

溶劑染色에 關한 基礎的 研究

第一報 물, TCE 및 물/TCE處理에 의한 PET基質의 變化

鄭 斗 鎮
釜山大學校 家政大學 衣類學科

A Foundamental Study on the Solvent Dyeing

Part 1. Change of PET Substrate Treated with Water,
TCE and Water/TCE Emulsion.

Doo Jin Chung

Dept. of Clothing & Textiles, College of Home Economics, Pusan National University

Abstract

In order to obtain some information for solvent dyeing, polyethylene terephthalate (PET) was treated with water, tetrachloroethylene yarn (TCE), and water/TCE emulsion for three hours at the temperatures from 40° to 140°C. The change of fine structure of substratum by measuring the shrinkage, the degree of crystallinity, the stress relaxcation modulus and Young's modulus.

The P.E.T. film was also treated in water (at 140°C) for 4 hours to stabilize the substratum. By means of film roll cyliderical method, the Disperse Blue 27 was diffused. Then, calculated the diffusion coefficient and examined the application of WLF equation.

However, the temperature dependence of the shrinkage could be explain with WLF equation, the diffusion coefficient couldn't be applied the WLF equation when the substratum was stabilized.

From the result, the effects on shrinkage were in the order of water < T.C.E. < emulsion and the degree of crystallinity, water < emulsion < T.C.E. and in each medium, a linear relationship between shrinkage and the degree of crystallinity was obserbed.

바 있다.

또한 脇田等³⁾은 물/perchloro ethylene emulsion 속에서 nylon 6纖維를 染色할 때의 微細構造의 變化를 調査하고 有機溶剤에 少量의 물을 첨가하므로서 染着量이 현저히 增加할 뿐 아니라 收縮率과 微結晶도 커진다고 報告하고 있다.

橋本^{4~8)}는 有機溶剤中에서의 分散染料 및 cation 染料의 擴散에 關한 研究를 通하여 染料의 擴散係數의 溫度依存性을 WLF式으로 表現할 수 있다고 報告하고 있다.

1. 緒 論

有機溶剤는 染色加工分野에서 直接 間接으로 많이 쓰여져 왔으나 特히 最近에 와서 溶劑染色加工의 立場에서 많은 關心을 모아왔고 活潑한 研究들이 進行되고 있다. 例컨대 Ingamells 등은^{1,2)} acrylic 纖維를 benzyl alcohol/물 混合媒體로 處理하였을 경우 각각의 單獨溶媒로 處理하였을 경우보다 glass轉移點이 低下되고 染色에 있어서의 染料의 擴散係數가 增大한다고 報告한

溶劑染色에 關하여는 이 外에도 많은 報文들⁹⁾이 있다.

本研究에 있어서는 溶劑染色에 關한 體系의이고 綜合의인 情報를 얻기 위하여 染色用溶劑로서 가장 展望이 밝은 tetrachloro ethylene(TCE) 속에서 polyethylene terephthalate (PET)를 處理하여 PET 基質의 變化와 染色性을 물 속에서 處理한 경우와 比較検討함과 同시에 TCE에 물을 少量 添加했을 경우의 效果에 對해서도 比較検討하고자 하며 우선 이들 媒體中에서 處理한 PET 基質의 變化에 關한 有益한 結果를 얻었으므로 報告한다.

2. 實驗

2.1. 試料 및 試藥

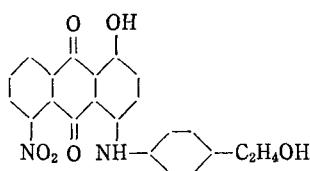
試料 : PET필름(Myler film, 두께 약 6μ)

PET絲(韓國나이론, 75d)

試藥 : Tetrachloroethylene(TCE) : 試藥 1級

Monochlorobenzene : 試藥 1級 1Span-20

C.I. Disperse Blue 27 :



日本化藥(株)에서 提供받은 純品을 acetone으로 再結晶하여 사용하였다.

2.2. 實驗方法

2.2.1. 試料의 媒體處理

PET필름과 PET絲를 約 110cm로 切斷한 후 물, TCE 및 물/TCE emulsion(2%) 속에서 40°C~140°C의 溫度範圍內에서 10°間隔으로 3時間 處理한 後 風乾하였다. emulsion 調製에는 span-20을 2% 添加하였다. 또한 TCE에 添加한 물의 效果를 調査하기 위하여 물의 含量 0~1.2%의 emulsion 속에서 130°C 3時間 處理한 後 風乾하였다.

