

<研究論文(學術)>

나일론/카티온화 면 혼방품의 산성염료/직접염료에 의한 1욕 2단 염색에 관한 연구

성우경

경일대학교 공과대학 섬유패션학과
(1999년 12월 11일 접수)

A Study on the One Bath Two Step Dyeing of Nylon/ Cationized Cotton Blends with Acid Dye/Direct Dye

Woo Kyung Sung

Dept. of Textile and Fashion technology, College of Eng., Kyungil University, Kyungsan, Korea
(Received December 11, 1999)

Abstract—The conventional one bath exhaust dyeing system of nylon/cotton blends with acid dye/direct dye involves a lot of neutral salt which affect dyeability of acid dyes.

Because of conventional one bath exhaust dyeing system of nylon/cotton blends with acid dye/direct dye needs acid dyes adjusted at a neutral liquor, suitable acid dye is limited.

To improve dyeing property of nylon/cotton blends, cotton component was pretreated with cationizing agent containing chlorohydrine group in aqueous solution of sodium hydroxide.

This study was carried out to investigate dyeing possibilities of nylon/cationized cotton blends with acid dye/direct dye in a non-neutral salt dyebath by one bath two step method.

The concentration of direct dye was 1.0%, 0.7%, 0.3%o.w.f. respectively at a non, 1%, 3%owf of reserving agent for being almost equal color strength between nylon and 3% cationized cotton when nylon/3% cationized cotton blends was dyed with acid dye/direct dye at concentration of acid dye(1%o.w.f.) by one bath two step method.

1. 서 론

나일론/면 혼방직물은 운동복, outwear, rain-coat, 안감지, peach-skin가공 등 그 용도가 광범위하여 중요한 위치를 차지하고 있다. 또한 나일론/면 혼방품을 염색할 때 주로 이용하고 있는 방법에는 산성염료/반응성염료계로서 먼저 면섬유층을 알칼리가 필요한 반응성염료의 별도 욕에서 염색하고, 이어서 나일론층을 산성염료 욕에서

염색하는 2욕 염색법이 주로 적용된다. 그런데 이 방법은 염색시간이 많이 소요될 뿐만 아니라 반응성염료에 의한 면 염색 후 산성염료에 의한 나일론 염색시 반응성염료에 의한 나일론층의 오염이 심각하다. 그리고 많은 용수의 사용, 고에너지, 노동력이 소요되므로 에너지 절약의 측면에서 불리하다. 그러므로 염색주기를 단기화하여 2욕 염색법의 문제점을 개선시킨 1욕 염색법으로 산성염료/직접염료에 의한 1욕 염색법이 있다. 이 방법은

직접염료의 나일론 오염이 심하고 많은 중성염이 사용되기 때문에 폐수처리 문제가 발생한다. 따라서 산성염료/직접염료에 의한 1욕 염색법을 개선하기 위한 일련의 방법으로 면섬유 측을 카티온화함으로써 산성염료 뿐만 아니라, 산성욕의 저온 측에서도 고농도로 직접물감의 염착성을 가능하게 하고, 적당한 농도의 방염제를 사용하여 직접염료의 나일론측에 대한 오염을 최대한 억제시킴과 동시에 나일론 측과의 동색성을 갖게 하는 것이다.

셀룰로오스의 카티온화에 관한 초기 연구로서 반응성이 높은 아민 화합물을 알칼리의 촉매 하에 Wilson 등¹⁾은 2-아미노에틸술포산을, Soignet 등²⁾은 β-클로로에틸디에틸아민하이드로클로라이드를 셀룰로오스와 반응시켜 아민기를 도입하였다. 그런데 이때 까다로운 반응조건과 격렬한 반응으로 인하여 직물의 물성이 저하되는 경우가 많다. 따라서 낮은 알칼리 농도 조건에서도 셀룰로오스의 활성수소와 반응하기 쉬운 아미노기, 특히 암모늄기의 양이온성기를 분자중에 함유한 반응형 카티온제³⁻⁵⁾가 있다. 이들은 주로 클로로히드린기, 에폭시기, 클로로피리미딘기, 하이드록시디아제티지니움클로라이드기 등을 함유한 것으로, 셀룰로오스는 이들과의 반응에 의하여 분자 내에 아민기나 4급 암모늄기가 도입된 카티온화가 이루어진다.

