

황산구리/치오요소 후처리에 의한 견직물의 일광 견뢰도 증진에 관한 연구

윤정임 · 김경환

부산대학교 공과대학 섬유공학
(1993. 5. 2 접수)

A Study on Improvement of Light Fastness on Silk-Dyed Fabric by Aftertreatment with Copper Sulfate/Thiourea

Jung Im Yoon and Kyung Hwan Kim

Department of Textile Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea
(Received May 2, 1993)

Abstract—The Silk fabric was dyed with various acid dyes, and than treated with copper sulfate or copper sulfate/thiourea. Munsell color system, dye exhaustion and light fastness were investigated for the treated fabrics. The results obtained are as follows: 1) The color variation of the silk-dyed fabric by aftertreatment with copper sulfate was shown redish, but original color with copper sulfate/thiourea. 2) Copper sulfate/thiourea was much more effective than copper sulfate only to increase the light fastness. 3) The crease recovery was increased by aftertreatment with copper sulfate/thiourea. 4) Dye exhaustion and tensile strength of the silk-dyed fabric by aftertreatment with copper sulfate was decreased about 8-15% more than those of untreated.

1. 서 론

견섬유는 다른 섬유에 비하여 탄성, 촉감 및 보존성 등 뛰어난 성질을 가지고 있는데 반하여 황변(yellowing) 현상이나 광에 의한 열화현상, 염색견에 있어서의 일광견뢰도의 저하 등의 결점을 가지고 있다는 것은 잘 알려져 있다.

이러한 견섬유의 황변이나, 일광에 대한 취화현상을 방지하기 위하여 이전부터 다수의 연구가 이루어져 왔다.¹⁻⁷⁾ 특히 염색견에 일광견뢰도의 증진에 관해서는 清永⁸⁾의 탄닌산과 금속염의 병용처리, 桑原⁹⁾의 자외선 흡수제 처리 등의 보고가 있으나 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있는 실정이다. 견 피브로인은 여러 금속류(Co, Ni, Cu, Mn, Zn

등)를 흡수하는 성질^{10,11)}을 가지고 있으며 흡착하는 좌석은 주로 말단의 카르복시기로 알려져 있다. 이러한 견의 성질을 이용하여 황변방지 또는 일광견뢰도 증진을 위한 금속류를 후처리를 실시하고 있는데,^{12,13)} 그 중 가장 효과가 큰 것은 Cu라고 보고 있다.¹⁴⁾ 그러나 이 Cu 이온의 고유의 푸른 빛깔로 말미암아 염색처리물의 색상이 어두워지며, 특히 밝은 색상인 경우에는 본래의 염색물과 상당히 차이가 생기는 결점이 있다.

한편, 치오요소는 포르말린과 반응하여 치오요소 수지를 형성하여 견이나 양모의 황변억제 처리제로서,^{15, 17)} 또한 황산구리와 반응하여 Cu₂(Thiourea)₆의 무색의 착화합물을 생성¹⁸⁾시키는 성질을 가지고 있다.

본 연구는 견염색직물의 일광견뢰도 증대를 도모하고자 9종류의 산성염료로 견직물을 염색한 후, 황산구리 혹은 황산구리/치오요소로 후처리하였다. 염료의 종류에 따른 처리포의 면셀표색계의 색의 3속성, 염착량 및 일광견뢰도 등의 변화에 미치는 후처리의 영향을 검토하였다.

2. 실험

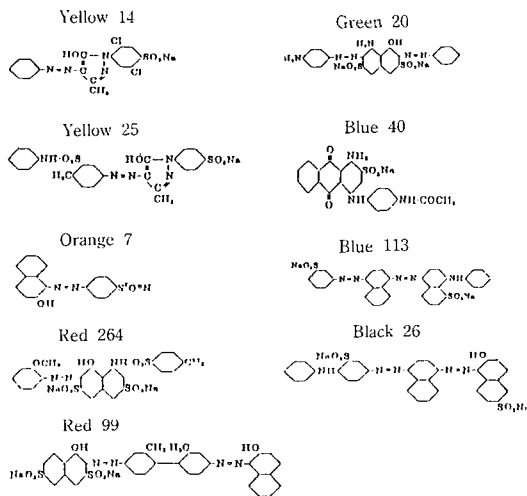
2.1. 시료와 시약 및 염료

2.1.1. 시 료

경사 및 위사의 밀도가 각각 100올/인치와 102 올/인치인 정련된 견직물을 사용하였다.

