Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 15, No. 1, pp.23~29(2003. 2)

〈硏究論文(學術)〉

비이온성 배트염료의 폴리에스터 섬유에의 응용

[1]손영아 · 김태경*

충남대학교 공과대학 섬유공학과
*한국염색기술연구소
(2002. 12. 18. 접수/2003. 1. 15. 채택)

The Application of Non-ionic Vat dye to Polyester Fiber : Practical Aspects and Preliminary Studies

[1]Young-A Son and Tae-Kyung Kim*

Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764 S.Korea
**Korea Dyeing Technology Center, Daegu, S.Korea*
(Received December 18, 2002/Accepted January 15, 2003)

Abstract--Dyeings of the most widely used to the synthetic fibers, namely polyamide and polyester, have been carried out using acid dyes and disperse dyes. The above mentioned dye types, and indeed all dyes onto substrates, rely on the reaction properties between the substrates and dye molecules. In terms of fastness properties, however, especially to washings, the satisfactory levels are not present in the results from acid and disperse dyeings. Thus, vat dyeings leaves a feasibility and are an alternative way to overcome the problem. Although attempts and works have been reported in early years, with little if any commercial achievement and success. In this context, to meet increased demands towards a high level of wash fastness from consumers and retailers, an attempt using vat dyes has been carried out in this work.

Keywords : *Vat dye, indigo, polyester, sodium hydrosulfite(sodium dithionite), formamidinesulfinic acid*

1. 서 론

대표적인 합성섬유인 나일론 및 폴리에스터 섬유의 염색은 섬유와 사용염료와의 화학적 결합특성 및 친화력을 이용한 방법을 사용한다. 특히 사용량에 있어서 큰 비중을 차지하고 있는 폴리에스터 섬유는 결정성이 크고 분자배열이 치밀하기 때문에 강도, 탄성, 구김회복성 등의 우수한 기계적 성질로 인하여 의류용 및 산업용소재로서 광범위한 용도로 현재 이용되고 있다[1-3].

또한 이와 같은 섬유 특성으로 인해 염료와의 결합성이 제한되므로 소수성 염료인 분산염료로써 대부분 염색하고 있다. 그리고 적절한 수준의 세탁견뢰도를 얻기 위하여 염색과정 후 환원세정 공정을 거쳐 섬유내부로 침투하지 못하고 표면에 부착된 염료를 제거하는 공정이 반드시 필요하다[1,3,4]. 하지만 이러한 공정에도 불구하고 세탁시 일부 염료의 손실이 일어나고 특히 첨부시료가 존재할 경우에는 색상 오염의 문제를 일으키기도 한다.

본 연구는 세탁에 대한 우수한 특성을 부여하는 비이온성 배트염료를 폴리에스터 섬유에 적용하여 심색화 및 세탁견뢰도 향상을 이루는 것이 목적이다. 배트염료는[5,6] 지금까지 셀룰로오스 섬유에 국한되어 이용되어져 왔으나 이들 염료의 우수한 견

[1]Corresponding author. Tel. : +82-42-821-6620 ; Fax. : +82-42-823-3736 ; e-mail : yason@cnu.ac.kr

뢰도 특성을 이용한다면 폴리에스터 섬유 및 이외의 합성섬유에 대해서도 우수한 염색결과물을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

하지만 배트염료의 합성섬유에의 응용은[7~9] 셀룰로오스섬유에의 적용과 달리 많은 제약이 있으며 세심한 주의가 요구된다. 특히 고온에서 염색이 이루어지기 때문에 환원된 염액의 안정성이 가장 중요한 요소로서 염색물의 심색화 정도를 좌우한다. 염욕속에 존재하는 환원제가 고온에서 지속적인 안정성을 가지지 못할 경우 염료의 섬유내부로의 침투 및 확산이 어려워 궁극적인 염착량의 저하로 심색화가 일어나기 어렵고 이를 극복하기 위하여 과량의 환원제를 사용해야 하기 때문에 가격면이나 환경오염의 측면에서도 불리하다. 또한 환원시 온도 및 환원제의 조건에 따라 염착성이 저하하거나 색상의 변화가 일어날 수도 있으므로 이런 요소들을 제어할 수 있는 환원제의 선택, 온도, 시간 등에 대한 체계적 확립이 필요하다.

