

〈染色加工技術〉

탄소섬유의 착색법

박 병 기

전북대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서 론

탄소 섬유란 높은 강도, 높은 탄성을 등을 갖고 있는 소재로서, 복합 재료에 이용되고 있다. 최근에는 스포츠 용품에 대해서도 장식성이 필요한 시대가 되어서 탄소 섬유도 착색할 필요가 있게 되었다.

일반 의류용 섬유를 염색할 때 염료가 섬유를 구성하는 분자에 단분자상으로 흡착한다. 섬유란 사실상 투명하기 때문에 빛이 섬유 내부에 흡착된 염료까지 도달하고, 염료는 빛을 흡수하여 발색한다. 그러나 탄소 섬유의 색은 검고, 빛이 섬유 내부까지 미치지 못하기 때문에 만약 탄소 섬유에 염료를 흡착시키더라도 염료는 발색하지 않게 된다.

한편 검은 탄소 섬유를 표백해서 백색으로 만들기 위해 예를 들어 불소와 반응시키면 검은 탄소 섬유가 백색이 되기는 하지만, 이 불소와 반응한 탄소섬유는 대단히 부서지기 쉬워서, 섬유로 사용할 수 없게 된다. 따라서 탄소섬유는 검은 색 그대로 착색시키지 않으면 안된다. 즉 탄소 섬유는 섬유의 표면에 도료와 같은 색소 층을 붙여서 착색하게 된다.

예를 들어 도료에 의한 착색과 면 염색의 근본적인 차이를 검토해 보면 면은 염료의 농도에 따라 짙은 색이나 옅은 색으로 염색할 수 있지만, 탄소 섬유의 도료에 의한 착색은 담색이나 농색이나 탄소 섬유의 기본 검정 색을 은폐할 뿐 일정 양의 도막 층이 필요하게 되고 도막의 색은 그대로 섬유의 색이 된다.

탄소 섬유를 착색하려면 탄소 섬유의 바깥 면에 색소를 부착시키던가 색소를 포함하는 색소 층을

접착시킨다. 착색방법을 크게 분류하면 다음과 같다.

- ① 안료, 착색 물의 수지에 의한 고착
도장, coating, 식모 가공
- ② 착색시킨 막(膜)의 접합
착색시킨 증착막(蒸着膜), 우레탄 막의 접합 (laminat)
- ③ 섬유에 금속 도금, 금속 착색
탄소 섬유의 무전해(無電解)도금, 금속 착색, 금속 염색
- ④ 착색한 화합물 박막에 의한 피복
건식법에 의한 금도금, 유기박막에 의한 착색

섬유로부터 실이나 직물이 되는 공정에서 섬유에 oiling제나 sizing제가 부가된다.

건뢰한 염색을 하려면 착색된 색소자체의 화학적인 안정성도 중요하지만 착색제와 탄소 사이에 강력한 부착 혹은 접착제를 사이에 넣어서 강하게 접착시켜야 한다. 예를 들어 섬유 상에 유상(油狀)인 이물질이 존재한다면 탄소섬유와 도막층 사이에 힘이 작용할 수 없기 때문에 이 결합은 약하게 된다. 따라서 착색하기 전에 정련 혹은 용제에 의한 세정을 행하여, 탄소섬유 직물표면을 청정하게 만들지 않으면 안된다. 즉 합성섬유 정련처방에 따라서 정련을 행하면 된다.

탄소섬유 sizing제 제거에는 methylethylketon 추출이나 황산세정법도 이용하고 있다. 탄소 섬유는 타지 않기 때문에 가열해서 약제를 완전히 연소시키는 방법도 이용할 수 있다.

접착력을 향상시키기 위해 접착하는 표면적이나 모세관 현상에 의해 침투가 일어나는 습윤 면적을 크게 해 주어야 된다. 또 접착에 관여하는 수소

결합이나 vander waals 힘 등 접착에 작용하는 극성 side 수를 증가시키는 것도 필요하다. 도막의 접착력, 부착력을 향상시키려면 다음과 같은 방법을 이용하게 되고, 이와 같은 처리에 의해서 수지와와의 접착성이 향상된다.

- ① 청정한 표면을 만든다.
- ② 표면을 산화시켜 극성이 있는 접착 side를 만든다.
- ③ 무기 박막이나 수지피막을 만든다.

