

〈研究論文(學術)〉 “이 논문은 1994년도 전남대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.”

과산화조제에 의한 면직물의 저온표백에 관한 연구

최철호 · 이찬민

전남대학교 사범대학 가정교육과
(1996년 2월 20일 접수)

A Study on the Low Temperature Bleaching of Cotton with Peroxygen Boosters

Chul Ho Choi and Chan Min Lee

Dept. of Home Economic Educat., Chonnam National Univ., Kwangju, Korea
(Received February 20, 1996)

Abstract—Peroxodisulfates are being developed as low temperature bleaching agents for cotton fabrics to save the thermal energy. In this research we used the color difference meter to determine the whiteness which peroxide booster will possibly make an effect on cotton fabric at the low temperature process using consist of temperature with different conditions agents, such as sodium hydroxide, sodium peroxodisulfate and potassium peroxodisulfate.

The peroxide bleaching follows a laboratory experiments, using a statistical plan for three variables: the concentrations of hydrogen peroxide and sodium hydroxide and the temperature of bathing.

The purpose of this research was to use the response surface analysis method to evaluate the relative importance of factors providing optimum whiteness.

A ridge analysis of the data on whiteness response results in 3-D response surface diagrams for optimizing the concentrations of hydrogen peroxide and sodium hydroxide at about 42~52°C.

1. 서 론

면직물의 전처리 가공은 주로 호발, 정련 및 표백 등의 세단계 습식공정으로 이루어져 있다. 이를 습식공정에서 사용되는 조제들은 대체로 효소, 수산화나트륨, 차아염소산소다, 과산화수소 등으로서 대체적으로 이를 조제들은 반응시 상당한 열에너지를 필요로 한다. 이중에서 특히 많은 열에너지가 소모되는 정련과 표백은 여러 가지 공정 관리가 요구되는 부분이다.

현재 대다수 섬유산업체에서는 수산화나트륨을 정련제로 과산화수소를 표백제로 사용해 오고 있는데, 절약형 열에너지를 공정을 개발하여 에너지

효율의 극대화를 이룬다면 이보다 다행스러운 일이 없을 것이라 사료된다.

세계 각 분야의 산업체들이 제품의 부가가치와 경제적 이윤추구를 위해서 혼신의 힘을 다하고 있는 시점에서, 면섬유가공업체의 표백공정에서 소모되는 열에너지를 줄일 수 있다면 면제품의 생산원가를 낮출 수 있고, 품질의 고급화도 이를 수 있어 면섬유제품의 시장경쟁력을 한층 더 높힐 수 있을 것이다.

그동안 여러 연구자들에 의해서 고려되어 온 면섬유표백 효율화 방법으로는 표백공정에서 생성물에 필요한 활성화조제를 첨가해 주어 주반응온도를 낮출 수 있는 열에너지 절약방법과 가공효과

를 증폭시키기 위하여 일종이상의 예비표백을 실행하는 방법 등을 들 수 있다¹⁰⁾.

그 예로 연구자들은 표백을 활성화하기 위해서 표백시에 Sodium persulfate나 Potassium perphosphate 등의 과산화제를 표백보조제로 사용하였으며, 한편에서는 Sodium hypochlorite 등의 표백제로 전처리 해주거나, 호발공정에서 효소처리를 하므로서 표백효율을 극대화하는 가공법을 연구하고 발표하였다⁶⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 전자의 연구경향에 상응하는 방법인 에너지 절약형으로 과산화수소표백시에 과산화 증폭제를 적정농도로 첨가 해줌으로서 공정에 요구되는 최적의 표백조건과 저온화표백반응을 유도하므로서 이를 결과를 실험통계학적 분석법으로 추정하고자 한다.

본 연구에서도 저온상태에서 과산화수소를 사용하여 면직물 표백을 완성하고자 Sodium peroxodisulfate나 Potassium peroxodisulfate 등의 과산화 조제 등을 첨가하였다.

