

〈研究論文(學術)〉

초음파를 적용한 PET 직물의 알칼리 가수분해에 관한 연구 (I) - 분해속도상수와 활성화 에너지 -

¹서말용 · 조호현 · 김삼수* · 전재우* · 이승구**

한국섬유개발연구원
*영남대학교 섬유패션학부
**(주)몰코
(2002. 6. 14. 접수/2002. 8. 7. 채택)

A Study on the Alkali Hydrolysis of PET fabrics with Ultrasonic Application(I) - Decomposition Rate Constant and Activation Energy -

¹Mal Yong Seo, Ho Hyun Cho, Sam Soo Kim*, Jae Woo Jeon*, and Seong Goo Lee**

Korea Textile Development Institute
*School of Textiles, Yeungnam University
**Morko Co., Ltd.
(Received June 14, 2002/Accepted August 7, 2002)

Abstract—In order to give a silk-like touch to PET fabrics, the PET fabrics were treated with NaOH alkaline solution in various conditions. In alkaline treatment, the liquor flow type pilot weight reduction apparatus with magnetostrictive ultrasonic transducer was used for the study. The weight loss of PET fabrics hydrolyzed in 4% and 6% NaOH solution, at 95 °C and 99 °C for 60min. with ultrasonic application showed 3.7~4.6% higher than that of treated fabric without ultrasonic application. From the difference of specific weight loss, the treatment condition of the maximum of hydrolyzation effect appeared at 95 °C in 4% and at 90 °C in 6% NaOH solution, respectively. During the alkali hydrolysis of PET fabrics, the decomposition rate constant(k) increased exponentially with the treatment temperature and were not related with ultrasonic cavitation. The activation energy(E_a) in decomposition of PET fabrics were 21.06kcal/mol with ultrasonic application and 21.10kcal/mol without ultrasonic application. The ultrasonic application gave a little higher value of the activation entropy(ΔS^\ddagger) and a little lower value of Gibbs free energy(ΔG^\ddagger) compared with not used ultrasonic apparatus.

Keywords : *alkali hydrolysis, silk-like, ultrasonic, activation energy, PET*

1. 서 론

폴리에스테르 섬유는 강도, 혼방성, 내열성 등이

우수하나, 염색성, 필링성, 흡습성, 대전성 등에 결점도 있어 이를 개선하려는 연구가 많이 이루어졌다. PET의 개질방법 가운데 하나로서는 촉감개선을 위한 알칼리 감량가공이 영국에서 시작되었고, DuPont사에서도 특허를 획득한 바 있으나, 1970년대 중반 이후에 일본에서 공업화되었으며, 현재

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-560-6554 Fax. +82-53-560-6559 ; e-mail : myseo@textile.or.kr

우리나라에서도 널리 실시되고 있다. 반응은 기본적으로 에스테르기의 가수분해로서 카르보닐 탄소와 산소의 결합이 끊어져 테레프탈레이트 음이온(T^-)과 에틸렌 글리콜이 되고, 생성된 T^- 이온은 Na^+ 이온과 염의 형태로 반응계에서 제거되기 때문에, 반응은 평행에 이르지 않고 표면에서 내부로 계속 진행된다¹⁻⁵⁾.

한편, 섬유산업에서 염색가공은 에너지 다소비형 산업으로 많은 어려움을 안고 있으며, 에너지 절감, 공정합리화, 품질안정, 생산성향상 등의 요구에 대응하기 위해, 염색가공설비의 구조적 형태를 변화시키고 적외선, 라디오파, 마이크로파와 같은 전자파의 응용기술개발이 두드러지고 있으며⁶⁻¹¹⁾, 최근 들어 음향학적 특성을 산업공정에 응용하려는 노력이 가시화되고 있다.

초음파는 20kHz 이상의 주파수를 가진 음으로서 액체매질로 방사하면 공동(孔洞)이 발생된다. 공동은 압력이 높은 영역에서 파괴되면서 높은 응축열과 충격파를 발생하는데 이를 공동현상(cavitation)이라 한다¹²⁾. 이러한 공동현상은 기포의 생성, 진동, 탈기 및 온도, 압력변화 등의 물리적인 효과 뿐만 아니라 화학반응을 촉진시키는 효과가 있어, 섬유산업에서는 조제의 유화·분산, 염색, 가공, 수세 등 습식공정에 응용하려는 연구가 보고되고 있다¹³⁻¹⁶⁾.