2.2.2. 收縮率의 測定

媒體處理를 하기 前後의 試料長을 測定하고 (1)式에 依하여 收縮率을 算出하였다.

$$\frac{l-l'}{l} \times 100 \quad (1)$$

但 l; 處理前의 試料長(100cm)

l'; 處理後의 試料長

2.2.3. 密度의 測定

媒體處理한 試料에 對하여 n-heptane과 四鹽化炭素의 混合媒體를 사용하여 密度勾配管法에 依하여 25°C에 서의 密度를 測定하고 試料, 結晶, 非結晶의 密度, d, dc(1,455), da(1,335)¹⁰⁾로부터 (2)式¹²⁾에 依하여 結晶化度를 算出하였다.

$$X_c = \frac{d-d_a}{d_c-d_a} \times 100 \quad (2)$$

但 Xc; 試料의 結晶化度

2.2.4. 應力緩和彈性率의 測定

길이 10cm의 試料를 tensilon UTM-III-100 (Toyo Boldwin Co. Ltd)을 사용하여 引張速度 800mm/min로 2% 引張하고 引張 10秒後의 應力緩和彈性率을 (3)式에 依하여 算出하고 試料 10個에 對한 平均值를 取하였다.

$$G(10) = \frac{\delta}{A \cdot \frac{\Delta l}{l}} \times 980 \quad (3)$$

“ δ; 引張 10秒後의 荷重

A; 試料의 斷面積

l; 試料長

Δl; 伸張된 길이

2.2.5. Young率의 測定

길이 5cm의 試料를 tensilon(上記器種)을 사용하여 4mm/sec로 引張하고 그 強伸度曲線으로 부터 Young率을 算出하고 10個의 試料에 對한 平均值를 取하였다

2.2.6. 擴散係數의 測定

필름卷層法을 써서 染色實驗을 하고 關戶一松井의 方法¹¹⁾에 依하여 擴散係數를 算出하였다. 필름卷層은 140°C에서 3時間 热水處理하여 基質을 安定시킨 後 純水 속에 保管하다가 染色에 썼으며 demol N 0.5g/l溶液에 染料 0.2g/300ml의 濃度로 調製한 染溶 中에서 染色하였으며 染色溫度는 100~140°C이었다.

密閉된 不誘鋼製의 染色容器中에 필름卷層을 染液에 닿지 않도록 세우고 容器를 恒溫槽 속에 넣어 所定의 溫度에 到達한 後(約 30分) 容器를 倒立시켜 擴散을開始시켰다. 所定時間 染色後 容器를 바로 세워서 冷水中에서 急冷시켜 擴散을停止시키고 필름을 染液으로 부터 끄집어내어 水洗한 後 風乾하고 自己分光光度計(日立 124)로 필름狀으로 光學密度를 測定하고 미리作成한 檢量線(溶媒 monochloro benzene)에 의거 各層의 染着量을 調査하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. 媒體處理試料의 收縮舉動

媒體處理條件에 따르는 收縮率을 Table 1과 Fig 1에

Table 1. Shrinkage of PET(%)

Temp. (°C)	water		T.E.E.		water/TCE emulsion(2%)		water/TCE mixture(2%)	
	filament	film	filament	film	filament	film	()	()
40	—	—	0.70	—	—	—	—	—
50	1.40	—	1.60	—	2.30	—	—	—
60	1.92	0.10	3.30	0.14	3.84	0.22	—	—
70	2.90	0.30	5.60	0.18	6.10	0.27	—	—
80	4.30	0.42	8.10	0.29	9.64	0.34	—	—
90	5.40	0.70	9.70	0.77	11.42	0.56	—	—
100	7.34	0.86	11.40	1.03	12.30	1.32	—	—
110	9.00	1.05	12.50	1.32	13.60	1.61	—	—
120	10.40	1.30	13.90	1.56	14.40	1.99	—	1.87
130	11.30	1.60	15.10	1.87	15.50	2.30	—	2.21
140	12.70	2.05	16.10	2.20	16.34	2.75	—	2.57

