

아크릴 共重合體型 乳化撥水劑의 特性에 關한 研究

朴 洪 洙

明知大學校 化學工學科

A Study on the Character of the Emulsified Water Repellents of Acrylic Copolymer and Additives

Rark, Hong-Soo

Dept. of Chem. Engineering, Myong Ji University.

(Received May 9, 1988)

ABSTRACT

The quaternized compound of the copolymer between 2-diethylaminoethyl methacrylate and stearyl methacrylate (DSACC) was chosen as the mother resin for the water repellent of acrylics.

The quaternized compound of 1-lauroyl dis (amino ethyl)-2-dodecyl imidazoline (LDDIC) was used to promote softening effect and hydrostatic pressure for the water repellent.

The water repellent (EDUWC) obtained from the DSACC and LDDIC blended with waxes and emulsifiers improved the properties such as the water repellency, washable, tear strength and crease recovery when it was treated on the nylon fabrics with and without the resin.

The reaction mechanism between the Nylon fiber and EDLWC was examined, and EDLWC was confirmed as the durable water repellent.

I. 緒 論

섬유에 대한撥水加工은 1930년 Heberlein 사¹⁾가 고급지방산 염화물 용액을 섬유소 섬유에 처리한 것이 그 시초이다. 그후 aluminium 화합물²⁾과 zirconium 화합물³⁾로 구성되는撥水劑가 주로 천연섬유에 처리되었다.

그러나 합성섬유가 등장함으로써 새로운 종류의撥水劑가 필요하게 되었는데, 親油性인 polyamide, polyester, polypropylene 및 polyacryl 계와 P/C,

P/R 등의 混紡織物에서는 polar group 을 가진 親水性基가 천연섬유에 비하여 극히 적어서撥水劑 처리시 합성섬유와撥水劑간의 相容性 결여 및 완전한 화학적 결합을 이룰 수 없어서 一時的인撥水性만을 부여할뿐,撥水劑로 처리된 섬유는 세탁 및 dry-cleaning에 대해서 거의 견디지 못하는 결점이 있었다.

따라서 합성섬유용撥水劑로서 적합하기 위해서는 섬유의 관능기와 화학적 결합을 이루어 직물에 耐久性인 耐洗濯性 및 耐dry-cleaning性和 아울러 합성섬유가 갖지 못하는 柔軟性을 지닌撥水劑가 필요하게 되었는데, 이런 제반 조건을 만족시켜주는 耐久柔軟

撈水劑에 관한 연구가 시도된 것이다.

耐久柔軟撈水劑의 시초는 Velan PF 형⁴⁾이고 그 후 Permel 형^{5,6)} 등 많은 연구가 진행되어 왔으며 최근에 와서는 불소화합물형^{7,9)} 실리콘형^{10,11)} 및 고분자형 즉, alkyd 수지형¹²⁾ 과 비닐계 공중합체형¹³⁾의 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 고분자형撈水劑 중 주로 Dainippon Ink¹⁴⁾ Hitachi Chemical¹⁵⁾ 및 Chemical Pfersee¹⁶⁾ 등 기업의 연구소에서 연구 개발되고 있는 아크릴계撈水劑가 특히 각광을 받고 있는데, 이는 아크릴계가 섬유가공용 수지로 많이 사용될 뿐만 아니라 耐候性, 耐油性 등이 우수하고 더욱이 고분자 분자중에 극성기를 임의로 도입시킬 수 있는 장점이 있기 때문이다.

한편 아크릴계撈水劑는 아니지만 최근의撈水劑로서 Baldwin¹⁷⁾은 hydrocarbon resin에 paraffin wax 등을 blending 하여 nonwoven fabric에撈水處理한 예도 있고, Hans¹⁸⁾ 등이 alkylphenol과 Bisphenol A 및 alkyl Me ketene 등과 반응시켜撈水劑로 만든 예도 있다. 또한 1986년에는 Frentzel¹⁹⁾ 등이 1, 2, 4-triazol의 지방산 부가물을 사용하여 면직물에撈水處理한 보고도 있다.

저자는 아크릴 공중합체를 주제로 하는 耐久柔軟撈水劑의 합성과 그의 반응 메카니즘 및 면직물에 의撈水處理에 따른 물성변화 등을 이미 前報^{20,21)}에서 밝힌바 있다.

본 연구에서는 아크릴계撈水劑原液을 여러 비율로 변형시켜 耐久柔軟撈水劑를 調製하여 물에 乳化分散시켜 處理液을 만든 다음, Nylon 직물에 단독 및 수지병용으로 처리하여 물성변화를 조사해서 이들 耐久柔軟撈水劑의 공업적 응용 가능성을 타진하는데 목적을 두었다.

한편 물성조사는 주로撈水度, 耐洗濯性, 引裂強度 및 防皺度 등을 측정하고, 適正熱處理溫度, 適正使用濃度 등을 비교 검토하였다. 또한撈水劑와 Nylon섬유의 처리반응에 있어서 반응메카니즘도 아울러 규명하여 제조된撈水劑가 耐久性撈水劑임을 입증하는데도 중점을 두고 연구하였다.

