

<研究論文(學術)>

## Urea-Formaldehyde 수지가공포에 있어 Resorcinol의 유리 Formaldehyde 포착효과

강인숙 · 김성련\*

창원대학교 자연대학 의류학과, 서울대학교 가정대학 의류학과\*  
(1997년 4월 2일 접수)

### Effect of Resorcinol as Free Formaldehyde Scavenger for Fabric Finished with Urea-formaldehyde Precondensate.

In-Sook Kang, Sung-Reon Kim\*

*Dept. of Clothing & Textiles, College of Natural Science, Chang-Won National University.*

*Dept. of Clothing & Textiles, College of Home Economics, Seoul National University\*.*

(Received April 2, 1997)

**Abstract**—To control free formaldehyde release from fabric finished with N-methylol compounds, resin finished cotton fabric was treated with resorcinol solution, dried and cured. Factors affecting to control formaldehyde release have been investigated.

It was shown that the aftertreatment with resorcinol greatly suppressed the free formaldehyde release.

Up to concentration of about 5% of resorcinol, the concentration of resorcinol effected on the control of free and evolved formaldehyde.

And at high concentration of resorcinol, however, the concentration became rather insensitive to control formaldehyde release.

Addition of some salt catalysts such as ammonium chloride, zinc nitrate, sodium acetate and ammonium acetate, was effective in decreasing formaldehyde release. Considering the effect on the control of formaldehyde and crease recovery, ammonium acetate was considered to be the best catalyst.

It was observed that the optimum curing temperature for the resorcinol treatment was about 150°C, and that the curing time did not affected formaldehyde release over three minutes. Although the treatment of resorcinol had a little adverse effect on crease recovery of resin finished fabric, this effect could be negligible.

### 1. 서 론

유리formaldehyde는, 초기축합물 용액의 유리formaldehyde이 수지처리포에 미반응된 채 남아있는

것과 이미 분자간가교를 형성한 ether결합이 일부 가수분해되면서 생겨 난다.<sup>1,2)</sup> Reid<sup>3)</sup> 등은 가공포의 formaldehyde발생량은 세척전에는 산성안정도가, 세척후에는 methylol함량이 관계한다고 하였다. 특

히, 수지처리시 수지의 methylol기와 cellulose의 OH기 사이의 ether화를 촉진시키기 위하여 첨가된 산성촉매가 ether결합의 가수분해를 촉진시키는 것으로 알려졌다.<sup>34)</sup> 이러한 가수분해율은 수지 및 촉매의 종류, 그리고 가공조건에 따라 달라지는 것으로 보고되었다.<sup>45)</sup>

수지가공포의 유리formaldehyde발생을 억제하기 위하여 여러가지 방법이 강구되고 있는데, 이러한 방법은 alkali세척법, 증기법, 그리고 formaldehyde 포착제를 사용하는 방법으로 크게 요약될 수 있다.

Alkali세척은 산성촉매를 중화시키고 가공포에 유리상태로 존재하는 formaldehyde를 제거하는 방법이고, 증기법은 뜨거운 증기에 의하여 유리formaldehyde을 날려 보내는 방법으로 alkali세척만큼 효과는 없으나, 세척과 건조공정을 거치지 않기 때문에 경제적이고 손쉬운 방법으로 알려져 있다.<sup>6,7)</sup>

그리고 포착제사용방법은 포착제로 dicyandiamide과 요소같은 amine<sup>8)</sup>류, sodium sulfite 등으로 처리하여 가공포의 formaldehyde와 반응시켜 formaldehyde를 섬유내에 고정시키는 것인데 상기의 다른 방법에 비해 유리formaldehyde발생 억제에 상당히 효과적인 방법으로 알려져 있다<sup>9)</sup>.

Formaldehyde포착제는 우선 개질효과와 물성을 저하시키지 않으면서 formaldehyde와 쉽게 결합하고, 이 결합이 안정하여 세척에 견딜 수 있다면 항구적인 formaldehyde발생 억제의 역할을 할 수 있으리라 생각된다.

