

〈研究論文(學術)〉

셀룰라아제 處理에 의한 綿의 改質(I)

— 減量率에 미치는 處理條件의 影響 —

홍기정 · 이문철 · 배소영* · 박수민* · 김경환*

경성대학교 이과대학 의류학과
*부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1993년 10월 5일 접수)

Modification of Cotton Treated with Cellulase(I)

— Effect of Treating Condition on the Weight Loss —

Ki Jeong Hong, Mun Cheul Lee, So Yeung Bae*, Soo Min Park*,
and Kyung Hwan Kim*

*Dept. of Clothing and Textiles, Kyungsung University,
Pusan 608-735, Korea*

**Dept. of Textile Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea*

(Received October 5, 1993)

Abstract—Broad, mercerized broad, mercerized twill cotton fabrics and rayon fabric were treated with cellulase for 30~480 minutes at different temperature, concentration, time, and also treating methods such as continuously-treated or repeatedly-treated, and dyed with two direct dyes before or after enzyme treatment. From the experimental result by treating under the various conditions above, it was obtained that the weight loss increased more in thin fabric than thick one. In addition, it was considered that the treatment in 50°C for 240 minutes brought about the ideal weight loss and flexible hand of the specimens. For both broad and mercerized broad, repeated treatment showed more weight loss than continuous. Direct dye on cotton fabric apparently inhibited the hydrolysis. Ionic surfactants showed the inhibition effect of the catalytic hydrolysis of enzyme, on the other hand, nonionic surfactant did not.

1. 緒 言

酵素는 옛부터 식품의 釀造를 중심으로 消化작용이나 洗劑用으로 널리 사용되어 왔으며, 그 이용분야로서는 공업용, 의약용 및 임상·분석용의 3가지로 대별된다. 이중 공업용효소는 洗劑, 澱粉, 食品 및 纖維工業 等の 분야에서 이용되고 있으며, 특히 纖維加工分野에 있어서 酵素를 이용한 처리는 셀룰로오스系 및 단백질系 纖維의 고급화, 부가가치를 높이려는 목적으로 행해지고 있다.^{1~6)}

綿을 비롯한 셀룰로오스섬유를 가수분해효소인 셀룰라아제로 처리하여 셀룰로오스의 1,4-β-글루

코시드 결합이 切斷되어 減量이 일어나 표면의 平滑化, 毛羽除去에 의한 視感反射率의 증가 및 부드러운 태 등의 改質이 가능하다는 것은 잘 알려져 있으며, 셀룰라아제 處理에 있어서의 生化學的 解釋, 減量 및 物性變化나 染色性에 관한 研究도 다수 보고된 바 있다.^{7~13)} 이러한 셀룰라아제 처리는 그 공정이 흥미롭고 에너지축적이나 공해제어 및 안정성에 있어서 다른 화학공정보다 더 많은 잇점을 지니고 있다. 셀룰라아제 처리시 시료의 조직이나 증량, 전처리공정, 처리기계의 물리적 조건, 나아가서는 효소의 종류나 농도, 처리욕의 pH, 처리온도 및 시간等 諸條件의 複合的인 因子가 영향

을 미치는데, 특히 過剩減量에 의해 強度가 저하되고 染色性이 나빠지는 결점을 피할 수 없어 또한 큰 문제점으로 지적되고 있다. 한편 셀룰라아제에 의한 태 개량의 원인에 대해서는 아직 명확하지는 않지만 셀룰로오스의 비결정영역을 침식해 가기 때문에 결정화도가 저하하는 것에 기인한다고 알려져 있다.¹⁴⁾

지금까지의 연구에서는 단순히 적정 pH, 농도를 설정하여 減量率을 검토하였으며 처리시간, 온도, 시료, 처리전후의 염색, 연속 및 반복처리등의 제조조건에 따른 減量率 變化에 대한 研究는 극소수에 지나지 않는다. 또한 계면활성제를 첨가한 상태의 셀룰로오스 처리에 의한 감량에 관해서는 거의 검토

된 바 없다. 이러한 관점에서 本 研究는 브로드, 머서화 브로드 및 머서화 트윌綿과 레이온 의 4종류의 織物을 사용하여 여러가지의 處理條件下에서 減量率에 미치는 효과에 대하여 검토하였다.

2. 實驗方法

2.1 試料

시료는 정련한 브로드, 머서화 브로드 및 머서화 트윌綿織物과 레이온織物의 염색시험용 白布를 사용하였다. 사용직물의 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of fabrics used in this study

Fabric	Composition	Weave	Ends (per cm)	Picks (per cm)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Broad	cotton 100%	plain	55	26	120	0.22
Mercerized-broad	cotton 100%	plain	55	26	118	0.20
Mercerized-twill	cotton 100%	2/2 twill	48	22	260	0.42
Rayon	rayon 100%	plain	39	22	78	0.14

2.2 染料 및 試藥

실험에 사용한 염료는 직접염료 C. I. Direct Red 2 및 C. I. Direct Blue 1으로서 특급시약(일본 Tokyo kasei제)을 그대로 사용하였다. 계면활성제는 음이온계의 Sodium laurylsulfate(SLS, 미국 Sigma사제), 비이온계의 POE(9.5)-isooctylphenyl ether(Triton X-100, 일본 Kokusan Chemical Works제) 및 양이온계의 Dodecyltrimethylammoniumbromide(DTAB, 일본 Tokyo kasei제)의 3종류로서 시약 1급 또는 특급을 그대로 사용하였다.