본 연구에서는 반응형 카티온제로서 카티온화 효율 및 염착성 면에서 1작용형 타입보다 유리한 2개의 클로로히드린기를 분자 내에 함유한 다작용형 카티온제를 사용하여 면섬유에 전처리 함으로써, 산성염료/직접염료에 의한 1욕 2단 염색법을

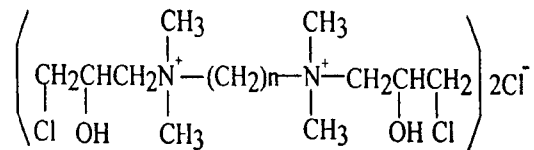
나일론/카티온화면 혼방품에 적용시켜 염색공정을 합리화했다.

2. 실험

2.1 실험재료

2.1.1 시료 및 시약

나일론/면 혼방품의 모델시료로는 KS K 0905에 규정된 염색견뢰도용 첨부백포인 나일론과 면 직물을 사용하였다. 사용한 초산, 초산나트륨 등은 1급 시약을, 나일론과 혼방섬유를 염색할 때 나일론측의 오염성방지에 효과적인 염착성 억제 기능을 가진 방염제(reserving agent)는 polyaryl sulphonate 화학조성인 Protefix PA217(PROTEX, 프랑스)을 사용하였다. 면섬유에 처리한 카티온화제는 전보⁶⁾에서와 같이 클로로히드린기가 반응성기인 다작용형 Cationon UK(-社油脂工業(株), 일본)인데 이의 구조식은 다음과 같다.



Scheme 1. Chemical structure of used cationizing agent

2.1.2 염 료

1욕염색에 사용한 산성염료는 모노아조계인 C.

Table 1. Chemical structure of used dyes

C. I. Number	Chemical structure
C. I. Acid Red 88	
C. I. Direct Red 81	

I. Acid Red 88(이하: Acid Red 88)을, 직접염료는 디아조계인 C. I. Direct Red 81(이하: Direct Red 81)이며 이들의 구조식은 Table 1과 같다.

2.2 카티온화 면직물의 제조⁶⁾

80℃, 욕비 1:20, 카티온화제 농도(1, 3%), 가성 소다(카티온화제 농도의 30%)로 조정된 용액에 면직물(이하: 미처리 면)을 넣어 40분간 처리를 하고, 0.1N 초산으로 중화처리, 수세, 건조하여 4급 아민기가 도입된 1% 카티온제 처리 면(이하: 1% 처리 면)과 3% 카티온화제 처리 면(이하: 3% 처리 면)을 제조하였다.

2.3 염색실험

2.3.1 승온염착곡선

욕비를 1:30으로 하여 산성염료 농도 1%o.w.f., pH 5(초산과 초산나트륨으로 조제), 40℃의 염욕에 동일한 무게의 나일론과 3% 처리 면을 넣고 15분 경과 후, 승온속도를 2℃/min으로 하여 60℃, 80℃, 100℃, 100℃(30분 경과), 100℃(60분 경과)에서 각각 피염물을 꺼내서 수세를 하고 60℃에서 2g/l의 소핑제를 사용하여 10분간 세정하고 수세, 건조하였다.

2.3.2 산성염료에 의한 염색

조정 농도의 산성염료로 조정된 욕비 1:30, pH 5, 40℃의 염욕에 동일한 무게의 나일론, 미처리 면, 1% 처리 면, 3% 처리 면을 넣고 15분간 유지한 후, 승온속도를 2℃/min하여 100℃까지 승온시켜 이 온도에서 1시간 동안 염색하였다.

2.3.3 직접염료에 의한 염색

조정 농도의 직접염료로 조정된 욕비 1:30, pH 5, 염색온도(50℃, 90℃)의 염욕에 동일한 무게의 나일론, 미처리 면, 1% 처리 면, 3% 처리 면을 넣고 1시간 동안 염색하였다.