2.1.2. 시약 및 염료

황산구리(CuSO₄·5H₂O) 및 치오요소(H₂NCSNH₂)는 1급시약을 그대로 사용하였다. 염료는 시판품으로서 9종류의 산성염료를 사용하였으며, 그 구조식은 아래와 같다.



2.2. 시료의 처리

2.2.1. 염 색

염색농도 5% owf, 욕비 1 : 100의 초산으로 pH 4.0 로 조정된 염욕 중에서 85°C에서 1시간 염색하였다.

2.2.2. 황산구리 처리

염색물을 수세, 건조 후 0.02 M의 황산구리용액으로 70°C에서 20분간 처리하였다.

2.2.3. 치오요소 처리

황산구리 처리한 염색물을 수세, 건조 후 황산구리 1몰에 치오요소 3몰의 비율로 처리하였다(이하 황산구리/치오요소 처리로 한다).

2.3. 염착량 측정

25% 피리딘 수용액을 사용하여 섬유상의 염료를 완전히 추출하고 UV spectrophotometer를 사용하여 흡광도를 측정한다 다음 미리 작성한 검량선에 의하여 염착량에 측정하였다. 표준용액 조제시 피리딘 수용액 중의 각 염료농도와 광학밀도 사이에는 직선 관계가 성립함을 확인하였다.

2.4. 일광견뢰도 시험

KS K 0770에 의한 일광견뢰도 시험법에 준하여 XENON-ARC-LAMP로 측정하였다.

2.5. 마찰견뢰도 시험

JIS L 0844에 의한 마찰견뢰도 시험방법에 준하여 마찰시험기 II형(Dyeing Abrasi on Tester Model)으로 측정하였다.

2.6. 드라이클리닝 시험

KS K 0644에 준하여 측정하였다.

2.7. 측 색

Computer Color matching을 사용하여 Hunter의 색차식에 의한 색차 ΔE와 면셀표색계의 3속성을 측정하였다.

$$\Delta E(\text{Lab}) = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

2.8. 강신도 측정

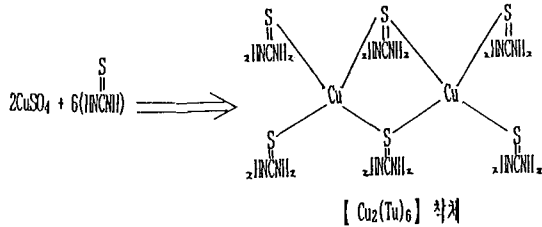
KS K 0520에 준하여 cut strip법으로 경사 방향으로 장력을 주어 측정하였다.

2.9. 방추도 시험

KS K 0550에 준하여 측정하였다.

$$\text{방추도 (\%)} = \frac{\alpha}{180} \times 100$$

여기서, α : 개각도이다.



2.10. X-선 회절 분석

X-선 회절 장치를 사용하여 회절각도 $2\theta=5\sim 40^\circ$ 의 X-선 회절 간섭강도 곡선을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 색의 3속성 변화

Table 1, 2 및 3은 황산구리 및 황산구리/치오요소로 처리한 경우의 9종류의 산성염료로 염색한 견직물에 대한 명도, 채도 및 색상값을 각각 나타낸 것이다.

Table 1에서 보는 바와 같이 색상값은 3종류 시료에서 큰 차이가 보여지지 않으나 명도와 채도값은 황산구리 처리견의 값이 저하하고 있는데, 명도보다 채도가 더 현저한 저하를 보이고 있다. 특히 밝은 색상인 yellow, orange 및 red 계열은 무처리견에 비하여 황산구리 처리한 것이 상당히 저하되나 blue, black 계열은 그다지 영향을 미치지 않았다. 이러한

현상은 Cu 이온 교류의 푸른 빛으로 말미암아 나타나는 것으로서 황산구리/치오요소 처리하면 명도, 채도가 다시 증가하여 무처리견과 비슷한 값을 보이고 있다.

