

면직물의 음이온화에 관한 연구

A Study on the Anionisation of Cotton Fabric

***Corresponding author**Do Gyu Bae
(dkbae@knu.ac.kr)

배도규*, 이태정

경북대학교 바이오섬유소재학과

Do Gyu Bae* and Tae Jung Lee

Department of Bio-fibers and Materials Science, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received_September 21, 2017

Revised_October 18, 2017

Accepted_January 17, 2018

Textile Coloration and Finishing

TCF 30-1/2018-3/29-37

©2018 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract Cotton has no adsorption ability for the cationic dye and heavy metal but, if anionized cotton can be made, it will be possible. In this study, to enable the anionisation of cotton fabric, it was modified using sodium vinylsulfonate(SV) as the anionisation reagent, employing a pad-dry-cure(PDC) technique. The effects of curing time, treatment concentrations of urea, sodium hydroxide and SV on the weight increase were experimented and then, the physical characterizations of sulfoethyl cotton(SEC) depending on the finishing conditions were estimated, thus the application possibility of SV as anionisation reagent was investigated. It was not much changed by anionisation except wrinkle recovery. And the structure of SEC was elucidated by Raman and NMR spectroscopy. The feasibility of using Raman and NMR spectroscopy with the band at $1,043\text{cm}^{-1}$, and 50.5ppm , respectively as marker band to determine sulfoethyl group of SEC was reported. The total degree of SV substitution(DSV) was determined via elemental analysis. SEC with diverse total DSV up to 0.066 was obtained. In the thermal decomposition(pyrolysis) by DSC, it can be found that the pyrolysis temperature was about 30°C lower than that of non-treated cotton fabric.

Keywords cotton fabric, anionisation, sodium vinylsulfonate, sulfoethyl cotton, Raman, NMR, DSC, elemental analysis

1. 서 론

천연섬유 중에서는 면섬유가 가장 광범위하게 사용되는 유일한 섬유이며 다목적으로 사용된다. 아마도 몇몇 면직물은 상대적으로 아주 낮은 가격이거나 대부분의 의류용 면직물은 중간 정도의 가격으로 많은 인조섬유와 비교해서도 경쟁력이 있다. 면섬유는 조직, 무게, 질감 등이 다른 다양한 직물을 만들 수 있는 거의 유일한 섬유로 인정되고 있으며, 면직물은 좋은 착용감, 높은 흡수성, 보온성, 유연성 및 열 저항성과 좋은 염색성과 착용감 등의 특징으로 인하여 계절에 한정되지 않고 생산되고 있다¹⁾. 섬유의 염색성은 주로 섬유의 내부

구조와 조직 등 물리적인 것과 섬유고분자를 구성하고 있는 화학적 구조에 따라 달라지며, 섬유의 염색 가능성 유무는 주로 후자에 의해 지배된다. 면섬유의 화학 구조는 β -glucose 2개의 분자가 1:4 탄소원자로 연결된 cellobiose가 반복되는 고분자로 되어 있다²⁾. 분자구조 중의 -OH기는 일반적으로는 이온화가 어렵기 때문에 이온결합에 의한 염착은 일어나지 않는다. 이러한 사실은 여러 가지 특징을 가지고 있는 각각의 염료의 사용을 제한한다. 이에 면섬유에 이온성을 부여하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 양이온을 부여하는 개질은 상당히 많은 연구가 이루어져 현재에는 주로 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl am-

Table 1. Characteristics of cotton fabrics

| Material | Weave | Yarn count | | Density (threads/inch) | Weight (g/m ²) | Thickness (mm) |
|----------|-------|------------|------|---------------------------|-------------------------------|-------------------|
| | | Warp | Weft | | | |
| Cotton | Plain | 20's | 20's | 62×56 | 175±4 | 0.37±0.01 |

monium chloride(CHPTAC)나 이의 유도체를 사용한 개질이 주를 이루고 있으며 상업적으로도 유용하다³⁾.

면섬유의 음이온화 방법은 다음과 같이 5가지로 분류할 수 있다.

- 1) 알칼리 촉매하에서 chloroacetic acid나 multifunctional carboxylic acid와 반응시켜 carboxymethyl화하거나, sulphonic acid와 반응시켜 술폰화하는 방법⁴⁻⁶⁾
- 2) Sodium metaperiodate로 산화시킨 후 sodium bisulfite로 환원시켜 술폰화하는 방법⁷⁾
- 3) Acrylamide로 먼저 carbamoylethylation하고 알칼리로 처리해서 carboxyethyl화 하는 방법⁸⁾
- 4) Acrylic acid나 sodium styrene sulphonate와 같은 음이온성 monomer로 그래프트 중합하는 방법^{9,10)}
- 5) Trichlorotriazine를 sufanilic acid나 sulfamic acid로 반응시켜 무색의 저온 염색형 반응성 염료와 같이 만든 다음 반응성 염법에 준해 반응시키는 방법¹¹⁾

그러나 위와 같이 많은 연구 보고가 있지만, 가공에 따른 물성 저하, 가공 공정의 복잡성 그리고 가공제의 효율성 및 고가로 인하여 아직 산업적으로는 완전하게 적용되지는 않고 있는 실정이다.

