

<研究論文(學術)>

## 캐티온화제 처리한 면섬유의 직접 염료의 염색성

정영진 · 이영희 · 이명환 · 이언필

부산대학교 공과대학 섬유공학과  
(1994년 11월 2일 접수)

### A Study on Dyeing Properties of Cationic Agent Treated Cotton Fibre with Direct Dye

Young Jin Jung, Young Hee Lee, Myoung Hane Lee\*, and Eon Pil Lee\*

*Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea*

*Dept. of Silk Textiles, College of Eng., Miryang National Univ., Miryang, Korea*

(Received November 2, 1994)

**Abstract**— Polymer cationic agent was prepared by the initial polymerization of epichlorohydrin followed by amination with diethyl-amine. Cotton fibre treated with the polymer (6~8% o.w.f.) is highly cationic and exhibit increased substantivity for anionic dyes. The modified substrate could be dyed with direct dyes without salt or a little salt from dye bath. The increased concentration of cationic agents resulted in an increase the colour yield. Furthermore, treated cotton has an electropositive surface charge. Adsorption of direct dye can be attributed to both van der waals force and electrostatic attraction.

### 1. 서 론

셀룰로오스계 섬유의 염색성을 개선하기 위한 화학적 개질<sup>1,2)</sup>은 알칼리 팽윤에 의한 섬유의 미세구조를 변화시키거나 이온성기<sup>3)</sup>를 도입하는 방법이 연구되고 있다. 면섬유를 진한 수산화나트륨 용액으로 처리하면 길이의 수축과 단면의 확장으로 면섬유의 lumen이 리본형태에서 원통형으로 변하게 되며 분자간 수소결합이 약해지면서 미세구조는 느슨하게 되어 비결정화<sup>4,5)</sup>하므로 흡습성과 염착성이 향상된다. 수산화나트륨처리 후 아크릴로니트릴<sup>6)</sup> 또는 에피클로로하이드린을 반응시켜 분자간 수소결합에 의한 재결정화를 방지시킬 수 있다.

섬유내 음이온성기를 도입하여 캐티온염료로 염색하는 방법으로 Sabba<sup>7)</sup>는 푸로판술포를 처리하여 얻어진 술포화면에 아크릴로니트릴을 그래프트시킨 후 캐티온염료로 염색하면 내광견뢰도가 향상된다

고 보고하였으며, Hebeish<sup>8)</sup>는 아크릴아미드를 반응시킨 면에 아크릴산을 그래프트시키면 카르복실기가 증가하므로 캐티온염료의 염착량도 증가한다고 하였다. 음이온성 염료에 대한 염착성을 향상시키기 위해 양이온성기로서 주로 아미노기를 도입하여 캐티온화하는 방법으로는 반응성이 높은 아민화합물을 직접 반응시키는 것으로 Reeves 등<sup>9)</sup>은 2-아미노에틸술포산을 Segal 등<sup>10)</sup>은 에틸렌이민을, Soignet 등<sup>11)</sup>은 β-클로로에틸디에틸아민하이드로클로라이드를 알칼리축매하에 셀룰로오스와 반응시켰으며, Hebeish 등<sup>12,13)</sup>은 P-니트로클로로벤젠이나 2,4-디클로로-6-(P-니트로아닐린)-S-트리아진 등 방향족 니트로 화합물을 반응시킨 후 니트로기를 환원시켜 아미노기를 도입하였다. Daly<sup>14)</sup>는 아크릴로니트릴을 반응시켜 시아노에틸셀룰로오스로 제조한 후 BH<sub>3</sub>로서 니트릴기를 환원하여 1급 아민기를 도입하였고, Maekawa 등<sup>15)</sup>은 과요오드산

으로 디알데히드를 생성시킨 후 히드록실아민에 의해 옥심화하고 환원시켜 높은 치환도를 얻었다. 제4급 암모늄기를 양이온성기로 하여 반응성 모노머와 중합에 의해 제조한 저분자 또는 고분자 화합물의 캐티온화제<sup>16,21)</sup>는 클로로히드린기, 에폭시기, 클로로트리아민기, 클로로피리미딘기 등의 반응성기를 갖고 있으므로 폴리머의 활성수소에 반응하기 쉽다.

