1086배 흡수)시켜 Cryo-SEM으로 1200배 확대하여 구조를 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다.

고흡수성 수지의 흡수상태에서의 구조는 벌집 모양의 구조를 나타내었다.

고흡수성 수지의 FT-IR분석 결과 1720cm⁻¹에서 C=O Stretching에 의한 흡수띠가 나타났고, 1176 cm⁻¹에서 C-O에 의한 흡수띠가 나타났다.

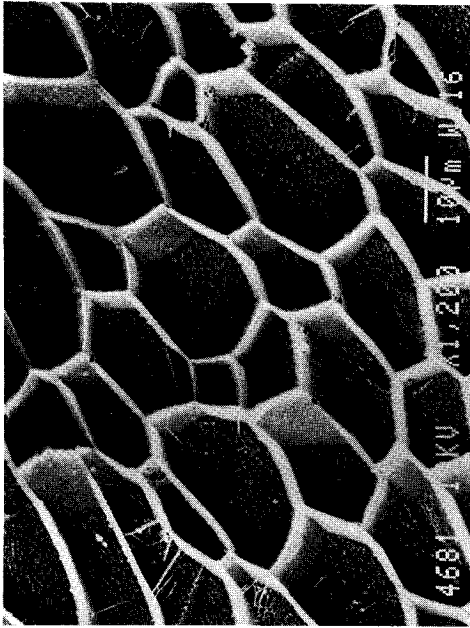


Fig. 3. Cryo-Scanning electron microscope of the polyacrylic superabsorbent polymer($\times 1200$).

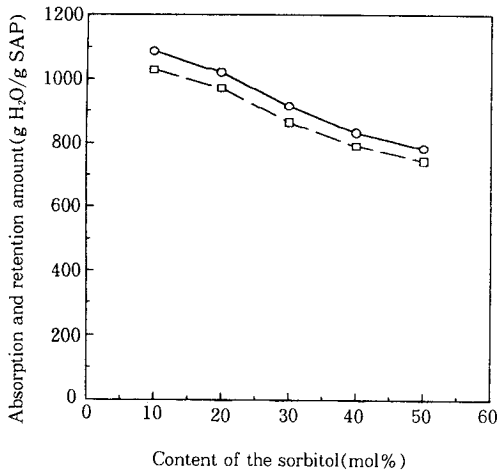


Fig. 4. Water absorption and retention amount according to the content of sorbitol in distilled water.

- Absorption amount
- Retention amount

Sorbitol이 결합된 모노머의 함량에 따른 흡수량,

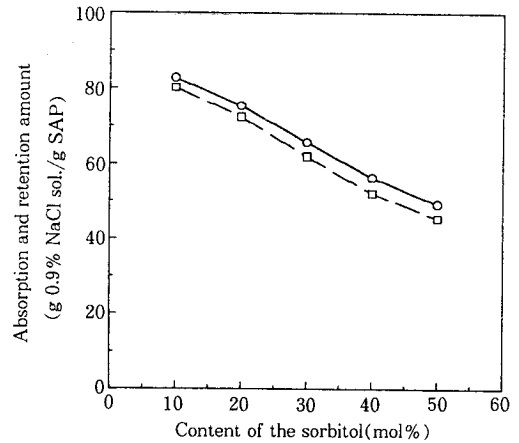


Fig. 5. Water absorption and retention amount according to the content of sorbitol in 0.9% NaCl solution.

- Absorption amount
- Retention amount

보수량, 염에 대한 흡수량 및 보수량을 측정하여 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다.

Sorbitol의 함량이 증가할 수록 흡수량, 보수량, 염에 대한 흡수량, 보수량 등이 낮아졌고, 염에 대한 흡수량, 보수량의 저하 비율은 물에 대한 흡수량, 보수량 저하 비율 보다 크게 나타났다. 이는 sorbitol의 -OH기가 sodium acrylate의 -COO⁻Na⁺보다 염에 대한 영향을 많이 받고, sorbitol의 함량이 많아질 수록 음이온간의 밀도가 작아 음이온간 반발력이 감소하여 흡수력이 저하되는 것으로 생각된다.