이에 본 연구에서는 양이온성 염료나 중금속의 흡착을 기대할 수 있는 음이온화 면직물을 제조하기 위해 monomer형 음이온화제로 비교적 간단하고 경제적인 공정인 pad-dry-cure 법으로 면섬유에 처리함에 있어서, curing 시간과 가공 촉매, 첨가제와 가공제 농도에 따른 적정 처리조건을 구하고자 하였으며, 가공된 면직물의 강·신도와 방추도 및 수분율 등의 물리적인 특성과 DSC 분석을 통한 열적 성질의 변화를 조사·분석하여 산업적 응용 가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시험포 및 시약

본 실험에 사용한 직물시료는 Table 1과 같은 시험용 표준면백포를 사용하였으며, 실험에 사용된 시약은

sodium vinylsulfonate(SV)(CH₂CHSO₃Na)(Alfa Aesar, Korea), sodium hydroxide(NaOH)(Ducksan pure chemical Co., LTD, Korea), urea(NH₂CONH₂)(Yakuri pure chemical Co., LTD, Korea)로 1급 시약 그대로 사용하였다.

2.2 면직물의 SV 처리

면직물의 음이온화 처리는 pad-dry-curing(PDC) 공정에 의하여 이루어졌으며, padding은 mangle(Hwa Sung engineering Co., HS-9563, Korea)로 100% pick up율이 되도록 하였으며 건조는 70℃에서 5분간 처리하였다.

2.2.1 PDC법에서의 curing 조건

음이온화제 SV 10%(V/V)와 sodium hydroxide 2%(w/v)농도의 혼합용액으로 2.2와 같은 방법으로 pad-dry하여 150℃에서 각각 1, 3, 5, 7, 9분간 curing한 후, 여러 번 수세하여 상온에서 건조시켜 20℃, 65% R.H.에서 24시간 이상 컨디셔닝한 후 무게를 측정하여 식(1)과 같은 방법으로 무게 증가율(weight increase)을 구하여 적정 큐어링 조건을 구하였다.

$$\text{Weight increase}(\%) = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100 \dots (1)$$

where,

W₁ : Weight before treatment

W₂ : Weight after treatment

2.2.2 Urea 첨가농도에 따른 무게증가율

위와 같은 조건에서 hydrotrope제로 주로 사용되는 urea를 처리 용액에 각각 10, 20, 30, 40, 50g/L로 첨가하고 150℃에서 7분 curing후 무게증가율을 측정하여 첨가효과를 구하였다.

2.2.3 Sodium hydroxide 농도에 따른 무게증가율

위와 같은 방법으로 urea의 농도를 20g/L하고 반응 촉매인 sodium hydroxide 농도를 각각 1, 2, 3, 4, 5%(w/v)로 하여 처리한 후 무게증가율을 구하였다.

2.2.4 SV 농도에 따른 무게증가율

위와 같은 방법으로 sodium hydroxide 2%(w/v) 용액에 SV 농도를 각각 5, 10, 15, 20%(v/v)로 하여 처리한 후 무게증가율을 구하여 SV 처리 농도가 무게증가율에 미치는 영향을 구하였다.

2.3 SV 처리된 면직물의 물성 측정

SV 도입에 따른 수분율은 KS K 0520, 인장강도와 신도의 변화는 만능 재료 시험기(OTT-003, Oriental TM, Korea)로 KS K 0220에 준하여 측정하였으며, 방추도는 KS K 0550에 준하여 몬산토 시험기(Monsanto wrinkle recovery tester, Han Won Testing Machine Co., Korea)를 사용하여 측정하였다.

2.4 SV 처리된 면직물의 염색성 특성

염기성 염료인 베르베린을 포함하고 있는 황련을 액비 1:50의 증류수에서 추출온도 및 시간을 각각 60℃와 3시간으로 하여 추출한 후, 염색조건을 액비 1:50, 염색온도 및 시간을 40℃와 1시간으로 하여 적외선 염색기(Hanwan)로 염색한 후, 색차계(Minolta Chroma CR-300, Japan)를 사용하여 최대흡수파장에서의 표면반사율을 측정하여 K/S값을 구하여 염착량을 평가하였다.