위와 같은 여러 가지 표면처리에 의해서 수지와와 접착성을 향상시킨 탄소섬유의 절단면 사진을 관찰해 보면, 미처리한 탄소섬유는 표면에서 파괴가 일어나지만 처리한 것은 계면 파괴가 일어나지 않는다. 따라서 탄소섬유에 표면처리를 행하면 접착성이 향상된다.¹⁾

2. 탄소섬유의 착색법

2.1 금속염색법

알루미늄을 양(+)극으로 하여 황산, 크롬산, 수산 등과 같은 용액중에서 전해시키면 전해액 중의 수산 이온의 양극으로 이동하고 전자를 내주어 물과 수소가 된다. 이 과정에서 전극의 알루미늄은 산화되고 표면에 치밀한 산화알루미늄 층과 그 위에 다공질인 산화알루미늄 층이 생긴다.²⁾

이 구멍에 산성염료, 산성매염료, 직접염료 등과 같은 색소가 흡착하면 알루미늄이 착색된다.³⁾ 이 방법은 가정용 부엌용품의 착색에 쓰이고 있다.

이 알루미늄의 전해산화 처리속 속에 황산니켈을 가하면 생성된 다공질 피막에 니켈폴리이드가 침착(沈着)하여, 갈색으로 착색된 피막이 된다. 이것을 전해착색이라고 하는데 생성하는 미세한 금속 입자에 의한 광산란 때문에 착색되며, 금속의 종류를 바꾸면 여러가지 색으로 착색된다.

또 금속을 아연도금한 다음 중크롬산나트륨과 황산혼합액을 사용한 cromate 처리를 행하면 아연의 다공성 피막이 생성한다. 이 피막도 염료로 착색할 수 있고 문고리 등과 같은 금속제품의 염색에 착색된다.

탄소섬유에도 알루미늄을 증착시킬 수 있을 뿐만 아니라 아연도금도 가능하여 이들 가공을 실시한

다음 착색하는 방법이 고안되어 있는데, 알루미늄을 염색하기 위한 전해산화 피막의 두께는 3-10 μ m이기 때문에 12.5 μ m 굵기의 탄소섬유에 대해서는 대단히 두꺼운 금속막이 필요하다.⁴⁾

2.2 금속착색법

금속의 표면에 화학반응으로 착색된 화합물 피막을 만들어, 착색시키는 방법이 금속착색인데, 이 방법은 은, 구리, 철, 니켈 등 많은 금속 장식품의 착색에 이용하고 있다. 탄소섬유에 전해질 도금법으로 구리를 도금한 다음 이 처리에 의해서 적색이나 녹색으로 착색한다.⁵⁾

2.3 도료에 의한 착색법

탄소섬유 직물에 황색 spray 도료를 도포하여 착색시킨다. 모우가 있는 단섬유 직물은 도료가 직물의 조직이라기보다 오히려 표면의 모우에 부착한다. 모우가 없는 장섬유 직물은 조직이 표면에 도포 되어 착색한다. 장섬유 직물에 얼룩이 생기지 않도록 착색시키려면 생지 무게의 40%에 상당하는 도료가 부착되어야 한다. 또 침지도장하며 직물이 판처럼 딱딱하게 된다. 견뢰성 여부는 도료는 첨가되는 수지의 성질에 의존하기 때문에 유연한 성질의 수지를 쓰면 개선할 수 있다고 생각한다. 직물조직 내부까지 착색할 필요도 없을 뿐만 아니라 무게 증가란 점에서도 직물표면 만을 도장하는 방법이 좋다.

2.4 무전해(無電解) 도금법

도금법은 금속이온을 환원 석출해서 대상물 표면에 금속박막 형태로 부여하는 기술이다. 보통 전류를 통해서 금속이온을 환원시키는 전해도금법이 있지만 화학적인 환원방응에 의해서 금속을 석출시키는 방법으로 무전해 도금법이 있는데 전기를 통하지 않는 플라스틱이나 종이 등의 도금에 이용한다.⁶⁾

무전해 도금법에서 동(銅) 도금을 행하려면 미리 금속과라습으로 침착(沈着) 처리한 탄소섬유를 황산용액의 vat에 넣고, 이 속에 환원제인 formalin을 가한다. 이렇게 하면 금속 등이 석출하고,

검은 탄소섬유는 차(茶)색인 구리색으로 착색된다. 도금한 층이 얇으면 촉감은 탄소섬유와 다르지 않지만 도금층이 두꺼워지면 바늘처럼 딱딱해진다.

