

<연구논문(학술)>

순수 폴리올레핀(PP/UHMWPE) 소재용 초소수성 보라색 염료의 합성

김태경[†] · 이창환

경북대학교 섬유시스템공학과

Synthesis of a Super Hydrophobic Violet Dye for Pure Polyolefin(PP/UHMWPE) Fibers

Taekyeong Kim[†] and Changwhan Lee

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received: August 16, 2013 / Revised: September 6, 2013 / Accepted: September 9, 2013)

Abstract: A new monoazo violet dye optimized for polyolefin fibers such as polypropylene and ultra high molecular weight polyethylene fibers was synthesized and its dyeability was investigated. Two hexyl groups were introduced to coupler, 2,5-dimethoxyaniline, in order to increase hydrophobicity of the dye. The maximum absorption wavelength was appeared at 580nm, which meant that the dye showed violet color. From the dyeing results at various conditions, the optimum dyeing was determined as 130°C for 1 hour with 5% owf of dyes. The good fastness ratings to washing, rubbing were obtained showing at least 4 for both fibers. Light fastness was acceptable for polypropylene fibers giving ratings 3~4. However, relatively poor light fastness was obtained in case of ultra high molecular weight polyethylene fibers showing ratings 2.

Keywords: polypropylene, UHMWPE, violet color, azo dyes, hydrophobicity

1. 서 론

폴리프로필렌(Polypropylene, PP)과 초고분자량 폴리에틸렌(Ultra High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE)과 같은 폴리올레핀 섬유소재는 최근 들어 의류를 비롯한 다양한 산업적 용도로 전개가 확대되고 있다. 그러나 많은 장점에도 불구하고 소재 특유의 극소수성과 높은 결정성으로 인해 후염법과 같은 일반적인 공정으로는 염색이 불가능하여 원착법을 사용하거나 다양한 방법을 통해 섬유를 개질하는 방법을 활용해야만 했다¹⁻³⁾.

이러한 점을 해결하기 위해 본 연구팀은 일련의 연구를 통해 이들 섬유소재에 높은 친화력을 가지는 초소수성 삼원색 염료를 시작으로 다양한 염료를 합성하여 보고하고 있다^{4,12)}.

하나의 염료군이 실용성을 가지기 위해서는 많은 선결조건이 필요하지만 그중에서도 특히 다양한 색상의 염료를 확보하는 것도 중요한 요소가 된다.

본 연구에서는 기존의 삼원색이외에 중간색의 염료들을 확보하기 위한 노력의 일환으로 적색과 청색의 중간색에 해당하는 보라색 계열의 모노아조염료를 합성하였다. 모노아조염료가 보라색을 가지기 위해서는 분광흡수패턴에 있어서 상당한 장파장 이동이 필요한데 이를 위해 커플러에 강력한 전자공여성기의 도입이 요구된다.

그러나 강력한 전자공여성기의 경우 강한 극성기인 경우가 많은데 폴리올레핀 섬유소재에 친화력을 가지기 위해서는 염료가 아주 강한 소수성을 가질 필요가 있으므로 이러한 상반된 특성을 동시에 부여하기 위해 두 개의 메톡시기(전자공여성기)를 가지는 아닐린의 질소원자에 핵실기(초소수성기)를 도입한 커플러를 별도로 합성하고 이를 사용하여 보라색의 초소수성 염료를 합성하였다. 이렇게 합성된 염료를 사용하여 다양한 조건에서의 폴리올레핀 섬유소재에 대한 염색성을 검토하고 염색물의 색상과 견뢰도 특성을 조사하였다.

[†]Corresponding author: Taekyeong Kim (taekyeong@knu.ac.kr)

Tel.: +82-53-950-5639 Fax.: +82-53-950-6617

©2013 KSDF 1229-0033/2013-09/165-171

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 소재는 개질하지 않은 순수 폴리프로필렌 섬유 편직물(130g/m²)과 초고분자량 폴리에틸렌 섬유소재인 Dyneema 60K 편직물(300g/m²)을 아세톤으로 3회 세척한 후 사용하였다. 염료의 합성 그리고 기타 실험에 사용된 시약은 모두 순도 95% 이상의 1급 시약을 사용하였다. 염료 분산에는 Didodecyldimethyl ammoniumbromide(DDDMAB)를 사용하였다.

