

α -Bromoacrylamide계 반응염료에 의한 키토산 섬유의 염색 및 가교

박봉수 · 정용식 · 이근완* · ¹박병기

전북대학교 섬유공학과, *산업자원부 기술표준원 고분자섬유과
(2002. 1. 25. 접수/2002. 4. 26. 채택)

Dyeing and Crosslinking of Chitosan Fibers with α -Bromoacrylamide Reactive Dyes

Bong-Su Park, Yong-Sik Chung, Keun-Wan Lee*, and ¹Pyong-Ki Pak

Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

¹Polymer and Textile Division, Agency for Technology & Standards, MOCIE, Kyunggi-do 427-010, Korea

(Received January 25, 2002/Accepted April 26, 2002)

Abstract—Dyeing properties and crosslinking effect of bifunctional reactive dyes on chitosan fiber were investigated to improve the stability of chitosan fiber against the mild acidic solution and the wet processing. Chitosan fibers were crosslinked with epichlorohydrin for comparing purpose, and dyed with C. I. Reactive Red 194, C. I. Reactive Blue 50, and the reactive dye having two α -bromoacrylamide groups at various concentrations. The initial dyeing rates of reactive dyes are rapid and chitosan fibers absorb the relatively large amount of dyes. The chitosan fibers dyed with these dyes show the low degree of swelling and the low solubility in 1 % acetic acid solution and also represent the higher thermal stability. The reactive dye with two α -bromoacrylamide groups shows higher crosslinking effect than other dyes.

Keywords : Chitosan fiber, bromoacrylamide, crosslinking, dyeing, swelling

1. 서 론

키티·키토산은 1980년대 중반 이후에 본격적으로 등장한 소재로서 천연물인 게, 새우, 곤충 등의 갑피에 많이 포함되어 있는 물질인데 셀룰로오스와 분자구조가 아주 유사한 구조를 갖고 있다¹⁾. 키토산은 지구상의 풍부한 자원으로서 제 3의 공해를 유발시키지 않고 낮은 상대습도에서도 높은 흡수율을 나타내는 흡수, 흡습성이 뛰어난 소재로서 생체와의 친화성이 높아 의료용 재료로서 인공피부, 수술용 봉합사, 외과 의료용 재료로 사용되며, 화장

품용인 피부 보습제, 두발 보호제, 모발의 유연 보습제 등에 이용되며, 또한 폐기물 처리와 자원재활용 측면에서 중요한 성분이라고 밝혀졌고 농업, 공업, 식품, 의료분야 등에서 여러 용도로 연구가 진행되고 있다¹⁻²⁾. 그러나 키토산은 키티와 달리 묽은 산에 쉽게 용해되어 그 용도 전개가 키티보다 널리 전개되었지만, 키토산을 섬유로 제조하였을 때 묽은 산에 용해되는 성질 때문에 여러 가지 습식공정에서 상해를 받기 쉬운 단점이 있다³⁾.

Lanasol이란 상품명으로 대변되는 α -bromoacrylamide계 반응염료는 염료내에 중금속을 전혀 함유하고 있지 않고 2 작용성 반응염료로서 높은 고착률을 갖고 있어 색의 재현성 및 습윤

¹Corresponding author. Tel. : +82-63-270-2353 Fax. +82-63-270-2348 ; e-mail : pjkpak@moak.chonbuk.ac.kr

견뢰도가 우수하다. α-bromoacrylamide계 반응염료는 부가 및 치환반응을 동시에 일으킬 수 있으며 일단 단백질 분자의 아미노기와 부가 혹은 치환반응이 일어나면 아지리딘 환을 형성한 후 인접한 단백질분자의 아미노기와 반응, 공유결합을 형성하여 단백질 분자들 사이에 가교를 형성하게 된다⁴⁻⁵⁾.

