

〈연구논문(학술)〉

## 액체암모니아, 수산화나트륨, 수산화나트륨/액체암모니아 처리한 면의 염색성

배소영 · 이문철\* · 김홍성 · 이영희 · 김경환

부산대학교 공과대학 섬유공학과  
\*경성대학교 이과대학 의류학과  
(1994년 4월 25일 접수)

## Dyeing Behavior of Cotton Fibers Treated with Liquid Ammonia, NaOH, and NaOH/Liquid Ammonia

So Yeung Bae · Mun Cheul Lee\* · Hong Sung Kim Young Hee Lee  
and Kyung Hwan Kim

*Dept. of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*  
*\*Dept. of Clothing and Textiles, Kyungsoong University, Pusan 608-736, Korea*

(Received April, 25 1994)

**Abstract**—Cotton fiber and NaOH-mercerized cotton fiber had been treated by liquid ammonia and were dyed with two direct dyes, C.I. Direct Red 2 and Blue 1.

The effect of the treatment on the rate of dyeing, dye adsorption isotherm, and affinity were studied. The rate of dyeing was increased in the order of NaOH-mercerized > NaOH/liquid ammonia-treated > liquid ammonia-treated > Untreated cotton irrespective of kind of dyes. The rate of dyeing for NaOH-treated fiber considerably increased, whereas liquid ammonia-treated or NaOH/liquid ammonia-treated did not because the structural transformation was not enough for the dyes to penetrate easily into the liquied ammonia-treated cottons.

The time of half-dyeing was considerably reduced by mercerizing with NaOH, but lengthened by liquid ammonia treatment because of increased equilibrium dye exhaustion especially in dyeing with C.I. Dierect Red 2. In spite of a short time of the ammonia treatment for 4 seconds, the equilibrium exhaustions of both of direct dyes, C.I. Direct Red 2 and C.I. Direct Blue 1, were increased in proportion to internal volume of treated cotton under a condition of fixed affinity.

### 1. 서 론

면을 비롯한 셀룰로오스계 직물의 구김저하를 방지할 목적으로 일반적으로 수지가공이 실시되고 있는 것은 잘 알려져 있다. 그러나 수지가공정에서의 강도의 저하가 문제되어 수산화나트륨 등의 알칼리처리에 의한 머서화가 실시되어 왔으나 섬유가 뻣뻣하며 또한 세탁 후에도 여러번 문지르면 까실까실한 태가 되어 버리는 결점이 대두되고 있다. 최근 면의 Super Soft화로서 종래에 없던 태의

탁월한 유연성, 드레이프성이 풍부한 성질을 부여하여 고급감을 갖게끔 하는 액체암모니아 처리에 관심이 집중되어 왔다.

액체암모니아 처리에 관한 연구는 면섬유의 미세구조<sup>1,7)</sup>, 면직물의 역학적 특성<sup>8,9)</sup> 및 형태안정성<sup>10)</sup>, 그리고 양모섬유의 역학적 성질<sup>11)</sup>, 형태변화<sup>12)</sup> 및 염색성<sup>13,14)</sup> 등의 분야에 많이 이루어져 왔다. 이 중 면섬유나 직물의 액체암모니아 처리에 의해 비결정 영역이 증대함에도 불구하고 처리시료의 액체암모니아의 제거방법에 따라 염색성은 달라지

며, 특히 습열증발에 의한 제거는 오히려 염색성을 저하시킨다는 보고가 있어, 염색 거동이 섬유의 미세 구조변화를 반영하고 있다는 것은 명백하다<sup>15)</sup>.

지금까지 이루어진 액체암모니아 처리 면섬유의 염색에 관한 연구는 극소수에 지나지 않으며, 또한 이들 연구도 주로 액체암모니아 처리와 수산화나트륨 머서화시료를 비교한 정도가 대부분이다. 아울러 국내에서는 액체암모니아 처리에 관한 연구가 처리설비나 경제적인 여건의 어려움 때문에 현재까지 전무에 가까운 실정이다.

