Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 4, No. 3, pp. 1~9 (1992. 9)

〈研究論文(學術)〉

산과 염이 폴리에스터 직물의 알칼리 감량에 미치는 영향

도성국 · 조 환*

동아대학교 농과대학 천연섬유학과
*영남대학교 공과대학 섬유공학과
(1992. 3. 10 접수)

Effect of Acid and Salt on Weight Loss of Polyester (PET) Fabric by Sodium Hydroxide

Seong Kook Dho and Hwan Cho*

Department of Natural Fiber Science, College of Agriculture, Dong A University
**Department of Textile Engineering, College of Engineering, Young Nam University*
(Received March 10, 1992)

Abstract—To control the hydrolysis rate of PET fabric with NaOH, HCl and CH_3COOH(HAc), as regulating reagent, were added to the 0.5 M NaOH solution. The concentrations of acids in 0.5 M NaOH were varied. PET fabrics were treated with aqueous solutions of acids in 0.5 M NaOH under different conditions.

The weight loss of PET fabric, the rate of hydrolysis, the apparent activation energy (E_a), the handle value, the etched surface of treated PET fabric, and the effect of salts such as NaCl, CH_3COONa(NaAc), and NH_4Cl on the weight loss were discussed.

Acids in the aqueous 0.5 M NaOH solution decreased the weight loss of PET fabric bacause of neutralization of OH^- and the weight loss of PET fabrics treated with corresponding concentration of aqueous NaOH solution to the concentrations of the aqueous solutions of acids in 0.5 M NaOH was lower than that of PET fabrics treated with aqueous solutions of acids in 0.5 M NaOH.

The addition of NaCl to aqueous NaOH solution accelerated the reaction of OH^- with PET greatly, the addition of NaAc increased the weight loss slightly, but the addition of NH_4Cl decreased the weight loss. It was thought that the very remarkable result that NaCl in aqueous NaOH solution promoted the hydrolysis of PET with NaOH would contribute to the conservation of energy and NaOH in the weight loss finishing process of PET fabric.

The etched surface and the handle value of treated PET fabric were independent of the difference in the kinds of acids and salts added.

1. 서 론

폴리에스터 섬유는 강도, 탄성율, 흔방성, 내열성 등이 우수하기 때문에 의류용 섬유로 널리 사용되고 있으나 염색성, 필링성, 흡습성, 대전성 등에 결점도 있어 이를 개선하려는 연구가 많이 이루어졌다.[1-7]

폴리에스터 섬유의 촉감을 개선하기 위한 NaOH에 의한 감량가공은 1949년 영국의 특허[8]에서 비롯되어 1970년대 중반에 공업화 되었으며,[9] 현재 우리나라에서도 널리 실시되고 있다.

반응은 기본적으로 에스테르의 가수분해인데, 친핵성의 OH^- 이온이 먼저 에스테르 결합의 부분 양극성을 띤 카르보닐 탄소를 공격함에 따라 전자의 재배치가 일어나 카르보닐 탄소와 산소의 결합이 끊어져 Terephthalate 음이온(T^-)과 에틸렌 글리콜로 되고 생성된 T^- 이온은 Na^+ 이온과 염의 형태로

반응계에서 제외되기 때문에 반응은 평형에 이르지 않고 표면에서 내부로 계속 진행된다.[10]

그러므로 섬유는 점차 가늘어져 무게가 감소되며 10-25% 정도 감량되었을 때 섬유의 기계적 특성이 크게 손상되지 않고 촉감, 드레이프성이 개선되며 견과 유사한 촉감을 갖게 된다.[11,12] 그러나 감량율을 조절하지 않으면 원하는 촉감과 강도가 얻어지지 않기 때문에 처리욕중의 NaOH 농도, 조제의 종류 및 농도, 처리온도, 처리시간, 욕비 등을 변화시킬 필요가 있는데 보통 처리온도와 NaOH의 농도를 일정하게 하고 처리시간을 적당하게 변화시키거나[13] 4급 암모늄염 또는 carrier 등을 첨가하여 감량율을 조절한다.[14]

본 연구에서는 이와는 달리 감량율 조절조제로 지금까지 사용되지 않았던 산을 농도를 달리하여 NaOH 수용액에 혼합, 폴리에스터 직물을 소정 조건으로 처리한 후 감량율, 감량속도, 겉보기 활성화 에너지, 핸들값, 표면모양, 염의 영향 등을 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시험포

KOLON사제 폴리에스터(75d/36fil, 2240T/M)사로 제직된 Matt Georgette 직물(158×76본/inch)을 NaOH 2 g/l, 정련제 1 g/l의 혼합액으로 무한욕에서 1시간 정련한 후 시료로 사용하였다.

2.2 시 약

일본 Junsei사제 특급시약 NaOH, HCl, CH_3COOH (HAc), NaCl, NH_4Cl, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$(NaAc)를 그대로 사용하였다.