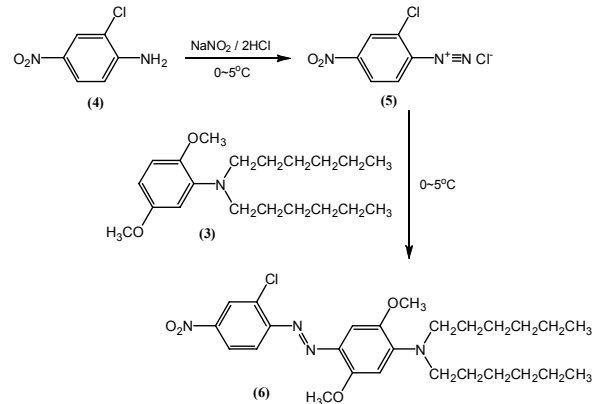
2.2 염료중간체 N,N-dihexyl-2,5-dimethoxyaniline의 합성

보라색 초소수성 모노아조염료의 합성을 위한 커플러로서 N,N-dihexyl-2,5-dimethoxyaniline을 Scheme 1에 따라 먼저 합성하였다. 2,5-Dimethoxyaniline(1) 0.01mole과 sodium bicarbonate 0.02mole을 2구 플라스크에 넣고 증류수 25ml를 첨가한다. 여기에 1-iodohexane(2) 0.02mole을 첨가한 후, 30시간 동안 reflux하여 반응시킨다. 반응이 종료된 후 n-hexane 100ml를 첨가하여 생성된 염료중간체(3)를 hexane 층으로 분리해낸다. 이때 hexane 층에는 핵실기가 하나 치환된 N-hexyl-2,5-dimethoxyaniline이 함께 포함되어 있으므로 이를 제거하기 위해 hexane과 완전혼합이 되지 않는 N,N-dimethylformamide(DMF)를 다시 100ml 첨가하여 DMF층으로 N-hexyl-2,5-dimethoxyaniline을 추출제거시키고 증류수를 사용하여 DMF를 hexane으로부터 세척해 제거시킨다. 이후 hexane층을 rotary evaporation을 통해 제거하고 진공건조하여 최종적으로 염료중간체인 N,N-dihexyl-2,5-dimethoxyaniline을 얻는다.

2.3 염료의 합성

염료의 합성은 Scheme 2에 따라 진행되었다. 선행연구를 통해서 폴리올레핀 소재에 강한 색농도와

우수한 견뢰도 특성을 보이는데 유리하게 작용한 것으로 확인된 2-chloro-4-nitroaniline(4, 0.01mole)을 디아조 성분으로 하여 0~5°C에서 일반적인 염산법에 의한 디아조화를 진행하여 디아조늄염(5)을 만들고 2.2항에서 합성한 커플러 N,N-dihexyl-2,5-dimethoxyaniline(3, 0.01mole)과 커플링 반응시켜 보라색의 초소수성 보라색염료(6)를 합성하였다.



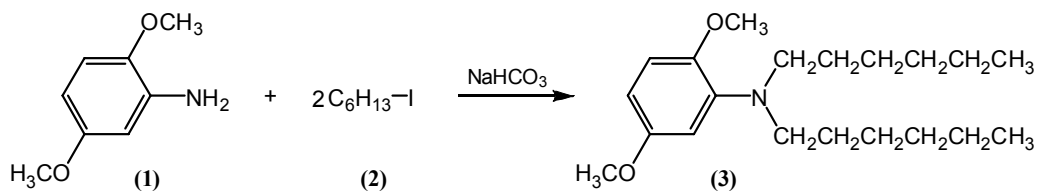
Scheme 2. Synthesis scheme of a super hydrophobic violet dye.

2.4 염료중간체 및 염료의 분석

합성된 염료중간체의 확인을 위해 질량분석(GC/MS, Agilent 7890A-5975C GC/MS)을 실시하였으며 최종 염료의 합성을 확인하기 위해서는 질량분석(GC/MS, Agilent 7890A-5975C GC/MS)을 비롯하여 핵자기공명분석(¹H-NMR, Bruker WIN-NMR) 및 원소분석(EA, Thermo-Fisher Flash 2000)을 이용하였다. 핵자기공명분석에는 TMS가 0.03% 포함된 CDCl₃를 용매로 사용하였다. 분광흡수스펙트럼분석을 위해서는 UV-Visible spectrophotometer가 사용되었다.

2.5 염료의 분산

염료를 염색에 사용하기 위해 염료를 분산시키는 과정이 필요하며, 그 과정은 아래와 같이 간이분산법을 사용하였다. 일정량의 염료를 50ml의 tetrahydrofuran(THF)에 완전히 용해시킨다.