따라서 본 논문에서는 키토산 섬유의 붉은 산에 대한 상해방지 효과 및 습식공정에서의 안정성을 증진시키기 위하여, α-bromoacrylamide계 반응염료와 같은 2작용성 반응염료로 키토산 섬유를 염색하여 키토산 섬유의 염색성을 조사하고 또한 가교효과를 염색 전후의 팽윤도, 용해도, 열분석 등을 통하여 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 92%의 탈아세틸화도와 분자량 600,000의 키토산으로 제조한 1.8 데니어의 키토산 섬유를 사용하여 니들 편칭 방법으로 제조한 밀도 150 g/m²의 부직포(텍산메트테크(주))를 사용하였고, 에피클로로하이드린, 아세트산, 탄산나트륨, 황산나트륨, 황산암모늄 등은 모두 일급 시약을 정제없이 사용하였다. 균염제로는 Albegal B(Ciba Specialty Chemical)를 사용하였다

2.2 염료

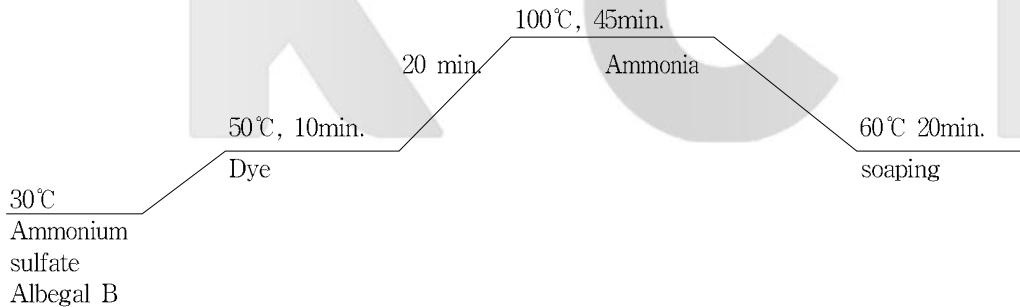
염료는 α-bromoacrylamide 작용기가 1 개인 C. I. Reactive Blue 50(RB50 ;Ciba specialty chemical)과 α-bromoacrylamide 작용기가 2 개이며 Color Index에 등록되지 않은 Red계 염료(LRR)와 셀룰로오스 섬유 염색용의 2 작용성 반응염료 C. I. Reactive Red 194(RR194 ;경인양행(주))를 사용하였으며 그 구조는 Fig. 1과 같다.

2.3 염색

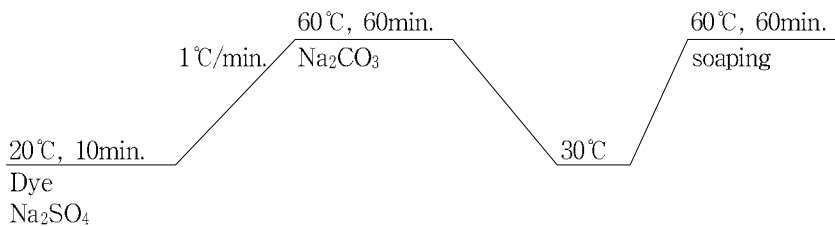
RB50과 LRR의 경우 키토산 섬유로 제조된 부직포를 Scheme 1과 같은 공정으로⁶⁾, RR194의 경우는 Scheme 2와 같은 공정으로 액비 50:1의 조건에서 염색하였다. 염색된 시료는 2 g/l 비이온계 면활성제(Triton X-100)로 60℃에서 20 분간 소평하여 염착되지 않은 염료를 제거하였다.

2.4 염착률 측정

각각의 염료의 키토산 섬유에 대한 염착률을 Colortec 염색기(Roaches International, Ltd.)와 UV/visible spectrophotometer(U-V4100, Unicam, UK)를 연결한 Dye-o-meter 시스템을 사용하여 염색과정 중 잔액의 흡광도를 최대흡수파장에서 일정한 간격으로 측정하고 식 (1)를 사용하여 염



Scheme 1. Dyeing process for RB50 and LRR.



Scheme 2. Dyeing process for RR194.