2.3 가수분해

0.1~0.5 M 농도의 HCl, HAc, NaCl, NaAc, NH_4Cl 수용액을 각각 조제한 다음 그 액량에 대하여 0.5 M 농도가 되게 NaOH를 정확히 칭량하여 가하였다. 이렇게 만든 용액으로 5×15 cm로 재단된 PET 직물을 100℃ 에서 욕비 1 : 100으로 1-5시간 처리하고 1% 염산 수용액으로 산세, 증류수로 충분히 수세, 건조 후 데시케이터에 보관하였다.

2.4 감량율

재단된 시료의 처리전 무게(W_1)와 처리후 무게(W_2)를 측정, 아래의 식으로 계산하였다.

$$\text{감량율}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

2.5 반응속도상수

반응속도상수는 구리야마의 다음 식[15]으로 계산하였다.

$$\sqrt{(1-x)} = 1 - \frac{kt}{r_0 \rho}$$

k : 반응속도상수
r_0 : 처리전 섬유의 반지름
x : PET 직물의 용해된 중량분율
ρ : PET 섬유의 밀도
t : 처리시간

2.6 겉보기 활성화에너지

NaOH와 산, NaOH와 염을 소정의 농도비로 혼합한 수용액으로 40, 60, 80, 100℃ 에서 PET 섬유를 욕비 1 : 100으로 각각 5시간 처리하여 반응속도상수(k)를 얻고 그 자연대수값(ln k)과 처리절대온도의 역수(1/T) 사이의 일차 회귀직선을 구하여 그 기울기로부터 겉보기 활성화에너지를 계산하였다.

2.7 핸들값

Handle-O-Meter(Type No. 226, Seiki Seisaku-sho, Japan)를 사용하여 아래의 조건으로 경사방향으로 5회 측정한 평균값을 취하였다.

Full scale : 20 gf
Slit gauge : 5 mm
Sample size : 5×15 cm
Chart speed : 2 mm/min

2.8 전자현미경 사진

시료를 10^{-3} torr에서 금을 증착하여 주사전자현미경(JSM-35CF, JEOL, Japan)으로 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산의 농도와 처리시간이 감량율에 미치는 영향

0.1-0.5 M의 NaOH 수용액과 0.1-0.5 M의 HCl 및 HAc를 각각 포함하는 0.5 M의 NaOH 수용액으로 PET 직물을 욕비 1 : 100, 100℃ 에서 1-5시간 처리한 후 각각의 감량율을 Fig. 1-3에 나타내었다.

NaOH의 농도가 증가할수록, 첨가된 산의 양이 적을수록, 처리시간이 길어질수록 감량율은 증가하고 있는데, 산 첨가시에는 중화에 의해 OH^- 이온의 수가 감소하여 0.5 M NaOH 수용액만으로 처리한 것보다 감량율이 낮으며, HAc가 HCl보다 약산이므로 중화되어 줄어든 OH^- 이온의 수가 강산인 HCl을 넣었을 경우에 비해 적고 처리욕내에 형성된 중성염 NaCl의 해리로 생성된 Cl^- 이온은, NaAc로부터 해리된 Mobility가 작은 Ac^- 이온보다 OH^- 이온이 에스테르 결합의 부분 양극성을 띤 카르보닐 탄소를 공격하는 것을 더 강하게 억제할 것이 예상되는데도 HAc를 첨가하여 처리한 것이 HCl을 첨가하여 처리한 것보다 감량율이 다소 낮다.

따라서 이러한 현상의 원인은 OH^- 이온의 농도, 음이온들의 방해효과, 반응욕내에 존재하는 다른 이온들 즉, Cl^-, Ac^-, Na^+ PET의 가수분해 산물인

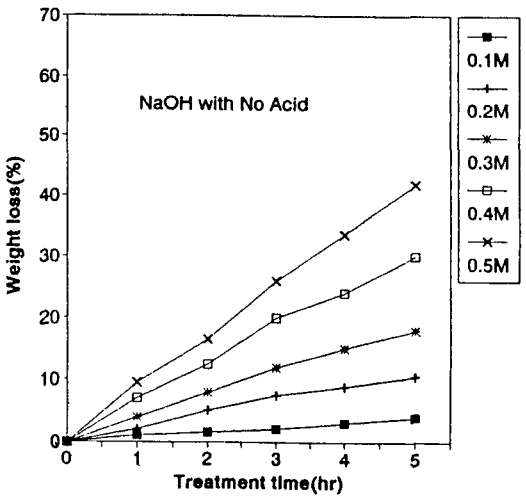


Fig. 1. Relationship between treatment time and weight loss of PET fabrics treated with various concentrations of aqueous NaOH solution at 100°C.