면직물의 표백효율은 색차계를 이용하여 비교, 분석하였고, 실실험치와 통계학적인 실험치를 접목시켜 최적의 표백조건을 찾기 위하여 반응표면 분석법을 이용하였다. 이 분석은 과산화활성제의 종류와 농도, 온도의 실험데이터를 근거로 하여 얻은 반응표면을 이차식으로 근사하여 적합하였으며 이에 따라 최적표백반응 값으로 나타나는 독립변수를 기준으로 하여 반응최적조건을 찾았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

본 연구에서는 직물의 밀도(yarns/inch)가 64×55로 구성된 면100% 평직물(브로드)을 20×20cm 크기로 준비하여 호발하고 정련하였으며, 건조기에서 건조되어 데시케이터에서 상온 보관되어 사용되었다.

2.1.2 시약

본 연구에서는 특급시약의 과산화수소(함량: min. 30%)와 Sodium peroxodisulfate 및 Potas-

sium peroxodisulfate이며, Sodium hydroxide는 1급시약, Magnesium sulfate anhydrous는 순정특급시약, Sodium silicate와 Triton X-100은 화학용을 사용하였다.

2.2 실험조건

본 연구에서는 4가지 요인별로 실험하였는데, 첫째: 과산화수소 농도(20W/V%)를 각각 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2%로 하였다.

둘째: Sodium peroxodisulfate(25W/V%) : 각각 0.4, 1%로 하였으며 Potassium peroxodisulfate(2W/V%)의 경우에는 0.4%로 정하였다.

셋째: Sodium hydroxide 농도(W/V%)를 각각 1.5, 3.25, 5%로 하였다.

넷째: 표백온도로서 각각 25, 35, 45, 60°C로 하였다.

2.3 면직물의 표백

각 표백 조건에서 실험하기 전에 시료들을 건조기에서 65°C로 24시간 건조한 다음, 진공 데시케이터로 옮겨 48시간 방치한 상태에서 곧 바로 각 시료들은 화학저울에서 측량하여 무게를 정하였다.

진탕항온조에서 각 조건들의 시약을 Micropipette를 사용하여 아래와 같은 순서로 투여하였으며 용비는 20:1로 하였다.

시약투여는 ① Sodium dodecyl sulfate, ② Na₂SiO₃, ③ MgSO₄, ④ Triton X-100, ⑤ Peroxodisulfate, ⑥ NaOH, ⑦ H₂O₂순서로 하고, 미리 종류수에서 포화 습윤시킨 시료를 마지막으로 넣고 각각의 온도별로 표백시켰다.

2.4 표백면직물의 백도(Hunter Whiteness)측정

각 실험조건에서 표백된 면직물의 백도(Hunter whiteness, W)는 식 (1)로 계산하였으며 색좌표 L, a, b 값은 No.600-UC-1 Color & Color difference meter(Japan)로 측정되었다.

$$W = 100 - [(100 - L)^2 + (a^2 + b^2)]^{1/2} \quad (1)$$

$$L = 100Y^{1/2}$$

$$a = 175(1.02X - Y)/Y^{1/2}$$

$$b = 70(Y - 0.897Z) / Y^{1/2}$$

여기서 X, Y, Z값은 색차계가 X, Y, Z전기회로에 의해서 관통하는 전류값으로서, 이 값은 CIE에서 인정하는 기준관측자의 색에 대한 분광감도로 설명할 수 있으며, CIE표색계의 X, Y, Z에 해당되는 값이다.

2.5 표백결과의 반응표면분석

본 연구에서는 표백 실험된 3가지 조건을 독립 변수 : X로 하고, Whiteness를 반응변수 : Y로 하여 실험결과를 식(2)의 반응다항2차모형으로 적합하여 Y값이 달라지는 값을 예측하였다.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{j < j'} \beta_{jj'} X_j X_{j'} \quad (2)$$

또한 각 실험결과를 분석할 때에 정준분석과 능선분석의 결과를 보다 정확하게 분석하고 각 요인 변수간의 중심과 척도를 서로 같게 하기 위하여 먼저 요인 변수를 부호화 하였다.

부호화 된 값을 구하는 공식은 식(3)과 같다.

$$(부호화된 값) = \frac{(원래 값) - M}{S} \quad (3)$$

여기서 M은 최대값과 최소값의 평균이며 S는 최대값에서 최소값을 뺀 값의 절반이다.

