パッドー有機溶剤蒸熱処理によるポリエステル織物の染色とその固着機構

福井大学工学部 清水 融・堀 照夫
田作寿輝^{*1}・今沢重英^{*2}DYEING OF POLYESTER FABRIC BY PAD-SOLVENT STEAMING METHOD
AND ITS MECHANISM OF DYE FIXATIONBy Toru Shimizu, Teruo Hori, Hisateru Tasaku^{*1}
and Juei Imazawa^{*2}(Department of Fibres and Colour Chemistry,
Fukui University, 910 Fukui, Bunkyo 3-9-1)

A new pad-steam dyeing process using organic solvents has been developed. 1-Aminoanthraquinone or 1,4-diaminoanthraquinone padded on the poly(ethylen terephthalate) fabrics could be fixed in high yield for a short time steaming with saturated organic vapour such as perclene and butanol-perclene mixture. The characteristic of fixation curves was compared with those of normal dip dyeing, and it was revealed that the dye padded on the fabric was fixed through three steps; the condensation of solvent on the fabric from vapour phase, the dissolution of dye in the condensed solvent and the dye diffusion into fabric from "very short liquor" formed on the fabric.

The steaming with N,N-dimethylformamide, which swells the polyester fabrics remarkably and dissolves easily the disperse dyes on the fabrics, gives insufficient fixation of the dye on the fabrics. However, the practical fixation with high yield could be obtained through heat treatment for a short time after the solvent steaming.

(Received October 23, 1981)

1. 緒 言

分散染料をパッドしたり、あるいは捺染糊を印捺したポリエステル(PET)織物の飽和水蒸気による蒸熱処理はサーモゾルあるいは過熱水蒸気処理に較べてすぐれた固着結果を得るが、高圧蒸熱装置の使用が必要である。しかるに適当な有機溶媒を使用すると常圧で短時間の蒸熱で良好な固着が得られ、溶剤の回収および毒性などを考慮したクロズド系が装置的に解決できれば固着法として極めて有利となる。

F. Somme¹⁾はテトラクロロエチレン(PER)の過熱蒸気で分散染料をPET織物に固着させる Salvafix 法を発表し、140~180℃の過熱PER蒸気により1分間の処理で固着が可能であると報告している。

本報告は有機溶剤の飽和蒸気処理によるPET織物の迅速固着法の実験例を示すと共に、溶剤飽和蒸気によるパッド織物上の染料の固着速度、固着率および飽和固着量を測定した。そして染料の溶剤への溶解度およびこの溶液からの飽和染着量を測定し、これらの結果をもとに蒸熱処理による固着機構を解明した。

2. 実 験

2.1 試 料

PET織物：100% PET繊維のタフタおよびクレープ
デシン織物を常法で精練し試料に供した。

染料：1,4-ジアミノアントラキノン(1,4-DAAQ)

^{*1}現在の所属：北陸化工(株)，福井県鯖江市

Present address: Hokuriku Kako Co. Ltd., 916
Sabae

^{*2}現在の所属：福井県農業協同組合，福井市

Present address: Fukui Prefectural Agricultural
Cooperative Association, 910 Fukui

および1-アミノアントラキノン(1-AAQ)の市販1級品を購入し、精製して試料に供した。検量線用には少量含まれる色素不純物をカラムクロマトグラフィーにより分離除去し、ベンゼンで再結晶した融点268℃および252℃のものを用いた。パディングおよび染色用にはベンゼンからの再結晶精製品を使用した。

溶 剤：市販1級品を蒸留して用いた。テトラクロロエチレン(PER)のみは市販品をそのまま使用した。

2.2 染料のパッド法、蒸熱法および付着量と固着量の測定

染料をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解したパッド液中にPET織物を5秒間浸漬後、ロールにテフロンコートしたパッドで絞り、30℃の室温で風乾させた。付着染料量は±2.5%の誤差内で均一に付着できた。

蒸熱法、または付着染料量 D_p^0 、未固着染料および固着染料量 D_F の測定法は既法^{2~9)}と同様の方法で行なった。

2.3 PET織物の浸染法による平衡染着量の測定

100℃以下での溶剤からの染色は100 mlの細口染色ビンを用いて行なった。染液は時々新しい液と交換して、無限浴条件を保ちながら平衡染色した。染色物は乾燥後、未固着染料をアセトン(80%水溶液)で流出し、風乾後 m -クレゾールに溶解し、比色法で染着量を求めた。110℃以上ではHi-Di染色機(森産業)を用い平衡まで染色した。

