

Myristyl 지방족기를 함유하는 제4급 암모늄염에 의한 PET 섬유의 감량가공 효과

박창환 · 근장현 · 김영근* · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과
*한국전자재 시험연구원

Weight Loss Effects of PET Fibers by Quaternary Ammonium Salts Containing Myristyl Aliphatic Group

Park, Chang-Hwan · Keun, Jang-Hyoun · Kim, Young-Geun* · Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea
**Korea Institute of Construction Materials, Seoul, Korea*

(Received Sep. 13, 1994)

ABSTRACT

MDABM and MDAEW, as a accelerating weight loss agents, were prepared by adding water to myristyldimethylbenzylammonium bromide(MDAB) and myristyldimethylethylammonium ethyl sulfate (MDAE) synthesized. As a result of weight loss finishing of the MDABW and MDAEW with NaOH on PET fiber, the ratio of weight loss of MDABW was very larger than that of MDAEW.

This result showed that quaternary ammonium bromide had higher weight loss effect than quaternary ammonium sulfate, and the ratio of weight loss was greatly varied with the kind of quaternary ammonium salts used. In these conditions, proper treatment concentration, treatment time, and treatment bath ratio were about 8g/l, 60~90min, and 40:1~50:1, respectively.

I. 서 론

높은 결정성 폴리머인 poly(ethylene terephthalate)(PET)섬유는 내마모성, 내구감성, 내열성 및 내후성을 지니고 있고 직물은 탄력이 있고 보온성이 좋은 우수한 물성을 지닌 섬유^{1, 2)}이지만, 그의 강인성 때문에 견에 비해서 촉감이 현저하게 저하된다. 이 강인성은 결정화도가 높은 섬유의 표면외각에 기인하는 것으로 이 표피를 어떠한 방법으로 제거해서

견에 유사한 촉감을 얻는 것이 필요하다.

PET 섬유에 대한 감량가공은 일본의 Hashimoto^{3, 4)}와 Kuriyama⁵⁾에 의하여 대략적인 이론이 정립되었는데, 그 후 1980년대 들어와 다수의 연구결과가 발표되었다.^{6~9)}

그러나 이 때의 연구목표는 주로 PET 섬유의 감량을 주로 NaOH 등의 알칼리를 단독처리해서 소기의 목적을 달성하였는데 근본적인 해결책은 되지 못하였다. 이는 PET 섬유에 견과 같은 촉감을 부여하기 위해서는 높은 감량을이 요구되는데 알칼리 단독

처리로서는 처리농도의 증가, 처리온도의 상승 및 처리시간 증가 등으로 생산면에서 비능률적이므로 저농도, 단시간 처리를 위해 일종의 감량촉매인 감량촉진제의 필요성이 대두 되었다.

감량촉진제는 주로 NaOH와 병용해서 사용하는 데, 알칼리에 의한 PET 섬유의 감량가공시 수용액 중의 수산이온의 구핵반응성을 현저히 증가시켜서 가수분해 속도 및 효율을 높이는 효과를 얻기 위한 것으로, 이에 관한 연구로는 Song 등¹⁰⁾이 알칼리로서 NaOH, KOH 및 Na₂CO₃를 사용하였을 경우와 시판의 감량촉진제로서 감량가공을 행한 후 비교·검토하였으며, Park¹¹⁾은 감량촉진제로서 alkyl dimethylbenzylammonium chloride를 합성하여 NaOH와 병용해서 감량가공 처리를 하였다. 또한 Gawish 등^{12, 13)}은 cetylolethyl methacrylate dimethylammonium bromide 감량촉진제와 tetramethylethylenediamine을 할로젠화 알킬로서 양이온화시킨 감량촉진제를 각각 제조하여 감량가공한 사례가 있다.

그러나 감량촉진제의 직접적인 합성법과 감량가공 시험에 있어서의 제반 처리조건을 상세히 규명한 예는 별로 없는 실정이다.

본 연구에서는 긴사슬의 지방족 아민인 dimethylmyristylamine을 benzyl bromide와 diethyl sulfate로서 양이온화시켜 수용성의 제4급 암모늄염인 myristyldimethylbenzylammonium bromide(MDAB)와 myristyldimethylethylammonium ethyl sulfate(MDAE)를 각각 합성한 다음 이들의 구조를 확인하였다.

다음 MDAB와 MDAE에 각각 물을 가하여 감량촉진제들을 제조한 후 2종류의 감량촉진제를 PET 직물에 NaOH와 함께 병용 처리한 후 브롬화물과 황산화물의 생성량 차이에 따른 감량효과를 비교 검토하였으며, 감량가공시의 적정 사용농도, 처리시간 및 액량비 등도 알아보았다.

II. 재료 및 방법

1. 시약

Dimethylmyristylamine(DMA)는 Tokyo Kasei Kogyo사제, benzyl bromide(BB)는 Fluka Chemie

사제 및 diethyl sulfate(DES)는 Wako Pure Chemical사제 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

Sec-Butyl alcohol은 Junsei Chemical사제 1급시약을 분별증류하여 상압 99~100℃의 유분을 얻어 사용하였다.

2. Myristyldimethylbenzylammonium bromide의 합성

교반기, 환류냉각기, 적하깔대기 및 온도계를 장치한 200ml의 4구 플라스크에 DMA 24.15g(0.1mol), 내용물의 투명도 조절을 위하여 sec-butyl alcohol 7g 및 증류수 100ml를 가한 후 BB 17.10g(0.1mol)을 70℃에서 60분간 서서히 적하시키고 95℃에서 4시간 가열 숙성시켜 DMA를 양이온화시켰다.

물에 완전히 용해되는 것을 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 디옥산에 분리시킨 다음 40℃, 2 mmHg하에서 40시간 감압건조시켜 담황색 고상의 제4급 암모늄염인 myristyldimethylbenzylammonium bromide(MDAB)를 얻었다(yield : 89%, mp : 37℃).