Resorcinol은 formaldehyde와 쉽게 반응하여 초기단계에서 methylol resorcinol을 형성하고, 그 후 methylol resorcinol끼리 methylene교를 형성하여 안정한 중합체를 이루는 것으로 보고되었다<sup>10)</sup>.

박화술<sup>12)</sup>은 합관용 요소수지 집착제에 관한 연구에서 resorcinol이 유리formaldehyde의 포착제로서 효과가 있음을 시사한 바 있다.

이상과 같은 이론적 배경으로, 유리formaldehyde의 포착제로서 resorcinol을 사용한다면 그것은 가공포의 유리formaldehyde와 쉽게 반응하여 methylol resorcinol을 형성하고, 이 methylol기는 다시 잔존 methylol urea의 methylol기와 ether결합을 하므로서, 비교적 내세척성을 가질것으로 믿어 이 연구는 유리formaldehyde의 포착제로서 resorcinol을 택하여 비교적 제조가 용이한 urea-formaldehyde수지가공포에 후처리하므로서, resorcinol의 유리formal-

dehyde포착제로서의 효과를 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

#### 2.1.1 시험포

##### 가) 시험용 원포

국립공업시험원에서 제작한 염색건뢰도용 백면포 (KSK0905)를 다시 탄산나트륨으로 정련하여 사용하였으며, 그 직물의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric.

Material	cotton 100%	
Weave	plain	
Thickness(mm)	0.305	
Yarn number('s) (cotton count)	warp	30
	weft	38
Fabric count(5cm)	160×147	
Tensile strength(kg)	19.0	
Tear strength(g)	1,120	
Crease recovery(%)	46.2	

위 시험용 원포는, 수지가공에 앞서 24시간이상 표준상태( 20℃, 65% RH)에서 보존하여, 수분율을 일정하게 하여 사용하였다.

##### 나) Urea-formaldehyde초기축합물<sup>8)</sup>

수지가공포제조를 위한 urea-formaldehyde초기축합물은 300ml 3구flask에 질소와 formalin을 mole비 1 : 2.0되게 넣고 ammonia수로 pH 9가 되도록 조정한 다음 환류냉각기를 부치 80±2℃에서 75분간 교반하면서 반응시킨 후 급냉하여 초산으로 pH 5의 산성으로 하였으며, 그 특성은 Table 2와 같다.

Table 2. Characteristics of precondensate.

Viscosity(CP)		4.8
Total HCHO (mole/l)	free HCHO	1.09
	methylolated HCHO	1.15
	methylenated HCHO	1.23

### 다) 수지가공

상기 초기축합물을 10배로 희석하여 고형분이 5.3%가 되도록 조절하고 촉매로 zinc nitrate(0.5%)를 가하여 pH 4의 산성으로 한 용액에 시험용 원포를 침지, wet-pick-up 80%로 재액하여 30×30cm나무로 된 frame에 걸어서 90±5℃에서 1시간 건조하고 150±2℃에서 5분간 열처리하였는데 수지가공포의 특성은 Table 3과 같다.

Table 3. Characteristics of resin finished fabric.

Resin	content(%)	8.7
N	content(%)	2.6
HCHO	content(%)	3.65
Free	HCHO(ppm)	931
Evolved	HCHO(ppm)	3226
Tensile	strength(kg)	12.2
Tear	strength(g)	462
Crease	recovery(%)	71

#### 2.1.2 시약

Acetylacetone시약 : 물 50ml에 ammonium acetate 15g과 acetic acid 0.3ml을 용해한 다음 acetylacetone 0.1ml를 가하고 물로 희석하여 전량을 100ml로 하였으며, 사용 직전에 조제하였다. 기타 시약은 일급시약을 그대로 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 수지가공포의 resorcinol처리

촉매로서 0.5% ammonium acetate을 포함하는 5% resorcinol용액에 수지가공포를 침지하고, wet-pick-up이 80% 되도록 하여 2.1.1의 다)와 같은 방법으로 처리하였다.

#### 2.2.2 후처리포의 세척

상기 resorcinol으로 처리된 시료를 액비 30 : 1의 0.2% Monogen액으로 60℃에서 5분간 진탕하고, 3번 행구어 공기건조하였다.