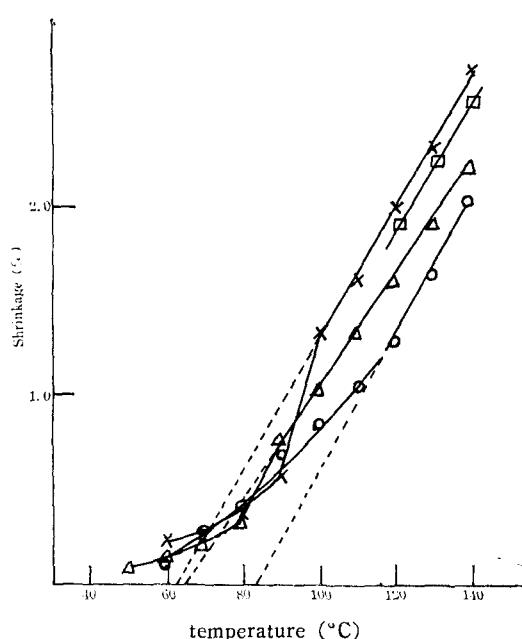


Fig 1. Correlation of temperature and shrinkage for PET film

- ; treated in water
- △; treated in TCE
- ×; treated in water/TCE emulsion(2%)
- ; treated in water/TCE mixture (2%)

나타내었다.

여러 경우에 있어서 수축률의 온도依存性은 뚜렷하며 PET繩의 경우는 필름의 경우보다 그 수축률이 현저히 크게 나타나고 있다. 이는 필름이 二軸延伸物이 고 PET繩가 一軸延伸物임을 감안할 때 당연한 결과라고 생각된다.

處理媒體別로 수축率의 傾向을 보면 물 < TCE < 물 / TCE混合液 < 물 / TCE emulsion의 順으로 크게 나타나고 있으며 TCE의 경우 그 수축率이 물보다 높은 것은 PET基質이 疏水性이므로 TCE가 보다 強한 相互作用을 일으키기 때문이라고 생각된다.

鈴木等¹²⁾은 PET繩를 各種有機溶劑로 處理하여 膨潤度, 密度, 수축率, 複屈折, 配向關數等을 調査하고 이들의 變化에 미치는 溶劑의 溶解度 parameter의 影響에 對하여 檢討하고 있으며 PET의 溶解度 parameter인 10.5¹³⁾前後 特히 9.7과 12.0附近에서 이들 값이 極大 또는 極小가 된다고 報告하고 있다. TCE와 물의 溶解度 parameter¹⁴⁾가 각각 9.36과 23.5라는 點을 감안할 때 TCE로 處理한 試料의 수축率이 물 處理試料의 수축率보다 크게 나타나는 것을 說明할 수 있으며 溶劑에 依하여 PET基質이 보다 膨潤되고 配向緩和를 일으키는 것이 수축의 原因이라고 생각된다. Fig 1에서 TCE處理를 한 試料는 80~90°C附近에서 수축率이 急激히 增加하고 있으며 이는 수축이 低溫部分에서는 主로 非晶鎖의 配向緩和만 基因되는 것이 온도가 높아짐에 따라서 非晶鎖가 더 크게 형질이 진 뿐만 아니라 非晶鎖의 兩末端間距離가 縮短되어 非晶鎖와 連結되어 있는 結晶領域도 影響을 받아서 結晶配向도 형질이 지기 때문에 수축率이 크게 增加되었다고 생각된다. 그러나 물 處理試料의 경우는 緩慢한 曲線이 얻어지고 120°C附近부터 少少 急激한 增加傾向을 보이고 있다. 물에 있어서는 PET基質의 膨潤能力이 弱하여 이 온도以下에서는 非晶領域의 配向緩和가 적고 따라서 結晶領域의 配向에 까지는 影響을 미치지 못한 것으로 推定된다. 이와 같은 事實은 渡邊 등¹⁵⁾에 依한 6 nylon의 溶

劑處理結果에서도 指摘 되고 있다. 물 /TCE emulsion 處理를 한 경우는 물, TCE單獨處理를 하였을 경우보다 收縮率이 더 크게 나타나고 있으며 이는 lateral order的인 凝集狀態의 分布¹⁰⁾를 想定하므로서 그 理由를 說明할 수 있다. 即 各媒體는 그 相互作用力과 立體的因子에 對應한 order領域을 膨潤시키게 될 것이며 分子容이 比較的 큰 TCE(分子容 103)는 order의 낮은 領域에만 侵入하여 이 部分을 膨潤시키는 데 反하여 分子容이 작은 물(分子容 約 18)은 order의 比較的 높은 領域에도 侵入可能하여 이 部分을 膨潤시키고 여기에 다시 分子容이 큰 TCE가 侵入하여 더욱 膨潤시키므로서 全體的으로 非晶域이 크게 헝클어져서 收縮率에 反映되었다고 생각된다.