3. Myristyldimethylethylammonium ethyl sulfate의 합성

II-2에서와 같은 장치를 한 200ml의 4구 플라스크에 DMA 24.15g(0.1mol), sec-butyl alcohol 7g 및 증류수 100ml를 가한 후 DES 15.42g(0.1mol)을 70℃에서 60분간 서서히 적하시키고 97℃에서 5시간 가열 숙성시켜 DMA를 양이온화시켰다.

물에 완전히 용해되는 것을 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 25℃로 냉각하여 내용물을 다량의 노르말핵산으로 분리시켜 II-2에서와 같은 조작으로 감압건조시켜 담황색 고상의 제4급 암모늄염인 myristyldimethylethylammonium ethyl sulfate(MDAE)를 얻었다(yield : 91%, mp : 80℃).

4. 감량촉진제의 제조

300ml의 비이커에 II-2와 II-3에서 합성된 MDAB와 MDAE 각 15g씩을 넣고 MDAB 경우는 50℃, MDAE는 80℃의 온수 45ml를 각각 30분 동안 서서히 가하여 내용물을 용해시켜서 투명한 연담황색의 액상인 수용성 감량촉진제 MDABW와 MDAEW를

각각 제조하였다.

5. 기기 및 측정

IR 분석은 Japan Spectroscopic사의 infrared spectrophotometer(JASCO A-100형)를 사용하여 시료를 클로로포름에 녹인 후 KBr tablet에 코팅하여 용제를 완전히 휘발시킨 다음 분석하였다.

NMR 분석은 CDCl₃용매내에서 TMS의 피이크를 기준으로하여 Varian Gemini 300(300 MHz) ¹H-NMR spectrophotometer로 분석하였다.

6. 감량가공 시험

1) 시료 및 처리조건

시료는 100% PET 직물(75D, 동국섬유사제)을 호발정련제인 Despol 300(세원화학공업사제, polyoxyethylene계, 비이온), 0.2%(owf: on the weight of fiber)로서 65~70°C에서 침적법으로 24시간 침적하여 깨끗이 세정한 것을 사용하였으며, 처리조건은 다음과 같다.

감량촉진제로서는 II-4에서 제조된 MDABW와 MDAEW를, 알칼리 약제는 NaOH를 사용하였으며 액량비는 40:1로 하여 침적법으로 하였다.

감량공정은 처음에 물 278ml에 NaOH 1% 수용액 90ml를 가하여 완전 용해시킨 후 PET 직물 10g과 감량촉진제인 MDABW 혹은 MDAEW 10% 수용액 32ml의 순서로 가한 다음 100°C에서 60분간 감량가공을 하였다.

감량 후 온수세정은 90°C에서 10분간, soaping은 Dyedisper CD(일본 Ipposha Oil사제, polyoxyethylene계, 음이온) 2g/l로서 90°C에서 20분간 하였다.

그 후 50°C 온수로 다시 세정한 후, 3ml/l의 아세트산 용액을 사용하여 60°C에서 20분간 산 세정을하여 중화시켰다.

2) 감량을

실제감량율은 다음 식에 의하여 구하였다.

실제감량율(%)

$$= \frac{\text{처리전의 중량} - \text{처리후의 중량}}{\text{처리전의 중량}} \times 100$$

이론감량율¹⁴⁾은 사용한 NaOH 전체량이 PET를

가수분해 하는데 전부 소비되었다고 생각했을 때의 감량율로 다음 식으로 표시된다.

$$\text{이론감량율(\%)} = \frac{192 \times \text{NaOH 사용(\%)}(\text{owf})}{80}$$

단 192는 PET 구조단위의 분자량을, 80은 NaOH 2mol의 분자량을 각각 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. MDAB와 MDAE의 합성 확인

알킬아민과 염소화물 혹은 황화물에 의한 제4급 암모늄염 합성에 관해서는 일찍이 Shapiro등¹⁵⁾이 제2급 아민과 염화메틸을 alkaline scavenger의 존재하에 dialkyl dimethylammonium chloride를 합성하였으며, 또한 alkyl dimethylamine과 dimethyl sulfate에 의한 alkyl trimethylammonium methyl sulfate를 합성한 예¹⁶⁾도 있다.

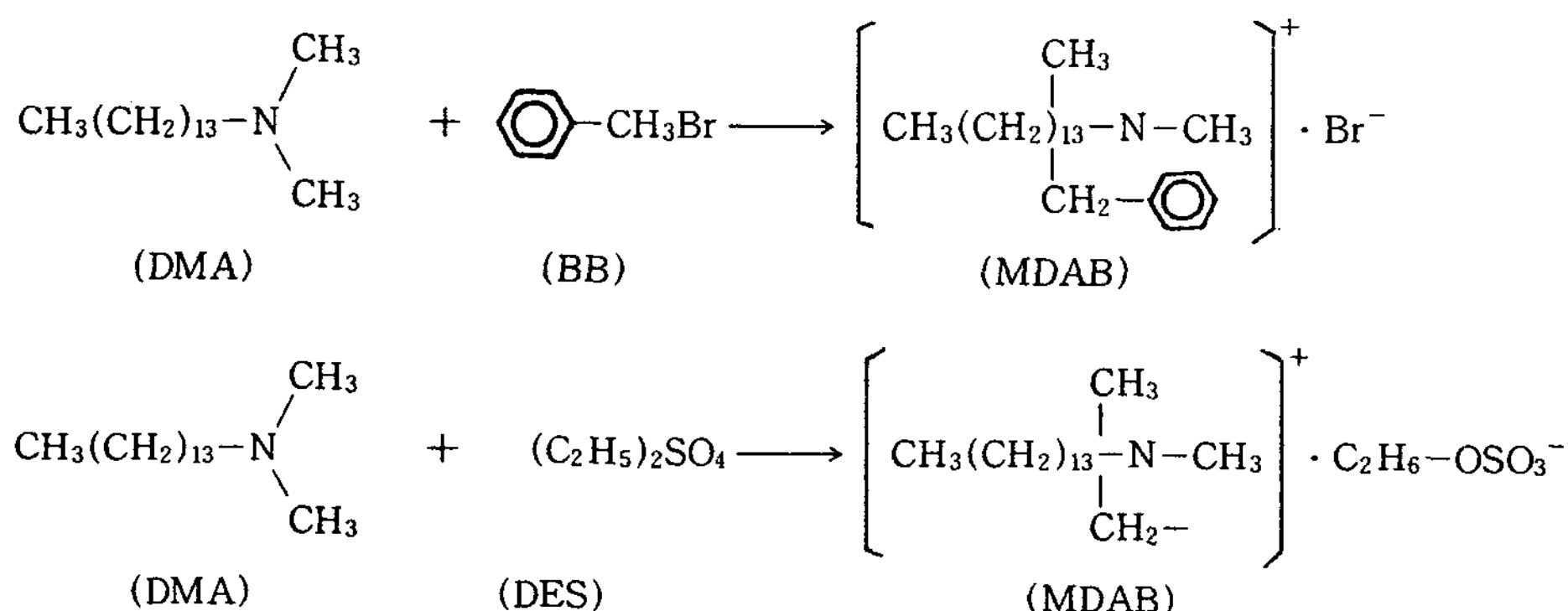
MDAB와 MDAE의 합성은 위의 여러 문헌들을 기초로 하여 합성하였는데, Scheme 1에 MDAB와 MDAE 합성의 화학구조식을 표시하였다.