정준분석에 의하여 최대점과 최소점, 안장점, 능선분석등으로 판정하고 나면 각 요인변수 중에서 안장점으로 판명되거나, 반응표면이 능선형태로 나타날 수 있으므로 능선분석을 실행하여 정성점을 구하였다.

반응표면분석 실험결과는 과산화활성제의 종류와 농도, 온도의 실험데이타를 근거로 하여 얻은 값으로 반응표면을 형성시키며, 이를 다항이차식으로 근사하여 적합한 다음에 최적표백반응을 도출해 주므로서 최적의 표백조건을 찾았다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 RSREG(Response Surface Analysis by Least-Squares Regression) 절차에 의하여

전술한 실험변인으로 호발, 정련, 표백처리된 면직물에 대한 온도, 과산화수소와 수산화나트륨의 농도들의 부호값을 Table 1에 나타냈다.

Table 1에 나타낸 시약들은 표백에 사용한 그 외의 시약종으로 Potassium peroxodisulfate 또는 Sodium peroxodisulfate, Triton X-100, Sodium silicate, Magnesium sulfate, Sodium dodecylsulfate 등이다.

Table 1. Factors and their levels

Factors	Label				
	-1	0	1	2	2.5
Temperature(°C), X ₁	25	35	45	60	
Conc. of H ₂ O ₂ (%), X ₂	0.5	0.75	1	1.5	2
Conc. of NaOH(%), X ₃	1	3	5		
Triton X-100=0.1%, Sodium silicate=1.5%, Magnesium sulfate=0.2g/l, Sodium dodecyl sulfate=0.8%, Potassium peroxodisulfate=0.4% or Sodium peroxodisulfate=0.4, 1%					

Table 2는 본 연구에서 실험된 180개의 실험데이터를 회귀방정식에 적합하여 얻은 반응표면계수값들이다. 표백에 대한 계수치들은 모든 통계 값에 매우 긍정적인 공현을 하는 것으로 나타나고 있으며, 각 과산화 조제들은 서로 비슷한 경향을 가졌다. 각 조건에서 갖는 유의확률이 0이므로 극히 유의한 회귀관계를 갖는 것으로 판단하였다. 또한 Table 2에 결정계수가 0.692와 0.638등으로 나타나고 있는 것으로 보아서 가정한 반응 모형이 비교적 잘 적합한 것으로 사료된다.

표백효과에 영향을 미치는 변수들을 고찰해 보면 아주 작은 차이 이었지만 β_1 과 β_2 의 값이 양의 값으로 β_3 은 음의 값으로 나타났다.

처리온도(β_1)가 높을수록 효과적인 과산화 조제는 Potassium peroxodisulfate로 나타났으며, 전반적으로 수산화나트륨(β_3) 영향은 과산화 조제의 농도가 다소 높을 때는 농도의 증가에 따라 다소 긍정적인 영향을 미치나 그 외는 그렇지 못했다. 또한 온도나 과산화 수소 농도, 수산화나트륨 농도를 지금보다 더 높였을 때에는, $\beta_{11\sim33}$ 의 값이 음의 값을 갖는 것으로 보아서, 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Table 2. Coefficient of the response surface for variable Y

Regression equations :

$$\text{Whiteness, } Y_1 = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3$$

	Significant Coefficient		
	Na ₂ S ₂ O ₈ : 0.4 %	Na ₂ S ₂ O ₈ : 1 %	K ₂ S ₂ O ₈ : 0.4 %
β ₀	78.610	78.378	78.353
β ₁	0.374	0.381	0.449
β ₂	0.219	0.130	0.088
β ₃	-0.194	0.028	-0.023
β ₁₁	-0.124	-0.090	-0.155
β ₂₂	-0.098	-0.022	-0.013
β ₃₃	-0.101	-0.043	-0.040
β ₁₂	-0.027	0.003	-0.056
β ₁₃	-0.026	0.066	0.012
β ₂₃	-0.083	-0.039	-0.046
MSE	0.321	0.273	0.384
R ²	0.638	0.692	0.501
F-ratio	9.405	11.926	5.311
Prob>F	0.000	0.000	0.000