한편 물/TCE, 混合媒體中에서 處理한 試料의 收縮率은 물/TCE emulsion 속에서 處理한 試料에 가까운 收縮率을 나타내고 있다. 이는 高溫에서는 媒體分子의 热運動이 活潑하여 물이 TCE 중에 微分散된 狀態로

Table 2. Effect of moisture content in water/T.C.E. emulsion (130°C, 3hr)

moisture content(%)	shrinkage (%)	stress relaxation modulus ($\times 10^{-10}$ dyne/cm 2)	Young's modulus ($\times 10^{-2}$ kg/mm 2)
0	1.87	3.26	4.30
0.12	1.44	3.30	4.45
0.30	1.67	3.67	4.36
0.50	1.88	3.90	4.65
0.80	2.07	4.06	4.60
1.20	2.10	3.67	5.07

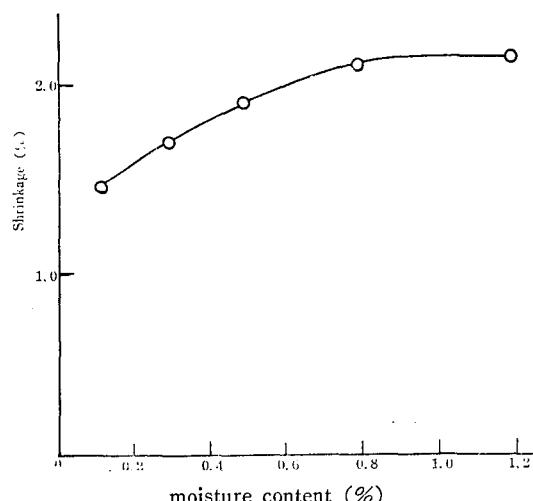


Fig. 2. Effect of moisture content in emulsion on shrinkage(130°C, 3hr.)

PET基質에 作用하는 反面 emulsion은 高溫에서 不安定하여 그相當量이 파괴되어 單純混合液과 같은 狀態로 PET基質에 作用하며, 따라서 兩者 사이에 큰 差가 없어진 것으로 생각된다.

emulsion속에 含有된 水分量에 따르는 收縮率의 變化를 Table 2와 Fig 2에 나타내었다. 水分量의 增加에 따라서 收縮率도 增加하고 있으나水分量 0.8%附近에서 增加傾向이 크게 緩和되고 있으며 따라서 TCE에 대한 물의 少量 添加의 效果를 期待하려고 할때는 그 添加量 0.8~1.0%정도로 충분하리라고 생각된다.

3.2. 結晶化度의 變化

여러가지 條件에서 處理한 試料의 結晶化度의 變化를 Fig 3에 나타내었다.

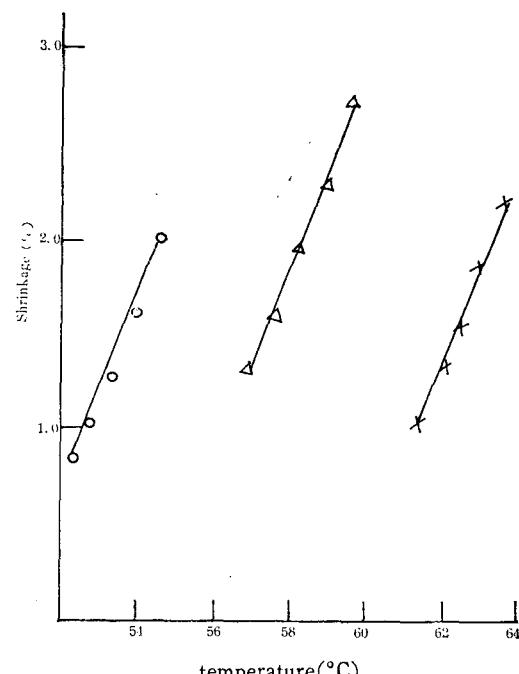


Fig. 3. Correlation of degree of crystallinity and temperature

○; treated in water

△; treated in TCE

×; treated in water/TCE emulsion(2%)

各媒體마다 그 結晶化度는 處理溫度에 對하여 直線的으로 增加하고 있다. 이와 같이 處理溫度와 더불어 結晶化度가 增加하는 例는 다른 많은 報文¹¹⁾에서도 指摘하고 있다. 이와 같은 現象은 處理溫度가 높아짐에 따라서 高分子鎖가 움직이기 쉬워져서 結晶에 가까운 狀態의 凝集을 하고 있는 非晶部分이 結晶化되기 때문

