

〈研究論文(學術)〉

물/유기용매 불혼합 이성분계에서의 반응염색(II) - C. I. Reactive Blue 203을 이용한 견섬유의 염색 -

¹김태경 · 김미경* · 임용진* · 조광호**

한국염색기술연구소
*경북대학교 공과대학 염색공학과
**삼일염직(주) 연구소
(2001년 3월 2일 접수)

Reactive Dyeing in Immiscible Two-phase System of Water/Organic Solvent (II) - The Dyeing of Silk with C. I. Reactive Blue 203 -

¹Tae-Kyung Kim, Mi-Kyung Kim*, Yong-Jin Lim*, and Kwang-Ho Cho**

Korea Dyeing Technology Center
**Department of dyeing and finishing, College of Engineering,*
Kyungpook National University, Taegu, Korea
***Sam-Il Dyeing and Finishing Co. Ltd., Research Center, Taegu, Korea*
(Received March 2, 2001)

Abstract—Following the prior study regarding that 1.0g of cotton fabric could be dyed uniformly with a reactive dye in the solvent mixture of 2ml of water and 23ml of dichloromethane, silk fabric was dyed with C. I. Reactive Blue 203 in the water/dichloromethane two-phase immiscible solvent media. In order to minimize dye loss due to its hydrolysis, the reactive dyeing was carried out in dichloromethane containing a small amount of water. With only 3ml of water in 22ml of dichloromethane, 1.0g of silk fabric could be dyed perfectly. The uptake ratio was increased greatly, compared with that of normal reactive dyeing in a water medium. It would seem that the one of hydrophobic solvents, dichloromethane, can assist the even dyeing as it disperses a small amount of dye-dissolved water phase and conveys this water phase to the fabric entirely and uniformly.

1. 서 론

반응성염료를 이용한 섬유의 염색에서는 미고착 반응성염료로 인한 폐수문제가 심각하다. 반응성염료는 섬유와 공유결합을 형성하기 때문에 세

탁건뢰도가 아주 우수하지만, 이들 반응성염료들은 염색시 알칼리 존재하에서 물분자와도 경쟁적으로 결합함으로써 염료는 가수분해되고, 이렇게 가수분해된 반응성염료 분자는 더 이상 섬유에 대한 반응성을 가지지 않으므로 필연적으로 고착률이 저하되고 그로 인해 폐수문제를 발생시킨다^{1~5)}.

만약 반응성염료를 이용한 염색에서 물의 양을

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3823 ; Fax : +82-53-350-3888 ; e-mail : ktk615@hanmail.net

극적으로 줄일 수 있다면 염료의 염착량/가수분해의 비가 증가할 것이며, 따라서 고착률은 증가하고 폐수문제도 줄어들 것이다. 그러나 염색시 물의 양, 즉 욕비를 과도하게 줄이게 되면 불균염을 초래하게 되므로 이런 문제를 고려하여 반응성염료의 염색에 있어서 실제 공업적으로는 약 10:1 정도의 욕비에서 염색을 하고 있다⁶⁾.

전보⁷⁾에서는 monochlorotriazine계 반응성염료인 Procion Red P-4BN(C. I. Reactive Red 3)을 이용한 면섬유의 염색에 있어서 물의 양을 기존의 침염법에서는 불가능한 정도의 극소량으로 줄이고 이때 염욕의 부족으로 야기되는 불균염을 방지하기 위해 물과 섞이지 않는 소수성 유기용매를 첨가하는 염색방법을 고안하고 이때의 염료의 고착률과 균염성을 조사하였다. 그 결과 면직물 1.0g을 물 2ml와 디클로로메탄 23ml로 완전한 균염을 얻었으며, 반응성염료의 고착률도 욕비 10:1 정도의 물만을 사용하는 기존의 염색법에 비해 아주 높음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 vinylsulfone계의 반응성염료를 이용한 견섬유의 염색시에도 소량의 물과 디클로로메탄을 함께 사용하는 이성분 불혼합용매의 균염효과 및 고착률 증가가 나타나는지를 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료로는 경사 102 fil./inch, 위사 152 fil./inch, 71g/m²의 정련된 견직물을 사용하였으며, 염료는 vinylsulfone계의 반응성염료인 Remazol N/Blue GG(C. I. Reactive Blue 203) 공업용을, 그리고 그 외의 시약들은 1급 시약을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 염색

