

<研究論文(學術)>

## 환원액의 pH에 따른 인디고의 염색성

강지연 · 유호선

서울대학교 의류학과  
(1999년 6월 17일 접수)

### The Dyeability of Indigo Depending on the pH of Reduction Bath

Ji Yun Kang and Hyo Seon Ryu

*Department of Clothing & Textiles, Seoul National University*

(Received June 17, 1999)

**Abstract**—Cotton fabric was dyed with indigo at different pHs, dye concentrations, and repeated dyeings. And the K/S value and dye uptake of the dyed materials at those conditions were determined. The decrease of pH during the reduction process of indigo stock solution was observed. As a result the decrease of pH of the dye stock solution depended on the dye concentration and initial pH. The highest K/S value was shown at fabric dyed at pH 11 and the relationship between K/S value and dye uptake depended on initial pH of reduction bath and the slope was lower as the pH increased to 13.

#### 1. 서 론

천연 인디고는 염료 중 가장 오래된 역사를 가지고 있는 것으로 문명의 발상지인 인도, 중국, 남미 이외에 pre-inca 등에서 예로부터 발달하여<sup>1)</sup> 인도에서는 인도쪽(indigofera tinctoria)이, 우리나라를 비롯한 일본, 중국에서는 요쪽(polygonium tinctorium LOUR)이 주로 사용되었다. 천연 쪽에 함유된 색소에는 indigo 외에 적색 색소인 indirubin과 indigo brown, 그리고 indigo gluten 및 무기물이 함유되어 있으며 이러한 불순물이 많을 수록 환원이 어려워진다<sup>2)</sup>. 합성 인디고는 화학적으로는 천연 인디고와 동일한 것으로 1880년 Adolph von Bayer에 의해 합성되어 1920년대부터 천연 인디고를 대체하기에 이르렀다.

천연 인디고의 주성분은 indigotin이라는 청색 색소로서 indigofera식물에는 indigotin으로 존재하는 것이 아니라 indoxyl과 glucose가 결합한 배당체인 indican의 형태로 주로 앞에 함유되어 있으며 indigofera를 찬물로 처리하면 indican과 미변효소가 함께 추출되고 좀 더 시간이 경과되면 indican은 dextrose와 indoxyl로 분해되며 indoxyl은 대기 중의 산소에 의해서 산화되어 indigotin으로 된다<sup>3)</sup>.

인디고 염료는 환원 염법에 의해 염색하는데 불용성인 배트염료를 가용성인 Na-leuco염료로 전환시켜 섬유에 흡착시키며 흡착된 Na-leuco 염료를 다시 산화시켜 원래의 인디고로 전환시킨다.

Latham<sup>4)</sup>은 인디고 염료를 환원시킬 때 환원 속도는 온도가 10℃ 증가함에 따라 2배 빨라지고 pH

12 이상에서는 수산화이온 농도와 무관하며, 환원제와 염료의 양이 많을수록 환원 속도가 빨라진다고 하였다. Vickerstaff<sup>5)</sup>는 인디고 염료와 같은 배트 염료는 leuco염료가 기질에 확산되어 섬유소 섬유에 흡착하는 것으로 흡착되는 분자가 음이온이고 셀룰로오스에 특정 좌석이 없다는 점에서 직접 염료와 같은 염색 메커니즘을 가지며 높은 흡진율과 빠른 염색 속도는 높은 친화력에 기인한 것이 아니라 염색내의 알칼리에 의한 높은 전해질의 함량 때문이라고 하였다. Greer 등<sup>6)</sup>은 이렇게 인디고 염료에 대한 섬유소 섬유의 친화력이 낮기 때문에 농색 염색시 반복 염색이 필요하며 이 때 낮은 온도에서 여러 번 반복시 견뢰도가 증진된다고 보고하였다. 木村<sup>7)</sup>은 인디고 염료에 의한 면과 견의 염색에서 leuco염료의 흡착 등온선과 film견층법에 의한 확산 profile을 조사함으로써 표준친화력과 확산 계수를 측정한 결과 흡착 등온선은 Freundlich 형이며 면에 대한 인디고의 친화력은 1.62Kcal/mol 이라고 보고하였다. Etters<sup>8)</sup>에 의하면 인디고 염액에 염화나트륨과 같은 중성염의 첨가는 K/S를 크게 증가시키는 반면 polyvinylpyrrolidone은 소량 첨가하여도 K/S는 감소하나 섬유내 염료의 분포가 균일해지는 것으로 알려져 있다. 그는 용액속에 존재할 수 있는 인디고 염료의 형태는 산화된 keto형태, 환원된 leuco형태, mono-ion형태, di-ion형태 등이 있으며 이중 이온화 된 형태는 pH에 따라서 그 농도가 다른데 mono-ion형태는 pH가 11 부근에서 가장 농도가 높고 di-ion형태는 pH 13부근에서 최대치를 나타낸다고 하였다<sup>9-11)</sup>.