2.5 SV 처리된 면직물의 기기분석

가공에 의한 면직물과 SV의 반응을 규명하기 위해, Raman 분광분석기(Raman Spectrometer, Almega XR, Thermo scientific, France)로 3,200~600 cm⁻¹범위에서 측정되었으며, 500MHz liquid-state NMR(AVANCE III HD 400, Bruker, Germany)과 600MHz 13C solid-state NMR(DS101, SS-NMR system) 측정이 이루어졌으며, 반응정도(치환도)의 정량적 분석을 위해서 원소분석(Elemental Analyzer, Flash 2000, Thermofisher, Italy)이 이루어졌으며, 치환도 값으로 구한 이론적 무게증가율은 식(2), 식(3)과 같은 방법으로 구하였다.

$$\text{Substituent of surfur}(S) \text{ after treatment} = 32x/[162(1-x) + 292x] \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{Weight increase calculated}(WC) \text{ by DS} = [162(1-x) + 292x]/162 \times 100(\%) \dots\dots\dots (3)$$

where,
 x: Degree of SV substitution(DS)
 162: Molecular weight of cellulose
 130: Molecular weight of SV
 292: Molecular weight of sulfoethyl cellulose

열적거동은 DSC(Thermal Analyzer System, TA Q2000, USA)로 승온 조건은 10℃/min, 분석온도는 50~450℃ 범위로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 면직물의 SV 처리

3.1.1 Curing 시간에 따른 무게증가율

Figure 1은 curing 시간에 따른 무게증가율을 나타낸 그림으로써, 처리시간의 경과에 따라 무게증가율도 증가하였지만 curing 시간 7분 이상에서는 더 이상의 무게 증가는 거의 보이지 않아 반응이 완성된 것으로 생각되어 이하의 실험에서는 curing 시간을 7분으로 하였다. 한편 SV 처리효율(면직물의 무게 증가분/투입된

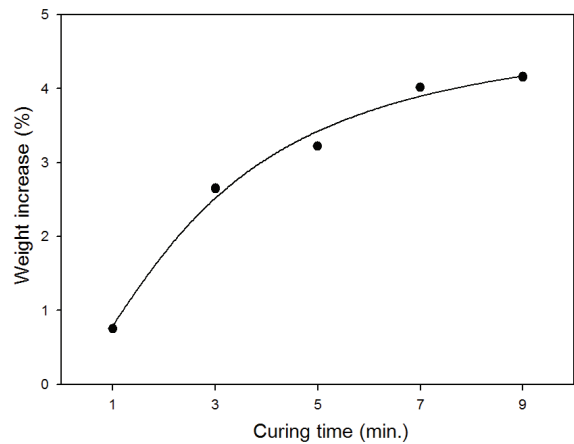
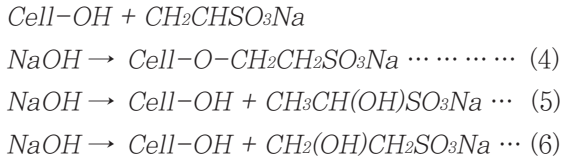


Figure 1. Weight increase depending on the curing time at 150℃(SV concentration; 10%(v/v), Sodium hydroxide concentration; 2%(w/v)).

SV 무게)은 최고 40% 정도로 비교적 낮게 나타났다. SV와 셀룰로오스와의 반응에서는 부가반응 식(4) 뿐만 아니라 다음과 같이 가수분해에 의한 부반응(식5, 식6)도 동시에 일어난다고 고려되며, 가수분해 반응이 많을수록 주반응인 SV와 셀룰로오스와의 반응은 적어질 것이다.



3.1.2 Urea 첨가농도에 따른 무게증가율

Figure 2는 처리액에 urea 첨가가 무게증가율에 미치는 영향을 나타낸 그림으로써, urea는 대표적인 hydrotrope제로써 여러 가지 용도로 사용되고 있다¹²⁾. Urea 첨가량 20g/L까지는 무게증가율도 증가하여 urea 첨가의 효과가 인정되지만, 그 이상의 첨가량에서는 점차적으로 감소하는 경향으로 나타나 적정 첨가량이 존재함을 알 수 있었다.

3.1.3 Sodium hydroxide 농도에 따른 무게증가율

Figure 3은 sodium hydroxide 농도에 따른 무게증가율을 나타낸 그림으로써 2% 농도까지는 무게증가율이 급격히 증가하지만 그 이상의 농도에서는 오히려 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다. Sodium hy-

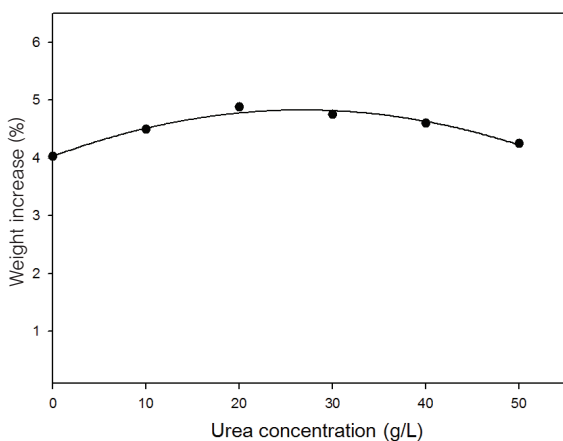


Figure 2. Weight increase depending on the urea concentration(SV concentration; 10%(v/v), Sodium hydroxide concentration; 2%(w/v)).

