

BTCA로 방추가공된 면섬유의 기공구조 변화가 염색성에 미치는 영향

최연주 · 유효선

서울대학교 생활과학대학 의류학과

Effect of the changes in Micropore Structure on the Dyeability of BTCA Finished Cotton Fibers

Yeon Joo Choi · Hyo Seon Ryu

Dept. of Clothing and Textiles, Seoul National University

(2003. 6. 26. 접수)

Abstract

Cotton fibers were treated, with 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid (BTCA) which is formaldehyde-free reagent to impart durable press performance. The dyeability, dyeing rate, and diffusion coefficient, of BTCA treated cottons were compared to prove the changes of pore size structure using direct dyes and disperse dyes. Diffusion coefficients of BTCA treated cotton fibers were determined at acidic conditions to figure out the effect of swelling. Since the dyeability of BTCA treated cotton fibers dyed with direct dyes were reduced, it is considered that the dyeability to direct dyes is related to the quantity of residual large pores. But, the dyeability to disperse dyes were increased due to the less reduction of small pore sizes and the increase of hydrophobicity in BTCA treated cotton cellulose. The dyeability to direct dye and disperse dye were decreased more at acidic conditions than at neutral conditions. It seemed that the swelling of pores in the fiber were inhibited.

Key words: BTCA, dyeability, diffusion coefficient, direct dyes, disperse dyes; BTCA, 염색성, 확산계수, 직접염료, 분산염료

I. 서 론

의복재료로 많이 사용되고 있는 면섬유에는 형태안정성이 나쁜 결점을 보완하기 위해서 섬유 내 셀룰로오스 사이에 가교를 형성하여 구김 회복성을 향상시키는 방추가공을 행하고 있다. 면섬유의 방추가공제로는 DMDHEU(1, 3-dimethylol-4, 5-dihydroxy-ethyleneurea), polycarboxylic acid 중에서 BTCA(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid) 등이 있다. BTCA로 면섬유를 방추가공하면 방추성과 내구성이 우수하고, 염기성 염료에

대한 염색성이 우수하며, 황변을 일으키지 않기 때문에 이에 대한 연구가 진행되고 있다(Andrews, Welch, 1989; Welch, 1990).

BTCA는 고온에서 열처리 중에 인접한 두 개의 카르복시기의 탈수에 의해 환상 무수물이 생성된다. 이때, 환상 무수물은 셀룰로오스의 하이드록시기와 공유결합에 의해 에스테르 결합이 이루어진다. 다른 두 카르복시기 사이에서도 환상 무수물이 형성되고, 여기에서 셀룰로오스와 에스테르 결합이 다시 이루어져서 면섬유 내에 가교가 형성된다. 이렇게 가교가 형성되면 섬유내의 기공구조는 변화하게 된다(Bertoniere, 1994; Rebenfeld, 1996). 면섬유를 BTCA로 처리하면 기공의 내부부피는 감소하는 경향을 나타내었다. 이

본 논문은 2003학년도 서울대학교 생활과학연구소의 일부 연구비 지원으로 수행되었음.

때, 큰 기공의 감소는 크게 나타나고, 작은 기공의 감소는 적었다(최연주, 유효선, 2002).

셀룰로오스 섬유는 염료의 섬유 내 확산이 주로 기공을 통해서 일어나기 때문에 섬유내의 기공구조가 염색성에 영향을 미치게 된다. 그러므로, 방추가공에 의해서 섬유의 기공구조가 변화하면 면직물의 염색성도 변화하게 된다. 이때, 염색성은 사용한 염료의 종류 및 염료의 특성에 따라 달라진다. Bertoniere, King(1989)에 의하면 DMDHEU와 DHDMI로 처리한 면섬유를 직접염료로 염색하였을 때, 섬유 내에 형성된 가교로 인해 염색성이 감소하였다.