본 연구에서는 파일럿 액류감량기에 자기왜곡소자형 초음파 장치를 부착하여 폴리에스테르 직물을 알칼리 가수분해시켰으며, 초음파의 적용에 따른 감량률과 분해 속도상수, 활성화 에너지 등을 연구·검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 SD(semi dull) 폴리에스테르 직물($\rho = 1.388$, (주)효성)로서, 경사 75d/72f, 100本/inch, 위사 75d/72f, 75本/inch의 평직(chiffon)이며, 시약 으로서는 50%-NaOH(삼광상사), 유화제(OR 408, 경동유화공업사)를 사용하였다.

2.2 실험장치

초음파 진동자는 Diferal 자기왜곡소자(magnetostrictive)형 트랜듀서(USP-1000, 몰코(주))로서, 4set의 진동자를 파일럿 액류감량기 하부의 측면에 대칭으로 솔더링(soldering)하여 초음파를 적용한 알칼리 가수분해 장치로 사용하였다.

2.3 실험방법

초음파 트랜듀서 4set가 부착된 파일럿 액류감량기에서 욕비 1:143, 주행속도는 80m/min, 초음파의 최적 공진주파수 14.9kHz로 일정하게 하고, NaOH 농도 3, 4, 6, 7%, 처리온도 80, 90, 95, 99°C, 처리시간을 10, 30, 40, 50, 60min 조건으로 초음파를 적용하여 PET 직물을 알칼리 가수분해시킨 다음, 60°C, 10분간 제1수세를 하고, 50°C, 10분간 제2수세를 한 뒤, 25°C, 15분간 세탁기에서 수세, 탈수를 거쳐 48시간 이상 자연 건조하였다

2.3.1 감량률

알칼리 처리전 시료의 무게(W_0)와 처리후 시료의 무게(W)를 칭량하여 다음 식에 따라 감량률

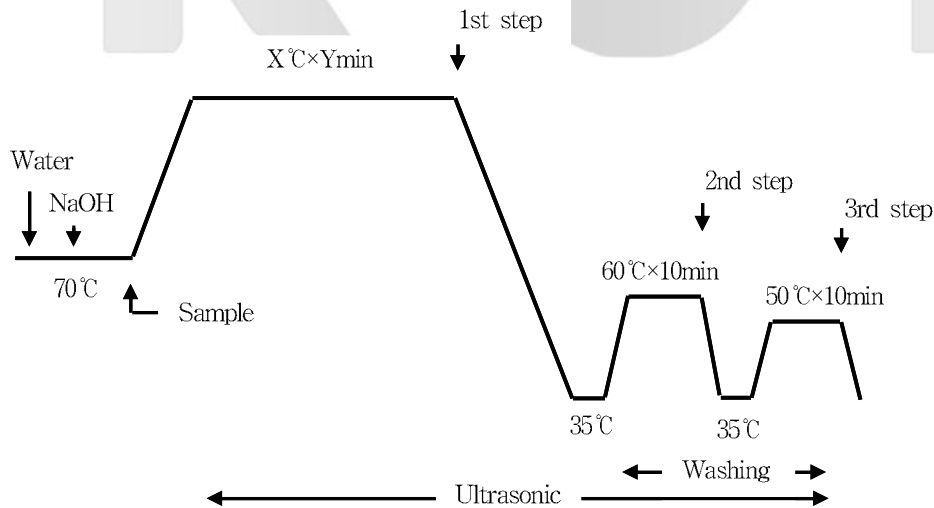


Fig. 1. Alkali hydrolyzing profile.

을 구하였다.

$$\text{Weight loss} = \frac{W_o - W}{W_o} \times 100(\%)$$

2.3.2 분해반응 속도상수

Kuriyama 실험식¹⁷⁾을 이용하여 $\sqrt{1-x}$ 와 처리시간의 기울기로부터 분해반응 속도상수(k)를 구하였으며, 여기에서 x는 용해된 중량분율이고, r_o 는 알칼리 처리전 섬유 반지름, ρ 는 PET의 밀도, t는 처리시간이다.

$$\sqrt{1-x} = 1 - \frac{k}{r_o \cdot \rho} \cdot t$$

2.3.3 활성화 파라미터

반응속도상수의 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius식¹⁸⁾과 Eyring식¹⁹⁻²⁰⁾의 유도로부터 활성화 파라미터를 구하였다. 여기서 k는 속도상수, A는 비례상수, E_a 는 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도, h는 아보가드로 상수, L은 plank 상수를 나타낸다.