이것은 치오요소 견에 착체로서 형성된 Cu를 선택적으로 공격하여 $\text{Cu}_2(\text{Thiourea})_6$ 의 무색의 착화합물을 섬유상에서 형성한 결과 본래의 염색물 색상으로 환원된다고 생각되어진다.

Table 4는 드라이클리닝 후의 무처리견, 황산구리 처리견 및 황산구리/치오요소 처리견의 색의 3속성

Table 2. Color difference (chroma) for untreated silk with copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated silk

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I. Acid			
Yellow 14	76.5	63.1	74.7
Yellow 25	72.3	52.2	69.9
Orange 7	78.5	64.4	73.9
Red 264	62.9	47.3	61.6
Red 99	77.4	64.6	75.4
Green 20	14.9	9.5	7.1
Blue 40	31.2	30.9	30.9
Blue 113	10.3	11.7	11.7
Bck 26	4.1	4.6	3.9

Table 1. Color difference (value) for untreated silk with copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated silk

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I. Acid			
Yellow 14	86.1	80.1	85.0
Yellow 25	81.9	73.3	80.9
Orange 7	65.8	62.2	65.4
Red 264	46.1	47.2	44.6
Red 99	43.8	45.0	44.8
Green 20	31.2	32.4	34.8
Blue 40	48.2	47.4	47.4
Blue 113	17.1	17.8	17.7
Bck 26	20.3	21.1	20.8

Table 3. Color difference (hue) for untreated silk with copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated silk

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I. Acid			
Yellow 14	96.8	98.9	96.9
Yellow 25	90.6	90.7	88.2
Orange 7	55.7	55.9	56.8
Red 264	347.9	352.2	348.0
Red 99	34.3	36.7	35.4
Green 20	189.6	193.4	190.6
Blue 40	249.9	250.1	300.1
Blue 113	299.6	299.9	300.1
Bck 26	303.2	303.4	303.3

Table 4. Color difference (chroma) for untreated silk with copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated silk after dry cleaing test

Dyes	Before Dry cleaning	Untreated	Aftertreated	
			Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I. Acid				
Yellow 14	77.5	80.6	54.3	72.3
Yellow 25	79.0	77.8	54.5	76.0
Orange 7	80.3	86.3	61.3	78.5
Red 264	63.4	66.6	46.8	64.2
Red 99	77.4	80.6	64.6	79.4
Green 20	14.6	12.5	5.4	44.2
Blue 40	31.6	33.8	32.0	33.1
Blue 113	10.8	13.2	11.4	10.2
Bkck 26	4.3	3.3	2.5	3.4

중 특히 Cu 처리로 인하여 값이 많이 저하되는 채도값을 표시한 것이다. 역시 드라이클리닝 후에도 황산구리 처리건의 채도값이 저하하고 있는데 반해 황산구리/치오요소 처리건은 무처리건과 비슷한 수준으로 유지되고 있으며, 이것은 $Cu_2(Thiourea)$ 의 무색의 착체가 섬유상에 불용성의 견고한 착체로 형성되었다는 것을 시사하고 있다.

3.2. 염착량 변화

Table 5는 3시료의 염료에 따른 염착량을 나타낸 것이다. 염료의 종류에 따라 다소 차이가 있으나 Green 20만 제외하고 황산구리/치오요소에 의해 평균 10%의 염착량의 감소가 보여진다. 이러한 현상은 일반적인 Cu 후처리법에 따른 현상이며 크게 염려할 정도는 아니고 green 계열은 50% 정도 염착량의 감소가 보여지는데 이에 대한 급후의 검토가 필요하다.

3.3. 일광견뢰도 변화

Fig. 1과 2는 무처리건과 황산구리 처리건을 각각 40시간 및 80시간 fading 시켰을 때의 일광견뢰도의 색차값을 나타낸 것이다.

견에 Cu 처리를 하여 일광견뢰도를 상승시킨 연구로서는 견에 구리처리를 하여 강신도값으로 견의

Table 5. Dye exhaustion of copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated silk

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I. Acid			
Yellow 14	25.2	22.4	24.0 (4.8%)
Yellow 25	36.0	29.6	28.0 (22.2%)
Orange 7	14.0	12.4	12.0 (14.3%)
Red 264	17.2	16.0	15.4 (10.5%)
Red 99	49.2	46.8	45.0 (8.5%)
Green 20	15.6	9.0	7.4 (51.3%)
Blue 40	27.2	26.0	24.0 (11.8%)
Blue 113	39.6	38.4	35.4 (10.6%)
Bkck 26	26.2	24.0	23.2 (11.5%)

() : Rate of decrease in dye exhaustion of copper sulfate/thiourea treated silk compared to untreated.