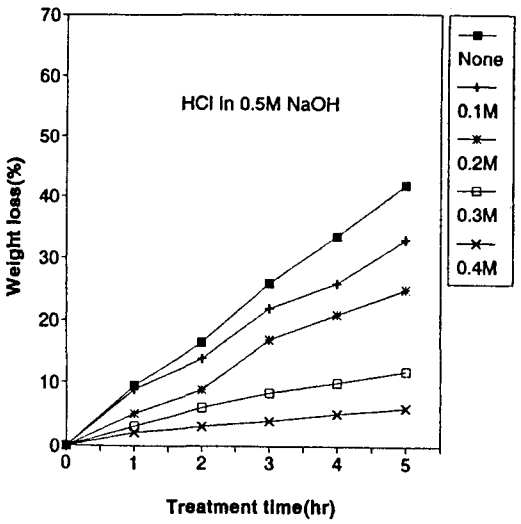


Fig. 2. Relationship between treatment time and weight loss of PET fabrics treated with aqueous 0.5 M NaOH solution containing various concentration of HCl at 100°C.
Concentrations of HCl in 0.5 M NaOH is represented by legend.

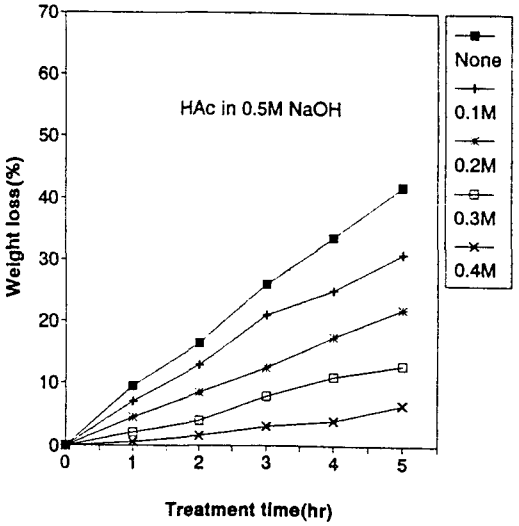


Fig. 3. Relationship between treatment time and weight loss of PET fabrics treated with aqueous 0.5 M NaOH solution containing various concentration of HAc at 100°C.
Concentrations of HAc in 0.5 M NaOH is represented by legend.

T^- 들의 많고 적음, 상호간의 염형성 및 해리정도 등이 종합적으로 고려되어 구명되어야 한다.

PET는 OH^- 이온에 의해 T^- 이온과 Ethylene glycol로 가수분해되고 T^- 이온은 Na^+ 이온과 Disodiumterephthalate(DST)를 형성하여 반응계에서 제외된다. 그러므로 T^- 이온이 Na^+ 이온과 염형성 속도가 빠르면 빠를수록 가수분해가 촉진될 것이 예상된다. 그리고 이렇게 되려면 T^- 이온이 다량 생성됨과 동시에 자유로운 상태의 Na^+ 이온이 많아야 하는데, 전자는 OH^- 이온의 농도에, 후자는 형성된 염 NaCl과 NaAc의 해리정도에 의존한다. 중성염인 NaCl은 염기성인 처리욕내에서 쉽게 해리되는 반면 염기성염인 NaAc는 해리가 억제된다. 따라서 HCl을 첨가한 반응욕에서는 HAc를 첨가한 경우보다 더 많은 수의 자유로운 Na^+ 이온이 존재하게 되어 DST 형성속도가 더 빨라져 감량율이 더 크게 나타난다고 생각된다.

위의 논의는 간접적이지만 다음과 같이 입증할 수 있다. 0.1 M의 산을 포함한 0.5 M NaOH 수용액의 농도는, 완전히 중화가 된다고 가정하고 OH^- 이온의 농도만 고려한다면 0.4 M NaOH 수용액과 같다고 할 수 있으나 HCl을 첨가한 경우는 0.1 M의 NaCl, HAc의 경우는 0.1 M의 NaAc를 더 갖고 있으며 이들이 PET 직물의 감량율에 영향을 미쳐

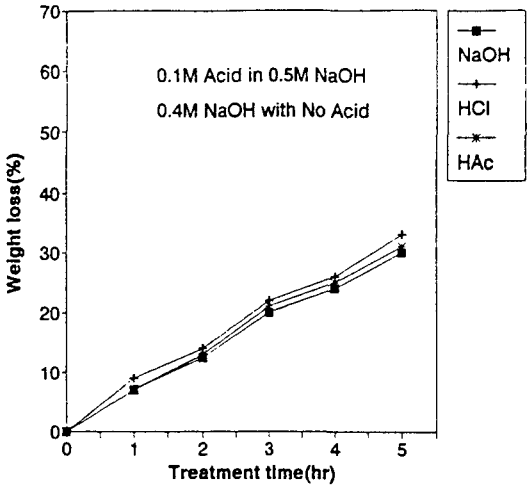


Fig. 4. Comparison of weight loss of PET fabrics treated with aqueous 0.5 M NaOH solution containing 0.1 M acid and that of PET fabrics with aqueous 0.4 M NaOH solution at 100°C.

HCl을 첨가하여 처리한 경우가 가장 감량율이 크게, 그 다음이 HAc, NaOH만으로 처리한 경우가 가장 작게 나타난다면 위의 논의는 간접적이지만 타당함이 입증된다고 생각된다.