본 연구에서는 배트염료 중 가장 기본적인 인디고를 폴리에스터섬유 염색에 적용하여 심색화의 가능여부와 섬유내부로 염료의 완전한 침투가 가능한지를 조사하였다. 또한 염색시간에 따라 염색시료에 존재하는 배트염료의 안정성 유무와 이와 관련된 염색물의 색상변화를 관찰하였으며, 수세에 대한 견뢰도의 우수성을 확인하기 위하여 3종의 분산염료로써 칼라매칭하여 동일한 색상강도로 염색한 비교시료를 준비하고 배트염료로 염색된 염색시료와 동일한 조건에서 수세하여 세탁견뢰도를 비교하였다.

2. 실 험

2.1 시료

실험에 사용한 폴리에스터는 KS K 0905에 규정된 시험용 표준 백포를 그대로 사용하였다.

2.2 염료 및 시약

배트염료는 C. I. Vat Blue 1(Indigo, Aldrich)를 사용하였으며, 환원제로서 sodium dithionite ($Na_2S_2O_4$), formamidinesulfinic acid($H_2NC(=NH)SO_2H$), 알칼리로서 sodium carbonate(Na_2CO_3)를 사용하였다. 그리고 환원세정시에 첨가되는 비이온계면활성제로서는 *Sandopur MCL Liq.*(Clariant Ltd.)를 사용하였다.

2.3 환원, 염색 및 세정

염색은 고압 pot식 IR 염색기를 이용하여 C. I. Vat Blue 1을 6% o.w.f.의 염료농도로 욕비 30:1, Na_2CO_3 5g/l, 환원제 5g/l을 기준으로 하여 실험조건에 따라 변화하였으며, 60℃에서 30분간 먼저 환원시킨 후 환원염욕에 폴리에스터섬유 시료 4g을 침지시켜서 2℃/min의 승온속도로 130℃ 및 각 실험조건에 요구되는 염색온도로 상승시킨 후 온도를 유지하면서 60분간 염색하였다. 염색된 샘플은 별도의 산화제를 사용하지 않고 공기산화로서 발색시켰으며, 환원세정을 통하여 표면에 부착된 염료를 제거하였다. 환원세정은 1g/l의 $Na_2S_2O_4$, 2g/l의 Na_2CO_3 및 2g/l 비이온 계면활성제를 사용하여 60℃에서 20분간 실시하였다.

2.4 염색성의 평가

모든 염색 시료의 염색성 평가는 염색, 산화발색후 환원세정 과정을 통하여 잔류 염료를 완전히 제거한 후 측정하였다. 폴리에스터 염색 시료의 색상강도는 최대흡수파장에서 표면반사율을 측정한 후 Kubelka-Munk식에 따라 K/S값을 산출하였으며, 필요에 따라 380~720nm의 전파장영역에서 10nm 간격으로 측정된 K/S의 합계를 fk value로 나타내었다.

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

K : the coefficient of light absorption
S : the coefficient of light scattering
R : the reflectance of light

2.5 HPLC에 의한 염색시료내의 염료분석

염색된 시료내의 염료의 상태를 분석하기 위하여 HPLC(Hewlett Packard, series 1100)를 사용하였다. 염색된 후 발색, 수세 등의 과정을 거친 후 완전건조된 염색시료 0.05g을 3ml의 N,N-dimethylformamide(DMF)를 사용하여 90℃에서 30분간 추출하여 염색시료내의 염료를 완전히 추출하였다. 이 염료추출액을 HPLC를 통해 분리 분석하였으며, 이때 사용된 분리 column은 HP Eclipse® XDB-C18(4.6x150mm, 3.5㎛) column 이었으며, 분리조건은 물과 메탄올 10 : 90의 혼합용매를 이동상으로 하여 0.5ml/min의 이동속도로 전개하며 분리하였다.