2.3.4 산성염료/직접염료에 의한 1욕2단 염색

욕비를 1:30으로 하여 산성염료(1%o.w.f.), pH 5, 방염제의 농도를 달리한 40℃의 염욕에 동일한 무게의 나일론, 미처리 면, 1% 처리 면, 3% 처리 면을 넣고, 15분간 유지시킨 뒤 승온(2℃/min)하여 100℃까지 올린다. 이 온도에서 1시간 유지한 다음, 감온(-4℃/min)하여 50℃까지 내리고 소정농

도의 직접염료를 넣어 1시간 동안 염색하였다.

2.3.5 카티온화 면에 의한 나일론의 오염성 평가와 잔류 흡광도의 측정

욕비를 1:30으로 하여 직접염료 1%o.w.f., pH 5의 염욕조건에서 동일한 무게의 3% 처리 면을 50℃로 60분간 여러매 염색하여 수세 및 건조시킨다. 이들 염색물 중에서 1매씩을 취하여 동량의 나일론 미염색포과 함께 방염제의 농도를 달리하는 50℃, 90℃의 blank 염욕으로 40분간 처리한 다음, CCM(SF600 PLUS, U.S.A.)을 이용하여 측정된 분광반사율곡선으로부터 오염성 정도를 평가하였다. 그리고 이때 방염제의 농도를 달리한 blank 염욕에서 처리전, 후의 흡광도를 UV/VIS Spectrophotometer(V-550, Jasco)에 의하여 최대 흡수파장에서 측정하였다.

2.4 겉보기 표면색 농도의 측정⁷⁾

염색물의 겉보기 표면색 농도는 광원 D65, 10° 조건에서 CCM(SF600 PLUS, U.S.A.)으로 측정하여 식(1)의 K/S값으로 나타내었다.

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

단, R: 최소 반사율의 값, K: 흡광계수, S: 산란 계수

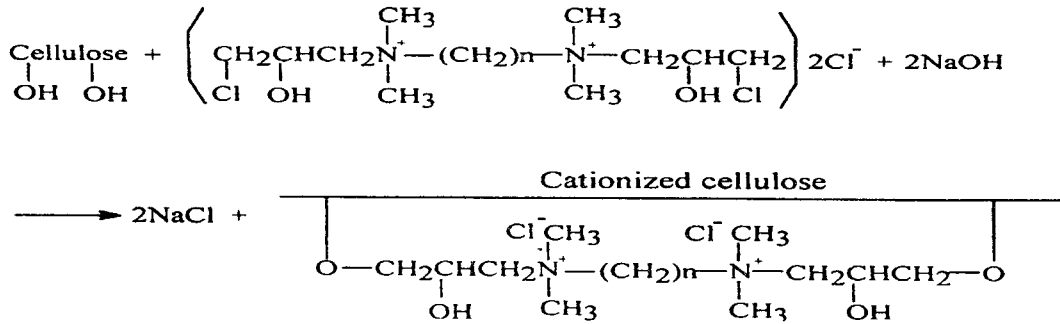
3. 결과 및 고찰

3.1 면직물의 카티온화

클로로히드린기가 반응성기인 다작용형 카티온화제는 가성소다 등의 알칼리 존재 하에 에폭시기를 생성하기 때문에 셀룰로오스의 활성수소와 반응하여 Scheme 2와 같이 제4급 암모늄기가 도입된 카티온화 셀룰로오스를 얻고, 천연물과 전혀 다른 이온적 특성을 갖게 됨으로서 음이온성 염료에 대한 친화성을 갖게 된다⁶⁾.

3.2 나일론과 카티온화 면에 대한 산성염료의 염착거동

일반적으로 나일론/양모 혼방섬유를 산성염에 의해 염색으로 1욕 염색시 나일론의 과도한 초기



Scheme 2. Reaction of cationizing agent and cellulose

염착을 억제하여 동색성 효과를 부여하려면 방염제를 사용해야 한다고 알려져 있다⁸⁻⁹⁾. 또한 이러한 방염제는 나일론과 혼방된 섬유를 염색할 때 나일론 측의 오염성 방지에 효과적인 염착성 억제 기능도 가지고 있다.