II. 材料 및 方法

1. 耐久柔軟撈水劑의 製造

본 연구 실험에서 사용된 耐久柔軟撈水劑는 Table 1에서와 같이 이미 前報²⁰⁾에서 합성한 각각을 여러 비율로 blending시켜 제조하였다.

합성된 2-diethylaminoethyl methacrylate-stearylmethacrylate 공중합체의 양이온화물(DSACC)은撈水劑의 모체수지로, 1-lauroyl dis(aminoethyl)-2-dodecyl imidazolin의 양이온화물(LDDIC)은撈水劑의 柔軟效果와 耐水度 증진을 위하여, paraffin (mp 60°C)은撈水效果와 耐水度 등의 향상을 위하여 사용하였다. 또한 micro crystalline wax (mp 87°C)를 소량 첨가한 것은 oil에 대한 affinity 증진을 위함²²⁾이었으며 sorbitan monostearate(SMS), polyoxyethylene oylether(POE) 및 polyoxyethylene dodecylphenol(PDP)은 왁스용 乳化分散劑로 사용하였다.

2. 物性測定用 試料의 處理條件 및 測定器機

본 실험에서 사용된 시료는 시판 나일론직물인 Nylon taffeta로서 발수제를 처리하는 조건은 다음과 같다. 우선 30°C의 處理浴에서 1dip, 1nip padder로 2회 padding하여 2분간 침적시킨 후 wet pick-up은 50wt. %로 하였다. 이들 처리시료는 100°C에서 5분간 예비건조하고 다시 열처리하여 물성측정시료로 사용하였다.

각종 발수제 처리시료의 발수도 측정은 AATCC spray method²³⁾에 따라서 행하였으며 세탁은 S. J. K laundry tester (日本, 昭和重機社 製)를 사용하여 marseilles soap 0.5g, 탄산나트륨 0.2g 및 물 100g으로 조제된 세정액에서 70±2°C로 45분간 실시하였다.

한편 引裂強度와 防皺度는 日本 Daiei Kagaku Seiki社製 Elemendorf textile tearing tester와 Crease recovery tester로서 각각 측정하였다.

3. 適正熱處理 溫度的 推定試驗

각종撈水劑의 적정열처리온도를 추정하기 위하여, 본 실험에서는 나일론직물시료에撈水劑를 단독 또는 수지병용으로 하여 II-2에서와 같이 동일한 조건으로 처리하고, 각각의 시료는 100~180°C까지 온도를 변화시키면서 열처리하며撈水度を 측정하여 결정하였다.

Table 1. Preparation of water repellents

Products	Materials								Reacting condition			
	DSACC (g)	LDDIC (g)	Paraffin (g)	Micro crystalline Wax (g)	SMS (g)	POE (g)	PDP (g)	Water (ml)	Temp (°C)	Time (hrs)	η^* (cp)	
EDLWC-1	DSACC-1	60	10	50	5	2	1	2	250	80	1	3.2
EDLWC-2	DSACC-2	55	10	50	5	2	1	2	250	80	1	3.2
EDLWC-3	DSACC-1	40	10	50	5	2	1	2	250	80	1	1.7
EDLWC-4	DSACC-2	40	10	50	5	2	1	2	250	80	1	1.8
EDLWC-5	DSACC-2	50	8	50	5	2	1	2	250	80	1	2.0
EDLWC-6	DSACC-2	50	13	50	5	2	1	2	250	80	1	—
EDLWC-7	DSACC-1	50	15	50	5	2	1	2	250	80	1	—
EDLWC-8	DSACC-1	50	10	50	5	2	1	2	250	80	1	2.0
EDLWC-9	DSACC-2	50	10	50	7	2	1	2	250	80	1	2.2
EDLWC-10	DSACC-1	50	10	60	7	2	1	2	250	80	1	2.4
EDLWC-11	DSACC-2	50	10	60	7	2	1	2	250	80	1	2.6
EDLWC-12	DSACC-1	50	10	40	5	2	1	2	250	80	1	1.8
EDLWC-13	DSACC-2	50	10	50	5	3	1	1	250	80	1	—
EDLWC-14	DSACC-2	50	10	50	5	1	1	3	250	80	1	—

* Measured by cone-plate viscometer with 30% water solution of EDLWC at 25°C

먼저 단독처리시에는 각종 撥水劑 4 g과 물 95ml 를 혼합하여 撥水劑 처리용액으로 제조하여 사용 하였으며, 수지병용처리시에는 각종 撥水劑 4g 이외에 수지로서 Milbane HP-2 (日本, 昭和高分子社 製, glyoxal系, base resin) 10g과 Milbane SM-850 (日本, 昭和高分子社 製, methylol melamine系, control resin) 2g 및 수지용 촉매 Milbane fixer HC (日本, 昭和高分子社 製, 복합금속염) 3g을 물 81 ml와 혼합하여 시료의 撥水劑 처리용액으로 제조 사용 하였다.

