

〈研究論文(學術)〉

초극세 폴리에스테르 섬유의 염색성

정동석 · 김호정* · 이문철

부산대학교 공과대학 섬유공학과

*경성대학교 이과대학 의류학과

(1999년 2월 6일 접수)

Dyeing Properties of Polyester Ultramicrofiber

Dong Seok Jeong, Ho Jung Kim*, and Mun Cheul Lee

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

**Department of Clothing and Textile, Kungsung University, Pusan 608-736, Korea*

(Received February 6, 1999)

Abstract—Polyester ultramicrofiber(UMF, fiber fineness : 0.05d) and the other three kinds of polyester fibers(0.52, 1.04 and 2.08d) were dyed with two disperse dyes, C.I. Disperse Red 60 and Blue 56. Dyeing rates and absorption isotherms of these dyes have been measured at 100, 115 and 130°C in water system. The dye bath was maintained at pH 5.0 with acetic acid(0.1mol/l)/sodium acetate(0.1mol/l) buffers and a liquor ratio of 1000 : 1.

The absorption isotherms from two disperse dyes are nearly linear up to the saturation values, which increase with the temperature of dyeing. Dye uptake decreased with the fiber fineness in lower temperature (100°C), whereas increased in higher temperature(130°C).

A comparatively greater quantity of dye is necessary to dye ultramicrofiber fabrics than conventional fabrics. Disperse Blue 56 having a good build-up property is agreed to Fothergill's equation, which is inversely varied with the fiber fineness by the quantity of dye necessary to obtain a given shade.

1. 서 론

종래의 폴리에스테르 섬유는 염색가공의 면에서 고압염색기가 필요하지만 염색의 재현성이나 견뢰도가 우수하다는 것으로부터 비교적 취급이 쉬운 소재였다. 그런데, 최근 폴리에스테르 섬유는 각각의 분야에서 다양한 용도로써 그에 적당한 섬도를 가진 것이 사용되고 있다. 특히 세섬도의 섬유를 응용한

제품을 더욱 차별화시키기 위하여 폴리에스테르 극세섬유(microfiber)나 초극세섬유(ultramicrofiber, UMF)를 제조할 때 폴리머의 개질, 방사, 연사, 제직, 염색가공 등 각각의 분야의 기술을 복합화 함에 따라 신감성, 고부가가치를 부여하는 신합섬이 등장하여, 최근 수년간 차별화 상품으로서 이용되어 왔다¹⁻⁴⁾. 이러한 세섬도 섬유를 사용한 소재는 실크와 같은 외관, 유연한 태 등의 감각적으로 우수한 특성을

가지기 때문에 최근에 섬유업계에서 큰 관심을 모으고 있다. 이와 같은 세섬도 섬유는 부가가치를 높이기 위해 일반적인 방법보다 복잡한 마무리 가공이 필요하며 염색가공에 있어서도 다량의 염료를 사용하기 때문에 그 염색거동이나 견뢰도에 있어서 보다 엄격하게 염료나 약품을 선택하여야 한다.

또한 최근에 이르러 극세섬도사 제품에 적합한 염료들이 개발되고 있으며, 이것과 관련된 여러 가지 연구들과 제품생산에서의 문제점을 해결하려는 공업화 방향들이 진행중이다^{7~10}. 특히 산업용으로 사용되는 자동차 내장용과 인공피혁같은 제품에 사용되는 세섬도 극세섬유는 여러 가지 높은 견뢰도가 요구되기 때문에, 여기에 대한 산업의 각 분야에서 여러 가지 문제점이 발생하고 있다¹¹.