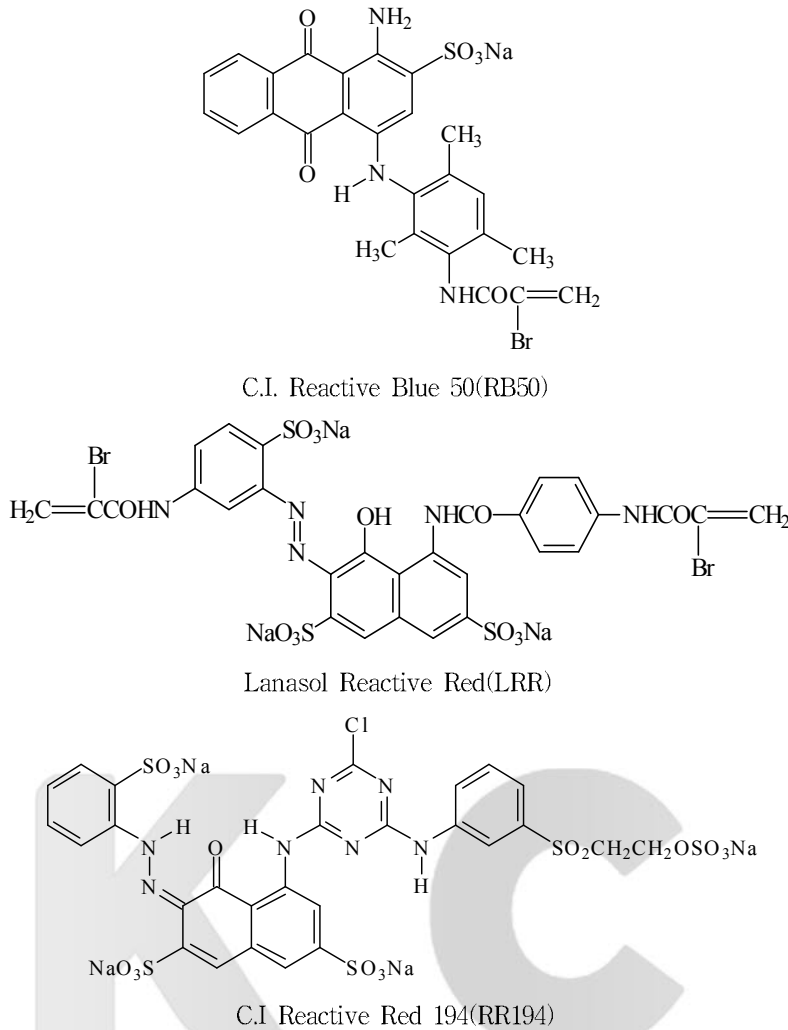


Fig. 1. Chemical structures of dyes.

착률(Exhaustion)을 구하였다.

$$\text{Exhaustion}(\%) = \frac{A_o - A_t}{A_o} \times 100 \quad (1)$$

A_o : absorbance of initial dye bath

A_t : absorbance of residual dye bath at time t

2.5 K/S 값 측정

피염물을 spectrophotometer(Color-Eye 3000, Macbeth)를 이용하여 염색된 직물의 반사율을 측정하여 다음의 Kubelka-Munk의 식(2)을 사용해서 K/S값을 구하였다.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

K = Absorption coefficient

S = Scattering coefficient

R = Reflectance factor

2.6 에피클로로히드린에 의한 가교

키토산 섬유 부직포를 0.067M 수산화나트륨 수용액에 침지한 후 에피클로로히드린을 키토산 단위에 대한 물 비로 5~50%를 투입하여 40°C에서 4시간동안 반응시켰다⁷⁾.

2.7 팽윤도 측정

염색된 샘플의 일정량을 1시간 동안 증류수에

침지시킨 후 원심분리기를 사용해 20,000rpm, 5분의 조건으로 수분을 제거한 다음, 수분을 측정기(HR73 Moisture Analyzer, Mettler Toledo)로 키토산 섬유에 남아있는 수분의 양을 측정하여 식 (3)을 이용하여 팽윤도(Swelling)를 구하였다.

$$\text{Swelling}(\%) = \frac{WW - DW}{DW} \times 100 \quad (3)$$

W_W : Wet weight after centrifuge
 D_W : Dry weight

2.8 용해도 측정

염색된 샘플의 일정량을 1% 초산 수용액 50 ml에 2시간 용해를 시킨 후 glass filter를 사용하여 여과시켜 남은 잔류물을 건조시킨 후 식 (4)을 이용하여 용해도(Solubility)를 구하였다.

$$\text{Solubility}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \times 100 \quad (4)$$

W_1 : Weight after dissolving
 W_2 : Sample weight

2.9 열분석

Thermogravimetric Analyzer(TGA 2010, TA Instrument)를 이용하여 온도범위 40~500℃, 승온속도 10℃/min.으로 하여 키토산 섬유의 열안정성을 분석하였다.