일반적으로 직접염료는 면섬유와 직접성(substantivity)이 있어서 면섬유를 직접염료로 염색하면 섬유내의 하이드록시기와 염료 분자내의 하이드록시기, 아민기 및 아조기 등이 수소결합을 하거나 반데르 발스 결합을 하여 염색된다(김노수, 1993). 그러나, 방추가공된 면섬유는 염료와 결합하는 셀룰로오스 내 하이드록시기가 방추가공제와 반응하여 섬유 내에 가교가 형성되고, 이렇게 형성된 가교에 의해 염료가 섬유 내부로 침투할 수 있는 내부부피가 감소하므로 염색성이 감소할 것으로 생각된다.

BTCA 처리에 의해서도 섬유 내 미세기공 구조가 변화됨에 따라 면섬유는 염료를 흡착할 수 있는 내부흡착좌석의 접근성(accessibility)이 달라지므로 BTCA 처리 면섬유의 염색성은 변화될 것이다. 그러므로, BTCA 처리농도에 따른 미세기공 구조의 변화가 염색성에 미치는 영향을 살펴보기 위해서는 동일한 처리농도 조건에서 분자크기가 다른 염료의 염색성을 측정하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 분자크기가 각각 다른 직접염료 4종류와 분산염료 2종류를 사용하여 염료의 분자크기에

따른 염색속도를 측정하였다. 이때, 염색속도를 나타내는 척도 중에서 섬유 내 기공구조와 관련이 깊은 확산계수를 측정하여 미세기공 구조의 변화에 따른 염색성 변화를 살펴보고자 하였다. 실험에 사용된 직접염료는 분산염료에 비해서 상대적으로 분자크기가 크기 때문에 직접염료의 염색성은 면섬유 내에 존재하는 큰 기공의 양에 영향을 받게 될 것이고, 분산염료는 면섬유와 반응성이 없고, 분자의 크기가 작기 때문에 분산염료의 염색성은 면섬유 내의 작은 기공에 영향을 받게 될 것으로 예측되어 염색성을 측정하였다.

또한, BTCA 처리 면섬유의 팽윤성도 염색성에 영향을 미칠 수 있으므로 직접염료와 분산염료를 이용하여 산성조건과 중성조건에서 각각 확산계수를 측정한 뒤, 각 조건에서의 차이로 팽윤의 정도를 비교하였다.

II. 실험

1. 실험재료

1) 시험직물

한국 의류 시험 검사소에서 제작한 섬유류 제품의 염색견뢰도 시험용 면침부백포(KS K 0905)를 사용하였다. 면직물의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric

Material	Cotton 100%
Weave	Plain
Yarn number(Ne)	36×36
Fabric counts(ends/picks/5cm)	161×157
Thickness(mm)	0.287
Fabric weight(g/m ²)	109.58

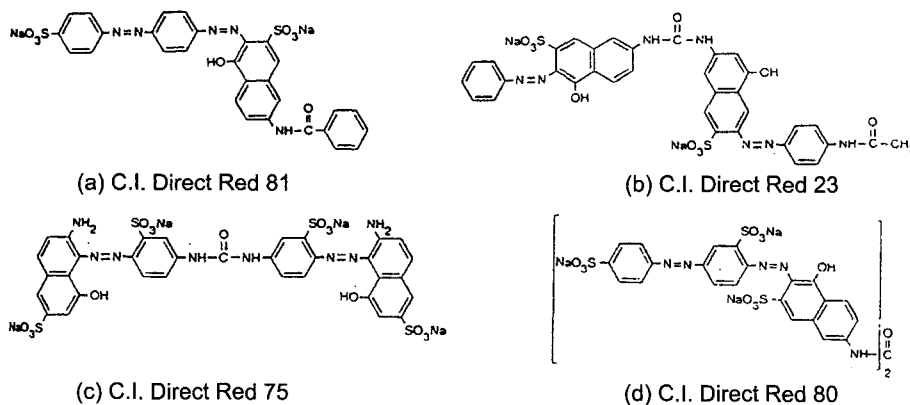


Fig. 1. Structures of direct dyes.