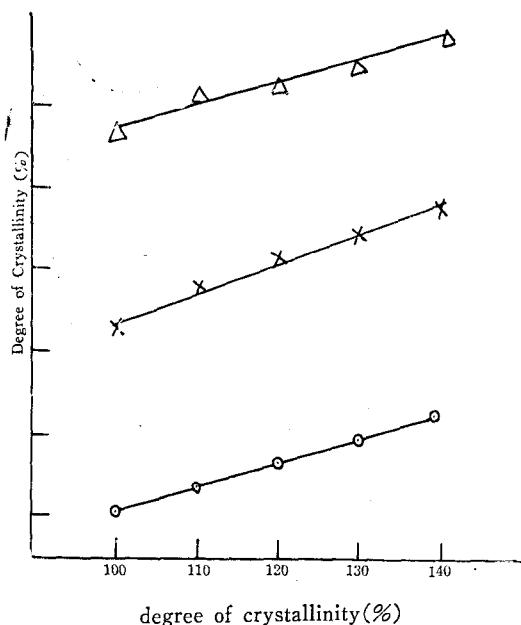


Fig. 4. Correlation of shrinkage and degree of crystallinity

이라고 생각된다. 또한 收縮率과 結晶化度의 關係를 plot한 것이 Fig 4이다.

各媒體別로 이들 사이에는 直線關係가 成立되고 있으나 各媒體에 따라서 다른 直線이 얻어지고 있으며 이는 媒體의 種類에 따라서 그 作用機構가 다르기 때문이라고 생각된다.

한편 桑原¹⁸⁾는 溶劑處理한 PET의 I.R. spectrum으로

부터 結晶化度(α)를 求하여 $1-\alpha$ 에 依하여 非晶率을 算出하고 處理溫度가 높아짐에 따라서 非晶率이 增加하며 收縮率과 結晶化度 사이에 直線關係가 얻어졌다고 報告하고 있다. 이는 一見 本研究에서 얻어진 結果와는相反되는 것처럼 보여지나 PET의 構造가 完全結晶과 完全非結晶 만으로 되어 있는 것이 아니고前述한 바와 같이 lateral order的인 凝集狀態의 分布를 가진다고 생각할 때 order의 높은 部分은 热處理에 의하여 結晶으로 變하고 order의 낮은 部分은 分子鎖의 配列이 더욱 교란되어 보다 성글은 非晶域으로 變化된 것이라고 생각되며 I.R. spectrum은 이와 같은 보다 형들어진 gausch狀의 非結晶領域이 全體의 으로 增加하였음을 反映한 것이라고 생각된다.

結晶化度의 變化를 處理媒體의 種類에 따라서 살펴보면 Fig 3에서와 같이 물<emulsion<TCE의 順으로 커지면 收縮率의 경우와는 그 順位가一致하지 않는다. 이는 結晶화와 收縮이 반드시 같은 機構에 依해서만 일어나는 것이 아니기 때문이라고 생각된다.

結晶域의 量은 같다 하더라도 非晶鎖의 形들림과 配向緩和의 程度가 끝수록 收縮率은 보다 크게 나타나리라고 생각된다.

Fig.1의 收縮率曲線에서 高溫側의 直線部分을 內挿하여 溫度軸과의 交點으로 부터 求한 收縮開始溫度는 물에서 84°C TCE에서 65°C가 얻어졌으며 이것이 glass轉移溫度¹⁹⁾에 對應한다고 하면 PCE 處理를 한 試料는 물處理를 한 試料보다 glass轉移溫度가 低下되고 보다 낮은 溫度에서 結晶化에 필요한 segment運動이 시

Table 3. Stress relaxation modulus and Young's modulus

Temp (°C)	stress relaxation modulus ($\times 10^{-10}$ dyne/cm 2)				Young's modulus ($\times 10^{-2}$ kg/mm 2)			
	water	T.C.E	water/T.C.E emulsion (2%)	water/T.C.E mixture (2%)	water	T.C.E	water/T.C.E emulsion (2%)	water/T.C.E mixture (2%)
40	3.81	3.63	3.89	—	5.36	5.46	5.06	—
50	4.26	3.81	—	—	5.65	5.52	—	—
60	4.81	3.44	3.42	—	5.61	5.14	4.96	—
70	4.19	3.39	3.56	—	5.70	5.04	5.52	—
80	4.08	3.23	3.21	—	5.27	5.67	5.14	—
90	4.15	3.56	3.42	—	5.55	4.88	5.01	—
100	3.44	3.32	3.54	—	5.59	4.49	5.08	—
110	3.32	3.48	3.65	—	4.99	4.29	5.26	—
120	3.48	3.33	3.46	3.41	5.57	4.48	4.80	5.27
130	3.65	3.26	3.28	4.44	5.47	4.30	4.64	4.85
140	3.86	3.10	3.37	3.34	5.64	4.50	5.24	5.37
Blank			3.83				4.84	

작되는 까닭에 結晶化度가 增大한 것이라고 생각된다.