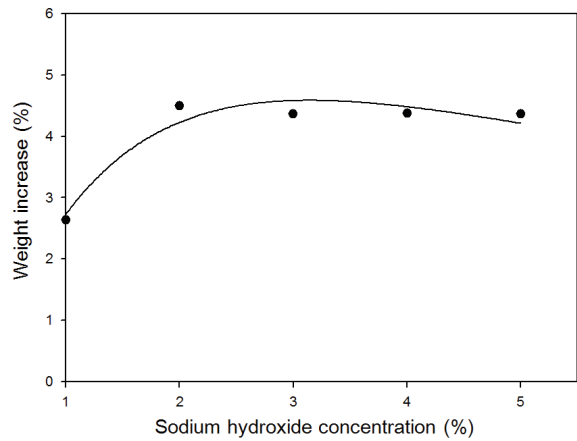


Figure 3. Weight increase depending on the sodium hydroxide concentration(SV concentration; 10%(v/v), Urea concentration; 20(g/L)).

droxide는 먼지물과 SV와의 반응에서 촉매로 작용하기 때문에 적정량이면 반응이 충분히 이루어질 것으로 고려된다. 적정 이상의 첨가농도에서는 강알칼리에 의한 SV의 가수분해 등에 의해 반응 효율이 오히려 감소할 수도 있으며 이러한 결과로 2%이상의 첨가농도에서는 무게증가율이 약간 감소한 것으로 생각된다.

3.1.4 SV 처리농도에 따른 무게증가율

Figure 4는 SV 처리 농도에 따른 무게증가율을 나타낸 그림으로써(sodium hydroxide와 urea농도는 이하 동일), SV 처리 농도가 높을수록 무게증가율도 증

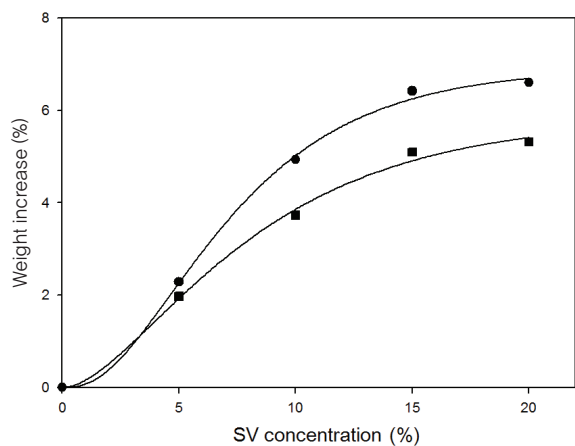


Figure 4. Weight increase depending on the SV concentration(●; measured, ■; calculated by elemental analysis, Sodium hydroxide concentration; 2%(w/v), Urea concentration; 20(g/L)).

가하였지만, 고농도가 될수록 무게증가율은 둔화되었다. 이러한 결과는 SV와 셀룰로오스의 반응이 점차 포화치에 가까워지기 때문으로 추정된다.

3.2 SVS 처리된 면직물의 물성

3.2.1 수분율

Figure 5는 SV 처리된 면직물의 수분율을 나타낸 그림으로써, SV 처리농도가 높을수록 수분율도 높게 나타났다. 이는 셀룰로오스의 -OH(HLB Number 1.9)가 반응에 의해 -OCH₂CH₂SO₃Na(HLB Number 39.03)로 되면서 친수성이 높아진 결과에 기인한 것으로 고려된다¹³⁾.

3.2.2 인장 강력, 신도 및 방추도

Figure 6과 Figure 7은 SV 처리된 면직물의 강력과 신도를 나타낸 그림으로써, SV 처리농도가 높을수록 경·위사 방향 모두 강력은 감소하고 신도는 증가하는 것으로 나타났지만 그 정도는 크지 않아, SV 처리가 강·신도에 미치는 영향은 크지 않았다. SV 처리는 방추도를 감소시키며, SV 처리농도 20%에서의 방추도는 무처리에 비해 약 25% 정도 감소됨을 Figure 8에서 확인할 수 있었다. 방추도의 감소는 강·신도의 변화와 수분율의 감소와 연관된 결과로 보인다.