Scheme 1의 DMA에서 지방족 알킬아민 중 C₁₄의 알킬기를 도입한 것은 C₁₆과 C₁₈의 알킬기를 도입한 감량촉진제들이 이미 합성되어 그 효능이 알려져^{12,13)} 있기 때문에, 따라서 본 실험에서는 이와 유사한 구조인 긴사슬의 C₁₄의 알킬기를 택하게 된 것이다.

Fig. 1(a)에 MDAB의 IR 스펙트럼을 나타내었는데, 긴 사슬의 aliphatic residue의 흡수대¹⁷⁾가 2950 cm⁻¹와 1490cm⁻¹에 나타나 myristyl기가 존재함을 알았고, 730cm⁻¹에 벤질기를 나타내는 방향족 고리의 변각진동 흡수대¹⁷⁾가 나타났으며, 제4급의 암모늄의 C-N 신축진동¹⁸⁾이 890cm⁻¹부근에 나타남을 미루어 DMA가 MDAB로 양이온화 되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2(a)에 MDAB의 NMR 스펙트럼을 나타내었다.

화학적 이동과 적분비로부터 δ7.65~7.25ppm (multiplet, 6H, aromatic)에서 벤젠고리에 기인된 다중선피이크, δ5.05ppm(singlet, 2H, aromatic)의 -CH=CH- 흡수피이크, δ3.50ppm와 δ3.28 ppm 부근(triplet, 2H, ≡C-CH₂N<; singlet, 6H,



Scheme 1. Syntheses of MDAB and MDAE.

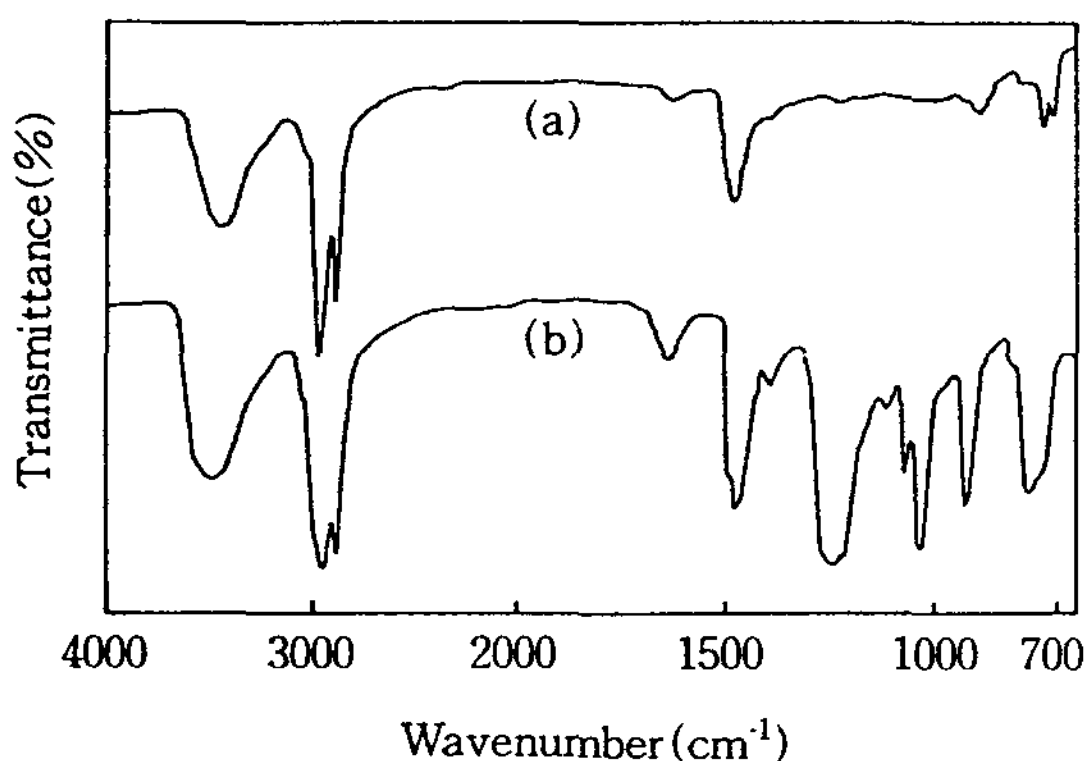


Fig. 1. IR spectra of (a) MDAB and (b) MDAE.

CH₃-N<)의 알킬아민, δ1.25ppm 부근(doublet, 24H, ≡C-CH₂-C≡)의 메틸렌기의 수소 흡수피크 및 δ0.85ppm(triplet, 3H, CH₃-C≡)에서 메틸기에 기인된 흡수피크 등으로 제4급 암모늄염이 합성되었음을 알 수 있었다.