극세사는 3대 합섬섬유인 나일론, 폴리에스테르, 아크릴 분야 등에서 제조되며, 그 제조방법으로는 직접방사, 복합방사 및 특수방사 등이 소개되고 있다^{12~16}. 이러한 신타섬은 극세섬유를 주체로 하여 특수단면사, 이수축 혼섬사 등 각각의 특성을 살린 섬유와의 복합체 또는 조합(타 소재와의 혼용 혹은 동종 이섬도 혼용) 함으로서 스웨드조 인공피혁, 부인복을 비롯한 의류용 등 특화소재에 이용되고 있다. 그런데 0.1 데니어 이하의 초극세 PET 섬유의 염색적 특성은 보통굵기의 섬유(regular fiber)에 비해 색의 외관을 나타내는 시간효과를 감안하여 볼 때, 실용적인 색의 발현, 염색견뢰도(세탁, 일광, 승화 등) 등에서 해결해야 할 문제점이 많이 지적되고 있다. 또한 극세섬유의 염색성에 대한 연구는 다양하게 이루어지고 있으나^{17~22}, 0.1 데니어 이하의 초극세사에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구는 실용적으로 이섬도 조합으로 이용되는 초극세 섬유를 중심으로 섬유의 굵기에 따른 몇 가지 폴리에스테르 섬유에 대해서 2종의 분산염료를 사용하여 염색속도와 염색평형 등의 기초적 염색거동을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시료

시료는 폴리에스테르 해도형(PET/PET sea-island type) 섬유(130d/48 fil., 36 분할, 단섬유섬도 0.05d)

외에 비교 시료로서 이 보다 섬도가 굵은 3종의 폴리에스테르 필라멘트 75d/36 fil.(2.08d), 75d/72 fil. (1.04d), 100d/192 fil.(0.52d)를 사용하였다. 이들 섬유는 탄산나트륨 1g/l와 모노겐 1g/l 수용액에서 80°C, 20분간 정련하였다.

폴리에스테르 직물은 단섬유 섬도 0.05d와 2.08d로 표리가 다르게 짜여진 편직물과 단섬유 섬도 2.08d 및 0.52d 필라멘트사를 사용하여 제작한 것을 사용하였다.

2.2 초극세섬유의 발현

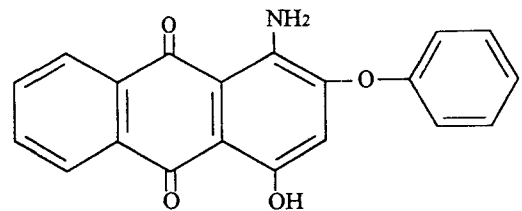
130d/48 multi filament 및 이섬도 섬유로 제작된 편직물을 NaOH 농도 1%, 100°C에서 30분간 처리하여 해(sea) 성분을 제거하고 탕세하여 초극세화를 발현하였다.

2.3 염색속도 및 등온흡착 실험

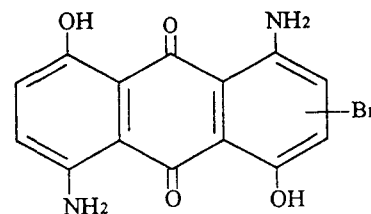
실험에 사용한 염료는 분산염료 C.I. Disperse Red 60(Dianix Red FB-E, 분자량 331)과 C.I. Disperse Blue 56(Dianix Blue FBL-E, 분자량 349)을 사용하였다. 염료의 구조식은 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Dyes used in this study

C.I. Disperse Red 60



C.I. Disperse Blue 56



염색속도 실험은 폴리에스테르 필라멘트를 사용하여 Red 60 염료는 0.33g/l, Blue 56은 0.18g/l의 염료농도로 욕비 1000 : 1, 아세트산/아세트산 나트륨 완충액으로 조정된 pH 5.0의 염욕 중에서 분산제가 첨가하지 않은 상태에서 100°C 및 130°C에서 염색하여 구하였다.

등온흡착 실험은 염색초기농도 0.03~0.66g/l의 범위에서 100°C, 115°C 및 130°C에서 소정시간 평형염색하였다. 염색 후 표면의 미반응 염료를 제거하기 위하여 냉아세톤으로 수세한 후 상온에서 건조하였다.

염색시료는 95°C의 DMF로 반복 추출하여 분광광도계(UV/vis spectrophotometer, Shimadzu 1601, Japan)로 비색 정량하여 염착량을 측정하였다. 또한 흡착등온선으로부터 분배계수(K) 및 포화치를 구하였다.