3.3. 應力緩和彈性率 및 Young率의 變化

媒體處理한 試料의 應力緩和彈性率 및 young率을 測定하고 그 結果를 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

그 結果는 處理條件에 따르는 傾向性을 論하기는 困難하며 아마도 PET基質의 微少變化가 이러한 手段에 依해서는 追跡되지 않는 것이라고 생각된다.

3.4. 收縮率의 温度依存性과 WLF式의 適用

前述한 바와 같이 收縮開始溫度가 glass轉移溫度에 該當한다는前提下에 WLF式의 基準溫度로서 收縮開始溫度가 흔히 쓰이고 있다.

本報에서도 앞에서 求한 收縮開始溫度를 基準溫度로 取하여 $(T - T_s)/\log \alpha_T$ 와 $T - T_s$ 를 plot한 것이 Fig 5이다. 이 직선의 기울기와 切片으로 부터 式(4)의 WLF式에 依하여 定數 C_1 과 C_2 가 算出되며 그 값은 각 물에서 2.80과 198.8 TCE에서 1.68과 35.6 emulsion에서 1.76과 48.4가 얻어졌다.

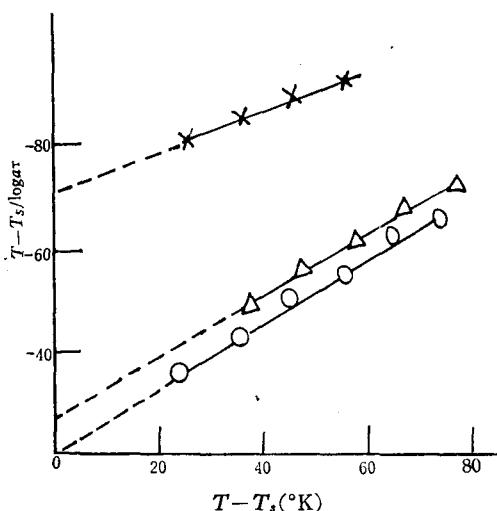


Fig. 5. Plot of $(T - T_s)/\log \alpha_T$ vs $T - T_s$ for shrinkage of PET film

×; water ($C_1=2.80$, $C_2=198.8$)
○; TCE ($C_1=1.68$, $C_2=35.6$)
△; emulsion ($C_1=1.76$, $C_2=48.4$)

$$\log \alpha_T = -\frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + T - T_s} \quad (4)$$

여기서 α_T 는 移動因子로서 基準溫度 T_s 및 溫度 T 에서의 收縮率을 각각 S_s , S_T 라고 둘 때 $\alpha_T = \frac{S_s}{S_T}$ 가 된다.

Bueche²⁰⁾에 依하면 WLF式의 C_1 , C_2 는 각각 $n \cdot fc / fg$,

fg / df 에 해당된다고 한다. 여기서 n 은 高分子鎖의 microbroun運動에서의 共同運動을 하는 segment數, fc 는 segment의 跳躍에 必要한 自由體積分率의 臨界值 fg 는 glass轉移溫度에서의 平均自由體積分率 df 는 热膨脹係數이다. TCE와 emulsion處理試料에 있어서는 그 값이 近似하나 물의 경우는相當히 큰 값으로 나타났으며 그 原因으로서 위의 因子中 어느 것이支配的인 寄與를 하고 있는지에 對하여는 明確한 推定을 하기가 困難하다.

3.5. 染料의 擴散系數와 WLF式의 適用

disperse blue 27의 擴散系數를 arrhenius plot한 것이 Fig 6이며 이 直線의 기울기로 부터 式(5)의 活性化擴散의 式에 依하여 擴散의 活性化 energy를 求하였다.

$$D = D_0 \exp -E/RT \quad (5)$$

求하여진 活性化 energy의 값은 39.6 Kcal/mol이며 이는 P-nitroamiline을 PET中에 擴散시켰을 때의 glass轉移點以上에서의 活性化 energy 22 Kcal/mol²¹⁾ 보다는 상당히 큰 값이나 染料의 分子 크기를 감안할 때 타당한 값이라고 생각된다.