한편 제4급 암모늄염 형태의 양이온화물을 검출하기 위하여 계면활성제의 정성분석법 중의 permanganium salt-chloroform시험¹⁹⁾에서 MDAB가 클로로포름 층에서 전부 적갈색으로 착색됨으로서 제4급 암모늄염 화합물임이 밝혀졌다.

앞의 Fig. 1(b)에 MDAE의 IR 스펙트럼을 나타내었는데, 제4급 암모늄의 C-N 신축진동¹⁸⁾이 920 cm⁻¹에 나타났고, 긴사슬의 aliphatic residue의 흡수대¹⁷⁾가 2950cm⁻¹와 1470cm⁻¹에 각각 나타났으며, Fig. 1(a)에서 없는 피크 즉, 1250cm⁻¹와 1030 cm⁻¹에 제4급 암모늄의 ethyl sulfate 이온의 강한흡

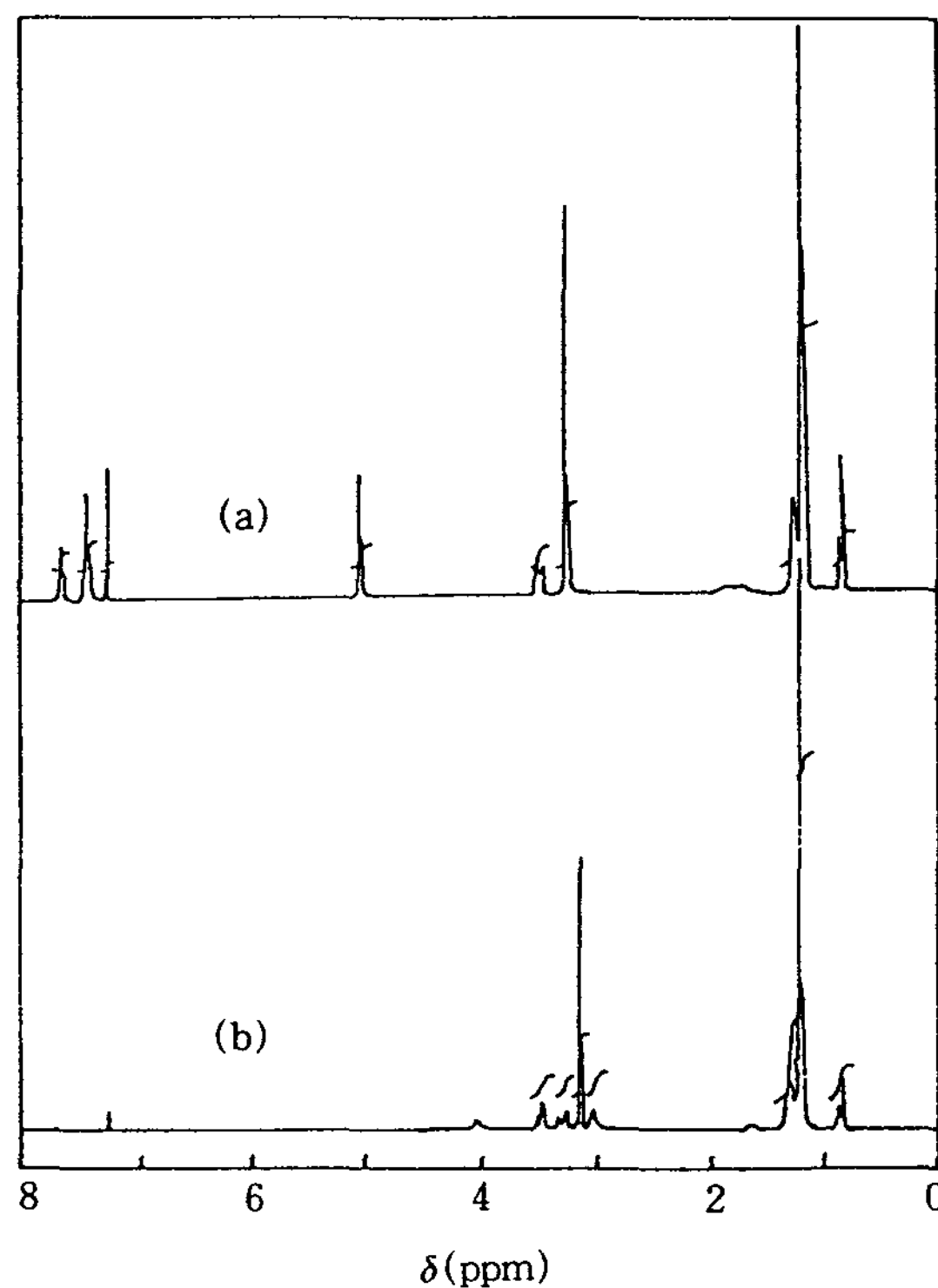


Fig. 2. NMR spectra of (a) MDAB and (b) MDAE.

수대²⁰⁾가 새로이 나타난 점으로 보아 DMA가 MDAE로 양이온화가 이루어졌음을 알았다.

앞의 Fig. 2(b)에 MDAE의 NMR 스펙트럼을 표시하였는데, δ3.15ppm(singlet, 6H, CH₃-N<), δ3.03ppm과 3.28ppm(4H, ≡C-CH₂-N<)의 알킬아민 피크, δ1.30ppm 부근(multiplet, 28H, ≡

C-CH₂-C≡)의 메틸렌기의 수소 흡수피이크 및 δ 0.85ppm(triplet, 3H, CH₃-C≡)에서 메틸기에 기인된 흡수피이크가 나타났으며, Fig. 2(a)의 벤젠고리의 수소흡수피이크가 없어진 대신에 δ3.48ppm 부근(multiplet, 2H, >CH₂-O-)에서 ethyl sulfate에 기인된 흡수피이크가 새로이 나타난 점으로 보아 DES에 의한 제4급 암모늄염이 형성되었음을 확인할 수가 있었다.