1.0g의 견직물을 물과 유기용매의 이성분 불혼합용매 25ml내에서 일정량의 반응성염료와 2.0g/l의 탄산나트륨을 사용하여 70℃에서 1시간 동안 염색하였다. 중성염의 첨가에 따른 고착률의 변화에 있어서는 각각 10, 20, 40, 70, 100g/l의 황산나트륨을 첨가하여 염색하였다. 염색기는 밀폐형의 고압 pot염색기인 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업)을 사용하였다.

2.2.2 고착률 측정

염색이 끝난 후 pot 내부와 섬유상에 남아있는

미고착염료를 95℃의 증류수로 완전히 수세하여 모으고, 분광광도계를 사용하여 수세액의 흡광도를 측정하고, 미리 작성된 검량선으로부터 농도를 계산하고 초기염료량으로부터 다음의 식에 의해 염착량과 고착률을 구하였다⁸⁾. 이때 증류수로 수세한 염색포를 100% N,N-dimethylformamide로 95℃에서 추출해 본 결과, 전혀 염료가 빠져 나오지 않으므로 95℃의 증류수에 의해 미고착 반응성염료가 완전히 제거되었음을 확인하였다.

염착량 = 초기염료량 - (잔욕의 염료량 + 섬유표면에 흡착된 염료량)

$$\text{고착률(\%)} = (\text{염착량} / \text{초기염료량}) \times 100$$

3. 결과 및 고찰

먼저 물과 디클로로메탄의 이성분용매 25ml 중에서 물의 양에 따른 염착량과 고착률을 검토하였다. 실험에 사용한 C. I. Reactive Blue 203은 vinylsulfone계 반응성염료로서 예비실험 결과 70℃에서 최고의 염착을 나타내므로 본 실험의 염색온도는 70℃로 고정하고 염색시간은 1시간으로 하였다. 물과 디클로로메탄의 총량을 25ml로 고정시킨 상태에서 물의 양을 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25ml(이때 디클로로메탄의 양은 24.5, 24, 23, 22, 20, 18, 15, 10, 5, 0ml)로 변화시켰다. 반응성염료와 탄산나트륨은 수용성으로써 물에만 용해되며 디클로로메탄에는 전혀 용해되지 않는다. 따라서 사용한 염료와 탄산나트륨의 양은 물과 디클로로메탄중 물에 대해서 일정한 농도인 5.0g/l와 2.0g/l로 각각 조절하였다. 그러므로 물의 양이 0.5ml에서 25ml로 증가함에 따라 각 염색 pot내의 절대염료량은 0.0025g에서 0.125g으로, 탄산나트륨의 양은 0.001g에서 0.05g으로 각각 증가하게 된다. 전보⁷⁾의 면직물의 경우에는 탄산나트륨의 양을 10.0g/l 사용하였으나 본 연구의 견직물에서는 2.0g/l만을 사용하였다. 그 이유는 견직물과 같은 단백질 섬유인 경우 알칼리에 취약하므로 탄산나트륨의 농도를 면직물의 경우에서와 같이 증가시킬 경우 견직물 자체의 손상이 우려되기 때문이다.