Scheme 1. Synthesis scheme of dye intermediate N,N-dihexyl-2,5-dimethoxyaniline.

또한 일정량의 DDDMAB를 별도의 50ml의 THF에 완전히 용해시킨 후 두 용액을 혼합한다. 혼합액을 회전증발농축기를 사용하여 THF를 제거한 후에 추가로 24시간동안 진공건조시켜 용매로 사용된 THF를 완전히 제거시킨다. 이 과정에서 염료와 분산제 DDDMAB의 균일한 복합체가 형성된다. 이때 일반적으로 염료와 DDDMAB는 1:2 weight ratio가 가장 적절함을 선행연구들을 통해 확인하였으며, 본 실험에서도 이와 같은 비율로 분산되었다. 이 염료-분산제 복합체에 일정량의 물을 첨가한 후 초음파 조사장치를 사용하여 1~2시간 조사하면 DDDMAB의 분산작용에 의한 염료의 균일하고 안정한 염료분산액이 형성된다. 이 염료분산액을 염색에 사용하였으며, 욕비에 따라 필요한 양의 물이 첨가되었다.

2.6 염색

기본적으로 순수 폴리프로필렌 및 초고분자량 폴리에틸렌 섬유 1.0g을 앞서 제조한 염료 분산액을 사용하여 순수 염료 5% owf를 기준으로 욕비 1:50의 조건으로 130°C에서 1시간 동안 염색하였다. 필요에 따라 염색조건은 변화되었으며, 염색이 끝난 후 sodium hydrosulfite 2g/l와 sodium hydroxide 2g/l, 그리고 비이온계면활성제 5g/l를 사용하여 70°C에서 10분간 환원 세정하였다.

2.7 염색물의 색상강도 측정

측색기를 이용하여 가시광선 파장범위(400~700nm)에서 10nm 간격의 단파장 표면반사율을 측정한 후 Kubelka-Munk식(식1)을 이용하여 겉보기 농도 값을 나타내는 K/S값을 산출하고, 이 K/S값에 시감분포에 따른 색상별 자극치를 각 파장별로 적용하여 합산한 f_k value(식2)를 본 연구에서는 색상강도로 나타내었다¹³⁻¹⁵⁾. 염색물의 반사율을 얻기 위해 측색기 Konica-Minolta CM-3600d spectrophotometer를 사용하여 D65 광원 10° 관찰자 시야각의 조건으로 측정하였다.

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

K : Absorption coefficient
 S : Scattering coefficient
 R : Reflectance

$$f_k = \sum_{\lambda = 400}^{700} (K/S)_{\lambda} (\bar{x}_{\lambda} + \bar{y}_{\lambda} + \bar{z}_{\lambda}) \dots\dots\dots (2)$$

\bar{x} : Tristimulus value of blue
 \bar{y} : Tristimulus value of green
 \bar{z} : Tristimulus value of red
 λ : Wavelength

2.8 견뢰도 조사

염료농도 5% owf, 염색시간 1시간, 염색온도 130°C의 염색조건으로 염색 및 환원세정한 후, 염색된 시료에 대해 표준화된 방법으로 세탁(KS K ISO 105-C06 A1S), 마찰(KS K 0650), 일광(KS K ISO 105-B02)견뢰도 테스트를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중간체 N,N-dihexyl-2,5-dimethoxyaniline의 합성 및 분석

앞서 설명한 바와 같이 중간색의 하나인 보라색을 나타내면서 동시에 초소수성을 부여하기 위한 중간체 N,N-dihexyl-2,5-dimethoxyaniline을 합성하였다. Sodium bicarbonate를 촉매로 2,5-dimethoxyaniline에 2개의 hexyl기를 도입하기 위해 1-iodohexane을 반응시켜 중간체를 얻었다. Hexyl기를 치환기로 선택한 이유는 수차례의 선행연구결과 hexyl기가 두 개 치환되는 경우 폴리올레핀 섬유에 대한 염착성도 높고 세탁견뢰도 특성도 가장 우수하였기 때문이다. 얻어진 중간체를 확인하기 위해 질량분석을 실시하였으며 그 결과를 Figure 1에 나타내었다.