2.5 물리적 기상석출법

물리적 기상 석출법은 증발, sputter, ion화 등과 같은 물리적 과정을 통해서 박막을 석출시키는 방법으로서 이 과정에서 플라즈마를 발생시키면 쉽게 화학반응이 진행하여 질화티탄을 생성한다.

장치를 고진공으로 유지하면서 금속티탄을 sputtering하고 수소를 carrier gas로 써서 질소를 도입하고, 이 공간에 고전압을 걸어 glow 방전시켜 주므로써 플라즈마 공간을 만든다. 이 속에서 티탄이나 질소원자가 이온화하여 마이너스로 하전된 기판(基板)위에 모이고, 이 기판표면에서 화학반응을 일으켜 질화티탄이 생성한다. 이 방법으로 CVD법과 똑같은 질화티탄이 생성하지만 CVD 반응과 달라서 반응 중 염산이 발생하지 않는다.

이 이온화 방법에는 몇 가지 활용 방법이 있는데 이온화율이 높은 방법을 쓰면 더 저온에서, 더 밀착성이 좋고 광택있는 박막을 얻을 수 있다. 이온화의 1가지 방법인 arc방전형 고진공 ion plating법은 350°C의 온도에서 질화티탄 박막을 형성한다. 이 반응의 성분의 아세틸렌을 가하면 탄소가 들어간 탄질화(炭窒化)티탄이 되고, 또 탄소의 비율에 따라서 금과 거의 비슷한 금색도금을 얻을 수 있으며, 그 밖에 녹색을 띤 금색이나 자색을 띤 금색 등 다채로운 color 도금이 가능하다.⁷⁾ 이 질화티탄의 화학적 성질상 진공 중에서 300~400°C만큼 고온이 되면 산화되는데 반해 상온에서는 산화되지 않는다.⁸⁾

탄소섬유에 이 방법으로 착색시키면 단섬유직물이나 장섬유직물 모두 직물의 조직을 유지한 상태에서 유연성을 갖기 때문에 대단히 아름다운 금색으로 착색된다. Plating은 도금이란 뜻이고 이 방법은 전식도금법이다.

2.6 미셀 전해법

전극반응을 써서 전극을 유기안료 박막으로 피복시키는 방법인 미셀전해법이 있다.⁹⁾ 이 방법은

ferrosen이 전극 반응을 받는다. 따라서 목적하는 염료나 안료를 계면활성제 및셀에 포함시켜 ferrosen과 함께 전극으로 운반되지만 전극서 환원되지 않고 바로 착색된 박막이 된다. 유기 안료는 풍부한 색상이 있기 때문에 탄소섬유를 전극으로 이용해서 여러가지 색을 착색시킬 수 있다. 이 방법으로 형성된 피막은 수지분이 함유되어 있지 않아서 피막의 두께가 대단히 얇다.

2.7 분체 도료에 의한 착색법

전착도장에 의해서 균일한 도장은 할 수 있지만 직물조직 내부까지 도장되기 때문에 무거워져서 분체도료를 이용하여 직물표면만 도장하는 방법을 고안했다. 이 방법은 색소와 수지를 혼합해서 분말로 만든 다음 분말도료를 실내에 부유(浮遊)시키고, 이 속에 미리 가열한 피도장물(被塗裝物)을 넣어 주면 도료가 표면에 용해해서 부착한다. 그 다음 다시 가열해서 도료 중의 수지를 용해시킴으로써 연속된 도막을 만든다. 침지온도와 시간을 결정하면 도막의 두께가 제어되고 표면만 도장된다.

2.8 Sputter법에 의한 금속도금법

금속박막을 만드는 방법에는 전해도금, 무전해도금, 증착 외에도 sputter법, ion plating법 등과 같은 방법이 있다. Sputter란 저압하에서 금속을 가열 또는 이온 충격할 때 금속면에서 원자가 발산하여 근처의 물체에 부착하는 현상이다. 이 방법을 이용하면 직물 표면에 증착법보다도 큰 힘으로 부착한 금속박막이 형성된다.

이 방법으로 65.5°C란 낮은 온도에서 폴리에스테르, 나일론, 아크릴, 셀룰로오스 섬유 등과 같은 섬유에 종래의 진공증착으로 불가능했던 고융점 금속을 도금할 수 있다. 따라서 이 방법으로 알루미늄, 티탄, 니켈, 구리, 금, 백금 등 40종류의 금속이 부착되고 있다.¹⁰⁾ Supper법을 쓰면 금속만이 아니라 황화아연, 황화카드뮴, 질화티탄 박막을 만들 수 있고 막의 조성은 증발원(蒸發源)의 조성과 똑같게 된다.