2) 직접염료

사용된 직접염료의 구조와 분자량, 유기물과 무기물의 비(I/O value)는 Fig. 1과 Table 2와 같다.

Table 2. Characteristics of direct dyes

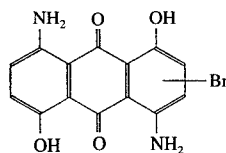
Direct dyes	Structure	M _w	I/O value
C.I. Direct Red 81	Disazo	675.6	3.51
C.I. Direct Red 23	Disazo	813.7	3.33
C.I. Direct Red 75	Disazo	990.8	5.71
C.I. Direct Red 80	Tetrakisazo	1373.1	5.87

모든 유기화합물은 메탄을 기본으로 하여 이루어졌다는 가정 하에서 친수성 부분(무기성부)과 소수성 부분(유기성부)으로 분류하고, 이들을 값으로 표시하여 이들의 비로 유기화합물의 성상을 나타낸 것이 I/O 값이다. 이때, 무기물과 유기물의 비의 개념에서는 비율이 유사한 화합물끼리 친화성이 좋다고 알려져 있다.

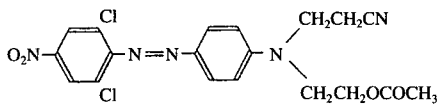
셀룰로오스의 I/O 값은 2.9이므로, 실험에 사용된 직접염료와 면섬유간의 친화성을 살펴보면 C.I. Direct Red 23, C.I. Direct Red 81, C.I. Direct Red 75, C.I. Direct Red 80의 순으로 면섬유와의 친화성이 좋다고 할 수 있다.

3) 분산염료

사용된 분산염료의 구조 및 특성은 Fig. 2와 Table 3과 같다.



(a) C.I. Disperse Blue 56



(b) C.I. Disperse Orange 30

Fig. 2. Structures of disperse dyes.

Table 3. Characteristics of disperse dyes

Disperse dye	Structure	M _w
C.I. Disperse Blue 56	Anthraquinone	350.1
C.I. Disperse Orange 30	Azo	449.0

4) 기타 시약

가공 실험에 사용된 시약으로는 가공제 BTCA(1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid, Aldrich)를 사용하였으며 촉매로는 차아인산나트륨(NaH₂PO₂)을, 습윤제로는 트리톤 X-100(triton x-100)을 사용하였다.

기타 시약은 특급 시약을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 면직물의 BTCA 가공(Welch, 1988)

BTCA의 농도를 3%, 6%, 및 9%로 변화시키고, 이때 촉매(Sodium hypophosphite)의 농도는 BTCA 농도에 대해 볼비가 1.5배가 되도록 조정하였다. 여기에 습윤제(triton x-100)는 0.1%(o.w.b)가 되도록 첨가하여 가공액을 만들어서 면직물을 침지하였다. 침지 후, 여분의 액을 링거로 제거하고, 85°C에서 5분간 건조한 후, 180°C에서 90초간 증류 처리하여 증류수로 여러 번 수세하고, 다시 85°C에서 5분간 건조하고 자연 건조시켰다.

2) 직접염료를 이용한 염색성 측정(조길제 외, 1998)

염료 0.25%(o.w.f)와 염화나트륨 10 g/l을 물에 용해시킨 후, 액비가 1:50이 되도록 염액을 만들었다. 염액은 pH에 따른 영향을 배제하기 위해서 완충용액을 이용하여 중성조건(pH 7.0)으로 조정하였다. UV spectrophotometer(Shimadzu, model UV-240)를 사용하여 90°C에서 5분 간격으로 최대흡수파장에서의 염액의 흡광도를 측정하고, 염색초기에 측정된 값과의 차이로 흡진율(exhaustion)을 계산하였다. 시간에 따른 흡진율과 평형상태에서의 흡진율로 염료의 확산계수를 구하였다.

$$\text{Exhaustion} = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100(\%)$$