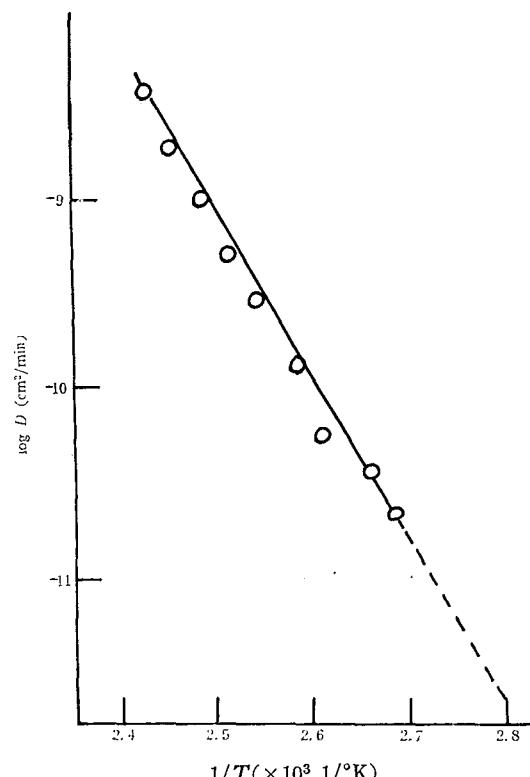


Fig. 6. Plot of $\log D$ vs $1/T$

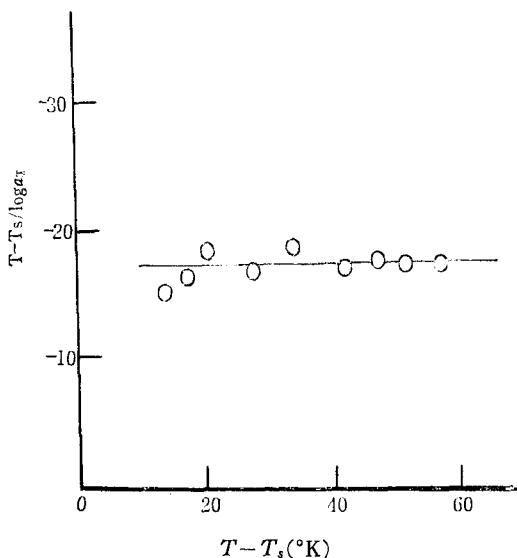


Fig 7 Plot of $(T - T_s)/\log ar$ vs $T - T_s$ for diffusion coefficient of C.I. Disperse Blue 27

Fig 6의 直線을 內插하여 물 속에서의 PET의 收縮開始溫度에 該當하는 84°C 에서의 擴散係數를 計算하였으나 $2.51 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{min}$ 가 얻어졌으며 이를 基準溫度에서의 擴散係數 (T_s)로 보고 $(T - T_s)/\log ar$ 와 $T - T_s$ 를 plot한 것이 Fig 7이다.

Fig 7에서의 $(T - T_s)/\log ar$ 의 値은 모든 $T - T_s$ 에 對하여 거의 變化가 없고 平均 17.9가 되며 (4)式의 定數 C_1, C_2 가 定해지지는 않는다.

橋本^{4~8)}나 喜多村²²⁾는 染料의 擴散係數의 温度依存性을 WLF式으로 整理할 수 있다고 報告하고 있으며 本實驗의 結果와는 相異하다. 그러나 그들의 研究內容을 살펴보면 基質의 예비처리를 하지 않고 그대로 染色을 하였으므로 染色過程을 通한 热處理效果가 WLF式으로 表現된 때 不過하며 染料의 擴散運動自體를 表現한 것이라고는 생각되지 않는다.

4. 結論

溶劑染色에 關한 基礎的인 情報를 얻기 위하여 PET를 물, TCE 및 물/TCE emulsion 속에서 热處理하고 PET基質의 變化를 調査하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) 收縮率은 물 < TCE < 물/TCE emulsion의 順으로 커지고 結晶化度는 물 < emulsion < TCE의 順으로 커진다.

2) 收縮率과 結晶化度 사이에는 各媒體別로 直線關係가 일어진다.

