

<研究論文(學術)>

중성염이 견의 반응염색에 미치는 영향(I) -양이온의 영향-

도성국 · 박찬현 · 권지윤*

동아대학교 생활과학대학 의상섬유학부

*부산대학교 공과대학 섬유공학과

(2000년 8월 28일 접수)

Effect of Neutral Salts on the Reactive Dyeing of Silk(I) -Effect of Cations-

Seong kook Dho, Chan hun Park, and Ji yun Kwon*

Division of Fashion and Textile Studies, College of Human Ecology, Dong-A Univ., Pusan Korea

**Dept. of Textile Engineering, College of Engineering, Pusan National University*

(Received August 28, 2000)

Abstract—Four kinds of neutral salts with different cations, LiCl, NaCl, KCl, and CsCl, were added to the dye bath to accurately understand the effect of cations on the reactive dyeing of silk with C. I. Reactive Black 5.

The cations of salts added lowered the negative surface potential of the silk, improving equilibrium adsorption and the accessibility of the dyestuff to the fiber greatly and speeding up the dyeing rate in the order of $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$.

The activation energy(E_a) for the dyeing was in the order of $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ but the activation free energy(ΔG^*), or the real energy barrier for the reaction, was in the order of $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$ because the degree of the contribution of E_a to the activation entropy(ΔS^*) was $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$. It was found from this result that LiCl had the strongest lowering effect on the negative surface potential of silk. The decrease in ΔS^* should be attributed to the loosely bonded activated complex of dyestuffs, cations and fiber molecules at transition state.

It was clarified from the Brønsted equation that salts had the ionic strength effect and the specific salt effect on the reactive dyeing.

1. 서 론

염색 방법이 간단하며 색상이 밝고 다양한 반응 염료는 견섬유의 말단, 또는 측쇄의 아미노기와 부가반응 또는 친핵성 치환반응¹⁾에 의해 염착

하는데 염법이 간단하고 색이 선명하며 우수한 세탁견뢰도와 마찰견뢰도를 갖는 것이 특성이다. 또 온화한 조건에서 염료와 섬유가 공유결합하므로 견직물의 고유특성인 광택, 촉감, 드레이프성 등의 손상 없이 염색이 가능하다는 이점이 있다¹⁾.

반응염료는 낮은 직접성을 가지기 때문에 염을 첨가하지 않으면 염색이 거의 이루어지지 않고 첨가한 중성염의 양이온은 견 섬유나 섬유소 섬유 등 음성섬유의 표면 음전위(surface negative potential)를 낮게하여 염료가 섬유에 쉽게 접근하게 하는데 그 저하능은 양이온의 특성에 따라 다르다²⁻⁴⁾. 한편 양이온은 염료 분자의 소수성기 주위에 수화된 물과 섬유표면에 결합된 물의 구조를 파괴하여 염료 음이온을 섬유 표면에 보다 가까이 가도록하여 직접성을 향상, 즉 염착량을 증가시키기도 한다. 그리고 첨가한 염을 구성하는 이온과 용액내의 용질 이온 또는 극성 물질 사이의 강한 상호작용에 의해 생성된 용매화 에너지는 반응속도와 반응 메커니즘에 큰 영향을 미친다^{5, 6)}. 이러한 영향은 공통이온 효과, specific salt effect, 이온 강도 효과 등으로 나누어지는데 이들은 각각 또는 동시에 작용한다⁶⁾.

이 연구에서는 견 섬유의 반응염색에 미치는 양이온의 영향을 검토하기 위해 양이온이 서로 다른 중성염을 다양한 농도로 첨가, 비닐슬론계 2작용성 반응염료인 C. I. Reactive Black 5로 견직물을 온도와 시간을 달리하여 염색하였다. 실험에서 구한 염색 속도 상수(k)로 활성화 에너지(ΔE^*), 활성화 엔탈피(ΔH^*), 활성화 엔트로피(ΔS^*), 활성화 자유에너지(ΔG^*) 등을 계산하여 전이상태(transition state)에 초점을 두고, 양이온들이 염착량을 증가시키는 능력이 서로 다른 이유를 열역학적으로 해석하였다.