2.4 染料溶解度の測定

分散染料の溶剤に対する溶解度は南後⁴⁾の方法に従い定温で長時間放置した未溶解染料を含む溶液の上澄液をG4ガラスフィルターを通してろ過探液し、比色法によりその濃度を求めた。20~50℃で測定した1-AAQおよび1,4-DAAQのPERに対する溶解度は南後の測定値とはほぼ一致し、これらから求めた溶解熱から90~110℃の溶解度を算出した。また1-AAQについては90および100℃で上記と同様な方法で直接溶解度を測定したが、これらの値は計算値より約15%程大きな値を示した。結果を表4に示す。

3. 結果と考察

3.1 蒸熱処理および固着法の決定

1,4-DAAQを1.43% owfパッドしたPETタフタ織物を種々の温度のPET飽和蒸気中で処理したときの固着曲線を図1に示す。蒸熱温度の上昇と共に固着速度および固着量は増加する。蒸熱溶剤の種類を変えて110℃で固着速度を比較した結果の1部を図2に示す。DMFおよび1,1,2-トリクロロエタン(TCE)の如くPET織

Fig. 1 Reduced fixation curves for 1,4-DAAQ padded on PET fabric (taffeta) by steaming with saturated PER vapour at various temperatures.

Fig. 2 Reduced fixation curves for 1,4-DAAQ padded on PET fabric by steaming with various solvent vapours at 110°C.

維に対し膨潤性の大きな溶剤では固着率が低く、また測定値のバラツキが大きく固着速度は測定できなかった。これらの溶剤では処理時間とともに織物の収縮率が増し、16分の処理でDMFでは3.5%、TCEでは9.7%の収縮率を示した。DMF蒸熱などでは蒸熱後アセトンで未固着染料を抽出する際、繊維内に残留する溶剤が染料の脱着を援助するため固着量にバラツキが生ずると考え、蒸熱処理後、溶剤を蒸発させ、かつ、熱により非晶の膨潤状態を緻密化する目的で、130℃および160℃の後乾熱処理を行なった。その結果、表1に示す如く、固着率は著しく向上した。そしてDMFの110℃飽和蒸気で1分間蒸熱処理し、その後、160℃で1分間の乾熱処理を加える事により97%の固着率が得られ、水洗を不要とする迅速で有効な固着法が見出された。次にこれらの蒸熱処理による固着機構の検討を更に詳細に行なった。

3.2 固着速度および飽和固着量の測定結果

各種染料濃度のDMF溶液をPETクレープデシン織物にパッドし、付着染料濃度 D_p^0 の異なる蒸熱処理用試

Table 1 Effect of dry-heat treatment after solvent steaming on dye fixation.

Solvent	Steaming		Aftertreatment		Fixation Yield (%)	Shrinkage (%)
	Temp. (°C)	Time (min)	Temp. (°C)	Time (min)		
blank	—	—	130	1	18	1.0
blank	—	—	160	1	32	0.0
DMF	110	16	—	—	39	1.3
DMF	110	1	130	1	82.5	3.5
DMF	110	1	160	1	97	2.5
TCE	110	16	—	—	23	9.7
TCE	110	1	130	1	92	7.3
TCE	110	1	160	1	96	7.3
BuOH-PER	110	7	—	—	69	1.2
BuOH-PER	110	7	160	1	94	1.2
BuOH-TCE	110	7	—	—	60	2.4
BuOH-TCE	110	7	160	1	85	2.5
BuOH-PER	110	25	—	—	77	1.2
BuOH-PER	110	25	160	1	98	1.3
BuOH-TCE	110	25	—	—	75	2.5
BuOH-TCE	110	25	160	1	97	2.5

DMF: N,N-dimethylformamide

TCE: 1,1,2-trichloroethane

PER: 1,1,2,2-tetrachloroethylene

BuOH: *n*-butanol

料を作成した。これらを所定温度の溶剤飽和蒸気中で各種時間処理し、 t 時間での染料の固着量 $D_{F,t}$ を測定した。結果の一例として、1,4-DAAQ パッド織物を 100°C の PER 飽和蒸気中で処理したときの固着速度曲線を図 3 に示す。さらに図 3 の縦軸を $D_{F,t}$ の平衡固着量 $[D]_F$ に対する比に直し、プロットした結果を図 4 に示す。1-AAQ に対して溶剤および温度を変えて行なった場合も類似の結果が得られた。図 3 より D_p^* に対する $[D]_F$ の関係、すなわち固着等温線を作ることができる。ここでは 1-AAQ パッド織物を 90°C および 100°C の PER 飽和

Fig. 3 Fixation curves for 1,4-DAAQ padded on PET fabric by steaming with saturated PER vapour at 100°C (Numbers on curves are sample number corresponding to those shown in Table 2).