3.3 SV 처리된 면직물의 염색성 특성

Figure 9는 SV 처리농도에 따른 염착량, K/S값을 측정된 결과이다. 무처리의 K/S값 1.6에 비해 SV 처리

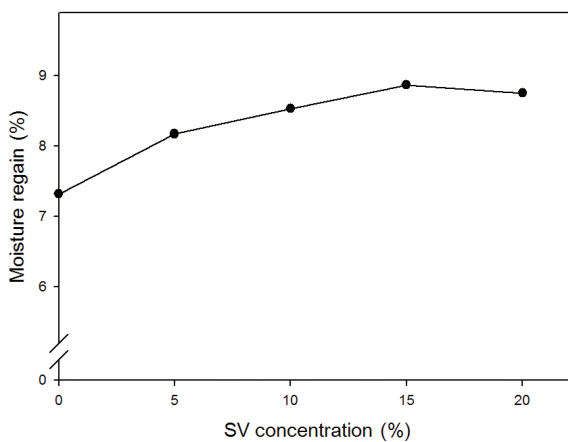


Figure 5. Moisture regains depending on the treatment concentration of SV.

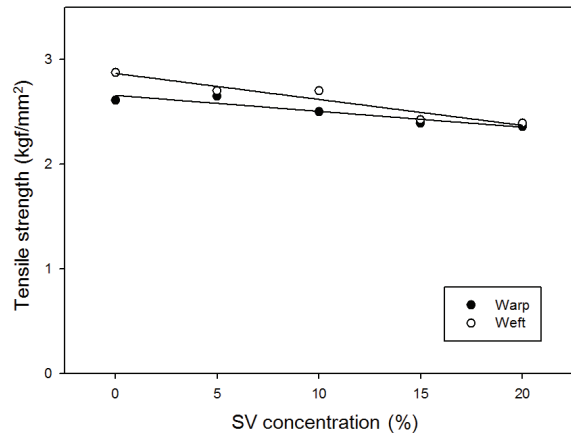


Figure 6. Tensile strength depending on the treatment concentration of SV.

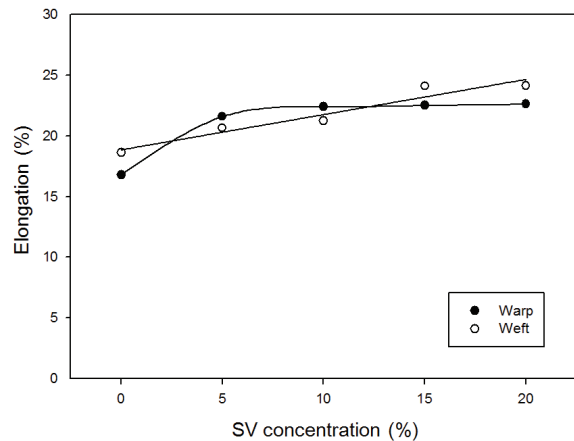


Figure 7. Elongation depending on the treatment concentration of SV.

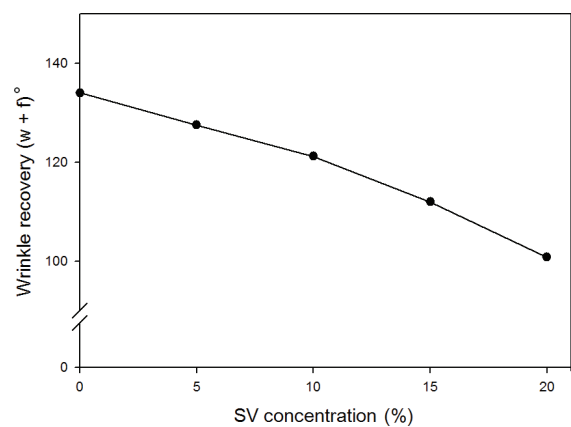


Figure 8. Wrinkle recovery depending on the treatment concentration of SV.

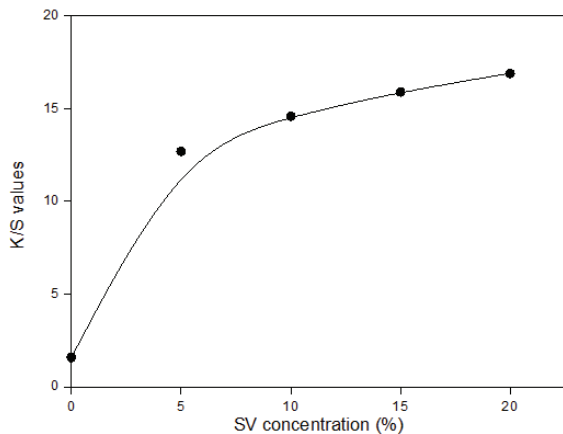


Figure 9. The K/S values depending on the treatment concentration of SV.

농도 5%에서의 K/S값은 12.7로 크게 증가되었으나 그 이상의 처리농도에서는 증가 폭은 크지 않았다. SV 처리에 의한 면섬유의 음이온화는 양이온성 염료의 친화력을 크게 증가시켜 K/S값을 증가시키는 것으로 고려되며, 낮은 SV 처리농도에서도 효과는 크게 나타났다.