인디고 염료는 산화와 환원이라는 염색방법으로 인해 염색이 쉽지 않고 조건에 따라 색상이 달라질 수 있으며 특히 pH에 매우 민감하므로 환원액의 pH를 철저히 조절해 주어야 염료의 효율을 높이면서 재현성 있는 염색을 할 수 있다. 전통적으로 사용되는 천연 인디고 염색의 경우 알칼리로 잿물이 사용되어져 왔는데 잿물은 제조 방법과 제조된 날수에 따라 pH가 변화하므로<sup>12)</sup> 더욱 재현성 있는 염색이 어렵다. 또한 염료의 환원과정은 알칼리를 소모하므로 환원과정에서의 pH변화 범위를 염료 농도와 pH에 따라 살펴볼 필요가 있

다. Hughey<sup>13)</sup>는 인디고 염액의 상태를 잘 관찰하기 위해 염액의 환원과정에서 알칼리와 환원제의 농도 적정, pH의 지속적인 측정 등이 반드시 필요하며 알칼리의 조절을 위한 vat-o-meter나 요오드적정등을 사용할 것을 제시하였다.

본 연구에서는 인디고 염료를 사용하여 여러 농도에서 면직물을 반복 염색 할 때 소량의 환원액을 높은 온도에서 단시간에 환원시켜 시간과 에너지를 절감하고 시간에 따른 환원액의 pH 변화와 환원액 및 염액의 pH에 따른 염색포의 색농도의 차이를 살펴보고자 한다. 또한 염착량을 측정하여 색의 농도와 관계를 조사함으로써 인디고 염색에서 환원액의 pH설정에 관한 자료를 제공함과 동시에 염색시의 최적 pH를 제시하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

#### 2.1.1 시료

한국의류시험검사소에서 제작한 염색견뢰도 시험용 첨부 면백포를 10%(o.w.f)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액으로 액비 1 : 50에서 2시간 끓여 정련한 후 사용하였다. 사용한 면직물의 특성은 Table 1과 같다.

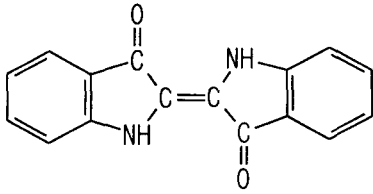
Table 1. Characteristics of fabric

Material	Cotton 100%
Weave	Plain
Yarn Number(Ne)	36 × 36
Fabric count(ends × picks/ 5cm)	148 × 133
Thickness(mm)	0.299
Fabric weight(mg/cm <sup>2</sup> )	10.55

#### 2.1.2 시약 및 염료

시약 : Sodium carbonate, sodium hydroxide, sodium hydrosulphite, acetic acid, N,N-dimethylformamide 등은 모두 시약 1급을 사용하였다.

염료 : Aldrich사의 시약용 Indigo염료(C.I.Vat Blue 1)를 사용하였고 염료의 구조와 분자량은 다음과 같다.



M.W : 262.27g/mol

2.2 실험방법

2.2.1 환원액 제조 및 pH측정

뚜껑이 있는 용기에 소량의 증류수를 넣고 0.9g의 sodium hydrosulphite를 용해 시킨 후 증류수, 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 10% NaOH를 사용하여 해당 pH로 조절하여 전체가 50ml가 되도록 용액을 만들어 여기에 각각 0.1, 0.15, 0.25g/l의 농도가 되도록 염료를 넣고 뚜껑을 닫은 후 오븐에 넣어 90°C에서<sup>1)</sup> 환원시켰다. 환원 중에는 pH가 떨어지므로 각 농도에서 시간에 따른 pH변화를 pH Meter(Bench top pH Meter720, ORION Research Inc.)를 사용하여 측정하였다.

2.2.2 염색

증류수에 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 10% NaOH를 사용하여 pH를 9, 10, 11, 12, 13으로 맞춘 후 여기에 해당되는 각 pH의 환원액을 가하여 염액을 만들었다. 염색은 욕비 1:50, 20°C에서 10분간 행하고 5분간 공기 중에서 산화시킨 후 이를 1회, 3회, 5회를 반복하고 염색이 끝난 후 1% 초산 수용액에서 염색포를 중화시킨 후 충분히 수세하였다.