2. 실험

2.1 시 료

평직 견직물(경사: 21d, 무연, 110본/inch, 위사: 21d/합, 850S/650Z, 100본/inch)을 5 × 5cm의 크기로 재단하고 마르세이유 비누 15%(o.w.f)와 Na₂CO₃ 10%(o.w.f) 혼액으로 95℃에서 1시간동안 2회 반복정련한 후 온수 및 냉수로 충분히 수세하여 실온에서 건조하였다. 연감율은 23%였다.

2.2 염료

비닐슬론계 2작용성 반응염료인 C. I. Reactive Black 5(이하 B5, 분자량 991)를 35℃에서 충분한

양의 dimethylformamide(DMF, 특급, Junsei, Japan)에 녹인 후 감압 깔대기에 통과시켜 염료에 섞여있던 불순물을 제거하고 그 청정액을 디에틸 에테르(특급, Katayama Chemical, Japan)에 부어 염료 침전이 일어나면 filter glass 3G-3로 여과하여 진공건조한 후 paper chromatography와 spectrophotometer로 정제된 염료가 순수한 물질임을 확인하였다. Fig. 1에 그 구조를 나타내었다.

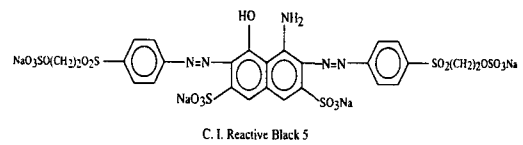


Fig. 1. Molecular structures of C. I. reactive black 5.

2.3 중성염

아래의 중성염들을 정제하지 않고 사용하였다.

LiCl(일급, Katayama Chemical, Japan, assay 99%이상), NaCl(특급, Junsei, Japan, assay 99.5%), KCl(일급, Katayama Chemical, Japan, assay 99%), CsCl(이급, Sigma, U.S.A, assay 98.5%)

2.4 염 색

액비 1:100, 농도 10⁻⁴ M의 염액에 Na₂CO₃로 습윤시킨 견직물을 넣고⁷⁾, 중성염(neutral salt)을 첨가, 50℃, 70℃, 90℃에서 진탕·교반이 가능한 정밀 항온수조로 염색하였다. 염색 후 80℃에서 25% 피리딘 수용액으로 1시간 씩 2회 반복하여 추출하고 추출된 염료의 양을 정량하였다.

2.5 염료의 정량

사용 염료를 Lambert-Beer의 법칙을 만족하는 범위 내의 농도로 희석하여 분광광도계(UV 2401 PC, Shimadzu Co., Japan)로 광학 밀도를 측정해 검량선을 그리고 이를 이용하여 염색 전후 염색의 농도를 비교, 직물상 염료의 농도를 구하고 이것에서 추출된 염료의 양을 빼서 고착염료량을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염색 속도 곡선, 속도상수, 및 활성화 parameter

3.1.1 염색속도곡선

양이온이 서로 다른 중성염 LiCl, NaCl, KCl, CsCl을 각각 0.7M 농도로 염욕에 첨가하여 50°C, 70°C, 90°C에서 견섬유를 염색하고 그 속도곡선을 Fig. 2~4에 나타내었다.

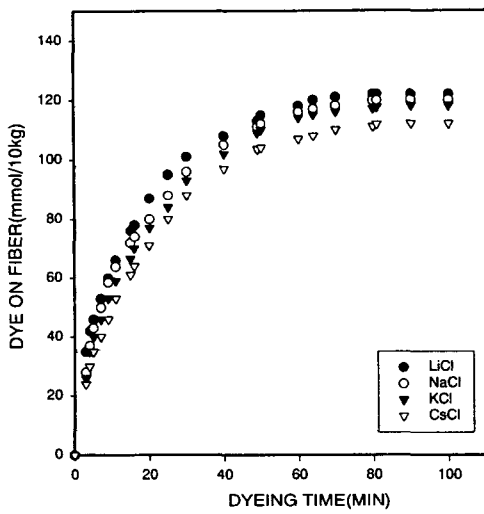


Fig. 2. Rate of dyeing of C. I. Reactive Black 5 at 50°C (concentration of salts : 0.7M).