3.4 SVS 처리된 면직물의 기기분석

3.4.1 Raman 분석

Sodium alkyl sulfonate에서 S-O bond의 stretching에 의한 peak은 $1,053\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며 sulfoethylated cellulose인 경우에는 shift되어 $1,044$

cm^{-1} 에서 나타난다고 한다^{14,15}.

Figure 10의 3.2에서 준비된 시료의 raman spectra에서 보면, SV 처리농도가 증가할수록 미처리에서는 보이지 않던 peak이 $1,043\text{cm}^{-1}$ 에서 약하게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이는 SV와 면직물 간의 반응에 의한 것으로 고려된다.

3.4.2 NMR 분석

Figure 11은 SV 처리된 면직물의 ^{13}C NMR spectra로써 SV spectrum에서는 $-\text{CHSO}_3^-$ 의 결합에 기인한 peak이 57ppm에서 나타나고 있음을 알 수 있으며, sulfoethyl cellulose 형태에서의 CHSO_3^- 의 결합에 기인한 peak은 shift되어 50.5ppm에서 peak가 나타난다고 보고되고 있는데, SV 처리된 면직물에서도 약하지만 50.5ppm에서의 새로운 peak이 확인되었으며 이는 SV처리는 면직물과 sulfoethyl 형태로 반응한다는 것을 확인해 준다¹⁵.

3.4.3 원소분석

Figure 12은 SV 처리농도에 따른 SV의 치환도를 나타낸 그림으로써, SV 처리농도 15%까지는 치환도 값은 거의 비례적으로 증가하였지만, 그 이상 20% 농도까지는 증가가 미미하게 나타났다. 이는 주어진 조건에서는 반응할 수 있는 좌석이 충분히 채워졌기 때문인 것으로 고려된다.

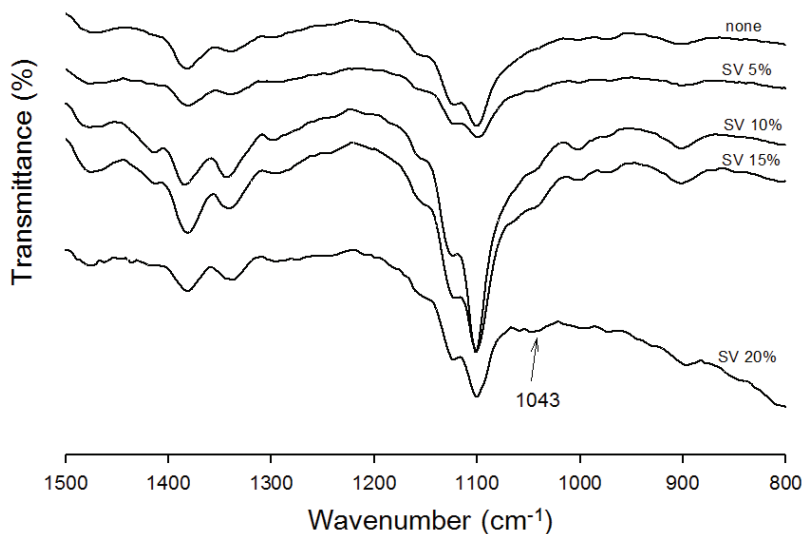


Figure 10. Raman spectra of SV treated cotton fabrics.

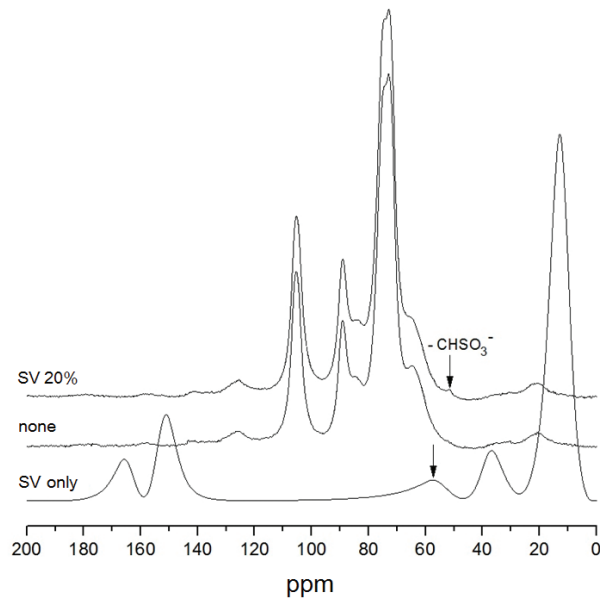


Figure 11. ¹³C NMR spectra of SV treated cotton fabrics.