따라서 본 연구에서는 액체암모니아 처리면의 미세구조 및 물성변화에 대한 전보<sup>16)</sup>의 보고에 이어 Nisshinbo (Japan)에서 가동중인 실용화 장치를 사용하여 면섬유 및 수산화나트륨 머서화 면섬유에 액체암모니아 처리한 시료들을 2종류의 직접 염료로 염색하여 염색속도, 염색평형 및 친화력의 변화를 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시료 및 시료의 처리

면섬유를 에탄올 및 벤젠으로 각각 10시간 속스레 추출한 후 증류수로 반복 세정, 실온 건조한 것을 실험용 시료로 하였다. 또한 비교시료로서 수산화나트륨(이하 NaOH라 함) 머서화 면섬유를 사용하였다. 액체암모니아 처리는 정제 면섬유 및 NaOH 머서화 면섬유를 Nisshinbo에서 현재 가동 중인 실용화 장치를 사용하여 무긴장하에서 2초간 행한 후 암모니아의 제거는 증발법에 의하였다. 이 처리는 2회 반복하여 행하였다. 또한 NaOH 머서화는 무긴장하에 실시하였으며, 이들의 처리에 대한 상세는 전보<sup>16)</sup>와 같다.

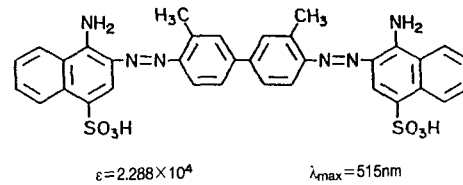
### 2.2 염료 및 염색조건

미처리 및 처리 면섬유의 염색실험에 사용한 염료는 2종류의 직접염료, C.I. Direct Red 2 및 Blue 1로서 모두 특급시약(Tokyo kasei, Japan)을 그대로 사용하였다. 이들 염료의 구조식과 25% 피리딘 수용액 중에서의 분자흡광계수  $\epsilon$  및 최대흡수파장  $\lambda_{max}$ 를 Table 1에 나타내었다. 염색속도실험은 전

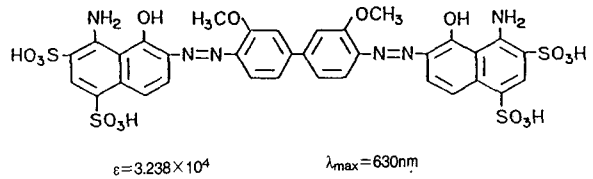
해질로서 NaCl  $5 \times 10^{-2}$  mol/l를 첨가하여 염료농도  $2 \times 10^{-4}$  mol/l의 염욕에서 욕비 1 : 1000, 온도 60°C에서 소정시간 염색하였다. 염색 후 시료를 25% 피리딘 가열수용액으로 4~5회 반복추출하여 비색정량에 의해 염착량을 구하였다.

Table 1. Chemical Structures of dyes used in this study

#### C. I. Direct Red 2



#### C. I. Direct Blue 1



평형염착량은 두 염료 모두 60°C에서 120시간 염색하여 얻어진 염색물로부터 피리딘 추출에 의해 비색정량하였다. 흡착 등온선은 초기염색농도  $1 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$  mol/l의 범위에서의 염착량  $[D]_t$ 와 잔욕의 농도  $[D]_s$ 로부터 구하였다.