4. 適正濃度の 推定試驗

각종 撥水劑를 1, 3, 5 및 7g씩 취하고 여기에 전체 용액이 100g이 되도록 물을 가하여 撥水劑 처리 용액을 제조하였다. 이들 용액은 각각 II-2에서와 동일한 조건과 방법으로 나일론직물시료에 처리한 후 150°C에서 5분간 열처리하여 撥水度を 측정하고, 아울러 세탁 후 撥水度を 측정함으로써 撥水劑의 사용 적정농도를 추정하였다.

5. 耐洗濯性 試驗

내세탁성 시험을 위한 撥水劑는 EDLWC-8-9 및 EDLWC-12의 3 종류를 택하여 II-2에서와 동일한 처리조건 및 방법으로 처리된 시료를 그대로 또는 3회 세탁하여 撥水度を 측정 비교하여 결정하였다. 시료에 대한 撥水劑 處理는 撥水劑 단독 및 수지병용 처리 하였으며 수지병용처리시에도 control resin 만 병용해서, 또는 base resin과 control resin을 함께 병용해서 처리하여 사용하였다. 단독처리시 및 base와 control resin 병용처리에서의 撥水劑 용액은 II-3의 적정열처리온도 추정시험에서와 동일하게 혼합제조 하였으며, control resin만을 병용해서 처리용액을 제조할시에는 단지 수지로서 Milbane SM-850 5g과 수지용 촉매로서 Milbane fixer LC-10 (日本, 昭和高分子社 製, 유기아민염) 0.5g을 사용 하였다.

6. 引裂強度 및 防皺度の 測定

II-3의 시험에서 처리된 동일한 나일론직물 시료 각각은, II-2의 처리조건과 방법을 통하여 인열강도 및 방추도 측정기기를 사용하여, 표준상태에서 측정 하였다.

Ⅲ. 結果 및 考察

前報²⁰⁾에서 밝힌 바와 같이 물에 완전히 유화분산되는 모체수지, DSACC-1과 DSACC-2와 LDDIC, 왁스류 및 왁스용 유화제로서 제조된 耐久柔軟撥水劑 EDLWC에서 다음과 같은 현상을 발견하였다.

EDLWC-1과 EDLWC-2는 EDLWC-8,-9와 비교하여 DSACC량을 증가시켰으나 5°C이하와 7°C이하에서 내용물이 각각 분리되었고, EDLWC-3과 EDLWC-4는 DSACC량을 감소시켰는데 모두 발수도가 저하되었다. EDLWC-5는 LDDIC량을 감소시킨 것으로 柔軟 효과가 저하되었고, EDLWC-6과 EDLWC-7은 LDDIC량을 증가시켰는데 DSACC와 LDDIC간의 相容性 불량으로 각각 분리되었다.

위와 같은 결과로부터 얻은 EDLWC-8과 EDLWC-9는 물에 유화분산이 잘될뿐만 아니라 -5°C까지도 冷却安定性이 양호하였다.

한편 EDLWC-10,-11,-12는 왁스량을 증가 또는 감소시켜 얻은 것으로 EDLWC-10은 3°C이하에서, EDLWC-11은 10°C이하에서 내용물이 각각 분리되었고 EDLWC-12는 발수도가 저하되는 경향이 있었다.

또한 EDLWC-13과 EDLWC-14는 유화제의 첨가량의 변화에 따른 결과로 왁스류와 왁스용 유화분산제의 O/W乳化安定性이 결여되어 분리되는 현상이 나타났다.

따라서 본 연구에서는 유화분산이 양호하고 안정한 EDLWC-4,-5,-8,-9 및 EDLWC-12가 사용 가능한 발수제로 판단되었다.

1. 適正熱處理溫度

발수제 EDLWC-4,-5,-8,-9,-12를 단독 및 수지 병용처리한 것의 열처리 온도와 초기발수도와와의 관계는 Table 2와 같고 Fig.1은 열처리온도가 발수도