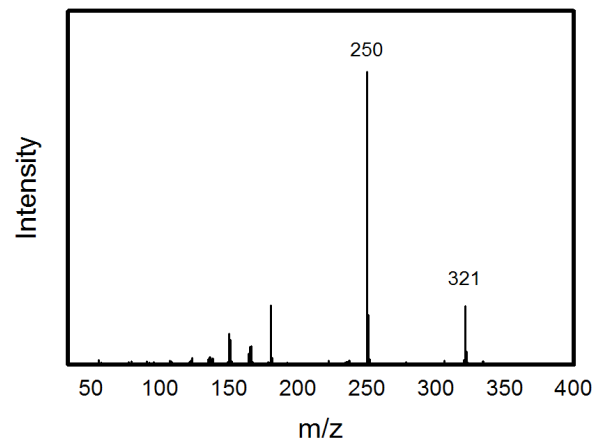


Figure 1. Mass analysis of dye intermediate N,N-dihexyl-2,5-dimethoxyaniline.

Figure 1에 의하면 중간체의 exact mass인 m/z 321에서 molecular ion peak이 나타났으며, 이와 함께 m/z 250에서 base peak이 관찰되었다. 이 base peak은 두 개의 hexyl기 중 어느 한쪽에서 α -cleavage에 의해 pentyl기가 질량분석과정에서 떨어져 나가서 생긴 것으로서 긴 알킬치환기를 가지는 유기화합물에서 일반적으로 관찰되는 현상이다. 따라서 두 개의 hexyl기가 치환된 중간체가 예상대로 잘 합성되었음을 확인하였다.

3.2 염료의 합성 및 분석

선행연구결과들을 통해서 선정된 디아조 성분인 2-chloro-4-nitroaniline과 3.1항에서 합성한 중간체를 커플러로 사용하여 보라색의 초소수성 염료를 Scheme 2와 같이 합성하였다. 합성된 염료의 구조 확인을 위해서 질량분석(MS), 핵자기공명분석($^1\text{H-NMR}$), 그리고 원소분석(EA)이 실시되었다.

Figure 2의 MS 분석결과를 보면, 예상염료의 exact mass인 m/z 504에서 염료의 molecular ion peak이 관찰되고 동시에 중간체의 경우와 유사하게 α -cleavage에 의한 m/z 433에서 base peak이 관찰되었다. 또한 합성된 염료의 탄소, 수소, 질소에 대한 원소분석결과를 실시하였다. 기대되는 구조로 인한 원소분석의 예측치(탄소 61.8%, 수소 7.4%, 질소 11.9%)와 실제분석치(탄소 62.7%, 수소 7.6%, 질소 11.0%)가 양호하게 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 구조 분석을 위한 마지막 결과로서 $^1\text{H-NMR}$ 의 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3의 결과를 보면, 치환된 hexyl기의 aliphatic proton에 의한 peak들이 shielding 영역인 약 1.5~3.5 ppm에서 나타나고, methoxy기의 methyl proton에 의한 peak이 약 4 ppm, 그리고 벤젠환의 aromatic proton에 의한 peak들이 deshielding 영역인 약 6~8 ppm에서 잘 나타나고 있는 것을 확인하였다. 이들 분석 결과들을 종합해 보면, 본 연구에서 설계한 염료가 예상대로 잘 합성되었음을 알 수 있다.

Figure 4는 합성된 보라색 초소수성 염료의 분광 흡수스펙트럼을 나타낸 것으로서 최대흡수파장이 약 580 nm에서 나타나므로 예상대로 보라색의 색상을 가짐을 확인할 수 있다.

3.3 염색조건별 염색특성

합성된 보라색 초소수성 염료의 폴리프로필렌 및 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 대한 각종 조건별

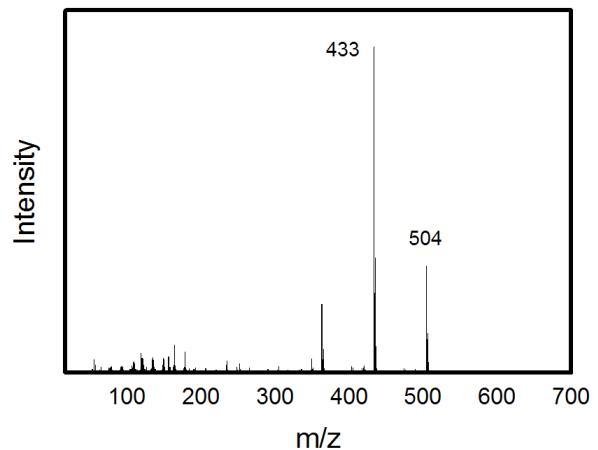


Figure 2. Mass analysis of the super hydrophobic violet dye.

