

## 染色絹織物の 크롬媒染에 관한 研究

鄭 仁 模·張 炳 浩\*

農村振興廳 蠶業試驗場

\* 成均館大學校 工科大学

### A Study on the Chrome Mordant with Dyed Silk Fabric

In Mo Chung and Byung Ho Jang\*

Sericultural Experiment Station, Rural Development Administration, Suwon 170, Korea

\* College of Engineering, Sung Kyun University, Suwon 170, Korea

#### Summary

In general, acid dyes been used for silk dyeing, but acid dyed silk shows weakness in color fastness. To improve this defect, the silk dyed with Acid Mordant Blue 13 was treated with chrome salts solution. Some mechanical properties and dyeing behaviors of the chrome mordant with dyed silk fabric were tested in this work.

The tensile strength of silk fabric treated with chrome salts solution was decreased as the duration of treatment was increased. The mean rate constant (K) of photo-degradation was 1.019, and 1.047 after treated with Cr (III) and Cr (VI), respectively, whereas it was 1.304 in untreated.

The washing fastness of silk fabric also was improved by treatment with mordant and it was 3rd-4th grade and 4th grade when silk was treated with Cr (III) and Cr (VI), respectively, while untreated gave 1st grade.

The colour of dyed silk fabric was 2.5RP. 3/10, but it was 5PB. 4/3 and 5PB. 4/4 when the silk fabric was treated with Cr (III) for two hours and with Cr (VI) for one hour at 90°C, respectively.

#### 緒 論

絹纖維는 合成纖維에 비하여 觸感, 吸水性, 光澤 및 태 등의 독특한 特性 때문에 需要가 많으며, 絹製品의 多樣化가 要求되고 있다.

絹纖維 染色은 一般의 酸性染料가 使用되나 그 中에는 洗濯 및 日光堅牢度가 不良한 것이 있기 때문에 이런 결점을 補完하기 위해서 오래전부터 여러가지 金屬鹽處理를 하여 왔다.

絹의 媒染劑로 사용하고 있는 金屬鹽으로는 주로 크롬, 알루미늄 및 철 등이 使用되나 그 中에서도 크롬鹽이 많이 사용되는 것은 動力學的으로 不活性 이기 때문에 높은 染色堅牢도를 얻을 수 있다는데 起因한다고

본다.

일반적으로 前媒染은 시간이 많이 걸리고 染色中 金屬錯鹽物이 탈락되어 不均染이 發生하기 쉽기 때문에 後媒染이 주로 사용된다.

蛋白質纖維의 金屬媒染에 관한 연구로는 金屬鹽을 反應시킬 때 나타나는 錯物化形成의 mechanism에 관한 많은 報告(Hartley. 1970. Smith 1975. Brady. 1974)가 있으나, 이들은 주로 양모에 대한 연구일 뿐이다.

未染色 絹絲에 대한 연구로는 清水等(1971. 1976. a. 1976. b. 1976. d.)이 各種 金屬鹽 處理後 金屬이온이 絹피브로인과의 吸着學動 및 光照射에 의한 光劣化에 미치는 影響에 대하여 檢討하였고, 또한 北條等(1971)은 絹피브로인纖維와 金屬아민水溶液과의 反應에 대한 연구에서 纖維의 結晶化性, 強伸度 및 熱的性質에 관

하여 報告한 바 있다.

染色絹에 대한 研究로서 清水等(1976. c. 1981, 1982)이 各種 金屬鹽을 處理시킨 後 金屬이온에 吸着量, 色相變化, 染色堅牢度 및 強伸度變化를 調査하였고, 최근에는 탄닌酸과 金屬이온의 吸着量 比率를 變化하였을 경우의 耐光, 耐洗濯性を 檢討하였다(清水等, 1983).

그밖에 曺(1980, 1981)는 polyacrylamide와 金屬鹽과 polymer-chelate를 形成시켜 이를 絹織物에 處理한 後 Steaming하는 새로운 媒染法과, 酸性 azo染料과 Cu鹽과의 錯物形成의 機構 및 日光堅牢도에 관한 報告을 하였으며, 金等(1983)은 질산철처리에 의한 染色絹絲의 後媒染에서 絹絲에 대한 鐵의 吸着舉動과 染色性を 考察하였다.