Fig. 1-1에 의하면 3% 처리 면은 일반적인 염착거동과는 달리 40°C(15분 경과)의 초기단계에 이미 최대의 염착농도를 나타냈으나, 그 이후에는 오히려 감소한 뒤 45분 경과 한 100°C에 이르러서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

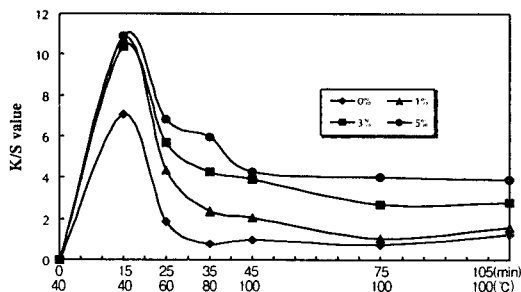


Fig. 1-1. Variation of K/S values of 3% cationized cotton dyed with C.I. Acid Red 88 by dyeing process at various concentration of retarding agent.

이와 같은 염착거동은 염료의 구조에 따라 다소 차이가 있겠지만, 카티온화 면섬유는 염착좌석인 카티온이온이 표면에 밀집된 관계로 염료는 섬유내부로의 확산이 어려우므로 염착은 주로 표면에서 이루어지는 경향이 크게 되어 저온인 초기에 strike성을 유발시킨다. 그리고 염착현상이 발열반응인 섬유표면상의 이온결합에 주로 의존하고 있

는 카티온화 면은 염색시간의 경과와 더불어 온도가 상승함에 따라 염욕내 염료의 집합성이 저하와 더불어 섬유에 대한 염료의 친화력의 척도가 되는 표준화학 포텐셜의 차가 저하¹⁰⁾되기 때문으로 생각된다.

한편 Fig. 1-2에 따르면 나일론은 카티온화 처리 면과는 달리 프로톤화 된 말단 아미노기가 섬유매질 전체에 걸쳐 분포된 까닭으로 염료가 섬유 표면 흡착에 이어 섬유매질로의 확산에 의하여 80°C부근에서 거의 최대염착량에 도달한 뒤, 염색시간의 경과와 더불어 아미노기와 결합하는 염료분자가 끊임없이 교체됨에 따라 염착량이 거의 일정하게 되는 일반적인 염착거동을 나타내었다.

그리고 Fig. 1-1과 Fig. 1-2에 의하면 방염제의 농도가 증가할수록 3% 처리 면은 염착량이 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 염욕중으로 빠져나온 방염제가 염료이온과 공통이온효과를 나타내게 되어 산성염료의 염착을 도와주어 최종 흡진율

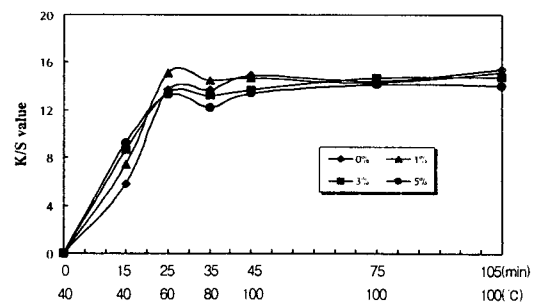


Fig. 1-2. Variation of K/S values of nylon dyed with C.I. Acid Red 88 by dyeing process at various concentration of retarding agent.

이 증가되었기 때문으로 생각된다. 그러나 나일론의 경우 방염제의 농도가 증가할수록 초기에는 증가하였지만, 최종흡진율이 미소하게 감소된 이유는 나일론의 말단에 방염제가 작용하여 염료의 음이온과 말단 아미노기와와의 이온결합을 억제함에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 2는 산성염료와 직접염료에 의하여 나일론/카티온화 면 혼방섬유를 1욕 2단 염색시 산성염료의 농도변화에 따른 염착성을 알아보기 위하여 욕비 1:30, pH 5의 조건하에서 Acid Red 88의 염료농도를 변화시켰을 때 나일론, 미처리, 1% 및 3% 처리 면의 염착 거동을 나타낸 것이다.