### 2.3 친화력의 산출

$$-\Delta\mu^* = RT \ln \left( \frac{[D]_t \cdot [Na]_t^z}{V^{z+1}} \right) - RT \ln [D]_s \cdot [Na]_s^z$$

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

$-\Delta\mu^*$  : 친화력 (mol/kcal)

$[D]_t$  : 염착량 (mol/kg)

$[Na]_t$  : 섬유상의  $Na^+$  농도 (mol/kg)

$[D]_s$  : 잔욕의 염료농도 (mol/l)

$[Na]_s$  : 염욕중의  $Na^+$  농도 (mol/l)

$z$  : 염료분자의 술폰산기수

- V : 섬유의 유효체적( $\ell\text{kg}$ )
- R : 기체상수
- T : 절대온도

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 염색속도

미처리 및 액체암모니아, NaOH, NaOH/액체암모니아 처리한 면섬유를 물에 충분히 적신후 C.I. Direct Red 2로 염색한 경우의 염색속도곡선을 Fig. 1에 나타내었다.

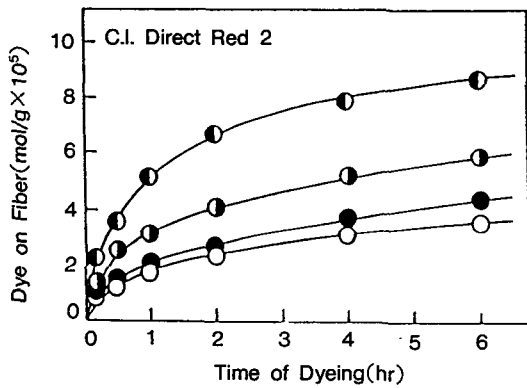


Fig. 1. Rate of dyeing of cotton fibers treated with liquid ammonia, NaOH and NaOH/liquid ammonia. Dyeing was carried out with C.I. Direct Red 2 at 60°C : untreated (○), liquid ammonia(●), NaOH(◐), NaOH/liquid ammonia(◑).

염색초기에 있어서 처리시료 모두 미처리에 비하여 염착속도가 증대하였다. 처리의 종류에 따른 염착속도를 비교하면 NaOH 머서화시료의 경우 미처리에 비하여 약 3배의 현저한 염착량의 증대를 보이고 있으며, 그 다음으로는 NaOH/액체암모니아 처리, 그리고 액체암모니아 처리는 미처리에 비하여 약간의 염착량이 증대하였다. 특히 NaOH 머서화시료에 있어서의 이러한 염색성의 증대는 섬유의 비결정부분의 구조이완에 의한 것으로서 염색에 관여하는 비결정부분의 유효체적이 증대한 것임을 강력히 시사하고 있다. 그러나 액체암모니아 처리에 의한 염착량의 증대가 그다지 보여지지

않았는데, 이와 같이 전처리제로서 서로 다른 염색거동을 나타내고 있는 것은 면섬유의 비결정부분의 구조이완에 있어서는 공통적인 작용을 하고 있으나 염료 등이 침투가능한 영역의 크기 혹은 영역량에 차이가 있다고 생각되어진다. Roussele 등<sup>6)</sup>은 비결정영역의 구조변화와 관련해서 D<sub>2</sub>O 흡수에 의한 비결정 영역의 반응성을 조사한 결과, NaOH 머서화나 액체암모니아 처리 어느 경우든 내부구조이완이 커 D<sub>2</sub>O 반응성이 높아졌다고 보고하였다.

따라서 위 실험결과를 적절히 설명하기 위해서는 면섬유의 미세구조에 있어서 lateral order를 생각해 볼 필요가 있다. 면섬유는 셀룰로오스 분자사슬이 모여 그 미세구조를 형성하고 있는데, 어느 부분은 셀룰로오스 분자가 서로 밀접하여 완전한 결정을 형성하고 있는 반면에, 부분적으로는 lateral order는 높지만 일부 구조가 흩어린 영역도 존재하고 있다. 즉 면섬유는 lateral order가 높은 영역의 양이 많아 물이나 염료분자가 들어갈 수 있는 비결정영역은 대단히 작다. 따라서 면의 NaOH 머서화는 셀룰로오스 I 결정으로부터 셀룰로오스 II 결정으로의 구조변화와 동시에, lateral order가 낮은 영역을 증가시켜 물, 염료 및 수지 등이 들어갈 수 있는 부분을 많아지게 하고 비결정영역의 구조도 한층 이완시켜 염착속도 향상에 기여한다고 보며, 결과적으로 NaOH로 처리한 경우는 D<sub>2</sub>O흡수 반응성에 대응하여 염착량은 증대한다고 생각되어진다.