2.10 표면구조관찰

섬유의 미세 표면구조관찰을 위해 영상현미경(Sometech社, S/V3)을 사용하여 300배의 배율로 용해 전, 후의 시료의 표면구조변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 셀룰로오스계 섬유는 분자량이 비교적 적고 직접성이 적은 음이온성 염료로 염색하는 경우 친화성이 적어 다량의 염을 첨가하여 염색하는데, 셀룰로오스와 유사한 화학구조를 가진 키토산은 구조 내에 아미노기를 갖고 있어 음이온성 염료와 높은 친화성을 보일 것으로 예상된다. Fig. 2에는 RR194, RB50, LRR의 키토산 섬유에 대한 염착률을 나타내었다. 세가지 염료 모두 염색 초기단계부터 염착률이 빠르게 증가하는 것을 볼 수 있다. 반응염료의 키토산 섬유에 대한 흡착은 우선 키토

산의 아미노기에 염료가 이온결합을 형성하는 것에 기인한다고 생각된다. 키토산에 존재하는 아민기의 함량은 탈아세틸화도가 90%일 때 5.5 mol/kg으로 Nylon 66에 존재하는 아민기의 함량 0.037 mol/kg보다 무려 150 배나 많이 존재한다^{1,8)}. 따라서 염색초기 염착률이 빠르게 증가하는 현상은 키토산 섬유에 다량의 아미노기가 존재하기 때문에 반응염료가 반발력 없이 키토산 섬유에 쉽게 염착되기 때문이라고 생각된다.

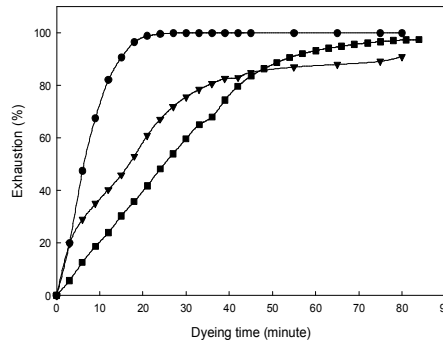


Fig. 2. Exhaustion curves of chitosan fibers dyed with RR194(■), RB50(▼), and LRR(●) at 5%(owf) dye concentration.

Fig. 3에는 염료농도에 따른 K/S 값의 변화를 나타내었다. 세가지 염료 모두 염료 농도가 증가할수록 높은 K/S 값을 나타내었고, 6%(o.w.f.) 이상의 농도에서도 계속 K/S값은 증가되는 것을 볼 수 있는데, 이는 키토산 구조내에 많은 아미노기가 존재하고 키토산 섬유의 결정화도가 낮아 흡윤시 팽윤이 과다하게 일어나 염료가 확산될 수 있는 공간과 염착좌석이 많은 것에 기인한다고 생각된다^{9,10)}.

일반적으로 팽윤이란 섬유가 수분이나 용매를 흡수하면 그 부피가 증가하여 섬유의 길이방향으로 축소되면서 직경방향으로 팽창하는 것을 말하며, 팽윤의 정도는 팽윤 전후의 섬유 단면직경이나 단면적을 직접 측정하여 계산하는 것이 원칙이지만 실제로는 섬유의 단면형태가 불규칙하고 단면적의 정확한 측정이 불가능하므로 간접적인 방법들이 이용되는데 그 중에는 시료의 팽윤 전후의 무게비에 의한 방법이 보편적으로 이용된다. 팽윤도는 동일한 섬유라도 결정화도, 배향도, 가교결합과 같은 섬유의 미세구조에 영향을 받는다.

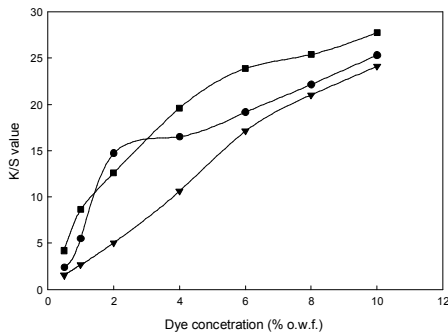


Fig. 3. K/S values of chitosan fibers dyed with RR194(■), RB50(▼), and LRR(●) at various dye concentrations.