2.6 칼라매칭시스템으로 분산염료를 이용한 비교 샘플 준비

배트염료로 염색된 시료의 세탁견뢰도를 분산염료의 경우와 비교하기 위하여 배트염료로 염색된 색상과 동일한 색상이 나타나도록 분산염료로 염색하여 비교샘플을 준비하였다. 이때 사용된 분산염료는 yellow, red, blue 계열의 3원색 염료로서 Palanil Yellow 3GE(C. I. Disperse Yellow 54), Foron Rubine S-2FGL(C. I. Disperse Red 167), Dianix N/B S-2G(C. I. Disperse Blue 79)였다.

2.7 세탁견뢰도 측정

세탁견뢰도 시험은 ISO 105 C06 B1S 방법에 의해 실시하였고, 시료의 변퇴색과 첨부백포의 오염정도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 환원제에 의한 염색거동

서론에서 이미 언급한 바와 같이 합성섬유, 특히 폴리에스터 섬유에의 염색에 대한 실험이 발표되고 있으나 심색화 정도도 약하고, 과량의 수산화나트륨을 사용하여 폴리에스터 섬유의 용해로 인한 물성 및 강도저하를 가져오고, 또한 많은 양의 환원제를 투입함으로써 환경적 측면에서도 많은 문제가 야기되어 실용적인 면에서는 만족할 만한 연구결과가 보고되고 있지는 않다. 현재로는 배트염료를 폴리에스터 섬유에 적용하여 우수한 색상강도의 염색물을 얻기 위해서 고농도의 환원제와 알칼리의 투입, 그리고 과량의 염료를 사용하고 있는데, 이들 염료와 조제의 사용량을 일반적인 분산염료 염색시 사용되는 수준으로 조절하는 것이 가장 시급하다.

현재 배트염료에 의한 폴리에스터 섬유의 염색에서는 분산염료의 경우와는 달리 염색후 미흡착 염료 잔존물이 염욕에 과량으로 존재하고 있다. 따라서 본 연구에서는 소량의 염료 사용 및 저농도의 환원제의 사용을 목적으로 일반적으로 사용되고 있는 sodium dithionite(Method 1 : 2g/l, Na_2CO_3 5g/l) 대신에 포름아미딘계 환원제인 formamidinesulfinic acid(Method 2 : 2g/l, Na_2CO_3 5g/l))를 사용하여 이들의 염색성을 비교 검토하였다. 이 두 종류의 환원제를 이용하여 염색 후 측색한 폴리에스터 섬유의 색상강도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 K/S값으로부터 환원제의 종류와 투입한 염료량의 변화에 따른 색상강도의 차이를 확연히 구별할 수 있다. Method 1 경우에는 염료량의 변화에 관계없이 낮은 수준의 색상강도로만 염착이 이루어졌으나 Method 2 경우에는 염료량의 증가에 따라 K/S 값도 증가하여 6% o.w.f.에 이르러 포화량에 도달하였으며, 두 방법의 최대값을 비교하면 formamidinesulfinic acid는 sodium dithionite에 비하여 약 10배 정도의 색상강도가 향상되어 심색화된 염색물을 얻을 수 있어 과량의 염료 사용을 피할 수 있을 것으로 생각된다.

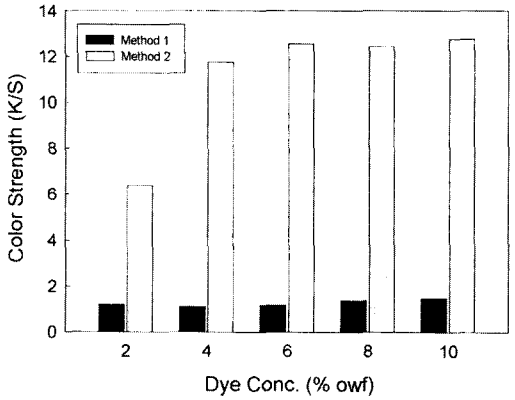


Fig. 1. Effect of reducing agents on the color strength of PET.

