

<研究論文(學術)>

UV조사에 의한 Polyester직물의 염색성 개질

¹배중석 · 김인회

성균관대학교 응용화학부 텍스타일시스템공학전공
(2001년 7월 11일 접수)

Modification of Dyeing Property of Polyester Fabrics by UV Irradiation

¹Jung Surk Bae and In Hoi Kim

Dept. of Textile System Eng., SungKyunKwan University, Suwon, Korea
(Received July 11, 2001)

Abstract—Polyester fabrics were irradiated by UV produced by the low pressure mercury lamp. UV irradiation broke a C-H bond of PET fiber and caused the carbonyl groups on the fiber surfaces. Surface modification of PET fibers were accelerated by pretreatment with methanol, ethanol and acetone. The irradiated PET was dyed with basic dyes having cationic groups. The dye uptakes were proportional to irradiation times, and in inversely proportional to irradiation distances. The tensile strengths of PET fabrics decreased by UV irradiation. Washing fastness of PET dyeings were good, about 4-5 grade, and light fastness were poor, about 1 grade.

1. 서 론

Polyester(PET)섬유는 강력 및 열고정성 이외에 여러 가지 우수한 성질을 가지고 있으면서도 비교적 원료가 저렴하고 제조 공정이 합리적이므로 현재 생산되어지는 합성 섬유의 주류를 이루고 있으며, 생산 단가 역시 낮기 때문에 의류용 뿐만 아니라 tire-cord, carpet 등 여러 분야에서 다용도로 사용되어지고 있는 1972년 이래 가장 중요한 합성 섬유로 자리잡아 오고 있다. 하지만 pilling 성, 흡습성, 제전성, 난염성, 촉감 등의 문제시되는 점이 있어서 국내외적으로 개질 연구가 꾸준히 계속되어져 많은 요소들을 개선해 왔으나 의류용으로 쓰이는 섬유에 있어서 난염성은 가장 큰 문제

점으로 부각되어져 왔다.

섬유 표면의 물리·화학적 개질이 섬유 가공에 있어서 극도로 중요한 의미를 갖음은 물론이거니와 표면의 물리·화학적 특성은 포의 마찰, 습윤, 흡착성을 지배하고 있으며 더욱이 미립자, 호료, 안료의 부착성에도 상당한 영향을 미치고 있다. 섬유·포에 공업적으로 요구되어지는 특성을 부여하기 위해서는 그 표면을 control하는 기술을 필요로 한다. 적당한 화학물질에 의해 표면 개질, 혹은 plasma 표면 처리와 corona 방전, UV조사 등의 물리적 방법을 이용하여 표면을 개질시킬 수 있다¹⁻¹⁰⁾. 특히 UV조사 장치는 plasma 처리나 corona 방전 처리 기술에 비하여 시간이 오래 걸린다는 단점 때문에 첨단 기술로서 오래전부터 보고되어져 있음에도 불구하고 실용화되지 못하였지만 최근 자외선 광원의 진보에 의해서 섬유표면 구조 제어 기술의 하나로서 다시 부각되어지는 시

¹Corresponding author. Tel. : +82-02-591-2651-3 ; Fax. : +82-02-591-2654 ; e-mail : jikang@kitech.re.kr

작하였다. 또한 UV장치는 설비가 간편하고 비용도 저렴하며 plasma처리나 corona방전 등에서 유출되는 유해한 화학물질도 나오지 않으면서 표면을 개질시킬수 있는 장점이 있다. 현재 PET 섬유용 염료로 분산 염료가 개발되어 상용화되어 있기는 하지만 이 연구에서는 자체 제작한 UV (Ultra-Violet)조사 장치를 이용하여 섬유 표면의 개질에 의한 COOH, C=O, OH 등의 친수성 관능기를 생성시킴으로써 PET섬유의 난염성문제를 개선시키는데 주목적을 두고 있다.