본 연구에서는 에피클로로 히드린을 개환중합한 후 디에틸아민과 반응시켜 제조한 고분자화합물의 반응형 캐티온화제를 면섬유에 전처리하여 직접 염료의 염색성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

시료는 면사 40's 및 면평직물(밀도 61올×56올)을 정련표백하여 사용하였고 에피클로로히드린, 보론트리플로라이드에테레이트, 사염화 탄소, 디에틸아민 및 기타 약제들은 1급 시약을 사용하였다.

### 2.2 캐티온화제의 합성 및 시료의 전처리

전보<sup>22)</sup>와 동일한 방법으로 하였다.

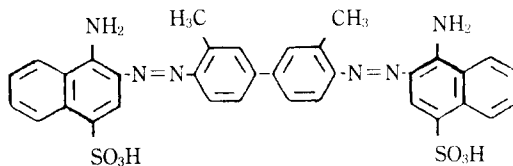
### 2.3 염색실험

#### 2.3.1 염료의 정제

실험에 사용한 직접염료 Benzopurpurine 4B(C.I. Direct Red 2)는 초산나트륨법으로 정제하여 사용하였으며 구조식은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical structure of Benzopurpurine 4B

#### C.I. Direct Red 2



### 2.3.2 염색

염색은 욕비 1 : 2000으로하여 0.1mol/l의 NaCl을 첨가하고 40℃, 60℃ 및 90℃에서 평형염착에 도달할 수 있도록 각각 72시간, 48시간, 16시간 평형염색시켜 흡착등온곡선을 구하였으며, 기타의 염색은 욕비 1 : 100으로 하여 90℃에서 1시간 염색하였다.

### 2.3.3 염착량 측정

염색한 시료는 염색 후 증류수로 충분히 수세, 건조한 후 일정량을 25% 피리딘수용액 및 DMF 용액으로 90℃에서 1시간 처리하여 염료를 추출한 후 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ , 530nm)에서 UV-Spectrophotometer(Hitachi 220, Japan)로 광학밀도를 측정하여 미리 작성한 검량선에 의해 염료농도를 계산하여 염착량으로 하였다.

### 2.3.4 X-선 회절시험

광각 X-선 산란은 미세하게 분쇄한 섬유시료를 X-ray diffractometer (Rigaku, D/MAX)에 의하여 전방분말 반사법으로 측정하였으며, 사용된 X선은 Ni 필터와 단색화된  $\text{CuK}\alpha$  광을 사용하였다.

### 2.3.4 견뢰도 시험

전보<sup>22)</sup>와 동일한 방법으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 직접염료에 대한 염색성

직접염료는 수용액중에 염료분자가 전리하여 생긴 단독의 색소 음이온과 대 이온, 이 외에 색소 음이온이 집합하여 생긴 콜로이드상의 이온 미셀이 평형상태로 존재하며, 염색계에서는 단독의 색소 음이온으로 섬유의 비결정영역에 들어가서 셀룰로오스의 히드록실기사이에서 수소결합이 형성되어 염색된다. 셀룰로오스 섬유에 대하여 직접성이 크게 되기 위해서는 염료의 분자구조가 긴 선상구조이고 벤젠 및 나프탈렌환 등이 동일 평면에 있을 때, 공역이중결합이 길게 되어 있거나, 섬유와 수소결합을 이룰 수 있는 기를 가능한 많이 가졌을 때 직접성이 증가된다고 하였다.

#### 3.1.1 흡착등온곡선

평형상태에서 염욕 중의 염료농도와 섬유상의

염착량과의 사이에서 나타나는 흡착등온곡선은 염료 및 섬유의 종류에 따라 다르며, 섬유상에 특정의 염착좌식이 없는 셀룰로오스계 섬유를 직접염료로서 염색할 때는 Freundlich형으로 나타난다.