3) 本實驗의 範圍內에서는 基質의 變化가 應力緩和彈性率, young率 等의 變化에 反映되지 않았다.

4) 收縮率의 温度依存性은 WLF式으로 表現할 수 있으나 基質을 豫備處理하여 安定化시켰을 때의 分散染料의 擴散系數의 温度依存性에는 WLF式이 適用되지 않았다.

이 報文은 蛟山社會福祉事業財團에서 支給받은 研究助成費에 의하여 이루어진 研究의 一部임을 밝혀 둡니다.

引 用 文 獻

- Z. Gur-Arieh, W. Ingamells, The Plasticisation and Swelling of Acrilan under Dyebath Conditions, *J. Soc. Dyers & Color.*, 90, 12, (1974)
- Z. Gur-Arieh, W. Ingamells and R.H. Peters, The Dyeing of Acrilan with Basic Dyes in the Presence of Benzyl Alcohol. *ibid*, 92, 336, (1976)
- 勝田登美司, 高岸徹, 片山明, 黒木宣彦, ナイロン6繊維の水/バーカロロエチレン エマルジョン 染色による微細構造の變化, 織學誌(日), 31, 433, (1975)
- 橋本勇, 有機溶剤中でのナイロン6への染料の擴散に對する William-Lander-Ferry式の適用, 織學誌(日), 33, 556, (1977)
- 橋本勇, 有機溶剤中でのアクリル繊維へのカチオン染料の擴散速度, 同誌, 33, 561, (1977)
- 橋本勇, 有機溶剤中でのトリアセテートへの分散染料の擴散速度, 同誌, 33, 123, (1977)
- 橋本勇, 有機溶剤中でのジアセテートへの分散染料の擴散速度, 同誌, 33, 128, (1977)
- 橋本勇, 有機溶剤中でのポリエチレン テレフタレートへの分散染料擴散速度, 同誌, 33, 342, (1977)
- 例典代 H.D. Weigmann, M.G. Scott, A.S. Ribnick and L. Rebenfeld, Interaction of Nonaqueous solvents with Textile Fibers, *Textile Res. J.*, 46, 574, (1976)
- Z. Gur-Arieh, W. Ingamells and R.H. Peters The Effect of Plasticizing Compounds on Acrylic Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 41, (1976)
- W. Ingamells, R.H. Peters and S.R. Thrntron The Mechanism of Carrier Dyeing *ibid*, 17, 3733, (1973)

- 10) Daubeny, R. de P. and Bunn, C.W. The Crystal Structure of polyethylene Terephthalate, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 226, 531, (1954)
- 11) 關戸實, 松井建一, バット 染料染色に関する研究(第一報), 織學誌(日) 20, 778, (1964)
- 12) 鈴木公宏, 滝野哲男, 池田エカ夫, 木戸猪一郎: ポリエチレンテレフタレート繊維の溶剤處理による内部構造變化 同誌(日) 30, T-413, (1974)
- 13) 片山將導, 高分る概論, 日刊工業新聞社, 267(1971)
- 14) J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, Interscience Publishers, Vol IV, 347, (1966)
- 15) 渡邊孝寛, 三好政和, 高橋利禎 辻本石雄, 6ナイロン溶剤共存下での繊維構造變化, 織學誌(日), 29, T-515, (1973)
- 16) 金鋼久明, 村瀬信義, 6ナイロンの凝集状態と染色性について, 同誌, 18, 800, (1962)
- 17) 例冠代 辻本石雄, 渡邊孝寛, 三好政和, 高橋利禎, ポリエチレンテレフタレートの有機溶剤中に於ける纖晶化度, 同誌, 33, T-185, (1977)
- 18) 桑原滋, 溶剤處理 ポリエチレンテレフタレートの染色性について, 同誌 34, T-412, (1978)
- 19) 藤野清久, 黒田亘哉, 藤本典秀; ポリエチレンテレフタレートによる有機化合物の吸着に関する研究. 同誌, 21, 573, (1965)
- 20) F. Bueche, Derivation of the W.L.F. Equation for the Mobility of Molecules in Molten glasses *J. Chem. Phys.*, 24, 418, (1956)
- 21) 飯島俊郎, 鄭斗鎮, ポリ(エチレンテレフタテート)中のニトロアニリンの擴散, 日化誌, 2184, (1972)
- 22) 喜多村一夫, ポリエスチル中の分散染料の擴散に対する Williams-Lander-Ferry式の適用, 織學誌(日), 30, T-471, (1974)