2.3 셀룰라아제 處理

미리 뜨거운 증류수로 약 2시간 세척한 시료는 Nagase 生化學(日本, 京都)에서 제공받은 셀룰라아제(Trichoderma viride, 1600FDUN/mg)를 사용하여 육비 1 : 50의 處理浴中에서 처리온도 및 농

도를 달리하여 진탕항온조에서 소정시간 처리한 후, 이어 효소작용의 억제를 위해 30분동안 열탕에서 세척하였다. 처리욕의 pH는 KH₂PO₄ 0.1mol/L 및 Na₂HPO₄ 0.1mol/L의 緩衝溶液을 사용하여 4.5로 조정하였다. 또한 계면활성제의 농도를 달리하여 셀룰라아제 수용액에 첨가한 상태에서도 위와 같은 조건에서 처리하였다.

2.4 染色

셀룰라아제 處理前의 브로드 및 머서화 브로드綿織物 약 0.5g을 2종류의 직접염료 C. I. Direct Red 2와 C. I. Direct Blue 1을 사용하여 전해질로서 NaCl이 첨가된 상태에서 염색하였다. 染色은 두 염료 어느것도 2% owf, NaCl 농도 5×10⁻² mol/L, 육비 1 : 50, 염색온도 90℃에서 30분간 행하였다. 염색후 수세, 건조한 것을 處理前 染色試料로 하였다.

2.5 減量率 測定

셀룰라아제 처리한 시료를 60°C에서 48시간 건조시킨후, 이어 염화칼슘 및 오산화인이 들어있는 데스케이터에 넣어 1주일간 방치시키고 나서 다음 식에 의하여 감량률을 계산하였다.

$$\text{減量率(\%)} = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$

여기서 W_0 : 처리前의 시료의 重量

W : 처리後의 시료의 重量

3. 結果 및 考察

3.1 試料 및 處理濃度

브로드, 머셔화 브로드 및 머셔화 트윌綿織物과 레이온織物을 셀룰라아제 濃度 4g/L, 溫度 50°C에서 30~480분간 처리한 경우의 감량속도곡선을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 머셔화綿의 감량률이 未머셔화(브로드)綿의 그것보다 높은 값을 보이고 있다. 이것은 머셔화 前處理에 의해 섬유내 불순물이 제거됨에 따라 비결정영역이 증가하게 되고 1차벽에 균열이 일어나 그 사이로 2차벽으로의 셀룰라아제 침투가 가능해져, 그 결과 동일 중량에 있어서 효소의 공격을 받기 쉬운 비결정영역이 많아진 머셔화 시료에서 높은 감량률을 나타낸다고 여겨진다.

한편 머셔화 브로드綿과 머셔화 트윌綿을 비교해 보면, 전체적으로 머셔화 브로드의 감량이 더 큼을 알 수 있다. 이러한 결과는 머셔화 브로드가 트윌의 조직보다 상대적으로 감량이 용이하게 일어날 수 있는 얇은 직물이기 때문으로 생각되며, 또한 브로드면과 레이온의 비교에 있어서 레이온의 감량률이 높은 것은 레이온의 결정화도가 브로드綿의 그것보다 낮은 것에 기인한다고 여겨진다.

Fig. 2는 0.8g/L, 4g/L 및 10g/L의 셀룰라아제 濃度を 달리하여 처리한 경우의 감량속도곡선을 나타낸 것이다. 試料 어느것도 처리농도가 증대할 수록 減量率은 증가하고 있으나, 綿織物의 경우 4g/L 以上の 농도에서는 그 증가효과는 그다지 크지 않음을 볼 수 있다. 한편 머셔화 시료에 있어서 3가지 농도 어느 경우도 브로드綿이 트윌綿보다

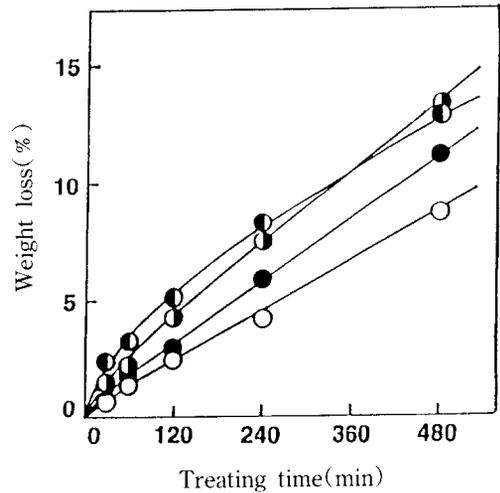


Fig. 1. Rate of weight loss of various fabrics treated with cellulase.