반면 액체암모니아 처리한 경우에 있어서 염착속도의 증가가 미처리와 비교해 그다지 크지 않은 것은 액체암모니아 처리에 의해 흡수성은 증가하나 흡수성은 거의 변화가 없었다는 전보<sup>6)</sup>의 결과에서도 잘 나타나고 있듯이 액체암모니아의 강력한 팽윤력에 의해 섬유의 피브릴간의 수소결합뿐만 아니라 피브릴내의 수소결합까지도 분열시켜 전체적인 결정화도는 감소하여 물이 들어갈 수 있는 비결정구조는 현저히 증대하지만 이 부분에는 분자량이 큰 염료와 같은 화합물은 도저히 들어갈 수 없는 구조, 환언하면 액체암모니아 처리에 의해 생성된 pore에 있어서 염료분자가 쉽게 침투할 정도의 크기나 구조로 되어있지 않은 때문이라 여겨진다.

한편 NaOH/액체암모니아 처리한 경우는 미처리보다 염색속도가 증대하였으나 NaOH 단독 처리한 시료에 비하여 염착량은 상당히 저하하였다. 이것은 셀룰로오스의 미세구조 측면에서 보면 NaOH 머서화후 액체암모니아 처리가 머서화 셀룰로오스의 셀룰로오스 II 결정구조를 부분적으로 셀룰로오스 III 결정으로 변형시킴으로써 셀룰로오스 II 결정뿐만 아니라 셀룰로오스 III 결정이 혼재된 구조를 가지게 하며, 또한 비결정영역 구조에 있어서도 흡습성이나 흡수성이 액체암모니아 단독 처리와 NaOH 머서화의 중간의 값<sup>10)</sup>을 나타낸 것으로부터 알 수 있는 바와 같이 액체암모니아 처리에 의한 pore의 크기가 NaOH 처리시료에 비하여 작아진 결과로 해석된다.

Fig. 2는 C.I. Direct Blue 1으로 염색한 경우의 염색속도곡선을 나타낸 것으로서 미처리에 비하여 여러가지 처리한 시료, 특히 NaOH 머서화 시료는 염색속도가 대단히 빨라 염색시간 2시간 부근에서 거의 평형에 도달하여 염색속도의 현저한 증대가 보여졌다. 이러한 결과는 Direct Red 2의 염색속도결과와 거의 같은 경향을 보이고 있으며, 또한 염료의 종류에 따른 염색속도에는 그다지 영향을 미치지 않는 것으로 생각되어진다.

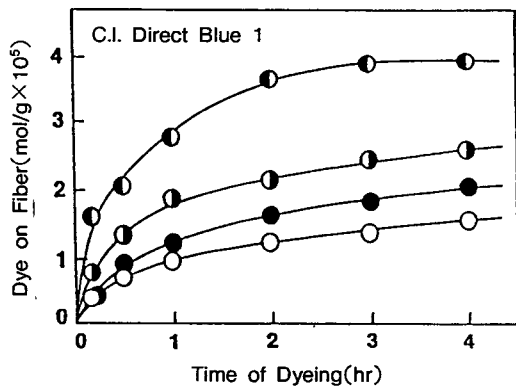


Fig. 2. Rate of dyeing of cotton fibers treated with liquid ammonia, NaOH and NaOH/liquid ammonia. Dyeing was carried out with C.I. Direct Blue 1 at 60°C (for key see Fig. 1).