본 研究는 크롬鹽중에서 重크롬酸칼리와 초산크롬을 使用하여 媒染條件에 따른 染色濃度(K/S)의 變化를 調査하였고, 實用的인 側面에서 染色堅牢度, 色相變化 및 紫外線照射 後의 引張強度를 比較 檢討하였다.

## 材料 및 方法

### 1. 試料 · 染料 및 試藥

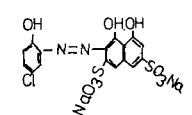
#### 1) 試料

市販 精練絹織物(Crepe de Chine (70g/m<sup>2</sup>))을 非이온 活性劑(Sunmorl-120, 韓國精密化學(株) 3ml/l)를 使用하여 90°C에서 30分間 處理 後 40°C의 蒸溜水로 水洗, 乾燥하였다.

건조된 試料는 標準狀態의 desiccator內에 보관하여 染色直前에 칭량하여 使用하였다.

#### 2) 染料

Benzen-azo-Naphtalene系 酸性媒染染料인 C.I. Acid mordant Blue 13을 Robinson and Mills(飯島, 1955)의 方法으로 精製한 後 paper chromatograph法으로 불순물이 없음을 確認하고 染色에 使用하였다.

Structure	Molecular Weight	C. I. Name
	518	C.I. Acid Mordant Blue 13

#### 3) 試藥

- Potassium dicromate (純正化學(株) 一級)
- Chromium acetate (林純藥工(株) " )
- Acetic acid (關東化學(株) " )
- Sodium acetate (和光純藥(株) " )

Ethanol (MERCK)

등 試藥을 그대로 使用하였다.

### 2. 實驗方法

#### 1) 染色

40°C의 물에 충분히 濕潤시킨 絹織物을 초산을 加하여 pH 3.2-3.5로 調節된 染浴(染料濃度 3% o.w.f, 浴比 1:100)에 넣은 後 40分間에 90°C까지 昇溫시켜서 이 溫度에서 60分間 染色한 後 충분히 水洗, 乾燥하여 標準狀態의 desiccator에 保管시켰다. 染色量은 殘液比色法으로 求하였다.

#### 2) 媒染方法

重크롬酸칼리 溶液은 초산으로써 pH 3.2-3.5로, 초산크롬은 Michaelis 緩衝液(초산+초산나트륨)으로써 pH 5.0으로 調節된 1.0×10<sup>-3</sup>M濃度の 溶液(浴比 1:00)을 3각플라스크에 넣은 다음 溫度調節 장치가 附着된 Shaking Water Bath(환원상사(주) 진폭 3cm, 60회/분)에서 90°C까지 昇溫 後 染色絹織物을 投入하여 60分間 處理한 後 충분히 水洗 乾燥하였다.

#### 3) 染色濃度(K/S) 및 色相 測定

媒染處理가 끝난 試料를 spectrophotometer(M.S-2000 Mebth U.S.A 이하 spectrophotometer라 稱함)로 3回反復하여 反射率을 重크롬산칼리(620nm), 초산크롬(600nm)에서 求한 後 그 平均値를 Kubelka-Munk式에 依하여 K/S値를 算出하였고, 또한 色의 3刺激値 X, Y, Z를 3回 測定하여 이의 平均値로 Y, x, y를 求한 後 Munsell記號로 色相을 表示했다.

#### Kubelka-Munk式

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

K: 染色布의 吸光係數이며 濃도에 比例하는 值

S: 散亂係數

R: 染色布로 부터의 單色光의 反射率

#### 4) 紫外線照射 및 引張強度 測定

試料를 램프 GL-15(主波長 253nm) 1個가 附着된 暗箱子(50×30×40cm)를 製作하여 試料에 대하여 30cm의 距離에서 所定時間 照射후 shimadzu製 Autograph로 KSK 0521에 準하여 引張強度를 測定하였다.