그 결과를 Fig. 1에 물의 양에 따른 염착량과 고착률로서 나타내었다. 염착량은 물의 양이 증가함에 따라 지속적으로 증가함을 알 수 있었다. 이것은 물과 디클로로메탄의 이성분용매중에서 물에 대한 염료와 탄산나트륨의 농도는 일정하다고 하더라도 물의 양이 증가함과 동시에 pot내의 염료와 탄산나트륨의 절대량도 증가하기 때문이다. 그

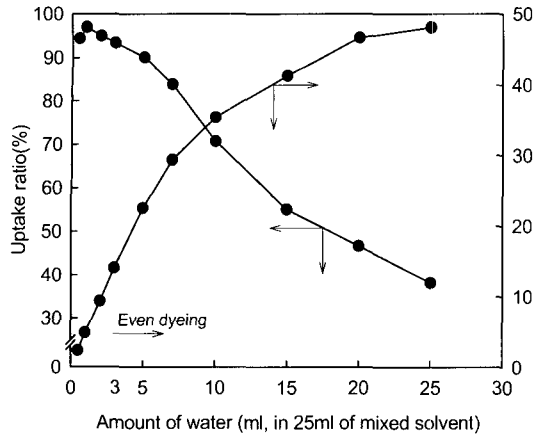


Fig. 1. The dye uptake and uptake ratio of C. I. Reactive Blue 203 on 1.0g of silk fabrics in water/dichloromethane at 70°C for 1 hour.

러나 초기염료량에 대한 염착량의 비율인 고착률은 물의 양이 적어질수록 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 물의 양이 적어짐에 따라 염료가 섬유와 접촉할 기회가 상대적으로 많아지게 되므로, 물분자와 결합하여 가수분해되는 염료분자에 비해 섬유에 고착되는 염료분자의 비율이 커지게 되므로 고착률이 급격히 증가한 것이다. 물의 양 3ml를 기준으로 이보다 물의 양이 더 적어질 경우 고착률은 더욱 증가하지만, 디클로로메탄이 존재한다고 하더라도 염액의 양이 너무 부족함으로써 불균염이 발생하는 것을 알 수 있었다. Fig. 1에서도 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서 디클로로메탄의 존재하에 재현성 있는 균염을 얻을 수 있는 최소량의 물은 견직물 1.0g에 대해 3ml로써 욕비 3:1에 해당하는 초저욕비임을 알 수 있으며, 이는 기존의 물만을 이용하는 침염법에서는 불가능한 욕비이다. 전보⁷⁾의 면직물의 경우 균염을 얻을 수 있는 최소 물의 양이 2ml였는데 비해 본 실험의 견직물의 경우 2ml의 물에서는 반복적으로 균염이 되지는 않았으며, 최소 3ml의 물이 사용되어야 반복적으로 균염이 얻어졌다. 이는 실험에 사용한 직물에 있어서 면직물의 중량(98g/m²)보다 견직물의 중량(71g/m²)이 가벼우므로 동일한 1.0g이라고 하더라도 견직물쪽의 면적이 더욱 넓어지기 때문에 균염이 되기 위한 물의 양이 다소 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 1이 물에 대한 염료의 농도를 동일하게 함으로써 물의 양에 따라 염료의 절대량이 달라진 것에 비해 Fig. 2와 3은 각 염색 pot내에 투입하는

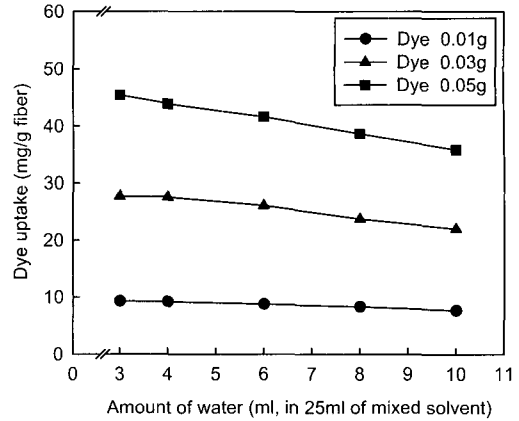


Fig. 2. The dye uptake of C. I. Reactive Blue 203 on 1.0g of silk fabrics in water/ dichloromethane at 70°C for 1 hour.