2.4 승온속도 실험

염색의 승온 과정은 Fig. 1에 나타냈다. 그림 중

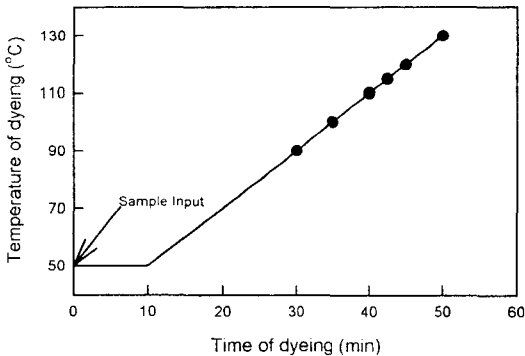


Fig. 1 Time vs temperature curve of dyeing process ; points on line indicate times at which samples were taken from the bath.

시료는 온도가 100, 110, 115, 120 및 130°C에 도달하였을 때 꺼낸 후, 섬유표면의 미반응 염료를 제거하고 염료를 추출하여 분광광도계로 측정하였다.

2.5 측 색

염색된 직물의 겉보기 표면색농도(K/S) 값은 분

광측색계(Machbath Color Eye 3100, U.S.A.)를 사용하여 D₆₅ 광원, 10° 시야의 조건에서 측정된 최대 흡수 파장의 반사율(λ_{max} : Disperse Red 60, 520 nm ; Disperse Blue 56, 640nm)로부터 다음의 Kubelka-Munk 식을 이용하여 구하였다.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{min})^2}{2R_{min}} \quad (1)$$

여기서, K : 흡수계수

S : 산란계수

R_{min} : 표면 반사율

3. 결과 및 고찰

3.1 염색속도

단섬유 섬도 2.08d, 1.04d, 0.52d 및 0.05d의 4종의 폴리에스테르 섬유에 대하여 Disperse Red 60과 Blue 56으로 100°C에서 염색한 경우의 염색속도곡선을 각각 Fig. 2 및 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 두 염료 모두 섬도가 작은 섬유일수록 염색속도가 빠르는데, 특히 초극세 섬유인 0.05d의 것이 2.08d 섬유보다 Red 60에서는 3배 정도, Blue 56의 경우는 약 2배 정도 염착량이 증대하였다. 즉 섬도가 가늘어질수록 단시간에 급격하게 흡착량의 증가가 보여졌다.

Fig. 4 및 Fig. 5는 130°C에서의 염색속도 곡선으로서 두 염료 어느 것도 10분 이내의 단시간에서

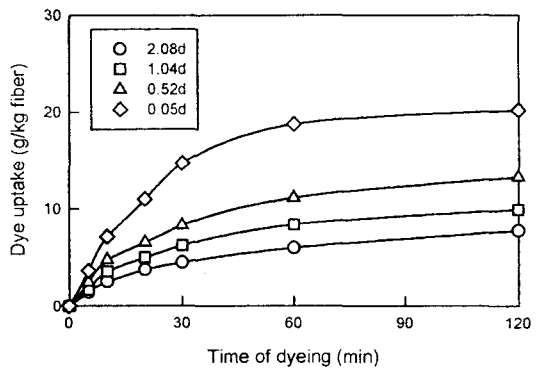


Fig. 2 Rate of dyeing of Disperse Red 60 on polyester fibers at 100°C.

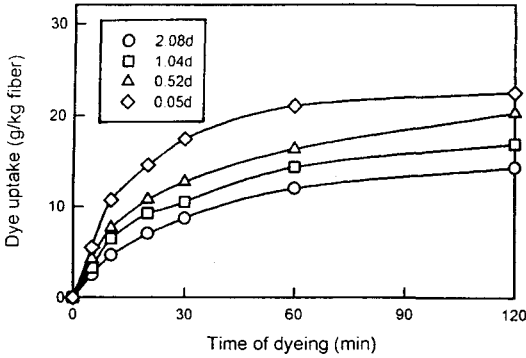


Fig. 3 Rate of dyeing of Disperse Blue 56 on polyester fibers at 100°C.