Fig.1 및 2는 염료의 농도를  $1 \times 10^{-6}$  mol/l로부터  $25 \times 10^{-6}$  mol/l까지 변화시켜 각 온도에서 평형 염착량을 나타낸 것이다. 동일한 염색조건에서 미처리 시료와 캐티온화한 시료의 평형염착량의 차이는 섬유의 개질에 의한 염료의 친화력의 증가로 생각된다. 염색의 온도가 높은 경우 평형염착량이

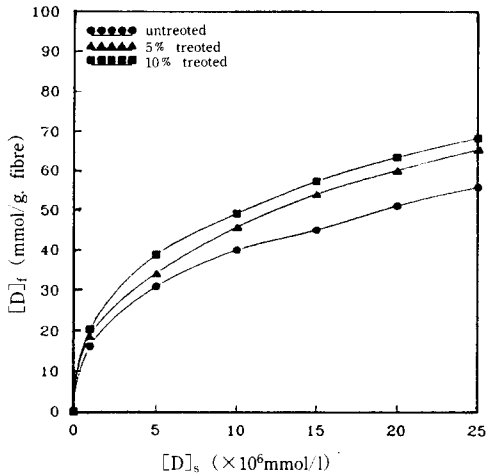


Fig. 1. Adsorption isotherms of C. I. Direct Red 2 on cotton fibre at 40°C.

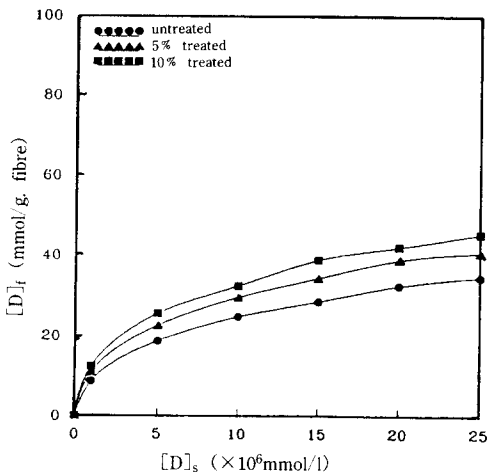


Fig. 2. Adsorption isotherms of C. I. Direct Red 2 on cotton fibre at 60°C.

감소하는 것은 염색계의 반응이 발열반응이며, 온도가 상승하면 염료의 직접성이 감소하기 때문으로 생각한다.

3.1.2 표준친화력, 염색열 및 염색 엔트로피의 변화

중성염으로 NaCl을 사용한 염색계의 표준친화력  $-\Delta\mu^\circ$ , 표준염색열  $\Delta H^\circ$ , 표준엔트로피 값  $\Delta S^\circ$ 를 다음 식을 사용하여 구할 수 있다.

$$-\Delta\mu^\circ = RT\{\ln[D]_s[Na]_f^z - \ln[D]_s[Na]_s^z - (Z+1)\ln V\} \quad (1)$$

$$[Na]_f = [D]_f \left\{ \frac{z}{2} + \left( \frac{z^2}{4} + \frac{[Na]_s[Cl]_s V^2}{[D]_f^2} \right)^{1/2} \right\} \quad (2)$$

여기서,  $[D]_f$  : 평형에서 섬유상의 염료농도 (mol/g-fiber)

$[D]_s$  : 평형에서 염욕상의 염료농도 (mol/l)

$[Na]_f$  : 평형에서 섬유상의  $Na^+$  농도 (mol/g-fiber)

$[Na]_s$  : 평형에서 염욕상의  $Na^+$  농도 (mol/l)

$[Cl]_s$  : 평형에서 염욕상의  $Cl^-$  농도 (mol/l)

R : 기체상수 (1.987Cal/mol $^\circ$ K)

T : 절대온도 ( $^\circ$ K)

Z : 염료이온의 하전수

V : 면섬유의 표면 용적 (0.221/kg)

$$\Delta H^\circ = \frac{d \left[ \frac{\Delta\mu^\circ}{T} \right]}{d \left[ \frac{1}{T} \right]} \quad (3)$$