#### 2.2.3 Formaldehyde의 정량

가) 가공포중의 유리formaldehyde정량 (Acetylacetone법)<sup>13)</sup>

잘게 분쇄한 시료 1g내외를 정칭하여 100ml 공진 삼각flask에 넣고, 물 100ml를 정확히 가한 후 40℃ 수용액중에서 1시간동안 추출하여 glass filter(1G3)로 여과한다.

상기 추출액 5ml를 정확히 취하여 5ml의 acetylacetone시약을 가하여 40℃수욕중에서 30분간 가운하여 발색시킨 후 30분간 방치하였다.

또 물 5ml에 acetylacetone시약 5ml를 가하여 똑같은 조건으로 처리한 용액을 대조액으로 하여 spectrophotometer(SP 6-400 UV. PYE, UNICAM社)를 사용하여, 파장 415nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량곡선에 의하여 formaldehyde량을 ppm으로 산출하였다.

#### 나) 가공포에서 발산되는 formaldehyde의 정량

AATCC Test method 112-1978의 Sealed Jar Method<sup>14)</sup>에 따라 잘게 분쇄한 시료 0.5g내외를 정칭하여 작은 동그물상자(직경 2.5cm, 높이 2.5cm)에 넣어 150ml의 물을 넣은 밀폐병속에 매달아서 49±1℃의 oven속에 20시간 방치한 후 병속의 물에 용해된 formaldehyde량을 acetylacetone법으로 정량하였다.

#### 다) 초기축합물중의 유리formaldehyde정량

Sulfite법<sup>15)</sup>에 따라 1g의 시료를 100ml삼각 flask에 취하여 물로 10배로 희석한 후 1N 염산 5ml를 가하여 산성으로 하고, 다시 1N 아황산나트륨과 지시약 phenolphthalein을 첨가하여 4℃에서 1N 수산화나트륨 용액으로 여분의 산을 역적정하였다.

#### 라) 초기축합물중의 methylolated formaldehyde의 정량<sup>16)</sup>

Romijin법에 따라 시료 1g을 10배로 희석한 용액에 0.1N Iodine용액 25ml와 1N 수산화나트륨용액 10ml를 가한 다음 15분간 방치하여 I<sub>2</sub>를 산화시키고 6N 황산 1.25ml를 가하여 산성으로 하여, 미반응의 I<sub>2</sub>를 유리시켜 유리된 I<sub>2</sub>를 0.1N 티오황산나트륨용액으로 적정하여 유리 및 methylolated formaldehyde량을 정량하였다.

#### 2.2.4 직물의 물리적 성질

표준상태(20℃, 65% RH)에서 24시간이상 보존하여 수분율을 조절한 시료를 아래의 방법으로 실험하였다.

가) 인장강도

KSK 0522에 규정되어 있는 방법에 따라 강신도 시험기(Instron medel 1130)로 측정하였다.

나) 인열강도

KSK 5036에 규정되어 있는 방법에 따라 강신도 시험기(Instron medel 1130)로 측정하였다.

다) 방추도

KSK 0550에 의하여 Monsanto 방추도 시험기를 사용하여 개각도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 가공포의 resorcinol처리에 의한 유리formaldehyde발생 억제 효과

3.1.1 촉매의 영향

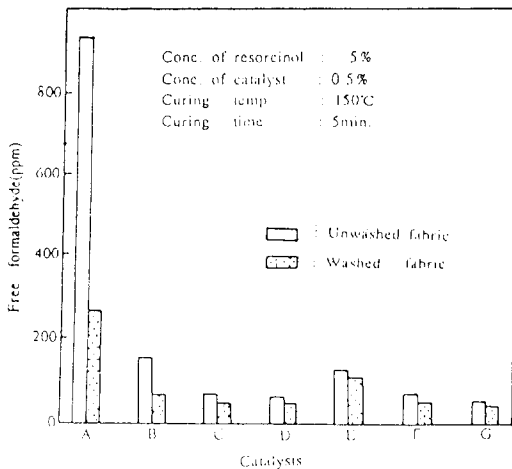


Fig. 1 Effect of catalysis in resorcinol treatment on free formaldehyde in resin finished fabric.