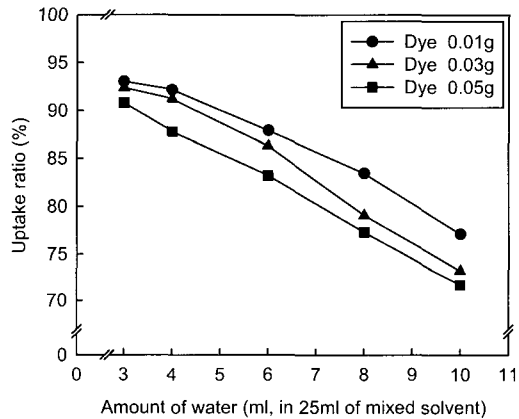


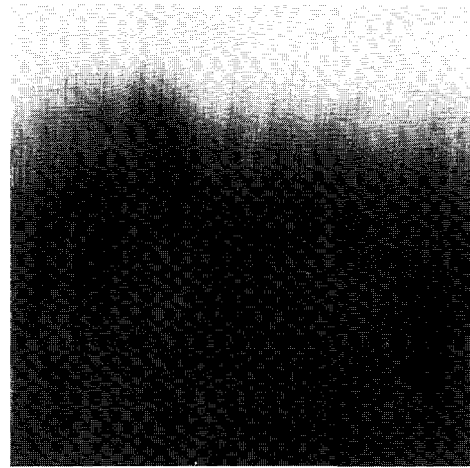
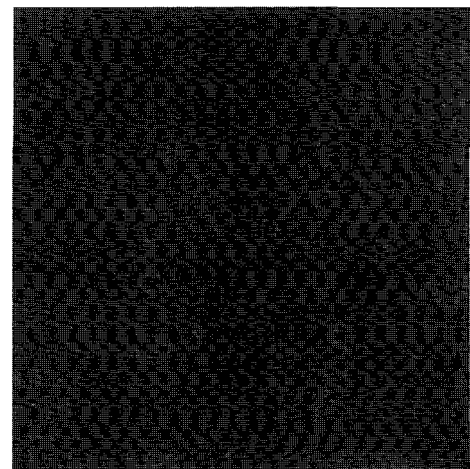
Fig. 3. The uptake ratio of C. I. Reactive Blue 203 on 1.0g of silk fabrics in water/ dichloromethane at 70°C for 1 hour.

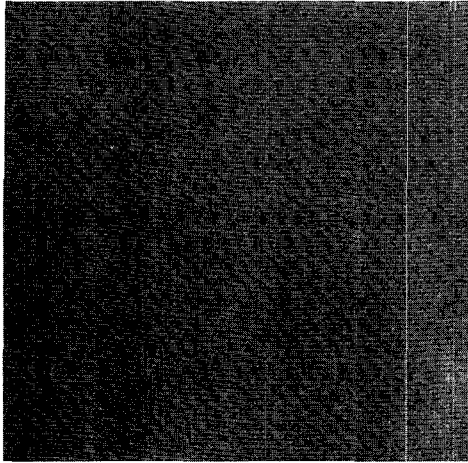
초기염료의 절대량을 동일하게 한 상태에서 물과 디클로로메탄의 양을 상대적으로 변화시켜가며 염료의 염착량과 고착률을 조사한 것이다. 염료는 1% o.w.f.(0.01g), 3% o.w.f.(0.03g), 5% o.w.f.(0.05g)일 경우에 대해 각각 조사하여 나타내었다. 이 때 사용한 탄산나트륨의 양은 절대량을 동일하게 하지 않고 물에 대해 일정한 농도인 2g/l를 사용하였다. 그 이유는 탄산나트륨의 절대량을 동일하게 할 경우 물의 양이 감소함에 따라 물에 대한 탄산나트륨의 농도가 급격히 증가함으로써 견직물이 심하게 손상을 받기 때문이다. Fig. 1에서는 물의 양이 적어짐에 따라 염료와 탄산나트륨의 절대량이 적어짐으로써 염착량은 감소했는데 비