위의 가정을 바탕으로 0.1 M의 HCl 및 HAc를 포함하는 0.5 M NaOH 수용액과 0.4 M NaOH 수용액으로 PET 직물을 욕비 1 : 100, 100℃에서 시간별로 처리하여 그 감량율을 Fig. 4에, 0.5 M NaOH에 포함된 HCl 및 HAc의 농도를 변화시킨 수용액과 이들의 OH^- 이온 농도에 상응하는 NaOH 수용액만으로 5시간 반응시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

HCl을 첨가하여 처리한 PET 직물이 HAc를 넣어 처리한 것보다 감량율이 높고 두 경우 모두 NaOH만으로 처리한 것보다 감량율이 높다.

약산인 HAc 0.1 M을 첨가한 0.5 M NaOH 수용액의 OH^- 농도는 0.4 M NaOH 수용액의 그것보다 높고 강산인 HCl의 경우는 거의 같다고 생각할 수 있으므로 OH^- 이온의 농도만 고려한다면 HAc 및 HCl이 첨가된 NaOH 수용액으로 처리한 PET 직물의 감량율은 NaOH 수용액만으로 처리한 것의

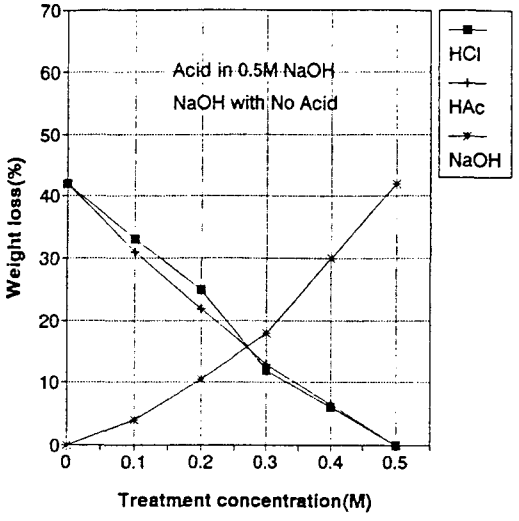


Fig. 5. Changes in weight loss of PET fabrics with treatment concentrations of NaOH and acids in 0.5 M NaOH. PET fabrics were treated with aqueous 0.5 M NaOH solutions containing different concentrations of acids and with various concentrations of aqueous NaOH solution at 100°C for 5 hrs.

감량율보다 각각 높거나 비슷할 것을 예상할 수 있다.

염기성욕에서 NaCl은 쉽게 해리되나 NaAc는 해리가 어려우므로 HCl을 첨가한 반응욕 내에 존재하는 Na^+와 Cl^- 이온이 HAc를 첨가한 반응욕내에 존재하는 Na^+와 Ac^- 이온보다 더 많다. 따라서 Ac^- 이온보다 수효도 많고 Mobility도 큰 Cl^- 이온이 존재하는 HCl 첨가욕에서 OH^- 이온의 공격능이 다소 더 억제될 것이다. 그러나 HCl을 첨가한 경우 HAc를 첨가한 경우보다 Na^+ 이온이 더 많아 DST 형성속도가 더 빠를 것이다. 그러므로 음이온들만 고려한다면 HAc 첨가시가, Na^+ 이온만을 고려한다면 HCl 첨가시가 감량율이 클것이다. 그러나 Na^+ 이온의 촉진작용이 Cl^-과 Ac^- 이온의 방해작용을 압도하여 OH^- 이온의 농도만을 고려했을 때 예상했던 결과와는 달리 HCl을 첨가하여 처리한 경우가 감량율이 가장 크고, 그 다음이 HAc, NaOH만으로 처리한 경우가 가장 작다. 그리고 산의 농도가 0.3 M을 초과할 때는 OH^- 이온의 농도가 감량율에 기여하는 효과가 Na^+ 이온에 의한 DST 형성 속도 증가가 기여하는 효과보다 커 약산인 HAc를 첨가한 경우가 강산인 HCl을 첨가한 때보다 감량율이 높다.

3.2 산 첨가시 반응속도상수(k) 및 겉보기 활성화에너지(E_a)

PET 직물을 0.3 M NaOH 수용액과 0.2 M HAc와 HCl이 각각 포함된 0.5 M NaOH 수용액으로 40, 60, 80, 100℃ 에서 각각 5시간 처리한 후 구리야마의 식[15]으로 구한 반응속도상수를 Table 1에, 반응의 Arrhenius plot을 Fig. 6에, 반응속도상수의 자연대수값과 처리 절대온도의 역수를 직선회귀시켜 구한 겉보기 활성화에너지 값을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Rate constants of hydrolysis of PET

Acid added	k ($\times 10^{-9}$ g·cm^{-2} sec^{-1})			
	40	60	80	100(℃)
None	0.037	0.341	1.589	5.172
HCl	0.084	0.621	3.075	8.358
HAc	0.051	0.460	1.941	6.575

*PET fabrics were treated with aqueous solutions of 0.3 M NaOH and with those of 0.5 M NaOH containing 0.2 M acids at different temperatures for 5 hrs.