2.9 식모(植毛)가공

분체도료와 같은 사교 방식의 식모가공(flock 가공)이 있다. 미리 수지를 도포해 놓은 직물에 착색한 모우(flock 또는 pile)를 정전기로 점착시킨다.¹¹⁾ 마무리 하면 벨벳과 같이 짧은 털로 피복된 섬세하고 매력 있는 직물이 된다.

모우에 레이온, 나일론, 폴리에스테르, 아크릴, 사란 등과 같은 섬유가 이용되고, 모우의 길이는 보통 의류용에 0.3~2.0mm, 굵고 긴 깔개용에 3.0~8.0mm가 사용된다.¹²⁾ 접착제로 열가소성 수지나 열경화성 수지 혹은 물에 분산시킨 합성수지 emulsion이 사용된다. 접착제를 도포할 때 doctor knife, roller coater 등을 사용하기 때문에 평면성이 있는 직물에 사용하면 좋다. 모우의 종류, 접착제를 선택하면 난연가공도 실시할 수 있고, 직물편면에만 착색할 수도 있다.

2.10 안료 날염에 의한 착색법

의류용 섬유에 사용되는 안료 날염용 수지는 직물이 딱딱해지지 않도록 배려하고 있다. 의류용 섬유에 사용하는 안료날염 착색제를 써서 착색을 행하면 종래 의류용 섬유와 똑같이 착색된다. 세탁시험이나 마찰시험 결과도 양호하다. 그러나 직물표면의 돌기된 부분에 붙어 있는 도막(塗膜)이 떨어져 나가고 검은 반점이 남기 때문에 균일한 착색물은 얻을 수 없다.

2.11 알루미늄 증착법

착색한 필름 위에 알루미늄을 증착시키고, 이것을 직물에 접착시키면 metallic 한 광택의 착색 직물, 전사증착 직물이 얻어진다.¹³⁾

금사, 은사도 필름에 알루미늄을 증착시켜 만들고 있다.

이 방법으로 탄소섬유에 알루미늄을 증착시킨 필름을 접착하면 번쩍이는 금속광택이 나온다. 선명한 색으로 접착시킨 직물이 된다.

금속막을 쓰면 대단히 얇은 막 두께로 광을 차단할 수 있는데 알루미늄 박막의 막두께를 40nm가 되게 만들면 광투과도 대개 1%, 70nm가 되게 만들면 근소한 광만 투과하게 된다.³⁾ 증착 직포의 알루미늄 박막의 40~50nm이다.¹³⁾

이 방법에 의해서 탄소섬유의 검은 아래 색을 볼 수 없게 할 수 있다. 탄소섬유에 알루미늄을 진공증착시키는 조작은 우선 탄소섬유를 용기에 넣고, 이 용기를 진공으로 만들게 되는데, 탄소섬유의 구조는 다공성으로서 표면적이 크고 가스가 다량 흡착되어 있기 때문에 진공에 도달하려면 평활한 필름보다 긴 시간이 걸린다.

다음 가열해서 알루미늄 증기를 발생하게 한다. 진공으로 만들어 주면 증기가 산화되지 않고, 또 산소, 질소 등과 같은 기체와 충돌하는 회수도 드물어 큰 에너지를 보유한 그대로 필름에 충돌하여 부착강도가 높은 피막이 된다. 이 알루미늄 증착막은 기계적 강도나 내식성(耐食性)이 부족하기 때문에 보호막이 필요하다. 전사 증착직포의 경우 필름이 보호막 역할을 한다.

진공증착막 방법을 이용하면 금속 외에 유기안료의 박막화가 가능하다.

2.12 염화비닐 수지에 의한 착색법

염화비닐 수지를 coating할 때는 보통 분말상 염화비닐 수지를 가소제에 분산시키거나 혹은 수지와 가소제 혼합물이 상온에서 용해하지 않는 휘발성 용매로 희석한 분산액(past resin)을 사용한다. 피막을 불투명하게 만들기 위해 탄산칼슘, clay, colloidal silica 등과 같은 충전제를 가한다. 착색제로서 미리 수지의 가소제에 안료를 분산시킨 착색제, 또 수지와 혼련(混練)한 착색제 등이 시판되고 있다.