해, Fig. 2에서는 물의 양이 적어짐에 따라 염착량이 증가했다. 이것은 각 염색 pot내에 투입하는 염료의 절대량은 동일하게 함으로써 물의 양이 적어짐에 따라 염료의 농도가 증가하기 때문이다. 그러나 이 경우 역시 주목해야 할 부분은 Fig. 3의 고착률로서 물의 양이 감소할수록 염료의 섬유에 대한 고착률이 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이 경우 또한 Fig. 1의 경우와 마찬가지로 물의 양이 많을 때 염료의 “섬유와의 접촉횟수/물과의 접촉횟수”의 비율보다 물의 양이 적을 때의 염료의 “섬유와의 접촉횟수/물과의 접촉횟수”의 비가 상대적으로 증가하기 때문이다.

또한 동일한 물의 양에 대해 염료의 양이 0.01g, 0.03g, 0.05g으로 달라지는 경우, 염착량은 당연히 염료의 사용량이 많은 경우의 염착량이 많으나 고착률은 반대로 염료의 사용량이 적은 경우의 고착률이 다소 높게 나타났다.

반응성염료와 탄산나트륨이 물과 디클로로메탄 중 물에만 용해되고 고착률의 증가가 물의 감소로 인한 염료의 염착량/가수분해의 비의 증가로 인한 것이라면, 여기서 비용매인 디클로로메탄의 역할은 무엇인가. 이를 알아보기 위하여 염료의 초기 절대량을 0.03g 투입한 상태에서 디클로로메탄 없이 물만을 3ml 사용하여 염색하고, 이를 디클로로메탄 22ml가 함께 첨가된 경우와 비교하여 Photo 1에 나타내었다. 그리고 물 10ml와 디클로로메탄 15ml 사용한 경우와 물만을 25ml 사용한 경우를 함께 비교하여 나타내었다. 이 때 사용한 탄산나트륨은 물에 대해 일정한 농도인 2.0g/l로 하였다. Photo 1에서 보는 바와 같이 물의 양이 3ml일 경우 디클로로메탄을 혼합 사용한 경우는 완전한 균염을 얻을 수 있으나 디클로로메탄을 사용하지 않고 물만을 사용한 경우에는 소량의 염액이 섬유의 일부분에만 흡수, 고착되어 버림으로써 불균염이 발생함을 알 수 있다. 그리고 물의 양이 3ml 이상일 경우에도 완전히 균염이 된 것을 볼 수 있으며, 이는 염료의 절대량을 동일하게 했으므로 물의 양이 증가함에 따라 염료의 농도가 저하하고 염료의 염착량/가수분해의 비가 감소하여 피염물의 염착량은 저하함으로써 색상이 연해지는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 비용매인 디클로로메탄의 역할은 다음과 같이 생각할 수 있다. 디클로로메탄은 염색초기에 물과 경쟁적으로 섬유에 흡수되고 염색이 진행됨에 따라 서서히 수용액 상태의 염액으로 치환되며, 또 디클로로메탄은 물과는 거의 섞이지 않는 소수성 유기용매이므로 고농도

water 3ml, CH₂Cl₂ 0mlwater 3ml, CH₂Cl₂ 22mlwater 10ml, CH₂Cl₂ 15ml



water 25ml, CH₂Cl₂ 0ml

Photo 1. Dyed silk fabrics with 0.03g net weight of C. I. Reactive Blue 203 and 2.0g/l of sodium carbonate at 70°C for 1 hour.

의 수용액 상태의 염색을 농도의 희석 없이 섬유
의 여러 부분으로 분산이동시켜 극소량의 염색이
염색초기에 섬유의 일부에서만 급속히 흡수되어
염료가 고착되는 것을 방지함으로써 충분한 균염
이 되도록 하는 역할을 하는 것으로 생각된다.