염색 온도가 높을수록 염료의 확산 속도가 크기 때문에 초기의 염착 속도는 빠르지만 평형 염착량은 염색 과정이 발열 반응이므로 적은 것⁸⁾을 알 수 있는데 이는 반응 염료로 견을 염색하는 경우도 염색의 일반적인 현상과 일치하는 것을 나타낸다.

염착량 증진효과는 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ 의 순으로 나타났고 염을 첨가하지 않은 경우 거의 염착하지 않는 점을 고려하면 이는 양이온이 표면 음전위를 저하시키기 때문으로 생각할 수 있다.

일반적으로 알칼리 금속 이온과 다른 이온 사이의 상호 작용은 수화층이 중요한데, 수중에서는 이온반경이 가장 작은 Li^+ 의 핵전하가 제일 크기 때문에 가장 큰 수화층을 형성하게 되므로^{29, 30)}, 수화된 이온의 크기는 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ 의 순

이다. 그러나, 견섬유 말단의 강한 염기성의 산소를 가진 COO^- 는 수화층의 개입 없이 이온쌍을 만들며⁹⁾, 그 상호작용의 크기는 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ 이므로 견섬유의 음전위 저하효과, 즉 염착량 증진 효과는 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ 순이다.

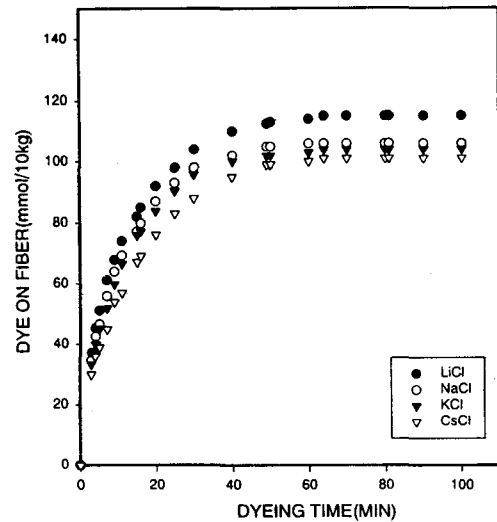


Fig. 3. Rate of dyeing of C. I. Reactive Black 5 at 70°C (concentration of salts : 0.7M).

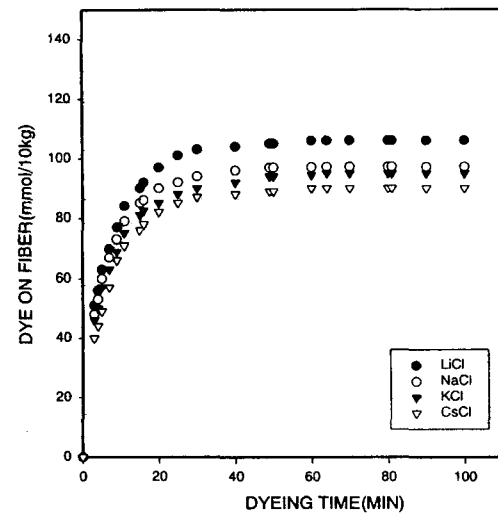


Fig. 4. Rate of dyeing of C. I. Reactive Black 5 at 90°C (concentration of salts : 0.7M).

반응욕내에 첨가한 염이 반응속도에 미치는 영향(salt effect)은 공통이온 효과, 염의 종류에 따라 달라지는 specific salt effect, 염의 종류와 무관하게 이온 강도가 같으면 그 영향도 같은 이온 강도 효과 등으로 나뉘지는데 이들은 각각 또는 동시에 작용한다⁶⁾. 위의 경우 이온에 따라 그 효과가 달리 나타나므로 specific salt effect에 의해 염착량이 증가했음을 알 수 있다.