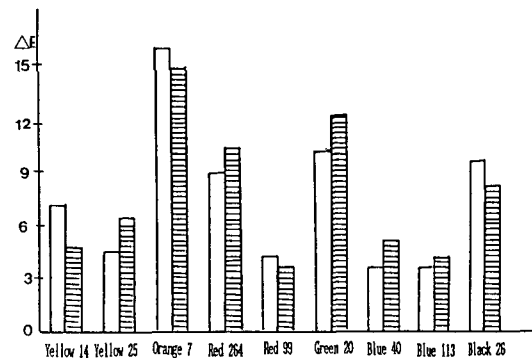


Fig. 1. ΔE by light fastness after irradiation for 40 hrs in various acid dyes.

(□) : untreated, (▨) : copper sulfate-treated.

yellowing 억제 효과를 검토한 경우,¹²⁾ 또는 清永⁸⁾에 의한 탄닌산 흡착건의 부족한 일광견뢰도 증진을 위한 Cu 처리를 들 수 있다. 이 Cu에 의한 일광견뢰도 상승의 원인은 광조사에 의해 섬유 표면상의 Cu^{2+} 이온이 CuO 로 되어서 섬유의 손상을 크게 하는²⁰⁾ Xenonarc의 자외선이 섬유에 도달하는 것을 방해하는 장애물로서 활동하거나,²¹⁾ 또는 피브로인의 펩티드(NHCO) 사슬에 킬레이트 결합의 생성^{22,23)}에 의한 안정적 효과로서 설명되어질 수 있다.

즉 킬레이트 결합되어지는 Cu가 자외선에 의한

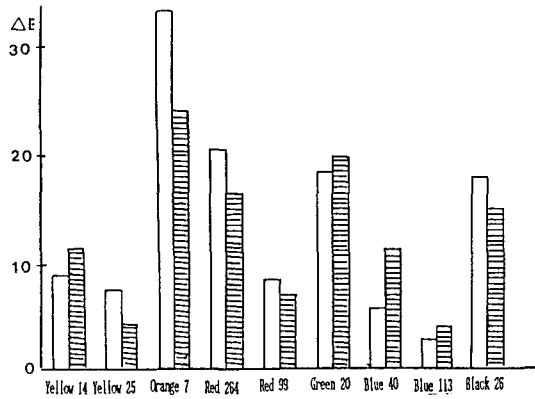


Fig. 2. ΔE by light fastness after irradiation for 80 hrs in various acid dyes. (□) : untreated, (▨) : copper sulfate-treated.

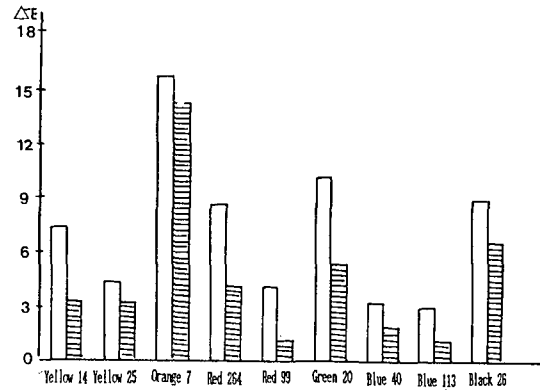


Fig. 3. ΔE by light fastness after irradiation for 40 hrs in various acid dyes. (□) : untreated, (▨) : copper sulfate/thiourea-treated.

전기 energy를 섬유로부터 막아줌으로써 섬유의 광열화 제어 효과로 작용하여 피브로인 분자의 붕괴를 제한한다고 생각되어진다.

Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 9종류의 염료 중 4종류(Yellow 14, Orange 8, Red 99, Black 26) 만이 무처리전에 비하여 일광견뢰도가 좋고, 나머지 5종류는 오히려 무처리전에 비하여 일광견뢰도가 저하되었다. 또한 일광견뢰도가 좋은 4종류 염료 중 Yellow 14, Orange 8 및 Red 99의 경우는 색상면에서 무처리전에 비하여 어두워지는 경향이 있는 것을 감안하면 실제로 Cu 처리를 시켰을 때 일광견뢰도에 효과가 있는 염료는 9종류의 염료 중 Black 26 뿐이다.