가교제인 에피클로로히드린의 농도를 변화시켜 키토산 단위분자에 대한 서로 다른 몰비로 가교결합 시킨 키토산 섬유에 대한 서로 다른 몰비로 가교결합 시킨 키토산 섬유의 팽윤도를 Fig. 4에 나타내었다. 0%에서 50%까지 농도를 증가시킨 후의 팽윤도를 보면 농도가 증가할수록 팽윤도가 서서히 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 가교제인 에피클로로히드린에 의해 키토산 섬유내부 영역이 가교결합을 이루어 수분이 침투할 영역이 적어지고 가교제에 의해 키토산 분자들이 서로 연결되어 수분이 섬유내부로 침투하였을 때 섬유가 팽윤되는 것을 억제하기 때문이라고 생각된다.

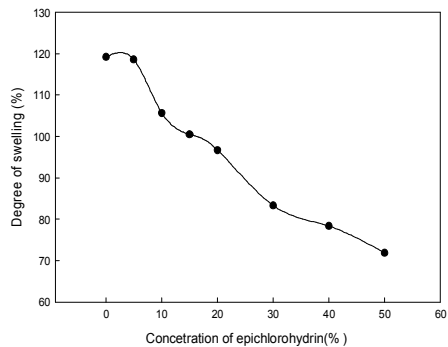


Fig. 4. Effect of epichlorohydrin concentration on the degree of swelling of the chitosan fiber.

Fig. 5에는 염색된 키토산 섬유의 염료 농도에 따른 팽윤도 변화를 나타내었다. 팽윤도는 염료의

농도가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있으며, 1%(o.w.f.)의 농도에서도 팽윤도가 매우 낮은 값을 나타내었다. α-bromoacrylamide계 반응염료는 키토산 섬유와 부가반응과 치환반응을 동시에 하게되어 염색시 키토산 분자와 염료 분자 사이에 가교결합 형성이 가능하다고 알려져 있다⁴⁾. RB50은 가교결합을 할 수 있는 작용기인 α-bromoacrylamide기가 1개 존재하는데 반하여 LRR은 염료 구조내에 작용기가 2개 존재하여 키토산 섬유와 반응할 수 있는 작용기가 4개 존재하는 것과 같다. 따라서 LRR의 경우가 같은 양이 존재할 때 RB50보다 효율적으로 키토산 섬유를 가교시킨 것으로 판단된다. 또한 염료에 존재하는 술폰산기는 키토산 섬유에 존재하는 아미노기와 이온결합을 형성하여 약간의 가교효과를 부여할 것으로 생각된다. RR194는 2 작용성 반응염료로 염료구조 내에 모노클로로트리아진의 작용기와 비닐술폰 작용기를 갖고 있어, RR194 역시 키토산 섬유를 가교할 수 있을 것으로 생각되며, 염료농도의 증가에 따라 팽윤도도 역시 감소하였다.

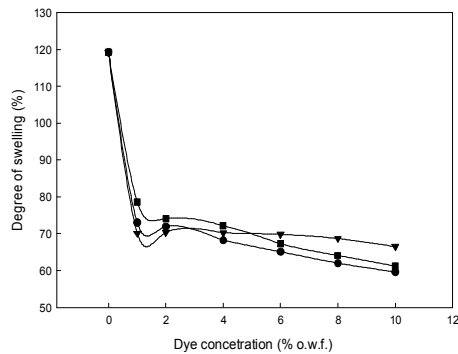


Fig. 5. Effect of dye concentration on the degree of swelling of the chitosan fiber; RR194(■), RB50(▼), and LRR(●).

키토산은 묽은 산에 의해 분자구조내의 아미노기가 protonation되어 용해되는 성질을 갖고 있다. 키토산 섬유 역시 산에 매우 약하여 습식공정에서 산에 의해 상해를 받을 수 있다. 이러한 키토산 섬유의 묽은 산에 대한 용해성은 키토산 섬유를 가교제로 가교시켜 감소시킬 수 있다. 따라서 키토산 섬유의 가교여부를 확인하기 위하여 가교제인 에피클로로히드린으로 서로 다른 농도별로 처리한

키토산 섬유를 1% 초산 용액에 용해시킨 후, 그 용해도를 측정하여 가교결합의 여부를 확인 할 수 있다. Fig. 6는 농도별로 에피클로로히드린으로 처리한 키토산 섬유의 용해도를 나타낸 것으로 5% 이상의 농도에서는 키토산 섬유가 거의 용해되지 않은 것을 확인할 수 있었다¹¹⁾.