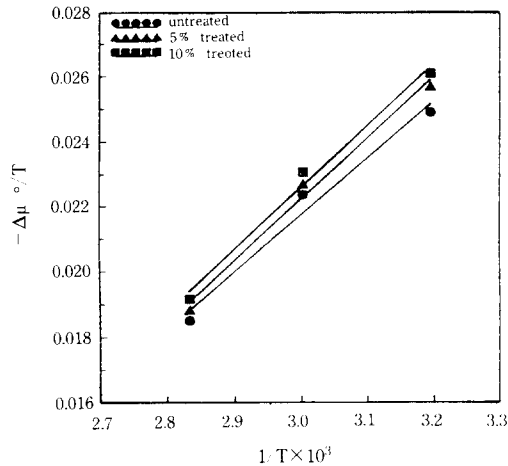
$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta\mu^\circ}{T} \quad (4)$$

Table 2는 각 온도에서 캐티온화한 시료와 미처리 시료의 열역학적 파라미터 값을 나타낸 것이다.

Fig. 3은 열역학적 파라미터값 중  $-\Delta H^\circ$ 를 구하기 위하여  $1/T$ 와  $-\Delta\mu^\circ/T$ 와의 관계를 나타낸 것이다.

Table 2. Thermodynamic parameters for dyeing of cotton fibers with C. I. Direct Red 2

Cationic agent conc.(o.w.f.)	Temp. (°C)	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta S^\circ$ (cal/deg.mol)
Untreated cotton fiber	90	6.72	14.45	21.19
	60	7.45		
	40	7.79		
5% treated cotton fiber	90	6.84	15.51	23.87
	60	7.56		
	40	8.04		
10% treated cotton fiber	90	6.96	15.65	23.93
	60	7.68		
	40	8.16		

Fig. 3. Relationship between  $-\Delta\mu^\circ/T$  and  $1/T$  of C. I. Direct Red 2 on cotton fiber.

친화력이 높다는 것은 염료가 염욕상에서 섬유상으로 이동하기가 쉽다는 것을 의미하며, 섬유상의 화학포텐셜이 염욕상의 화학포텐셜보다 크기 때문이다. 캐티온화한 시료가 미처리 시료에 비하여 높은 친화력을 나타내는 것은 섬유에 도입된 친핵성기에 의해 염욕에서 표면의 전기적 성질이 변화하여 염료 음이온에 대한 정전기적 인력이 작용하여 보다 쉽게 염료와 결합할 수 있기 때문이다.

### 3.1.3 염색속도

염색을 화학반응과 같이 평형상태에서 고찰해

야 하지만 실제 염색에서는 평형에 도달할 때까지 장시간 염색하지 않으므로 염색속도가 중요하다. 염색의 과정을 염욕중에서 섬유표면으로 염료의 확산, 섬유표면으로부터 염료의 흡착, 섬유표면에서 중심으로 향한 염료의 확산의 단계를 거치므로 염색속도를 확산의 식으로 부터 고찰할 수 있다.

무한염욕 중에서 섬유에 염료가 확산하는 경우에는 Hill의 식이 적용된다. 염색초기에 섬유상에 흡착된 염료의 량을 염색시간의 평방근에 플롯하면 직선이 되고 그 기울기는 겉보기 확산계수의 평방근에 비례한다. 즉,

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 2\sqrt{D_a t/\pi} \quad (5)$$

여기서,  $C_t$  : 평형염착량(mol/g-fiber)

$C_\infty$  : 시간 t에서의 염착량(mol/g-fiber)

$D_a$  : 겉보기 확산계수( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )

t : 염색시간(min.)

염착량  $C_t$ 는  $\sqrt{t}$ 에 비례하여 증가하며, 염색초기에는 원점을 통과하는 직선이 되며 기울기 차이로써 확산의 속도를 비교할 수 있다.

Fig. 4는  $C_t/C_\infty$ 을 염색시간의 평방근에 플롯한 것으로 캐티온화한 시료가 미처리 시료에 비하여 큰 기울기를 나타내고 있으므로 섬유에 대한 확산계수가 큰 것을 의미하며 따라서 염색속도가 그만큼 빠르다고 할 수 있다.