Cotton broad(○); mercerized cotton broad(◐); mercerized cotton twill(◑); rayon(●). Treating condition; pH 4.5, concentration 4g/L, liquor ratio 1 : 50, temperature 50°C.

초기 감량률이 훨씬 높음을 알 수 있는데, 이는 브로드의 조직이 트윌의 그것보다 섬유내 효소작용을 원활히 일으킬 수 있는 얇은 직물이기 때문으로 생각되어진다.

3.2 染色前後의 處理

브로드綿 및 머셔화 브로드綿을 셀룰라아제 처리한 것과 C. I. Direct Red 2 및 Blue 1으로 90°C에서 30분간 염색후 처리한 시료의 減量率에 미치는 염색前後의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 두 염료 어느 경우도 브로드綿과 머셔화 브로드綿의 減量曲線의 모양이 다소간 차이는 보이고 있지만, 전반적으로 염색後의 처리시료가 염색前에 처리한 것보다 낮은 감량률을 보이고 있어 명백히 셀룰라아제에 의한 가수분해 억제효과를 나타내고 있다. 이러한 억제효과에 대하여 현 시점에서 명백히 설명하기는 어려우나, 염색을 먼저 행하는 경우 염료가 섬유내의 비결정영역으로 침투하여 염착하게 됨으로써 염료-셀룰라아제 효소간의 착체를 형성하여 활성을 보다 저하시켰거나 혹은 1,4-β-글루코시드 결합을 둘러싸서 셀룰라아제의 공격을 막

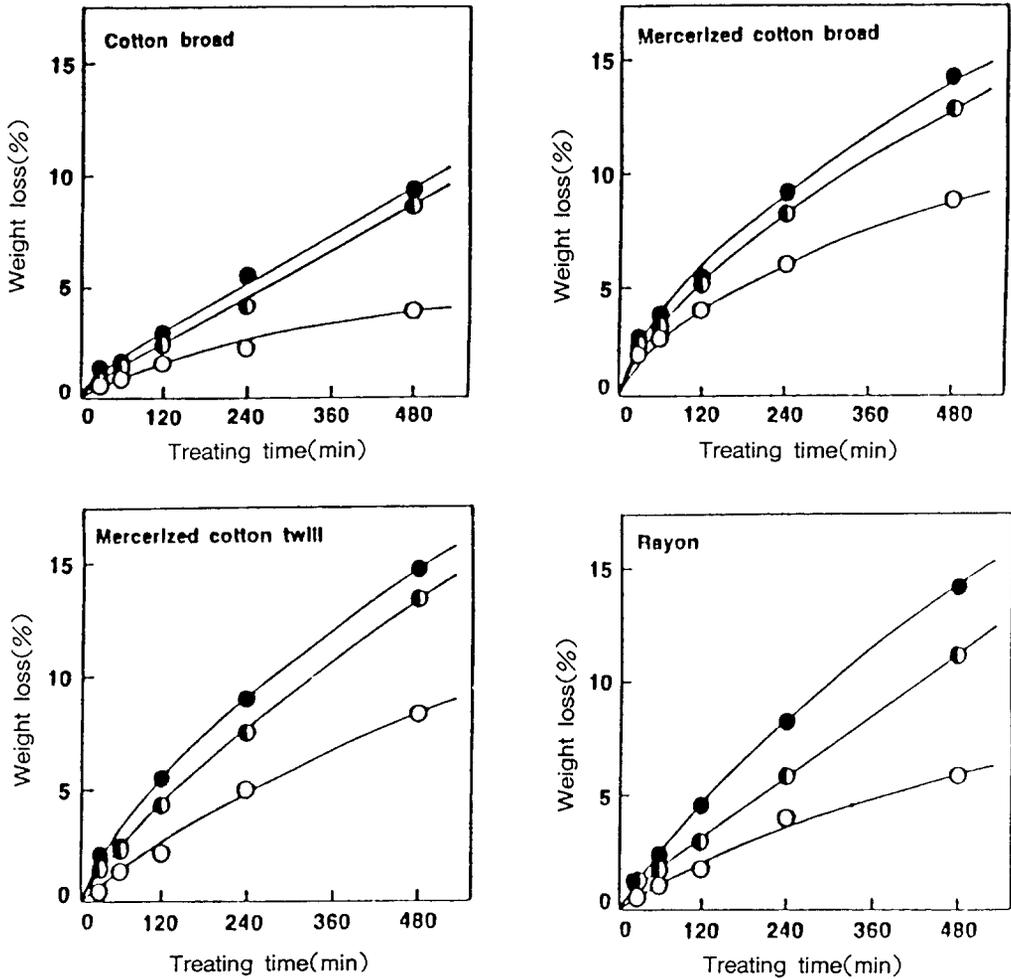


Fig. 2. Rate of weight loss of cotton broad, mercerized broad, mercerized twill and rayon fabrics treated with cellulase at different concentrations.

0.8g/L(○), 4g/L(◐), 10g/L(●). Treating condition ; pH 4.5, liquor ratio 1 : 50, temperature 50°C.

아주는 것 등에 기인한다고 추정된다.