Fig. 3은 미처리, 여러가지 처리한 면의 C.I. Direct Red 2에 있어서의  $t^{1/2}$ 과  $C_t/C_\infty$ 의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 염색초기에

있어서는 모두 직선관계를 나타내고 있으며 섬유중으로의 염료의 이동이 얼마나 용이한가의 척도가 되는 겉보기 확산계수에 상당하는 직선의 기울기는 NaOH머서화에 있어서는 높은 반면 NaOH/액체암모니아 처리는 미처리와 거의 동일직선상에 있으며 액체암모니아 처리는 오히려 미처리보다 낮은 기울기를 나타내고 있다. 또한 처리면의 염색속도와 관련하여 C.I. Direct Red 2 및 Blue 1에 대한 반염시간을 Table 2에 나타내었다.

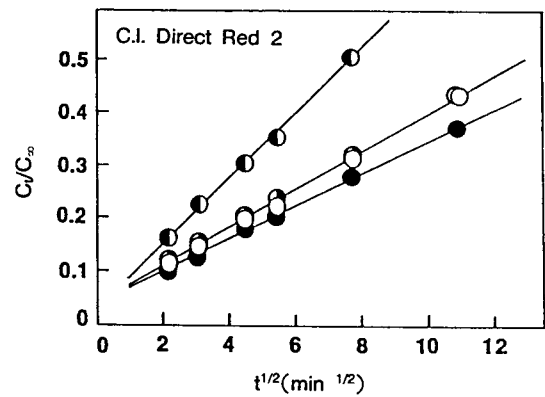


Fig. 3. Relationship between  $t^{1/2}$  and  $C_t/C_\infty$  of cotton fibers treated with liquid ammonia, NaOH and NaOH/liquid ammonia. Dyeing was carried out with C.I. Direct Red 2 at 60°C (for key see Fig. 1).

Table 2. Time of half-dyeing of direct dyes on cotton fibers treated with liquid ammonia, NaOH and NaOH/liquid ammonia

Treatment	Time of half-dyeing, $t_{1/2}$ (min)	
	C. I. Direct dyes	
	Red 2	Blue 1
Untreated	167	66
Liquid ammonia	226	69
NaOH	59	16
NaOH/liquid ammonia	165	54

Table 2에서 보는 바와 같이 염료에 따라 다소간의 차이는 있으나 전반적으로 보아 NaOH 머서화한 경우는 현저하게 반염시간이 감소한 반면 액체암모니아 처리, 특히 액체암모니아 단독 처리한

경우는 오히려 반염시간이 미처리에 비하여 길어졌다. 이것은 이후의 염색평형에서 논하는 바와 같이 미처리에 비하여 액체암모니아 처리한 시료가 평형염착량이 현저히 증대하여 그 상대적인 값  $C_i/C_\infty$ 이 작아진 데에 기인하는 것이라 여겨진다.

### 3.2 염색평형

액체암모니아, NaOH 머서화 및 NaOH/액체암모니아 처리한 면을 C.I. Direct Red 2로 염색하여 얻어진 흡착등온선을 Fig 4에 나타내었다.

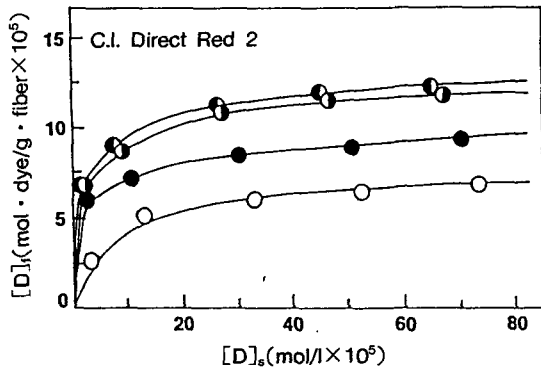


Fig. 4. Adsorption isotherm of C.I. Direct Red 2 on cotton fibers treated with liquid ammonia, NaOH and NaOH/liquid ammonia at 60°C (for key see Fig. 1).