Table 3. Canonical analysis of response surface with peroxygen boosters

Predicted value at stationary point.			
79.260			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 0.4\%$			Eigenvectors
Eigenvalues	Temp.	H ₂ O ₂ conc.	NaOHconc.
-0.0741	-0.0257	-0.3834	0.9232
-0.2353	-0.2780	0.8899	0.3618
-0.3929	0.9602	0.2473	0.1295
Predicted value at stationary point.			
80.1350			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 1\%$			Eigenvectors
Eigenvalues	Temp.	H ₂ O ₂ conc.	NaOHconc.
-0.0082	-0.1792	-0.5842	0.7916
-0.0696	-0.1440	0.8115	0.5663
-0.2896	0.9732	0.0125	0.2295
Predicted value at stationary point.			
78.674			
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8, 0.4\%$			Eigenvectors
Eigenvalues	Temp.	H ₂ O ₂ conc.	NaOHconc.
0.0101	-0.1337	0.8014	-0.5830
-0.0657	-0.0833	0.5771	0.8124
-0.4875	0.9875	0.1572	-0.0104

Table 3은 과산화조제들의 표백효과 반응표면 분석에 따른 정준분석의 결과이다. 요인변수에 따라 전체적인 행렬 고유값이 Sodium peroxodisulfate의 경우에는 최대점으로 Potassium peroxodisulfate는 안장점으로 나타났다. 여기서 수산화나트륨과 과산화수소농도 및 처리온도의 고유벡터를 살펴보면

Sodium peroxodisulfate 경우에 수산화나트륨 벡터가 양의 값을 나타내고 있다. 이는 수산화나트륨 농도가 가장 낮을 때에 표백효과가 좋게 나타난다는 결과로 해석된다. 반면 Potassium peroxodisulfate는 안장점으로 나타났다. 과산화수소 농도가 표백에 미치는 정상점이 최소점으로 나타난 것은

Table 4. Estimated ridge of maximum response for variable MBT with peroxygen boosters

Peroxygen Booster, %	Coded Radius	Estimated Response	Standard Error	Uncoded Factor Values		
				Temp.	H ₂ O ₂ conc.	NaOH conc.
Na ₂ S ₂ O ₈ , 0.4	0.0	78.895	0.104	42.500	1.250	3.000
	0.1	78.935	0.104	43.664	1.277	2.869
	0.2	78.972	0.104	44.648	1.305	2.720
	0.3	79.005	0.103	45.464	1.333	2.557
	0.4	79.035	0.101	46.138	1.361	2.384
	0.5	79.063	0.099	46.697	1.390	2.206
	0.6	79.088	0.098	47.166	1.419	2.024
	0.7	79.111	0.096	47.565	1.448	1.839
	0.8	79.133	0.096	47.098	1.477	1.654
	0.9	79.153	0.098	48.208	1.505	1.467
	1.0	79.170	0.102	48.472	1.534	1.280
Na ₂ S ₂ O ₈ , 1	0.0	78.673	0.089	42.500	1.250	3.000
	0.1	78.718	0.089	44.097	1.279	2.975
	0.2	78.758	0.089	45.616	1.313	2.932
	0.3	78.794	0.088	47.030	1.353	2.871
	0.4	78.827	0.087	48.317	1.397	2.791
	0.5	78.857	0.086	49.466	1.445	2.692
	0.6	78.885	0.085	50.482	1.496	2.579
	0.7	78.912	0.085	51.379	1.548	2.455
	0.8	78.937	0.084	52.178	1.602	2.323
	0.9	78.961	0.085	52.897	1.654	2.184
	1.0	78.984	0.088	53.550	1.707	2.041
K ₂ S ₂ O ₈ , 0.4	0.0	78.623	0.125	42.500	1.250	3.000
	0.1	78.652	0.125	44.209	1.262	2.970
	0.2	78.671	0.124	45.863	1.275	2.911
	0.3	78.681	0.123	47.172	1.302	2.764
	0.4	78.687	0.122	47.489	1.369	2.536
	0.5	78.691	0.119	47.362	1.443	2.347
	0.6	78.694	0.117	47.159	1.514	2.187
	0.7	78.698	0.115	46.936	1.582	2.040
	0.8	78.701	0.115	46.707	1.647	1.902
	0.9	78.705	0.116	76.475	1.712	1.769
	1.0	78.709	0.121	46.241	1.776	1.639

Potassium peroxodisulfate이며 Sodium peroxodisulfate는 안장점으로 나타났다. 처리 온도가 미치는 영향은 두 과산화 조제를 불문하고 안장점으로 나타났다. 이에 따른 실험결과분석은 앞으로 제시할 그림에서 사고되어질 것이다.