한편 브로드綿에 있어서 240분간 이내의 처리시 염색전의 처리시료의 쪽이 減量率이 다소간 낮아지고 있으나 처리시간이 길어짐에 따라 오히려 감량률이 높은 값을 보이고 있다. 이와 같은 減量의 역현상의 이유로서는 단시간의 셀룰라아제 처리로는 섬유내 비결정영역을 급속히 파괴시킬 수 있는 조건이 마련되어 있지 않은 상태인 것에 반하여, 염색을 먼저 행한 경우는 염료가 섬유내 비결정영역을 차지하고 있는 준활성화상태에 있기 때문에

이후 셀룰라아제 처리를 하게 되면 오히려 감량률이 약간 더 높아지게 되는 것이 아닌가 여겨진다.

3.3 連續 및 反復處理

브로드, 머셔화 브로드 및 머셔화 트윌綿을 셀룰라아제로 소정시간 연속처리한 경우와 동일시간 내에 2회 반복처리한 경우의 減量率에 미치는 셀룰라아제 농도의 영향을 Fig. 4~6에 나타내었다. 여기서 연속처리는 1회의 효소액만으로 소정시간

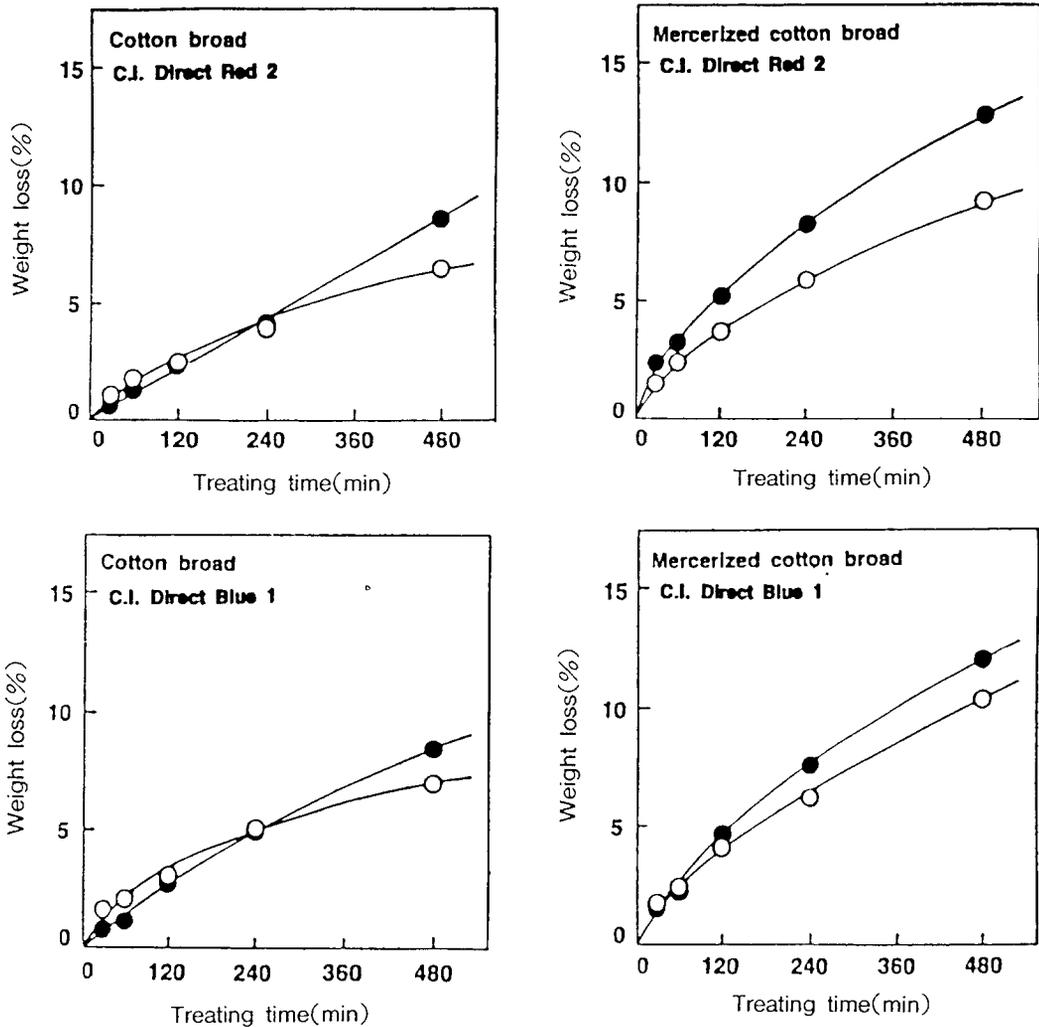


Fig. 3. Rate of weight loss of cotton broad and mercerized broad treated with cellulase before and after dyeing.

Cellulase-treated after dyeing(○), cellulase-treated before dyeing(●). Dyeing condition ; C. I. Direct Red 2 and Blue 1(2% owf), NaCl 5×10^{-2} mol/L, temperature 90°C, time 30min. Treating condition ; pH 4.5, concentration 4g/L, liquor ratio 1 : 50, temperature 50°C.