이 방법에 따라 탄소섬유 직물의 양면을 솔로 coating해 주면 수지가 직물조직의 눈 사이에 들어가고 직물표면에는 검은 점이 남는다. 이 현상은 안료날염에 의한 착색과 똑같다.

이 방법 외에 수지를 가열해서 가소제와 반죽한 다음 일단 이형재(離型材) 위에 film 상으로 만들고 나서 기초 직물에 압착시켜 laminate하는 방법도 있다. 이 방법으로 탄소섬유 직물에 붙여주면 아름답게 발색하게 되는데 외관이 탄소섬유와 유사하고 조직은 없어진다.

2.13 전착(電着)도장에 의한 착색법

도료를 균일하게 도포 하는 방법으로서 자동차

차체의 초벌칠 도장에 이용하는 전착도장 방법이 있다. 이 방법의 원리는 carboxyl기나 sulfon기 등과 같이 마이너스(-)로 하전된 기가 들어 있는 수지를 물에 용해시키던가 분산시킨 다음, 도장용 차체를 플러스(+)극으로 만들어 전해조에 전류를 통하여 플러스 극에는 마이너스로 하전된 수지가 모여들고 수지가 전극 위에서 전하를 잃어버리기 때문에 불용성이 된다. 피막은 전도성이 없기 때문에 막 두께가 일정해지면 저항이 커지고 전류가 흐르지 않게 된다. 따라서 막 두께를 가해주는 전압으로 제어한다. 또 이 방법은 구석구석까지 도장할 수 있다는 특징이 있다. 색소는 사용한 수지와 함께 이동하고, 도막 속의 물은 전기 침투에 의해 막 외부로 방출된다. 이 형태의 수지와 별도로 마이너스 극에서 피막이 형성되는 형태의 4급 아민염 도료도 개발되어 있다.

탄소섬유는 전기를 잘 통하기 때문에 전착도장 방법을 이용할 수 있다. 착색된 직물은 안료 날 염에서 볼 수 있던 검은 반점이 없고, 균일한 착색이 이루어진다.

2.14 탄소섬유의 도금

금속은 일정한 광택을 갖고 있지만 공기 중에서 부식되어 변색하기 때문에 일상품으로 부터 미술품에 이르기까지 도금, 양극(兩極)산화, 화학처리와 같은 표면처리가 실시되고 있다. 이와 같은 도금 방법으로 탄소섬유를 착색하면 유기물에 의한 착색보다도 내열성이 좋다.

금속 뿐만 아니라 플라스틱에도 도금할 수 있다. 미리 플라스틱 표면을 etching해서 플라스틱 표면에 미세한 구멍을 뚫어 놓으면 도금액이 깊게 침입하기 때문에 차체에 강한 도금을 할 수 있다. 그러나 이와 같은 방법으로 고무에 도금하면 고무가 변형되었을 때 도금층이 파괴되어 현실적으로 나쁘다. 섬유는 고무만큼 변형되지 않지만 막 두께가 두꺼운 도금은 떨어져 나가기 쉽다.

2.15 폴리우레탄에 의한 착색법

폴리우레탄은 피막강도가 크고 내용제성이 있으며, 합성피혁이지만 보다 가죽에 가까운 성능의

피혁이 만들어지고 있다. 우레탄의 코팅가공에도 기초직물 위에 도료를 직접 coating하거나 일단 이형재 위에 코팅한 다음 기초 재료에 전사 착색시키는 방법이 있다. 만약 탄소섬유 직물에 우레탄 피막을 라미네이트하면 직물 조직은 보이지 않지만 대단히 유연하고 합성피혁과 똑같이 착색된 sheet가 만들어 진다.

2.16 화학적 기상 석출법

화학적 기상 석출법(CVD법)이란 원료 화합물을 carrier가스와 함께 반응관에 유도하고 기체상으로 가열하여 화학반응 시키는 방법인데 고융점 화합물을 비교적 저온에서 합성하는 방법이다. 이 방법에 따라 수소를 carrier가스로 이용해서 질소가스와 4염화 티탄을 반응시키면 융점 2,945°C인 질화티탄 막막이 상압하 1,000~2,000°C의 온도에 생성한다. 따라서 탄소섬유상에 질화(窒化) 티탄의 금색을 띤 박막의 석출한다.¹⁴⁾ 또 이 반응에서 염산이 생성되는데 carrier가스로 씻어 제거한다.