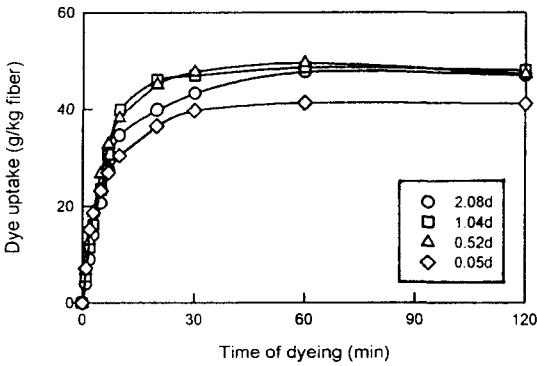


Fig. 4 Rate of dyeing of Disperse Red 60 on polyester fibers at 130°C.

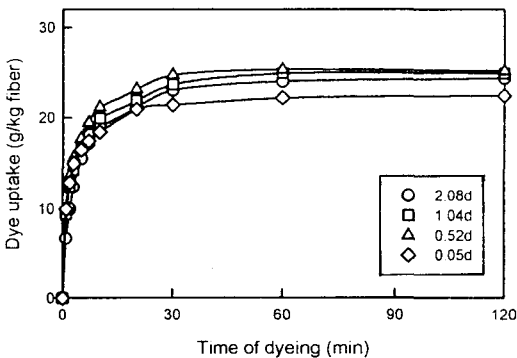


Fig. 5 Rate of dyeing of Disperse Blue 56 on polyester fibers at 130°C.

염착량이 급격히 증가한 후 염색시간 30분에서 거의 평행에 도달하였다. 그리고 평형의 도달 시점에 이

어서 염착량 크기는 2.08d, 1.04d, 0.52d 순으로 섬도가 작을수록 평형염착량이 증가함을 보이고 있는 반면, 섬도가 가장 작은 초극세사(0.05d)인 경우는 가장 낮은 평형염착량을 보이고 있는데, 이는 섬유의 표면적이 대단히 큰 초극세 섬유의 초기 염착은 3종의 섬유에 비해 높은 값을 나타내지만 시간이 경과함에 따라 흡착된 염료가 탈착한 때문이라 여겨진다.

Table 2는 C_t/C_∞ 와 $t^{1/2}$ 의 관계에서 Red 60과 Blue 56의 반염시간을 나타낸 것이다. Red 60과 Blue 56 두 염료 모두 100°C와 130°C 모두 섬도가 작을수록 반염시간이 짧아지는 것을 알 수 있으며, 즉 섬도가 작을수록 염색속도가 빠르다는 것을 알 수 있다.

Table 2. Time of half dyeing of disperse dyes on polyester fibers

Fineness of fiber	Time of half dyeing, $t_{1/2}$, min			
	Red 60		Blue 56	
	100°C	130°C	100°C	130°C
2.08d	128	5.9	42	3.0
1.04d	88	5.1	34	2.1
0.52d	61	4.3	26	1.8
0.05d	27	3.9	15	1.3

3.2 승온속도

Fig. 6 및 Fig. 7은 Red 60과 Blue 56의 시간 및 온도증가에 따른 염착량의 변화를 나타낸 승온속도 곡선이다. Fig. 6의 Red 60의 경우를 보면 저온에서는 섬도가 작을수록 염착량이 증가하지만, 고온으로 진행됨에 따라 염착량의 증가가 작아지며, 130°C에서는 0.05d 초극세섬유가 염착량이 가장 작았다. 한편 Fig. 7의 Blue 56은 Red 60과 마찬가지로 저온에서는 섬도가 작을수록 염착량이 많으며, 110°C 이상에서는 0.52d와 0.05d섬유가 거의 같은 속도로 염착량이 증가함을 알 수 있으며, 130°C에 이르면 염착량은 거의 같아짐을 알 수 있다. 그리고 115°C이하에서는 Red 60과 Blue 56 두 염료 모두 0.05d가 2.08d 보다 두 배 정도 증가함을 알 수 있다. 즉 극세섬유는 저온에서부터 염착이 시작하여 100~120°C에서 염

착이 보통사보다 큼을 알 수 있다. 또 섬도가 작은 쪽이 보다 저온염착의 경향이 보여진다. 이러한 현상은 극세화에 의한 표면적의 증가가 주 원인일 뿐만 아니라 극세섬유는 보통의 일반사에 비해 복굴절의 저하, 동적점탄성의 피크온도의 저하, 비정배향의 저하, 비정부분의 충전도의 감소 등이 염색속도를 증가시킨 원인으로 보고하고 있다²³⁾.