처리한 것에 대하여 반복처리는 동일시간내에 새로운 효소액으로 대체하여 행한것이다. Fig. 4의 저농도(0.8g/L) 처리에 있어서 브로드綿과 머셔화 브로드綿의 경우 처리초기에는 감량차가 그다지 보이지 않았으나 처리시간이 길어짐에 따라 반복처리에 따른 감량효과가 나타나고 있다. 그러나 머셔화 트윌綿의 경우 반복처리가 초기부터 높은 감량률을 나타내고 있음을 알 수 있는데, 이것은

두꺼운 직물인 트윌은 연속처리에 비해 활성이 강한 2회의 반복처리를 행할 경우 짧은 시간에서도 감량을 많이 일으킬 수 있기 때문으로 생각되어진다.

또한 中농도(4g/L)에서 처리한 결과를 보면 브로드와 머셔화 브로드綿에 있어 연속 및 반복처리의 감량률차가 그다지 심하지 않음을 볼 수 있다. 그러나 머셔화 트윌은 다소 둔화되기는 하였으나

低농도에서와 같이 반복처리의 효과가 크다. 이러한 결과는 얇은 직물인 브로드와 머서화 브로드綿이 셀룰라아제에 의한 가수분해 작용이 매우 활발해져 반복처리가 연속처리를 그다지 크게 앞지르지 못하는 데 반하여 두꺼운 직물인 트월의 경우 셀룰라아제의 직물내 침투가 활발히 이루어지지 못하고 있기 때문으로 생각할 수 있다. 그러나 高농도(10g/L)처리시 연속 및 반복처리의 감량률차가 보여진다. 머서화 트월의 경우 여전히 반복처리에 의한 효과가 크게 나타나고 있다. Fig. 4~6을 전체적으로 고찰해 볼 때 저농도에서 고농도로 갈

수록 감량률이 그다지 증가하지 않고 있다. 이것은 저농도에서 셀룰라아제에 의해 주로 1차벽의 비결정영역이 급속도로 붕괴되었으나 고농도로 갈수록 2차벽으로의 침투 및 1차벽의 결정영역이 붕괴되는 시점에 이르게 되어, 그 결과 결정영역으로의 셀룰라아제의 침투가 어려워진 것에 기인한다고 여겨진다. 그러나 트월면은 고농도로 갈수록 減量率이 점차 증가하고 있으며 반복처리에 의한 효과 또한 크게 나타나는 것으로 보아 두꺼운 직물일수록 오히려 반복처리를 행하는 것이 단시간내에 많은 감량을 일으킬 수 있다고 생각되어진다.

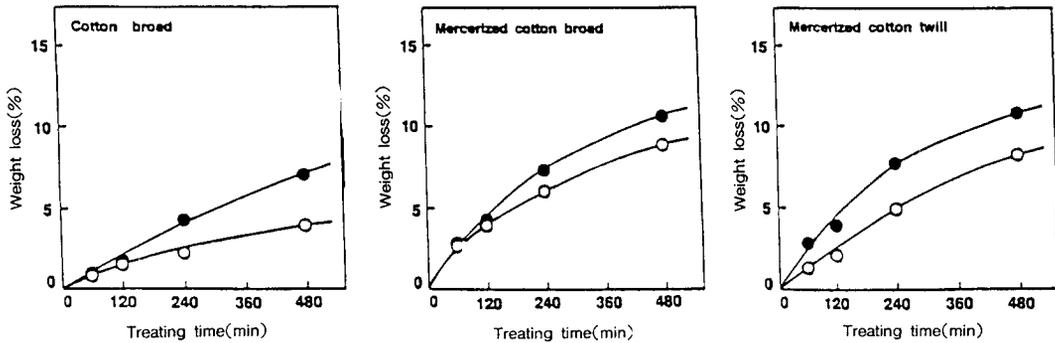


Fig. 4. Rate of weight loss of cotton broad, mercerized broad and mercerized twill fabrics, continuously or repeatedly treated with cellulase. Continuously-treated(○) ; repeatedly-treated(●). Treating condition ; pH 4.5, concentration 0.8 g/L, liquor ratio 1 : 50, temperature 50°C.

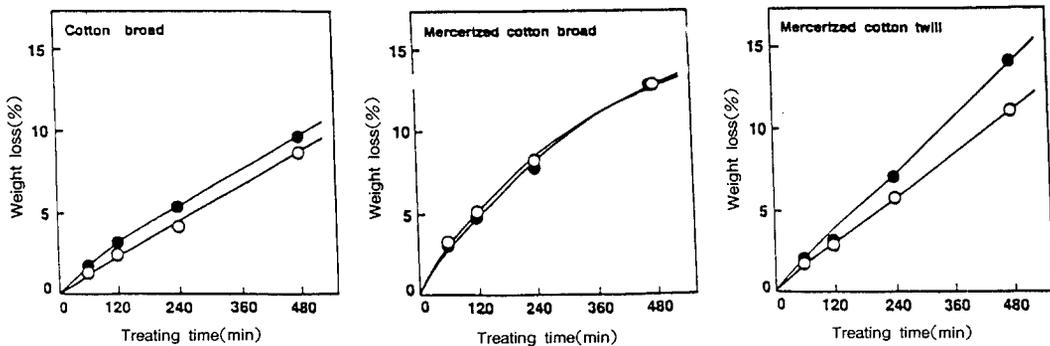


Fig. 5. Rate of weight loss of cotton broad, mercerized broad and mercerized twill fabrics, continuously or repeatedly treated with cellulase. Continuously-treated(○) ; repeatedly-treated(●). Treating condition ; pH 4.5, concentration 49 g/L, liquor ratio 1 : 50, temperature 50°C.