Fig. 4 Reduced fixation curves for 1,4-DAAQ padded on PET fabric by steaming with saturated PER vapor at 100°C (Numbers on curves are sample number).

蒸気中で同様に処理した結果から得られた固着等温線を示す(図 5)。図より明らかなように、 D_p^* が増すと $[D]_F$ は増加するが ある D_p^* 以上で $[D]_F$ は一定値となる。この値は飽和固着量 $[D]_F^{\text{Sat}}$ であるが、各々の条件で得られた $[D]_F^{\text{Sat}}$ の値を表 3 に示す。

図 3 で固着初期には D_p^* の値にかかわらず次式が成立する。

$$D_{F,t} = k_0 t^{1/2} \quad (1)$$

また、図 4 では固着初期に各々の D_p^* に対し(2)式が成立する。

Fig. 5 Relation between amount of dye padded on fabric and equilibrium amount of dye fixed for the case of 1-AAQ.

$$D_{F,t}/[D]_F = k' t^{1/2} \quad (2)$$

これらの結果から求めた k' の値は表 2 に示すが、 k' は D_p の増加と共に減少し、No. 5 以降では一定値となる。表 3 より 1, 4-DAAQ の PER に対する $[D]_F^{\text{Sat}}$ は 9.28 g/kg であり、No. 5 以降 D_p はこの値よりはるかに大きい。このような条件下では、もし染料の溶解速度が

速ければ、繊維に凝縮または吸収された溶剤が付着染料を直ちに溶解度まで溶解し、溶解された染料は飽和溶液の無限染浴条件下で繊維内部に拡散、固着される蒸熱固着機構が考えられる。従って、図 3 は McGregor⁶⁾ の指摘する transtional kinetic の良い例であろう。すなわち、蒸熱間に染浴が飽和溶液から不飽和溶液に移るまでは速度曲線はすべて飽和溶液の無限染浴からの "Master curve" 上にのり、染浴が不飽和に移行するとその速度曲線は水平方向に曲り始める。さらに No. 5 以降では最後まで飽和溶液の条件下で拡散が進行するであろう。それ故、この速度曲線には繊維を円筒体と考えた無限浴下での拡散式 (Hill 式) が適用でき、この式より求めたみかけの拡散係数を表 2 の最後の欄に示した。また、円筒状基質であっても、拡散の初期に対しては平板に対する次の近似式が良く適用される。

$$D_{F,t}/[D]_F = 2(Kt/\pi)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 K は拡散係数を平板の厚さの半分 (ここでは、円筒の半径) の 2 乗で割った値である。

もし、先に仮定したように、蒸熱時の染料の溶解速度が拡散速度に比べ著しく速いなら、固着初期では Hill の

Table 2 Kinetic data for fixation of 1,4-DAAQ padded on PET-fabric by steaming with saturated PER-vapour at 100 °C.

No. of padded fabric	$D_p^{1)}$ (g/kg)	$(t_f)_h^{2)}$ (min)	$k'^{3)}$ (min ^{1/2})	$D^{4)}$ (cm ² /sec)
1	1.95	1.7	0.36	—
2	3.86	4.8	0.28	—
3	6.35	9.6	0.16	—
4	11.8	17	0.12	—
5	17.8	22	0.11	1.64×10^{-9}
6	26.8	22	0.11	1.64×10^{-9}
7	34.4	22	0.11	1.64×10^{-9}

¹⁾: amount of dye padded on fabric

²⁾: half fixation time

³⁾: defined in Eq. 2

⁴⁾: diffusion coefficient calculated from Hill's eq.

Table 3 Kinetic data for fixation of disperse dyes padded on PET-fabric by steaming with saturated vapour of organic solvents.