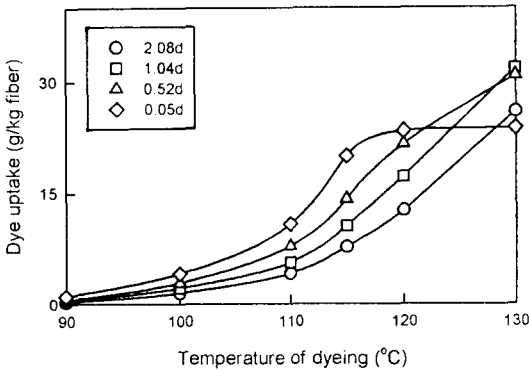


Fig. 6 Relationship between temperature of dyeing and dye uptake of Disperse Red 60.

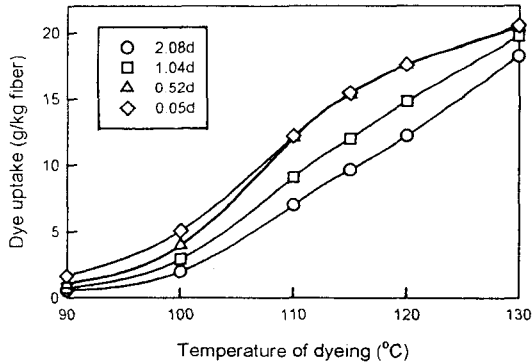


Fig. 7 Relationship between temperature of dyeing and dye uptake of Disperse Blue 56.

3.3 염색평형

Fig. 8 및 9는 100°C, 115°C와 130°C에서 C.I. Disperse Red 60의 2.08d 및 0.05d의 폴리에스테르 섬유의 흡착등온선을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이

폴리에스테르 섬유의 흡착등온곡선은 온도가 증가하므로써 포화치는 증가하며 분배계수가 감소하는 일반적인 경향을 나타내고 있으며, 흡착등온곡선은 거의 직선식에 가까운 것을 볼 수 있다. 그리고 2.08d, 0.05d 섬유를 비교하면 100°C에서는 0.05d 섬유의 포화치는 2.08d 보다 크며, 115, 130°C에서는 2.08d 섬유에서 포화치가 반대로 큼을 알 수 있다. 또한 초극세사의 경우는 온도가 증가함에 따라 2.08d 섬유에 비하여 완만하게 증가하며, 분배계수는 급격히 감소함을 알 수 있다.

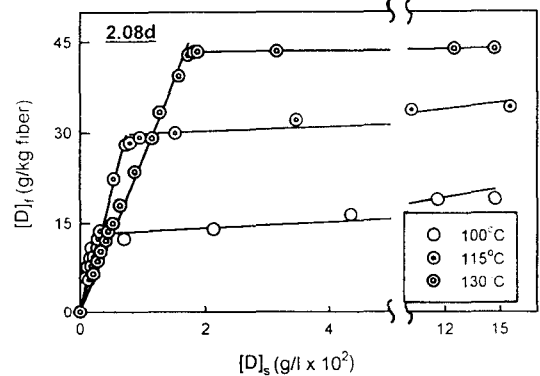


Fig. 8 Relationship $[D]_s$ and $[D]_f$ of Disperse Red 60 on polyester fiber(2.08d) at different temperature.

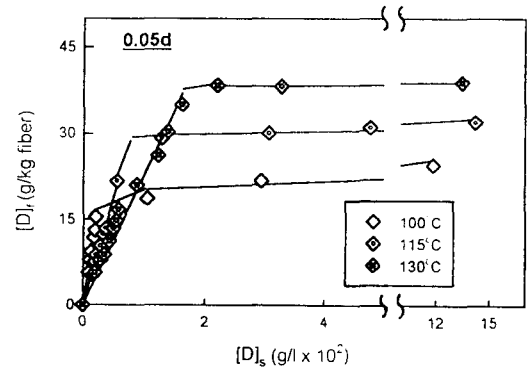


Fig. 9 Relationship $[D]_s$ and $[D]_f$ of Disperse Red 60 on polyester fiber(0.05d) at different temperature.