그림에서 알 수 있듯이 극히 단시간의 액체암모니아 단독 처리에 의해서도 미처리에 비하여 평형염착량이 증대하였으며, NaOH 머서화에 의한 평형염착량 증대효과는 한층 현저하게 나타났다. 이와 같은 현상은 NaOH 머서화에 의한 팽윤구조, 특히 pore의 크기 및 양 어느 것도 액체암모니아 처리시료의 그것보다 증대하여 염료의 침투를 보다 용이하게 할 뿐만 아니라 흡착영역도 현저히 증대하였음을 시사하고 있다. 한편 NaOH/액체암모니아 처리는 NaOH 머서화와 거의 같은 값을 보이고 있는데, 이것은 pore의 크기를 크게하고 pore의 양을 증가시킨 NaOH 머서화한 후에 다시 액체암모니아 처리를 함으로써 크기가 작은 pore로 바뀌어 염료의 침투는 느리지만 최종적인 염료의 흡착량에는 변화가 없는 것으로부터 보아 섬유

내부에는 이러한 작은 pore의 수가 많이 생성됨으로써 결국, pore의 양은 변화하지 않았음을 나타내고 있다. 따라서 액체암모니아 단독처리나 NaOH 머서화 후의 액체 암모니아 처리는 특히 염색속도에 현저한 영향을 미침을 알 수 있으며, NaOH 머서화 시료에 비하여 염색속도나 평형염착량의 면에서 보다 불리한 입장에 있다고 볼 수 있다.

그러나 형태안정성의 면에서 NaOH 머서화시료에 비하여 우수한 성질을 지닌다는 것은 전보<sup>10)</sup>에 이미 보고한 바 있다.

### 3.3 겉보기 표준친화력

Fig. 5는 흡착등온선으로부터 이들의 값( $[D]_i$ ,  $[D]_s$ )에 각각 대수를 취하여 플롯한 결과를 나타낸 것이다. 미처리, 액체암모니아, NaOH 머서화 및 NaOH/액체암모니아 처리한 경우 모두  $\log[D]_i$ 와  $\log[D]_s$ 의 직선관계를 나타내어 명백히 Freundlich 흡착등온식의 관계를 잘 나타내고 있다. 각 농도에 대한 염착량의 크기를 정성적으로 친화성의 척도라 생각하면 미처리에 비하여 처리시료 모두 높은 값을 보이고 있어 염색성이 향상됨을 시사하고 있다.

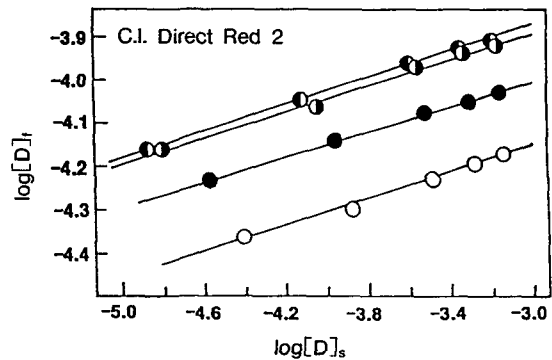


Fig. 5. Relationship between  $\log[D]_i$  and  $\log[D]_s$  of cotton fibers treated with liquid ammonia, NaOH and NaOH/liquid ammonia. Dyeing was carried out with C.I. Direct Red 2 at 60°C (for key see Fig. 1).