앞의 모든 실험은 중성염을 첨가하지 않은 상태
에서 얻은 결과이었으나 반응성염료를 이용한 염
색의 경우 다량의 중성염을 사용하는 것이 일반적
이다. 중성염의 역할은 수용액 상태에 용해되어 있
는 반응성염료를 섬유상으로 충분히 흡착시켜주기
위한 것인데, 본 실험에서와 같이 물이 극소량 사
용되는 경우 중성염이 없이도 충분한 흡착이 일어
날 수도 있을 것으로 생각되어 중성염인 황산나트
륨의 첨가량에 따른 고착률을, 첨가하지 않은 경우
와 비교 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. 이때 사용
한 염료의 양은 0.03g, 탄산나트륨의 농도는 물에
대해 2.0g/l 였다. Fig. 4에 의하면 중성염이 첨가
되는 경우 전체 욕비에 걸쳐서 고착률이 모두 증
가했음을 알 수 있다. 10g/l 의 황산나트륨의 첨가
에 의해 고착률은 급격히 증가하며 그 이상의 농
도로 첨가함에 따라 조금씩 증가하는 것을 알 수
있다. 황산나트륨을 전혀 첨가하지 않은 경우, 물
의 양을 3ml로 감소시키므로써 중성염을 첨가한
경우의 고착률과 거의 흡사한 정도의 고착률을 나
타내는 것으로 보아 디클로로메탄의 존재하에서
물의 사용량을 극적으로 감소시키면 중성염을 거
의 첨가하지 않거나 극소량만 첨가하더라도 충분
한 고착률을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 이러

한 현상은 예상한 바와 같이 극소량의 물만을 사
용함으로써 수용액 상태에 있던 염료가 중성염이
없이도 충분히 섬유상에 흡착되기 때문이다. 한편
중성염인 황산나트륨의 첨가량이 증가함에 따라
균염에 필요한 최소 물의 양이 다소 증가하는 현
상이 나타났다. 이를 황산나트륨의 농도에 따라
Table 1에 나타내었다. Table 1에 의하면 황산나
트륨의 양이 10g/l까지는 3ml의 물만으로 충분히
균염이 얻어졌으나 그 이상으로 갈수록 균염에 필
요한 최소 물의 양이 증가해가는 것을 알 수 있다.
이것은 황산나트륨의 농도가 증가함에 따라 수용
액 상태에 염료의 용해도가 감소하며, 또한 염료의
염색속도가 너무 빠르기 때문인 것으로 생각된다.

Table 1. Minimum water volume required to even-dye 1.0g of silk fabric in the presence of dichloromethane according to the concentration of sodium sulfate

Conc. of Na ₂ SO ₄ (g/ l)	Water volume (ml)
0	3
10	3
20	4
40	4
70	6
100	8

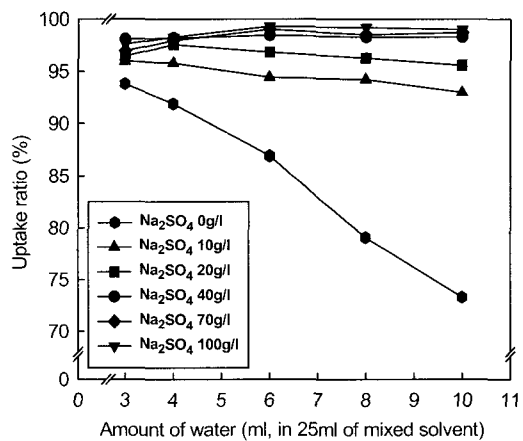


Fig. 4. The effect of sodium sulfate on the uptake ratio of C. I. Reactive Blue 203 on 1.0g of silk fabrics in water/ dichloromethane at 70°C for 1 hour.