Sorbitol의 함량에 따른 고흡수성 수지를 합성한 후, 각각 10g씩을 취하여 메탄올 10g, H₂O 1.0g 및 표면가교제 GPDE를 AA의 모노머 몰수로 환산하여 0.05, 0.1, 0.2, 0.4mol%로 가하고 100℃에서 4시간 동안 표면가교 반응을 시킨 후 흡수량, 보수량, 염에 대한 흡수량 및 보수량을 측정하여 Fig. 6~Fig. 9에 나타내었다.

표면가교제 양이 증가할 수록 흡수량, 보수량, 염에 대한 흡수량, 보수량은 감소하는 경향이 나타났고, sorbitol의 함량이 증가함에 따라 이온교환수의 흡수량과 0.9% NaCl 용액의 흡수량 비는 13.1~19.5 : 1.0으로, sorbitol의 함량이 증가할 수록, 표면가교제의 함량이 증가할 수록 이온의 영향이 큰 것으로 나타났다.

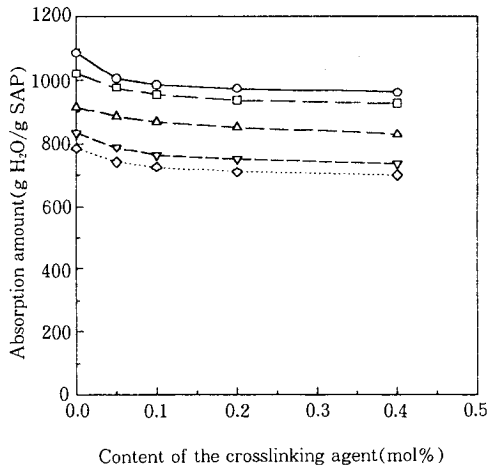


Fig. 6. Water absorption amount according to the crosslinking agent in distilled water.

○ ANS191 □ ANS282 △ ANS373
▽ ANS464 ◇ ANS555

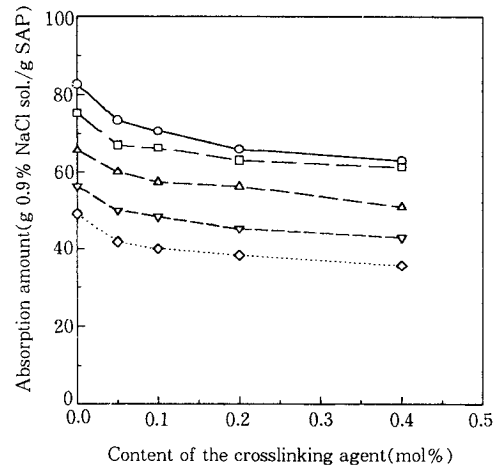


Fig. 8. Water absorption amount according to the crosslinking agent in 0.9% NaCl solution.

○ ANS191 □ ANS282 △ ANS373
▽ ANS464 ◇ ANS555

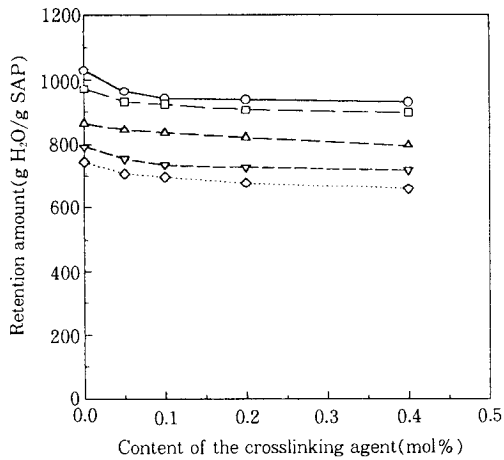


Fig. 7. Water retention amount according to the content of the crosslinking agent in distilled water.

○ ANS191 □ ANS282 △ ANS373
▽ ANS464 ◇ ANS555

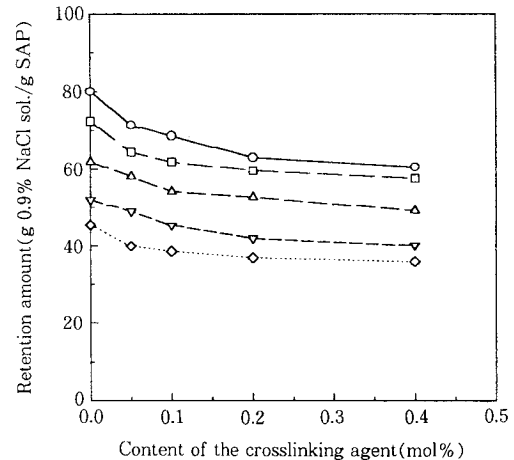


Fig. 9. Water retention amount according to the content of crosslinking agent in 0.9% NaCl solution.