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

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

$$\Delta S^\ddagger = R[\ln(AhL/RT) - 1]$$

3. 결과 및 고찰

3.1 알칼리 가수분해에 미치는 영향

3.1.1 처리시간

PET 직물의 알칼리 가수분해는 OH⁻가 PET 고분자의 카르보닐 탄소를 공격하여, 에스테르 결합을 절단하는 OH⁻의 친핵적인 에스테르 분해반응으로 알려져 있다.

Fig. 2와 3은 NaOH 농도 4%, 6%일 때 처리시간에 따른 감량률을 나타낸 것이다. 처리시간이 길어짐에 따라 감량률은 선형적으로 증가하였으며, 동일조건에서 온도가 증가함에 따라 감량률이 증가하는 것을 알 수 있다. 알칼리 처리시간이 길어짐에 따라 감량률이 증가하는 것은, 알칼리 가수분해 반응에서 감량분해물인 테레프탈레이트 음이온이 Na⁺ 이온과 결합하여 염의 형태로 반응계에서 제외되기 때문에, 분해반응은 평형에 이르지 않고 처리시간이 경과함에 따라 표면에서 내부로 계속 진행되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4와 5는 NaOH 농도 4%, 6%에서 초음파를

적용하였을 때 처리시간에 따른 감량률을 나타낸 것으로서, Fig. 2, 3과 같은 경향을 보였다. Fig. 4의 95℃에서 60min 동안 감량하였을 때 감량률은 29.3%, 99℃에서 60min 동안 감량하였을 때 감량률이 39.8%로서, 동일조건에서 초음파를 적용하였을 때 감량률은 각각 4.6%, 3.7% 포인트 더 증가하였으며, Fig. 5의 95℃에서 60min 동안 감량하였을 때 감량률은 39.9%, 99℃에서 60min 동안 감

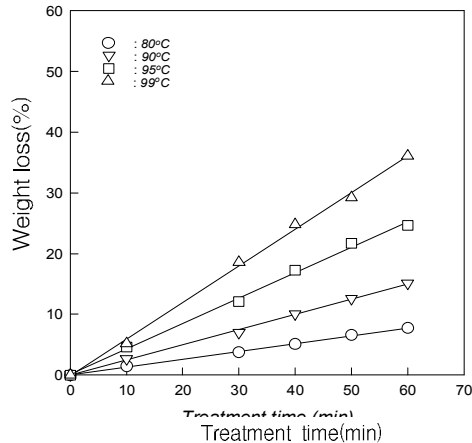


Fig. 2. Weight loss of PET fabrics as function of treatment time under various temperature in 4% NaOH solution.

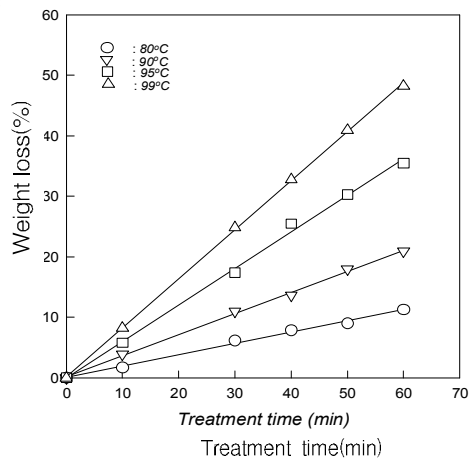


Fig. 3. Weight loss of PET fabrics as function of treatment time under various temperature in 6% NaOH solution.

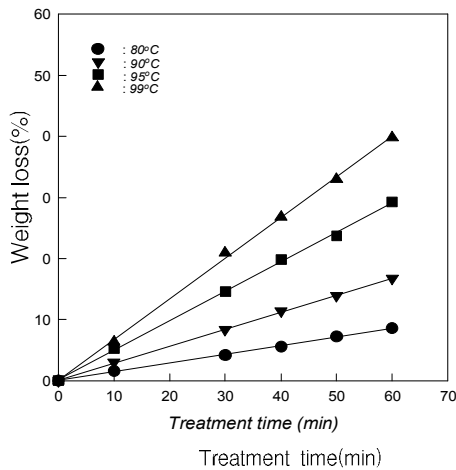


Fig. 4. Weight loss of PET fabrics as function of treatment time under various temperature in 4% NaOH solution with ultrasonic application.