또한 MDAB에서와 같은 계면활성제의 정성분석법 시험에서 MDAE도 클로로포름 층에서 적갈색으로 착색됨으로서 제4급 암모늄염 화합물이 이루어졌음을 확인하였다.

2. 감량촉진제의 적정 처리농도

Sanders¹⁴⁾과 Latta²¹⁾는 NaOH로 처리한 PET 섬유에 친수성이 증가하는 이유를 밝혔는데, 특히 Latta는 NaOH 처리로 인하여 분자사슬의 절단이 일어나면 수산이온이 생겨 중량감소에는 그다지 영향을 주지않고서 친수성이 증가하며, NaOH로 처리한 PET의 말단기수는 미처리 섬유보다 증가한다고 하였다. 또한 이러한 현상은 NaOH의 농도 및 온도가 높아질수록 심하게 나타나며, 감량촉진제를 사용하면 말단기수가 현저히 증대된다고 하였다.

따라서 감량가공시에 NaOH와 감량촉진제를 병용시키는데, NaOH의 양은 9%(owf)로 고정시키고 액량비 40:1, 처리온도는 100℃에서 60분간, 기타 처리는 II-6과 같은 방법으로 하였다. 이 조건하에 이론감량율은 21.6%였으며, 감량촉진제들의 처리농도에 따른 감량을 변화를 살펴보았다.

Fig. 3은 제조된 감량촉진제 MDABW와 MDAEW 및 시판중인 감량촉진제 DYK-1125(일본 Ipposha Oil사제, 제4급 암모늄형)의 처리농도에 따른 감량을 나타낸 것인데, MDABW와 DYK-1125는 대체로 감량이 양호하였으나 MDAEW는 감량이 저하되었다.

즉 MDAEW를 사용시는 감량촉진제 1g/l의 저농도에서는 6% 정도의 빠른 감량효과를 나타냈으나 농도량 증가에 따른 감량이 급격히 상승치 못하여 농도 12g/l의 고농도에서는 감량을 12% 정도로 이론감량치보다 훨씬 떨어져 감량촉진제로서 적당치 못하였다.

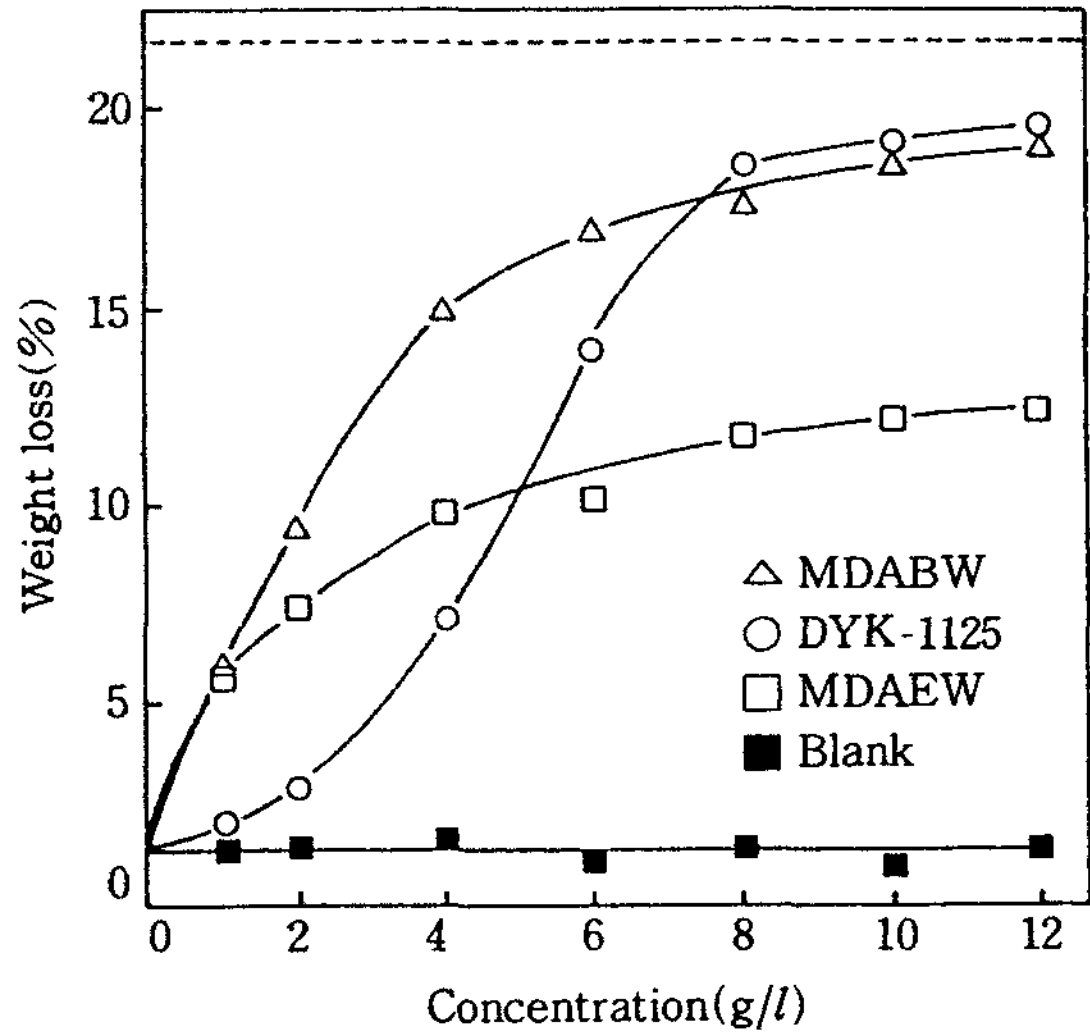


Fig. 3. Relations between weight loss and concentration of accelerating weight loss agents in NaOH solution at 100℃ for 60 minutes [dotted line : theoretical weight loss of 9%(owf) NaOH solution].