- A : Untreated resin finished fabric
- B : Controlled(no catalyst)
- C : Ammonium chloride
- D : Zinc nitrate
- E : Potassium phosphate
- F : Sodium acetate
- G : Ammonium acetate

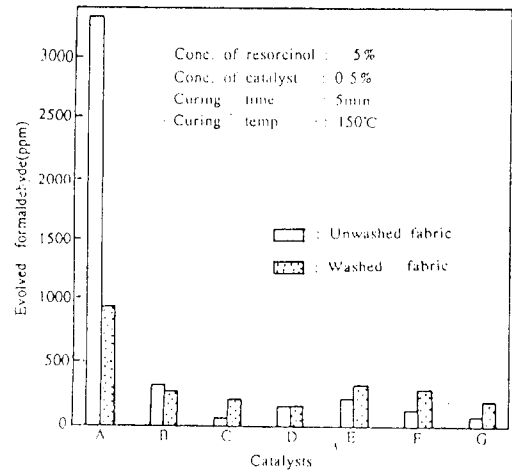


Fig. 2 Effect of catalysis in resorcinol treatment on formaldehyde evolved from resin finished fabric.

- A : Untreated resin finished fabric
- B : Controlled(no catalyst)
- C : Ammonium chloride
- D : Zinc nitrate
- E : Potassium phosphate
- F : Sodium acetate
- G : Ammonium acetate

가) 촉매의 종류

일반적으로 resorcinol과 formaldehyde의 반응은 산이나 alkali하에서 모두 가능한 것으로 알려져 있다<sup>10,11)</sup>.

그리하여 본 실험에서 산성촉매로는 ammonium chloride과 zinc nitrate, alkali촉매로는 potassium phosphate(dibasic)와 sodium acetate, 중성촉매로서 ammonium acetate을 택하여 촉매의 종류가 후 처리포의 유리 및 발산 formaldehyde량에 미치는 영향을 검토하여 Fig. 1, 2와 같은 결과를 얻었다.

Fig. 1과 2에 의하면 resorcinol용액으로 수지가 공포를 처리하면 유리 및 발산 formaldehyde량은 촉매를 사용하지 않았을 때는 1/7, 1/10로 각각 감소되었으며 세척후에도 resorcinol의 formaldehyde 발생 억제효과가 유지됨을 알 수 있다.

한편 촉매를 사용하면 촉매의 종류에 따라 유리formaldehyde량은 1/15~1/20로 발산formalde-

hyde량은 1/20~1/30까지 감소되는데 potassium phosphate(dibasic)를 제외하고는 formaldehyde억제효과가 비슷한 것을 알 수 있다.

촉매의 종류에 따른 후처리포의 물성을 검토한 결과는 Table 4와 같다.

Table 4. Effects of catalysts in resorcinol treatment on the properties of resin finished fabrics.

Catalyst	Properties	Crease recovery(%)	Tensile strength(kg)	Tear strength(g)
Ammonium chloride		63	14.1	488
Zinc nitrate		58	15.5	499
Potassium phosphate		69	13.6	446
Sodium acetate		67	13.8	491
Ammonium acetate		68	14.5	512
Controlled(no catalyst)		69	13.4	491
Resin finished		71	12.2	462

Table 4에 의하면, resorcinol으로 처리하면 대체로 수지가공포의 방추도는 저하되고 인장 및 인열강도는 향상됨을 알 수 있으며, 촉매의 종류에 따라 물성에 약간의 차이를 나타내고 있다.

위의 사실을 종합할 때, 일반적으로 수지가공포에 있어서 방추도가 증가하면 formaldehyde발생량도 증가함을 알 수 있는데, 이는 기존보고와 일치한다.

나) 촉매의 농도

Ammonium acetate은 formaldehyde발생 억제효과가 크면서 비교적 방추도도 괜찮은 편이므로, 촉매로서 ammonium acetate을 택하여 5%의 resorcinol용액에 첨가하여 촉매의 농도가 후처리포의 formaldehyde발생량에 미치는 영향을 검토한 결과를 Fig. 3에 표시하였다.