Dye	Steaming solvent	Steaming temp. (°C)	$[D]_F^{\text{Sat } 1)}$ (g/kg)	$k_0 \cdot 10^6 \cdot 2)$ (mol/g min ^{1/2})	$K \cdot 10^2 \cdot 3)$ (min ⁻¹)
1, 4-DAAQ	PER	110	10.54	0.82	4.3
"	"	100	9.28	0.39	1.3
1-AAQ	"	100	10.16	0.72	3.0
"	"	90	8.49	0.40	1.3
"	PER-BuOH	90	9.34	0.71	2.9

¹⁾: saturation value of fixation

²⁾: defined in Eq. 1

³⁾: defined in Eq. 5

式と共に(3)式も成立するであろう。そして(3)式が成立する条件下では、次の如く(5)式より定数 K を求めることができる。すなわち(1)および(2)式より、

$$D_{F,t} = 2[D]_F^{\text{Sat}} (K/\pi)^{1/2} t^{1/2} \quad (4)$$

$$k_0 = 2[D]_F^{\text{Sat}} (K/\pi)^{1/2} \quad (5)$$

従って、図3より(1)式を用いて k_0 を求め、これを(5)式に代入し、 K が得られる。2種の染料および溶剤について得られたこれらの値を表3に示す。固着速度は1-AAQ>1,4-DAAQ、また高温>低温で、PER-BuOH(共沸混合液)>PERであった。このような固着速度の差は染料の性質、溶解度(表4)および溶剤によるPET繊維の膨潤度⁷⁾などが関係している。なお、参考のため1-AAQをパッドしたPET繊維の各種熱媒体中(90℃)での染料の固着速度を比較した結果を図6に示す。図中のAIRはサーモゾル法で、WATERは一般のスチーミング法である。

3.3 飽和固着量と飽和染着量との比較

前述したように、蒸熱固着は蒸熱時に繊維に凝縮または吸収された溶剤が繊維に付着している染料を溶解し、溶解された染料が繊維内部に固着されるという機構に従って完了すると仮定する。この仮定下で平衡固着量 $[D]_F$ は浸染の平衡で成立する染浴内染料濃度 $[D]_S$ と繊維内染料濃度 $[D]_f$ 間の分配関係と同じ法則に従って定まるはずである。従って、固着等温線と染着等温線の類似が期待できる。また $[D]_f^{\text{Sat}}$ と $[D]_S^{\text{Sat}}$ は共に染料の溶解度および繊維への親和力により定まるから、両者の値は一致するはずである。

そこでまず、1-AAQおよび1,4-DAAQのPERおよびPER-BuOH共沸混合液への溶解度を20~50℃で測定した。測定については2.4で述べた如くで、その結果から外挿法で予想した90~110℃での溶解度を表4に示した。1-AAQでは30℃の飽和液とその1/10濃度溶液の λ_{max} は変わらないが、分子吸光係数 ϵ は前者が約10%小さく、さらに低波長領域で ϵ がやや大きいことから、1-AAQの30℃PER飽和溶液中には会合染料の存在が

Table 4 Solubilities of 1,4-DAAQ and 1-AAQ in PER and PER-BuOH.

Dye	Solvent	Temp.	Solubility (g/l)	
			calc.*	measured
1,4-DAAQ	PER	110	2.6	—
"	"	100	2.0	—
1-AAQ	"	100	8.3	11.5
"	"	90	6.2	7.23
"	PER-BuOH	100	23	—
"	"	90	18	—

*estimated from the heat of solution (ΔH_{soln})

Fig. 6 Effect of steaming media on the fixation rate for 1-AAQ padded on PET fabric (at 90°C).

Fig. 7 Adsorption isotherm for 1-AAQ on PET fabric in PER solution and the characteristic values k and s obtained by considering the Langmuir-type isotherm (50°, 90° and 100°C).

暗示された。そしてより高温に於てもG4ガラスフィルター過法で作成した飽和溶液中には多少の会合染料が存在すると考えるべきであろう。

次に染料のPER溶液からPET繊維への飽和染着量 $[D]_f^{\text{Sat}}$ を測定する目的で、各種濃度の1-AAQのPER溶液から無限染浴条件で50, 90および100℃でPET繊維を平衡染色し、 $[D]_f$ を求めた。結果は図7に示すが、吸着等温線は完全なNernst型にはならず、高濃度側では直線からのズレがみられる。このズレは吸着機構がLangmuir型であるためとも考えられないことはないが、染浴が飽和溶液付近では会合染料を含むことにより活量が低下し染着量が低くなると予想されること、White⁸⁾が染料および溶剤が共に同種座席に吸着するとして導いた理論からは溶剤の吸着が起こり易い程Langmuir型となりにくいと