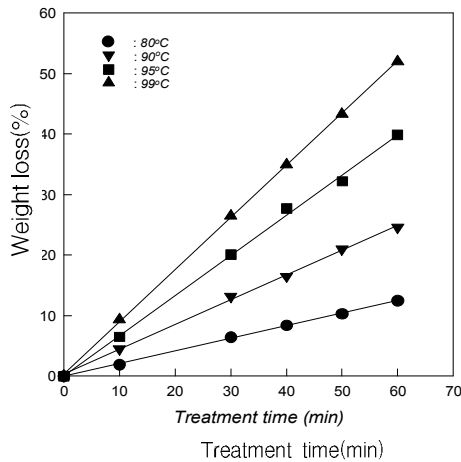


Fig. 5. Weight loss of PET fabrics as function of treatment time under various temperature in 6% NaOH solution with ultrasonic application.

량하였을 때 감량률이 52.0%로서 동일조건에서 초음파를 적용하였을 때 감량률은 각각 4.4%, 3.8% 포인트 더 증가하였다

초음파를 알칼리 감량공정에 적용하였을 때 PET 직물의 감량률이 3.7~4.6% 포인트 더 증가하는 것은, 초음파 방사에 의해 캐비테이션 효과로 PET 직물속에 함유된 기포들의 탈기촉진과 PET 직물 주위의 수화층(hydration layer)이 얇아

져 OH⁻ 이온이 에스테르기에 접근하기 쉽기 때문인 것으로 생각된다.

3.1.2 처리온도

Fig. 6과 7은 초음파를 적용하여 PET 직물을 알칼리 감량할 때 온도의 증가에 따른 감량률을 나타낸 것으로서, Fig. 6은 4% NaOH, Fig. 7은 6% NaOH 수용액에서 알칼리 감량처리를 한 것이다.

Fig. 6, 7에서 알 수 있는 바와 같이 처리온도가 증가함에 따라 감량률이 다소 지수함수적으로 증가함을 알 수 있으며, 초음파를 적용하였을 때가 감량률이 다소 높았다. Fig. 2~5에서의 선형적인 감량률 증가와는 달리 지수함수적으로 감량률이 증가하는 것으로 보아 감량률은 시간보다 온도의존성이 큰 것을 알 수 있었다.

처리온도가 증가함에 따라 감량률이 증가하는 것은 온도상승에 따른 PET 고분자쇄의 매트릭스 자유도(matrix freedom)가 증가하고, 표면층에 노출되지 않았던 섬유내층의 PET 고분자쇄가 표면층으로 노출되므로서, 친핵성 OH⁻ 이온의 공격을 많이 받을 뿐만 아니라, 처리온도가 증가함에 따라 친핵성 OH⁻ 이온의 열운동에너지가 증가되기 때문인 것으로 생각된다.

3.1.3 NaOH 농도

Fig. 8, 9는 초음파를 적용하여 PET 직물을 알칼리 감량할 때 NaOH 농도에 따른 감량률을 나

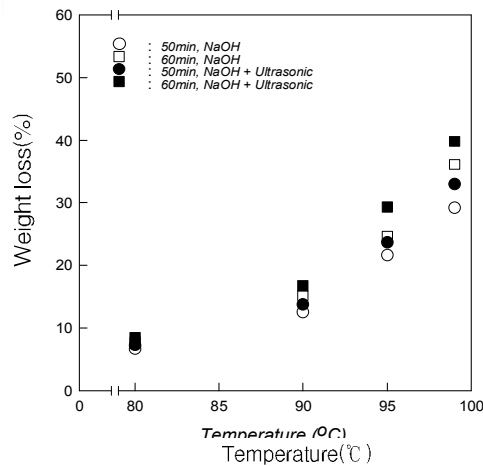


Fig. 6. Weight loss of PET fabrics as function of temperature treated in 4% NaOH solution with or without ultrasonic application.

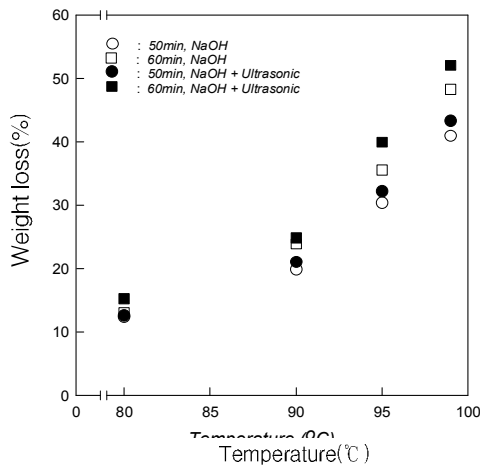


Fig. 7. Weight loss of PET fabrics as function of temperature treated in 6% NaOH solution with or without ultrasonic application.