UV 표면 개질에 의해 PET표면에 관능기인 COOH, C=O, OH기를 도입할 수 있다면 염욕상에서 유일하게 카티온 성이 나타나는 onium기(일반적으로 제4급 암모늄기)를 갖는 수용성 염료인 염기성 염료와의 염색을 가능하게 하여 지금까지는 PET 염색에 사용되지 못했던 염기성 염료의 응용가능성을 높임과 동시에 분산염료의 염색성을 증가시키고 표면 개질에 의한 미조사 부분과 조사 부분의 기질이 물리·화학적 변화를 받아 생긴 표면상태의 차에 의한 문양 효과등을 검토해 보았다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

KS K 0905에 준한 PET 직물을 정련 표백 후 탈호 가공하여 100℃증류수에서 5시간 침지시킨 후 40℃로 맞추어진 oven에서 건조하여 사용하였으며, 직물의 특성을 Table.1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of cotton fabrics

weave	counts		fabric density (tread/5cm)		weight (g/m ³)
	warp	weft	warp	weft	
plain	75D	75D	210	191	75±5

2.1.2 염료 및 시약

실험에 사용한 염기성 염료 및 분산염료의 구조식을 Table. 2에 나타내었으며 이 실험에 사용된 시약들은 NaOH를 제외한 대부분 GR(1급) 시약으로서, methyl alcohol, ethyl alcohol, acetone은 UV 개질 전처리제로 acetic acid와 sodium bicarbonate는 pH 조절용으로, acetophenone은 carrier로서, Na₂S₂O₄, NaOH 및 Non-ionic Surfactant는 염색후 환원 세정제로 사용하였다.

Table 2. Formula of dyestuffs

Dyestuff	Formula
C. I. Basic Red 13	
C. I. Basic Red 18	
C. I. Basic Green 4	
C. I. Basic Blue 9	
C. I. Basic Violet 1	
C. I. Basic Yellow 2	
C. I. Disperse Red 60	

2.2 실험방법

2.2.1 UV조사 실험

UV 조사 장치는 일본의 SEN 특수광원(주)에서 제작한 lamp(SUV-40UH)와 power supply(UVB-40)를 구입하여 외부의 빛을 완전히 차단 시킬수 있고 시료의 높이 조절을 할수 있도록 자체 제작하였으며 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 실험 장치를 이용하여 조사 시간, 조사 거리를 변화시키면서 methyl alcohol, ethyl alcohol, acetone 등의 시약에 전처리한 직물과 미처리 직물에 대하여 UV조사 실험을 행하였다. UV 처리시료는 상온의 진공 desiccator에 보관하였다.

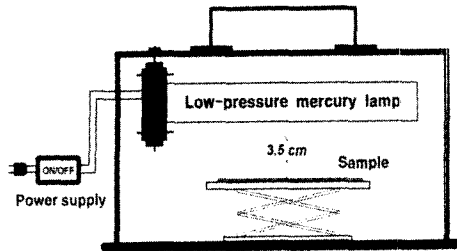


Fig. 1. Apparatus for UV irradiation.

2.2.2 문양 실험

자외선을 조사시키기 전에 부분적으로 UV를 차단할 수 있는 patterned mask를 제작하여 시료 위에 처리한 후 lamp로부터 3cm 거리에서 30min 동안 UV를 조사시켜 조사 부분과 미조사 부분의 표면 개질 정도의 차가 생기도록 한 후 염색 실험을 시행하였으며 이 과정을 간략하게 Fig. 2에 나타내었다.

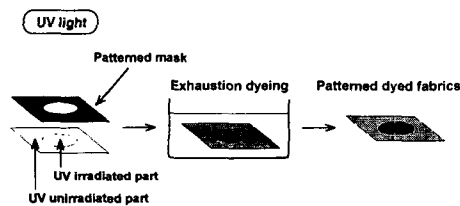


Fig. 2. Schematic illustration of a new pattern dyeing process.

2.2.3 염색 실험

염색 실험은 상압염색기를 이용하여 Table 3과 같은 조건하에서 염기성 염료와 분산염료를 사용하여 여러 조건하에서 PET에 대한 최적 염색 조건을 조사하였다.