예상되는 바와 같이 Fig. 2에 의하면 미처리 면은 산성염료에 대하여 염착성이 거의 없지만, 카티온화제 처리시료의 경우 나일론에 비해서는 낮지만, 비교적 높은 염착량을 나타내었고 염료농도 3%o.w.f.일때 3% 처리 면의 경우 나일론과 거의 동일한 염착량을 나타내었다. 이는 섬유상에 도입된 4급 아민기와 산성염료와의 정전기적 인력에 의한 이온성 결합이 가능하기 때문이며, 염착성은 카티온화도가 높은 3% 처리 면의 경우가 1% 처리 면에 비하여 크게 나타났다.

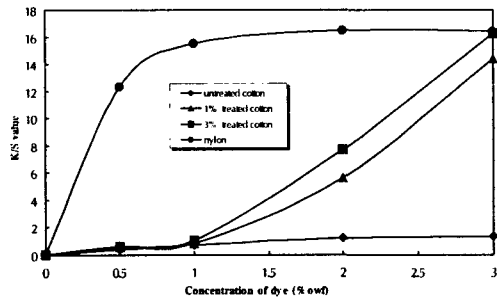


Fig. 2. Effect of concentration of dye on the K/S values of untreated, 1%, 3% cationized cotton and nylon dyed with C.I. Acid Red 88.

3.3 나일론과 카티온화 면에 대한 직접염료의 염착거동

Fig. 3과 Fig. 4는 나일론/카티온화 면 혼방섬유를 산성염료와 직접염료에 의하여 1욕 2단 염색시 욕비 1:30, pH 5의 조건하에서 각각 50℃와 90℃

로 1시간 염색하였을 때 직접염료의 농도변화에 따른 미처리, 1%, 3% 처리 면, 나일론의 염착거동을 나타낸 것이다.

Fig. 3, 4에 의하면 나일론은 90℃에 비하여 50℃에서 현저히 낮은 염착량을 나타내지만, 1%, 3% 처리 면은 온도의 영향에 별 관계없이 거의 같은 정도의 염착량을 나타내었다. 특히 저온인 50℃에서 염료농도에 관계없이 3% 처리 면은 나일론에 비하여 K/S값이 큰 것을 볼 때 산성염료/직접염료에 의한 1욕 2단 염색의 가능성을 나타내었다. 이와 같이 온도에 관계없이 중성염이 가해지지 않은 산성욕에서도 카티온화제 처리시료의 경우, 높은 염착량을 나타낸 것은 직접염료와의

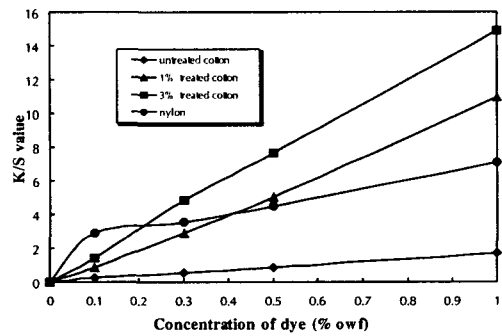


Fig. 3. Effect of concentration of dye on the K/S values of untreated, 1%, 3% cationized cotton and nylon dyed with C.I. Direct Red 81 at 50°C.

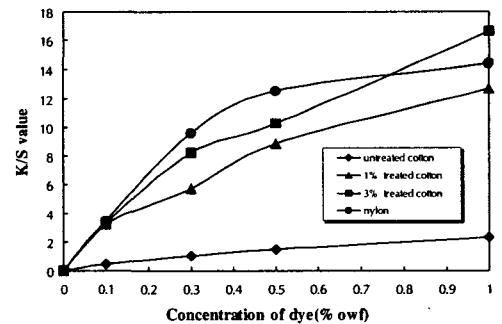


Fig. 4. Effect of concentration of dye on the K/S values of untreated, 1%, 3% cationized cotton and nylon dyed with C.I. Direct Red 81 at 90°C.