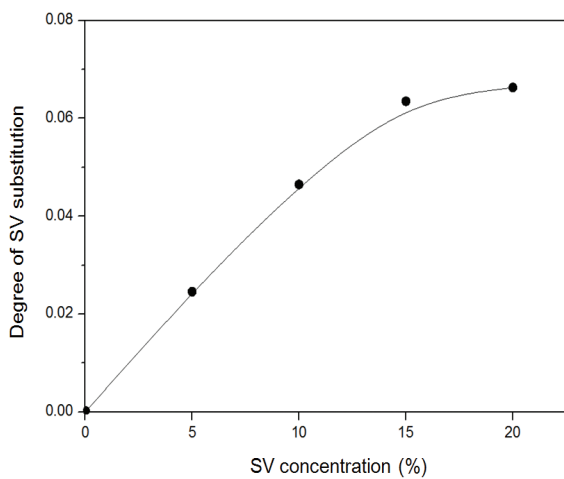


Figure 12. Degree of SV substitution depending on the treatment concentration of SV.

한편 Figure 4의 (1)에 의해서 구해진 무게증가율(●)과 Table 2의 치환도로부터 (3)에 의해 얻은 무게증가율(■) 결과는 약간 차이를 보여주고 있는데 이는 수분을 차이에서 오는 것에 기인하며, 무게증가율(●)에서 미처리와의 수분을 차이를 제하면 치환도로부터 구한 결과(■)와 거의 일치한다. 이러한 결과는 면직물과 SV와의 반응은 1:1 반응을 의미한다.

3.4.4 DSC 분석

Figure 13은 면섬유의 SV 처리에 따른 열적 성질의 변화를 DSC로 분석한 결과로, 미처리 면직물의 열분해온도 약 360°C에 비해 SV 처리된 면직물은 처리 정도에 따라 약간의 차이는 있지만 대략 330°C로 shift 되어 나타나, SV처리가 면직물의 물리·화학적인 변

Table 2. Element analysis of SV treated cotton fabric

| SV concentration | Carbon (%) | Hydrogen (%) | Sulphur (%) | DS | Weight increase (%) |
|------------------|------------|--------------|-------------|--------|---------------------|
| none | 42.7 | 6.20 | — | — | — |
| 5% | 41.2 | 6.02 | 0.48 | 0.0246 | 1.97 |
| 10% | 44.4 | 5.87 | 0.89 | 0.0465 | 3.73 |
| 15% | 39.8 | 5.86 | 1.20 | 0.0635 | 5.10 |
| 20% | 39.8 | 5.83 | 1.25 | 0.0663 | 5.32 |

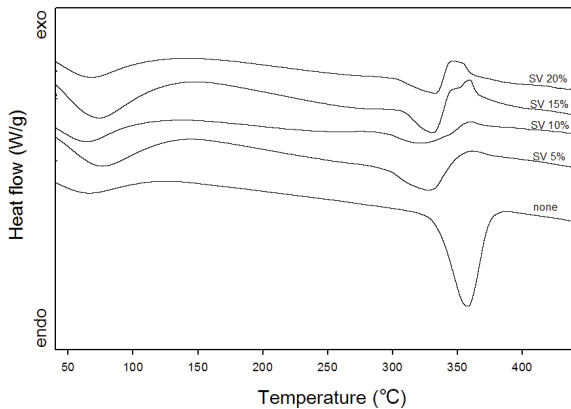


Figure 13. DSC thermogram of SV treated cotton fabrics.

화에 영향을 줄 수 있으며, 그러한 이유로 열분해 온도가 낮아질 수 있다는 것을 시사해 준다¹⁶⁾.

4. 결 론

음이온화 면직물을 제조하기 위해서 monomer형 음이온화제인 sodium vinylsulfonate(SV)를 사용하여 PDC 방식으로 처리하였다. Curing 시간과 여러 가지 조건이 무게증가율에 미치는 영향을 구하고, 가공조건에 따른 면직물의 물리적 특성과 DSC 분석을 통한 열적 성질의 변화를 조사하여 가공제로서의 가능성과 특성을 검토하였다. 그리고 Raman 분광분석, NMR과 원소분석으로 가공제와 면직물의 반응양식을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 면직물과 SV와의 처리에서 curing 시간의 경과에 따라 무게증가율도 증가하였지만 curing 시간 7분 이상에서는 더 이상의 무게 증가는 거의 보이지 않아 반응이 완성된 것으로 나타났다.
2. 처리에 있어서 무게증가율에 미치는 요인 중, 요소 첨가량은 20g/L까지는 무게 증가율도 증가하여 요소 첨가의 효과가 인정되었으며, sodium hydroxide 농도는 2% 농도까지는 급격히 증가하지만 그 이상의 농도에서는 오히려 약간 감소하는 경향을 보여주고 있었으며, SV 처리 농도가 높을수록 무게증가율도 증가하였지만, 고농도가 될수록 무게증가율은 둔화되었다.