Table 3. Dyeing conditions of polyester fabrics

Dye concentration	Liquor ratio	Dyeing time	Dyeing temperature
1.5% o.w.f.	1:300	120min.	100°C

2.2.4 색농도 측정

Spectrophotometer(X-Rite, Model SP-B8, U.S.A.)를 이용하여 염색 직물의 최대 흡수 파장에서 표면 반사율을 측정하여 Kubelka-Munk식에

따라 K/S 값을 산출하여 피염물의 염착 농도를 비교하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Where, K : light absorption factor
S : light scattering factor
R : reflectance

2.2.5 인장강도 측정

UV 조사로 인하여 개질된 섬유의 강도 변화를 알아보기 위한 실험으로 Instron(Instron, Model 5565, U.S.A.)을 사용하였으며 실험 방법은 KS K 0522에 기초하여 래블스트립법으로 하고 시험포는 각각의 reagent에 침지시킨 후 0~120분까지 조사 시간을 변화시켜가며 만든 시료에 대하여 5회 측정 후 최빈값을 제외한 평균값을 사용하였다.

2.2.6 견뢰도 측정

Fade-o-meter를 이용하여 일광 견뢰도(KS K 0700)와 Launder-o-meter를 이용하여 세탁 견뢰도(KS S 0430 A-1, 40°C)를 측정하였다.

2.2.7 XPS(X-Ray Photoelectron Spectroscopy)분석

10^{-9} torr의 고진공 상태에서 methyl alcohol에 침지한 PET를 각각 0min, 60min, 120min UV조사시킨 후 XPS(ESCA LAD MK II, V.G. Scientific LTD)를 통하여 표면의 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XPS 분석을 통한 UV 개질 PET의 표면 분석

UV 조사된 PET를 10^{-9} torr의 고진공 상태에서 XPS를 사용하여 측정한 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3은 0~1400(eV)의 전에너지 영역에서 고유한 광전자선을 갖는 원자들의 peak를 보인 것으로 개질되지 않은 PET(A)와 60min(B), 120min(C) UV 조사된 PET의 XPS 결과를 비교하여 볼 때 C 1s의 peak가 검출되는 284.6eV와 O 1s가 나타나는 528eV의 두 peak 상에서 O 1s의 peak가 UV 조사 시간에 비례하여 증가하고 있음을 알 수 있으며 시편에 나오는 광전자 peak의 면적과 높이를 이용하여 구성 원소의 조성비와 원소를 정량화한 Fig. 4를 분석하여 보면 C-H 결합 에너지가 나타나는 영역인 285.79eV, C-O 결합이 보이는 287.79eV 그리고 C=O 결합이 나타나는 289.64eV의 peak를 통하여 판단할 때 UV조사 시

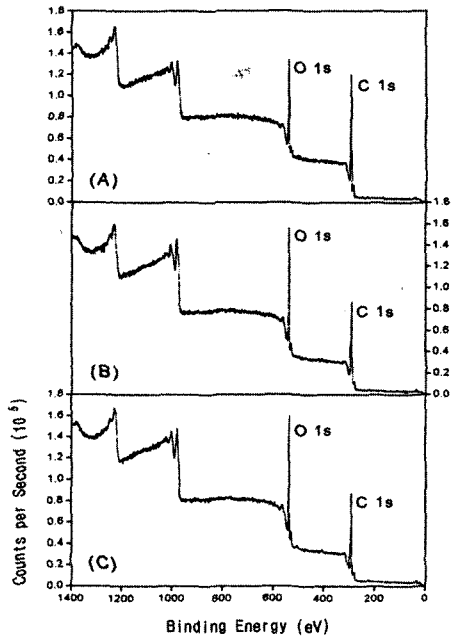


Fig. 3. XPS spectrum of a PET irradiated by UV ; Irradiation times : (A) unirradiated, (B) 30min., (C) 60min..