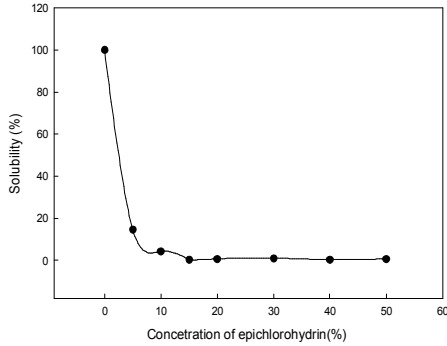


Fig. 6. Effect of epichlorohydrin concentration on the solubility of the chitosan fiber in 1% acetic acid solution.

또한 염료에 의한 가교결합 여부를 확인하기 위해 RB50, LRR, RR194로 염색시킨 키토산 섬유를 1% 초산용액에 대한 용해도를 Fig. 7에 나타내었다. LRR의 경우 염료농도 2%(o.w.f.) 이상에서 10% 이하의 용해도를 확인할 수 있고, RB50은 4%, RR194는 8% 이상의 농도에서 10% 이하의 용해도를 나타내었다. 이러한 결과는 작용기로 α -bromoacrylamide가 2개 존재하는 LRR염료가 α -bromoacrylamide기가 1개 존재하는 RB50, 작용기로 모노클로로트리아진기와 비닐술폰기가 존재하는 RR194보다 키토산 섬유를 보다 효율적으로 가교시켰기 때문이라고 생각된다. RB50의 작용기 α -bromoacrylamide 기는 부가 및 치환반응을 하여 섬유 분자간에 가교의 형성은 가능하지만 두 반응위치가 너무 근접해 있어 가교의 효율성이 떨어지고, 가교 길이가 짧아 가교가 국부적으로 일어난다고 알려져 있고, 또한 α -bromoacrylamide 기는 1단계의 반응이 일어난 후 aziridine기를 형성한 후 2단계 반응이 일어나는데 고착 비율은 50 내지 70%에 불과하고 일부는 물과 반응하여 가수분해된다고 알려져 있다. 이에 반해 LRR의 경우는 2개의 α -bromoacrylamide기가 멀리 떨어져

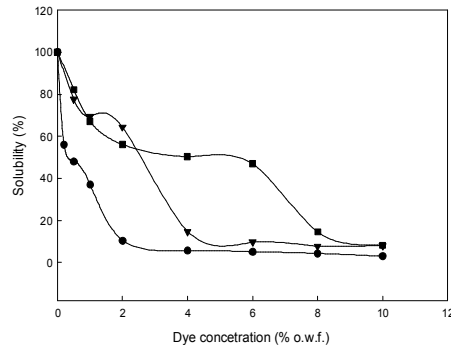


Fig. 7. Effect of dye concentration on the solubility of the chitosan fiber in 1% acetic acid solution; RR194(■), RB50(▼), and LRR(●).

있고, 작용기 하나가 반응한 후에도 두번째 작용기의 mobility가 증가되어 인접한 섬유분자들과의 반응기회가 증가되어 가교를 보다 효율적으로 하는 것으로 알려져 있다. 2 작용성 반응염료인 RR194의 경우 팽윤도와 용해도는 가교제인 에피클로로히드린과 α -bromoacrylamide계 반응염료와 비교할 때 이들과 마찬가지로 감소하는 경향을 보이지만 가교효과는 상당히 떨어진다는 것을 볼 수 있다. 이는 RR194에 존재하는 두 개의 작용기는 염액 상태에서 가수분해되어 그 반응성을 잃기 쉽고, 더욱이 이중 하나만 가수분해되어도 키토산 섬유를 가교시킬 수 없기 때문에 가교효과가 감소된 것으로 생각된다⁴⁾. 또한 각각 염료의 분자량은 RR194(984.14), RB50(687.33), LRR(969.44)입니다. LRR의 분자량은 RR194와는 비슷하고 RB50 보다는 약 1.4배 정도 크기 때문에 몰수로 환산하면 같은 농도 일 때 LRR은 RB50 보다 적은 양의 염료분자가 존재한다. 그리고 LRR은 염료구조내에 가교를 형성할 수 있는 α -bromoacrylamide기가 2개 존재하는 염료이기 때문에 다른 염료들 보다 키토산 섬유를 가교시킬 확률이 더 높고 보다 많은 가교결합을 형성할 것으로 판단된다.