액체암모니아, NaOH 머서화 및 NaOH/액체암

모니아 처리한 면을 C.I. Direct Red 2 및 Blue 1로 평형염색하여 얻어진  $[D]_r$  및  $[D]_b$ 로부터 계산한 겉보기 표준친화력과 유효체적을 Table 3에 나타내었다. 미처리 및 처리시료 모두 유효체적을 0.22 l/kg<sup>17)</sup>으로 가정한 경우와, 3종류의 처리에 의한 비결정화도의 증가에 따른 유효체적의 증대를 고려하여 NaOH 머서화 시료의 유효체적인 0.26 l/kg<sup>17)</sup>으로 각각 계산한 경우 어느쪽도 친화력은 염료의 종류에 관계없이 처리에 의해 증가하였으며, 친화력의 크기는 NaOH 머서화>NaOH/액체암모니아 처리>액체암모니아 처리>미처리의 순으로 나타났다. 한편, Marshall 등<sup>18)</sup>은 표백면, 표백한 NaOH 머서화면, 비스코스 레이온 및 큐프라암모늄 레이온의 4종류의 셀룰로오스계 섬유를 여러가지 직접염료로 평형염색하여 얻어진  $[D]_r$  및  $[D]_b$ 로부터 각 섬유의 유효체적을 고려하여 친화력 등을 구한 결과, 친화력과 염색율은 어느 염료에 있어서도 4종류의 섬유가 거의 같은 값을 나타내었다고 보고하였다. 따라서 본 연구에 있어서도 처리에 따른 친화력이 미처리 시료와 같다고 가정할 경우 계산된 유효체적의 크기는 NaOH 머서화>NaOH/액체암모니아>액체암모니아 처리순으로 나타났다. 이들 처리 시료간의 체적변화를 역시 Fig 4에서 보인 평형흡착량의 거동과 매우 잘 일치하고 있다. 이 결과는 친화력이 일정할 경우 평형흡

착량은 팽윤에 따른 섬유내부의 유효체적에 비례한다는 것을 나타내고 있다.

그러나 실제 팽윤에 의해 섬유내부의 유효체적이 증가하게 되면 섬유분자간의 결합(inter-molecular bond)이 부분적으로 끊어져 결합의 수가 감소하게 되고 따라서 회합하지 못한 자유기(unbound free group)에 의하여 염료의 친화력도 다소간 증가할 것으로 유추되므로 사실 NaOH 머서화와 액체암모니아 처리에 의한 염료의 흡착거동은 섬유에 대한 염료의 화학적 친화력과 섬유의 유효체적의 변화에 따르는 흡착의 물리적량 양쪽 모두를 인자로하여 변화할 것이다. 그러므로 흡착 거동에 미치는 이들 인자간의 영향력 비교는 소각 X선 산란 분석 등에 의한 미세구조 변형에 따른 정확한 유효체적의 크기를 고찰하는 연구가 추후 이루어져야 할 것이다.

#### 4. 결 론

정제 면섬유와 무긴장하에서 NaOH 머서화한 면섬유를 Nisshinbo에서 가동중인 실용화 장치를 사용하여 액체암모니아 처리하였다. 이들 처리시료를 2종류의 직접염료 C.I. Direct Red 2 및 Blue 1로 염색하여 염색속도, 염색평형 및 친화력을 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

Table 3. Affinities of direct dyes and internal volumes of cotton fibers treated with liqued ammonia, NaOH and NaOH/liquid ammonia

Treatment	$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)*		Internal volume( $\ell$ kg)**	
	C. I. Direct dyes		C. I. Direct dyes	
	Red 2	Blue 1	Red 2	Blue 1
Untreated	7.71	9.14	0.22	0.22
Liquid ammonia	8.45 (8.13)	9.99 (9.45)	0.33	0.29
NaOH	9.11 (8.78)	11.06 (10.51)	0.47	0.40
NaOH/liquid ammonia	9.02 (8.69)	11.01 (10.46)	0.45	0.39

Dyeing was done in dye bath of liquor ratio 1 : 1000 at 60°C.

\*calculated with fixed internal volume of 0.22  $\ell$ kg

Parenthesis is calculated with a value of internal volume of 0.26  $\ell$ kg.

\*\*calculated with fixed affinity, 7.71 kcal/mol or 9.14 kcal/mol.