앞에서 물의 양을 극적으로 줄임으로써 중성염이 거의 없이도 염료의 고착률을 크게 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 이외에도 물의 양이 작으면 염료가 섬유에 흡착되는 속도 또한 증가할 것이므로 그로 인해 염색속도가 크게 증가할 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위해 디클로로메탄 없이 물만을 10ml 사용한 경우와, 여기에 황산나트륨을 40g/l의 농도로 첨가한 경우, 그리고 물을 3ml와 디클로로메탄을 22ml를 함께 사용한 경우, 또한 여기에 황산나트륨을 10g/l의 농도로 첨가하여 사용한 경우의 염색속도를 조사하고 이로부터 각각에 대한 염료의 확산계수를 구하였다. 이때 염료의 양은 0.03g, 그리고 탄산나트륨의 농도는 물에 대해 2.0g/l를 사용하였다. 물만을 10ml 사용한 경우의 황산나트륨의 농도는 40g/l였는데 비해 물 3ml의 경우에는 황산나트륨의 농도를 10g/l로 한 것은 Table 1에서도 살펴본 바와 같이 물 3ml일 경우에 황산나트륨의 농도가 10g/l 이상이 되면 불균염이 발생하기 때문이다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 물만 10ml 사용한 경우의 염색속도가 가장 느리며, 물 3ml와 디클로로메탄 22ml를 함께 사용한 경우에는 염색속도가 아주 크게 증가한 것을 알 수 있다. 염색속도가 가장 빠른 경우는 물 10ml에 황산나트륨을 40g/l의 농도로 첨가한 경우이며, 물 3ml와 디클로로메탄 22ml를 함께 사용하고 여기에 황산나트륨을 10g/l 첨가한 경우에는 황산나트륨을 첨가하지 않은 경우에 비해 조금 증가했다.

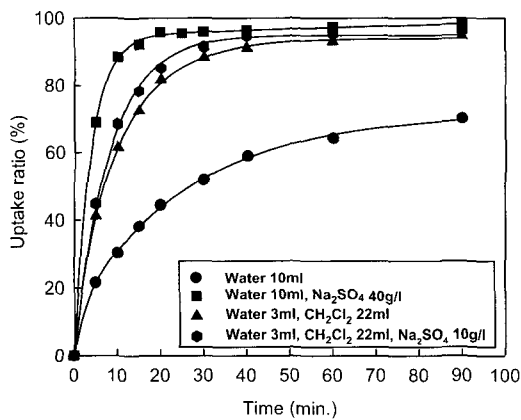


Fig. 5. The dyeing rate of C. I. Reactive Blue 203 on silk fabrics at 70°C.

이 염색속도 곡선으로부터 다음의 식(1)을 이용

하여 확산계수를 구하였다.

$$\frac{C_t}{C_{eq}} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi r^2}} \dots\dots\dots (1)$$

C_t : 시간 t에서의 염착량

C_{eq} : 평형염착량

r : 섬유의 반지름(0.000695cm)

D : 확산계수

식(1)에 의해, C_t/C_{eq} 를 $t^{1/2}$ 에 대해 플롯하여 얻어지는 직선의 기울기로부터 확산계수를 구할 수 있다. 이를 Fig. 6과 Table 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면, 물만 10ml 사용한 경우의 확산계수는 $2.67 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{min}$ 였는데 비해, 물 10ml에 황산나트륨 40g/l를 첨가한 경우에는 $1.47 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{min}$ 로 5.5배나 증가했으며, 물 3ml와 디클로로메탄 22ml를 함께 사용한 경우는 $6.11 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{min}$ 로 2.3배, 그리고 여기에 중성염 10g/l의 농도로 첨가한 경우는 $7.01 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{min}$ 로 2.6배나 증가했음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 살펴본 중성염의 농도의