염색된 키토산 섬유의 열분석(TGA) 결과를 Table 1과 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다. 미처리 키토산 섬유에 비해서 RR194, 에피클로로히드린 RB50, LRR의 순서로 T_i 는 감소하지만 T_f 및 T_b 는 상승함을 볼 수 있고, T_f-T_i 값이 증가하고 $-dTG$ 값이 감소하는 것으로 보아 분해속도도 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 LRR이 다른 염

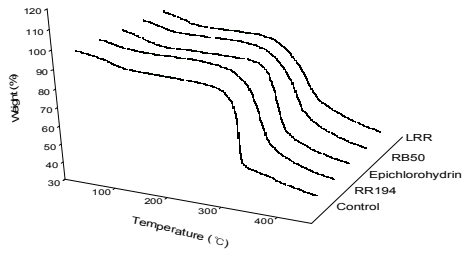


Fig. 8. TGA curves of chitosan fiber crosslinked with epichlorohydrin and dyed with RR194, RB50, and LRR.

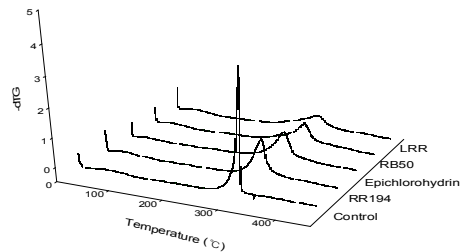


Fig. 9. dTG curves of chitosan fibers crosslinked with epichlorohydrin and dyed with RR194, RB50, and LRR.

Table 1. Thermal stability of chitosan fibers crosslinked with epichlorohydrin and dyed with RR194, RB50, and LRR

	T_i (°C)	T_f (°C)	$T_f - T_i$ (°C)	T_h (°C)
Control	288	340	52	368
RR194	289	389	98	385
Epichlorohydrin	273	400	127	383
RB50	261	407	146	406
LRR	248	400	152	431

T_i : Initial decomposition temperature
 T_f : Final decomposition temperature
 T_h : Half decomposition temperature

료들 보다 효율적으로 키토산 섬유를 가교시키며, 가교에 의해 키토산 섬유의 열안정성이 향상되었

기 때문이라고 생각된다¹¹⁾.

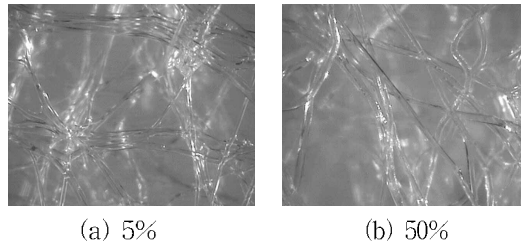


Fig. 10. Microscope pictures of the chitosan fiber crosslinked with 5% and 50% of epichlorohydrin with respect to repeating unit of chitosan molecule after dissolving with 1 % acetic acid and drying.

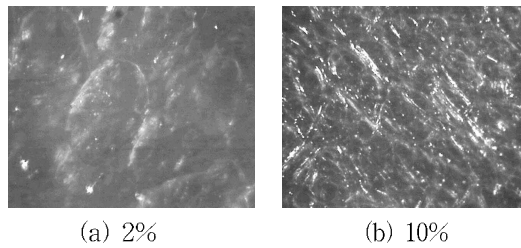


Fig. 11. Microscope pictures of the chitosan fiber dyed with 2% and 10% (owf) of RR194 after dissolving with 1% acetic acid and drying.

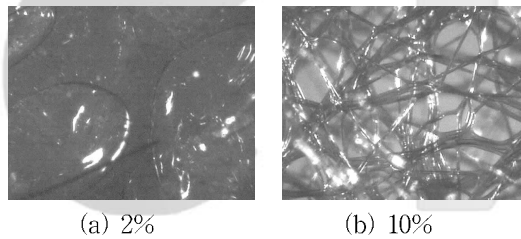


Fig. 12. Microscope pictures of the chitosan fiber dyed with 2% and 10% (owf) of RB50 after dissolving with 1% acetic acid and drying.

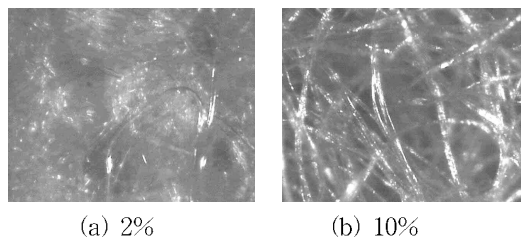


Fig. 13. Microscope pictures of the chitosan fiber dyed with 2% and 10% (owf) of LRR after dissolving with 1% acetic acid and drying.