시판중인 DYK-1125를 사용시는 1~6g/l의 저농도에서는 감량이 극히 저조하여 초기감량이 떨어졌으나 농도 8~10g/l에서는 19% 정도의 감량을 나타내었다. 반면에 MDABW는 고농도에서는 DYK-1125보다 감량이 다소 떨어졌지만, 초기감량은 극히 높아서 농도 6g/l에서도 17% 정도의 감량을 보였다.

제조된 감량촉진제의 전체 고형분은 시판의 감량촉진제인 DYK-1125의 전체 고형분 25.0wt%와 같게 맞추어서 동 실험을 행한 것인데, MDABW쪽이 DYK-1125보다 초기감량 면에서 현저한 증가를 나타낸 것이 특징이었다. 또한 제조된 MDABW와 MDAEW의 감량효과 면에서 많은 차이를 나타낸 점으로 보아, 같은 지방족 아민을 도입하여도 양이온화물의 염의 종류에 따른 즉, 제4급 암모늄 브롬화물쪽이 제4급 암모늄 황화물보다 뛰어난 감량효과를 나타낼 수 있었다.

Fig. 3의 결과를 미루어 PET 섬유에 대한 감량촉진제의 적정 처리농도는 약 8g/l선 이었다.

3. 처리온도 및 시간에 따른 감량효과

감량촉진제의 양을 8g/l로 고정시키고 기타 처리

조건은 II-6 및 III-2와 같이하여 처리온도 및 시간에 따른 감량효과를 살펴보았다.

Fig. 4는 MDABW, MDAEW 및 DYK-1125의 처리온도에 따른 감량을 플롯한 결과인데, 3종류의 감량촉진제 모두 처리온도 90~100°C 범위에서 감량에 큰 변화가 있었으나 100°C 이상에서는 거의 변화가 없었으며, MDAEW는 Fig. 3에서와 같이 MDABW 및 DYK-1125와 비교하여 감량효과가 훨씬 떨어짐을 알 수 있었다.

Fig. 5는 3종류의 감량촉진제들의 처리시간에 따른 감량을 플롯한 것인데, 3종류 모두 60~90분이 적정 처리시간이었고 120분 이상에서는 오히려 감량이 조금씩 저하됨을 알 수 있었다. 이러한 현상은 장시간 감량가공을 하면 가수분해로 떨어져 나온 ethylene glycol, sodium terephthalate 혹은 oligomer 등이 PET 섬유에 재오염²⁾ 되어 감량을 저하시키는 것으로 사료되어 친다.

4. 액량비 변화에 따른 감량효과

NaOH 9%(owf), MDABW, MDAEW 및 DYK-1125 각 8g/l씩 취하고 100°C에서 60분간 감량처리했을 때의 액량비에 따른 감량효과와의 관계를 Fig. 6에 나타내었다.

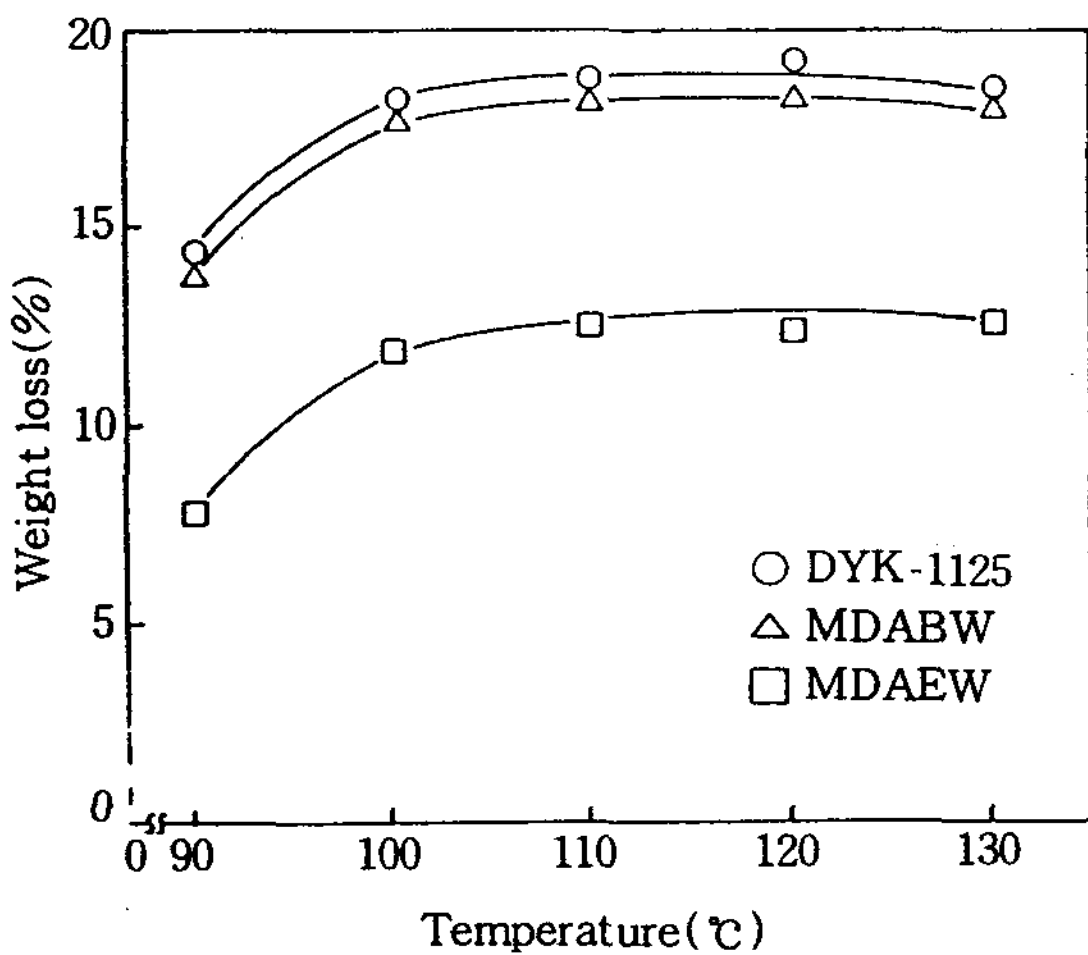


Fig. 4. Relations between weight loss and treating temperature of accelerating weight loss agents in NaOH solution : bath ratio, 40 : 1 ; treating time, 60 minutes.