수소결합 외에 섬유 상에 도입된 4급 아민기와와 정전기적 인력에 의한 이온성 결합이 가능하기 때문이다.

3.4 산성염료/직접염료에 의한 나일론/카티온화 면의 1욕 2단 염색

산성염료와 직접염료에 의하여 나일론/카티온화 면 혼방섬유를 1욕 2단으로 염색하여 동색성 효과를 나타내려면 산성염료가 카티온화 면에 비하여 나일론에 대해 염착량이 크므로 두염료 간의 색상차를 최소화 하기 위하여 2단계로 가해지는 직접염료의 사용량을 거의 카티온화면 측에만 염착 되게 하는 것이 바람직하다.

Fig. 5-1, Fig. 5-2 및 Fig. 5-3은 방염제의 농도를 각각 0, 1, 3%o.w.f.로 하고 산성염료/직접염료에 의한 1욕 2단 염색법에 의하여 나일론, 면(미처리, 1% 처리 면, 3% 처리 면)을 염색하기 위해 1단계인 Acid Red 88을 1%o.w.f.의 농도로 염색한 후, 동일한 염욕에서 2단계인 Direct Red 81의 염료농도를 변화시키면서 염색했을 때 각 시료들의 염색성을 나타낸 것이다. 이때 2단계의 염색은도를 직접염료가 카티온화 시료에 최대, 나일론에 최소 염착이 되어 동색성효과를 얻는데 유리한 50°C로 하였다.

Fig. 5-1, Fig. 5-2 및 Fig. 5-3에 의하면 나일론은 2단계로 가해지는 Direct Red 81에 대해 염

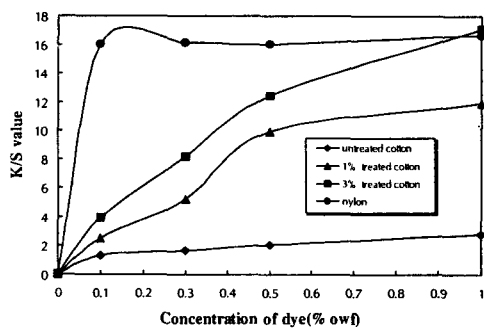


Fig. 5-1. Effect of concentration of C.I. Direct Red 81 on the K/S values of untreated, 1%, 3%, cationized cotton and nylon dyed with C.I. Acid Red 88(1% o.w.f.) by one bath two step method at nonexistence of retarding agent.

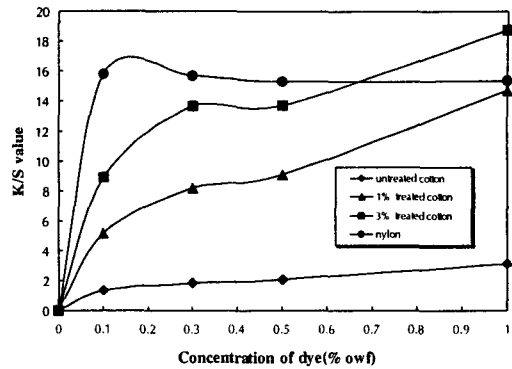


Fig. 5-2. Effect of concentration of C.I. Direct Red 81 on the K/S values of untreated, 1%, 3%, cationized cotton and nylon dyed with C.I. Acid Red 88(1% o.w.f.) by one bath two step method at existence of retarding agent(1% o.w.f.).

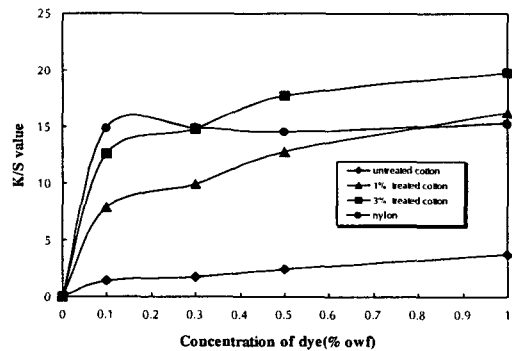


Fig. 5-3. Effect of concentration of C.I. Direct Red 81 on the K/S values of untreated, 1%, 3%, cationized cotton and nylon dyed with C.I. Acid Red 88(1% o.w.f.) by one bath two step method at existence of retarding agent(3% o.w.f.).