いう指摘,あるいは非水溶媒系からの分散染料の着色はNernst型を示す実験例の多い⁹⁾ことなどから,この場合は,一応Nernst型の吸着等温線と考えて良いであろう。 $[D]_s$ がさらに大きくなると $[D]_f$ は一定となり, $[D]_f^{\text{Sat}}$ が求められた。この場合,曲線の折点の $[D]_s$ は同温で測定した溶解度と一致した。90および100℃の $[D]_f^{\text{Sat}}$ は各々8.42(±0.5)g/kgおよび10.06(±0.3)g/kgであり,先に求めた表3の飽和固着量 $[D]_f^{\text{Sat}}$ と誤差範囲内で一致していることが認められる。同様な結果は90℃でのPER-BuOH共沸混合液による $[D]_f^{\text{Sat}}$ と $[D]_f^{\text{Sat}}$ 間にも認められた。この事は蒸熱処理で繊維上に凝縮あるいは吸着された溶剤に溶解した染料と繊維の間には浸染の場合と同様な平衡関係が成立する事を立証している。

3.4 平衡固着率について

平衡固着率を支配する因子について考察しよう。前述した固着機構から考えると,その一つは蒸熱間に繊維上に存在する溶剤量である。

繊維を飽和蒸気中に挿入したとき凝縮する溶剤量は繊維の温度 t と溶剤蒸気の温度 t_s の差に比例して決まり,本実験では挿入繊維温度を80℃としたので,蒸気温度との差は10~30℃である。例えば,100℃PER飽和蒸気中に挿入すれば繊維上に凝縮するPER量は約0.047 l/kgとなり,この値は常温で測定した繊維のPER平衡吸着量0.056 l/kg,またHoriら⁷⁾の測定によるPET系の100℃でのPER平衡吸着量0.059 l/kgに近い値である。飽和蒸気と平衡状態にある繊維上のPER溶剤量 S [l/kg]の値は高温では明確でない。今,この値を次のように置くと,

$$S = \text{繊維表面溶剤量}(S_s) + \text{繊維内部溶剤量}(S_f) \quad (7)$$

ここで, S_s は飽和蒸気と平衡にある繊維の糸の表面,糸-糸間隙および繊維-繊維間隙に凝縮している溶剤量を言う。

さらに,繊維基質と溶剤間の平衡における染料の分配関係は,

$$[D]_f = K [D]_s V \quad (8)$$

で表わせる。ここで K は分配係数, V は繊維内部に吸着される溶剤の容積で(7)式における S_f に等しい。

最初繊維にパッドした染料濃度 D_p^0 は次式で与えられ,

$$D_p^0 = [D]_f + [D]_s V + [D]_s S_s \quad (9)$$

従って,固着率 $[D]_f/D_p^0$ は(10)式のように表わせ,

$$[D]_f/D_p^0 = KV / \{(K+1)V + S_s\} \quad (10)$$

K , V および S_s のみによって決まる定数となる。

繊維上の染料飽和溶液において繊維基質と分配関係が成立するに必要な最小付着染料濃度を $D_{p \max}^0$ とすると,

$$D_{p \max}^0 = [D]_f^{\text{Sat}} + [D]_s^{\text{Sat}} V + [D]_s^{\text{Sat}} S_s \quad (11)$$

となり,固着率は(10)式と同様になる。

しかし, $D_p^0 > D_{p \max}^0$ においては次式が成立する。

$$D_p^0 = [D]_f^{\text{Sat}} + [D]_s^{\text{Sat}} V + [D]_s^{\text{Sat}} S_s + [D]_p^R \quad (12)$$

ここで, $[D]_p^R$ は平衡において繊維上に未溶解のまま存在する染料量である。従って,これを飽和溶解するに要する溶剤量を X [l/kg]とすると,固着率は次の様になる。

$$[D]_f^{\text{Sat}}/D_p^0 = [D]_f^{\text{Sat}} / (D_p^0 + [D]_p^R) \\ = KV / \{V(K+1) + S_s + X\} \quad (13)$$