감량촉진제 모두 액량비 40~50배에서 최고의 감량효과를 나타내었고, 50~60배 범위에서 다소 급격한 감량을 저하현상을 보였으며, 액량비 100배에서는 상당한 감량을 감소를 나타내었다.

액량비 40배 이하의 영역에서 감량이 저하되는 것은 감량촉진제는 제4급 암모늄염의 양이온성 계면활성제로서 적정 수용액내에서 계면활성제 특유의 cmc(critical micelle concentration) 범위를 가져

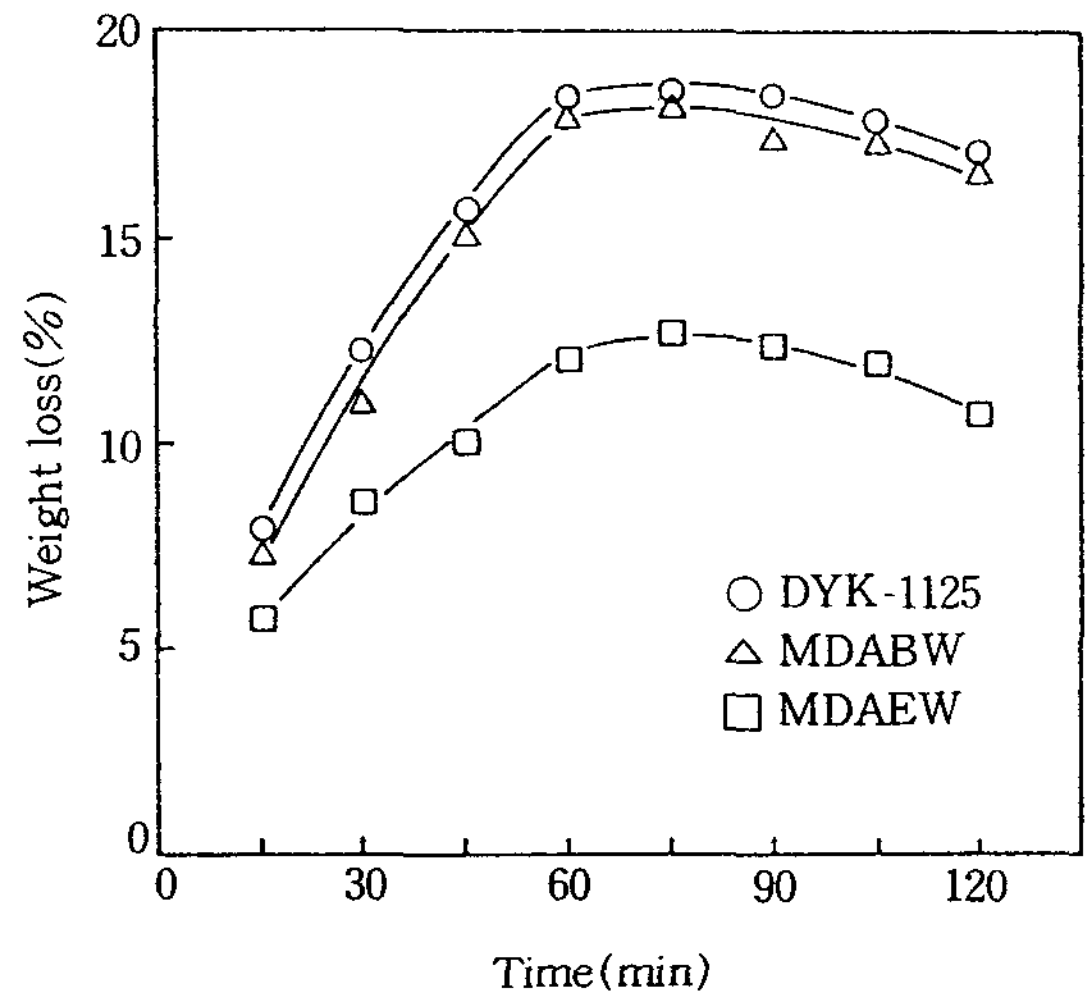


Fig. 5. Relations between weight loss and treating time of accelerating weight loss agents in NaOH solution : both ratio, 40 : 1 ; treating temperature, 100°C.