착력이 약하므로 1단계에서의 Acid Red 88 (1% o.w.f.)에 의한 color yield값과 비교할 때 미소한 증가는 있지만 거의 비슷한 정도였다. 그러나 3% 카티온화 시료의 경우 방염제 미첨가 및 1%o.w.f, 3%o.w.f. 첨가시 Direct Red 81의 농도가 각각 1.0, 0.7, 0.3%o.w.f. 정도면 나일론과 3% 처리 면이 거의 동색성 효과를 나타내어서 산성염료/직접염료에 의한 1욕 2단 염색의 적용이 가능하였다.

3.5 나일론에 대한 직접염료의 오염성과 방염제의 영향

일반적으로 나일론/면혼방품을 산성염료/직접염료에 의하여 1욕 염색시 면섬유에 염착된 직접염료의 나일론에 대한 오염성은 염색 후 각종 염색건뢰도에 영향을 미치는 중요한 인자라고 할 수 있다. 따라서 Fig. 6-1과 Fig. 6-2는 각각 50°C와 90°C에서 3% 처리 면을 직접염료 농도 1%o.w.f.로 염색한 후 blank용액에서 나일론 백포와 함께 처리하였을 때 나일론백포의 오염성에 미치는 방염제의 영향을 알아보기 위하여 처리된 나일론 백포의 분광반사율로 나타낸 것이다. Fig. 6-1과 Fig. 6-2에 따르면 90°C에서는 방염제의 효과가 미소하게 나타나나, 50°C에서는 방염제의 농도가 증가할수록 오염성이 저하되어 전파장에 걸쳐 분광반사율 값이 증가하고 방염제 농도가 3%o.w.f. 정도만 된다면 눈으로 보기에 거의 백포정도의 수준을 나타내었다. 따라서 2단계로 가해지는 직접염료는 나일론에 대한 오염성을 감안하여 적절한 농도의 방염제 사용이 필요하고, 이때의 염욕의 온도는 방염제의 효과가 뚜렷한 저온인 50°C 정도가 적합한 것으로 생각된다.

Fig. 7은 Fig. 6-1과 Fig. 6-2의 50°C와 90°C에서 3% 처리 면을 직접염료 농도 1%owf로 염색한 후 blank용액에서 나일론 백포와 함께 처리한 후의 blank용액 잔류의 흡광도 변화를 나타낸 것이

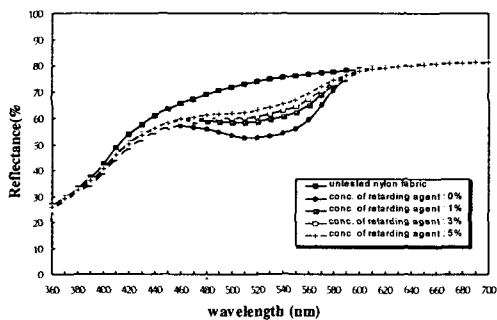


Fig. 6-1. Effect of concentration of retarding agent on the reflectance spectra of nylon fabrics after staining of nylon by 3% cationized cotton dyed with C.I. Direct Red 81 at 50°C.

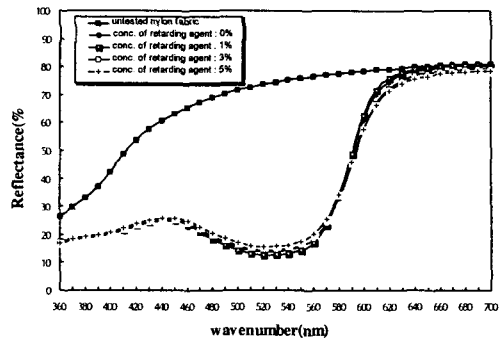


Fig. 6-2. Effect of concentration of retarding agent on the reflectance spectra of nylon fabrics after staining of nylon by 3% cationized cotton dyed with C.I. Acid Red 88 at 90°C.