Fig. 3에 의하면 유리formaldehyde량은 ammonium acetate농도가 증가함에 따라 감소하다가 0.5% 이상의 농도에선 오히려 증가하고 있다.

발산되는 formaldehyde량은 촉매를 사용하면 많이 감소하나, 촉매의 농도에 의한 영향은 적은 것을 알 수 있다.

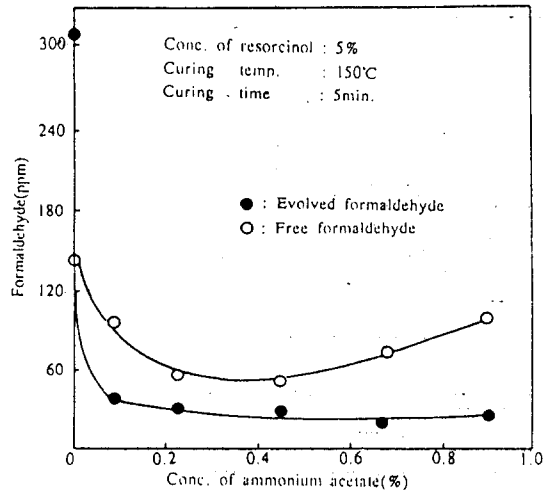


Fig. 3 Effect of concentration of ammonium acetate in resorcinol treatment on free formaldehyde and formaldehyde evolved from resin finished fabric.

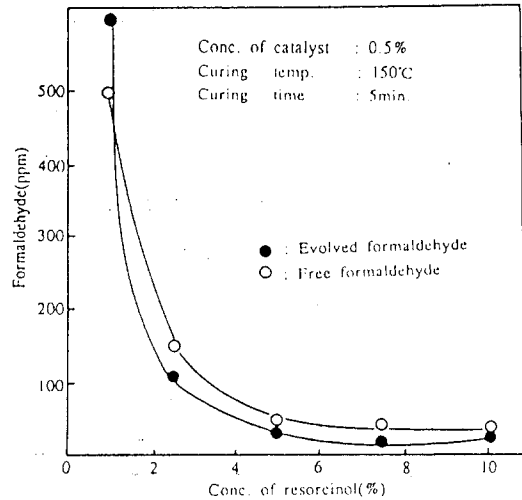


Fig. 4 Effect of concentration of resorcinol in resorcinol treatment on free formaldehyde and formaldehyde evolved from resin finished fabric.

3.1.2 Resorcinol 농도의 영향

촉매로서 ammonium acetate 0.5%를 일정하게 사용하였을 때 resorcinol의 농도에 따른 formaldehyde발생량은 Fig. 4와 같고 그에 따른 방추도는 Table 5와 같다.

**Table 5. Effects of concentration of resorcinol in resorcinol treatment on crease recovery of resin finished fabrics.**

Conc.(%)	1	2.5	5	7.5	10
Crease recovery(%)	74	72	68	66	66

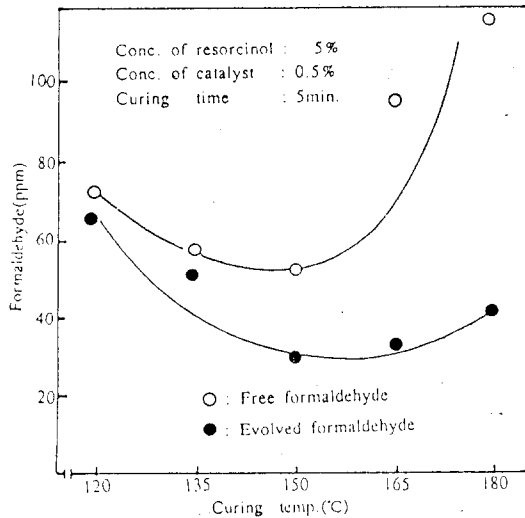
Table 5에 의하면, resorcinol의 농도가 증가함에 따라 후처리포에서 발생하는 formaldehyde량은 resorcinol의 농도 5%까지는 급격히 감소하나 그 이상의 농도에선 formaldehyde발생 억제효과가 별로 없다.