앞의 통계분석에서 일부의 실험데이터가 정상점이 최소점과 안장점으로 나타남에 따라서 보다 구체적인 단일 최적점을 찾기 위하여 여기서 실험된 표백결과들에 대하여 능선분석을 실시하였다.

Table 4는 과산화 조제들에 따른 안장형태의 반응표면분석 결과를 나타냈다. 이와 같은 능선분석결과로 미루어 보아, 면직물의 백색도를 약 78.5~79를 유지하고자 할 때에, Sodium peroxodisulfate : 0.4%의 경우에는 수산화나트륨 : 약 1.3~3% 이하, 과산화 수소 : 약 1.25~1.53%, 처리온도 : 약 42.5~48.5°C로, Sodium peroxodisulfate : 1%의 경우에는 수산화나트륨 : 2.04~3% 이하, 과산화수소 : 1.25~1.7%, 처리온도 : 42.5~53.3°C로, Potassium peroxodisulfate : 0.4%의 경우는 수산화나트륨 : 약 1.64~3% 이하, 과산화수소 : 1.25~1.78%, 처리온도 : 42~46°C 등으로 각각 추정되었다.

다음에 도시한 Fig. 1부터 6은 실험결과를 전체적으로 쉽게 분석하기 위하여 특별히 통계적 기법으로 그려진 그림이다.

이 삼차원 표면도는 180개의 실험데이터에 반응표면분석을 적용하여 회귀식을 산출한 다음 적합된 함수에 의거하여 격자 좌표 데이터를 산출하여 그려낸 반응 표면도이다.

Fig. 1, 2, 3은 Hunter 백색도에 대한 과산화수소의 농도와 온도의 영향을 과산화 조제의 농도와 종류별로 나타냈다. 각각의 peroxodisulfate 조건에서 면직물의 백색도는 과산화 수소의 농도와 온도가 증가함에 따라서 증가 하였다. 특별히 Sodium peroxodisulfate 0.4%의 경우에는 온도 25°C에서부터 꾸준히 백색도가 증가하다가 50°C 부근에서 감소하였으며, 그때에 과산화수소 최고소모농도는 약 1~1.75%로 나타났다.

Sodium peroxodisulfate 1%의 경우는 과산화 조제의 영향이 두드러지게 나타나 보이는 반응표면적을 갖는 것으로 나타났으며, 전체적으로 처리온도 55°C까지 꾸준하게 백색도가 증가 하였다. 그때

소모되는 과산화수소의 소모농도는 약 1.75~2%로 나타났다.

Potassium peroxodisulfate 0.4%에서는 과산화수소 0.5~1.25% 영역에서 처리온도 50°C에 이를 때 까지 백색도가 증가하였으며, 과산화수소 1.25% 이상의 영역에서는 처리온도 45°C에서 백색도의 증가가 멈췄다. 이와같은 경향은 일반적으로 과산화수소 표백시 과산화조제를 함께 사용하므로 처리온도를 약 15~25°C 정도 낮출 수 있는 것으로 사료된다.

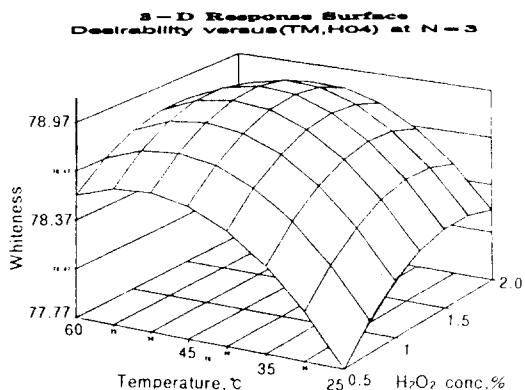


Fig. 1. 3-D Response surface diagram of whiteness of cotton fabric bleached with sodium peroxodisulfate, 0.4%. Variables : concentration hydrogen peroxide and tempertaure.