A₁: 염색 전 염액의 흡광도

A₂: 염색 후 염액의 흡광도

3) 분산염료를 이용한 염색성 측정

염료 0.1%(o.w.f)을 물에 첨가한 뒤, 액비가 1:10이 되도록 염액을 만들었다. 염액의 pH는 완충용액을 이용하여 중성조건(pH 7.0)으로 조정하였다. 90°C에서 5분 간격으로 최대흡수파장에서의 염액의 흡광도를 측정하고, 염색초기에 측정된 값과의 차이로 흡진율(exhaustion)을 계산하였다. 시간에 따른 흡진율과 평

형상상태에서의 흡진율로 염료의 확산계수를 구하였다.

III. 결과 및 고찰

최연주, 유효선(2002)에 따르면 BTCA의 처리농도가 증가함에 따라 면섬유 내의 기공은 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이때, BTCA의 처리농도에 따라서 면섬유 내 작은 크기의 기공의 감소는 크지 않았으나, 큰 기공의 감소율은 크게 나타나는 경향을 보였다.

면섬유 내에서 염료의 확산은 주로 기공을 통해서 일어나기 때문에 면섬유 내의 기공구조가 변화하면 확산계수도 달라진다. 확산계수와 섬유 기공구조와의 관계식은 다음과 같다(Jones, 1989).

$$D_{app} = \gamma n D \left(\frac{P}{b} \right) \left(\frac{C_0}{C_f} \right)$$

- P : 확산이 가능한 고체분율 (직물의 기공부분)
- b : 포임인자 ($<3^2$)
- C₀: 염료농도와 평형을 이루고 있는 외부상 내에서의 농도
- C_f: 섬유단위 부피당 총 염료농도
- n : 모세관 내 액체 안의 유동 가능한 염료와 염액 내의 염료간의 분배계수
- γ : 임의 염색제에 대한 상수

이 식으로부터 BTCA 처리 면섬유에서 분자크기가 다른 직접염료의 종류에 따라 확산계수를 구하면 섬유 내 기공구조의 변화를 추정할 수 있을 것이다.

여기에서는 면섬유와 직접성(substantivity)이 크고, 일반적으로 분자크기가 큰 직접염료를 염료의 분자크기를 달리하여 염색함으로써 큰 기공의 변화정도를 살펴보고자 하였고, 면섬유와 직접성은 작지만, 상대적으로 분자크기가 작은 분산염료의 염색성을 이용하여 작은 기공의 변화정도를 살펴보았다.

1. 직접염료의 염색성

Fig. 3은 직접염료의 종류에 따른 미처리 면섬유의 흡진율(exhaustion)을 측정한 그림이다. Bertoniere, King(1989)에 의하면 직접염료의 분자크기가 작을수록 염료가 섬유 내에 존재하는 기공 속으로 확산하기 쉽기 때문에 직접염료의 종류에 따른 염색성은 분자크기가 작을수록 흡진율은 크게 나타났다. 그러나, 본

연구에서는 흡진율이 C.I. Direct Red 23, C.I. Direct Red 81, C.I. Direct Red 75, C.I. Direct Red 80의 순으로 높게 나타난 것으로부터 염색성은 분자크기보다는 I/O값과 일치하는 경향을 보였다.

Fig. 4는 직접염료의 종류에 따른 BTCA 처리 면섬유의 상대적인 염색성을 BTCA 처리농도 변화에 따라 나타낸 그림이다. 상대적인 염색성은 미처리 면섬유의 흡진율을 100%로 환산하였을 때, BTCA 처리에 의해 처리농도 및 염료의 종류에 관계없이 상대적인 염색성은 저하되었다. BTCA 처리농도가 증가하면 면섬유 내에 직접염료가 흡착할 수 있는 흡착좌석이 감소하고, 가교에 의해 섬유구조가 붕괴되어 내부기공의 크기와 양이 모두 감소하므로 염료가 섬유 내부로 침투하기가 힘들어서 염색성은 크게 저하되었다. 이때, 9% BTCA 처리 직물의 경우, 큰 기공의 양이 40% 이상 감소하므로(최연주, 유효선, 2002), 분자크기가 큰 C.I. Direct Red 75와 C.I. Direct Red 80의 염색은 거의 이루어지지 않았으며, 크기가 작은 C.I. Direct Red 23과 C.I. Direct Red 81의 염색성도 크게 감소하였다.