타낸 것으로서, Fig. 8은 50min, Fig. 9는 60min 알칼리 감량처리를 한 것이다.

여기서 알 수 있는 바와 같이 알칼리 농도의 증가에 따라 감량률은 증가하고 있으며, 동일조건에서 초음파를 적용하였을 때가 감량률이 높은 것을 알 수 있다. 이는 알칼리 농도가 증가함에 따라 에스테르기를 가수분해시키는 친핵성 OH⁻ 이온이 증가되기 때문인 것으로 생각되며, 초음파를 적용

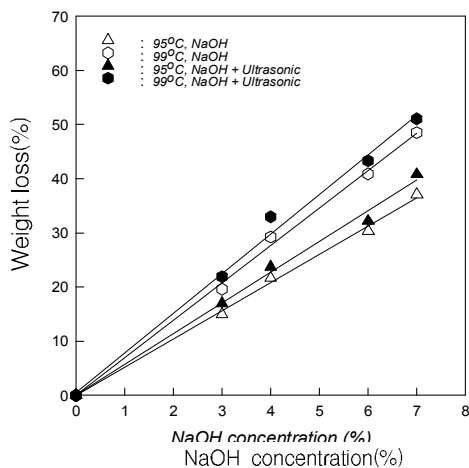


Fig. 8. Weight loss of PET fabrics as function of NaOH concentration with or without ultrasonic application for 50min..

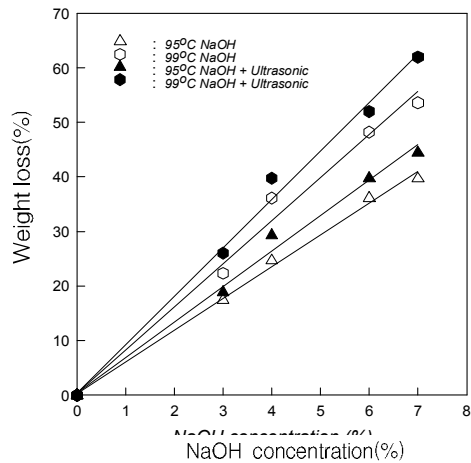


Fig. 9. Weight loss of PET fabrics as function of NaOH concentration with or without ultrasonic application for 60min..

하였을 때 감량률이 높은 것은 앞서 설명한 바와 같이, 초음파 방사에 의한 캐비테이션 효과로 PET 직물속에 함유된 기포제거와 PET 직물 주위의 수화층(hydration layer)이 얇아져 OH⁻ 이온이 에스테르기에 접근하기 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

3.1.4 초음파 적용

Fig. 10은 초음파 적용시 온도증가에 따른 비감량률을 나타낸 것으로서 다음 식 (1)로 산출하였다

$$\text{Specific weight loss} = \frac{W_{Ultra.} - W_{NaOH}}{W_{NaOH}} \quad (1)$$

여기서 W_{NaOH} 는 초음파를 적용하지 않은 감량시료의 감량률이며, W_{Ultra} 는 초음파를 적용한 감량시료의 감량률이다.

Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 4% NaOH 수용액에서는 온도가 95°C까지 증가함에 따라 초음파의 감량효과는 증가하였으며, 95°C 이상에서는 초음파에 의한 감량효과는 감소하였고, 6% NaOH 수용액에서는 온도가 90°C까지 증가함에 따라 초음파의 감량효과는 증가하였으며, 90°C 이상에서는 초음파에 의한 감량효과는 감소함을 알 수 있다.

초음파 적용시 매질의 온도와 탄성계수는 음속에 많은 영향을 미치는데, 물에서의 최대 캐비테

이선은 50℃에서 일어나고²¹⁾, Azakami 등²²⁾은 초음파 적용시 40℃에서 세정효율이 최고였다고 보고한 바 있다. 따라서 매질의 특성에 따라 최대의 캐비테이션과 온도와는 어떤 선택성이 있는 것으로 보이므로, 4%, 6% NaOH 농도에서 PET 직물을 감량시켰을 때 초음파의 가수분해 증진효과는 각각 95℃, 90℃가 최대인 것으로 생각된다.

