Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 4, No. 2, pp. 1~9 (1992. 6)

〈研究論文(學術)〉

Benzyl Alcohol이 견섬유의 염색성에 미치는 영향 (I)
– Milling계 산성염료에 의한 염색속도 –

卓泰文 · 金鍾鎬* · 裵道奎**

서울대학교 천연섬유학과, *상주산업대학 견섬유공학과
**한국견직연구원
(1992. 5. 18 접수)

The Effect of Benzyl Alcohol on Dyeing Properties of Silk Fiber (I)
– The Rate of Dyeing by Milling Acid Dye –

Tae-moon Tak, Jong-ho Kim* and Do-kyu Bae**

Department of Natural Fiber Science, Seoul National University, Suwon.
**Sang-ju National Polytechnic University, Sangju, Korea*
***Korea Silk Research Institute, Chinju, Korea*
(Received May 18, 1992)

Abstract—The effects of benzyl alcohol on the properties of dyeing kinetic of silk fibroin were studied. The acid dye used was C.I. Acid Red 114. The half dyeing time is shorten by addition of benzyl alcohol. The diffusion activation energy is higher with the increase of the solvent. The rate of dyeing at benzyl alcohol addition to the purified silk fibroin is faster than that of the unpurified one.

1. 緖 論

絹의 染色에는 일반적으로 酸性染料, 金屬錯鹽染料, 反應性染料 및 鹽基性染料 등이 주로 使用되고 있으며, 이러한 染料들과 絹과의 結合은 주로 蛋白質 分子中 또는 分子末端의 活性基와 染料 分子間의 共有結合, 이온結合, 水素結合, van der Waals 結合 등에 의한 것으로 알려져 왔다.[1-4]

이 중 絹의 染色에는 酸性染料가 많이 使用되고 있으며, 酸性染料는 크게 均染性 酸性染料(levelling type acid dye)와 不均染性 酸性染料(milling type acid dye)로 분류되는데, 前者는 강한 酸이 요구되고 後者는 약한 酸이나 酸性發生鹽이 요구된다.[5] Milling계는 각종 堅牢度가 levelling계보다 優秀한 반면에 移染性이 떨어지기 때문에 高溫, 長時間의 染色條件을 필요로 하므로, 高溫에 필요한 많은 에너지가 要求될 뿐만 아니라, 長時間 染色으로 인한 纖維의 物質低下 및 經濟性의 低下 등을 招來할 수 있다.

Luck[6]에 의하면 染色系는 21種이나 相互作用이 있다고 하는데 간단하게 말하자면, 染色系 中에는 被染物인 纖維, 染料 및 染色 助劑가 含有되어 있는 것이 普通이다. 이와 같이 적어도 3種의 物質이 染色媒體인 溶媒 中에 存在해서 相互作用을 한다. 溶媒는 纖維, 染料 및 助劑와 各各 相互作用을 하고 이러한 개개의 相互作用 및 複合的인 結果로서 染色性에 미치는 溶媒의 影響은 크다고 할 수 있으며, 染色性을 높이기 위하여 溶媒染色 및 溶媒添加에 의한 染色效果에 대해서 많은 硏究가 遂行되어 왔다.

Peters 등[7]은 染浴에 水溶性의 溶劑를 添加해

주면 低溫에서도 顯著하게 羊毛에의 染着速度가 빨라진다고 報告하였으며, Beal 등[8]은 羊毛染色에서 含金屬染料(1 : 2型)와 어떤 milling계 酸性染料에 대해서 가장 적당한 溶劑는 benzyl alcohol로서, acetic acid 存在下에 80～90℃에서 30分 간의 染色으로 만족스러운 結果를 얻어서 溶劑添加 染色의 實用化를 主張하였다.

또한 산성염료를 benzyl alcohol 및 benzyl alcohol/물 混合液 中의 電氣電導度에 대해서 檢討하였는데, benzyl alcohol에 물을 1～3 mol/*l*로 添加함에 따라, 電導度는 顯著히 增大한다고 報告되어 왔다.[9] 따라서 水系에서 染色하는 것에 비해 benzyl alcohol을 사용하는 染色에 있어서는 染料의 纖維에 대한 親和力은 減少하고 동시에 染料의 纖維 內部로의 擴散速度는 增大한다고 하였다.

여기서 溶劑를 添加한 染色이나 溶劑染色에 의한 染色性을 높이고자 하는 硏究가 合成纖維나 蛋白質系 纖維 중 羊毛 染色에는 많은 연구가 있었으나,[10-13] 絹의 染色에 溶劑를 첨가한 硏究나 溶劑染色에 관한 硏究는 거의 없는 실정이다. 특히 絹纖維는 優雅한 光澤과 特有의 絹鳴 및 촉감을 維持시키며, 鮮明하고 진하게 染色되고 纖維가 傷害받지 않도록 하는 染色技法이 要求되고 있다.