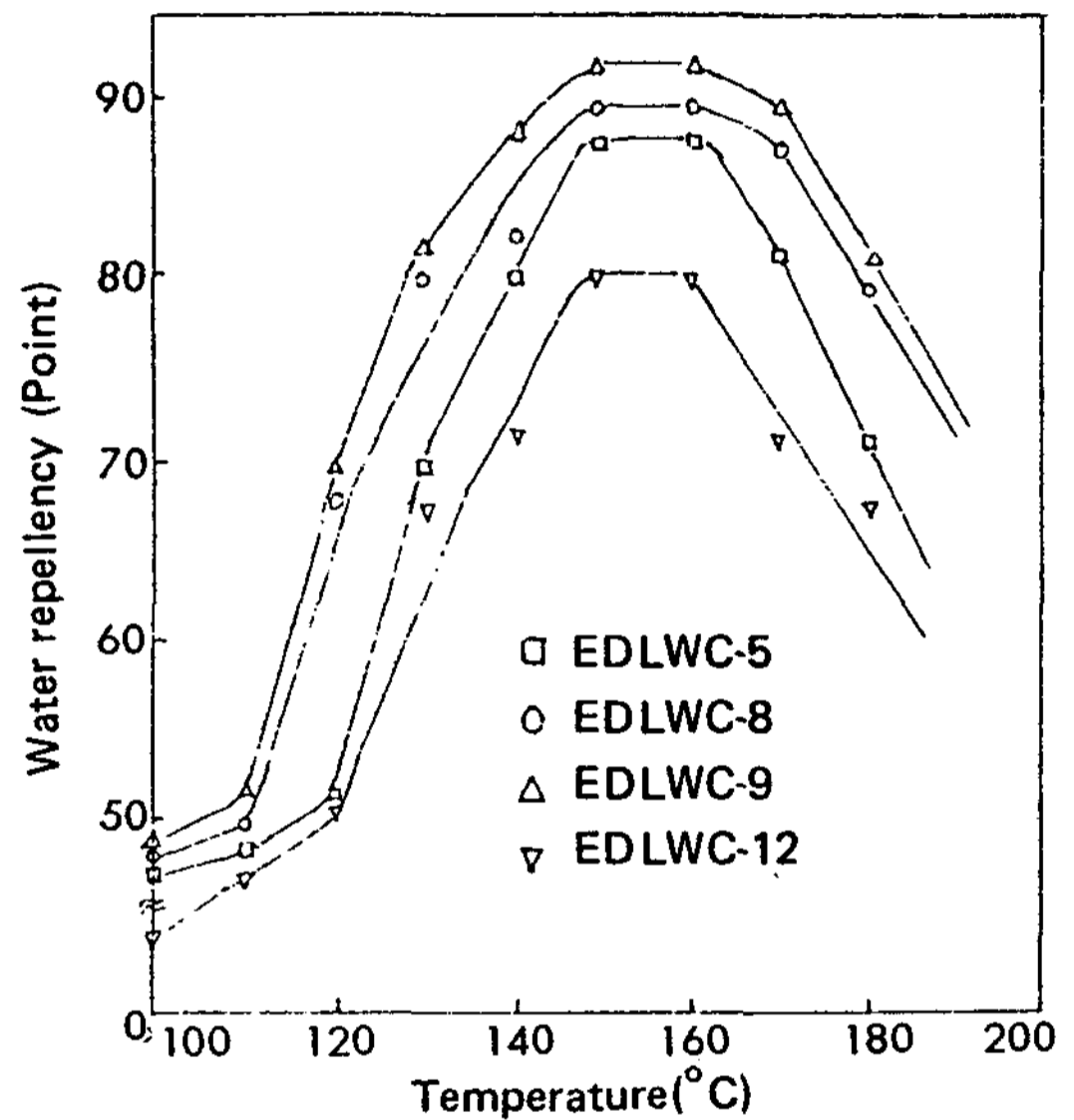


Fig. 1. Effect of curing temperature on initial water repellency of EDLWC in independent treatment.

Table 2. Effect of curing temperature on water repellency

curing temperature(°C)	Water repellents		EDLWC-4		EDLWC-5		EDLWC-8		EDLWC-9		EDLWC-12	
	IT*	CT**	IT	CT	IT	CT	IT	CT	IT	CT	IT	CT
100	0	0	50-	50-	50-	50-	50-	50-	50-	50-	0	50-
110	0	50-	50-	50-	50	50	50+	50	50-	50	50-	50-
120	50-	50	50+	50	70-	70-	70	70-	50+	50+	50+	50+
130	50+	50	70	70-	80	80-	80+	80+	70+	70+	70+	50+
140	70	70	80	80-	80+	80	90-	90-	70+	70	70+	70
150	70+	70-	90-	80+	90	90-	90+	90	80	80-	80-	80-
160	70	70	90-	80+	90	90-	90+	90+	80	80-	80-	80-
170	70-	70-	80+	80-	90-	80+	90	90	70+	70+	70+	70+
180	50+	50	70+	70	80	80	80+	80-	70-	50+	70-	50+

* IT: independent treatment

** CT: conjunct treatment

에 미치는 영향을 일목요연하게 나타내기 위하여 Table 2에서 EDLWC-5,-8,-9,-12 만을 택해서 나일론직물에 단독처리한 것을 그림으로 나타낸 것이다.

표와 그림으로 부터 발수제의 나일론직물에 대한 단독 및 수지병용처리시 모두 150~160°C에서 최고의 발수도를 보이고 있어 이 범위가 최적 열처리 온도가 됨을 추정할 수 있었으며, EDLWC-9 > EDLWC-8 > EDLWC-5 > EDLWC-12 > EDLWC-4 의 순서로 발수도가 좋은 것으로 나타났다.

2. 適正處理 濃度

耐久柔軟撥水劑인 EDLWC-5,-8,-9,-12의 사용 농도를 변화시키면서 나일론직물에 처리하여 초기 및

3회 세탁 후의 발수도 측정결과를 Table 3에 표시하고, 사용농도의 변화에 따른 초기발수도를 Fig.2에 도시하였다.

표와 그림의 결과로 부터 나일론직물에 대한 발수제 처리농도는 4~5% 범위에서 가장 양호한 발수도를 나타내고 있으므로 이를 적정사용농도로 추정하였다.

3. 耐洗濯性

EDLWC-8,-9,-12의 발수제를 단독 및 수지병용으로 나일론직물에 처리한 후 초기 및 3회 세탁 후 발수도를 측정하여 그 결과를 Table 4에 표시하였다.