한편, 방추도는 resorcinol의 농도가 증가함에 따라 저하되고 있어, 필요 이상의 resorcinol을 사용하는 것은 물성면에서 오히려 불리하다.

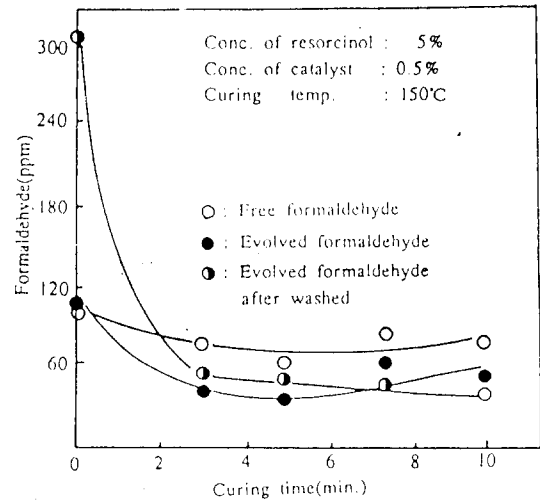
3.1.3 열처리조건에의 영향

가) 열처리 온도

열처리 온도가 후처리포의 formaldehyde발생량 및 방추도에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 120~180°C까지 열처리온도를 변화시켜 발생하는 formaldehyde량 및 방추도를 Fig. 5, Table 6에 각각 표시하였다.



**Fig. 5 Effect of curing temperature in resorcinol treatment on free formaldehyde and formaldehyde evolved form resin finished fabric.**



**Fig. 6 Effect of curing time in resorcinol treatment on free formaldehyde and formaldehyde form resin finished fabric.**

Fig. 5에 의하면, 대체로 150°C에서 발산 및 유리되는 formaldehyde량은 최소치를 나타내고 있으며 150°C이상이면 유리formaldehyde량은 급증하는 것을 알 수 있다.

**Table 6. Effect of curing temperature resorcinol treatment on crease recovery of resin finished fabrics.**

Temp.(°C)	120	135	150	165	180
Crease recovery(%)	72	68	68	62	62

**Table 7. Effect of curing time in resorcinol treatment on crease recovery of resin finished fabrics.**

Time(min.)	0	3	5	7.5	10
Crease recovery(%)	67	68	68	70	70

Table 6에 의하면, 방추도는 온도가 높아짐에 따라 저하됨을 알 수 있다.

나) 후처리 시간

후처리 시간이 후처리포의 formaldehyde발생량

및 방추도에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 6, Table 7에 각각 표시하였다.

Fig. 6에 의하면, 후처리 시간에 따른 formaldehyde변화량은 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있으나, 특히 주목할 것은 열처리를 하지 않은 후처리포를 세척하였을 때 세척하지 않은 후처리포에 비하면 발산된 formaldehyde량은 상당히 많은데, 이는 methylol기와 cellulose OH기 사이의 결합에 중요한 단계라고 알려진 열처리 과정의 생략으로, 세척에 의하여 포착제 역할을 하던 resorcinol이 유실되었기 때문이라고 생각된다.

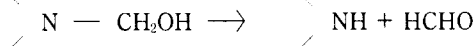
### 3.2 Resorcinol의 유리formaldehyde발생 억제 mechanism.

유리formaldehyde발생 억제를 위한 후처리제로서 사용된 resorcinol의 formaldehyde포착거동을 알아보기 위하여 수지액과 수지에 resorcinol을 첨가한 용액을 가열하여 시간에 따른 용액내의 조성변화를 검토하였다.

두개의 300ml 3구flask에 10배 희석된 초기축합물과 또 초기축합물에 5% resorcinol을 첨가한 용액을 각각 넣고 환류냉각기를 부쳐 65°C에서 교반하면서 시간에 따른 formaldehyde량과 methylolated formaldehyde량의 변화를 검토하여 그 결과를 Fig. 7과 8에 표시하였다.

Fig 7에 의하면, 시간이 경과함에 따라 유리formaldehyde는 증가하나 methylol기는 감소하는 데 두가지량의 변화는 시간에 따라 거의 동일한 것을 알 수 있다.