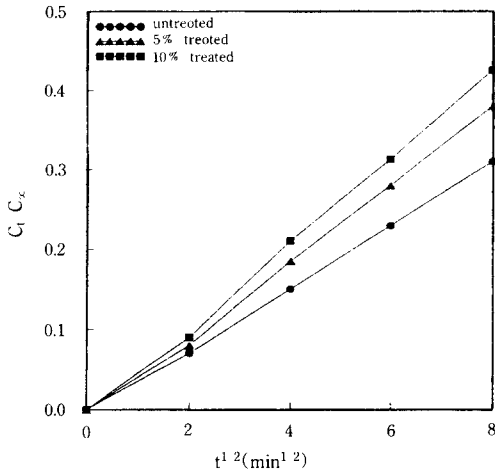


Fig. 4. Relationship between  $t^{1/2}$  and  $C_t/C$  of C. I. Direct Red 2 on cotton fibre at 90°C.

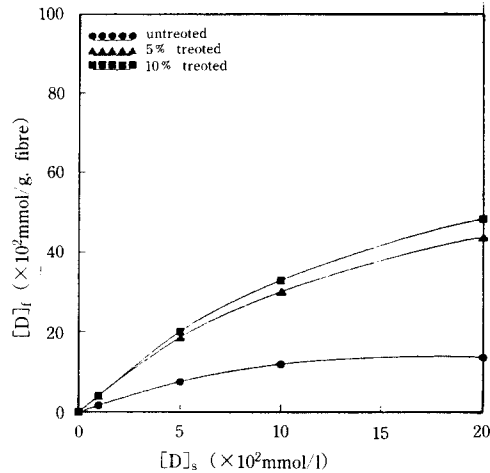


Fig. 5. Dye exhaustion of C. I. Direct Red 2 in absence of salt on cotton fibre at 90°C.

3.1.4 중성염의 사용량에 따른 염착량

염색계에서 이온성염료와 섬유는 전하를 띠고 있으므로 전기적인력과 반발력의 상호작용과 용액의 교반으로 이온은 일정한 분포를 이루고 있다. 염색에 미치는 전하의 영향은 섬유표면 가까이에 존재하는 포텐셜에너지 변화와 관계된다. 염료이온이 멀리서 섬유에 접근할때 전기적 반발력 때문에 포텐셜에너지가 크게 되나, 어느거리에도 도달하면 전기적인력이 작용하게 되어 거리가 감소함에 따라 포텐셜에너지는 적게 된다.

섬유의 표면 전하를 감소시키거나 염료이온의 전하를 낮추게 되면 활성화에너지값이 적게되어 염색이 보다 쉽게 일어날 수 있다. 수용액 중에 전해질을 첨가시키면 섬유의 표면전하를 차폐시킴으로 그 유효성이 감소되어 염료이온에 대한 전기적 반발력도 소멸되어 염료가 쉽게 섬유에 접근할 수 있게 된다.

Fig. 5는 염료의 농도를 변화시킨 염욕에 중성염을 사용하지 않고 염색한 각 시료의 염착량을 나타낸 것이다. 중성염이 없는 염욕에서 섬유와 염료의 음이온에 의한 전기적 반발력만 고려하면 염착은 일어나지 않을 것이다. 음의 하전기 많은 염료에서는 전기적인력보다 반발력이 크므로 중성염이 없는 경우 염착이 일어나지 않으나 술폰화도가 낮은 염료의 경우 염착이 일어난다.