표에서 발수도가 초기에는 80-에서 90+ 정도를

Table 3. Effect of treating concentration on water repellency

Treating concentration	Testing condition	Water repellents			
		EDLWC-5	EDLWC-8	EDLWC-9	EDLWC-12
1 %	Initial	50 -	50	50 +	0
	After 3 times of washing	50 -	50 -	50 -	0
3 %	Initial	80	90 -	90	80 -
	After 3 times of washing	80 -	90 -	90 -	70
5 %	Initial	80 +	90	90 +	80
	After 3 times of washing	80	90 -	90	80 -
7 %	Initial	80 +	90	90 +	80
	After 3 times of washing	80 -	90	90 +	80 -

Table 4. Effect of laundering on water repellency

Water repellents	Independent treatment		conjunct treatment*		conjunct treatment**	
	Initial	After 3times of washing	Initial	After 3 times of washing	Initial	After 3 times of washing
EDLWC-8	90	90 -	90	90 -	90 -	90 -
EDLWC-9	90 +	90	90	90	90	90 -
EDLWC-12	80	80 -	80	80 -	80 -	70 +

* addition of control resin only

** addition of control resin and base resin

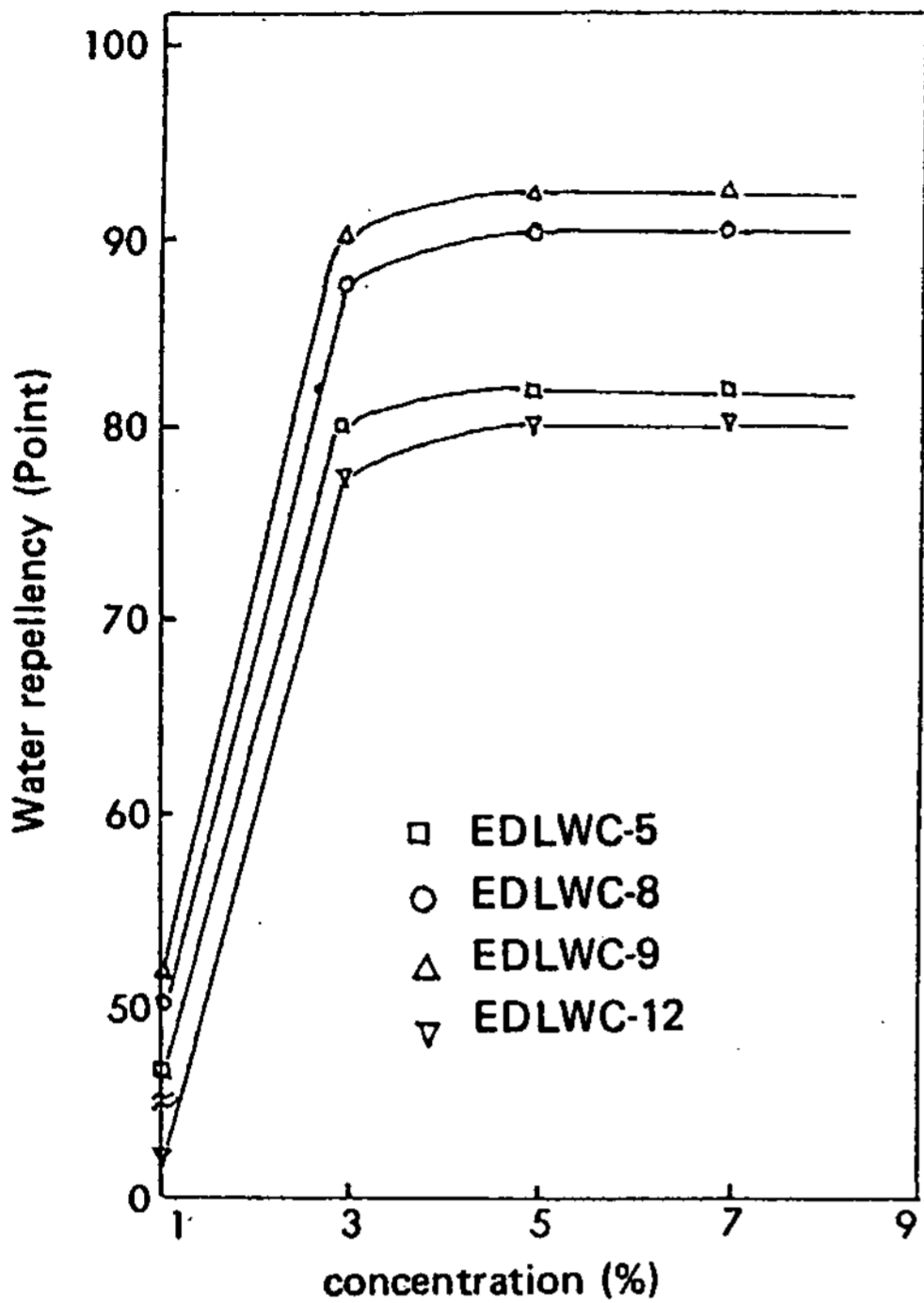


Fig. 2. Relation between treating concentration and water repellency of EDLWC in initial treatment.