이는, 초기축합물 용액이 산성(pH 4.5)이기 때문에 산에 의하여 methylol기가 다음과 같이 분해되어 당량의 formaldehyde를 생성함을 의미한다.



한편, Fig. 8에 의하면 resorcinol이 첨가되면 시간이 경과함에 따라 유리formaldehyde는 감소하고 methylol기는 증가하고 있다. 특히 ageing의 초기에 있어서 3분간 유리formaldehyde는 resorcinol과 급격히 반응하여 30분이 경과하면 유리formaldehyde

는 대부분 resorcinol에 의해 포착되어 반응계내의 formaldehyde량은 0에 가깝게 평형에 도달하고 있다.

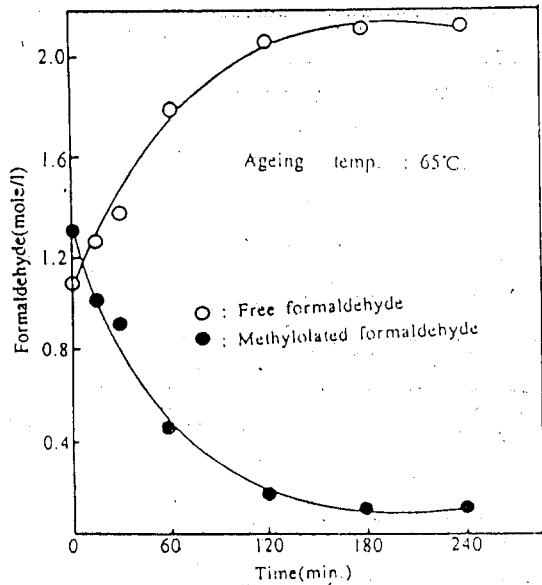


Fig. 7 Variation of free and methylolated formaldehyde in U-F resin VS ageing time.

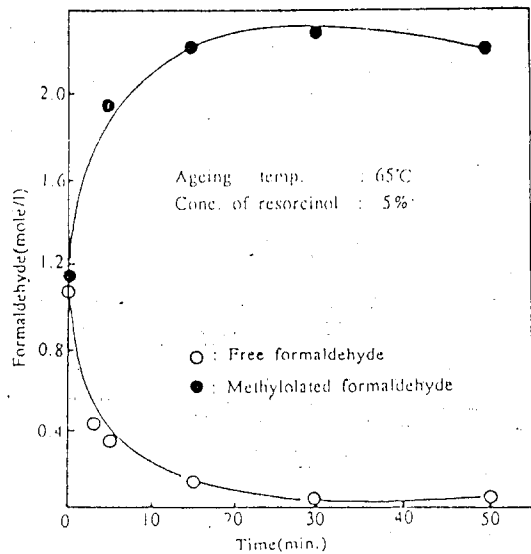
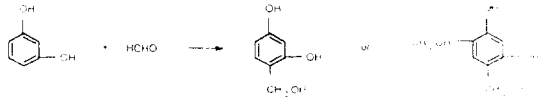
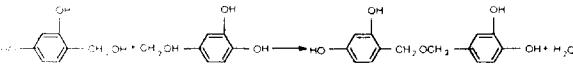
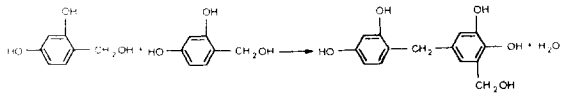


Fig. 8 Effect of resorcinol on variation of free and methylolated formaldehyde in U-F resin VS ageing time.

이는, resorcinol이 초기축합물의 methylol기가 분해되어 생성된 formaldehyde과 반응하여 상당히 안정한 methylol resorcinol을 형성하는 것으로 보여진다.



한편, methylol기는 formaldehyde의 감소에 비례하여 증가하다가 어느 한계시간(30분)이 경과하면 감소하는 데, 이는 methylol resorcinol끼리 반응하여 중합이 일어나기 때문이라고 추정된다.