다. Fig. 7을 보면 blank용의 흡광도는 방염제의 농도가 높을수록 잔류의 흡광도가 높다는 사실로부터, 염욕으로 탈리된 염료가 방염제에 의하여 나일론 섬유에 대한 재흡착을 감소시킴으로서 오염성이 감소된다고 생각된다.

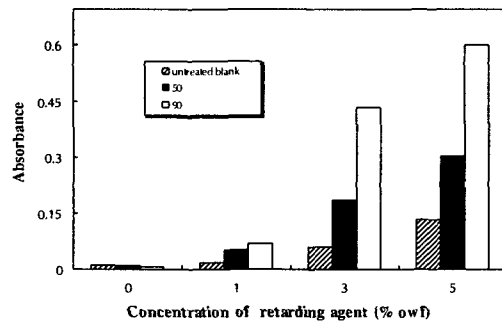


Fig. 7. Effect of concentration of retarding agent on the absorbance of residual blank after staining of nylon by 3% cationized cotton dyed with C.I. Acid Red 88 at 50°C and 90°C.

4. 결 론

클로로히드린기가 반응성기인 다작용형 카티온 화제를 면섬유에 반응시키고, 제4급 암모늄기가 도입된 나일론/카티온화 면 혼방품을 Acid Red

88/Direct Red 81로 1욕 2단 염색했을 때, 염색성과 관련된 일련의 주요 실험결과는 다음과 같다.

1. 산성염료에 의한 염색시 방염제의 농도가 증가할수록 3% 처리 면의 염착량은 증가하는 경향을 나타낸 반면, 나일론의 경우 방염제의 농도가 증가할수록 초기에는 증가하였지만, 최종흡진율은 미소하게 감소하였다.
2. 직접염료에 의한 염색시 나일론은 90℃에 비하여 50℃에서 현저하게 낮은 염착량을 나타냈지만, 1%, 3% 처리 면은 온도에 관계없이 거의 같은 정도의 염착량을 나타내었다. 특히 저온인 50℃에서 염료농도와 관계없이 3% 처리 면은 나일론에 비하여 큰 K/S값을 나타냈다.
3. 산성염료/직접염료에 의한 1욕 2단 염색법을 이용해서 나일론/카티온화 면을 염색하기 위하여 1단계인 산성염료를 1%o.w.f 농도로 하고, 동일한 염욕에서 2단계인 직접염료의 농도를 변화시켰을 때, 3% 처리 면은 방염제 미첨가 및 1%owf, 3%owf 첨가시 직접염료의 농도가 각각 1.0, 0.7, 0.3%o.w.f. 정도라면 나일론과 3% 처리 면이 거의 동색성 효과를 나타내서 1욕 2단 염색법을 적용할 수 있었다.
4. 카티온화 면섬유에 염착된 직접염료의 나일론에 대한 오염성은 방염제를 사용함으로써 현저하게 감소되었고, 이때의 염욕의 온도는 방염제의 효과가 뚜렷한 50℃ 정도의 저온이 적합하였다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 경일대학교 교내학술 연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. W. A. Reeves and J. D. Guthrie. *Text. Res. J.*, **23**, 522(1953).
2. D. M. Soignet, R. J. Berni, and R. R. Benerito, *Text. Res. J.*, **36**, 978(1966).
3. S. M. Burkinshaw, X. P. Lei, and D. M. Lewis, *J.S.D.C.*, **105**, 391(1989).
4. S. M. Burkinshaw, X. P. Lei, and D. M. Lewis, *J.S.D.C.*, **106**, 307(1990).
5. X. P. Lei and D. M. Lewis, *J.S.D.C.*, **106**, 352(1990).
6. W. K. Sung, C. G. Lee, and O. K. Kwon, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **11**(2), 110(1998).
7. B. Saltzman, "Principle of Color Technology", John Wiley & Sons, P.103(1981).
8. Bayer, *加 I.技術(日)*, **20**, 722(1985).
9. 久保英夫, *加 I.技術(日)*, **22**, 568(1987).
10. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", Olyver & Boyd, 2nd., Chap. 7, P.230(1954).