Table 5. Crease recovery and tear strength of nylon fabrics treated by synthesized water repellents

Type	kind of test	Crease recovery (%)	Tear strength (g)
B-1*	W	82.0	1638.4
	F	80.9	1320.5
B-2**	W	86.5	1743.2
	F	83.7	1261.0
EDLWC-5	W	80.1	1682.0
	F	87.8	1340.8
EDLWC-8	W	79.2	1650.9
	F	89.3	1311.2
EDLWC-9	W	85.6	1591.7
	F	84.4	1445.9
EDLWC-12	W	76.8	1734.4
	F	74.7	1307.5

* Original fiber not treated with water repellent and resin

** Fiber treated with resin only

나타내고 3회 세탁 후에도 70+에서 90 정도로 발수도 차이가 아주 미세한 것으로 보아 이는 내세탁성이 강함을 보여주었다.

4. 引裂強度 및 防皺度

EDLWC-5,-8,-9,-12로 발수처리한 나일론직물의 인열강도와 방추도 측정결과를 Table 5에 표시하였다.

표에서 발수제 처리직물이 발수제 처리전의 직물보다 오히려 방추도와 인열강도가 향상되는 결과를 가져왔는데 이러한 사실은 수지가공에 있어서의 수지와 발수제와의 상용성이 좋고 또한 LDDIC 자체의 우수한 유연효과에 기인한다.