3.2 온도에 따른 염색성

폴리에스터 섬유의 염색에서 중요한 요소인 온도의 영향을 알아보기 위하여 90, 100, 110, 120 및 130℃에서 각각 염색하고 이들 시료에 대한 섬유표면의 색상강도(K/S)를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 폴리에스터 섬유는 치밀한 결정상태의 분자구조를 이루고 있으므로 일반적인 분산염료를 사용한 염색에서 나타나는 거동과 같이 100℃ 미만에서의 염색성 증가는 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 110℃에서부터 염착량의 증가가 나타나며, 120 ℃ 및 130℃ 부근에서 가장 높은 색상강도를 관찰할 수 있었다. 이러한 염착거동은 분산염료를 사용한 폴리에스터 섬유에의 염착거동과 유사하며 배트염료로 셀룰로오스섬유에의 적용시 나타나는 저온에서의 염착친화력 및 흡착거동과는 상이하기 때문에 염료의 종류 및 특성에 관계없이 염색에 사용된 섬유 기질 즉, 폴리에스터 섬유에 염착온도가 가장 크게 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 사실은 Fig. 3에서도 확인할 수 있다. Fig.

3은 Fig. 2의 온도별 염색시료중에서 90℃와 120℃에서 염색한 섬유의 단면을 촬영한 것으로 앞에서 설명한 온도와의 상관관계를 더욱 명확하게 뒷받침하고 있다. 염색시료의 심색화 정도 및 색상강도를 명확히 나타내기 위하여 90℃에서 염색된 시료는 검은색 섬유를 배경으로 사용하여 비교정도를 확인하기 쉽게 하였으며, 120℃에서 염색된 시료는 염색되지 않은 섬유를 배경으로 촬영하여 중앙부분에서 배트염료로 염색된 폴리에스터 섬유의 염색성을 쉽게 확인할 수 있게 하였다. Fig. 3에서 알 수 있는 것처럼 90℃에서도 염색은 이루어졌지만 염색정도는 매우 낮으며, 120℃에서는 아주 진하게 염색이 이루어졌음을 확인할 수 있어 Fig. 2에서의 결과와 일치함을 알 수 있다.

또한 폴리에스터 섬유는 배트염료와의 친화력이 낮으며, 또 섬유 구조의 치밀한 분자구조로 인해 배트염료의 섬유내부로의 완전한 침투가 이루어지지 않고 표면에서만 염색이 일어나는 ring dyeing이 예상되었으나, 이와는 달리 Fig. 3에서처럼 섬유 내부로의 완전한 침투가 일어나 전체적으로 균일하게 염착이 완성되었음을 알 수 있다.