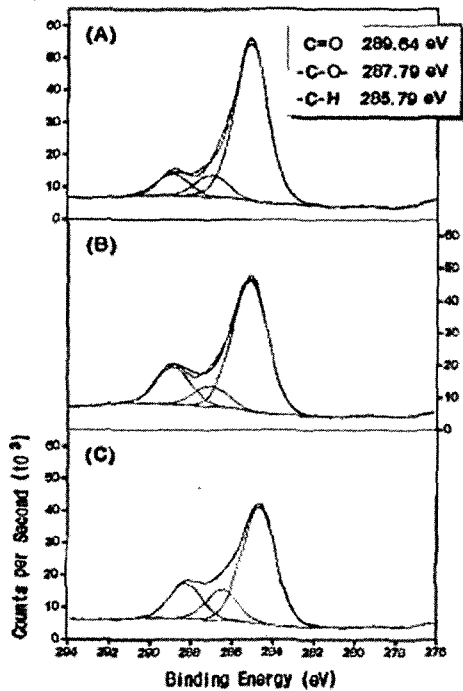


Fig. 4. XPS spectrum of a PET irradiated by UV ; Irradiation times : (A) unirradiated, (B) 30min., (C) 60min..

간이 증가될수록 시편의 C-H 결합을 보이는 285.79eV의 peak 면적이 감소하면서 C-O와 C=O의 peak가 상대적으로 증가함을 보여준다. 이 결과로부터 UV 조사에 의해 C-H 결합이 절단되어 라디칼반응에 의하여, 또한 UV조사에 의해 강도가 저하하는 현상으로 부터 PET의 주결합인 ester기가 절단되어 최종적으로 COOH기가 생성됨을 예상할수 있다.

본 실험에서는 Deep UV라고 불리는 UV-C 영역의 파장인 184.9nm(647 KJ/mol)와 253.7nm(472 KJ/mol)에서 생성되어진 자외선을 이용하였기 때문에 PET가 갖고 있는 화학 결합중 낮은 에너지를 갖고 있는 C-H(413.4 KJ/mol) 및 주결합인 ester기의 C-O(351.5 KJ/mol)결합이 UV조사에 의하여 용이하게 절단될 수 있으리라 생각된다.

3.2 전처리 및 조사시간에 의한 염착량 변화

표면 개질 분석에 의해 PET표면이 화학적으로 개질됨을 알수 있었으며 COOH기가 생성된다면 양이온성 염료인 염기성염료와의 염색이 가능하리라 예상된다. 또한 상기 언급한 바와 같이 PET적물에 UV-C 영역에 해당하는 184.9nm, 253.7nm의 단파장 에너지가 공기 중에 산소 원자나 분자와 함께 표면에 친수성 radical를 형성하리라 예상하고 수산기를 갖고 있는 화합물이 광에너지와 PET간의 화학적인 반응을 도와줄 수 있으리라는 가정하에서 OH기가 들어있는 alcohol과 acetone에 PET를 침지시킨 후에 표면을 UV로 개질하여 C.I Basic Red 13으로 염색한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서와 같이 염기성 염료와의 친

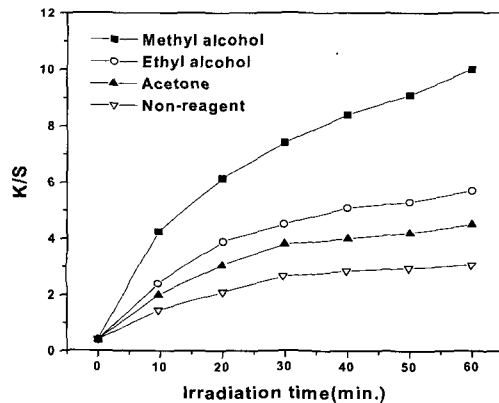


Fig. 5. Relationship between K/S values and irradiation times(dyed after being soaked in various solvents).

화력이 거의 없는 PET 직물이 UV개질에 의하여 염기성 염료와의 염색이 가능함을 알수 있으며 또한 미처리 시료에 비하여 전처리 시료들의 염착농도가 증가함을 알수 있다. 이와 같은 결과는 위에서 가정한 화학반응에 의해 표면개질이 진행됨을 의미하며 methyl alcohol, ethyl alcohol, acetone의 순으로 개질 효과가 높아짐을 알 수 있다. 또한 UV 조사시간이 증가함에 따라 화학반응이 진행되어 염착량이 증가함을 알수 있다.