산을 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우보다 반응속도상수가 크고 겉보기 활성화에너지도 낮으며 HCl을 첨가한 경우가 HAc를 첨가한 경우보다 PET의 가수분해를 촉진시킨다는 앞의 결과와 잘 일치하였다.

3.3 염의 농도와 처리시간이 감량율에 미치는 영향

NaOH 수용액에 첨가한 염과 산 첨가시 생성된 염이 PET 직물의 가수분해에 미치는 영향은 기본적으로 동일해 앞과 같은 결과가 나올 것을 예상하여 0.5 M NaOH 수용액에 각각 NaCl, NaAc를 0.1-0.5 M되게 첨가하여 1-5시간 감량시킨 결과를 Fig. 7,

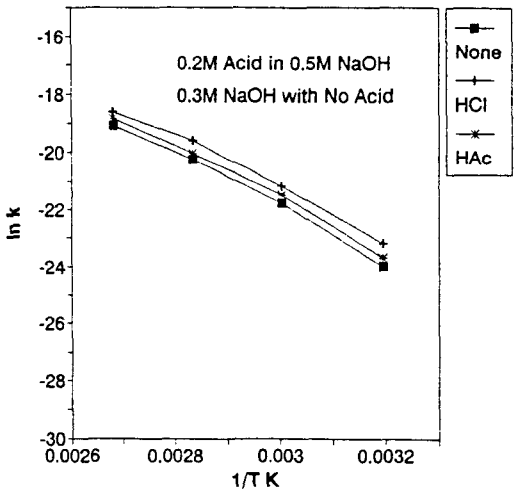


Fig. 6. Arrhenius plot for hydrolysis of PET.
PET fabrics were treated with aqueous solutions of 0.3 M NaOH and with those of 0.5 M NaOH containing 0.2 M acids at different temperatures for 5 hrs.

Table 2. Apparent activation energy (E_a) for hydrolysis of PET and results from linear regression between ln k and 1/T (ln k=a+b/T)

Acid added	E_a (kcal/mol)	a	b
None	19.0	6.8	−9601.2
HCl	18.0	5.8	−9038.6
HAc	18.7	6.5	−9399.4

*PET fabrics were treated with aqueous solutions of 0.3 M NaOH and with those of 0.5 M NaOH containing 0.2 M acids at different temperatures for 5 hrs.
**T; Absolute treatment temperature.

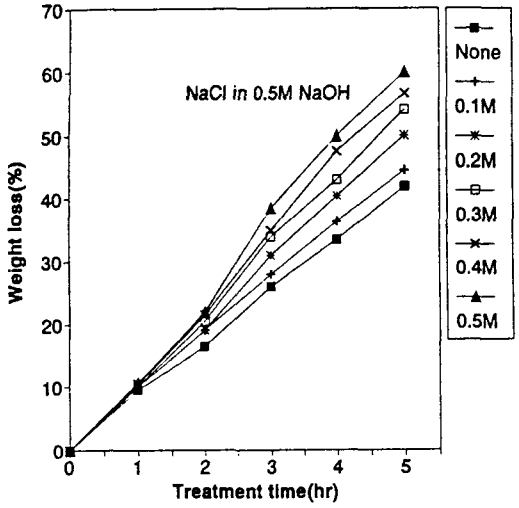


Fig. 7. Relationship between treatment time and weight loss of PET fabrics treated with aqueous solutions of various concentrations of NaCl in 0.5 M NaOH at 100°C.

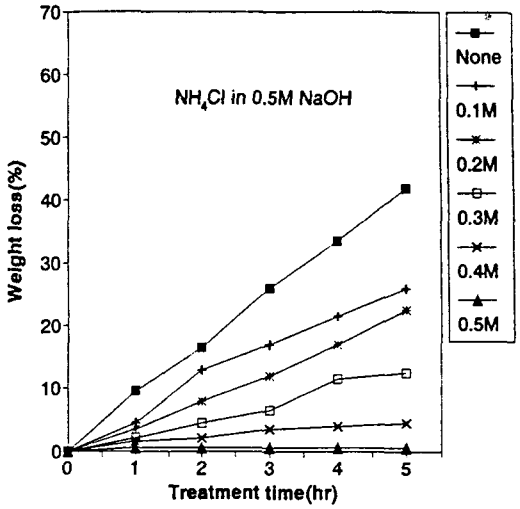


Fig. 9. Relationship between treatment time and weight loss of PET fabrics treated with aqueous solutions of various concentrations of NH_4Cl in 0.5 M NaOH at 100°C.

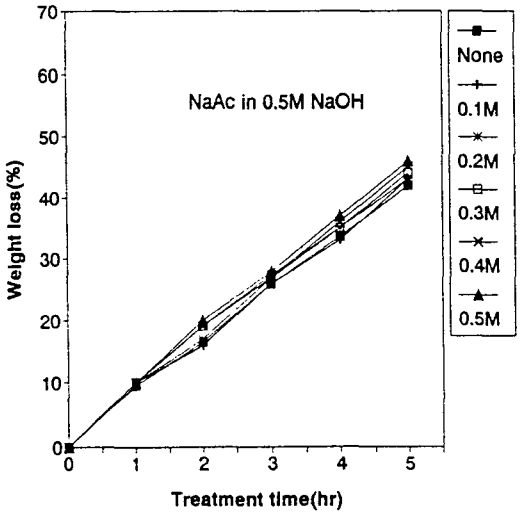


Fig. 8. Relationship between treatment time and weight loss of PET fabrics treated with aqueous solutions of various concentrations of NaAc in 0.5 M NaOH at 100°C.