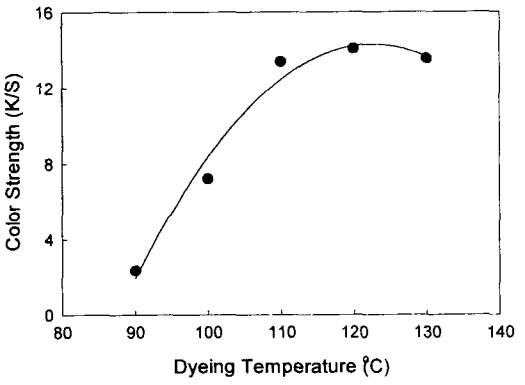
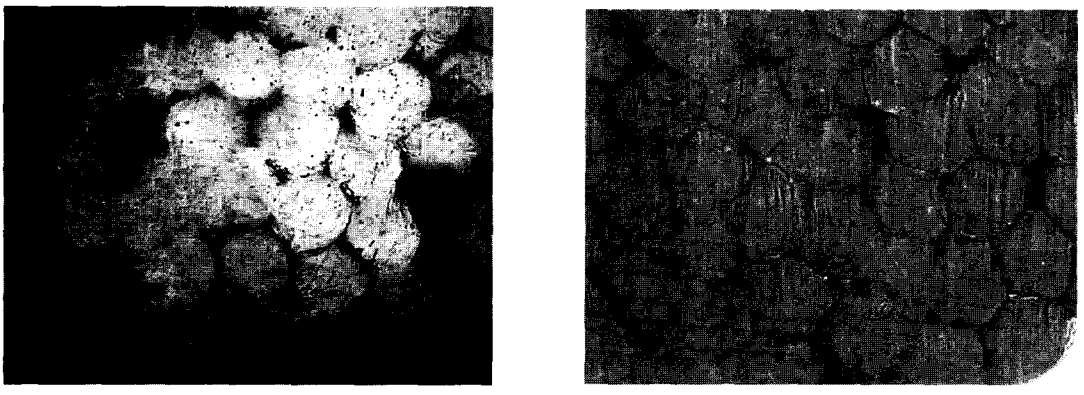


Fig. 2. Effect of dyeing temperatures on the color strength of PET.

3.3 염색시간에 따른 염료의 변화

고온에서 염색시간이 경과함에 따른 염료의 변화나 염색물의 색상을 조사하기 위하여 염색시간별로 시료를 채취하고 발색 및 수세한 후, 이 염색시료내에 존재하는 염료를 DMF로 완전히 추출해 내고, 추출된 염료를 HPLC를 사용하여 분석하였다. 그 결과 3종류의 서로 다른 최대흡수파장(610nm, 506nm, 478nm)을 가지는 염료성분이 관찰되었다(Fig. 4). 최대흡수파장이 610nm인 염료성분이 바로 인디고로서 그 특유의 푸른 색상을 나타냄을 짐작할 수 있다. 또한 염색시간에 따른 각각의 샘플로부터 염료를 추출해 내고, 추출물에 존재하는 서로 다른 흡수파장을 가지는 이들 성분의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 염색시간이 길어짐에 따라 약 30분까지는 610nm의 인디고 성분이 증가하다가 그 이상으로 시간이 길어짐에 따라 610nm의 성분은 서서히 감소하고 506nm와 478nm에서 최대흡수파장을 가지는 염료성분이 지속적으로 증가하였다. 초기 30분까지 인디고 성분이 증가한 것은 초기 30분까지는 인디고 염료가 폴리에스터 섬유에 염착이 진행되어가는 단계이나, 그 이상으로 시간이 길어지면 인디고의 변질이 발생하고 이러한 인디고 염료의 변질로 발생된 성분이 506nm와 478nm에서 최대흡수를 가지기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 이들의 최대흡수파장으로 미루어 보아 506nm의 성분은 red 계열의 색상을 띠며, 478nm의 성분은 orange 또는



90℃ 120℃

Fig. 3. Image Analysis for dyed PET fibers.

yellow 계열의 색상을 나타낼 것으로 생각된다. 따라서 고온에서 장시간 염색이 진행될 경우 인디고 염료의 상태변화로 인한 부산물이 생성되고 이는 인디고염색물의 색상변화를 일으킬 수 있다고 판단되므로 적정수준의 시간내에서만 염색할 필요가 있다.

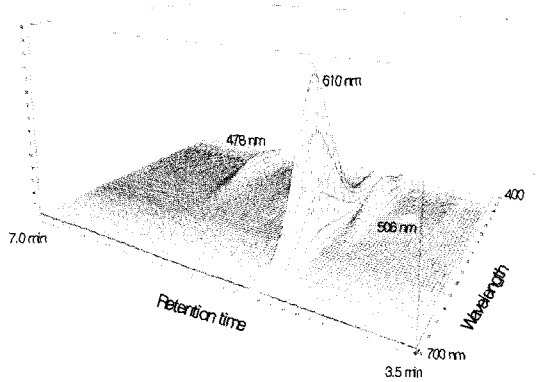


Fig. 4. HPLC diagram of color components extracted from PET fibers dyed with C. I. Vat Blue 1.