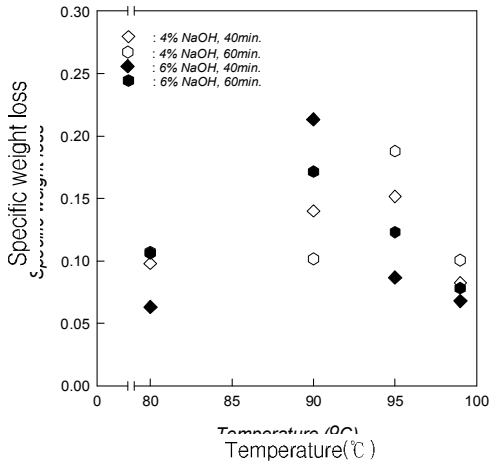


Fig. 10. Specific weight loss of PET fabrics with respect to temperature with or without ultrasonic application.

3.2 분해 속도상수

분해 속도상수 k 를 구하기 위하여 Kuriyama 실험식을 이용하였다. PET 섬유에 알칼리 가수분해시 초음파를 응용하여 감량시킨 시료의 감량률로부터 $\sqrt{1-x}$ 를 구하여 처리시간과의 관계를 나타내었으며, Fig. 11은 초음파를 적용하지 않았을 때이며, Fig. 12는 초음파를 적용한 경우이다 모두 양호한 직선관계를 나타내었으며, 초음파를 적용한 PET 직물의 알칼리 가수분해 메카니즘도 Kuriyama가 제안한 메카니즘과 기본적으로 일치한다는 것을 알 수 있다.

3.3 활성화 에너지

Fig. 13은 Table 1의 k 값을 Arrhenius 식에 대입하여 $1/T$ 에 대한 $\ln k$ 를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 알칼리 감량에 초음파를 적용한 것과 적용하지 않은 것 모두 양호한 선형적 관계를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 활성화 에너지와 $\ln A$ 값은 Fig. 13의 기울기와 절편을 최

소자승법(least square fit)으로 구하여 계산하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다

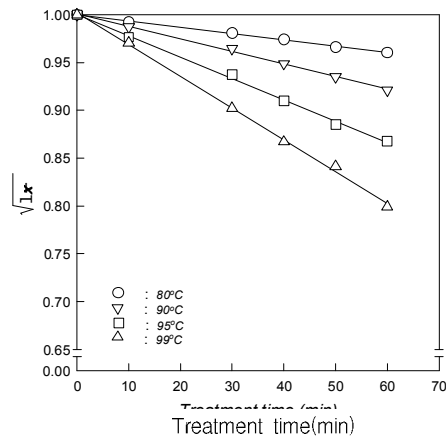


Fig. 11. $\sqrt{1-x}$ of PET fabrics as function of treatment time under various temperature in 4% NaOH solution.

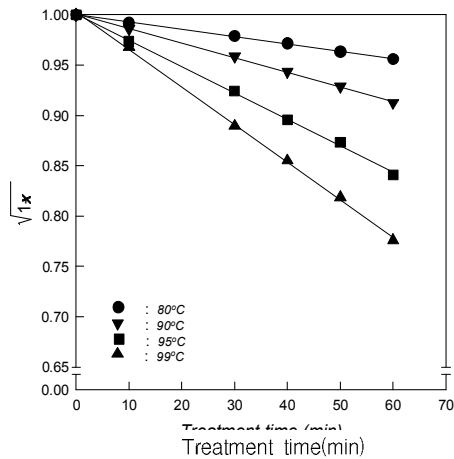


Fig. 12. $\sqrt{1-x}$ of PET fabrics as function of treatment time under various temperature in 4% NaOH solution with ultrasonic application.

Table 1. Decomposition rate constant(k) of PET fabrics($\times 10^{-8} \text{gcm}^{-2} \text{sec}^{-1}$)

Hydrolyzing method	Temperature (°C)			
	80	90	95	99
NaOH	0.988	1.915	3.385	4.860
NaOH + Ultrasonic	1.097	2.209	3.841	5.339

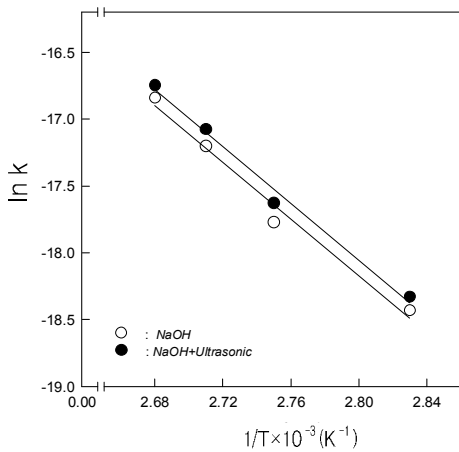


Fig. 13. Arrhenius plot of dicomposition of PET fabrics as function of temperature with or without ultrasonic application.