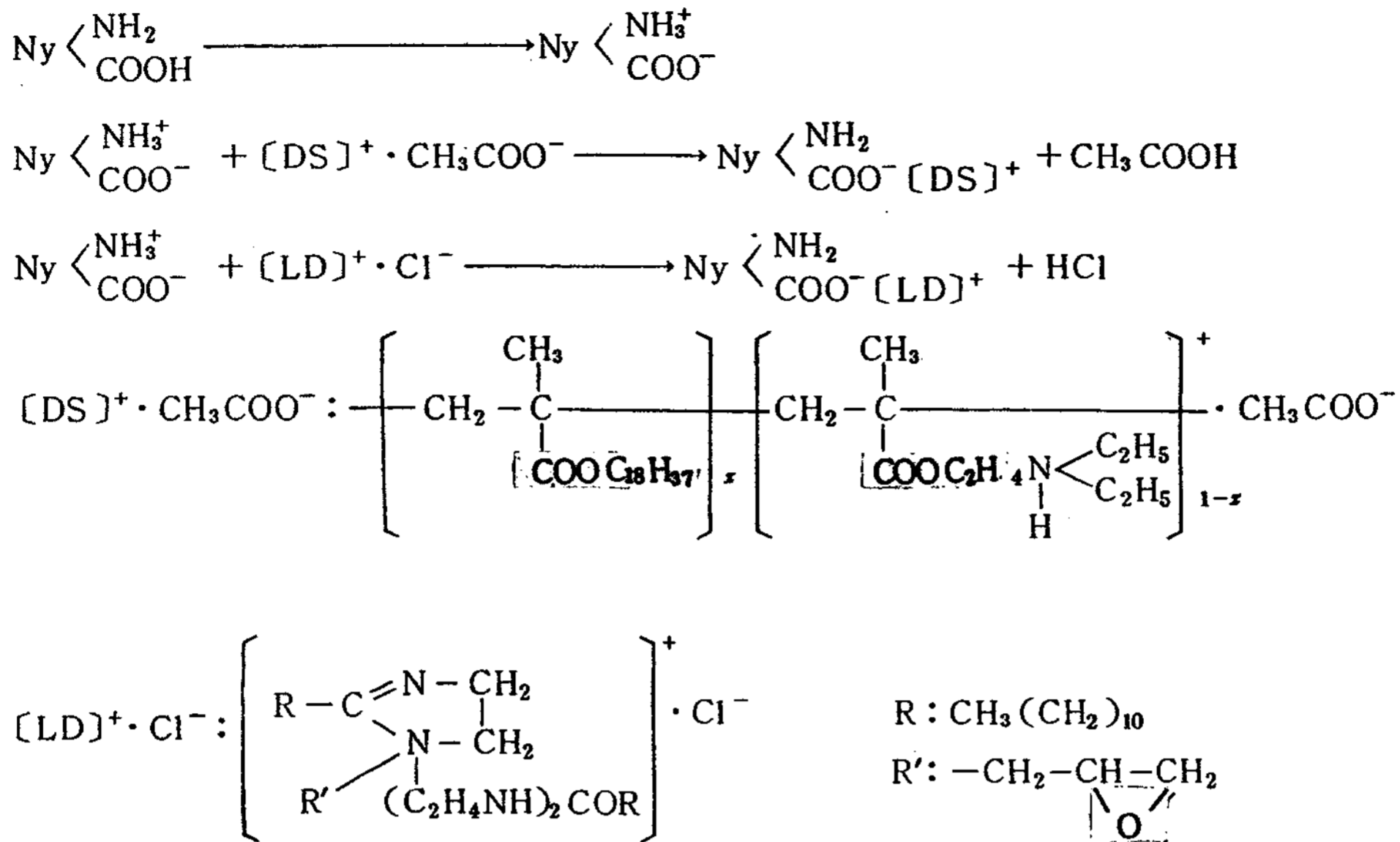
5. 아크릴계 撥水劑와 나일론 섬유와의 응매카니즘 반응메카니즘

아크릴계 발수제의 주성분인 DSACC 및 LDDIC와 Nylon 66의 반응메카니즘을 Scheme I, II에 각각 표시했는데, Scheme I은 Nylon 66의 중합체 말단기에서의 반응을, Scheme II는 중합체 연쇄에서의 반응을 각각 표시하였다. 단 Nylon 66의 말단기를 $-NH_2$ 1개와 $-COOH$ 1개로 생각하였다.

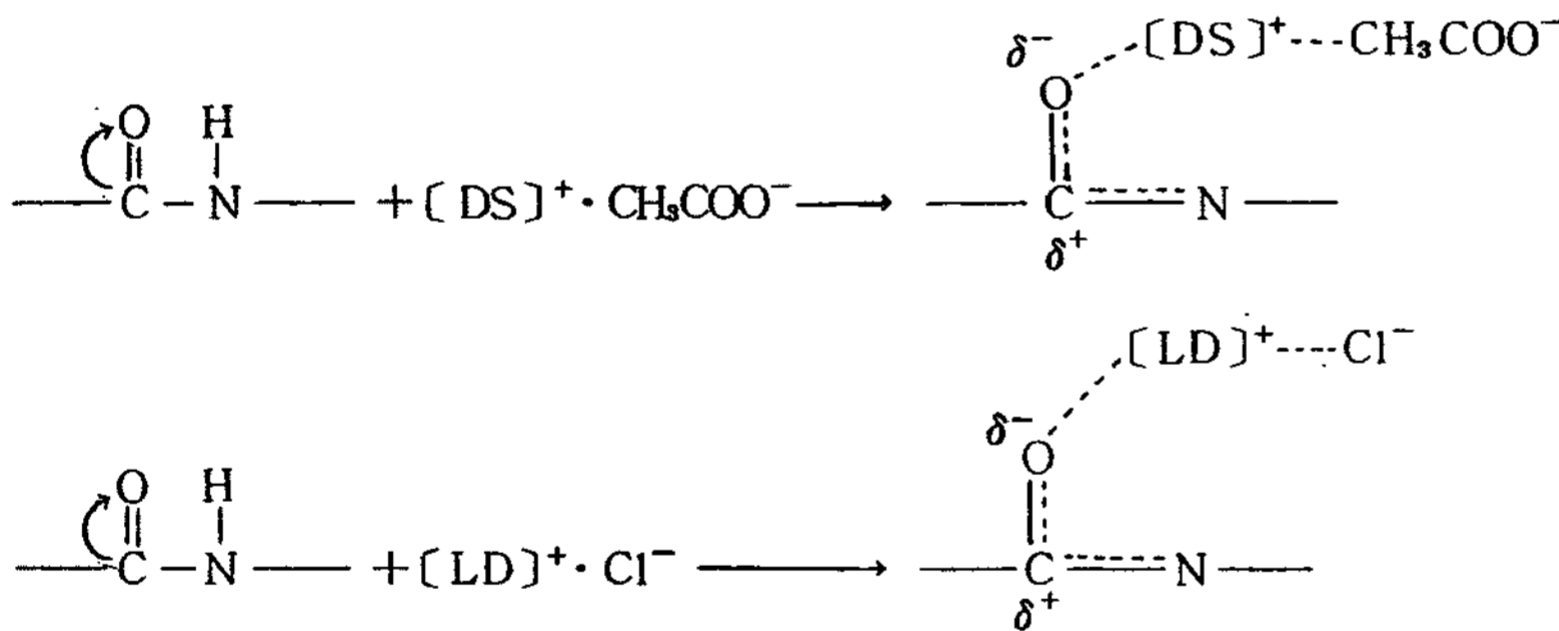
나일론 섬유에 있어서의 반응성기는 섬유소 섬유와는 달리 polyamide 말단의 amine group, carboxyl group과 main chain 중의 amide 등을 생각할 수 있는데 반응성기의 숫적인 면에서 고찰해 볼때 polyamide 말단의 free amino group, carboxyl group은 극소수이고 main chain 중의 amide는 많아서 결국 아크릴계 발수제와의 親和力은 main chain 중의 amide group이 거의 전부 좌우한다고 볼 수 있다.

우선 polyamide 말단의 free amino group, carboxyl group과 발수제와의 반응메카니즘을 살펴보면 말단의 free $-NH_2$ group 및 $-COOH$ group이 zwitter ion을 형성하여 $-NH_3^+$, $-COO^-$ 로 되고²⁴⁾ 여기에 DSASS인 $[DS]^+ \cdot CH_3COO^-$ 혹은 LDDIC인 $[LD]^+ \cdot Cl^-$ 가 존재하면 화학반응을 일으켜 강한 親和力을 갖는 착염을 형성하여 나일론섬유에 우수한 발수효과와 영구적인 내세탁성을 부여할 것으로 추정된다.