중성염의 양이온이 염료의 소수성 부분 주위의 수화수와 섬유 표면에 결합된 물의 구조를 파괴하는 능력이 클수록 염료 흡착량을 증가시키는데¹⁰⁾, 수구조를 파괴하는 능력은 원자량이 클수록 증가하므로 그 순서는 $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ 로 음전위 저하 효과의 반대이다¹¹⁾. 그러나 수구조 파괴 효과가 염착량 증가에 기여하는 정도는 표면 음전위 저하 효과보다 더 작다는 것을 이 결과에서 알 수 있다.

3.1.2 염색 속도 상수

첨가한 염을 구성하는 이온과 용액내에 존재하는 용질 이온 또는 극성 물질 사이의 강한 상호작용에 의해 용매화 에너지가 생성되므로, 염은 반응 속도와 반응 메커니즘에 큰 영향을 미친다^{5,6)}. 따라서 첨가한 염의 양이온이 건의 반응염색에 미치는 영향을 정량적으로 평가하고 그 메커니즘을 추정하려면 염색속도 상수를 구하는 것이 필요하다.

기하학적으로 단순한 구조에 염료분자가 확산하는 경우에는 Fick의 미분방정식의 해를 구해 염착을 속도론적으로 해석할 수 있지만 섬유처럼 구조가 복잡하고 불규칙해서 염료의 확산이 제한되는 경우의 염색속도는 지수함수형태의 다음 식으로 나타낼 수 있다^{12~14)}.

$$a = a_c[1 - \exp(-kA_0t)]^n \tag{1}$$

여기서 a는 시간 t동안 염착된 염료의 양, a_c 는 평형염착량, A_0 는 섬유의 농도, k는 반응속도상수, $n(0 < n < 1)$ 은 확산저항상수(diffusion resistance constant)이다. 확산저항이 작을 때는 $n = 1$ 이고 1차 반응이며 확산저항이 클 때 n의 값은 일반적으로 작지만 섬유 및 염료의 구조, 염료의 반응성, 분자량 등이 바뀌면 n의 값도 변하므로 n값의 대소로 확산의 난이도를 평가할 수는 없다.

Fig. 2~4의 염착량과 평형 염착량의 값을 각각 대입, 염색속도 곡선을 상용 대수 그래프로 변환하고 이 그래프들의 직선구간의 기울기 n과 반응속도상수 k를 구하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Rate coefficient and diffusion resistance constant

Temp. (°C)	Neutral salt 0.7(mol/l)	$K \times 10^{-2}(\text{sec}^{-1})$	n
50	LiCl	3.699	0.4060
	NaCl	3.446	0.4062
	KCl	3.335	0.4669
	CsCl	3.235	0.5100
	LiCl	4.656	0.3562
70	NaCl	4.566	0.3603
	KCl	4.042	0.3626
	CsCl	3.835	0.4164
	LiCl	4.900	0.1698
90	NaCl	4.572	0.1752
	KCl	4.190	0.2152
	CsCl	4.000	0.2174

첨가한 중성염의 양이온이 염색 과정에 영향을 미쳐 반응속도상수가 다른 것을 알 수 있고 온도가 높아질수록 활성화에너지보다 더 큰 potential energy를 가진 염료 분자수와 섬유의 염착좌석수가 많아져 반응 속도 상수는 커지지만, 발열반응이라 평형 염착량이 감소하여 대수그래프의 기울기가 완만해 지기 때문에 확산 저항 상수는 작아진다. 그러므로 n값이 1보다 작다는 것으로 확산 저항이 있다는 것과 온도가 증가함에 따라 n값이 작아진다는 것으로 발열반응이라는 사실을 확인할 수 있다.