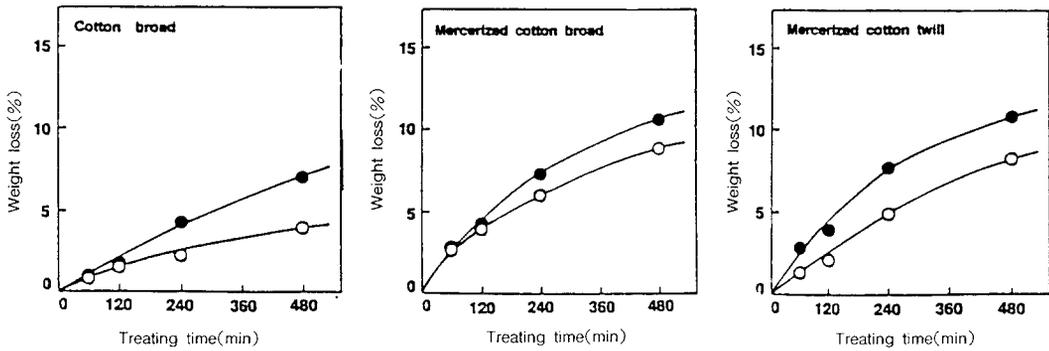


Fig. 6. Rate of weight loss of cotton broad, mercerized broad and mercerized twill fabrics, continuously or repeatedly treated with cellulase. Continuously-treated(○) ; repeatedly-treated(●). Treating condition ; pH 4.5, concentration 10 g/L, liquor ratio 1 : 50, temperature 50°C.

3.4 處理溫度

240분간 연속처리한 브로드, 머셔화 브로드 및 트윌綿과 레이온의 減量에 미치는 온도의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 시료 어느것도 50~60°C에서 최대값을 보이고 있으며 60°C를 넘어서면 급하강

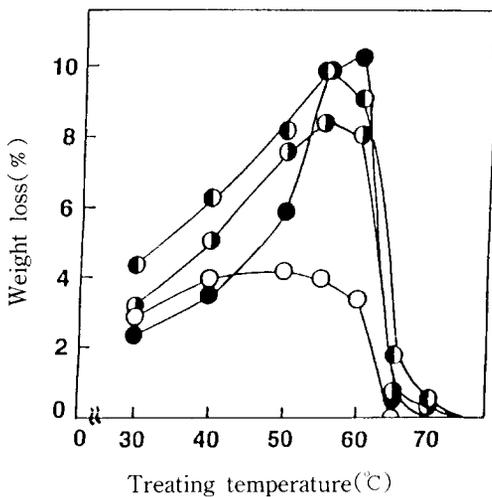


Fig. 7. Rate of weight loss of various fabrics continuously treated with cellulase at different temperatures. Cotton broad(○) ; mercerized cotton broad(●) ; mercerized cotton twill(●) ; rayon(●). Treating condition ; pH 4.5, concentration 4g/L, treating time 240min, liquor ratio 1 : 50.

하여 減量은 거의 일어나지 않고 있다. 브로드면의 경우 30~60°C의 넓은 온도범위에서 셀룰라아제의 활성이 일어나기 때문에 減量의 최적온도를 찾기는 어렵다. 머셔화 브로드綿은 55°C에서 최대를 나타내고 있으며 조직이 상이한 트윌綿보다 어느 온도에 있어서도 減量률이 훨씬 높다. 이것은 앞서 살펴본 바와 같이 트윌綿 조직내로의 셀룰라아제 침투속도가 브로드綿보다 느리기 때문으로 이해할 수 있다. 한편 레이온은 브로드綿에 비해 얇은 직물임에도 불구하고 저온에서 처리했을 때는 오히려 낮은 減量率을 보였다. 그러나 고온으로 갈수록 급상승하여 55~60°C에서 최대피크를 나타내면서 브로드綿보다 높은 減量率을 보였다.

한편 최고의 감량효과를 보이는 50°C와 60°C에서 처리한 시료들은 서로 상이한 촉감을 나타내었다. 즉 50°C에서 처리한 시료의 경우 시료의 종류에 관계없이 표면의 毛羽가 적당히 제거된 후의 클린감을 느낄 수 있었는데 반하여 60°C 이상에서 처리한 시료는 촉감이 매우 거칠어져 옷감으로 사용할 수 없을 정도였다. 이러한 결과로 미루어 보아 본 연구목적에 부합되는 태를 만들어 내는 것은 50°C에서의 셀룰라아제 처리였다.