#### 5) 耐光性 測定

媒染된 試料를 XENON-arc燈을 光源으로 한 weather-o-meter(Atlas 25 WR, U.S.A)에 판넬온도 63±2°C, RH50%가 넘지않는 條件에서 20, 40시간 光照射 시킨 後 Spectrophotometer를 使用하여 3回測定하여 이의 平均값을 구한뒤 다음의 Irick(1971)式에 依하여 dye loss (%)를 計算 하였다.

dye loss (%)

$$= \frac{\log(R_{\text{standard}}/R_{\text{sample}}) - \log(R_{\text{standard}}/R_{\text{st}})}{\log(R_{\text{standard}}/R_{\text{sample}})} \times 100$$

R\* : Sample 의 所定時間 光照射 後 反射率  
R : 反射率

6) 洗濯堅牢度 測定

KSK 0641에 의한 洗濯堅牢度 試驗法에 準하였고 汚染度는 汚染用 標準灰色色表에 의해서, 變退色은 Spectrophotometer로 그의 色差를 구하여 判定 하였다.

結果 및 考察

1. 媒染浴의 pH變化에 따른 染着濃度(K/S)

酸性媒染染料染色에 있어서 媒染浴의 pH가 染着濃度(K/S)에 미치는 影響은 圖 1에서와 같이 重クロム칼리는 pH 3.2-3.5에서 染着濃度(K/S)가 最大值였고 pH가 增加됨에 따라 낮아졌다.

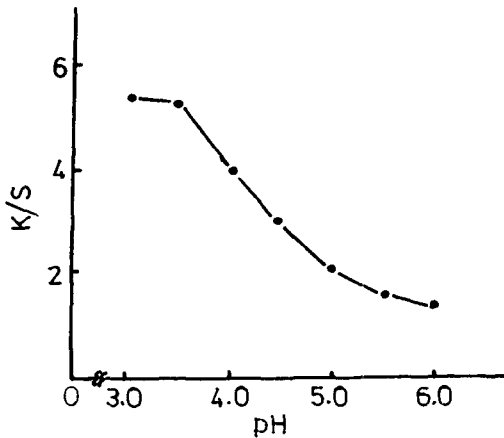


Fig. 1. Relationship between K/S value and pH of the potassium dichromate solution.

Cr. Salt Conc:  $1.0 \times 10^{-3}M$

Amount of absorbed dye:  $4.23 \times 10^{-5}(\text{mol/g. silk})$

Time and temp. for mordant: 1hr. at  $90^{\circ}C$

Table 1. Relationship between  $\lambda$  max. and pH of the chrome acetate solution.

pH	nm					
	540	560	580	600	620	640
3.2	2.43	3.73	4.68	4.42	4.15	3.28
3.5	2.67	4.20	4.93	4.48	4.05	3.28
4.0	2.48	3.95	4.73	4.10	3.68	3.00
4.5	2.11	3.30	4.37	4.31	4.10	3.30
5.0	1.64	2.48	3.48	3.64	3.60	2.94
5.5	1.48	2.21	3.09	3.28	3.19	2.74

그러나 초산크롬은 表 1.에서와 같이 pH 5.0-5.5에서 靑紫色帶로 移行되었다.

이것은 清水等(1976a)의 重クロム酸칼리 處理液의 pH가 上昇함에 따라서 絹의 何電이 負(-)로되어 絹織物에 吸着된 染料과 靜電氣의 反撥에 依하여 그 一部가 脫落되기 때문이라는 報告와 일치된다. 그러나 초산크롬은 絹피브로인과의 反應에 있어서 媒染浴의 pH가 낮을 때는 金屬陽이온의 吸着座席은 末端 카르복실基에만 限定되나 處理液의 pH가 上昇됨에 따라 末端아미노基에도 吸着된다는 清水等(1971, 1979)의 報告를 토대로 한다면 表 1에서 나타난 바와 같이 pH가 增加됨에 따라 크롬吸着이 增加되어 發色이 보라색帶에서 靑紫色帶로 移行하였다고 思料된다.

2. 染料濃도에 따른 媒染絹織物의 染着濃度(K/S)

圖 2에서 染浴의 染料濃도 즉 染着量과 媒染絹織物의 K/S값과의 關係를 보면 染料濃도가 5% (染着量  $6.54 \times 10^{-5} \text{mol/g. silk}$ )의 飽和狀態까지는 媒染絹織物의 染着量(K/S)이 增加하나 그 이상에서는 거의 增加되지 않고 있음을 알 수 있었다.