3.1.3 활성화 parameter

3.1.1과 3.1.2에서 염욕에 첨가한 염의 specific salt effect에 의해 염착량이 증가하는 것을 알았다. 그러나 첨가한 염의 양이온은 섬유와 염료의 최종결합에는 관계하지 않기 때문에 그 역할을 알려면 전이상태에서의 염료, 섬유, 첨가한 염의 상호 작용들을 유추해야 한다. 이를 위하여는 활성화 parameter들을 구하여야 하는데 이 값들은

반응속도와 온도의 관계로 구한 활성화에너지(E_a)가 그 기본이 되므로 Table 1의 속도 상수의 자연대수 값과 $1/T$ 을 직선 회귀한 Fig. 5의 Arrhenius plot의 기울기로 활성화 에너지(E_a)를 구하고 다음의 관계식¹⁵⁾으로 활성화 엔탈피(ΔH^\ddagger), 활성화 엔트로피(ΔS^\ddagger), 활성화 자유에너지(ΔG^\ddagger) 등을 구하여 Table 2에 나타내었다.

$$E_a = \Delta U^\ddagger + RT \quad (2)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (3)$$

$$\Delta S^\ddagger = R \ln(kh/KT) + \Delta H^\ddagger/T \quad (4)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (5)$$

여기서 ΔU^\ddagger , h , k , K 는 각각 활성화내부에너지, 플랑크 상수, 속도상수, 볼츠만 상수이다.

활성화 에너지(E_a)는 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ 의 순서인데 이는 양이온들이 전염유의 표면 음전위를 낮게하는 능력 역시 위 순서와 같기 때문이다.

활성화에너지(E_a)가 갖는 의미는 전이상태 착물(activated complex)의 평균에너지장벽인 E_a 를 극복하기위해 공급해서 증가시켜야 할 내부에너지와 RT 의 합이다. 그러므로 E_a 가 작으면 반응이 쉽게 일어남을 알 수 있다. 그러나, 예를 들어 두 반응 1과 2의 활성화에너지가 $E_{a1} > E_{a2}$ 라고 하더라도 E_{a1} 이 E_{a2} 보다 그 구성상 극복해야할 순수한 에너지 장벽인 ΔG^\ddagger 에는 적게 기여하고 ΔS^\ddagger 에 기여하는 부분이 크다면, 즉 $\Delta G_1^\ddagger < \Delta G_2^\ddagger$ 이면 속도상수

$$k = A \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)^{15)}, (A = KT/h) \quad (6)$$

이므로 $k_1 > k_2$ 임을 알 수 있다.

Table 2의 활성화에너지(E_a)는 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ 의 순서이지만 반응을 위해 필요한 최소에너지인 활성화 자유에너지(ΔG^\ddagger)의 크기는 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$ 순으로 Table 1의 속도상수값과 잘 일치한다. 즉 LiCl을 첨가할때가 염색의 에너지 장벽이 가장 낮음과 E_a 가 ΔS^\ddagger 에 기여하는 정도는 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ 의 순서임을 알 수 있다. 이것은 음전위 저하능이 클수록 염유 주위에 염료분자와 양이온이 더 많이 모여 무질서해지기 때문이고 실험 결과와 잘 일치한다.

그리고 염료분자, 양이온 및 염유가 전이상태에서 느슨한 결합을 형성하므로 활성화 엔트로피(ΔS^\ddagger)는 감소하여 모두 음의 값을 나타내고 있다. 5

Table 2. Activation parameters

Neutral salt 0.7M	E_a (J/mol)	Temp (°C)	ΔH^\ddagger (J/mol)	ΔS^\ddagger (J/K)	ΔG^\ddagger (J/mol)
LiCl	6827	50	4142	-252	88158
		70	3975	-252	93160
		90	3809	-253	98593
NaCl	6095	50	3410	-254	88363
		70	3243	-254	93217
		90	3077	-255	98805
KCl	5608	50	2923	-257	88458
		70	2756	-257	93553
		90	2590	-258	99081
CsCl	5364	50	2679	-258	88537
		70	2512	-258	93687
		90	2346	-259	99200

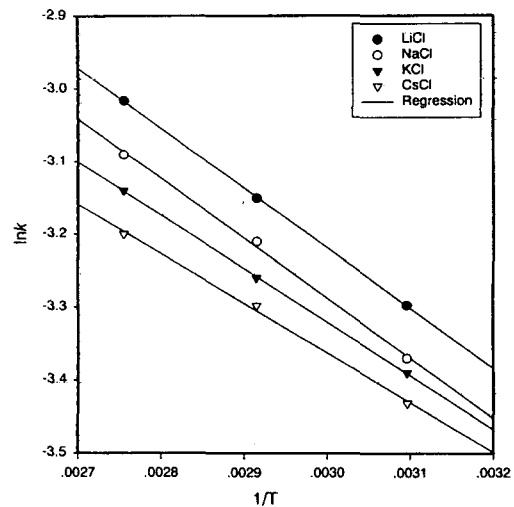


Fig. 5. Arrhenius plot for the reaction.