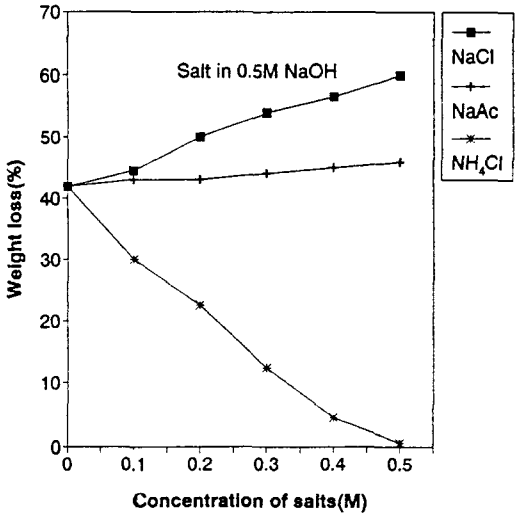


Fig. 10. Comparison of effects of salts on weight loss of PET fabrics treated with aqueous solutions of various concentrations of salts in 0.5 M NaOH at 100°C for 5 hrs.

8에 NaCl, NaAc는 각각 중성염, 염기성염이므로 산성염인 NH_4Cl을 첨가하여 처리한 경우도 Fig. 9에 그리고 이들 염의 농도에 따른 감량율의 변화를 Fig. 10에 나타내었다.

NaCl을 첨가한 경우는 첨가량이 많을수록, —— Cl^- 이온도 동시에 많아지지만—— 처리시간이 길수록 감량율이 커지고 있는데 이것은 처리욕내에 존재하는 Na^+ 이온이 많을수록 DST 형성속도가 빨라져 가수분해가 촉진되고 Na^+ 이온의 촉진작용이 Cl^- 이온의 억제작용보다 우세하다는 것을 의

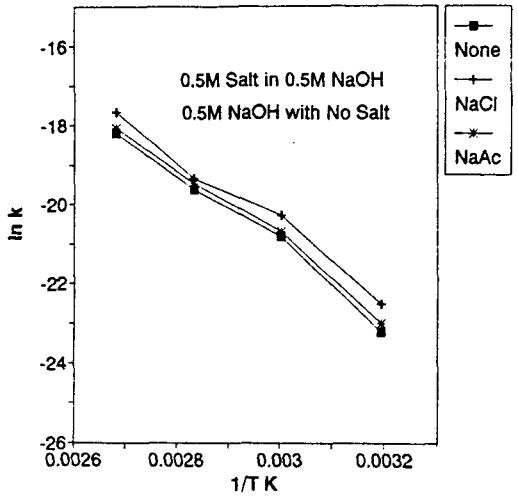


Fig. 11. Arrhenius plot for hydrolysis of PET. PET fabrics were treated with aqueous solutions of 0.5 M salt in 0.5 M NaOH at different temperatures for 5 hrs.

미하며 HCl을 첨가하여 처리하였을 때의 감량율이 상응하는 농도의 NaOH 수용액으로 처리했을 경우의 그것보다 높은 사실과 잘 일치한다.

NaAc를 첨가한 경우는 처리시간과 첨가량이 증가할수록 감량율이 미미하게 커지고 있는데 이때는 첨가된 염기성염 NaAc로부터 해리되는 Na^+ 이온의 수효가 적어 DST 형성속도가 상대적으로 늦기 때문에 NaCl을 첨가하여 처리한 경우보다 감량율이 낮으며 HAc를 첨가하여 처리하였을 때의 감량율이 상응하는 농도의 NaOH 수용액으로 처리했을 경우의 그것보다 약간 큰 사실과 잘 일치한다.

산성염인 NH_4Cl은 가수분해되어 HCl과 NH_4OH를 생성하고 생성된 HCl이 OH^- 이온을 중화시켜 염기도(Alkalinity) 감소를 초래하므로 NH_4Cl의 첨가량이 증가할수록 감량율은 크게 저하되었다.

3.4 염 첨가시 반응속도상수 및 겉보기 활성화에너지

PET 직물을 0.5 M NaOH 수용액과 0.5 M NaAc와 NaCl이 각각 포함된 0.5 M NaOH 수용액으로 40, 60, 80, 100℃에서 각각 5시간 처리한 후 구리야마의 식[15]으로 계산한 반응속도상수를 Table 3에, 반응의 Arrhenius plot을 Fig. 11에, 반응속도

Table 3. Rate constants of hydrolysis of PET

Salt added	k ($\times 10^{-9}$ g·cm^{-2} sec^{-1})			
	40	60	80	100(℃)
None	0.083	0.896	3.000	12.122
NaCl	0.167	1.555	4.036	21.040
NaAc	0.103	1.040	3.500	14.130

*PET fabrics were treated with aqueous solutions of various concentrations of salts in 0.5 M NaOH at different temperatures for 5 hrs.