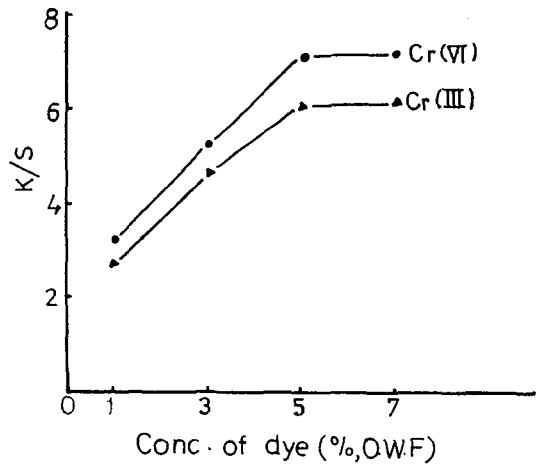


Fig. 2. Relationship between K/S value of the mordanted silk fabrics and dye concentrations. K/S Values of the mordanted silk fabrics are the obtained after it was treated as following. dye concentrations: 1%,  $1.6 \times 10^{-5}$ ; 3%,  $4.23 \times 10^{-5}$ ; 5%,  $6.54 \times 10^{-5}$ ; 7%,  $6.55 \times 10^{-5} \text{mol/g. silk}$ . The dyed silk fabrics are treated at  $1.0 \times 10^{-3}M$  of Cr. salts conc. for one hour and at  $90^{\circ}C$

3. 媒染劑 濃도에 따른 染着濃度(K/S)

圖 3에서 染着量이 一定한 染色絹織物에 媒染劑濃도를 變化시켜 媒染한 結果로서 媒染絹織物에 K/S값에 有意할만한 差가 없었다.

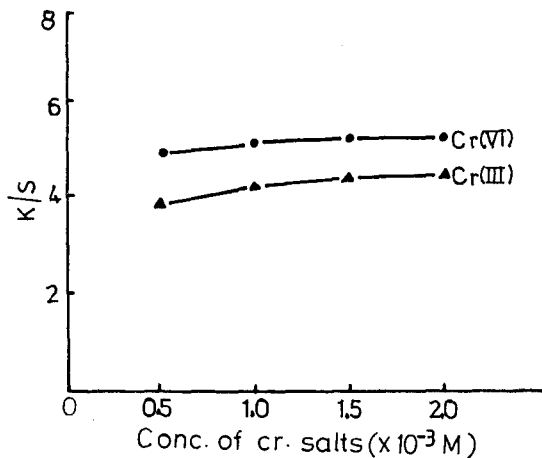


Fig. 3. Relationship between K/S and Cr. salts conc. of the mordant solution.

Amount of absorbed dye:  $4.23 \times 10^{-5}$  (mol/g. silk)  
Time and temp. for mordant: 1hr. at 90°C

#### 4. 媒染時間에 따른 引張強度變化

媒染時間과 引張強度 關係를 보면 圖 4에서 처럼 重크롬酸칼리 處理보다 초산크롬 處理의 경우가 引張強度 維持率은 若干 높게 나타나고 있다. 이것은 重크롬酸칼리는 高溫의 熱湯에서 長期間, 處理하면 強酸化作用으로 絹 fibroin의 peptide鎖가 切斷 되는데 原因이 있다고 생각된다.

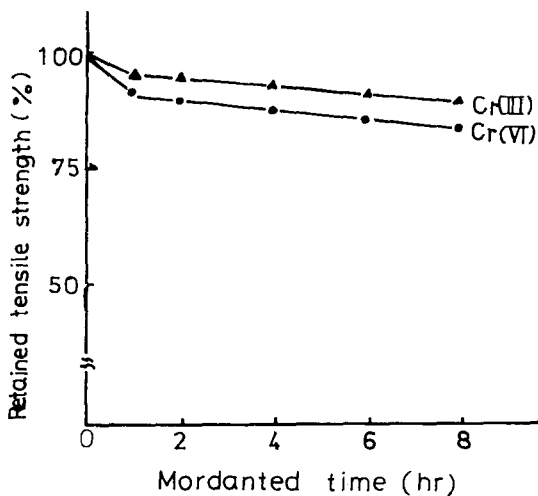


Fig. 4. Relationship between retained tensile strength and mordanted time.