○ ANS191 □ ANS282 △ ANS373
▽ ANS464 ◇ ANS555

Sorbitol의 함량에 따른 고흡수성 수지를 합성하고, 표면가교제 함량을 모노머 AA의 몰수에 대하여 0.05, 0.1, 0.2, 0.4mol%로 표면가교 반응을 시킨 후 흡수속도를 측정하여 Fig. 10~Fig. 14에 나타내었다.

표면가교제 함량이 증가할 수록 각각의 흡수속도는 증가하였고, sorbitol의 함량이 10~30mol%로 증가할 때 흡수속도는 증가하였으나, 30~50%로 증가할 때는 오히려 감소하는 경향을 보였다.

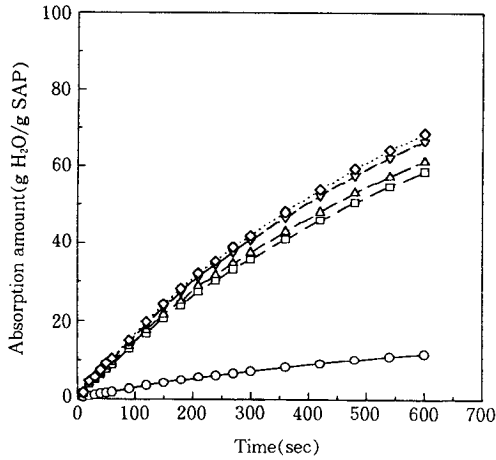


Fig. 10. Absorption speed according to the content of surface crosslinking agent in ANS191.
 ○ GPGE : 0.00mol% □ GPGE : 0.05mol%
 △ GPGE : 0.10mol% ▽ GPGE : 0.20mol%
 ◇ GPGE : 0.40mol%

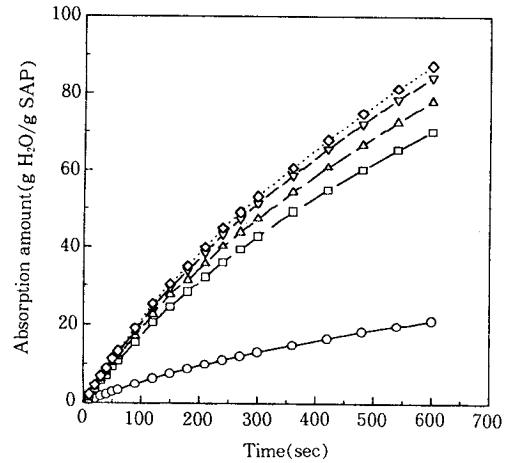


Fig. 12. Absorption speed according to the content of surface crosslinking agent in ANS373.
 ○ GPGE : 0.00mol% □ GPGE : 0.05mol%
 △ GPGE : 0.10mol% ▽ GPGE : 0.20mol%
 ◇ GPGE : 0.40mol%

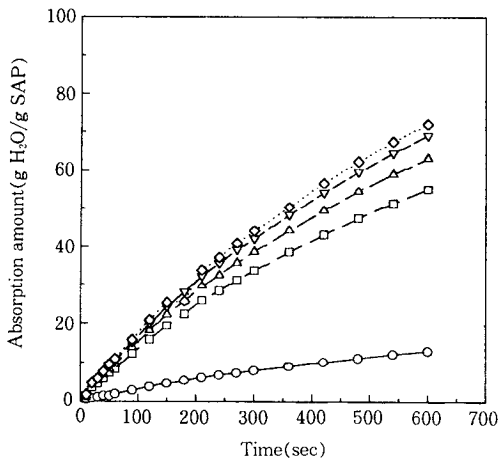


Fig. 11. Absorption speed according to the content of surface crosslinking agent in ANS282.
 ○ GPGE : 0.00mol% □ GPGE : 0.05mol%
 △ GPGE : 0.10mol% ▽ GPGE : 0.20mol%
 ◇ GPGE : 0.40mol%