상기와 같이, formaldehyde과 resorcinol이 반응하여 생성된 methylol resorcinol은 수지처리포와 함께 열처리할 때 methylol resorcinol끼리 또는 수지의 methylol기와 결합하여 세척에 견디는 결과를 가져온다고 생각된다.

이는 실험 3.1.3의 나)에서 열처리하지 않은 후처리포는 세척에 의하여 formaldehyde포착능력을 상실하나, 열처리를 한 후처리포는 세척후에도 formaldehyde의 포착능력을 가지는 것으로도 알 수 있다.

#### 4. 결 론

N-methylol수지가공포에서 유리되는 formaldehyde발생을 억제하기 위하여, 유리formaldehyde포착제로 resorcinol을 택하여 수지가공포를 후처리할 때 resorcinol의 농도, 첨가되는 촉매의 종류 및 농도, 그리고 열처리 온도 및 시간이 유리formaldehyde 발생량과 가공포의 물성에 미치는 영향에 대하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수지가공포를 resorcinol-용액으로 처리하면 가공포에서 유리 및 발산되는 formaldehyde량은 각각 약 1/7, 1/10로 줄일 수 있다.
2. 후처리용액에 촉매를 첨가하면 촉매의 종류에 따라 가공포에서 유리 되는 formaldehyde량은 1/15~1/20, 발산되는 formaldehyde량은 1/20~1/30까지 줄일 수 있는 데 ammonium acetate는 formaldehyde발생 억제의 효과가 크면서 방추도의 저하도 적은 편이다.
3. 후처리액에 촉매 ammonium acetate의 농도가 증가함에 따라 후처리포의 발산되는 formaldehyde량은 감소하고 있으나 유리되는 formaldehyde량은 ammonium acetate의 농도가 0.5% 일때 최소치를 보이다가 다시 증가한다.
4. Resorcinol의 농도5% 까지 후처리액의 resorcinol의 농도의 증가에 따라 후처리포의 formaldehyde발생량은 급격히 감소하였으며, 방추도는 약간 감소한다.
5. 후처리시간은 3분 이상이 경과하면 열처리시간에 따른 후처리포의 formaldehyde발생량은 영향을 받지 않으며, 열처리온도는 150°C에서 formaldehyde발생량은 최소치에 이른다.

#### 5. 참고문헌

1. J. D. Reid, R. M. H. Kullman and R. M. Reinhardt, *Am. Dyestuff Repr.*, **59**, 26(1970).
2. J. D. Reid, R. M. H. Reinhardt, *Textile Chem. & Colourist.*, **3**, 72(1971).
3. J.D.Reid, R. L. Arceneaux, R. M. Reinhardt and J. A. Harris, *Am. Dyestuff Repr.*, **49**, 29 (1960).
4. Peterson, *Textile Res. J.*, **38**, 156(1968).
5. 鴨川博美, 村良一, 關谷登志, *綿纖維內重合I 化誌* (日本) **62**, 549(1959) 32
6. M. Reinhardt, R. M. H. Kullman, *Textile Chem. & Colourist.*, **3**, 273(1971).
7. R. M. Reinhardt, R. M. H. Kullman, J. D. Reid and W. Areedes, *Textile Chem. & Colourist.*, **4**, 89(1972).
8. 이 정희, 서울대학원, 의류학 석사논문(1978).



9. J. D. Reid, R. M. Reinhardt, J. W. Fenner and J. A. Harris, *Am. Dyestuff Repr.*, **51**, 150(1962).
10. P. J. Stedry, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **43**, 10(1951).
11. G. E. Vangihis, *I & C. Prod. Reser. & pevel.*, **7**, 151(1968).
12. 박화술, 부산대학교, 공학박사학위 신청논문 (1976).
13. J. Nash, *J. Biochemi. J.*, **55**, 416(1953).
14. AATCC Technical Manual (1978), Formaldehyde Oder in Resin Treated Fabric Determination of Sealed Jar Method, AATCC Test Method 112-1978
15. C. M. Moran, S. L. Vail, *Am. Dyestuff Repr.*, **54**, 185(1965).
16. J. C. Moroth, J. T. Woods, *Anal. chem.*, **30**, 1437 (1958).