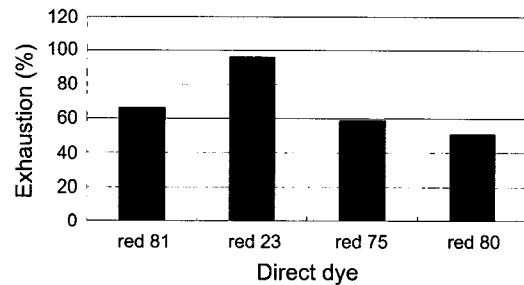


Fig. 3. Dyeability of untreated cotton fibers to direct dyes.

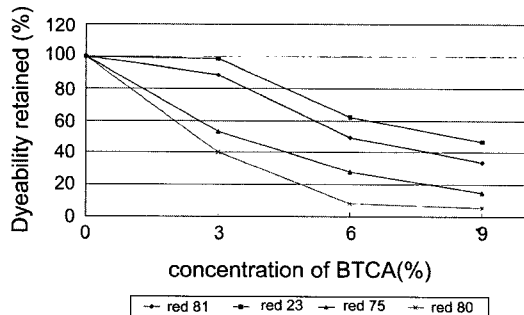


Fig. 4. Related dyeability of cotton fibers to direct dyes after crosslinking with BTCA.

직접염료의 종류에 따른 염색성을 살펴보면 직접 염료 중에서 염료의 분자크기가 작고, I/O 값이 면직 물에 더 가까운 C.I. Direct Red 23과 C.I. Direct Red 81의 경우, 3% BTCA로 처리하면 미처리 면섬유와 염색성이 비슷하다가, 6% 이상의 BTCA 처리농도에 서는 염색성이 현저히 감소하였다. 그러나, 분자크기 가 크고, I/O값이 면섬유와 차이가 큰 C.I. Direct Red 80과 C.I. Direct Red 75는 3% BTCA 처리에 의해서 도 염색성이 크게 저하되었다. 이때, 염료의 종류에 따른 상대적인 염색성은 염료의 분자크기보다는 염 료와 면섬유와의 친화성을 나타내는 I/O값과 일치하 는 경향을 나타내었다.

Fig. 5는 BTCA 처리농도에 따른 직접염료의 확산계 수를 측정한 그림이다. BTCA 처리농도에 따른 확산계 수를 살펴보면 미처리 면섬유와 3% BTCA 처리 면섬 유의 경우, 염료의 분자크기의 차이에 의한 결과보다는 염료의 I/O값이 확산계수에 미치는 영향이 컸다. 즉, 면 섬유의 친화성이 좋은 C.I. Direct Red 23의 확산계수 가 가장 크게 나타났다. 그러나, BTCA의 처리농도가 6% 이상이 되면 섬유 내의 확산이 급격히 감소하므로 확산계수는 I/O 값보다는 염료의 분자크기에 더 큰 영 향을 받았다. 이로부터 3% BTCA 처리에 의해서는 내 부기공의 감소가 적게 나타나지만, 6% BTCA 처리에 의해서는 내부기공의 부피가 급격하게 감소하여 확산 계수는 크게 저하함을 알 수 있다. 특히, 분자크기가 큰 C.I. Direct Red 75와 C.I. Direct Red 80의 경우, 6%와 9% BTCA로 처리하였을 때, 즉 내부기공의 감소가 크 게 나타난 경우에는 거의 확산이 일어나지 않았다.