0°C에서 ΔS^\ddagger 가 가장 작은 것은 염유 주위에서 분자 운동하는 염료 수가 가장 적기 때문이며, 온도가 증가함에 따라 ΔS^\ddagger 가 모든 염료의 경우 증가하는 이유는 전이상태에서 염료와 염유의 느슨한 결합에 의해 감소하는 엔트로피 양보다 염유 주위에 모이는 염료 분자의 무질서한 충돌에 의한 엔트로피 증가량이 더 큰 데 기인한다. 온도가 높아질수록 ΔH^\ddagger 는 감소하고 ΔG^\ddagger 가 증가하는 것은

염색의 전과정이 발열반응이기 때문이다.

이상의 열역학 parameter들로 추정된 전이상태에 대한 추론을 요약하면 다음과 같다. 섬유 표면 음전위 저하능이 더 큰 양이온일수록 섬유의 표면 음전위를 더 떨어뜨려 E_a 를 더 크게 하지만 섬유표면으로 염료분자를 더 많이 오게하여 ΔS^\ddagger 를 더 크게하므로 결과적으로 반응속도를 증가시키고 염착량을 많게 한다고 할 수 있다.

3.2 중성염 농도의 영향

양이온의 건섬유 표면음전위 저하능은 양이온의 농도가 진할수록 커서 염착량도 더 많을 것으로 예상되지만 양이온이 염욕내에 지나치게 많이 존재하면 염료의 용해를 방해하여 염착량이 낮아질 수도 있다.

중성염을 0.1M, 0.3M, 0.5M, 0.7M, 0.9M 농도로 첨가하여 100분 동안 염색한 결과를 Fig. 6~8에 나타내었다.

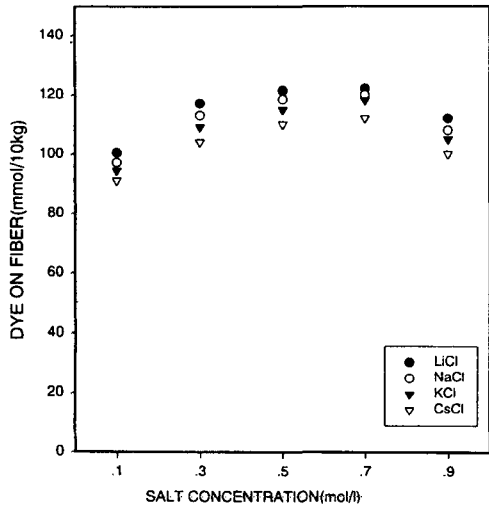


Fig. 6. Effect of concentration of salts on dye-uptake at 50°C for 100min.

0.1M에서 0.7M로 농도가 증가하면 염욕내에 양이온이 많아져 섬유 표면의 음전위 저하 효과가 증가하기 때문에 염착량이 증가한다. 그러나 0.9M의 경우 염착량이 오히려 감소하는데 이는 섬유 표면에 양이온이 집중되어 염료 분자의 섬유내 침투가 어렵게 되고, 또 Le Chatelier의 법칙에 따라

염료의 용해도가 낮아지기 때문으로 생각된다.