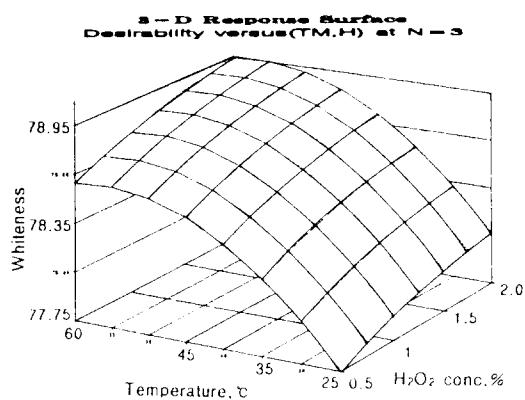


Fig. 2. 3-D Response surface diagram of whiteness of cotton fabric bleached with sodium peroxodisulfate, 1%. Variables : concentration hydrogen peroxide and tempertaure.

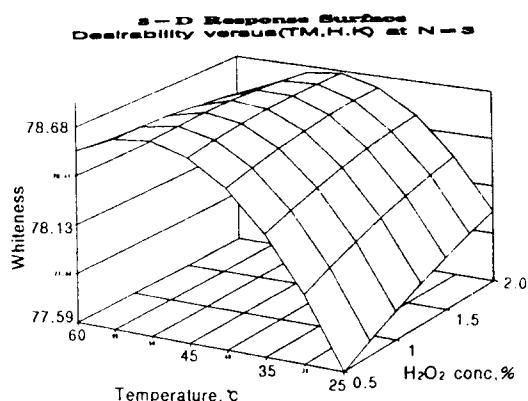


Fig. 3. 3-D Response surface diagram of whiteness of cotton fabric bleached with potassium peroxodisulfate, 0.4 %. Variables : concentration hydrogen peroxide and tempertaure.

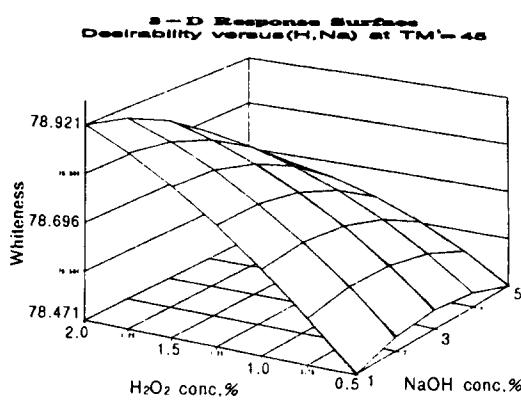


Fig. 5. 3-D Response surface diagram of whiteness of cotton fabric bleached with sodium peroxodisulfate, 1% at 45°C. Variables : concentration hydrogen peroxide and sodium hydroxide.

Fig 4, 5, 6은 표백온도 45°C에서 수산화나트륨이 면직물의 표백도에 미치는 영향을 각각의 과산화 조제 별로 나타낸 그림이다.

전체적인 그림을 통하여 수산화나트륨의 농도는 면직물 백색도에 좋은 영향을 미치지 못하는 인자로 나타났다.

Sodium peroxodisulfate 0.4, 1%에서 NaOH 농도가 증가함에 따라 면 직물의 백색도가 감소

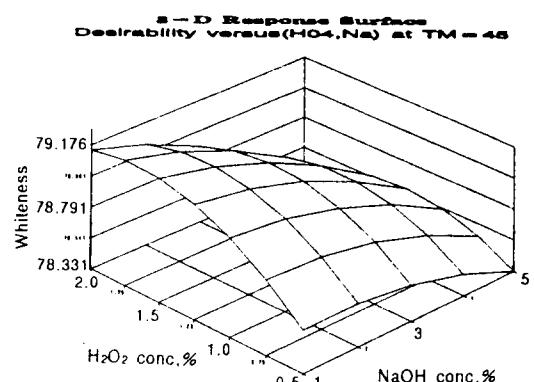


Fig. 4. 3-D Response surface diagram of whiteness of cotton fabric bleached with sodium peroxodisulfate, 0.4% at 45°C. Variables : concentration hydrogen peroxide and sodium hydroxide.