따라서 本 硏究에서는 酸性 染料 中 milling型인 C.I. Acid Red 114를 使用하여 benzyl alcohol이 絹纖維의 염색성에 미치는 影響에 관하여, 다음과 같은 實驗 項目으로 나누어 染色의 여러 條件에 따른 絹纖維의 染色速度에 미치는 影響을 調査하였다.

2. 實　驗

2.1 材　料

2.1.1 絹絲

(1) 絹絲의 精練

本 實驗에 使用한 絹絲는 21 中/2合, 右撚 800～820 T/M으로서 15%(o.w.f.) 마르세이유 비누용액과 10%(o.w.f.) Na_2CO_3의 용액(浴比 1 : 50)으로 95℃에서 2시간 處理한 후, 45℃의 Na_2CO_3 水溶液에서 3回 洗淨한 다음 溫水 및 冷水에서 충분히 水洗하여 室溫에서 乾燥하였다. 이때의 練減率은 24.6%이었다.

(2) 絹絲의 精製

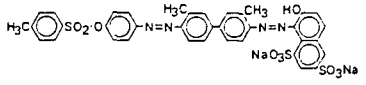
精練된 絹絲를 Soxhlet 裝置에서 ether와 ethanol로 각각 48시간 精製한 後, dessicator에 保管하여 必要할 때 평량하여 使用하였다.

2.1.2 染料

(1) 染料의 構造

本 實驗에서 使用한 染料는 Milling계 산성염료인 C.I. Acid Red 114로서 그의 構造式은 Table 1과 같다.

Table 1. Milling type Acid dye structure

C.I. Name	Acid Red 114
C.I. Number	23635
Structure	
M. W.	830.98

(2) 染料의 精製

染料의 精製는 Robinson and Mill法으로 精製한 後, paper chromato graphy(展開液 ; DMF : n-butanol : water＝11 : 11 : 3 vol.)와 UV-VIS Spectro photometer(Shimadzu-3100)에 의해 純粹한 物質임을 確認하였다.

(3) 緩衝溶液 調劑

染浴의 pH 調整은 다음과 같은 buffer 溶液을 使用하였다.

pH 5.0 ; sodium acetate (10^{-3} mol/*l*)
　　acetic acid (10^{-3} mol/*l*)
pH 7.0 ; citric acid (5×10^{-4} mol/*l*)
　　disodium hydrogen phosphate (10^{-3} mol/*l*)

2.2 實驗方法

2.2.1 染色

(1) 染色速度

各各의 染料濃度(5×10^{-5}, 1×10^{-4}, 1.5×10^{-4} mol/*l*)에서 浴比 1 : 200로 benzyl alcohol 濃度 0.1×

10^{-3} mol/*l*, 染色時間 0.5～120 min 溫度 40～80℃, pH 5.0 및 7.0인 條件에서 염색속도를 측정하였고, 染着量은 殘液比色法으로 구하였다.

(2) 係數의 決定

擴散係數는 다음 식에 의해 구했다.[14]

$$\frac{Mt}{M_\infty}=4\sqrt{\frac{Dt}{a^2\pi}} \quad (1)$$

단, Mt : 染色時間 t에서의 吸着量

M_∞ : 平衡에서의 吸着量

Dt : 染色時間 t에서의 擴散係數

a : 纖維의 반지름

3. 結果 및 考察

纖維와 染料間의 染色特性은 染着速度, 染着平衡, 染着狀態의 三方面에서 現象論的으로 解析하고 있다. 染色現象도 다른 化學反應과 같이 平衡과 速度라는 두 方面에서 考察하여야 하며, 특히 染色은 瞬間的으로 일어나는 것이 아니며 오히려 漸進的인 것이며, 이 動的 變化課程을 거쳐 平衡에 이른다는 것과 實際의 染色에서는 染色平衡에 到達할 때까지 染色하지 않는 점을 考慮하면, 實際的인 觀點에서는 染着平衡보다 染着速度가 더 重要시 되어지고 있다.

따라서 이러한 관점에 중점을 두어 염색속도에 관한 정보를 얻기 위하여 다음과 같은 실험항목으로 나누어 검토하였다.

3.1 有機溶媒의 選定

각 有機溶媒의 添加效果를 알아보기 위해서 染浴의 溫度 60℃, 染料濃度 5×10^{-5} mol/*l*, 浴比 1 : 200, pH 5.0의 條件에서 溶媒 無添加區(water)와 benzyl alcohol, butanol, acetophenone 등 각종 용매의 添加가 Acid Red 114의 絹纖維에 대한 染色速度에 미치는 影響을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 짧은 시간 즉, 初期 染色시간에서의 염착량을 비교해 보면, acetophenone, benzyl alcohol, butanol, 無添加區의 順으로 염착속도가 빨라졌음을 볼 수 있다. 그러나 前者인 경우, 용해도가 작음으로 인하여, 본 實驗에서는 benzyl alcohol을 選定하여 以下 다음과 같은 實驗을 하였다.