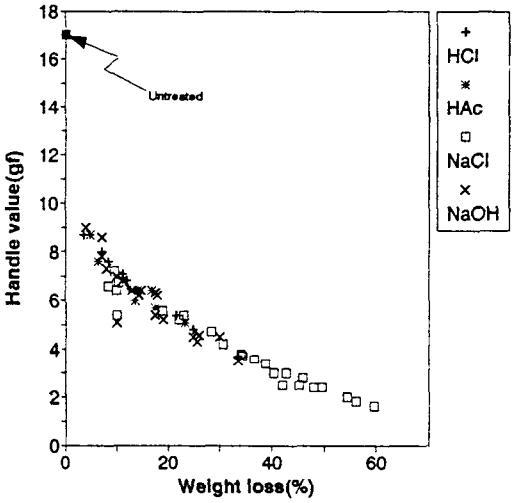


Fig. 12. Changes in handle value with weight loss of PET fabrics treated under different conditions.

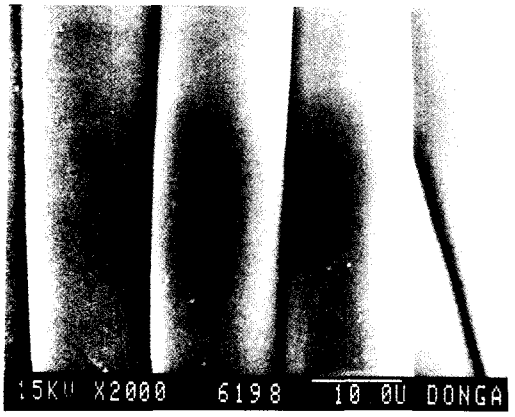
Table 4. Apparent activation energy (E_a) for hydrolysis of PET and results from linear regression between ln k and 1/T (ln k=a+b/T)

Salt added	E_a (kcal/mol)	a	b
None	18.9	7.5	−9536.6
NaCl	18.0	6.5	−9049.3
NaAc	18.6	7.2	−9378.0

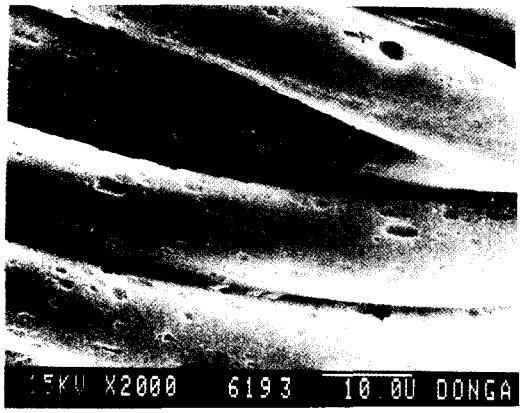
*PET fabrics were treated with aqueous solutions of various concentrations of salts in 0.5 M NaOH at different temperatures for 5 hrs.
**T; Absolute treatment temperature.

상수의 자연대수값과 처리절대온도의 역수를 직선회귀시켜 구한 겉보기 활성화에너지값을 Table 4에 나타내었다.

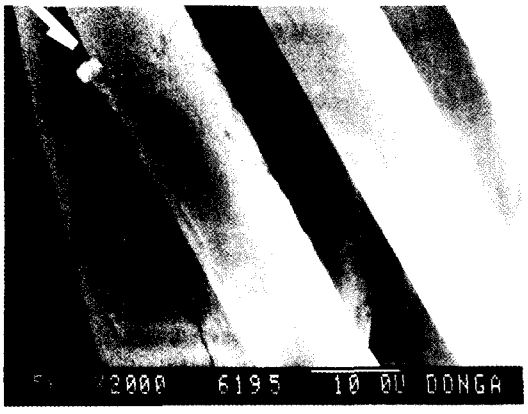
NaCl을 첨가한 경우가 NaAc를 첨가한 경우보다



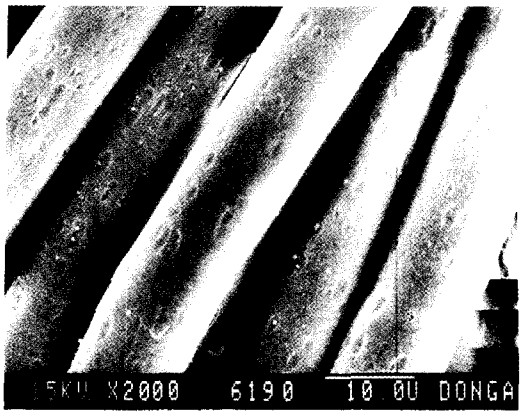
(a)



(b)



(c)



(d)

(e)

Fig. 13. Scanning electron micrographs of PET fibers treated under different conditions.