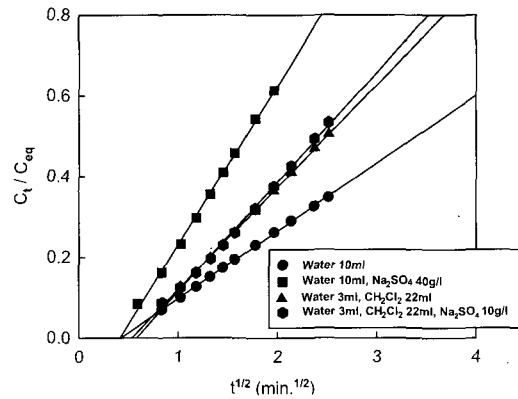


Fig. 6. Relationship between C_t/C_{eq} and $t^{1/2}$ in dyeing rate of C. I. Reactive Blue 203 on silk fabrics at 70°C.

Table 2. Diffusion coefficients(D) of C. I. Reactive Blue 203 into silk fiber at different condition of dyeing media

Dyeing condition	Diffusion Coefficient (D, cm ² /min)
Water 10ml	2.67×10^{-9}
Water 10ml, Na ₂ SO ₄ 40g/l	1.47×10^{-8}
Water 3ml, CH ₂ Cl ₂ 22ml	6.11×10^{-9}
Water 3ml, CH ₂ Cl ₂ 22ml, Na ₂ SO ₄ 10g/l	7.01×10^{-9}

증가에 따라 균염에 필요한 최소 물의 양이 증가한다는 사실을 뒷받침하는 결과이기도 하다. 즉 중성염의 농도가 증가함에 따라 염색속도가 급격히 빨라짐으로써 균염면에서는 불리하므로 균염에 필요한 최소 물의 양이 증가한 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

전보에서는 반응성염료를 이용한 면섬유의 염색에 있어서 가수분해에 의한 염료의 손실을 줄이고 섬유에 대한 염료의 고착률을 높이기 위해 극소량의 물만을 사용하고 보조용매로서 유기용매를 사용하는 염색법을 고안하고 이를 검토하였으며, 본 연구에서는 이를 견섬유에 적용하여 물의 양에 따른 반응성염료의 고착률과 균염성 그리고 염색속도 등을 조사하였다.

물의 양이 감소함에 따라 염료의 고착률이 증가한다는 사실은 면의 경우와 동일하였으나 균염에 필요한 최소 물의 양에 있어서는 면 섬유 1.0g에 대해 2ml이던 것이 견섬유에 있어서는 3ml 정도임을 알 수 있었다.

중성염의 첨가에 따른 고착률의 변화를 조사한 결과 본 실험에서는 물의 양이 극도로 감소함으로써 중성염이 거의 필요없거나 극히 소량만으로 충분한 고착률을 얻을 수 있음을 확인하였다.

염색속도로부터 물만을 10ml 사용한 경우에 비해 물 3ml와 디클로로메탄 22ml를 사용한 경우의 염색속도가 아주 빨라졌음을 알 수 있었으나, 물을 10ml 사용하고 황산나트륨을 40g/l 사용한 경우에 비해서는 다소 느린 염색속도를 나타냈다.

참고문헌

1. P. Cooper, "Colour in Dyehouse Effluent", Society of Dyers and Colourists, England, pp.9~21(1995).
2. A. Johnson, "The Theory of Coloration of Textiles"(2nd Ed.), Society of Dyers and Colourists, England, pp.428~476(1989).
3. J. Shore, "Cellulosics Dyeing", Society of Dyers and Colourists, England, pp.241~242 (1982).
4. C. M. Carr, "Chemistry of the Textiles Industry", Blackie Academic & Professional, London, p.295(1983).
5. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Charles Griffin & Co. Ltd., New York, pp.447~469 (1984).
6. C. Preston, "The Dyeing of Cellulosic Fibres", Dyers Company Publications Trust, England, p.169(1986).
7. T. K. Kim, S. H. Yoon, Y. J. Lim, and K. H. Cho, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**, 55(2001).
8. R. B. Chavan and A. Subramanian, *Text. Res. J.*, **53**, 539(1983).