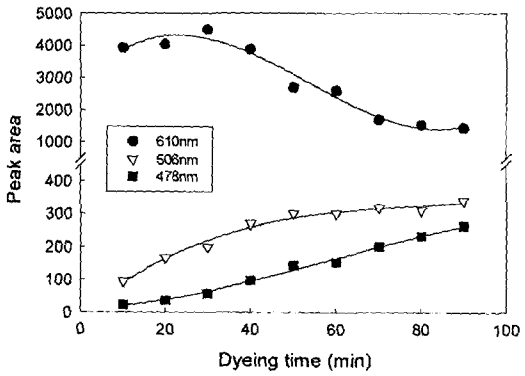


Fig. 5. Components analysis for PET fibers dyed with C. I. Vat Blue 1.

3.4 산화에 따른 색상변화

고온에서 진행되는 배트염료의 염색은 사용 조건에 따라 염색 후 관찰되는 염욕의 상태 및 섬유에 존재하는 배트염료의 상태가 다르다. 즉 충분한 환원과정이 이루어지지 않았을 경우에는 부분적인 오염만 있을 뿐 소량의 단순흡착을 제외하면 전혀 염착이 일어나지 않으며, 환원상태가 진행되었다 하더라도 고온의 염색조건으로 인하여 환원욕의 안정성이 저하되는 경우 다소 발색이 진행되어 염색물의 색상은 greenish-blue상태로 관찰된다. 하지만 환원이 완전히 이루어지고 염착이 균일하게 진행된 경우에는 염색된 시료는 환원욕의 색상처럼 lemon-yellow 색상으로부터 yellowish green → green → bluish green을 거쳐 blue의 최종상태로 산화 발색 과정이 진행된다. 또한 이러한 발색과정을 거치는 동안에 염색물의 전 흡수 파장에 걸친 색상강도도 점점 증가하여 일정시간 후에 최대치에 도달하게 된다. 이와 같은 완전한 환원상태로부터 염착된 시료의 색상강도변화 및 색좌표의 변화를 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다. 전 흡수 파장에 걸친 염색물의 색상강도(fk value)의 증가가 산화발색 시간이 진행됨에 따라 뚜렷이 증가함을 Fig. 6으로부터 알 수 있다. 여기서 셀룰로오스 섬유에서의 경우와 다른 점은 셀룰로오스 섬유상에서의 발색은 별도의 산화제를 사용하지 않고 공기산화를 하는 경우라도 물과 수분내에 발색이 완료되는데 비해 폴리에스터 섬유의 경우에는 Fig. 6에서도 알 수 있는 바와 같이 약 20시간 정도에 걸쳐 서서히 산화발색이 진행됨을 알 수 있다. 만약 인디고가 섬유내부로 침투되지 않고 표면에만 염색되어 있다면 공기와의 접촉이 용이해서 비교적 짧은 시간내에 산화발색이 완료될 것이나 Fig. 6에서와 같이 수십시간에 걸쳐 발색이 서서히 진행된다는 것은 결정성이 크고 분자구조가 치밀한 폴리에스터 섬유내부로 완전히 염료가 침투되어 염착되었음을 뒷받침하는 것이다. Fig. 7의 색좌표에 있어서도 Fig. 6의 색상강도의 증가와 연관된 사실로서 yellow의 색좌표로부터 green의좌표를 거쳐 최종적으로 blue의 좌표로 이동함을 알 수 있다.