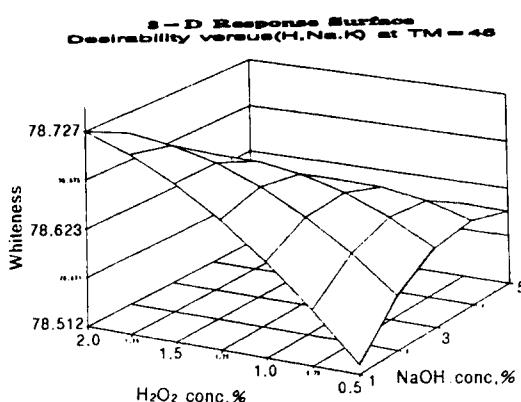


Fig. 6. 3-D Response surface diagram of whiteness of cotton fabric bleached with potassium peroxodisulfate, 0.4% at 45°C. Variables : concentration hydrogen peroxide and sodium hydroxide.

하였으며 Potassium peroxodisulfate 0.4 %의 경우에도 그 경향이 비슷하게 나타났다.

4. 결 론

과산화수소로 면직물을 표백할 때에 소비되는 열에너지와 과산화수소 사용량을 절약하고자 2종의 과산화조제를 첨가하여 실험하였다. 실험으로 얻

어진 데이터를 통계적인 방법으로 모형화하고 REG 절차를 수행하여 분석 결과를 얻으므로서 아래와 같은 결론을 얻었다.

한편 이와같은 통계기법에 의하여 실험조건을 설계하고 그 결과를 분석한다면 어떤 실험조건에서도 정확한 추정결과치를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

1. 능선분석 결과에 따르면 면직물의 백색도를 약 78.5~79를 유지하고자 하려면 Sodium peroxodisulfate : 0.4%의 경우에는 수산화나트륨 : 약 1.3~3%이하, 과산화 수소 : 약 1.25~1.53%, 처리온도 : 약 42.5~48.5°C에서 최적의 조건으로 추정되었으며, Sodium peroxodisulfate : 1%의 경우는 수산화나트륨 : 2.04~3%이하, 과산화수소 : 1.25~1.7%, 처리온도 : 42.5~53.3°C로, Potassium peroxodisulfate : 0.4%의 경우는 수산화나트륨 : 약 1.64~3%이하, 과산화수소 : 1.25~1.78%, 처리온도 : 42~46°C등으로 각각 추정되었다.

2. 과산화조제를 이용한 과산화 표백시에 수산화나트륨의 농도는 면직물 백색도에 좋은 영향을 미치지 못하는 인자로 나타났으며, 농도의 증가에 오히려 백색도가 감소하였다.

참 고 문 헌

1. L. A. Sitver, B. K. Easton and E. R. Yelin, *Textile Chem. Color.*, **5**, 79(1973).
2. M. L. Gulrajani and N. Sukumar, *J. Soc. Dyers Colour.*, **100**, 21(1984).
3. M. L. Gulrajani and N. Sukumar, *Textile Res. J.*, **55**, 614(1985).
4. B. C. Burdett and J. G. Robert, *J. Soc. Dyers Colour.*, **101**, 53(1985).
5. M. L. Gulrajani and N. Sukumar, *J. Soc. Dyers Colour.*, **101**, 330(1985).
6. K. Dickson and W. S. Hickman, *J. Soc. Dyer Colour.*, **101**, 283(1985).
7. K. Dickinson, *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, **17**, 1(1987).
8. A. Heibeish, M. H. El-Rafie and F. El-Sisy, *Cellul. Chem. Technol.*, **21**, 147(1987).
9. R. M. Mittal, M. L. Gulrajani and R. Venkatraj, *Am. Dyest. Rep.*, **77**, 20(1988).
10. T. S. Sarma, R. W. Mittal and T. Narasimham, *Textile Res. J.*, **59**, 748(1989).