すなわち, $D_p^0 \leq D_{p \max}^0$ では固着率は D_p^0 の値にかかわらず一定であるが, $D_p^0 > D_{p \max}^0$ では D_p^0 の増加と共に固着率は低下する(図8)。図8には100℃のPER飽和蒸気中で1-AAQパッド繊維の平衡固着について,(13)式から得られる理論曲線(実線)と実験値(○印)を示してある。この際, $V=0.06$ l/kgの値を仮定し, K は吸着等温線から得られる $KV=0.967$ から得た値($K=16.1$)を用いて計算したが, $S_s=0.002$ l/kgとなり,ほぼ0に等しくなった。しかし,90℃の実験結果より同様に求めた結果は $S_s=0.126$ l/kgとなり,本実験結果からの精度では式(11)より S_s を逆算することは無理である。

Fig. 8 Relation between equilibrium fixation and amount of dye padded (for the case of 1-AAQ in PER saturated vapour at 100°C).

式(10)より, K および V が増大すると固着率は増大し, S_s が大となると減少する関係が認められる。

DMF蒸熱の場合のように,染料の溶解度が大きく, K が小さく,そして繊維を膨潤し易い溶剤での蒸熱処理による固着率は低い。しかし,このような場合,繊維内部に含まれる高濃度の染料溶液は乾熱処理により,内部の溶剤のみを蒸発させ,同時に膨潤構造を緻密化する^{10,11)}ことにより,染料分子を繊維構造内に効果的に閉じ込め,高い固着率および堅ろう性が得られたものと考えられる。

4. 結 論

分散染料1-AAQおよび1,4-DAAQをパッドしたPET繊維をPERなどの有機溶剤の飽和蒸気で処理し,

その固着速度を測定した。その結果、使用した溶剤は染料の溶解度が比較的高いため繊維上に凝縮した溶剤は直ちに染料を溶解し、付着染料の一部が未溶解のまま繊維上に存在する限り染料の繊維内への拡散は飽和溶液からの無限染溶条件下で進行することが明らかとなった。このような機構では初期固着速度は付着染料量に関係なく一定値を示すが、拡散の進行と共に付着染料量は減少し、飽和溶液を作れなくなると、いわゆるTransitional Diffusionに移り固着速度は変化し始める。

同じ溶剤および温度での1-AAQの飽和固着量と飽和染着量は一致し、これらの値の一致は蒸熱処理法も浸染も共に飽和溶液と繊維基質間に染料が分配則に従って分配されることに依るものであり、パッドー蒸熱法は超小浴比の染色工程に等しいと考えられる。

平衡固着率は分配係数 K 、飽和蒸気と平衡にある繊維内部溶剂量 V および繊維表面凝縮溶剂量 S_s によって支配される。そしてPET繊維を膨潤し、かつ染料の溶解度が高い溶剤(例えばDMF)による蒸熱処理では染料の拡散は容易になるが、固着率は低下する。この固着率低下は蒸熱処理後の乾熱処理によって繊維内部に吸着された溶剤を蒸発させ、同時に溶剤で膨潤し粗となった非晶領域を緻密化させることにより、迅速かつ高固着率の蒸

熱固着が可能である。

付記：本報の1部は本学会の昭和55年年次大会研究発表会で発表した。なお、研究費の1部は財団法人繊維研究協会の助成金によるもので、同協会に深謝致します。

文 献

- 1) H. R. Byland, M. Capponi, H. Gerber and F. Somm; *Textilveredlung*, **5**, 191 (1970)
- 2) 清水 融, 木村光雄, 関本雅章, 五十嵐美雪; 学振120委員会年次報告, **24**, 102 (1972)
- 3) 清水 融, 木村光雄, 林 錦徳; *ibid.*, **25**, 153 (1973)
- 4) M. Nango, S. Takahashi, A. Katayama and N. Kuroki; 繊維学誌, **29**, T-296 (1973)
- 5) R. McGregor and J. N. Etters; *Textile Chem. Col.*, **11**, 202 (1979)
- 6) A. V. Hill; *Proc. Roy. Soc.*, **104B**, 39 (1928)
- 7) T. Hori, Y. Sato and T. Shimizu; *J. Soc. Dyers Col.*, **97**, 6 (1981)
- 8) H. J. White Jr.; *Textile Res. J.*, **30**, 329 (1960)
- 9) 須田昌男; 繊維と工業, **4**, 290 (1971)
- 10) H. D. Weigmann et al.; *Text. Res. J.*, **46**, 574 (1976)
- 11) H. D. Weigmann et al.; *ibid.*, **47**, 761 (1977)