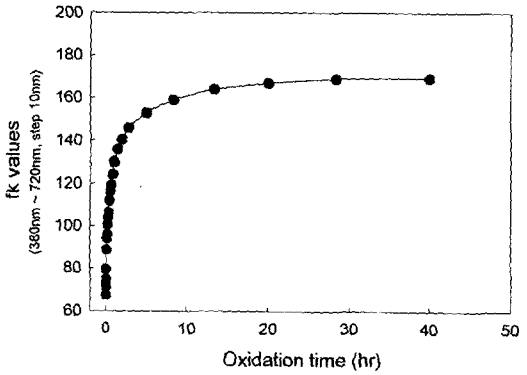


Fig. 6. Effects of the oxidation time on the color strength of Indigo dyeing.

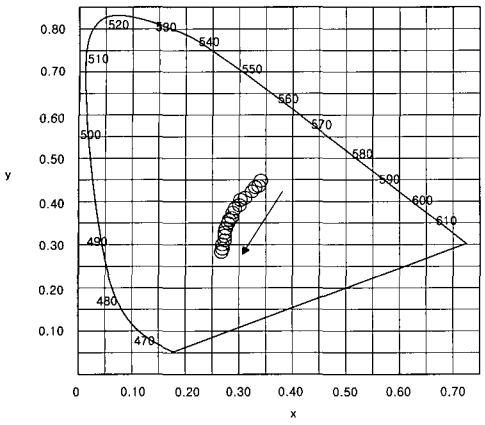


Fig. 7. Chromaticity coordinates for the Indigo dyeing with oxidation time.

3.5 세탁견뢰도 평가

C. I. Vat Blue 1, 즉 인디고로 염색된 폴리에스터 시료의 세탁내구성의 우수성을 평가하기 위하여 분산염료로 염색된 폴리에스터 섬유와 세탁견뢰도 특성을 비교, 관찰하였다. 실험 시료의 정확한 견뢰도 특성을 알아보기 위해 실제로 많이 사용되고 있는 3원색의 분산염료를 사용하여 인디고로 염색한 시료와 동일한 색상 및 색상강도를 가지도록 염색한 폴리에스터 시료를 준비하였다. Table 1과 Table 2에 측색데이터 및 세탁견뢰도 시험에 의한 변퇴색과 오염정도를 나타내었다.

일반적으로 시료의 견뢰도 정도를 비교함에 있어서 기준 색도표를 이용한 1/1 standard depth 방법이 행하여지고 있으나 배트염료 실험에 사용한 염료량에 대한 견뢰도 특성을 확인하기 위하여 이를 기준으로 칼라매칭시스템을 이용하여 동일한 색상강도로 분산염료염색 시료를 준비하여 비교하였다. 배트염색 및 분산염색시료의 색상을 나타낸 Table 1에서 두 종류 시료의 a^*에서의 차이가 다소 보여지나 모두 명도값 및 전흡수파장에서의 색상강도(fk value)등의 값이 거의 동일하며, 또한 시각적으로도 거의 동일한 색상으로 인식되므로 견뢰도 특성 비교 시료로 타당하다고 판단된다. 이들 두 시료로 ISO 105 C06 B1S 세탁견뢰도 시험법으로 세탁한 후 첨부된 다중혼섬포 오염의 grey scale 비교등급을 Table 2에 나타내었다. 분산염료로 염색된 시료의 경우에 있어서는 6종의 모든 첨부 오염포 부분에 일부 오염을 나타내어 대체로 3-4급 수준을 보이고 있으나 배트염색 시료의 경우는 나일론성분을 제외하고 모두 5급 수준을 나타내고 있어 불용성인 배트염료의 특성으로 인한 우수한 견뢰도를 얻을 수 있었다.