Cr. Salts Conc.:  $1.0 \times 10^{-3}$  M  
Amount of absorbed dye:  $4.23 \times 10^{-5}$  (mol/g. silk)  
Time and temp. for mordant: 1hr. at 90°C  
The retained tensile strength indicated as proportions against strength of untreated fabric(100%)

#### 5. 紫外線照射에 따른 引張強度變化

紫外線을 照射한 後 引張強度의 變化는 未處理 未照射한 絹織物의 強度를 100으로 하여 表 2에 表示하였고, 圖 5에서 이를 log값으로 환산하여 나타낸 結果는 直線關係를 알 수 있으므로 다음 式이 成立 되었다.

$$-Kt = -2.303 \log a/a-x$$

$k$ : 劣化速度定數

$a$ : 光照射 0時의 引張強度 維持率

$a-x$ :  $t$ 時間照射後의 引張強度 維持率

$t$ : 照射時間

이 式에서 求하여진 各試料의 平均劣化速度定數  $K$ 를 表 3에 표시하였다.

表 2-3, 圖 5의 結果를 綜合하여 보면 크롬鹽處理가 未處理보다 초기에는 引張強度가 低下 되었으나, 光照射後 抑制效果가 있는것은 絹織物에 吸着되어 染料와 錯物形成된 크롬이지만 크롬이온 단독으로 光劣化 促進作用을 抑制하여 安定化된 錯鹽이 光劣化抑制(清水等, 1976. c)作用을 하였다고 생각되며, 또한 tyrocine, tryptophan 및 serin 등 피브로인 構成아미노산의 一部가 光照射시키면 excited 되어 radical을 生成하여 主鎖開裂 하는 것에 起因(清水等, 1982)하는 것으로 생각된다.

Table 2. Relationship between retained tensile strength and irradiated time by ultraviolet light

Cr. salts	Irradiated time (hr)				
	0	25	50	75	100
Untreated	100	71.1	51.0	40.0	27.7
Cr(III)	98.3	78.3	56.7	45.3	35.0
Cr(VI)	93.3	75.8	54.3	41.5	28.3

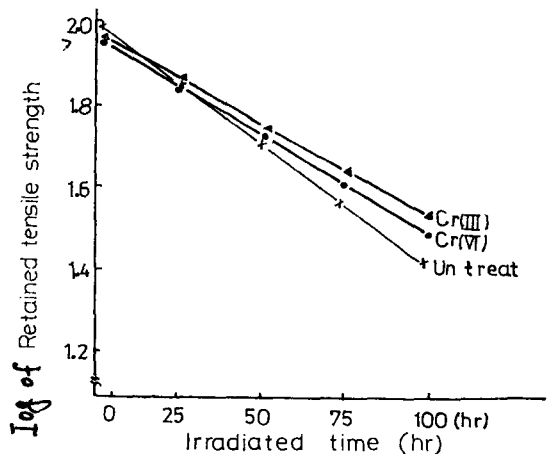


Fig. 5. Relationship between retained tensile strength and irradiated time.

**Table 3.** Mean rate constant of photo-degradation of the silk fabrics dyed. The constant (K) determined by the following equation:  $-Kt = -\ln(a/a-x)$  where a and a-x are retained strength of the silk fabrics at 0 and t hour irradiation by ultraviolet light (253nm)

Cr. Salts	$K(\times 10^{-1} \text{hr}^{-1})$	$K/K_0$
Untreated	1.304	1.00
Cr(III)	1.019	0.781
Cr(VI)	1.047	0.803

**6. 媒染絹織物の 耐光性 變化**

表 4는 染色絹織물을 크롬處理후 時間別로 紫外線照射하여 褪色率을 調査한 것이다.

Cr鹽處理 絹織物이 未處理 絹織物 보다 40時間照射하였을때 約 3~4배의 耐光性이 向上되었다.

이러한 現象은 金 等(1983)의 研究報告를 引用하면 絹피브로인은 構成하고 있는 아미노酸 中에서 活性基로 作用하는 -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>基와 染料의 -OH基等이 Cr處理에 의하여 Cr이온과 錯鹽을 形成하여 이들 基가 不活性化로 되기 때문에 생각된다. 또한 絹에 染色된 染料와 Cr鹽이 錯物을 形成하여 染料의 excited상태가 단축되어 그 만큼 染料가 光에 대해서 安定되었기 때문에 생각된다.