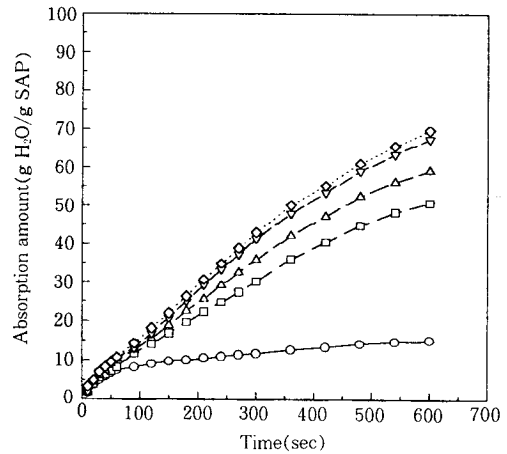


Fig. 13. Absorption speed according to the content of surface crosslinking agent in ANS464.
 ○ GPGE : 0.00mol% □ GPGE : 0.05mol%
 △ GPGE : 0.10mol% ▽ GPGE : 0.20mol%
 ◇ GPGE : 0.40mol%

용해열 측정장치를 참조하여 유리관(φ35×50mm)에 10g의 물을 넣은 후 용기 내·외부 온도를 30℃로 유지시킨 후 고흡수성 수지 1.00g을 투입하여 흡수시

발생하는 온도의 변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 15에 나타내었고, 온도의 변화로부터 구한 흡열량을 Table 2에 나타내었다.

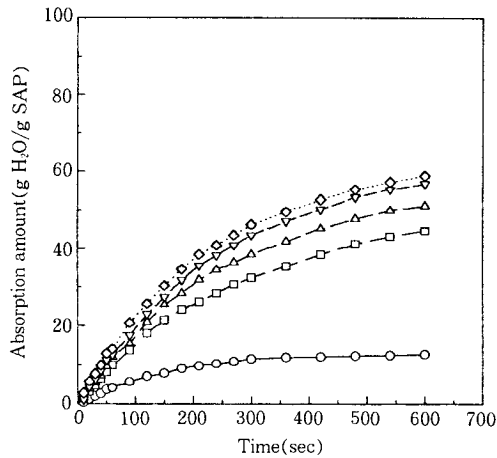


Fig. 14. Absorption speed according to the content of surface crosslinking agent in ANS555.

- GPGE : 0.00mol%
- GPGE : 0.05mol%
- △ GPGE : 0.10mol%
- ▽ GPGE : 0.20mol%
- ◇ GPGE : 0.40mol%

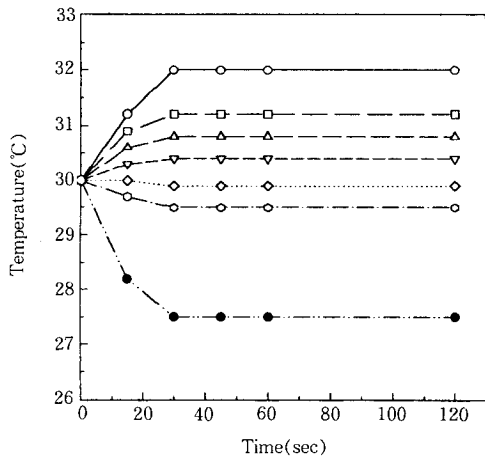


Fig. 15. Temperature change according to the content of sorbitol.

- ANS190
- ANS191
- △ NAS282
- ▽ ANS373
- ◇ ANS464
- ANS555
- Sorbitol

흡열 및 발열반응은 30sec 이내에 종결되었으며 이것은 30sec 이내에 물과 고흡수성 수지의 분자들 간 접촉이 완료되어 고흡수성 수지의 분자들이 이온 교환수에 녹는 것으로 추측된다. Table 3에서 나타난

Table 2. Exothermic and Endothermic Properties of the Superabsorbent Polymer Containing Sorbitol

Content of the Sorbitol (mol%)	Change Temperature (°C)	Exo. & Endo-thermic Properties(cal/g SAP)
0	+2.0	-20.0
10	+1.2	-12.0
20	+0.8	-0.8
30	+0.4	-4.0
40	-0.1	+1.0
50	-0.5	+5.0
100	-25	+25.0

바와 같이 90%가 중화된 sodium acrylate로 합성한 고흡수성 수지의 발열량은 -20cal/gSAP으로 나타났고, 순수한 sorbitol의 흡열량은 +25cal/gSAP으로 나타났다. Sorbitol의 함량이 증가할 수록 발열량이 감소하는 경향을 나타내었고, sorbitol의 함량이 모노머 AA에 대하여 50mol%를 함유한 고흡수성 수지는 +5cal/gSAP의 흡열특성을 나타내었다.