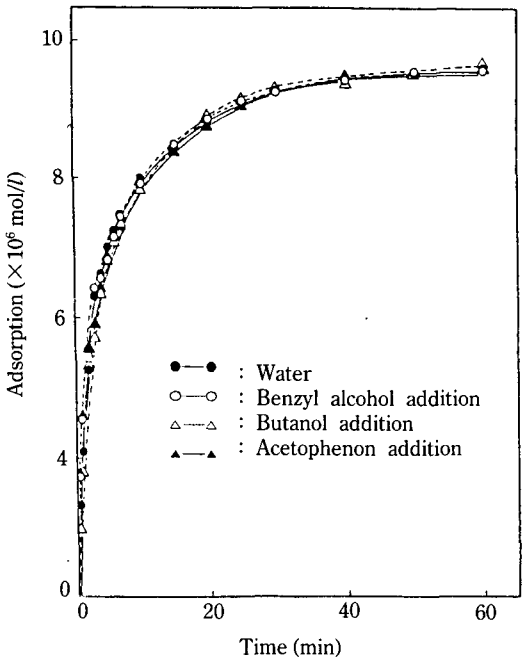


Fig. 1. Effect of various solvents on the dyeing rate of Acid Red 114 of silk fiber.
Temperature, 60℃; Dye concentration, 5×10^{-5} mol/*l*; Solvents concentration, 1×10^{-3} mol/*l*; bath ratio 1 : 200; pH 5.

3.2 benzyl alcohol의 濃度 選定

Fig. 2는 benzyl alcohol을 添加한 것과 添加하지 않은 염욕에 대한 染色速度를 비교한 그림이다. 初期 染色速度는 benzyl alcohol 添加區가 無添加區보다 빠르게 나타났으며, 濃度가 增加할수록 그 傾向은 顯著하였으나, 2%(o.w.f.) 以上에서는 增加幅이 鈍化되는 傾向을 보여주고 있다. 따라서 본 실험에서는 benzyl alcohol의 농도를 2%(o.w.f.)(10^{-3} mol/*l*)로 選定하였다.

3.3 온도에 의한 염색속도에 미치는 영향

Fig. 3～5는 pH 5.0에서 溫度를 40, 60, 80℃로 變化시켜, 精製된 絹纖維에 대해서 benzyl alcohol의 添加가 染色速度에 미치는 影響을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, benzyl alcohol을 添加함에 따라 초기 염색속도가 빨라짐을 알 수 있다. 또한 染色溫度가 上昇함에 따라 初期 染色速度는 顯著하게 增加되고, 染色 中期 및 後期에서는 감소하는

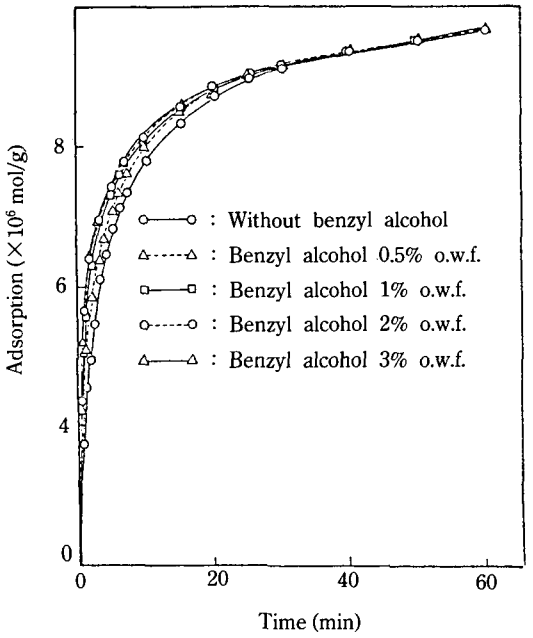


Fig. 2. Effect of benzyl alcohol addition on the dyeing rate of Acid Red 114 of the silk fiber.

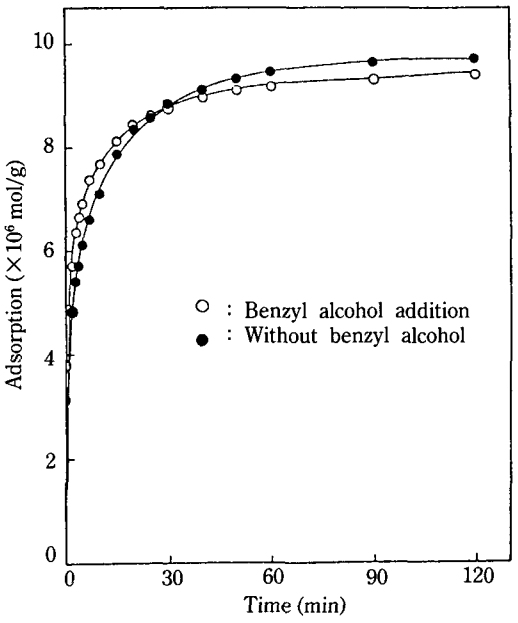


Fig. 4. Effect of benzyl alcohol on the rate of dyeing of the purified silk fiber.
Temperature, 80℃; Dye concentration, 5×10^{-5} mol/*l*; Benzyl alcohol concentration, 1×10^{-3} mol/*l*; Bath ratio, 1 : 200; pH 5.