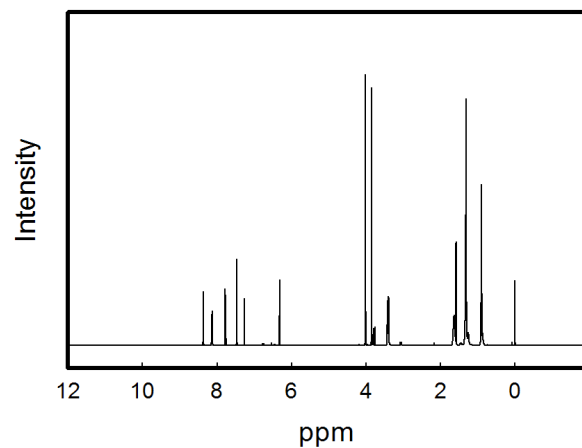


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ analysis of the super hydrophobic violet dye.

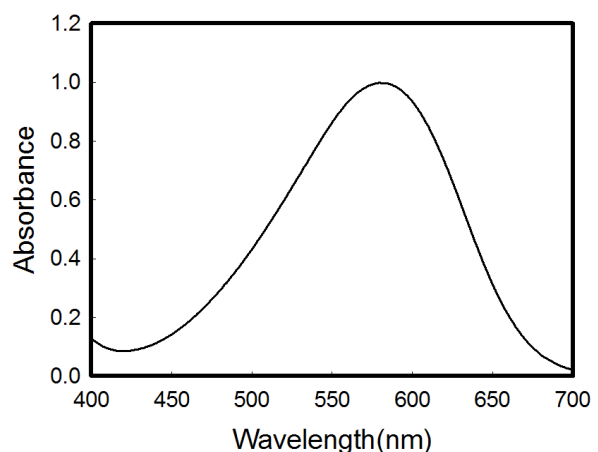


Figure 4. UV-Vis. spectrum of the super hydrophobic violet dye.

염색성을 조사하였다. 우선 염색온도별 염색성을 조사한 결과를 Figure 5에 나타내었다.

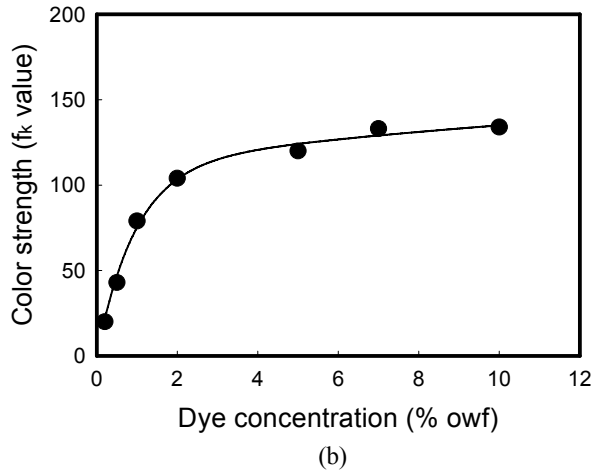
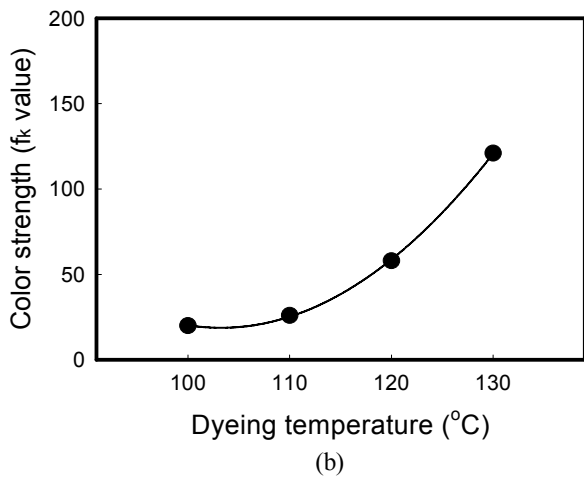
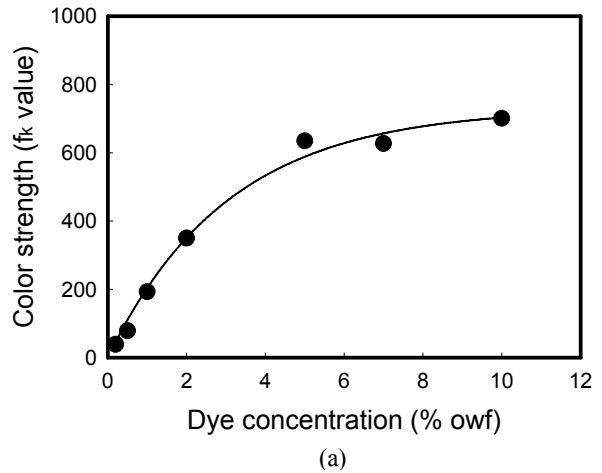
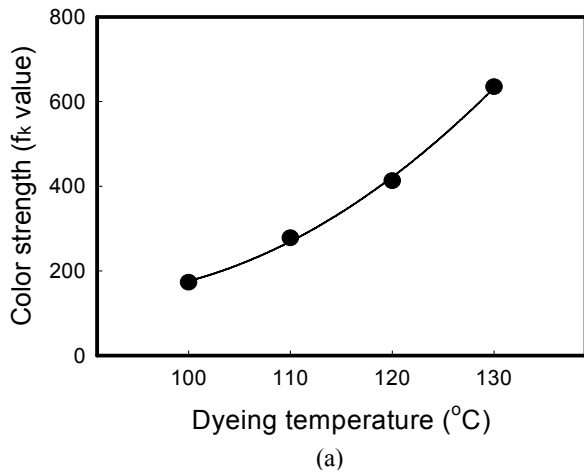