한편 main chain 중의 amide는 $-C=O$ 의 산소가



Scheme I. Reaction at the polymer end group of nylon 66.



Scheme II. Reaction at the polymer chain of nylon 66.

전자를 강력히 끌고 여기에 발수제의 [DS]⁺ 혹은 [LD]⁺가 공격하여 -N=C-O⁻-[DS]⁺, -N=C-O⁻-[LD]⁺의 화학적인 결합²⁶⁾을 형성하는 반응 기구를 생각할 수 있으나 실험을 통한 내세탁성의 면에서 볼때 완전한 화학적인 결합이라고 볼 수 없다. 따라서 중합체 연쇄중의 amide와 [DS]⁺·CH₃COO⁻ 혹은 [LD]⁺·Cl⁻간의 반응은 완전한 화학적인 결합이 아니고 Scheme II에서 나타낸 바와 같이 C=O와 [DS]⁺ 혹은 [LD]⁺간의 유도효과에 의한 2차

결합²⁶⁾으로 이루어지는 것으로 추정된다. 따라서 섬유때보다 나일론섬유인 경우 내세탁성이 저하되는 것으로 믿어진다.

IV. 結 論

아크릴계 耐久柔軟撥水劑인 EDLWC의 나일론직물에 대한 공업적 응용 가능성을 타진하기 위하여 물성 연구를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EDLWC-4, EDLWC-5, EDLWC-8, EDLWC

-9 및 EDLWC-12 만이 나일론직물용 耐久柔軟撈水劑로서 사용가능하였다.

2. 제조된 발수제의 단독 또는 수지병용처리시의 최적열처리 온도는 150~160°C 였으며, 최적처리농도는 4~5 %였다.

3. 나일론직물의 처리에서 초기와 3회 세탁 후 발수도 간에는 큰 차이는 없었으며, 발수제 4 wt% 처리시의 EDLWC-8과 EDLWC-9의 발수도는 90~90 +를 나타내었다.

4. 발수제를 수지병용처리해서 인열강도 및 방추도를 측정해 본 결과 미처리시보다 오히려 물성의 향상을 나타냄으로 실제 공업적 응용이 기대된다.

5. 내세탁성 시험결과로 미루어 보아 耐久柔軟性撈水劑임을 확인하였다.

文 獻

1. Heberlein Co. Ltd.: B.P., 313, 616 (1930).
2. Wengraf P.: *Amer. Dyest. Rept.*, 31, 551 (1942).
3. Bluementhal W.B.: *Ind. Eng. Chem.*, 42, 640 (1950).
4. Davis F.V.: *J. Soc. Dyers and Colourists*, 63, 260 (1947).
5. Rust J.B. and Canfield W.B.: U.S.P., 2, 861, 054 (1958).
6. Shim J.S. and Park H.S.: *J. Korean Soc. of Text. Eng. and Chem.*, 12(1), 20(1975).
7. Onishi Y. et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 26(2), 423 (1981).
8. Yarita T. et al.: *Bunseki Kagaku*, 32(12), 403 (1983).
9. Benisek L. and Craven P.C.: *Text. Res. J.*, 54(5), 350 (1984).
10. Bovenkamp J.W. et al.: *Ind. Eng. Chem.*, 20, 130 (1981).
11. Shin-Etsu Chem. Co. Ltd.: U.S.P., 4,370,365 (1983).
12. Banks W.B. and Voulgaridis E.V.: *Rev. Sci. Instrum.*, 52(1), 88 (1981).
13. Konichi K. et al.: Jap. Kokai 81, 139, 510 (1981).
14. Dainippon Ink and Chemicals, Inc.: Jap. Kokai 82, 47, 373 (1982).
15. Hitachi Chemical Co. Ltd.: Jap. Kokai 81, 163, 180 (1981).
16. Chem. Pfersee Co., Ltd.: B.P., 1, 578, 071 (1980).
17. Baldwin A.F.: U.S.P., 4, 411, 928 (1983).
18. Hans A. et al.: Austrian AT, 371, 829 (1983).
19. Frenzel R.L. and Rosin M.L.: U.S.P., 4, 595, 458 (1986).
20. Park H.S.: *Research Report*, Coll. Eng., PNU, 32, 277 (1986).
21. Park H.S. and Lee J.K.: *Research Report*, Coll. Eng., PNU, 33, 173 (1987).
22. Othmer K.: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., p. 473, John Wiley & Sons Inc., New York (1984).
23. Moilliet J.L.: *Waterproofing and Water Repellency*, 1st ed., p. 275, Elsevier Publ. Co., New York (1963).
24. Onuma I.A. and Aku K.H.: *Shinpen Sensyoku*, 1st ed., p. 172, Tokyo Denki Daigaku, Tokyo (1969).
25. Muxfeldt H. and Rogalski W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 933 (1965).
26. Roberts J.D. and Caserio M.C.: *Basic Principles of Organic Chemistry*, 3rd ed., p. 485, W.A. Benjamin Inc., New York (1965).