Fig. 6은  $2 \times 10^{-4}$  mol/l 농도의 염욕에서 중성염의 사용량에 따른 염착량을 나타낸 것으로 미처리 시료의 경우 중성염의 량에 따라 염착량이 크게 변화하며 캐티온화한 시료에서는 미처리에 비하여 중성염의 영향이 적게 나타났다. 이것은 캐티온화한 면섬유의 염색에서는 그 치환도에 따라 섬유표면의 전기적 성질이 바뀌므로 중성염의 사용량을 줄이고도 높은 염착량을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

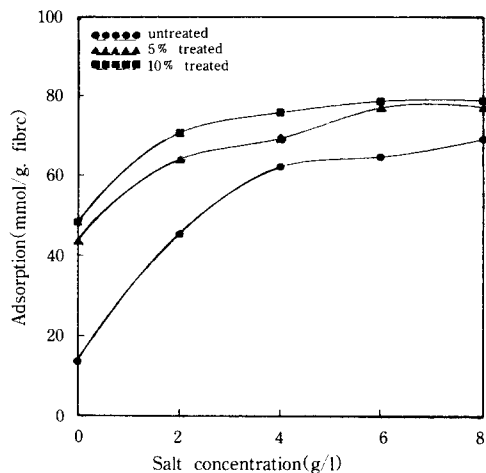


Fig. 6. Effect of salt concentration of dye exhaustion of C. I. Direct Red 2 cotton fibre at 90°C.

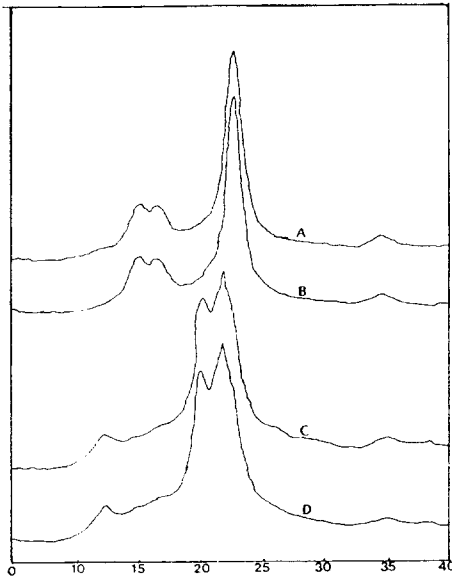


Fig. 7. X-ray diffractogram of cotton fiber.

- A : untreated.
- B : cationagent(10% o.w.f) treated
- c : 20% NaOH treated
- d : 20% NaOH and cationagent(10% o.w.f) treated

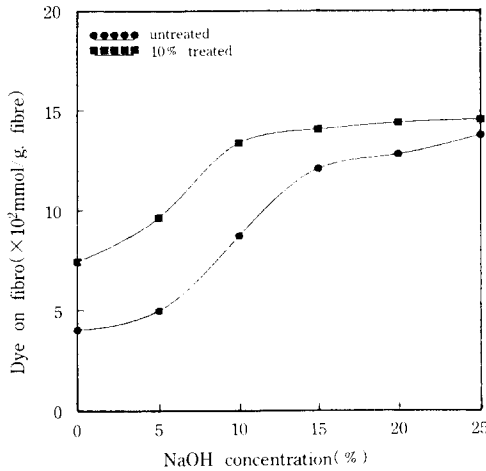


Fig. 8. Effect of NaOH concentration of dye exhaustion of C. I. Direct Red 2 cotton fibre.

3.1.5 머서화와 관련한 염착량

셀룰로오스섬유를 수산화나트륨 용액으로 머서화

하면 미결정의 단위격자가 Cell-I에서 Cell-II로 변하는 비가역적 반응으로 결정화도를 낮추며, 미결정의 크기도 감소하여 섬유의 흡습성 증가와 염료흡수의 증가 및 팽윤에 의하여 섬유의 단면적도 증가한다.