Figure 5. Effect of dyeing temperature on color strength of pure PP(a) and UHMWPE(b) fabrics dyed with 5% owf of dye for 1 hours.

Figure 6. Build-up property of the violet dye onto pure PP(a) and UHMWPE(b) fabrics at 130°C for 1 hours.

염색온도가 100°C에서 130°C로 증가됨에 따라 두 종류의 섬유 모두에 있어서 염착성이 증가하여 염색물의 색상이 진해지는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 일반적인 것으로 특이한 점은 없으며 상용화 가능성을 고려하면 일반적인 고압염색온도인 130°C를 최적염착온도로 설정하는 것이 타당할 것으로 생각된다. 폴리프로필렌 섬유에 비해서는 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 대한 염착성이 낮게 나타나는 것은 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 결정성이 더욱 높기 때문으로 생각된다.

Figure 6에 염료의 build-up 특성을 보여주는 염료 농도별 염착성을 나타내었다. 염료농도는 순수염료 기준으로 0.2~10% owf까지를 사용하였으며, 염색온도와 시간은 130°C, 1시간으로 하였다. 폴리프로필렌 섬유의 경우 약 5% owf까지 색상강도가 증가다가 그 이상의 농도에서는 완만해지는 양상을 보

이고 있으며, 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 경우에는 약 3~4% owf 이상의 농도에서 완만해지는 경향을 보였다. 이는 분산제가 다량 포함되어 있는 일반 분산염료와 비교하면 약 6~10% owf까지 색상강도의 증가가 나타나는 것으로 양호한 합성된 염료가 양호한 build-up 특성을 보이는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 이어지는 실험에서는 5% owf를 최적 염료농도로 결정하여 사용하였다.

시간에 따른 염착성을 조사하여 Figure 7에 나타내었다. 폴리프로필렌 섬유의 경우 130°C에서 약 30분만에 평형염착량에 도달한 것을 확인할 수 있다. 그러나, 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 경우에는 약 2시간까지는 염착량이 비교적 급격히 증가하고 그 이상의 시간에서도 약 5시간까지는 완만하게 증가함으로 보이고 있다. 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 평형염착량 도달시간이 길어지는 이유는 이 섬유의 초고결정성 때문으로 염색온도에서 구조의 지