Table 2. Activation energy

Hydrolyzing method	E _a (kcal/mol)	A
NaOH	21.104	1.059×10 ⁵
NaOH+Ultrasonic	21.064	1.113×10 ⁵

Table 2에 나타난 결과를 보면 초음파를 적용하지 않았을 때의 활성화 에너지는 21.104kcal/mol, 초음파를 적용하였을 때 21.064 kcal/mol로서, 초음파에 의한 활성화 에너지의 변화는 거의 없어 가수분해 메카니즘은 동일한 것으로 생각된다.

또한 pre-exponential factor A는 초음파를 적용하지 않았을 때 1.059×10⁵, 초음파를 적용하였을 때 1.113×10⁵으로서, 초음파를 적용한 것이 적용하지 않은 것보다 0.054×10⁵ 높은 것으로 보아,

Table 3. Activation parameters

Hydrolyzing method	Temp.(°C)	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (cal/K·mol)	ΔG [‡] (kcal/mol)
NaOH	80	20.402	-37.869	33.775
	90	20.382	-37.924	34.154
	95	20.372	-37.951	34.344
	99	20.364	-37.973	34.496
NaOH + Ultrasonic	80	20.362	-37.770	33.700
	90	20.342	-37.825	34.078
	95	20.332	-37.853	34.268
	99	20.324	-37.874	34.419

캐비테이션에 의해 PET와 OH⁻의 충돌빈도가 높은 것을 알 수 있다.

3.4 활성화 파라미터

Table 3에 나타난 ΔH[‡] 값의 평균치를 살펴보면, 초음파를 적용하지 않고 감량한 것은 20.380 kcal/mol, 초음파를 적용하여 알칼리 감량한 것은 20.340kcal/mol로 나타났다. 열역학적 정의에 의하면 엔탈피 값의 변화는 압력이 일정할 때 반응계에 유입되는 열량을 나타내는 것이므로, 초음파를 적용하여 알칼리 감량하면 PET-hydroxide 착물 형성을 위해 가해줘야 할 열량은 적어도 된다는 것을 알 수 있다. 또한 ΔS[‡] 값의 평균치는 초음파 미적용시 -37.929cal/K·mol, 초음파 적용시 -37.830cal/K mol 로서 초음파를 적용하면 캐비테이션이 무질서한 반응을 초래하므로, PET 표면의 전반에 걸쳐 균일한 감량이 일어난다고 예측할 수 있다.

또한 Gibbs 자유에너지는 어떤 반응계의 엔탈피와 엔트로피를 모두 고려하여, 주어진 기압과 온도하에서 실제 반응에 필요한 최대일량 (nonexpandable maximum work) 을 나타내는 것이라 정의되며, 이는 반응계의 총괄적 반응성을 나타내는 것이라고 해석된다.

Table 3의 계산에 따르면 초음파 미적용시 ΔG[‡]는 34.192kcal/mol, 초음파 적용시 34.116kcal/mol로서 착물형성의 총괄적 용이도는 초음파를 응용했을 때가 크다고 할 수 있다.

4. 결 론

폴리에스테르 직물의 실크라이크화를 위하여 파일럿 액류감량기에 자기왜곡소자형 초음파 진동자를 적용하여 PET 직물을 알칼리 가수분해시켰으

며, 초음파의 적용에 따른 감량률과 분해 속도상수, 활성화 에너지 등을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도 95℃, 99℃, NaOH 4%, 6% 수용액에서 초음파를 적용하여 PET 직물을 60min간 가수분해시켰을 때, 감량률은 초음파를 적용하지 않은 것보다 3.7~4.6% 높았으며, 비감량률의 차이로부터 초음파에 의한 가수분해효과는 4% NaOH 수용액에서 95℃, 6% NaOH 수용액에서는 90℃가 최대였다.
2. PET 직물의 알칼리 가수분해시 분해속도상수(k)는 초음파 적용에 관계없이 온도에 대하여 지수함수적인 관계를 나타내었으며, 활성화 에너지(E_a)는 초음파 적용시 21.06kcal/mol, 초음파 미적용시 21.10kcal/mol로 나타났으며, 초음파를 적용하였을 때 활성화 엔트로피(ΔS[‡])는 높았고 자유에너지(ΔG[‡])는 낮았다.