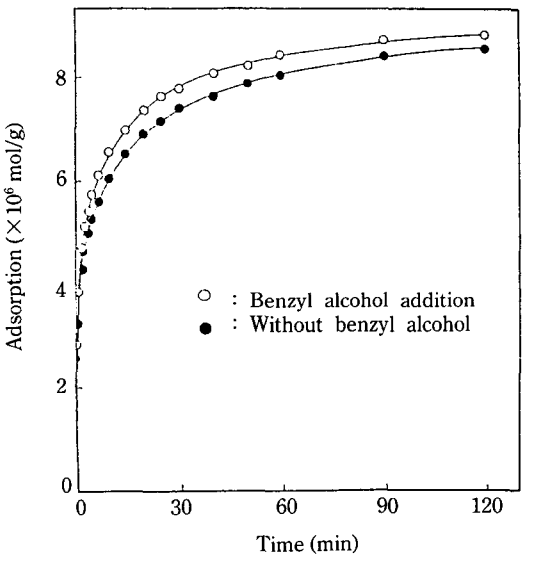


Fig. 3. Effect of benzyl alcohol on the rate of dyeing of the purified silk fiber.
Temperature, 40℃; Dye concentration, 5×10^{-5} mol/*l*; Benzyl alcohol concentration, 1×10^{-3} mol/*l*; Bath ratio, 1 : 200; pH 5.

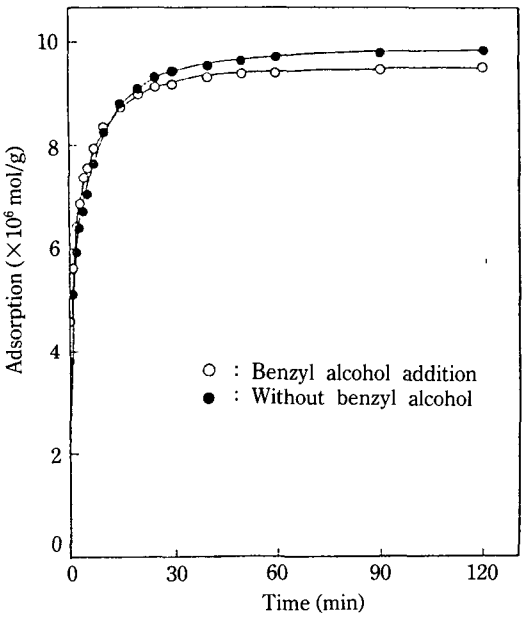


Fig. 5. Effect of benzyl alcohol on the rate of dyeing of the purified silk fiber.
Temperature, 60℃; Dye concentration, 5×10^{-5} mol/*l*; Benzyl alcohol concentration, 1×10^{-3} mol/*l*; Bath ratio, 1 : 200; pH 5.

傾向을 나타내었다. 이러한 初期 染色速度 增加 理由는, 첫째로 benzyl alcohol에 의해 染料 溶解度를 增加시키는데 있고, 둘째로 絹纖維가 膨潤을 일으켜 染料分子가 絹纖維 內部로 쉽게 移行되기 때문이라고 思料된다. 染色 中期 및 後期에서의 染色速度의 低下는 絹纖維의 膨潤에 의해서 吸着된 染料가 보다 쉽게 脫着이 일어나기 때문이라 볼 수 있다.

3.4 benzyl alcohol이 染料의 溶解度에 미치는 影響

benzyl alcohol 添加가 染料의 溶解度에 미치는 影響을 調査하기 위하여 benzyl alcohol 添加, 無添加 染浴의 染料濃度에 따른 absorption spectra를 測定하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, benzyl alcohol을 첨가하였을 때는 미첨가에 비해 흡착이 높게 나타난 것을 볼 수 있고, 無添加區의 spectra는 長波長쪽으로 약간 shift되는 결과를 보여주고 있다. 이러한 현상은 benzyl alcohol이 첨가되지 않았을 경우 會合현상이 보다 쉽게 일어날 수 있는 것으로 思料되며 대략 8×10^{-5} mol/l 濃度 부근에서 會合이 일어나는 것으로 推定된다. 이러한 결과로 보아 benzyl alcohol 添加는 染料의 溶解度를 增加시켜서 染料가 보다 쉽게 이동될 수 있음을 시사해 주고 있다.