Table 3 및 Table 4는 두 염료의 포화치 및 분배계수 K를 나타낸 것이다. Table 3의 포화치 결

과에서 알 수 있는 바와 같이 사용한 염료 및 섬유 모두 온도가 증가함에 따라 포화치가 증대함을 알 수 있다. 그러나 섬도에 따른 온도별 경향을 살펴보면 100°C인 저온에서는 섬도가 가장 작은 초극세사가 가장 높은 값을 보이거나 115°C 혹은 130°C의 고온에서는 오히려 다른 3종의 섬유에 비하여 초극세 섬유(0.05d)가 가장 낮은 값을 보이고 있다.

Table 3. Saturation dye uptake of disperse dyes on polyester fibers

Fineness of fiber	Saturation dye uptake, g/kg fiber					
	Red 60			Blue 56		
	100°C	115°C	130°C	100°C	115°C	130°C
2.08d	19.0	34.0	43.3	57.3	80.7	102.2
1.04d	22.0	35.1	50.4	68.3	85.5	105.9
0.52d	23.9	36.3	49.2	73.5	86.7	103.7
0.05d	24.6	32.1	38.6	73.3	81.5	90.5

Table 4의 분배계수에서는 Red 60의 경우 온도가 증가할수록 4종의 섬유 모두 분배계수는 작아지지만 섬도에 따른 뚜렷한 경향은 보이지 않고 있으며, 섬도별 비교에서는 0.52d의 섬유가 가장 높은 분배계수를 나타내고 있다. 반면 Blue 56에서는 Red 60과는 달리 온도 증가에 따른 분배계수의 뚜렷한 감소 경향을 보이지 않고 있다. 예컨대 초극세 섬유(0.05d)의 경우가 염색온도가 높아질수록 분배계수의 전형적인 감소가 보여졌으나 다른 3종의 섬유, 예컨대 2.08d에서는 분배계수가 온도가 증가할수록

Table 4. Partition coefficient of disperse dyes on polyester fibers

Fineness of fiber	Partition coefficient, K, l/kg					
	Red 60			Blue 56		
	100°C	115°C	130°C	100°C	115°C	130°C
2.08d	6678	4378	2946	867	1005	1077
1.04d	7498	3996	3078	1024	1232	1078
0.52d	7769	4802	3059	1108	1246	1159
0.05d	6981	3812	2708	1159	962	895

증가하고, 1.04d와 0.52d 섬유에서는 115°C에서 가장 높은 분배계수를 나타내었다.

3.4 Build-Up성

일반적으로 세섬도 직물(극세 내지는 초극세 섬유)은 일반 섬도 직물에 비하여 염착량이 동일하거나 증대해도 겉보기 색농도는 일반섬도 직물에 비하여 저하한다고 알려져 있다²⁴⁾. 이러한 농도저하는 섬유가 늘어짐에 따라 섬유의 표면적이 증가하고 섬유표면의 난반사가 증대하기 때문이다. 이러한 현상 때문에 섬도가 다른 원사의 조합으로 구성된 소재를 동색으로 염색하기 위해서는 섬도가 작은 섬유사쪽에 보다 많은 염료를 염착시킬 필요가 있다. 그리고 섬유의 각종의 성상에 의한 요인, 예컨대 소색제, 섬유의 단면형상, 결정화도, 배향성 등에 영향을 받으며, 특히 가공사인 경우 필라멘트 원사에 비하여 염료 소요량이 높다는 등의 별도의 요인도 있다²⁵⁾.

섬도가 다른 소재에 있어서 겉보기 표면농도를 동등하게 얻기 위하여 필요한 염료 사용량과 섬도 사이의 관계는 일반적으로 다음의 Fothergill의 식²⁶⁾으로 나타내어진다.

$$\frac{C_1}{C_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \quad (\text{Fothergill's equation}) \quad (2)$$

여기서, C_1 : d_1 데니어에서의 염료 사용량

C_2 : d_2 데니어에서의 염료 사용량

이 식에서 알 수 있듯이 만약 3d의 섬유를 1% o.w.f.로 염색한 것과 동일한 표면농도를 0.03d의 소재에서 얻기 위해서는 10배의 염료를 사용해야 한다.