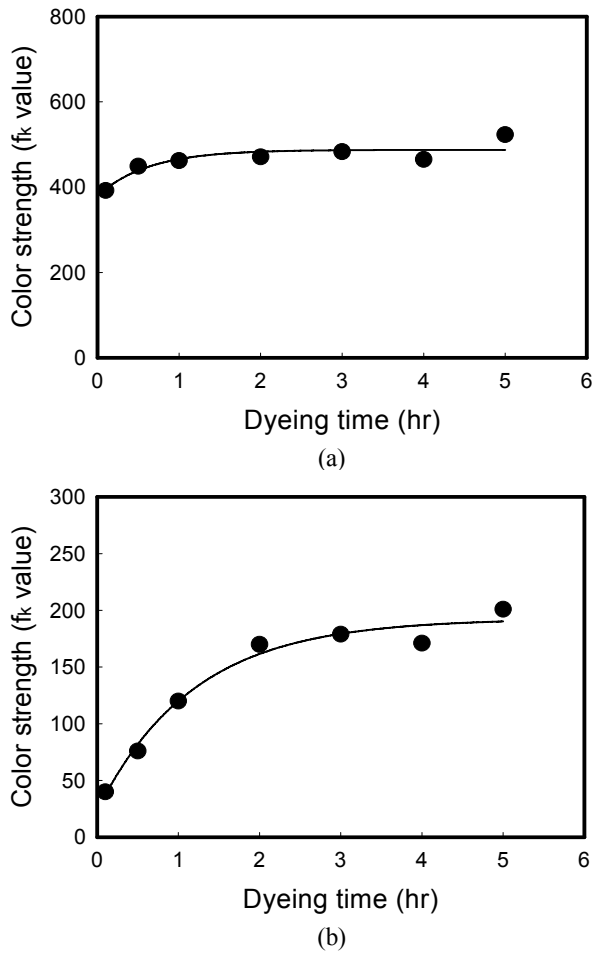


Figure 7. Dyeing rate of 5% owf of the violet dye onto pure PP(a) and UHMWPE(b) fabrics at 130°C.

속적인 이완으로 인해 염료의 침투가 느리지만 계속해서 일어나기 때문에 생각되며 이는 선행연구에서도 유사한 결과를 보였다. 그러나 실용화의 가능성을 고려하면 염색시간은 1~2시간 정도가 바람직할 것으로 생각된다.

3.4 염색물의 색채값

본 연구의 목적 중의 하나는 삼원색 이외의 중간 색종 보라색의 염료를 합성하는 것이므로 염색물 색상을 조사하였다. 5% owf의 염료로 130°C에서 1시간 염색한 폴리프로필렌과 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 염색물의 색채값을 기존에 보고된 삼원색(황색, 적색, 청색)과 함께 xy 표색계로 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에서 알 수 있는 바와 같이 폴리프로필렌과 초고분자량 폴리에틸렌 섬유 모두 전형적인 보라색의 영역에 위치하는 것으로 보아 계획한 색상이 잘 얻어진 것으로 생각된다.

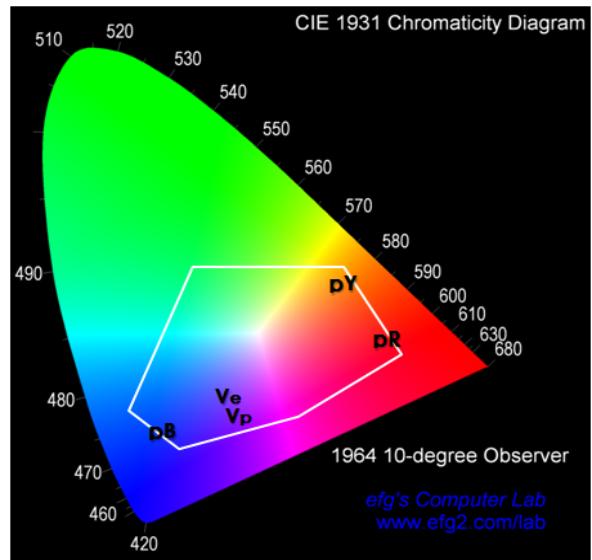


Figure 8. Color coordination of pure PP(Vp) and UHMWPE-(Ve) fabrics dyed with 5% owf of the violet dye at 130°C for 1 hour. pY, pR, pB : primary yellow, red and blue dye (from previous studies).

3.5 견뢰도 분석

합성된 염료 5% owf로 130°C에서 1시간 염색한 폴리프로필렌과 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 견뢰도를 조사하여 Table 1에 나타내었다. 세탁과 마찰견뢰도의 경우에는 모두 최저 4급 이상의 견뢰도를 보임으로써 우수한 결과를 보이고 있다. 일광견뢰도의 경우에는 폴리프로필렌 섬유에서는 3~4급으로 양호한 결과를 보이고 있으나 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 있어서는 다소 낮은 2급을 보이고 있다. 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 대한 일광견뢰도 향상과 관련된 추가 연구가 필요하다고 생각된다.