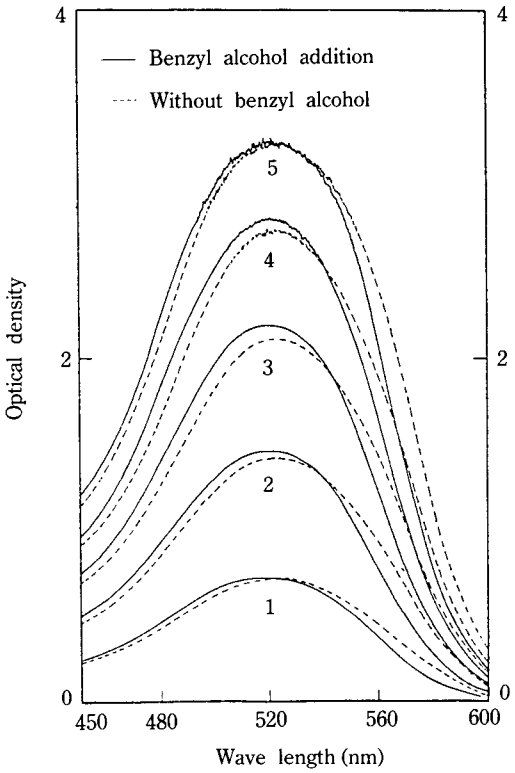


Fig. 6. The absorption spectra at 60°C and various concentration.
Dye concentration; 1, 2×10^{-5} mol/l; 2, 4×10^{-5} mol/l; 3, 6×10^{-6} mol/l; 4, 8×10^{-5} mol/l; 5, 1×10^{-4} mol/l.

3.5 염색속도에 미치는 benzyl alcohol의 효과

Fig. 7은 benzyl alcohol의 효과를 보기 위하여, 半染時間을 나타낸 그림의 한 例를 圖示한 것이다. 이것은 실제 염색에 있어서 간편히 이용되고 있는 방법으로서 평형상태에서 섬유가 흡착하는 염료의 半을 흡착하는데 필요한 시간을 의미하는 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, benzyl alcohol을 첨가하였을 때, 미첨가에 비해 주어진 염착량에서 半染時間이 짧아졌음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 염색 초기에 있어서는 첨가제의 효과가 현저함을 알 수 있다. 따라서 실제 염색에 있어서 benzyl alcohol의 첨가에 따라 염색시간을 단축시킬 수 있는 잇점이 있다고 사료된다.

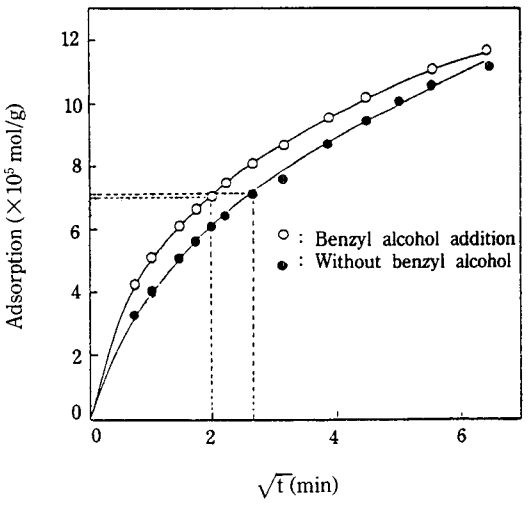


Fig. 7. Amount of adsorption against $\sqrt{t}$ (min).
Dye concentration; 1×10^{-4} mol/l, Benzyl alcohol concentration; 1×10^{-3} mol/l, Bath ratio; 1:200, pH 5, Temp.; 60℃.

3.6 半染시간의 온도 依存性

Fig. 8은 半染時間의 온도 의존성을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이, 염색온도가 높아질수록 半染時間이 짧아졌음을 볼 수 있다. 여기서 benzyl alcohol을 첨가하였을 경우, 온도에 대한 半染時間의 기울기가 미첨가에 비해 낮게 나타났는데, 이것은 半染時間의 溫度依存性이 낮다는 것을 意味해 주고 있다. 이러한 結果는 前述한 바와 같이, benzyl alcohol을 첨가함에 따라 染料의 溶解度가 增加되기 때문에 보다 빠르게 염료가 섬유 표면에 흡착됨에 따라 결국 섬유 내부로 확산해 들어가는 것이 빠르다고 보여진다. 또한 용제를 첨가하였을 경우, 미첨가에 비해 온도 의존성이 낮은 결과로 보아 용제가 염료의 용해를 도와주어 결과적으로 섬유에의 흡착이 보다 빨라진다고 사료된다.