따라서 황산구리 단독처리에 의해 일광견뢰도를 상승시킨다는 것은 본 연구결과 상당히 문제가 있다 하겠다.

Fig. 3과 4는 무처리전과 황산구리/치오요소 처리전의 40, 80시간 fading 시켰을 때의 일광견뢰도의 색차값이다. 그림에서 보는 바와 같이 9종류 전 염료에 걸쳐 황산구리/치오요소 처리전의 일광견뢰도가 무처리전에 비하여 뛰어난 것을 알 수가 있다. 그 원인으로서는 Fig. 1과 2에서 설명한 구리의 일광에 대한 제어작용과 견이나 양모의 황변억제제로서 사용되는 치오요소의 화학구조 중의 S 성분의 Xenonarc의 자외선에 대한 차단효과를 발휘한다는 小西¹⁷⁾의 연구결과를 종합해 보면, 섬유상에 불용성

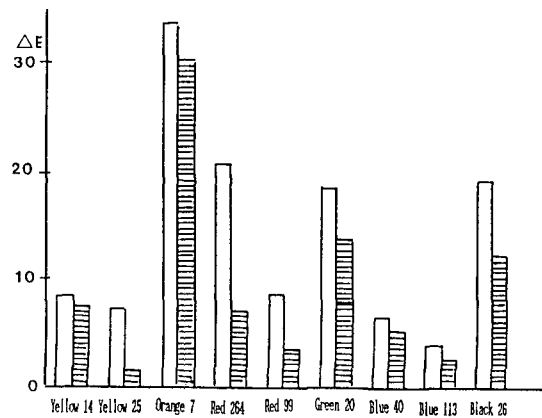


Fig. 4. ΔE by light fastness after irradiation for 80 hrs in various acid dyes. (□) : untreated, (▨) : copper sulfate/thiourea-treated.

의 견고한 착체로써 형성된 $Cu_2(Thiourea)_6$ 화합물의 구리와 황성분의 복합상승 작용으로 Xenon arc의 자외선에 대해서 뛰어난 견제효과를 발휘함과 동시에 $Cu_2(Thiourea)_6$ 의 착체가 섬유상에 얇은 피막으로 형성되어 자외선으로부터 섬유가 손상되는 것을 보호해 줌으로써 이러한 뛰어난 일광견뢰도 효과가 나타나지 않나 추론된다.

또한 색상면에 있어서도 Table 1 및 2에서 알 수 있듯이 황산구리 처리전처럼 색상이 어두워지는 경향도 없고 본래의 선명한 색상을 거의 그대로 유지할

Table 6. Grade of light fastness for copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated silk

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I. Acid			
Yellow 14	4	3	5
Yellow 25	2	2	5
Orange 7	3	3	3
Red 264	2	3	3
Red 99	3	3	4
Green 20	2	2	2
Blue 40	3	3	5
Blue 113	4	4	5
Blck 26	2	2	3

Table 7. Grade of light fastness in cleaning test for copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated silk

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I. Acid			
Yellow 14	5	5	5
Yellow 25	5	5	5
Orange 7	5	4.5	4.5
Red 264	5	4.5	4.5
Red 99	4.5	4.5	5
Green 20	5	4.5	5
Blue 40	5	4.5	4.5
Blue 113	5	5	5
Blck 26	5	5	5

수 있다는 것을 감안하면 견의 일광견뢰도를 상승시킬 수 있는 효과적인 처리법이라 볼 수 있다.

Table 6 및 7은 3시료의 일광견뢰도와 드라이클링 급수를 나타낸 것이다. 드라이클링은 3시료 모두 5급의 양호한 견뢰도를 보여주고 있고, 일광견뢰도의 경우 무처리견은 평균 2~3급의 일광견뢰도에 비하여 황산구리/치오요소 처리견은 염료에 따라 다소 차이가 있으나 평균 2급 정도 향상되어 yellow, red, blue 계열은 5급의 우수한 견뢰도를 나타내었다.