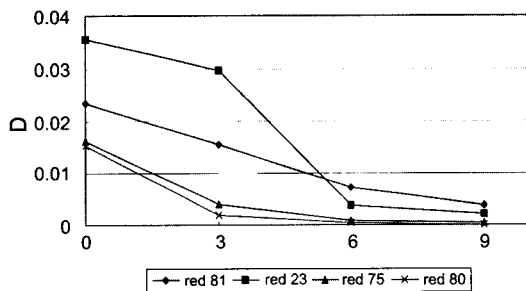


Fig. 5. Diffusion coefficients of cotton fibers treated with BTCA and dyed with direct dyes.

2. 분산염료의 염색성

Fig. 6은 BTCA 처리농도에 따른 분산염료의 염색 성을 나타낸 그림이다. BTCA 처리 면섬유는 미처리

면섬유보다 흡진율이 증가하였으며, BTCA의 처리농 도가 증가함에 따라 흡진율도 점차 증가하였다. 이때, 6%와 9% BTCA로 처리한 면섬유의 경우에는 염색 성에 근소한 차이를 보였다. 분산염료의 종류에 따른 흡진율을 살펴보면 분자크기가 작은 C.I. Disperse Blue 56에서의 흡진율이 더 높게 나타났다. 즉, 분자 크기가 작으면 섬유 내의 기공으로 쉽게 침투할 수 있으므로 C.I. Disperse Blue 56의 염색성이 더 크게 나타났다.

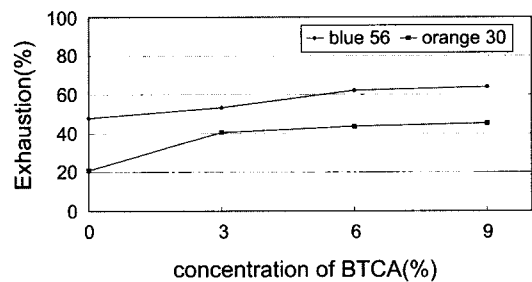


Fig. 6. Dyeability of cotton fibers to disperse dyes after crosslinking with BTCA.

분산염료의 염색성에 미치는 면섬유 내 기공의 영 향을 살펴보면 분산염료는 상대적으로 작아서 작은 기공의 영향을 많이 받게 된다. 그러나, BTCA 처리 에 의해 작은 기공의 감소는 적게 나타나므로 염색성 이 감소하지 않았다. 또한, 면섬유에 BTCA를 처리하 면 동일한 무게의 시료인 경우, 셀룰로오스와 BTCA 의 비가 BTCA의 함량이 증가할수록 감소되므로 섬유 의 소수성이 증가하고, 이에따라 분산염료가 접근 가능한 부분이 증가하므로 염색성이 향상된 것으로 보인다.

Fig. 7은 분산염료로 염색한 BTCA 처리 면섬유의 확산계수를 나타낸 그림이다. BTCA 처리농도가 증 가함에 따라 확산계수는 점차 증가하는 경향을 보였

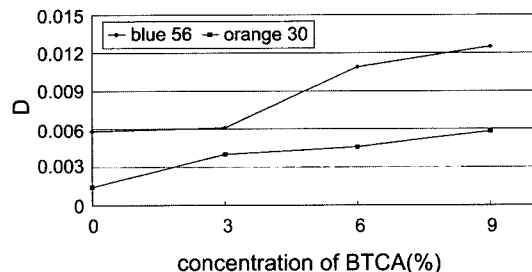


Fig. 7. Diffusion coefficient of cotton fibers treated with BTCA and dyed with disperse dyes.

다. 이때, 분자크기가 작은 C.I. Disperse Blue 56으로 염색하였을 때, 면섬유 내에 존재하는 기공으로 쉽게 침투할 수 있고, BTCA 처리에 의해 면섬유의 소수성이 증가하므로 확산계수는 BTCA 처리농도에 따라 크게 증가하였다. 그러나, 분자크기가 큰 C.I. Disperse Orange 30으로 염색한 경우에는 BTCA 처리에 의해 면섬유의 소수성은 증가하였으나, 작은 기공에 접근하기가 힘들기 때문에 BTCA 처리농도에 따른 증가가 크지 않았다.