(a) Untreated. (×2000)
(b) Weight loss; 42%, treated with aqueous 0.5 M NaOH solution for 5 hrs. at 100℃ (×2000)
(c) Weight loss; 40.3%, treated with aqueous solution of 0.2 M NaCl in 0.5 M NaOH for 4 hrs. at 100℃. (×2000)
(d) Weight loss; 39.3%, treated with aqueous solution of 0.5 M NaCl in 0.5 M NaOH for 3 hrs. at 100℃. (×2000)
(e) Weight loss; 60%, treated with aqueous solution of 0.5 M NaCl in 0.5 M NaOH for 5 hrs. at 100℃. (×2000)

겉보기 활성화에너지가 낮으며 두 경우 모두 NaOH 수용액만으로 처리한 때 보다는 낮고 NaCl을 첨가한 경우가 NaAc를 첨가한 경우보다 PET의 가수분해를 촉진시킨다는 앞의 결과와 잘 일치하였다.

3.5 핸들값

감량가공의 목표는 촉감개선이므로 감량율에 대한 핸들값의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 첨가한 산 및 염의 종류에 관계없이 감량율이 커짐에 따라

구성섬유의 직경이 감소하여 직물이 부드러워져 핸들값이 저하되었다.

3.6 표면 침식 모양

첨가한 염 NaCl 농도에 따라 일정감량율에 달하는 시간, 즉 반응속도가 다른데 반응 속도가 너무 빠르면 섬유표면 특정부분에 집중적인 침식으로 인해 강도 저하를 일으킬 수 있으므로 표면침식 모양을 전자현미경으로 촬영하여 Fig. 13에 나타내었다.

Fig. 13의 (a), (b), (c), (d)는 각각 미처리 시료와 NaCl의 첨가량이 상이해 반응속도는 다르고 감량율이 유사한 시료의 전자 현미경 사진인데 모두 표면의 집중적 침식현상은 없었으며 특히 3시간에 39% 감량된 (d)도 5시간에 42% 감량된 (b)와 큰 차이가 없었다. (b), (e)는 각각 0.5 M NaOH 수용액과 0.5 M NaCl이 포함된 0.5 M NaOH 수용액으로 5시간 처리한 경우로 NaCl 첨가가 감량율을 크게 증가시킨다는 사실이 가시적으로 확인되었다.

4. 결 론

일정농도의 NaOH 수용액에 각각 HCl과 HAc를 첨가하여 PET 직물을 가수분해시키면 중화에 의해 OH^- 이온의 농도 감소로 감량율이 낮았으나 산 첨가량에 상응하는 NaOH 농도로 처리한 때의 감량율보다는 높았으며 HCl을 첨가한 경우가 HAc를 첨가한 경우보다 더 높았다.

염의 영향을 검토한 결과 NaCl 첨가는 감량을 크게 촉진, NaAc 첨가는 다소 촉진, NH_4Cl의 첨가는 크게 억제시킨다는 것을 알았다. 특히 NaCl의 첨가가 감량을 촉진시킨다는 새로운 사실은 감량가공 공장의 NaOH 및 에너지 절감에 기여하리라 생각되고 그 상세한 Mechanism을 밝히기 위한 연구가 계속 진행될 것이다.

첨가한 산 및 염류의 상이에 의한 핸들값과 표면침식 양상의 차이는 없었다.

참고문헌

1. T. Jinda, M. Noyori and T. Matsuda, *Sen-i Gakkaishi,* **40**, T-104 (1984).
2. P. Bajaj and D.N. Khanna, *Text. Res. J.,* **51**, 696 (1981).
3. W. Marrs, R.H. Peters and R.H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.,* **23**, (1979).
4. M. Ohguchi, *Sen-i Gakkaishi,* **40**, T-147 (1984).
5. S. Kubota, S. Ohagi and C. Nakaoka, *Sen-i Gakkaishi,* **39**, T-421 (1983).
6. P.D. Kale and H.T. Lokhande, *J. Appl. Polym. Sci.,* **19**, 461 (1975).
7. T. Wakida, T. Takagishi, G.J. Kim and N. Kuroki, *Sen-i Gakkaishi,* **39**, T-87 (1983).
8. B. P. 652, 948 (1949).
9. A. Adley and M. Gorrafa, *Textile Chemist and Colorist,* **12**, 83 (1980).
10. T. Hashimoto, *Sen-i Gakkaishi,* **15**, 794 (1959).
11. B.M. Latta, *Text. Res. J.,* **54**, 766 (1984).
12. V.A. Shenai and N.K. Nayak, *Textile Dyer and Printer,* **15**, 25 (1981).
13. 田中 博, 染色工業(日本), **25**, 14 (1977).
14. 김갑진, 한국섬유공학회지, **17**, 151 (1980).
15. S. Kuriyama and M. Korematsu, *Sen-i Gakkaishi,* **16**, 110 (1960).
16. R.T. Shet, S.H. Zeronian, H.L. Needles and S.A. Siddiqui, *Textile Chemist and Colorist,* **14**, 233 (1982).