3.3 pH에 의한 염착량 변화

Fig. 6에 acetic acid의 농도를 변화시켜 C.I Basic Red 13으로 염색한 PET직물의 염착량의 변화를 조사한 결과를 나타내었다. 일반적으로 acetic acid의 농도가 증가할수록 염착량이 감소함을 알수 있다. 다시말하면 pH가 감소할수록 염착량의 저하가 현저하게 발생하며 이러한 현상은 산성하에서 UV에 의해 개질된 PET 직물상의 COOH기가 이온화가 불가능하게 되어 염기성 염료와의 이온 상호작용에 의한 염색이 어려워짐을 의미한다. 일반적으로 산성하에서는 아미노기가 이온화하며 알칼리성하에서 COOH기가 이온화 하기 때문에 염기성 염료를 이용하여 개질 PET직물 염색시는 중성 내지는 약알칼리성하에서 염색하는 것이 바람직하리라 예상된다. 물론 강알칼리하에서 COOH기의 이온화는 증대되지만 염기성염료에 포함되어 있는 양이온성기가 유리되어 염색을 방해하며 알칼리하에서 PET 직물이 가수분해를 일으켜 직물의 강도를 저하시킨다. Fig. 6의 결과는 UV 개질 PET 직

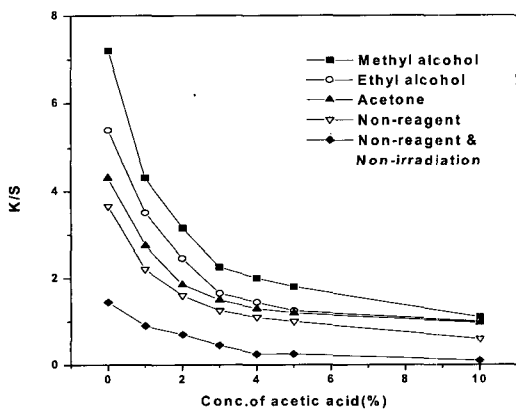


Fig. 6. Relationship between K/S values and conc. of acetic acid in dyebath(dyed after being soaked in various solvents, irradiation by UV for 30min.).

물과 염기성 염료사이에 이온교환에 의한 염색이 일어남을 의미하고 있으며 상기 표면분석에 의한 결과에서 언급한 UV조사에 의해 PET 표면상에 COOH기가 생성됨을 증명하고 있다.

3.4 UV 표면 개질에 따른 염기성 염료의 염착량 변화

Fig. 7에 30분동안 UV 조사한 PET직물과 미조사 PET직물을 여러 가지 염기성 염료(C.I. Basic Red 13, C.I. Basic Violet 1, C.I. Basic Yellow 2, C.I. Basic Green 4, C.I. Basic Blue 9, C.I. Basic Red 18)를 이용하여 염색한 결과를 나타내었다. Fig. 7에서와 같이 UV조사에 의해 화학개질 이 발생한 부분이 염료에 따라 친화성 차이에 의해 염착농도의 차이는 있지만 모든 염기성 염료와 용이하게 염색이 일어남을 알수 있다. C.I. Basic Red 13, C.I. Basic Violet 1 및 C.I. Basic Green 4 염료의 경우에는 염착량이 큰 반면 그 이외의 염료의 경우에는 염착량이 적지만 UV 조사에 의해 일반적으로 염착량이 증가한다는 사실에 근거하여 표면 개질에 의해 생성된 관능기는 염기성 염료와 결합이 가능한 COOH기임을 추정할 수 있었다. 미개질 PET 직물의 경우에도 염기성 염료와의 염색이 가능하지만 개질부분과의 염착량 차이가 현저하기 때문에 pattern 마스크를 이용하여 일정한 문양 부분에만 부분적으로 UV를 조사하면 침염법