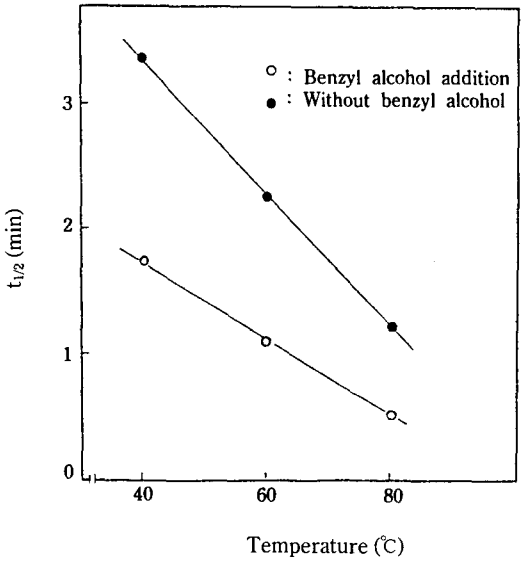


Fig. 8. Plots of half dyeing time $t_{1/2}$ (min) against dyeing temperature.
Dye concentration; 5×10^{-4} mol/*l*, Benzyl alcohol concentration; 1×10^{-3} mol/*l*, Bath ratio; 1 : 200, pH 5.

3.7 benzyl alcohol에 의한 熱力學的 係數

Table 2는 실험 결과로부터 구한 benzyl alcohol의 첨가 및 미첨가시 온도에 의한 확산계수를 요약한 것이다. 표에서 보는 바와 같이, benzyl alcohol을 첨가함에 따라 확산계수 또한 커짐을 알 수 있다.

擴散係數는 正常狀態와 非正常狀態에서 測定되는데, 실제 染色은 染色 도중 纖維內部의 濃度 기울기가 변하는 非正常狀態가 大部分이나, 非正常狀態에서는 染色時間이 흐름에 따라 染浴의 狀態가 변하여 定量化 하는데 어려우므로, 正常狀態에서 擴散係數를 구하여 染色特性을 찾고 있다. 非正常狀態에서의 擴散係數의 測定에는 有限染浴이 應用되며, 正常狀態의 無限染浴 條件下에서 斷面이 圓形인 纖維에서는 Hill式이 利用되며, 斷面이 準圓形인 纖維에 대해서도 이러한 式이 適用되고 있다.[14]

또한 Fig. 9는 擴散係數의 活性化 에너지를 구하기 위하여 Arrhenius 식을 이용한 그림을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 擴散係數의 對數와 絶對溫度 逆數 間에 直線을 보여주고 있다. 여기서 활성화 에너지를 구한 결과, benzyl alcohol을 첨가하였을 경우는 5.08 kcal/mol, 미첨가일 경우는 3.20 kcal/mol인 값을 얻었다. 여기서 活性化 에너지가

Table 2. Diffusion coefficient of Dye by temperature and concentration

Dye Conc.	TEMP. / Time / benzyl alcohol	40℃ Dapp (30 sec)	40℃ Dapp (1 min)	60℃ Dapp (30 sec)	60℃ Dapp (1 min)	80℃ Dapp (30 sec)	80℃ Dapp (1 min)
5×10^{-5} mol/*l*	Without	10.06×10^{-11} (cm^2/sec)	6.70	12.40	9.69	18.11	16.26
	1×10^{-3} mol/*l*	11.13	9.68	18.42	16.09	28.15	20.60
1×10^{-4} mol/*l*	Without	–	–	6.50	4.94	–	–
	1×10^{-3} mol/*l*	–	–	10.87	7.80	–	–
1.5×10^{-4} mol/*l*	Without	–	–	3.0	2.40	–	–
	1×10^{-3} mol/*l*	–	–	5.76	3.44	–	–

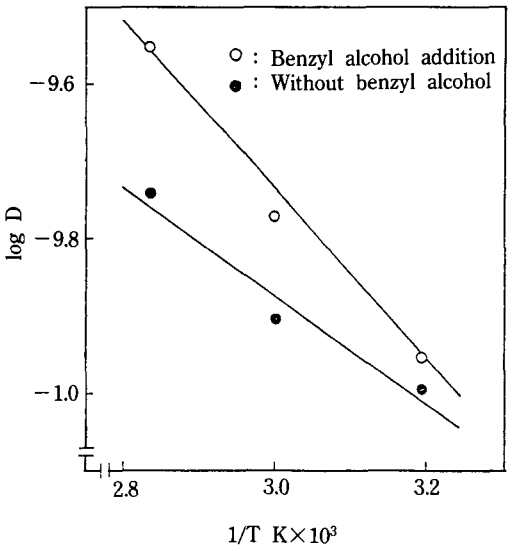


Fig. 9. Arrhenius plots of apparent diffusion coefficient (D).