감사의 글

이 연구는 영남대학교 지역협력연구센터(RRC)와 영남대학교 연구조교 지원사업으로 수행되었음을 밝혀두며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. R. W. Moncrieff, "Man-Made Fibers", Newnes-Butterworths, London, pp.434~450 (1975).
2. J. G. Smith, C. J. Kiber, and B. J. Sulblett, "Preparation of Properties of Poly(methylene terephthalate)", *J. Polym. Sci.*, **4**, 1851~1862(1996).
3. L. H. Buxbaum, "Solid-State Polycondensation of Poly(butylene terephthalate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 59~68(1979).
4. C. J. Kiber, A. Bell, and J. G. Smith, "Polyester of 1,4-Cyclohexane-dimethanol", *J. Poly. Sci.*, **2**, 2115~2123(1964).
5. F. L. Hamb, "Copolyesters of Glycols and Bisphenols : A New preparative Process", *J. Poly. Sci.*, **10**, 3217~3225(1972).
6. 今井 健, 遠赤外線によるサ-モン-ル染色, *加工技術*, **22**, 721~724(1987).
7. 吉井清明, 遠赤外線ヒ-ター-利用によるタオル絲の乾燥, *加工技術*, **24**, 87~89(1989).
8. T. Hirotsu, "Incorporating Nitrogen onto the Surface of Polyester Fabrics by N₂ and Air Plasmas", *Text. Res. J.*, **55**, 323~324(1985).
9. W. Rakoski, M. Okoniewski, K. Bartos, and J. Zawadzki, "Plasma Treatment of Textiles-Potential Application and Future Prospects", *Melliand Textilberichte*, **4**, 307~313(1982).
10. I. Tarakcioglu and P. Anis, "Microwave Process for the Combined Desizing, Scouring and Bleaching of Grey Cotton Fabrics", *J. Text. Inst.*, **87**, 602~608(1996).
11. M. Dever, P. Hanson, R. Bry, and J. Aleong, "Effect of Microwave Irradiation on Atta-genus Unicolor(Brahm)(Coleoptera : Dermestidae) and the Physical and Chemical Properties of Wool", *Text. Res. J.*, **60**, 754~758(1990).
12. G. J. Price, "Current trends in sonochemistry", The Royal Society of Chemistry, Manchester, pp.2~11(1992).
13. S. R. Shukla and M. R. Mathur, "Low temperature ultrasonic dyeing of silk", *J. Soc. Dyers Colour*, **111**, 342~345(1995).
14. E. Oner, I. Baser, and K. Acar, "Use of ultrasonic energy in reactive dyeing of cellulose fabrics", *J. Soc. Dyers Colour*, **111**, 279~281(1995).
15. A. Krasowski, B. Müller, J. Föhles, and H. Höcker, "Degumming of silk in an ultrasonic field", *Melliand Textilberichte*, **80**, 543~545(1999).
16. P. Ehrler, W. Gündisch, and S. Haller, "Reduction of residual accompanying substances on technical textiles using an ultrasonic industrial washing technique", *Technical Textiles*, **42**, 299~301(1999).
17. Y. J. Kim, A Study on the dissolution Rate of Poly(ethylene terephthalate) Fabrics treated with Mono-sodium Ethylene Glycolate, pp.22~28(1960).
18. H. Eyring, S. H. Lin, and S. N. Lin, *Basic "Chemical Kinetics"*, Char. 4, John Wiley & Sons, N.Y. pp.123~144(1980).
19. J. I. Steinfeld, T. S. Francisco, and W. L.

- Hase, "Chemical Kinetics and Dynamics", Prentice Hall, N.J. pp.14~34(1989).
20. P. W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford Univ. Press, Cambridge, pp.858~865(1990).
21. K. A. Thakore, C. B. Smith, and T. G. Clapp, "Application of Ultrasound to Textile Wet Processing", *American Dyestuff Reporter*, **79**, 30~44(1990).
22. T. Azakami and N. Kusakabe, "Cleaning and its Mechanical efficiency of Cloths by Ultrasonic Techniques", *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, **35**, 626~633(1994).

K C I