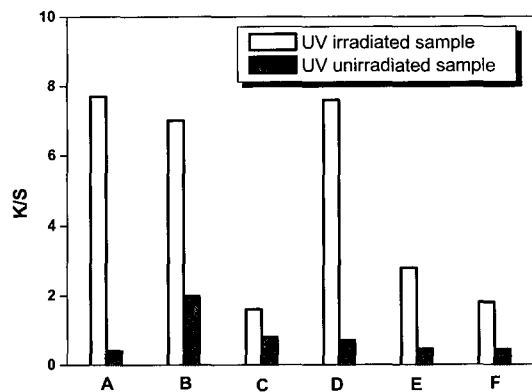


Fig. 7. Comparison of the K/S values between UV irradiated samples and UV unirradiated samples dyed with various basic dyestuffs(after being soaked in methyl alcohol, irradiated by UV for 30min. and, then, dyed).
 A : C.I. Basin Red 13 B : C.I. Basic violet 1
 C : C.I. Basic Yellow 2 D : C.I. Basic green 4
 E : C.I. Basic Blue 9 F : C.I. Basic Violet 18

에 의하여 개질부분과 미개질부분의 염색성 차이를 응용한 문양 발현이 가능하리라 예상된다.

3.5 UV 표면 개질에 따른 분산 염료의 염착량 변화

일반적으로 PET를 염색할 때 쓰이는 분산염료의 경우에도 UV에 의해 개질된 후 염색성의 변화가 있는지 확인하기 위하여 분산 염료(C. I. Disperse Red 60)를 사용하여 염색 실험을 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 염착량의 변화는 Fig. 8과 같이 UV 개질 후의 염착량이 약간 증가하고 있지만 염기성 염료의 경우와 같이 큰 차이는 나타나지 않았다. 염착량이 증가한 이유는 화학개질에 의해 COOH기가 많이 생성된다면 COOH기가 PET섬유의 수소결합 가능한 관능기로서 작용하여 분산염료와의 친화성이 증가하기 때문이라고 예상된다. 또한 화학개질을 용이하게 발생시키기 위하여 처리된 전처리제의 종류에 따라 효과가 상이함을 알 수 있으며 일반적으로 염기성 염료 염색에서와 동일하게 미처리 시료에 비하여 전처리를 행한 시료의 염색성이 증가하고 Me-OH, Et-OH, acetone순으로 개질 효과가 감소함을 알 수 있다. 이결과로부터 전처리를 행한 경우가 화학개질이 용이하게 일어남을 예상할 수 있으며 UV 조사에 의하여 분산염료의 염착성을 증가시킬 수 있어 PET 직물의 분산염색에서도 UV 조사에 의한 농색발현 효과를 기대할 수 있으나 미조사 부분과 조사부분의 염착량 차이가 미미하여 문양효과를 나타내기는 어려우리라 생각된다.

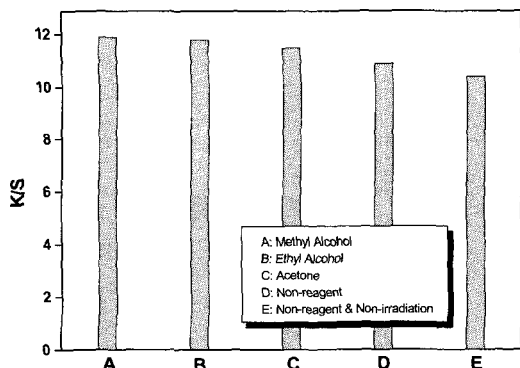


Fig. 8. Relationship between K/S values of PET fabrics dyed with C.I. Disperse Red 60 and pretreatment with solvents(dyed after UV-irradiation for 30min.).

3.6 UV 조사 시간에 따른 PET의 강도 변화

UV 조사에 의하면 PET의 표면이 개질됨이 위의 실험을 통하여 증명되었으므로 이로 인한 물성 변화를 알아보기 위하여 Instron을 사용하여 강도 변화를 조사하였다. Sample은 KS K 0522에 기초한 래블스트랩법으로 각각의 시약에 침지한 후 UV 조사 시간을 1분에서 120분간 변화시키며 인장 강도를 측정한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 같이 조사시간이 증가함에 따라 강도가 감소하였으며 이는 UV 처리시 물성변화를 감안하여 적당한 조사시간이 필요함을 나타낸다. 또한 PET의 표면의 일정한 부분이 UV 조사에 의하여 주쇄인 ester기의 C-O 결합이 절단되어 강도의 저하를 나타내었다는 것을 의미하기 때문에 UV 조사에 의해 COOH기가 생성될 수 있음을 증명하고 있다. 각각의 전처리 시약에 따른 염착량 증가 효과는 methyl alcohol, ethyl alcohol, acetone 순으로 나타났으나 인장 강도와 조사 시간의 관계는 그 역순으로 나타남을 알 수 있었다. 이는 전처리에 의해 개질효과가 증가함을 의미한다.