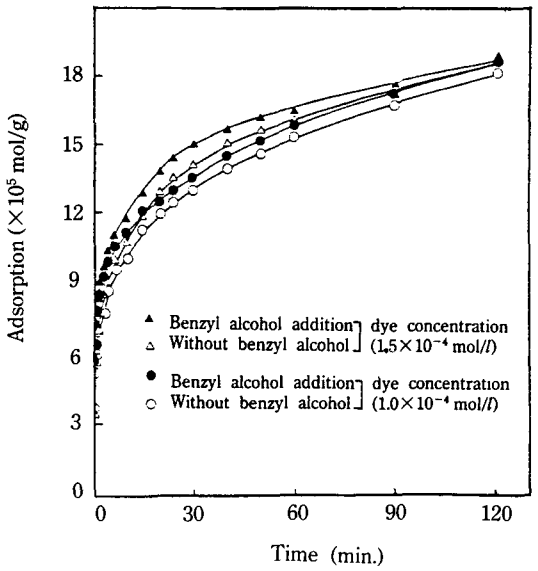


Fig. 10. Effect of benzyl alcohol on the rate of dyeing of the purified silk fiber.
Temperature, 60℃; Benzyl alcohol concentration, 1×10^{-3} mol/*l*; Bath ratio, 1 : 200; pH 5.

크다는 것은 染色의 溫度가 많이 필요하다는 것을 意味하기 때문에 活性化 에너지가 상대적으로 높은 benzyl alcohol 添加區는 반응력을 높이기 위해서는 첨가하지 않았을 경우와 비교하여 열에너지가 더 필요하다고 볼 수 있다. 그러나 染色에 있어서는 주어진 온도에서의 확산이 보다 중요하기 때문에 Table 2에서 보는 바와 같이, benzyl alcohol을 첨가한 것이 낮은 온도에서도 염색할 수 있음을 시사해 주고 있다.

3.8 염료농도에 의한 염색속도에 미치는 영향

Fig. 10은 pH 5.0, 溫度 60℃에서 benzyl alcohol을 1×10^{-3} mol/*l* 첨가 하였을 때의 염료농도에 관하여 염색시간에 대한 염착량을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이, benzyl alcohol이 첨가함에 따라 주어진 염색시간에서 염착량이 커짐을 알 수 있고, 染料濃度가 높을수록 benzyl alcohol의 添加가 染色速度에 미치는 影響이 커짐을 볼 수 있다. 이러한 현상은 前述한 바와 같이, 용제가 첨가되지 않았을 경우에는 회합현상이 보다 용이하게 일어나는 반면, 용제가 있을 경우에는 染料의 會合을 방해시켜 줌에 따라 染料集合體의 生成이 低下되었기 때문에 결과적으로 염착량이 증가하는 한 요인이

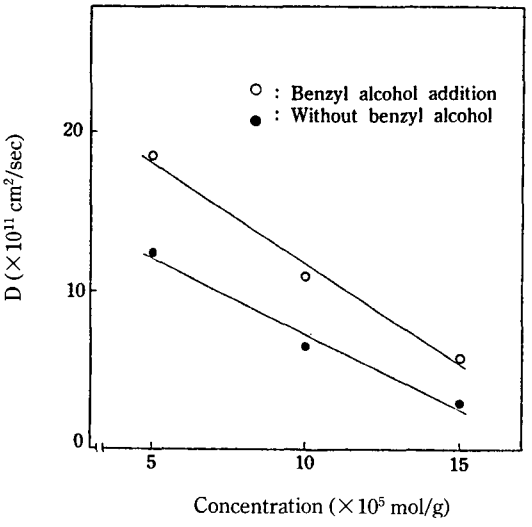


Fig. 11. Plots of apparent diffusion coefficient (D) against dyeing concentration.

된다고 추론된다.

한편 Fig. 11은 염료농도에 의한 염색효과를 보기 위하여, 용제를 첨가하였을 때와 미첨가 時의 染料濃度에 따른 擴散係數를 나타낸 그림이다. 染浴

의 染料濃度가 增加할수록 擴散係數는 감소하였으며, 용제를 첨가하면 보다 확산이 빨라짐을 알 수 있다. 또한 염료농도에 대한 확산계수의 기울기로 보아 용제를 첨가하였을 경우, 染料濃度의 增加에 따른 染色速度의 影響이 작다는 것을 示唆해 주고 있다.

3.9 未精製된 絹纖維에 대한 染色速度에 미치는 영향

Fig. 12는 Fig. 4와 동일한 染色 條件下에서 未精製된 絹纖維에 대해서 benzyl alcohol의 첨가에 따라 染色速度에 미치는 影響을 나타낸 그림이다. 정제된 견섬유와 比較하여 보면, 未精製된 絹纖維에 있어서는 染色速度 면에서 benzyl alcohol의 효과가 현저히 큼을 볼 수 있다. 그러나 精製된 絹纖維에 대한 吸着量의 差異는 未精製된 섬유에 비해 훨씬 작아졌음을 알 수 있다. 또한 주어진 염색시간에 있어서 정제된 섬유가 미정제된 섬유에 비해 훨씬 염착량이 높았다. 이러한 結果는 未精製된 絹纖維에는 wax 成分이 항상 存在하기 때문에 이러한 성분이 染料의 浸透를 妨害하고 있기 때문이라 사료된다. 또한 未精製된 絹纖維가 benzyl alcohol을 첨가함에 따라 염색속도에 미치는 영향이 큰 것은, benzyl alcohol이