3. 면섬유의 팽윤성

섬유의 흡수성(water imbibition)은 피브릴간 또는 피브릴 내부의 크기가 큰 기공의 물에 대한 수용용량의 파라미터로써 섬유의 팽윤 상태에서의 기공부피를 예측할 수 있다(Honold, Grant, 1971). 그러나, 염색과정 중에서의 같은 동적 상태에서 섬유의 팽윤성이 염색성에 미치는 영향을 고찰하기는 힘들다. 그러므로, 간접적인 방법이지만, 면섬유의 팽윤이 억제되는 산성조건에서의 염색성을 중성조건에서의 염색성과 비교함으로써 염색성에 미치는 팽윤성의 영향을 살펴보고자 하였다.

Fig. 8은 분자크기가 큰 C.I. Direct Red 80을 이용하여 직접염료가 분해되지 않는 pH 4.0의 산성조건과 pH 7.0의 중성조건에서 BTCA 처리농도에 따른 확산계수를 나타낸 그림이다.

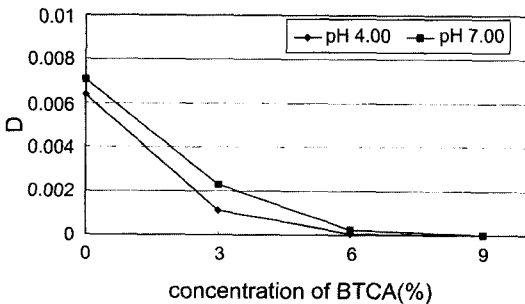


Fig. 8. The effect of BTCA concentration on the diffusion coefficient of C.I. Direct Red 80 to cotton fibers at different pH conditions.

산성조건과 중성조건에서 모두 BTCA 처리농도가 증가함에 따라 확산계수는 점차 감소하였다. 확산계수는 산성조건에서 더 낮게 나타났다. 즉, 산성조건에서는 섬유의 팽윤이 억제되므로 염료의 섬유 내로의

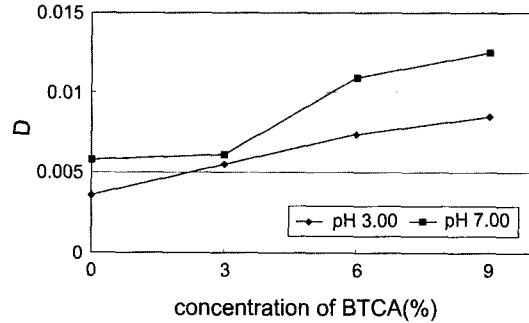


Fig. 9. The effect of BTCA concentration on the diffusion coefficient of C.I. Disperse Blue 56 to cotton fibers at different pH conditions.

확산이 제한되기 때문으로 생각할 수 있다. 이로부터 BTCA 처리농도에 따라 확산계수가 감소하는 것은 BTCA 처리에 의한 섬유표면의 음전위 증가보다는 섬유내 기공의 감소가 더 큰 영향을 주었다고 추정할 수 있다. 분산염료를 사용하여 면섬유의 팽윤성을 살펴본 경우에도 직접염료에서와 같이 산성조건에서의 확산계수가 더 낮게 나타났다(Fig. 9).

IV. 결 론

면섬유의 구김 회복성을 향상시키기 위해서 포름알데히드를 생성시키지 않는 BTCA를 사용하여 방추가공을 하였다. 방추가공에 의해 변화된 미세기공 구조가 염색성에 미치는 영향을 고찰하기 위해서 BTCA 처리농도를 변화시켰을 때, 각각 분자크기가 다른 직접염료와 분산염료의 염색성과 확산계수를 측정하였다.