Orange 8인 경우는 처리시커도 견뢰도에 차이가 나지 않는데, 이것은 orange계 염료분자의 구조식이 다른 염료분자에 비하여 간단하고 분자량이 적음으로 인한 결과가 아닌가 생각되며 orange 및 green 계열은 검토가 요망된다.

3.4. X-ray 회절곡선과 강도의 변화

Fig. 5는 3시료의 X-ray 회절강도 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 무처리견에 비하여 증가하였는데, 이것은 견에 Cu 처리를 하면 Cu 이온이 견의 비결정영역에 배위하여 비결정영역의 결정화를 촉진시킨다는 矢島²⁴⁾의 연구와 잘 일치하고 있다.

그러나 황산구리/치오요소 처리견의 회절강도는

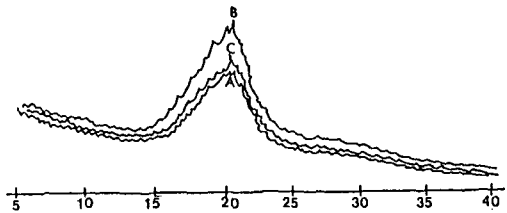


Fig. 5. The X-ray scanning curves for aftertreated silk fabrics.

A : untreated, B : copper sulfate-treated, C : copper sulfate/thiourea-treated.

Table 8. Tensile strength for copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated silk

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I. Acid			
Yellow 14	16.5	15.9	15.9 (3.6%)
Yellow 25	16.1	16.0	15.4 (4.3%)
Orange 7	16.2	15.8	15.1 (6.8%)
Red 264	15.1	14.2	14.4 (7.3%)
Red 99	16.8	16.1	15.2 (9.5%)
Green 20	16.4	15.9	15.0 (8.5%)
Blue 40	16.5	16.0	15.5 (6.1%)
Blue 113	16.8	16.5	16.5 (1.8%)
Blck 26	15.2	15.6	14.1 (7.2%)

() : Rate of decrease in tensile strength of copper sulfate/thiourea treated silk compared to untreated.

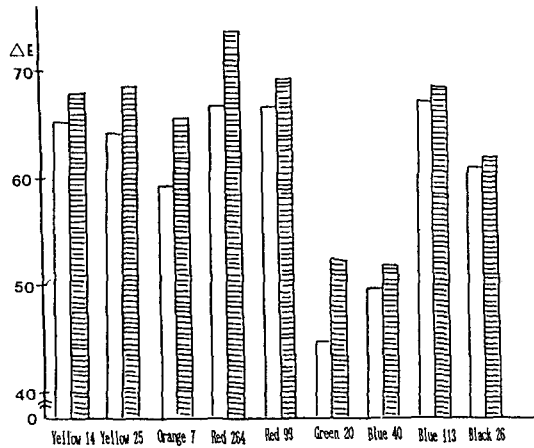


Fig. 6. ΔE by Fastness to wet rubbing in various acid dyes.

(□) : untreated, (▨) : copper sulfate/thiourea-treated.

Table 9. Degree of crease recovery for copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated silk (unit : %)

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I. Acid			
Yellow 14	72	74	78
Yellow 25	74	72	80
Orange 7	66	72	83
Red 264	68	72	78
Red 99	73	73	81
Green 20	73	76	85
Blue 40	68	76	77
Blue 113	77	76	84
Blck 26	66	77	82

황산구리 처리전보다 저하되고 있는데, 이것은 Cu₂(Thiourea)₆의 착화합물이 견의 결정부분에 침입함으로써 분자의 산란을 일으켜 오히려 결정화도가 저하된다고 추론된다.

Table 8은 3시료의 인장강도의 측정결과를 나타낸 것이다.

일반적으로 견에 Cu나 Cr 등 금속류를 처리시키면 강도의 값이 저하한다는 보고가 있다.²⁵⁾ Table에서 보는 바와 같이 황산구리 처리전의 강도가

무처리전에 비하여 다소 떨어지고 황산구리/치오요소 처리한 것은 3시료 중 가장 낮은 값을 나타내고 있다. 이러한 원인은 X-ray 회절 강도곡선에서 알 수 있듯이 Cu₂(Thiourea)₆의 착체가 견의 결정영역에 침입하여 비정화를 촉진시킨 결과가 아닌가 생각되며 무처리전에 비하여 황산구리/치오요소전의 평균 강도손실율은 8%로서 그다지 유의할 정도는 아니다.