Fig. 7은 미처리 시료, 캐티온화한 시료, 20% (w/v) 수산화나트륨 처리시료 및 20% (w/v) 수산화나트륨 처리 후 캐티온화한 시료의 X-선 회절곡선을 나타낸 것이다. 미처리 시료의 경우 Cell-I의 101, 101, 002 결정면에 의한 회절이 15.0°, 16.3°, 22.7°에 나타나고 있으며, 20% 수산화나트륨 처리시료에서는 Cell-II의 101, 101, 002 결정면에 의한 회절이 12.2°, 20.6°, 21.9°에 나타나고 있다. 캐티온화한 시료의 회절곡선은 미처리 시료와 동일하며 각농도의 수산화나트륨 처리 후 캐티온화한 시료에서도 회절곡선의 형태는 수산화나트륨 농도에 따라서만 변화하므로 캐티온화제에 의한 결정구조의 변화는 없는 것으로 생각된다. Fig. 8은 각농도의 수산화나트륨 용액으로 머서화한 시료와 머서화 후 캐티온화한 시료의 염착량을 나타낸 것으로 수산화나트륨 농도 5%까지는 염착량의 큰 변화는 없었으나, 10% 이상의 농도에서 부터는 염착량이 급격히 증가함을 알 수 있었다. 10% 이상의 수산화나트륨 농도에서 부터는 섬유의 구조이완에 의해 비결정부분의 유효체적이 증가했기 때문이다. 머서화 후 캐티온화한 시료의 염착거동은 머서화의 영향을 받아서 수산화나트륨의 농도 10%까지는 염착량이 크게 증가하지만 그 이상에서는 거의 변화하지 않았다. 따라서 염색의 전처리과정이나 정련표백 공정에서 수산화나트륨의 농도를 10%로 조정하여 처리한 후 캐티온화하면 높은 염착량을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

3.2 염색 견뢰도

직접염료로 염색한 시료에 대한 캐티온화제 처리가 세탁견뢰도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 세탁전후의 시료에 대한 색변화와 색차값을 Table 3에 나타내었고, 일광견뢰도의 영향은 조광시간을 20hr과 40hr으로 하였을 때 광퇴색에 의한 색변화 및 색차값을 Table 4에 나타내었다. 세탁전후의 색상변화는 색상환의 시계반대방향 (3.8R → 1.5R)으로 일어났으며 명도값은 커지고 채도값은 작아

Table 3. Variation of color qualities and color difference( $\Delta E$ ) according to washing test of cationic agent treated and Benzopurpurine 4B dyed cotton fabrics

Dye Conc.	Cation Conc.	Before washing				After washing		
		Hue	Value	Chroma	$\Delta E$	Hue	Value	Chroma
1%	untreated	3.8R	4.8	13.4	15.19	1.5R	5.2	11.0
	5%	4.0R	4.8	13.5	15.62	2.1R	5.3	11.0
	10%	3.9R	4.6	13.6	14.32	2.9R	5.1	11.2
3%	untreated	5.2R	4.1	13.3	9.16	4.4R	4.3	11.8
	5%	5.7R	3.9	13.8	10.44	4.7R	4.4	12.3
	10%	5.6R	4.0	13.9	9.71	4.7R	4.3	12.4
5%	untreated	5.2R	4.1	12.9	7.86	4.3R	4.3	11.8
	5%	5.7R	4.0	13.6	7.53	5.1R	4.2	12.1
	10%	5.8R	3.8	13.7	8.44	5.0R	4.2	12.3

Table 4. Variation of color qualities and color difference( $\Delta E$ ) according to fading time of cationic agent treated and Benzopurpurine 4B dyed cotton fabrics

Dye Conc.	Cation Conc.	0hr				20hr			40hr			
		H	V	C	$\Delta E$	H	V	C	$\Delta E$	H	V	C
1%	untreated	3.8R	4.8	13.4	21.85	4.2R	5.4	8.6	34.77	5.8R	6.5	6.7
	5%	4.0R	4.8	13.5	31.64	4.2R	5.9	7.1	45.81	7.1R	7.0	4.5
	10%	3.9R	4.6	13.6	44.04	4.8R	6.5	5.0	55.68	8.3R	7.5	3.1
3%	untreated	5.2R	4.1	13.3	17.62	5.2R	4.6	9.8	28.81	6.2R	5.3	7.8
	5%	5.7R	3.9	13.8	19.68	5.8R	4.4	9.8	34.61	7.0R	5.5	7.1
	10%	5.6R	4.0	13.9	25.25	5.3R	4.8	8.9	44.48	7.1R	6.0	5.4
5%	untreated	5.2R	4.1	12.9	15.91	5.6R	4.3	9.7	25.96	6.3R	6.3	7.8
	5%	5.7R	4.0	13.6	18.83	5.4R	4.4	9.8	32.22	6.5R	6.5	7.2
	10%	5.8R	3.8	13.9	13.53	5.5R	4.8	9.2	49.20	6.8R	6.8	6.0