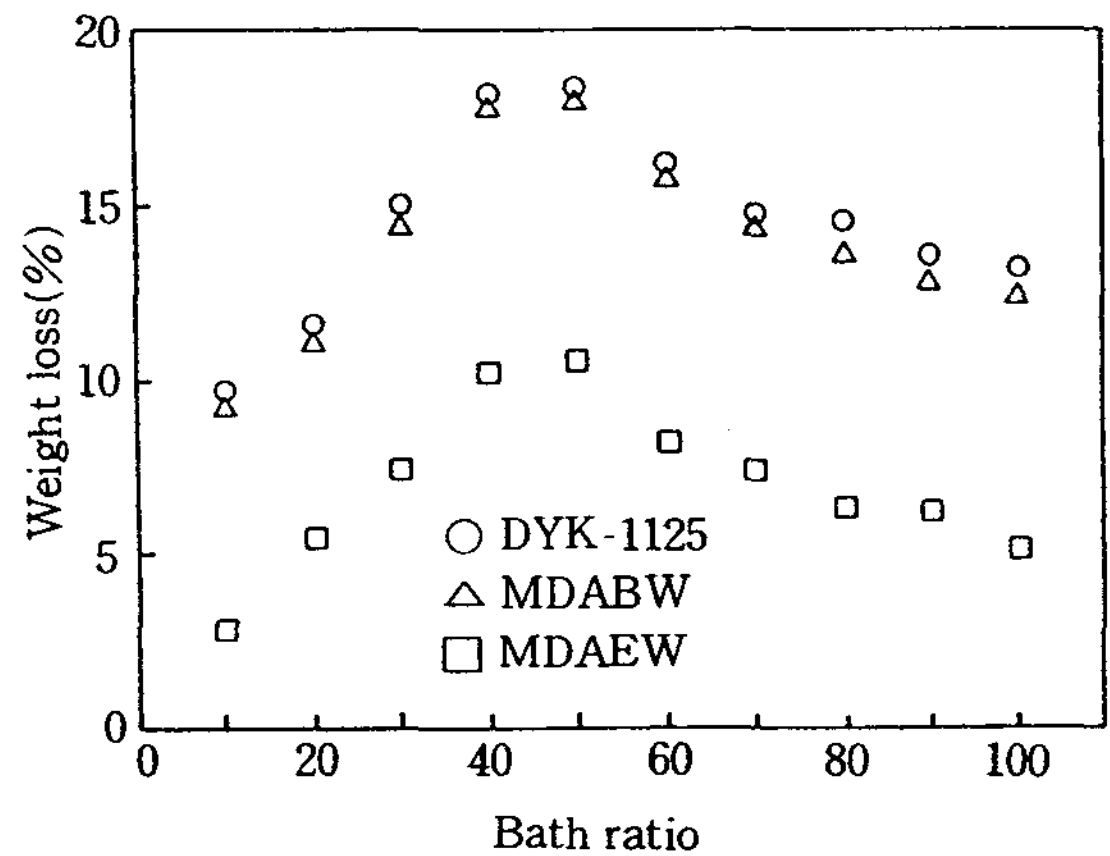


Fig. 6. Relations between weight loss and treating bath ratio of accelerating weight loss agents in NaOH solution at 100°C for 60 minutes.

습윤·침투효과를 지나게 되는데, 고농도에서는 cmc 범위에서 벗어남으로서 습윤·침투작용이 활발히 진행되지 못하여 결국 감량율이 저하된다고 생각된다.

또한 액량비 50배 이상에서 액량비가 증가할수록 감량율이 저하되는 현상은 액량비가 증가할수록 저농도를 나타내므로, 결국 저농도에서는 감량촉진제가 PET 직물에서의 침투가 잘 안되어 결과적으로 감량율이 떨어지는 것으로 추측된다.

따라서 적정 액량비는 40:1~50:1 범위임을 알 수 있었다.

IV. 결 론

감량촉진제를 제조할 목적으로 myristyldimethylbenzylammonium bromide(MDAB)와 myristyldimethylethylammonium ethyl sulfate(MDAE)를 합성하고 각각에 물을 가하여 MDAB와 MDAE에 각각 대응하여 감량촉진제 MDABW와 MDAEW를 제조하였다.

제조된 MDABW, MDAEW와 시판중인 감량가공제인 DYK-1125를 각각 NaOH와 병용으로 PET 섬유에 감량가공 처리한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 감량율은 DYK-1125 > MDABW > MDAEW 순서로서 제4급 암모늄 황화물보다 제4급 암모늄 브롬화물쪽이 훨씬 양호한 감량효과를 나타내었고, 제4급 암모늄염의 종류에 따라 감량율은 큰 차이가 생김을 알았다.

2. 적정 처리농도는 약 8g/l, 처리시간은 60~90분 및 처리액량비는 40:1~50:1이었다.

3. MDABW는 DYK-1125와 비교하여 다소 감량효과가 떨어졌으나, 초기감량율은 오히려 높게 나타나 앞으로 저농도에서의 감량가공에 대한 응용을 기대해 본다.

문 헌

1. Heuvel, H. M. and Huisman, R. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2229(1978)
2. Davis, G. W., Everage, A. E. and Talbot, J. R. : *Fiber Producer*, **12**, 1(1984)

3. Hashimoto, T. : *Sen-I Gakkashi(Japan)*, **14**, 510(1958)
4. Hashimoto, T. : *Sen-I Gakkashi(Japan)*, **15**, 794(1959)
5. Kuriyama, S. and Korematsu, M. : *Sen-I Gakkashi(Japan)*, **16**, 110(1959)
6. Needles, H. L., Brook, D. B. and Keighley, J. H. : *Text. Chem. Colorist*, **17**, 177(1985)
7. Dave, J., Kumar, R. and Srivastava, H. C. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 455(1987)
8. Datye, K. V. and Palan, B. H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1447(1989)
9. Kim, A. S. and Kim, G. J. : *J. Korean Fiber Soc.*, **27**, 95(1990)
10. Song, S. K. and Kim, S. Y. : *J. Korean Fiber Soc.*, **20**, 206(1983)
11. Park, H. S. : *J. Korean Oil Che. Soc.*, **10**(2), 29(1993)
12. Gawish, S. M., Bourgeois, M. and Ambroise, G. : *Am. Dyest. Repr.*, **73**, 37(1984)
13. Gawish, S. M., Bourgeois, M. and Ambroise, G. : *Am. Dyest. Repr.*, **75**, 19(1986)
14. Sanders, E. M. and Zeronian, S. H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4477(1982)
15. Shapiro, S. H. and Chefalo, T. : U. S. Patent, 3,175,008(1965)
16. Jungermann, E. : "Cationic Surfactants", Vol. 4, 1st ed., pp.44~45, Marcel Dekker, Inc., New York(1970)
17. Hummel, D. : "Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infra-red and Chemical Method", 1st ed., p.109, John Wiley and Sons Inc., Sydney(1962)
18. *Ibid.*, p.102, John Wiley and Sons Inc., Sydney(1962)
19. Sai, I. R., Konsei, K. T. and Ryusei, S. I. : "Surfactant Handbook", 18th ed., Sankyo Tosho Co., Tokyo(1979)
20. Hummel, D. : "Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infra-red and Chemical Method", 1st ed., p.103, John Wiley

- and Sons Inc., Sydney(1962)
21. Latta, B. M. : *Text. Res. J.*, 54, 766(1984)
22. Masuda, T. R. and Shiozawa, K. O. :

“Shinhan Sen-I Kako Kishuju”, 1st ed., p.
310, Jijin Shogan Co., Tokyo(1985)