3.5. 습마찰 견뢰도와 방추도

Fig. 6은 무처리전과 황산구리/치오요소 처리전의 습마찰견뢰도의 값을 도표한 것이다. 무처리전에 비하여 황산구리/치오요소 처리전의 습마찰견뢰도가 뛰어난 것을 알 수 있는데, 이것은 Cu₂(Thiourea)₆의 착체가 섬유상에 얇은 피막으로 형성되어 외부의 마찰에 대해 보호작용을 한다고 생각된다.

Table 9는 3시료의 방추도의 결과를 나타낸 것이다. 무처리전에 비하여 황산구리 처리전이 평균 5% 향상되고 황산구리/치오요소 처리전은 14% 향상되었다.

4. 결 론

황산구리/치오요소 후처리에 의한 견직물의 일광견뢰도 증진에 관하여 검토하므로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 황산구리로 후처리한 견섬유는 색상이 red shift되는데 특히 밝은 색상인 pink, orange, red 및 yellow계의 경우에는 현저하다. 그러나 황산구리/치오요소로 처리하면 본래의 염색물의 색상으로 되돌아 오게 된다.

2. 황산구리/치오요소 후처리시킴에 따라 일광견뢰도는 황산구리 단독으로 처리한 염색견보다 우수하였고 무처리 염색견보다 상당히 뛰어난 것을 확인하였다.

3. 황산구리/치오요소 처리함에 따라 마찰견뢰도가 증가하였다.

4. 염착량은 황산구리 처리에 의해 평균 15% 정도 감소되었으며, Green 20인 경우에는 50%나 감소하였다.

5. 황산구리/치오요소 처리에 의해 인장강도는

무처리견에 비하여 평균 8% 감소하였으나, 방추도는 14% 증가되었다.

참고문헌

1. 肺木英夫, 夕坂弘子, 蠶絲學會誌(日), **42**, 244 (1973).
2. 清水澁, 上甲恭平, 坂口育三, 蠶絲學會誌(日), **45**, 314 (1976).
3. 山口雲熊, 蠶絲學會誌(日), **56**, 535 (1987).
4. 西壽巳, 蠶絲學會誌(日), **46**, 51 (1977).
5. 西壽巳, 蠶絲學會誌(日), **44**, 131 (1975).
6. 西壽巳, 蠶絲學會誌(日), **48**, 164 (1979).
7. 中林竹村, 蠶絲學會誌(日), **32**, 116 (1976).
8. 清水澁, 井岡秀樹, 蠶絲學會誌(日), **52**, 451 (1983).
9. 桑原仲道, 蠶絲學會誌(日), **46**, 486 (1977).
10. 清水澁, 上甲恭平, 坂口育三, 纖維學會誌(日), **32**, 529 (1979).
11. 清水澁, 坂口育三, 纖維學會誌(日), **35**, 352 (1979).
12. 清水澁, 纖維學會誌(日), **26**, 316 (1970).
13. 清水, 嚴崎, 坂口育三, 蠶絲學會誌(日), **48**, 6, 473 (1979).
14. 조종수, 한국섬유학회지, **18**(1), 1 (1981).
15. J. H. Leaver, *Text. Res. J.*, **48**, 610 (1978).
16. L. G. Cruen and A. S. Imglis, *Text. Res. J.*, **38**, 509 (1968).
17. 小西行雄, 纖維學會誌(日), **1**, 260 (1944).
18. 化學大辭典(日), 東京化學同人. p. 1400 (1989).
19. 김공주, 이정문, 染色化學, p. 235, 형설출판사(1962).
20. D. J. Bringardner and J. W. Mc Carty, *Text. Industries*, **130**, 125 (1966).
21. R. I. C. Michie and S. M. Neale, *J. Text. Inst.*, **55**, T129 (1964).
22. 北條早川, 日化(日), 90823 (1969).
23. P. J. Briggs and J. F. Mckellar, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 1825 (1968).
24. 失島照美, 纖維學會誌(日), **27**, 73 (1971).
25. 清水澁, 加藤厚敏, 坂口育三, 蠶絲學會誌(日), **45**, 19 (1976).