Fig. 8은 여러가지 온도에서 셀룰라아제로 120분-120분간 반복처리한 브로드, 머셔화 브로드 및 머셔화 트윌綿과 레이온의 감량속도곡선을 나타낸 것이다. 어느 시료에 있어서도 55°C에서 최고의 減量率을 보이고 있는데 Fig. 7의 연속처리에서 머셔

화 브로드綿이 머서화 트윌綿보다 높은 감량률을 보인 데 반하여 반복처리에서는 머서화 트윌綿이 머서화 브로드綿보다 높은 값을 보이고 있다. 이것은 연속처리에서는 트윌綿이 두꺼운 조직이기 때문에 감량률이 떨어졌으나 새로운 효소액의 침투를 일으키는 반복처리에서는 트윌綿의 1차벽 비결정영역이 브로드綿보다 많아 일단 공격되기 시작한 후에는 셀룰라아제의 원활한 침투가 가능해져 減量率이 상대적으로 증가하는 것으로 여겨진다.

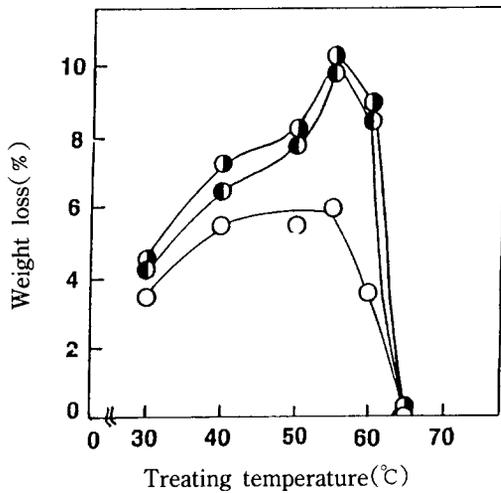


Fig. 8. Rate of weight loss of various fabrics repeatedly treated with cellulase at different temperatures. Cotton broad(○); mercerized cotton broad(●); mercerized cotton twill(●). Treating condition; pH 4.5, concentration 4g/L, treating time 120min(2 cycles). liquor ratio 1 : 50.

3.5 界面活性劑의 添加

음이는 계면활성제 SLS를 농도별로 셀룰라아제 액에 첨가한 상태의 브로드綿의 減量率에 미치는 활성제의 영향을 Fig. 9에 나타내었다. SLS의 농도가 증가할수록 減量率은 낮아지고 있으며, 또한 처리시간이 길어지더라도 더 이상의 減量효과를 보이지 않고 있다. 이것은 계면활성제가 섬유내 결정 및 비결정영역으로 침투하여 마치 막으로 둘러싼 듯한 계면흡착상태를 이룸으로써 셀룰라아제의 활

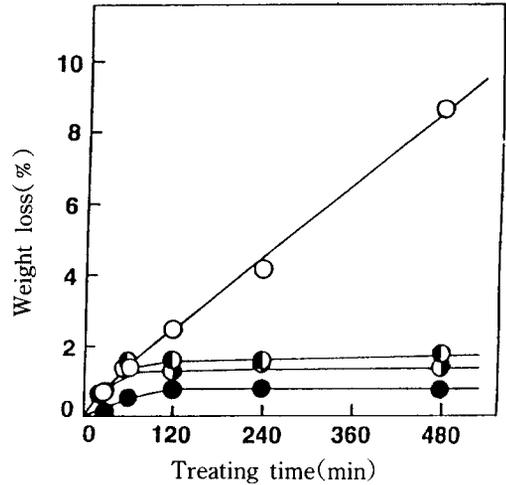


Fig. 9. Rate of weight loss of cotton broad treated with cellulase in the presence of SLS. Non-surfactant(○); 1g/L(●); 2g/L(●); 3g/L(●). Treating condition; pH 4.5, concentration 4g/L, liquor ratio 1 : 50, temperature 50°C.

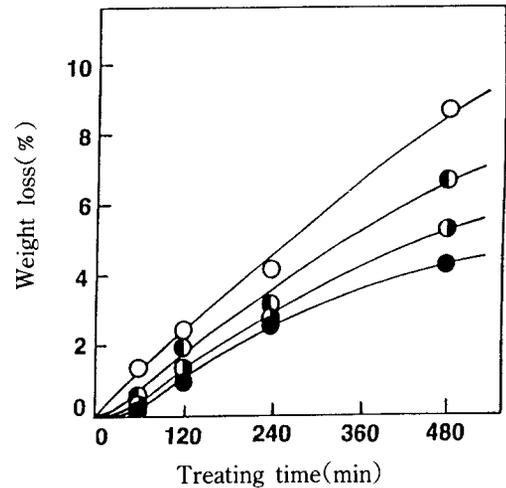


Fig. 10. Rate of weight loss of cotton broad treated with cellulase in the presence of DTAB. Non-surfactant(○); 0.05g/L(●); 0.2g/L(●); 0.5g/L(●). Treating condition; pH 4.5, concentration 4g/L, liquor ratio 1 : 50, temperature 50°C.

성을 억제한 것으로 여겨진다.