본 연구에서는 염료농도의 증가와 함께 염착량이 증대하는 Build-up성을 검토하기 위하여, 여러 가지 섬도의 직물 및 초극세 섬유 직물을 염색하였다.

Fig. 10은 2.08d, 0.52d 및 0.05d 직물을 Red 60 및 Blue 56으로 염료농도 2% o.w.f., 130°C에서 40분간 염색하였을 때 섬유 섬도에 따른 K/S 값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 겉보기 색농도 K/S 값은 섬도가 작을수록 같은 염료농도라도 낮은 K/S 값을 보이고 있으며, 특히 0.05d

의 초극세사 직물은 2.08d 직물에 비해 표면적의 차이에 기인하는 시각효과가 뚜렷이 나타나고 있다.

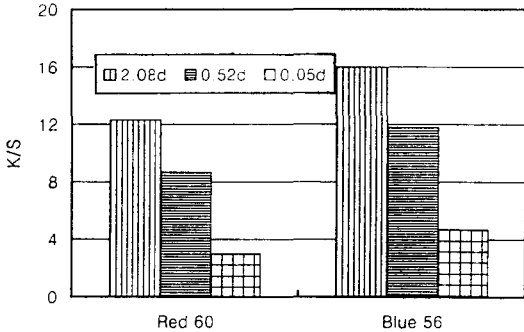


Fig. 10 Relationship between fiber fineness and K/S value in dyed polyester fabrics. Dyeing was carried out with 2% o.w.f. at 130°C for 45 min.

Fig. 11은 0.05d의 초극세사 직물을 Red 60 및 Blue 56으로 염료농도 2~16% o.w.f.의 범위에서 염색한 경우의 Build-up성을 K/S 값 변화로서 나타낸 것이다. Red 60의 경우는 8% o.w.f.까지는 직선적으로 겉보기 색농도가 증가하지만, 그 이후에서는 거의 증가하지 않아 2.08d 직물의 겉보기 색농도까지는 올릴 수 없어 Build-up성이 그다지 좋지 않은 것으로 판단된다. 그러나 Blue 56에서는 16% o.w.f.까지 거의 직선적으로 증가하므로 2% o.w.f.로 염색한 2.08d 직물의 겉보기 표면농도와 16% o.w.f.로 염

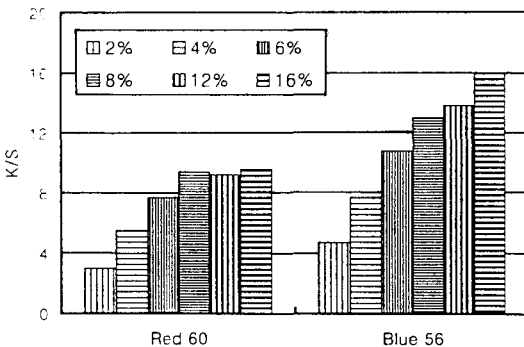


Fig. 11 Relationship between dye concentration and K/S values in polyester UMF fabric.

색한 0.05d 직물의 표면농도가 거의 같아짐을 알 수 있다. 즉 표면이 다른 섬도의 직물에서 섬도의 차이가 크면 클수록 동색성을 얻기란 어려운 것을 알 수 있으며, 즉 섬도의 차이가 큰 직물은 표리의 동색성을 얻기 위해서는 Build-up성이 커야 한다는 것을 시사하고 있다.

4. 결 론

폴리에스테르 초극세 섬유(단섬유 섬도 0.05d) 및 그 밖의 3종의 섬유(2.08d, 1.04d 및 0.52d)에 대해 2종의 분산염료 Disperse Red 60과 Blue 56을 사용하여 100°C, 115°C 및 130°C에서 염색하여 얻어진 염착량으로부터 섬도, 염색온도, 염색시간 및 염색농도가 염색속도와 염색평형에 미치는 영향을 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