**Table 4.** Light fastness of dyed silk fabrics mordanted with Cr. salts

Cr. Salts	wave length (λ max. nm)	Reflectance (a) and dye-loss (b) (%)	Irradiation time(hr)		
			0	20	40
untreated	500	a	4.1	6.1	8.2
		b	—	10.3	15.5
Cr(III)	600	a	9.7	10.4	11.4
		b	—	1.5	4.2
Cr(VI)	620	a	8.3	9.7	10.7
		b	—	3.6	5.7

**7. 洗濯堅牢度 및 色相 變化**

絹織物의 實用的인 側面을 調査하기 위하여 洗濯堅牢度 및 色相變化를 測定 하였다. 洗濯堅牢度中 汚染程度는 標準灰色色表에 의하여 判定 하였다. 變褪色인 경우는 spectrophotometer에 의하여 다음에 나타낸 色差式을 利用하여 等級을 求하였다.

Hunter式  $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$

여기서 Hunter의 L, a, b와 C. I. E의 X, Y, Z와의 관계는

$L = 100 \sqrt{Y}$

$a = \frac{175(1.02X - Y)}{\sqrt{Y}}$

$b = \frac{70(Y - 0.547z)}{\sqrt{Y}} \dots \dots \dots (1)$

$\Delta(V_x, V_y, V_z) = 40[\Delta(V_x - V_y)^2 + (0.23\Delta V_y)^2 + (0.40\Delta(V_z - V_y)^2)^{1/2} \dots \dots (2)$

즉 Hunter 色差式(eq. 1)에서  $\Delta V_x, \Delta V_y, \Delta V_z$ 를 求한後 Adams 色差式(eq. 2)에 代入하여 色差를 求하여 KSK 0911의 色標에 依하여 等級을 求하였다.

**Table 5.** Alteration to washing fastness and munsell renotation of dyed silk fabrics.

Cr. salts	Mordanted time (hr)	washing fastness (grade)			Colour (H. V/C)
		alteration	stain		
			cotton	silk	
untreated	0	1	4	4	2.5RP. 3/10
	1	3	4-5	4-5	7PB. 4/4
	2	3-4	"	"	5PB. 4/3
	4	"	"	"	"
Cr(III)	6	"	"	"	"
	1	3-4	4-5	4-5	5PB. 4/4
	2	4	"	"	"
	4	4	"	"	"
Cr(VI)	6	4	"	"	"

表 5에서 보는 바와 같이 媒染絹織物이 未媒染絹織物보다 洗濯堅牢도가 크게 向上되었다.

즉, 無處理絹織物의 洗濯堅牢도가 1級인데 比하여 초산크롬 媒染은 3級, 重크롬酸칼리 媒染은 3-4級으로 크게 向上되었으며, 媒染時間이 1時間보다 2時間以上으로 길어질 때는 堅牢도가 向上되었는데 이는 媒染時間이 길어짐에 따라 크롬附着量의 增加로 染料와 錯物된 量이 많기 때문에 생각된다.

한편 媒染絹織物의 色相變化는 未媒染絹織物이 2.5 RP. 3/10인 보라色帶에서 Cr(III)媒染은 7PB. 4/4, Cr(VI)媒染은 5PB. 4/4인 靑藍色帶로 각각 移行되었다.

그러나 Cr(III)은 2時間, Cr(VI)은 1時間 以後부터 色相의 變化는 없었다.

이와같이 Cr(VI)處理가 Cr(III)處理보다 發色完了時間이 短縮되었는데, 이것은 處理溶液을 끓이는 동안에 Cr(VI)는 Cr(II)와 Cr(IV)로 還元되어 -COOH基와 結合한 後 公기에 의하여 신속하게 Cr(III)으로 酸化된

다. 이때 Cr(VI)나 Cr(II)는 4個 또는 2個의 3d—e1—electrons를 각각 가졌고 Cr(III)는 t<sub>2g</sub> orbital이 半만 채워졌기 때문이라는 Hartley(1970)의 양모에 대한 報告와 일치되고 있어서 양모와 化學的 組成과 末端基가 비슷한 絹에서도 같은 傾向으로 나타나는 것으로 생각된다.