Table 1. Color fastness of pure PP and UHMWPE fabrics dyed with 5% owf of the violet dye at 130°C for 1 hour

Color fastness	Fibers			
	PP	UHMWPE		
Washing	Staining	Change in color	4~5	4~5
		Acetate	4	4
		Cotton	4~5	4~5
		Nylon	4	4
		Polyester	4~5	4~5
		Acrylic	4~5	4~5
		Wool	4~5	4~5
Rubbing	Staining	Dry	4~5	4~5
		Wet	4~5	4~5
Light	Change in color	3~4	2	

4. 결 론

순수 폴리프로필렌 및 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 높은 친화력을 가지는 삼원색 이외의 염료를 합성하기 위해 보라색을 가지는 염료를 합성하였다. 보라색의 색상과 동시에 초소수성을 부여하기 위해 새로운 커플러인 N,N-dihexyl-2,5-dimethoxyaniline을 합성하고 이를 이용하여 염료를 합성하였으며 염료의 분광흡수스펙트럼과 염색물의 색상분석을 통해 보라색의 염료가 잘 합성되었음을 확인하였다.

조건별 염색특성을 조사한 결과 130℃, 1시간, 5% owf의 염료농도가 최적조건으로 결정되었다. 염색물의 견뢰도 특성을 조사한 결과 세탁과 마찰 견뢰도는 최소 4급 이상으로 우수한 결과를 보였으며, 일광의 경우에는 폴리프로필렌 섬유가 3~4급으로 양호한 결과를 보였지만 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에는 2급으로 다소 낮은 결과를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2013학년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. I. S. Cho, D. S. Jang, B. Y. Seo, S. J. Park, K. M. Cho, and Y. B. Shim, "Practical Dyeing", Hyungseul Publish Co., pp.397-399, 2000.
2. M. Ahmed, "Polypropylene Fibers - Science and Technology", Elsevier Scientific Publishing Co., New York, pp.462-501, 1982.
3. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Wiley-Interscience, New York, pp.497-498, 1984.
4. T. K. Kim, S. H. Yoon, J. P. Hong, H. J. Kim, and J. S. Bae, Coloration of Pure Polypropylene Fiber with Super Hydrophobic Dyes, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **18**(5), 30(2006).
5. T. K. Kim, J. S. Jung, S. H. Yoon, M. K. Kim, and Y. A. Son, The Coloration Properties of Alkyl-substituted Anthraquinoid Dyes for Pure Polypropylene Fiber, *Textile Coloration and Finishing (J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **19**(6), 28(2007).
6. T. K. Kim, J. S. Jung, S. I. Son, S. H. Yoon, M. Kim, and J. S. Bae, Synthesis and Application of Alkyl-substituted Disazo Yellow Dyes for Unmodified Polypropylene Fiber, *Fibers and Polymers*, **9**(5), 538(2008).
7. T. K. Kim, J. S. Jung, K. J. Jang, S. H. Yoon, and M. K. Kim, Synthesis and Application of Alkyl-substituted High Chroma Yellow Dyes for Unmodified Polypropylene Fiber, *Fibers and Polymers*, **10**(2), 148(2009).
8. T. K. Kim, K. J. Jang, and S. H. Jeon, Calculation and Analysis of Hydrophobicity of the Dyes Synthesized for Unmodified Polypropylene Fibers Using Molecular Descriptors, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **21**(5), 21(2009).
9. T. K. Kim, K. J. Jang, and S. H. Jeon, Synthesis of Red Disperse Dyes with Various Diazo Components and Coloration of Unmodified Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing (J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **22**(1), 1(2010).
10. T. K. Kim, K. J. Jang, and S. H. Jeon, Synthesis and Application of Alkyl-substituted Red Dyes for Unmodified Polypropylene Fiber, *Fibers and Polymers*, **12**(2), 174(2011).
11. D. S. Kwak and T. K. Kim, Synthesis of Diamino-anthraquinoid Blue Disperse Dyes Having Alkyl Substituents Longer Than Pentyl Group and Their Dyeability Toward Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **24**(2), 106(2012).
12. D. S. Kwak and T. K. Kim, Dyeing of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers with Diamino-anthraquinoid Blue Disperse Dyes Having Linear Alkyl Substituents, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dye. and Finish.)*, **24**(3), 180(2012).
13. H. G. Völz, "Industrial Color Testing, Fundamentals and Techniques", VCH, New York, pp.93-98, 1995.
14. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Wiley-Interscience, New York, pp.566-569, 1984.
15. W. Baumann, B. T. Groebel, M. Kraye, H. P. Oesch, R. Brossman, N. Kleinmeier, and A. T. Leaver, Determination of Relative Colour Strength and Residual Colour Difference by Means of Reflectance Measurements, *JSDC.*, **103**, 100(1987).