3. SV 처리농도에 따른 물리적 특성 변화에 있어서, 처리농도가 높을수록 수분율과 신도는 높게 나타났으며, 강력과 방추도는 낮게 나타났다.
4. SV 처리농도에 따른 K/S값은, 처리농도가 높을수록 K/S값도 증가하는 것으로 나타났다.
5. SV 처리된 면직물의 Raman spectrum에서는 SV의 도입에 따른 S-O bond의 stretching에 의한 peak이 $1,043\text{cm}^{-1}$ 에서 약하게 나타났으며, ^{13}C NMR spectrum에서는 $-\text{CHSO}_3^-$ 의 결합에 기인한 peak이 50.5ppm에서 나타났다.
6. SV 처리농도에 따른 면직물의 원소분석으로부터 구한 SV의 치환도는 처리농도 15%까지는 치환도가 거의 비례적으로 증가하였다.
7. 열적 특성의 변화를 DSC로 분석한 결과, 열분해 온도가 미처리의 360°C 에서, SV 처리에 의해 330°C 로 shift되어 나타났다.

이상의 결과로부터 PDC 공정으로 음이온화 면직물의 제조가 가능하며, 음이온화 정도도 조절할 수 있어, 염기성 염료로도 염색이 가능할 것으로 판단된다. 다만 가공에 의한 방추도의 감소와 가공제의 효율 향상에 대해서는 방안이 강구되어야 할 것으로 고려된다.

감사의 글

이 논문은 2016학년도 경북대학교 연구년 교수 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. M. L. Joseph, "Introductory Textile Science", Saunders College Publishing, New York, pp.38-39, 1981.
2. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers", Charles Griffin and Company Ltd, London, pp.48-51, 1975.
3. M. Rym, M. Farouk, and E. M. Bechir, Dyeing Properties of Cationized and Noncationized Cotton Fabrics Dyed with *Vitis vinifera* L. leaves Extract, *The J. of the Textile Institute*, **107**(4), 525(2016).
4. J. Borsa, V. Ravichandran, and S. K. Obendorf, Distribution of Carboxyl Groups in Carboxymethylated Cot-

- ton Fibers, *J. of Applied Polymer Science*, **72**(2), 203(1999).
5. E. S. Lee and H. J. Kim, Durable Press Finish of Cotton/polyester Fabrics with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic Acid and Sodium Propionate, *J. of Applied Polymer Science*, **81**(3), 7(2001).
 6. S. Fu, M. J. Farrell, and P. J. Hauser, Optimising the Anionisation of Cotton with 3-chloro-2-hydroxy-1-propane-sulphonic Acid Sodium Salt for Dyeing with Basic Dyes, *Coloration Technology*, **133**, 194(2017).
 7. C. Chen and C. C. Chen, Crosslinking of Sulfonated Cotton Cellulose Part II : Dyeing Kinetics of a Basic Dye on Crosslinked Fabrics from a Finite Bath, *Textile Research J.*, **70**(4), 311(2000).
 8. L. Fang, X. Zhang, and D. Sun, Chemical Modification of Cotton Fabrics for Improving Utilization of Reactive Dyes, *Carbohydrate Polymers*, **91**, 363(2013).
 9. P. Ghosh and D. Das, Modification of Cotton by Acrylic acid(AA) in the Presence of $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as Catalysts under Thermal Treatment, *European Polymer J.*, **36**, 2505(2000).
 10. C. Pisuntornsug, N. Yanumet, and E. A. O'Rear, Surface Modification to Improve Dyeing of Cotton Fabric with a Cationic Dye, *Coloration Technology*, **118**, 64(2002).
 11. M. K. Kim, S. H. Yoon, T. K. Kim, and Y. J. Lim, The Adsorption Properties of Heavy Metal Ions on to Cotton Fabrics Treated with Reactive Anionic Agent, *Textile Coloration and Finishing*, **17**(1), 20(2005).
 12. H. T. Zhou, H. Xing, B. W. Wu, A. Q. Cao, and J. X. Xiao, Hydrotrope-Induced Enhancement of Room Temperature Surface Activity for High Krafft Point Fluorinated Surfactants, *J. of Surface and Detergent*, **19**, 1199(2016).
 13. D. Myers, "Surfactant Science and Techlogy 3rd. ed.", John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, pp. 307-308, 2006.
 14. H. G. Houlton and H. V. Tartar, Raman Spectra of Sodium Alkyl Sulfonates and Sulfates, *J. of the American Chemical Society*, **60**(3), 544(1938).
 15. K. Zhang, E. Brendler, K. Gebauer, M. Grunder, and S. Fischer, Synthesis and Characterization of Low Sulfoethylated Cellulose, *Carbohydrate Polymers*, **83**, 616(2011).
 16. P. Zhu, S. Sui, B. Wang, K. Sun, and G. Sun, A Study of Pyrolysis and Pyrolysis Products of Flame-retardant Cotton Fabrics by DSC, TGA, and PY-GC-MS, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 645(2004).