Fig. 10은 양이온 계면활성제 DTAB의 첨가영향을 나타낸 것이다. 활성제의 농도증가와 더불어 減量率은 저하하고는 있으나 처리시간에 따른 감량의 평형은 나타나지 않고 있다. SLS와의 減量억제효과를 비교하면 첨가농도의 상대적인 차이는 있으나 대체로 SLS에는 미치지 못하고 있다.

Fig. 11은 비이온 계면활성제 Triton X-100의 효과를 나타낸 것이다. 첨가에 의한 감량효과는 약간 보여지고는 있으나, Triton X-100의 농도에는 관계없이 처리시간에 따라 거의 동일한 감량률을 보여 농도증가에 따른 효과는 거의 나타나고 있지 않다. Triton X-100이 앞서의 이온성 계면활성제보다 셀룰라아제 활성의 억제효과가 떨어지는 이유에 대해서는 명백히 설명하기는 어려우며 급후 계속적인 연구가 필요하다.

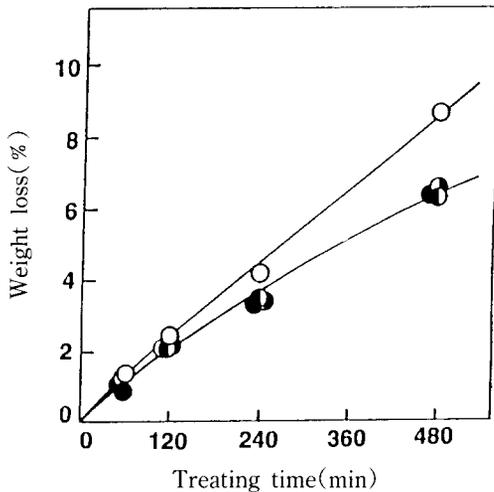


Fig. 11. Rate of weight loss of cotton broad treated with cellulase in the presence of Triton X-100.

Non-surfactant(○) ; 1g/L(◐) ; 2g/L(●) ; 3g/L(●). Treating condition ; pH 4.5, concentration 4g/L, liquor ratio 1 : 50, temperature 50°C.

4. 結 論

브로드, 머서화 브로드 및 머서화 트윈綿과 레이온의 4종류의 織物에 대한 셀룰라아제 처리시간,

농도 및 온도, 염색전후의 셀룰라아제 처리, 연속 및 반복처리, 계면활성제 첨가에 따른 減量率을 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 머서화綿이 未머서화綿보다 감량효과가 컸다. 효소의 처리시간 및 농도증가와 더불어 셀룰라아제에 의한 감량률은 증대하였으며 50°C, 240분간의 처리에서 적당한 減量과 毛羽가 제거된 클린감이 있는 태의 직물이 얻어졌다.
2. 염색후의 처리시간이 염색전의 처리보다 減量率이 낮은 것은 염료-효소 착체의 형성에 의해 효소의 활성을 저하시켰거나 혹은 1,4-β-D-갈루코시드 결합을 둘러싸서 셀룰라아제의 공격을 막아줌으로써 가수분해 억제효과를 나타낸 것이라 추정된다.
3. 브로드 및 머서화 브로드綿 어느것도 반복처리가 연속처리에 비하여 높은 감량효과를 보였다.
4. 음이온 및 양이온 계면활성제의 첨가는 減量의 억제효과를 상당히 나타내고 있으며, 농도증가에 따른 감량효과는 다른 양상을 보였다. 비이온 계면활성제에서는 감량의 억제나 농도증가에 따른 감량효과는 그다지 보여지지 않았다.

參 考 文 獻

1. 川畑弘人, 土屋明人, 染色工業(日) 38, 47(1990).
2. 山岸正昭, 加工技術(日), 23, 146(1988).
3. 谷田治, 染色工業(日), 37, 122(1989).
4. 柳長美, 田中康子, 脇田登美司, 纖維學會誌(日), 48, 191(1992).
5. 北野道雄, 加藤八郎, 大野博, 横山繁, 纖維加工(日), 43, 101(1991).
6. 박정아, 박정영, 윤남식, 임용진, 한국염색가공학회지, 3, 215(1991).
7. 河村晴夫, 脇田藤美司, 京都工藝纖維大學アパレル科學研究センター研究報告, 8, 99(1989).
8. 河村晴夫, 脇田藤美司, 京都工藝纖維大學アパレル科學研究センター研究報告, 9, 75(1991).
9. K. M. Paralikar and S. P. Bhatwadekar, J. Appl. Polym. Sci., 29, 2578(1984).
10. B. Focher, A. Mazetti, and M. Cattaneo, J. Appl. Polym. Sci., 26, 1988(1981).

11. B. Focher, A. Marzetti, and V. Sarto, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 3329(1984).
12. R. Mori, T. Haga, and T. Takagishi, J. Appl. Polym. Sci., **45**, 1869(1992).
13. R. Mori, T. Haga, and T. Takagishi, J. Appl. Polym. Sci., **48**, 1223(1993).
14. 中西藤司夫, 染色工業(日), **38**, 12(1990).