Table 1. Colorimetric data for vat dyeing and disperse dyeing

	L^*	a^*	b^*	C	H	fk
Vat dyeing	26.44	5.03	-13.73	14.63	290.13	237.15
Disperse dyeing	26.23	2.86	-14.47	14.75	281.20	236.75

Table 2. Grey scale assessments for vat dyeing and disperse dyeing

	Change in Color	Staining					
		Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acryl	Wool
Vat dyeing	5	5	5	4-5	5	5	5
Disperse dyeing	4	3-4	4-5	3-4	3-4	4-5	4

4. 결 론

심색화 및 우수한 세탁견뢰도 특성을 얻기 위한 목적으로 인디고를 사용하여 폴리에스터 섬유에의 염색이용 가능성을 조사하였다. 과량의 알카리 및 환원제의 사용을 피하고 일반적인 분산염료 염색시 사용되는 염료와 조제 수준으로 이용하여 심색화된 염색결과를 얻었으며, 각 염색 온도에 따른 시료의 색상강도를 측정하고 이와 관련한 염색시료의 섬유단면을 촬영하여 온도 변화에 따른 염색거동을 관찰하였다. 분산염료의 염색거동과 마찬가지로 고온에서 섬유내부로 염료의 침투가 일어나 염착이 진행됨을 알 수 있으며, 섬유표면의 ring dyeing이 일어나지 않고 섬유내부로 염료가 균일하게 침투하여 완전한 염색이 이루어졌음을 섬유단면 사진으로 확인할 수 있었다. 그리고 고온에서 염색이 장시간 진행됨에 따라 인디고 염료 자체의 변화가 일어나 다른 흡수파장을 갖는 물질의 생성이 관찰되었다. 즉 염색 시간이 진행될수록 원래 인디고 염료 성분이 감소하는 대신 다른 흡수파장을 갖는 성분이 점점 증가하였다. 또한 염착이 완전하게 진행된 상태의 시료에 대한 색상변화를 관찰하여 염착이 이루어진 상태로부터 산화발색까지의 인디고의 색상성분의 변화를 알 수

있었다. 수십시간에 걸쳐 발색이 서서히 진행되는 것으로부터 폴리에스터 섬유의 치밀한 분자구조 내부로 완전한 염착이 이루어졌음을 뒷받침하고 있다. 또한 3종의 분산염료를 이용하여 배트염료로 염색된 시료와 거의 유사한 색상강도를 가지는 샘플을 준비하여 세탁견뢰도 비교 시험을 행하였다. 두 염색 시료의 변퇴색 및 첨부 오염포에 대한 grey scale 평가에 있어서 배트염색 시료로부터 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(No. R05-2002-000-01033-0)지원으로 수행되었음. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. M. Burkinshaw, *"Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing"*, Blackie Academic & Professional, London, pp.1~6, 61~69(1995).
2. E. R. Trotman, *"Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres"*, John Wiley & Son, New York, pp.485~492(1984).
3. R. Broadhurst, Ed. D. M. Nunn *"The Dyeing of Synthetic-Polymer and Acetate Fibers"*, Dyers Company Publications Trust, pp.131~142(1979).
4. J. Aspland, The Application of Nonionic Dyes to Fibers: Nonionics and Their Sorption by Man-Made Fibers", *Tex. Chem. and Col.*, **24**, 36~40(1992).
5. U. Baumgarte, Ed. C. Preston *"The Dyeing of Cellulosic Fibers"*, Dyers Company Publications Trust, pp.224~241(1986).
6. J. Kang and H. Ryu, Natural Indigo Dyeing on Wool Fiber (I), *J. Korean Soc. Dyers and Finishers*, **13**, 241~248(2001).
7. H. Jang, H. Kim and M. Lee, Dyeing Properties of Synthetic Fibers with Indigoid Vat Dye, *J. Korean Soc. Dyers and Finishers*, **13**, 329~335(2001).
8. D. Jeong, D. Lee, M. Lee and T. Wakida, Dyeing Properties of Nylon 6 and Polyester Fabrics with Vat Dyes, *J. Korean Soc. Dyers and Finishers*, **14**, 284~293(2002).
9. B. Campbell, The Dyeing of Secondary Cellulose Acetate, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **82**, 303~313(1966).