Fig. 10에는 키토산 단위 분자에 대해서 5% 및 50% 농도의 에피클로로히드린으로 가교시킨 키토산 섬유를 1% 초산 수용액으로 용해시킨 다음 건조 후의 현상현미경 사진을 나타내었다. 에피클로로히드린으로 가교시킨 키토산 섬유는 농도에 관계없이 1%의 초산 수용액에 거의 용해가 되지 않는 안정한 섬유 형태를 나타내었다. Fig. 11~13에는 각각 2% 및 10%(o.w.f.) 농도의 RR194, RB50, LRR로 염색한 키토산 섬유의 현상현미경 사진으로, 이들 염료 모두 2%(o.w.f.)의 농도에서는 1% 초산 수용액에 거의 용해되어 필름형태를 보여주고 있지만, 10%(o.w.f.)의 농도로 염색한 경우에는 용해되지 않고 완전한 섬유 형태를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 키토산 섬유가 에피클로로히드린, RR194, RB50, LRR에 의해 가교된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

키토산 섬유를 α-bromoacrylamide 및 2 작용성 반응염료를 사용하여 염색한 후 염색성을 살펴보고 가교효과를 팽윤도, 용해도, 열분석 및 표면 분석을 통하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 키토산 섬유는 셀룰로오스 섬유용 반응염료 및 단백질 섬유용 반응염료로 농색의 염색이 가능하였고, 염색 초기에 염료의 흡착이 매우 높게 나타났다.
2. α-bromoacrylamide계 반응염료 및 2 작용성 반응염료를 이용하여 키토산 섬유의 가교가 가능하였고, 이를 팽윤도, 용해도, TGA열분석, 표면 분석을 통하여 확인하였다.
3. 키토산 섬유의 가교는 α-bromoacrylamide 작용기가 2개 존재하는 염료가 α-bromoacrylamide기가 1개 있는 염료 및 2 작용성 염료보다 우수하게 나타났다.
4. α-bromoacrylamide계 반응염료 및 2 작용성 반응염료에 의한 염색에 의해서 키토산 섬유의 붉은 산에 대한 상해방지 효과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

“이 논문은 2000년도 전북대학교의 지원 연구비에 의하여 연구되었음”

참고문헌

1. G. A. F. Roberts, "Chitin Chemistry", Macmillan Press Ltd., p.6(1992)
2. J. J. Kim and D. W. Jeon, Properties and Application of Chitin and Chitosan, *J. Kor. Fiber Soc.*, **32**, 309~316(1995).
3. G. A. F. Roberts, "Chitin Chemistry", Macmillan Press Ltd., p.274(1992)
4. P. Ball, U. Meyer, and H. Zollinger, Crosslinking Effects in Reactive Dyeing of Protein Fibers, *Text. Res. J.*, **56**, 447~456 (1986).
5. D. M. Lewis, The Dyeing of Wool with Reactive Dyes, *J. Soc. Dyers Colour.*, **98**, 165(1982).
6. D. G. David and S. S. Roy, "Laboratory Course in Dyeing 4th Ed.", Society of Dyers and Colourists, p.25(1990).
7. J. S. Lee, S. I. Hong, and D. W. Jeon, *J. Kor. Fiber Soc.*, **31**, 966(1994).
8. K. V. Ditye and A. A. Vaidya, "Chemical Processing of Synthetic Fibers and Blends", John Wiley & Sons, p.257(1984).
9. S. H. Lee, The Mechanism and Characteristics of Dry-jet Wet Spinning of Chitosan Fibers, *J. Kor. Fiber Soc.*, **37**, 374~381(2000).
10. S. Tokura, S. I. Nishimura, N. Nishi, K. Nakamura, O. Hasegawa, H. Sashiwa, and H. Seo, Preparation and Some Properties of Variously Deacetylated Chitin Fibers, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 288~293(1987).
11. K. C. Kim and J. W. Kim, Dyeing of Wool with Reactive Dyes and Its Fiber Protective Effects, *J. Kor. Fiber Soc.*, **32**, 646(1995).