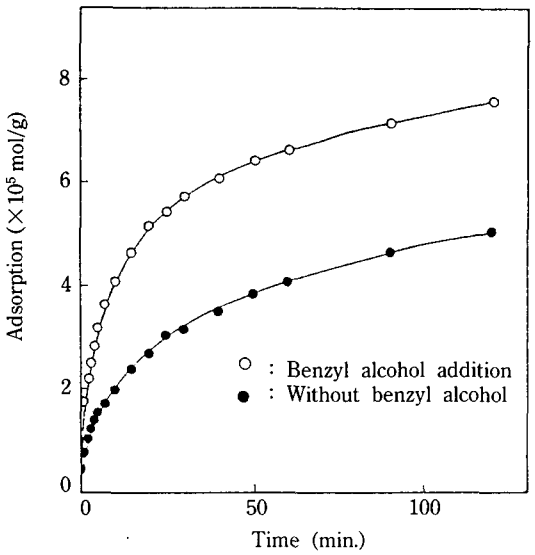


Fig. 12. Effect of benzyl alcohol on the rate of dyeing of the unpurified silk fiber.
Temperature, 60℃; Dye concentration, 5×10^{-5} mol/*l*; Benzyl alcohol concentration, 1×10^{-3} mol/*l*; Bath ratio, 1 : 200.

部分的으로 wax 成分을 溶解시켜 染料의 纖維로의 浸透를 容易하게 해주기 때문이라고 推論되며, wax 성분의 溶解에 따라 纖維構造의 弛緩도 보다 쉽게 되어 결과적으로 染料의 浸透가 용이하게 되지 않나 思料된다.

이와 같은 사실로 보아, 실제 견섬유의 염색에 있어서는 단지 정련된 絹纖維만을 사용하는 관계로 benzyl alcohol과 같은 용매를 소량 첨가해 줌에 따라 적은 염색시간에서도 보다 큰 염착 효과를 얻을 수 있다는 것을 보여주고 있다.

4. 結 論

Milling型 酸性染料인 C.I. Acid Red 114를 使用해서 絹纖維를 染色할 때 benzyl alcohol의 添加가 染色速度에 미치는 影響을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. benzyl alcohol의 添加 濃度가 增加할 수록 初期 染色速度는 빠르게 나타났으며, 濃度가 1%(o.w.f.) (10^{-3} mol/*l*)가 적당함을 알았다.
2. benzyl alcohol을 添加하면 溫度가 增加할 수록 初期 染色速度가 顯著히 增加하였다.
3. benzyl alcohol 添加區의 半染時間은 無添加區에 비해 작게 나타났다.
4. 擴散 活性化 에너지는 benzyl alcohol을 첨가할 때는 5.08 kcal/mol에 비해, 무첨가일 경우에는 3.20 kcal/mol로서 benzyl alcohol을 첨가함에 따라 높게 나타났다.
5. 染料濃度가 增加할 수록 擴散係數의 減少率은 benzyl alcohol 添加區가 상대적으로 낮게 나타났다.
6. 精製된 絹纖維에 대한 benzyl alcohol의 효과는 未精製된 絹纖維에 비해 染色速度가 빠르게 나타났다.

참고문헌

1. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", Olive and Boyd, London England (1954).
2. R.H. Peters, The Physical Chemistry of Dyeing, Textile Chemistry Vol III, Elsevier (1975).
3. 皆川基, 絹の科學, 關西衣生活研究會 (1981).
4. 黑木宣彦, 染色理論化學, 槇書店 (1966).
5. R.H. Peters, Textile Chemistry, Vol. 3, Elsevier Scientific Publication, 581-583 (1975).

6. W. Lurk. *Ang. Chem.*, **72**, 57 (1960).
7. R.H. Peters and C.B. Stevens, *Dyers*, **115**, 327 (1956).
8. W. Beal, K. Dickson, and E. Bellhouse, *J. Soc. Dyers & Col.*, **76**, 333 (1960).
9. W.C. Ingamells, R.H. Peters, and S.R. Throton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3733 (1973).
10. K.R. Makinson, *Textile Res. J.*, **5**, 360 (1976).
11. 上甲恭平, 繊維加工, **37**(2), 66 (1985).
12. J.W. Bell, P.J. Smith, and C.B. Stevens, *J. Soc. Dyers & Col.*, **11**, 398 (1972).
13. Z. Gur-Arieh, W.C. Ingamells, and R.H. Peters, *J. Soc. Dyers & Col.*, **90**, 332 (1974).
14. A.V. Hill, *Proc. Roy. Soc.*, **104B**, 65 (1928).