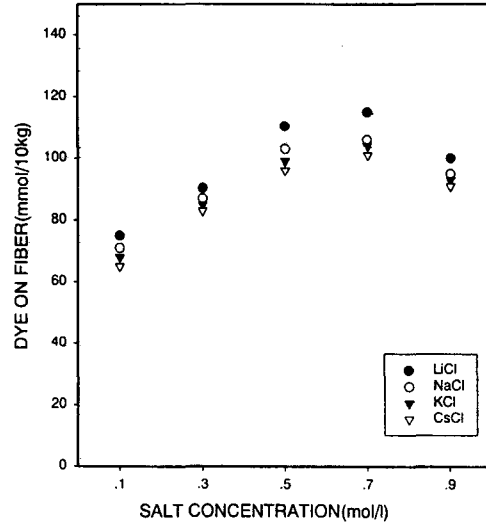


Fig. 7. Effect of concentration of salts on dye-uptake at 70°C for 100min.

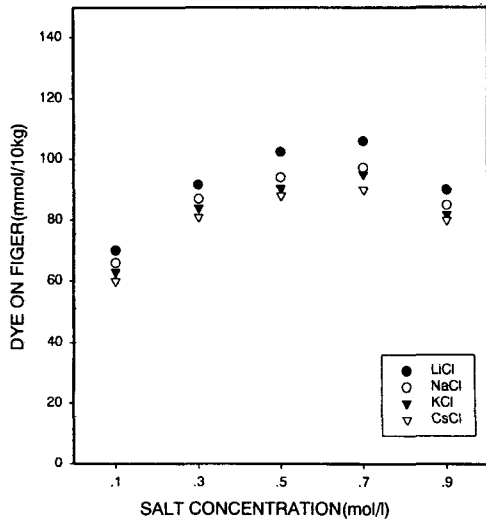


Fig. 8. Effect of concentration of salts on dye-uptake at 90°C for 100min.

염의 농도가 증가하면 이온 강도가 증가하는데 앞에서 언급한 염효과중 이온 강도 효과가 작용하는지 알기 위하여 이온 강도 효과에 대한 Brönsted의 다음 식¹⁶⁾을 이용하여 $\ln k$ 와 $I^{1/2}$ 을 plot 하여 Fig. 9에 나타내었다.

$$\ln k = \ln k_0 + 2AZ_sZ_dI^{1/2} \quad (7)$$

여기서 k : 염을 넣었을 때의 속도상수, k_0 : 염이 없을 시 무한히 희박한 용액에서의 속도상수, A : Brønsted 상수, Z_s : 견섬유의 하전수, Z_d : 염료의 하전수, I : 이온강도이다.

견섬유와 염료의 하전수는 각각 $Z_s = -1$, $Z_d = -2$, 따라서 $Z_sZ_d = 2$ 이고 중성염 첨가로 이온 강도가 커져 $2AZ_sZ_d \cdot I^{1/2} > 0$ 이 되므로 염의 농도가 증가하면 반응속도가 빨라져 $\ln k$ 와 $I^{1/2}$ 은 양의 기울기를 가진 직선관계가 되어야 한다. 또 specific salt effect가 작용하면 염의 종류에 따라 기울기가 달라져야 한다.

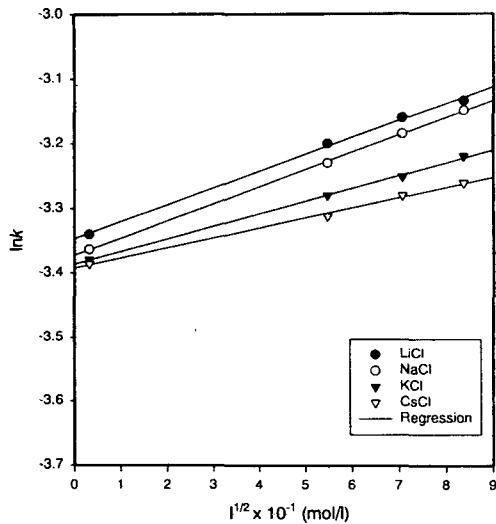


Fig. 9. Graph of $\ln k$ against square root of ionic strength.