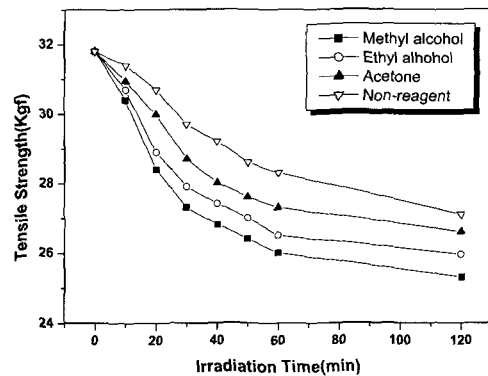


Fig. 9. Relationship between tensile strengths and irradiation times.

3.7 PET 직물의 염기성 염료에 대한 견뢰도

PET를 UV에 의하여 표면 개질한 후 염기성 염료로 염색한 sample의 일광 견뢰도와 세탁 견뢰도 실험을 행한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서와 같이 세탁 견뢰도는 4~5급으로 일반 분산염료로 염색한 직물의 견뢰도와 큰 차이가 없었지만 염기성 염료가 가지고 있는 문제점인 일광 견뢰도는 역시 좋지 않았으며 표면 개질시 첨가하여 주었던 각각의 시약은 견뢰도에 큰 영향을 주지 않았다.

Table 4. Fastness of PET fabrics modified with various reagents

Fastness		Sample			
		A	B	C	D
Washing	Color change	2	2~3	2~3	2~3
	Staining	Nylon	4~5		
		Rayon	4~5		
Light		1			

A : Non-reagent, B : Methyl alcohol, C : Ethyl alcohol, D : Acetone

3.8 SEM을 통한 개질 PET 직물의 표면 관찰

UV 조사시킨 PET의 인장 강도 실험 결과를 통하여 나타난 강도 저하의 원인을 알아보기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 표면을 2000배 확대하여 관찰한 결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 10은 미조사 PET직물과 각각 30min, 60min, 120min UV 조사된 PET를 나타낸 것이다. 30min 조사된 PET는 그다지 큰 변화는 관찰되지 않았지만 60min, 120min UV 조사된 PET는 etching이 점점 심화되어지고 있음을 사진을 통하여 알 수 있었다.

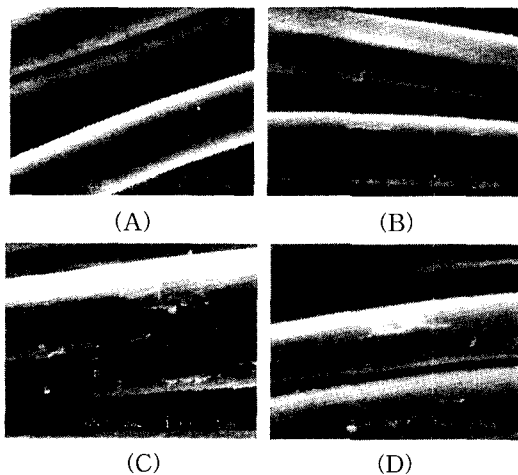


Fig. 10. SEMs of PET irradiated by UV ; Irradiation times : (A) unirradiated, (B) 30min., (C) 60min., (D) 120min..

Fig. 11은 methyl alcohol로 전처리된 PET를 UV 조사시킨 후 촬영한 SEM 사진으로 역시 Fig. 10과 전체적을 동일하지만 표면의 etching 정도가 좀더

강하였으므로 이로 인하여 섬유 강도가 UV 조사 시간에 비례하여 저하됨을 설명할 수 있다.