졌다. 또한 염료농도 증가에 따른 세탁전후의 색차값은 감소하였으나 캐티온화제의 영향은 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다. 일광견뢰도 시험에서는 퇴색시간이 경과함에 따라 색상변화는 시계방향(3.8R→5.8R)으로 일어났으며 명도값은 커지고 채도값은 작아졌다. 또한 염료 농도가 증가할수록 색차값이 감소하는 정상퇴색을 나타내며, 캐티온화제 처리농도가 증가할수록 색차값이 증가하는 경향을 나타내었다.

#### 4. 결 론

보론을 촉매로하여 에피클로로히드린을 캐티온

중합한 중합체에 디에틸아민을 반응시켜 제조한 반응형 캐티온화제를 알칼리 존재하에 면섬유에 처리하여 캐티온화한 면섬유의 염색성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

캐티온화한 면섬유는 직접염료의 친화력을 증가시키며, 염료의 확산이 용이하여 염색속도가 빨라지며, 10% (w/v) 수산화나트륨 용액으로 전처리한 후 캐티온화 했을때 높은 염착량을 얻을 수 있었다.

캐티온화제의 농도에 따른 면직물의 직접염료에 대한 세탁견뢰성은 변화가 없으나, 일광견뢰성은 캐티온화제의 농도가 증가할수록 색차값이 증가하는 경향을 나타내었다.

## 참 고 문 헌

1. 福岡淳一, 染色工業, **36**, 109(1988).
2. 中西藤可夫, 染色工業, **38**, 12(1990).
3. A. Jacqueline Clipson and A. F. George. Robert, *J. Soc. Dyers Colour.*, **105**, 158(1989).
4. A. Hirai, M. Hosono and W. Tsuji, *Sen-i Gakkaishi*, **34**, 40(1978).
5. N. B. Patil, N. E. Dweltz and T. Radhakrishan, *Text. Res. J.*, **35**, 517(1965).
6. A. Hirai, W. Tsuji and M. Hosono, *Sen-i Gakkaishi*, **34**, 60(1978).
7. M. W. Sabba, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1131(1986).
8. A. Hebeish, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 249(1986).
9. W. A. Reeves and J. D. Guthrie, *Text. Res. J.*, **23**, 522(1953).
10. L. Segal and F. V. Eggerton, *Text. Res. J.*, **33**, 739(1963).
11. D. M. Soignet and R. R. Benerito, *Text. Res. J.*, **37**, 1001(1967).
12. A. Hebeish, A. Waly, A. A. Moursi, and M. H. El-Rafie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2713(1978).
13. A. Hebeish, A. Waly, A. A. Moursi, and F. A. A. Mohdy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 457(1980).
14. W. H. Daly and A. Munir, *J. Polym. Sci.*, **22**, 975(1984).
15. E. Maekawa, T. Kousaki and T. Koshijima, *Sen-i Gakkaishi*, **42**, 68(1986).
16. 中尾勝明, 加工技術, **26**, 801(1991).
17. D. M. Lewis and X. P. Lei, *Text. Chem. Col.*, **21**, 23(1989).
18. S. M. Burkinshaw, X. P. Lei, D. M. Lewis, J. R. Easton, B. Partan and D. A. S. Phillips, *J. Soc. Dyers Colour.*, **106**, 307(1990).
19. X. P. Lei and D. M. Lewis, *J. Soc. Dyers Colour.*, **106**, 352(1990).
20. T. S. Wu and D. M. Chen, *J. Soc. Dyers Colour.*, **108**, 388(1992).
21. T. S. Wu and D. M. Chen, *J. Soc. Dyers Colour.*, **109**, 153(1993).
22. 정영진, 이영희, 박수민, 김경환, 한국염색가공학회지, **21**, 330(1994).