이 반응은 진공상태에서 전자파 energy를 가하고, 분자, 이온, 전자 등이 혼재된 상태 즉 플라즈마 상태로 활성화하는 플라즈마 CVD법을 쓰면 400~600°C보다 낮은 온도에서 반응시킬 수 있다. 탄소 섬유는 고온에서 잘 건지기 때문에 CVD법을 이용할 수 있다.

CVD법에 사용되는 원료란 상압에서 기체인가, 가열하면 기체가 되는 화합물, 금속 할로겐화물, 질카르보닌, 유기금속 등이다. 사업화 티탄은 융점 -25°C, 끓는점 136.4°C로서 상온에서는 액체물질이다. 이들 화합물 원료로 사용하면 생성되는 화합물은 탄소하지만 탄소가 혼입되어 있다. 또 금속 alcoxide를 쓰면 산소가 혼입되어서 화합물의 화학조성이 약간 변한다. 질소와 금속염을 섞어주는 비율도 중요한데, 질소 비율이 많아지면 질소비율이 많은 화합물을 생성하여 생성물 조성도 변한다. 따라서 착색된 피막의 색도 변한다.

상온에서 기체인 silan(수소화 규소)과 질소로부터 4질화 3규소(Si₃N₄)란 투명한 막이 생성되는데, 이 막은 막 두께에 따라 빛의 간섭으로 황색에서 녹색, 청색으로 발색한다. 그러나 탄소섬유상에 이 박막을 생성시키면 아래 직물인 탄소섬유의 흑색이 남기

때문에 외모가 밝은 녹이나 청색이 되지 않는다. 미리 질화 티탄막을 만들어서 탄소섬유의 흑색을 덮어 놓은 다음 이 위에 투명한 산화 알루미늄 막을 생성시키면 이 막도 간섭해서 색이 나타난다.

탄소섬유나 폴리에스테르 섬유, 면 등 여러가지 섬유에 대해서 티탄을 sputtering한 다음 적당한 막 두께의 투명한 산화티탄막을 sputtering해 주므로써 얻어지는 2층 구조의 박막으로 섬유를 착색하는 특허가 있어¹⁵⁾ golf용품이나 요트부품의 착색에 쓰이고 있다.

3. 결 론

복합재료로 쓰이는 탄소섬유도 장식성이 필요한 시대가 도래하여 여러가지 착색법으로 착색할 수 있다면 신소재의 용도가 확대될 것으로 확신한다. 이들 중 탄소섬유를 균일하게 착색하는 방법에 전해착색법, 직물의 유연함을 유지하면서 착색시키는 방법에 식모가공법이나 우레탄 코팅법, 섬유를 박막상태로 착색할 수 있는 방법에 물리적 기상 석출법, 그리고 이 반응을 상압에서 진행시킬 수 있는 화학적 기상석출법 등이 가능한 탄소섬유의 착색방법이라고 생각된다. 미셀전해법도 여러가지 염료나 안료를 사용할 수 있기 때문에 다양한 색이 얻어지는 흥미로운 방법이다.

이들 탄소섬유의 착색방법은 섬유 속으로 염료를 흡착시킬 수 없는 섬유의 착색법으로서, 이미 색이 들어 있는 섬유의 착색에 유용하게 쓸 수 있다.

참 고 문 헌

1. 高分子學會編, “目でみる高分子”(1), 培風館, p. 122(1986).
2. 小野幸子, 益子, 昇, 表面, 29, 57(1991).
3. 青木 司, 染色工業, 23, 299(1975).
4. 花見正義, 佐佐木一郎, 青木 司, 染色工業, 24, 99(1978).
5. 呂戊辰, “金屬着鹽と染色”, 續書店, p. 128 (1991).
6. 中尾幸道, 纖維と工業, 42, 510(1986).
7. 元島栖二, 化學, 41, 172(1986).
8. 船窪 浩, 木技暢夫, 水谷惟恭, 表面, 27, 57 (1989).
9. T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 450(1991).
10. R. J. Petcavich, *J. Industrial Fabrics*, 2, 5 (1983).
11. 奥田平編, “纖維加工便覽”, 高分子刊行會, p. 358(1966).
12. 奥田平編, “纖維加工便覽”, 高分子刊行會, p. 365(1966).
13. 田代憲輝, 染色工業, 32, 132(1984).
14. 牧 黄編, “次世代複合材料技術ハンドブック”, 日本規格協會, p. 293(1990).
15. 日本特許, 平2-15663.