- 100°C 염색에서는 Disperse Red 60과 Blue 56 모두 섬도가 작을수록 염색속도가 증가하였지만, 130°C에서는 초극세사인 0.05d 섬유가 타 섬도의 섬유에 비하여 염색초기에서의 염색속도는 빠르지만 평형에 도달한 시점에서의 염착량은 오히려 낮은 값을 나타내었다. 두 염료 모두 반염시간은 섬도가 작을수록 짧아졌다.
- 승온속도 곡선은 섬도의 작을수록 저온에서 염착량의 증가가 컸으며, 초극세인 경우에는 110~120°C를 주위로 거의 완만하게 증가하였다. 즉 표리가 다른 직물의 염색시 동색성을 얻기 위해서는 온도를 낮추어야 원하는 겉보기 표면 색농도를 얻을 수 있으리라 생각된다.
- 염색온도 100°C에서는 섬도가 작을수록 Red 60 및 Blue 56 어느 것도 포화치가 높았지만 115°C 및 130°C에서는 초극세 섬유가 가장 낮은 포화치를 나타내었다. 그리고 Red 60에서는 온도가 높아짐에 따라 염료의 포화치가 증가하고 분배계수는 작아지는 일반적인 경향을 보이지만, Blue 56의 경우 포화치와 분배배수의 상관관계는 보이지 않았다.
- 겉보기 표면색농도와 섬도 역수와의 관계를 나타내는 Fothergill의 식을 적용하는 경우 Build-up성이 양호한 Blue 56에서는 섬도차이

에 따른 염료농도를 증가 시키므로서 동색성을 얻을 수 있지만, Build-up성이 좋지 않은 Red 60은 이섬도 복합소재에서 일반사와 초극세사 직물의 동색성은 얻어지지 않았다.

감사의 글

본 논문은 '98 부산대학교 생산기술연구소 재원 연구과제 수행을 통해 이루어진 것으로서, 연구비를 지원해 주신 연구소 관계자에게 감사의 뜻을 표하는 바입니다.

참고문헌

1. K. Takase, *Text. Proc. Tech. Jpn*, 32, 481(1997).
2. S. Kobayashi, *Dyeing Ind. Jpn*, 38, 288(1990).
3. J. Hurten, *Chemiefasern*, 42, 360(1992).
4. G. Jerg and J. Baumann, *Text. Chem. Color.*, 22(12), 12(1990).
5. H. B. Goldstein, *Text. Chem. Color.*, 25(2), 16 (1993).
6. A. J. Sabia, *Text. Chem. Color.*, 26(8), 13(1994).
7. T. Kastuda, *Text. Proc. Tech. Jpn*, 33, 209 (1998).
8. T. Ueda and Y. Yamamoto, *Sen'i Gakkaishi*, 52, P-425(1996).
9. S. Yabushita and Y. Yamamoto, *Dyeing Industry*, 41, 518(1993).
10. T. hukuda, *Text. Proc. Tech. Jpn*, 30, 592(1995).
11. T. Hihara, *Dyeing Ind. Jpn*, 44, 523(1997).
12. T. Matsuo, *Sen'i Gakkaishi*, 54, P-74(1998).
13. F. Ise, *Sen'i Gakkaishi*, 54, P-78(1998).
14. H. Hosokawa, *Sen'i Gakkaishi*, 54, P-83(1998).
15. K. hirohama, *J. Text. Mach. Soc. Jpn*, 42, P-452 (1989).
16. M. Morioka, *Sen'i Gakkaishi*, 54, P-87(1998).
17. T. Fujida and T. Tamiya, *Text. Proc. Tech. Jpn*, 28, 471(1993).
18. Y. Sato, *Dyeing Ind. Jpn*, 44, 480(1997).
19. K. Yoshioka, *Text. Proc. Tech. Jpn*, 28, 50(1993).
20. K. Himeno, *Dyeing Ind. Jpn*, 40, 586(1992).
21. A. Lallam, J. Michalowska, L. Schacher, and P. Vialier, *J. Soc. Dyers Colour.*, 123, 107 (1997).
22. K. Yagi, *Dyeing Ind. Jpn*, 40, 578(1992).
23. T. Nakamura, S. Ohwaki, and T. Shibusawa, *Text. Res. J.*, 65, 113(1995).
24. P. Leadbetter and S. Dervan, *J. Soc. Dyers Colour.*, 108, 396(1992).
25. K. Imada, *Dyeing Ind. Jpn*, 43, 89(1995).
26. J. Fothergill, *J. Soc. Dyers Colour.*, 60, 93(1944).