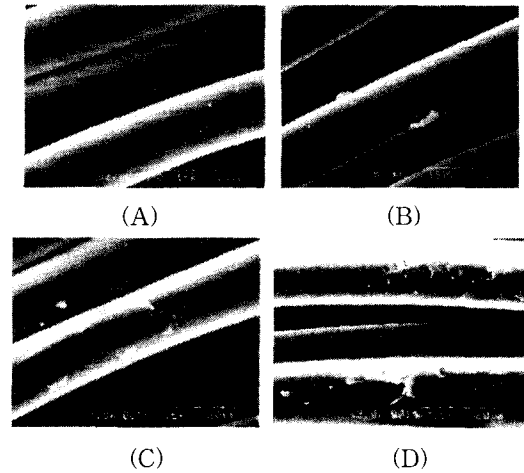


Fig. 11. SEMs of PET irradiated by UV after being soaked in methyl alcohol ; Irradiation times : (A) unirradiated, (B) 30min., (C) 60min., (D) 120min..

4. 결 론

PET를 UV 조사에 의하여 표면 개질시킨 후 염기성 염료와의 염색성과 물성 변화를 다양한 실험을 통하여 살펴보고 표면 성질의 변화를 가져온 표면 구조를 분석하기 위하여 XPS, SEM의 기기를 사용하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XPS의 기기 분석을 통하여, PET 표면에 자외선을 조사시키면 472~647(KJ/mol)의 에너지를 가지고 있는 UV-C가 PET 결합가운데 약한 C-H 및 C-O 결합을 절단시킨 후 주위의 산소 원자와의 새로운 결합을 통하여 COOH기를 형성함을 알 수 있었다.
2. 염기성 염료에 친화성이 없던 PET 섬유에 자외선을 조사시키면 염기성 염색에서 PET 섬유에 염료와의 친화성을 갖게 되며, 염착량은 자외선 조사 시간과 조사 거리에 영향을 받는다.
3. methyl alcohol, ethyl alcohol, acetone으로 전처리된 시료가 우수한 개질 효과를 나타내었으며, 개질 효과는 methyl alcohol, ethyl alcohol, acetone 순으로 나타났다.
4. 인장 강도 실험 결과 30분 UV 조사시킨 시료의 경우 10% 정도 인장 강도 저하를 가져왔

- 으며 SEM을 통한 표면 관찰 결과 60min이상 UV 조사되면 etching 됨을 알 수 있었다.
5. 염기성 염료로 염색할 시에는 자외선 조사 부분과 미조사 부분의 염색차가 현저하므로 일종의 침염에서도 patterned mask를 UV 조사시에 씌여 줌으로써 문양 효과를 기대할 수 있다.
 6. 염기성 염료와 표면 개질에 의하여 친수성 관능기를 가지게 된 PET 직물 사이의 이온 결합은 4급 내지 5급의 양호한 세탁 견뢰도를 나타내었지만 일광 견뢰도는 1급으로 낮았다.

참고문헌

1. C. Kujirai, *SEN-1 GAKKAISHI*, **21**(12), 626 (1965).
2. C. Kujirai, *SEN-1 GAKKAISHI*, **22**(1), 20 (1966).
3. C. Kujirai, *SEN-1 GAKKAISHI*, **22**(2), 84(1966).
4. S. Nakano, T. Isono, M. Furutani, T. Senzaki, and M. Suzuki, *SEN-1 GAKKAISHI*, **50**, 136(1994).
5. T. Imai and K. Shirai, *SEN-1 GAKKAISHI*, **51**(2), 95(1995).
6. 具, *染色工業*, **42**(6), 278(1994).
7. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, and H. Kawamura, *Textile Res. J.*, **63**(8), 433(1993).
8. T. Wakida, S. Tokino, and S. Niu, *Textile Res. J.*, **63**(8), 438(1993).
9. 菊地 清, *工學*, **27**(4), 155(1992).
10. A. N. Saligram and S. R. Shukla, *American Dyestuff Repr.*, 41(1993).