1. 염색초기에 있어서 염색속도의 크기는 NaOH 머서화> NaOH/액체암모니아 처리> 액체암모니아 처리>미처리의 순으로 나타났으며 염료의 종류에 따른 차이는 거의 나타나지 않았다. 미처리에 비하여 NaOH 머서화시료에서 현저히 염색속도가 증가한 반면 액체암모니아 또는 NaOH/액체암모니아 처리가 증가효과를 그다지 보이지 않은 것은 액체암모니아 처리에 의해 섬유내의 내부구조이완이 커졌지만 염료가 빠르게 침투할 만큼의 pore의 크기를 가진 구조로는 되지 않았다고 추정된다.

2. 반염시간은 염료에 따라 다소간의 차이는 있으나 NaOH 머서화한 경우는 현저하게 반염시간이 감소한 반면 액체암모니아 처리, 특히 액체암모니아 단독 처리시 평형염착량의 현저한 증대로 오히려 반염시간이 미처리에 비하여 길어졌다.

3. 단시간의 액체암모니아 처리로 평형염착량이 증가하였으며, NaOH 머서화에 의한 평형염착량 증가효과는 현저하였다. 또한 NaOH/액체암모니아 처리한 것이 NaOH 머서화와 비슷한 증가효과를 나타낸 것으로 보아 머서화후 액체암모니아 처리 하더라도 pore의 양에는 변화가 없다고 여겨진다.

4. 유효체적을 0.22 ℓkg 혹은 0.26 ℓkg이라 가정하여 구한 겉보기 친화력은 염료의 종류에 관계없이 어느 처리에 의해서도 미처리면보다 증가하여 염색성이 향상되었으며, 처리섬유에 대한 염료의 화학적 친화력이 동일하다고 가정하면, 평형흡착량의 증대에 따른 염색성의 향상은 섬유의 유효체적의 증가에 기인하는 것으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

1. K. Brederbeck, *Textilveredlung*, 13, 271(1978).
2. K. Brederbeck, *Textilveredlung*, 13, 498(1978).
3. K. Brederbeck and A. Blucher, *Melliand Textilb.*, 72, 446 (1991).
4. M. Lewin and L. G Roldan, *J. Polymer Sci., Part C*, 36, 213(1971).
5. S. N. Pandey and P. Nair, *Text. Res. J.*, 45, 648 (1975).
6. M. A. Rousselle et al., *Text. Res. J.*, 46, 304 (1976).
7. T. H. Calamari, S. P. Schreiber, A. S. Cooper, and W. A. Reeves, *Text Chem. Color.*, 3(10), 234(1971).
8. K. Brederbeck, *Melliand Textilb.*, 60, 1027(1979).
9. M. L. Nelson, C. B. Hassenboehlwe, JR., F. R. Andrews, and A. R. Markezich, *Text Res. J.*, 46, 872(1976).
10. S. A. Heep, *Text. Inst. Industry*, 6, 387(1978).
11. J. M. D. Pitts, *J. Text. Inst.* 67, 12(1976).
12. J. M. D. Pitts, *J. Text. Inst.* 67, 72(1976).
13. L. B. Cheek and C. M. Chiasson, *Text, Chem, Color.*, 13, 23(1981).
14. T. Wakida, M. Lee, Y. Sato, and Y. Yanai, *J. Soc. Dyers Colour.*, 109 393(1993).
15. K. Brederbeck and R. Beckmann *Melliand Textilb.*, 59 137(1978).
16. 배소영, 이문철, 김홍성, 이영희, 김정환, 한국 염색가공학회지, 6, 151(1994).
17. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", 2nd Ed., Oliver & Boyd, London, 1954; 高島直一譯, 「染色の物理化學」, pp. 198, 丸善, 東京, 1957.
18. W. J. Marshall and R. H. Peters, *J. Soc. Dyers Colour.*, 63, 446(1947).