속도 상수의 자연대수값과 이온 강도의 제곱근을 plot한 Fig. 9에 의하면 중성염을 넣었을 때의 속도상수의 자연대수 값은 이온강도의 제곱근에 비례하여 직선적으로 증가하고 그 기울기는 중성염에 따라 다르다. 따라서 염속에 첨가한 중성염의 이온 강도 효과와 specific salt effect에 의해 반응 속도가 증가하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

견섬유의 반응 염색에 미치는 중성염의 영향을

알아보기 위하여 양이온이 서로 다른 중성염, LiCl, NaCl, KCl, CsCl을 각각 염속에 첨가하여 비닐술폰계 2작용성 반응염료인 C. I. Reactive Black 5로 견직물을 염색하였고 그 결과를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 견섬유 말단의 강한 염기성의 산소를 가진 COO^- 는 수화수의 개입 없이 양이온과 이온 쌍을 만드는데 그 상호작용의 크기는 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ 순이므로 섬유의 음전위 저하효과, 즉 염착량 증진 효과는 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ 순이었다.
- 2) 첨가된 이온과 원래의 용질 이온 또는 극성 물질 사이의 강한 상호작용에 의해 용매화 에너지가 생성되므로, 첨가한 염은 반응 속도와 반응 메커니즘에 큰 영향을 미쳐 반응 속도상수가 서로 다른 것을 알 수 있었고 온도가 높아질수록 반응 속도 상수는 크지지만, 발열반응이라 평형 염착량이 감소하여 대수그래프의 기울기가 완만해 지기 때문에 확산 저항 상수 n 은 작아졌다.
- 3) 염색의 활성화 에너지(E_a)는 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ 의 순서이지만 반응을 위해 필요한 최소 에너지인 활성화 자유에너지(ΔG^\ddagger)의 크기는 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ 순으로 LiCl을 첨가할때가 염색의 에너지 장벽이 가장 낮음과, 양이온의 음전위 저하능이 클수록 섬유 주위로 염료 분자와 양이온이 더 많이 이동하여 무질서 해지기 때문에 E_a 가 ΔS^\ddagger 에 기여하는 정도는 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ 의 순서임을 알 수 있었다.
- 4) 중성염을 넣었을 때의 반응속도상수의 자연대수 값은 이온강도의 제곱근에 비례하여 직선적으로 증가하고 그 기울기는 중성염에 따라 다르게 나타났다. 즉 염속에 첨가한 중성염의 이온 강도 효과와 specific salt effect에 의해 반응 속도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1999학년도 동아대학교 학술연구조성비(일반과제)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. M. Dohmyo, Y. Shimizu, and M. Kimura, *Journal of Sericultural Science of Japan*, **53**, 64(1984).
2. Jose Cegarra, Publio Puenbe, Jose Vall-deperas, "The dyeing of textile materials", *Textilia*, pp.428~429(1992).
3. Maria Rita De Giorgi and Guido Alberti, *Textile Res. J.*, **56**, 379(1986).
4. N. S. Isaacs, "Reactive Intermediates in Organic Chemistry", John Willy & Sons, London, pp.58~61(1974).
5. S. Glasstone and D. Lewis, "Elements of Physical Chemistry" 2nd. Ed., Maruzen Asian Ed., pp.514~515(1960).
6. W. P. Jencks, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", Interscience-Publishers, London, p.524(1969).
7. S. H. Bae, M. Komaki, and T. Nakajima, *Sen-i Gakkaishi*, **48**, 711(1992).
8. 이영희, 박사학위 논문, p. 22, 부산대학교 대학원, 1992.
9. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3rd. Ed., London, p.309(1985).
10. S. R. Sivaraja Iyer and K. Subramanian, *J. Soc. Dyers Col.*, **96**, 185(1980).
11. 片山明, 黒木宣彦, 小西謙三, *纖維學會誌(日)*, **18**, 356(1962).
12. Joseph Chrastil, *Int. J. of Biochem.*, **20**, 683(1988).
13. Joseph Chrastil, *Tex Res. J.*, **60**, 413(1990).
14. 도성국, 본지, **10**, 168(1998).
15. 이익춘, 이본수, 김시준, 송호봉 공역, "화학반응속도론", 탐구당, pp.131~134(1991).
16. S. Patai, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", Interscience-Publishers, London, pp.524~525(1969).