분자크기가 비교적 큰 직접염료로 BTCA 처리 면섬유를 염색한 경우, 염료의 염색성과 확산계수는 크게 감소하였으며, BTCA 처리농도를 증가시켜 처리하였을 때, 면섬유 내 가교가 증가하고, 내부기공이 붕괴되어 면섬유 내 미세기공이 크게 감소하므로 직접염료의 염색성은 크게 저하되었다. 염료의 종류에 따른 염색성은 분자크기가 작고 면섬유와의 친화성이 큰 C.I. Direct Red 23과 C.I. Direct Red 81에서 높게 나타났다. 반면, 분자크기가 큰 C.I. Direct Red 75와 C.I. Direct Red 80의 경우, 저농도의 BTCA 처리에 의해서도 염색성이 크게 저하되었다. 이로부터 면섬유를 BTCA로 방추가공한 경우, 면섬유 내의 미세기공 중 큰 기공의 내부부피가 크게 감소하므로 염

료가 섬유 내부로 침투하기가 힘들고, 섬유 내의 기공에서 확산하는 것이 어렵다는 것을 알 수 있었다. 또한, BTCA는 면섬유의 큰 기공 안에서 가교를 이룬다는 사실을 알 수 있었다.

그러나, 분자크기가 작은 분산염료로 염색하면 미세기공 중 작은 기공의 감소는 작고, BTCA 처리에 따라 섬유의 소수성이 증가하므로 염색성은 증가하였다. 분산염료의 경우에도 분자크기가 작은 C.I. Disperse Blue 56으로 염색하였을 때, 면섬유 내의 기공으로 침투하기가 용이하므로 염색성이 더 좋게 나타났다.

BTCA 처리 면섬유의 팽윤성에 의한 염색성의 변화를 살펴보면 직접염료와 분산염료의 종류에 관계 없이 산성조건에서 확산계수가 감소하였다. 즉, 산성 조건에서는 섬유 내에 존재하는 기공의 팽윤성이 감소되기 때문에 염료가 섬유 내부로 침투하기가 힘들어서 중성조건에서보다 염색성이 감소하였다.

참고문헌

- 김노수. (1993). *염색화학*. 서울: 교문사.
- 조길제, 배소영, 이문철, 김형우, 박병기, Tomiji Wakida. (1998). 면섬유의 수산화나트륨, 액체 암모니아 전처리와 효소처리가 섬유의 내부구조 변화 및 염색성에 미치는 영향. *한국섬유공학회지*, 35(6), 362-371.
- 최연주, 유효선. (2002). BTCA로 방추가공된 면직물의 미세기공구조 측정. *한국의류학회지*, 26(7), 1078-1084.
- Bertoniere, N. R., & King, W. D. (1989). Pore structure and dyeability of cotton crosslinked with DMDHEU and with DHDMI. *Textile Research Journal*, 59(10), 608-617.
- Bertoniere, N. R., Welch, C. M., & King, W. D. (1994). Effect of catalyst on the pore structure and performance of cotton cellulose crosslinked with BTCA. *Textile Research Journal*, 64(5), 247-254.
- Honold, E. A., & Grant, J. N. (1971). Sorption of cotton progressively crosslinked by the pad-cure-mild cure, poly-set, and wet-fix processes. *Textile Research Journal*, 41(1), 52-59.
- Jones, F. (1989). *Diffusion and Rates of Dyeing in the Theory of Coloration of Textiles* (Johnson, A., 2nd ed.), Society of Dyers & Colorists.
- Rebenfeld, L., Miller, B., & Tyomkin, I. (1996). *Pore Structure in Fibrous Networks as Related to Absorption, in Modern Textile Characterization Methods*. (Raheel, M. ed.). Marcel Dekker, Inc.
- Welch, C. M. (1988). Tetracarboxylic acids as formaldehyde-free durable press finishing agents, Part 1: Catalyst, additive, and durability studies. *Textile Research Journal*, 58(8), 480-488.
- Welch, C. M., & Andrews, B. A. K. (1989). Ester crosslinks a route to high performance non formaldehyde finishing of cotton. *Textile Chemists & Colorists*, 21(2), 13-19.
- Welch, C. M. (1990). Durable press finishing without formaldehyde. *Textile Chemists & Colorists*, 22(5), 13-19.