4. 결 론

Sodium acrylate 및 아크릴산을 모노머를 사용하고 분산제로는 sucrose fatty acid ester(S-570), 증점제로는 Xanthan-gum, 가교제로는 EGDMA, GPDE, 개시제로는 $K_2S_2O_8$, 용매는 사이클로헥산을 사용하여 sorbitol의 함유량을 변화시키면서 역상현탁 중합방법으로 sorbitol이 결합된 고흡수성 수지를 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고흡수성 수지의 입자 형태는 구형이고 입자의 크기분포는 177~707 μ m 범위 이었으며 흡수량, 보수량은 각각 785~1086g H_2O/g SAP, 745~1029g H_2O/g SAP 이었고, 0.9% NaCl 용액에 대한 흡수량 및 보수량은 각각 49.2~82.8g H_2O/g SAP, 45.5~80.0g H_2O/g SAP 이었다.

2. Sorbitol이 결합된 아크릴산의 함량이 증가할 수록 흡수량, 보수량 및 염용액에서의 흡수량, 보수량은 감소하였다. 물에 대한 흡수량과 0.9% NaCl 용액에 대한 흡수량의 비는 약 13.1~19.5 : 1.0으로 이온에 많은 영향을 받았다.

3. 표면가교제 함량이 증가할 수록 흡수속도는 증가하였고, sorbitol을 함유한 모노머와 sodium acrylate 모노머 비가 30 : 70이고, 표면가교제 함량이 0.4mol% 일 때 가장 우수한 흡수속도를 나타냈다.

4. Sorbitol을 함유한 모노머 비율이 증가할 수록 흡수시 발열량이 감소하였고, 50mol%의 sorbitol이 결합되었을 때 +5.0cal/g.SAP의 흡열특성을 나타냈다.

참고문헌

1. R. S. Harland and R. K. Prudhomme, "Polyelectrolyte Gels", American Chemical Society, Washington DC (1992).
2. H. Yamasaki et al., U. S. Pat., 4,497,930 (1985).
3. S. Obayashi et al., U. S. Pat., 4,340,706 (1982).
4. P. K. Chatterjee, "Absorbency", Elsevier, New York (1985).
5. 犬見隆夫, "高吸水性ポリマー-開發と應用 アイデア集", 工業調査會, 東京 (1990).
6. P. Lepoutre, S. H. Hui, and A. A. Robertson, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10**, 681 (1976).
7. M. P. Godsay, V. N. Gupta, R. L. Lafond, and D. M. Macdonald, *J. Polym. Sci., part C*, **36**, 529 (1971).
8. H. Omidian, S. A. Hashemi, F. Askari, and S. Nafisi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 241 (1994).
9. H. Omidian, S. A. Hashemi, F. Askari, and S. Nafisi, *ibid.*, **54**, 251 (1994).
10. P. Lepoutre, S. H. Hui, and A. A. Robertson, *ibid.*, **17**, 3143 (1973).
11. 下村忠生 et al., Japan Pat., 昭61-36309A (1986).
12. J. Grignon, and A. M. Scallan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2829 (1980).
13. 朝香弘康 et al., Japan Pat., 昭55-15634A (1980).
14. 小林博也, Japan Pat., 平1-167306 (1989).
15. 正水孝二 et al., Japan Pat., 平2-117903 (1990).
16. 原田信幸 et al., Japan Pat., 平5-170835 (1993).
17. 山本哲也 et al., Japan Pat., 平5-247124 (1993).
18. G. F. Fanta, R. C. Burr, and M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2015 (1979).
19. 니까무라 모리오 et al., Korean Pat., 86-3280A (1986).
20. K. Kazumasa et al., European Pat., 0,349,240A2 (1989).
21. W. T. Ryans, *The Nonwovens World*, Winter, 83 (1993).
22. 이광용, 김공수, 신재섭, 문용운, 공업화학, **6**, 1181 (1995).