## 結 論

絹織物을 Acid Mordant Blue 13으로써 染色한 다음 크롬鹽 溶液中에서 媒染을 할 때 處理條件 究明과 媒染絹織物의 物性, 洗濯堅牢度 및 色相變化를 檢討한 바 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 重크롬酸칼리의 媒染浴의 pH가 pH 3.2~3.5에서 染色濃度(K/S)는 最大值가 되었고, 초산크롬은 pH 5.0~5.5에서 靑紫色帶로 發色되었다.

2) 媒染處理 時間이 增加됨에 따라 引張強度는 減少되었다.

3) 媒染絹織物의 紫外線照射에 依한 平均劣化速度定數(K)는 未處理 1,304, Cr(III) 1,019, Cr(VI) 1,047이며, 크롬媒染으로 光에 對한 劣化를 抑制시킬 수 있었다.

4) 媒染絹織物의 洗濯堅牢度は 未處理 絹織物이 1級인데 比하여 Cr(III)이 3~4級, Cr(VI) 4級으로 向上시킬 수 있었고, 40時間 紫外線照射 後의 耐光性은 未處理 보다 3~4倍 向上 되었다.

5) 染色絹織物의 色相은 보라色帶인 2.5RP.3/10이었고, Cr(III), Cr(VI)으로 媒染된 絹織物은 靑紫色帶인 5PB.4/3, 5PB.4/4이었으며, 移行된 時間은 90°C에서 Cr(III)는 2時間, Cr(VI)는 1時間이었다.

## 引 用 文 獻

Brady. P.R, Freeland G.N, Hine. R.J, and Hokison. R.M. (1974). The adsorption of certain metal ions by wool fiber. Text. Res. J. 44, 733-735.  
 曹鍾守(1980) 새로운 polymer chelate媒染法. 韓纖誌

17(1), 41-43.  
 曹鍾守(1981) 染色絹의 日光堅牢도에 미치는 金屬鹽處理의 影響, 韓纖誌 18(1), 1-5.  
 Hartly F.R(1970) An investigation of the mechanism of reduction of chromium(VI) to chromium (III) by wool. J.S.D.C. may, 209.  
 金景煥, 金漢道, 成宇慶(1983) 질산철처리에 의한 染色견사의 후매염에 관한 연구, 韓纖誌 20(4), 217-224.  
 清水 澁, 會田源作(1971) 金屬鹽處理絹絲의 金屬イオン吸着舉動と光劣化への影響, 日纖誌 27(4), 182-190.  
 清水 澁, 上甲恭平, 坂口育三, 飯島俊郎(1976.a) 絹フィブロイン纖維に對する銅(II)의 吸着舉動, 日纖誌 32(4), 166-171.  
 清水 澁, 加藤厚敏, 坂口育三(1976.b) 銅およびクロム吸着による絹絲의 強伸度의 變化, 日蠶雜 45(1), 19-22.  
 清水 澁, 上甲恭平, 坂口育三(1976.c) 重クロム酸カリウムによる絹의 後媒染, 日纖誌 32(9), 388-393.  
 清水 澁, 上甲恭平, 坂口育三(1976.d) 絹フィブロイン纖維に對するクロム(VI)의 吸着, 日纖誌 32(12), 530-534.  
 清水 澁, 笠井千賀子, 坂口育三(1978) 重クロム酸カリウム處理絹絲의 強度におよぼすクロム(VI)吸着量의 影響, 日蠶雜 47(3), 243-244.  
 清水 澁, 上甲恭平, 坂口育三(1981) 絹의 金屬媒染에 關する研究, 日蠶雜 50(1), 29-35.  
 清水 澁, 武内一郎, 穗刈英幸, 坂口育三(1982) 絹의 強度に及ぼす媒染金屬鹽의 影響, 日蠶雜 51(5), 389-395.  
 清水 澁, 片岡秀樹, 瀧澤陽子(1983) タンニン 酸吸着絹의 色相及び染色堅牢度に及ぼす金屬鹽의 影響, 日蠶雜 52(5), 451-455.  
 Smith(1975) Effect of metal ions on the photoyellowing of Wool, Text. Res. J. 45, 483-485.  
 飯島俊郎(1955) スルホン酸基を有するアゾ染料의 精製, 日有機合誌 13(4), 179-183.