2.2.3 표면 반사율 측정

UV-visible Spectrophotometer(Shimadzu Model 240,일본)를 이용하여 최대흡수파장(655nm)에서 반사율을 측정하여 K/S를 계산하였다.

2.2.4 염착량 (dye uptake)측정

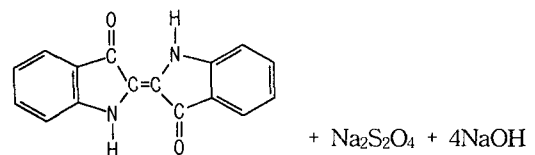
시료 약 0.5g을 취하여 정확한 무게를 잰 후 삼각 플라스크에서 100% N,N-dimethylformamide로 70°C에서 염료를 추출하였다. 추출한 액은 UV-Visible Spectrophotometer로 최대흡수파장(610nm)에서 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선에 의해 추출한 염료의 농도를 구한 뒤 염착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

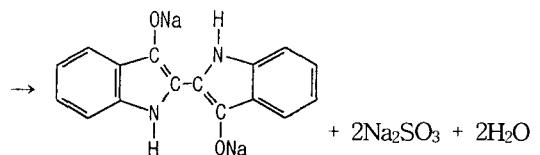
1. 시간에 따른 환원욕의 pH 변화

Fig. 1, Fig. 2, 그리고 Fig. 3은 환원액의 pH가 환원과정을 거치면서 어떻게 변하는가를 살펴본 결과이다. 염료의 농도에 따른 pH 변화 경향이 조금씩 다르게 나타나는데 염료농도가 높아질수록 거의 모든 pH영역에 걸쳐 pH 저하가 큰 것으로 나타났다. 농도에 따라 pH의 저하하는 정도가 가장 크게 달라지는 경우는 pH가 9인 경우로써 농도가 0.1g/l일 때는 pH가 0.43정도 저하하였는데 비해 농도가 0.25g/l인 경우는 1.34정도가 감소하였다. 각 pH별로 pH변화를 보면 농도 증가에 따라 pH가 현격하게 감소하는 pH 9를 제외하고는 염료 농도가 0.15g/l까지는 pH 12에서 pH감소가 가장 컸고 염료 농도가 0.25g/l에서는 pH 13인 경우가 더욱 크게 나타났다.

인디고 염료의 환원제 및 알칼리에 의한 환원 반응은 전자의 이동에 의해 진행이 되고 이 반응의 속도는 환원제가 keto형 염료(I)의 산소 원자와의 결합에 의해 결정되고 이렇게 결합된 기는 수산화 이온의 작용에 의해 쪼개어 저서 keto산소와 두 개의 결합 전자가 남게 된다. 결국에는 염료를 enolate형태 (II)로 안정화 시키기 위한 전자이동이 일어난다<sup>4)</sup>.



(I)



(II)

배트 염료의 산화와 환원은 가역적 반응이다. 환원 과정에서 알칼리가 소모되므로 환원액에는 충분한 알칼리가 있어야 한다. 배트염료의 염색 조건은 배트 염료의 구조에 따라 상이하하며 특히 요구되는 알칼리의 양이 상이하다고 했는데 pKa

값이 높은 배트 염료는 pKa값이 낮은 경우 보다 더욱 알칼리성의 염욕이 요구될 가능성이 높고 불용성 배트산의 침전은 염색에 문제가 되므로 염욕이 적당한 염기도를 유지하는 것이 중요하다. 환원제인 sodium hydrosulphite는 황산수소나트륨으로 산화되어 산성염을 형성하며 결국 염색시 공기 주입으로 인해 과잉의 환원제가 소모될 뿐 아니라 pH도 감소하게 된다<sup>3)</sup>.

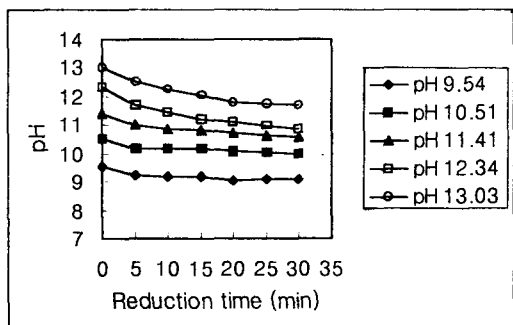


Fig. 1 pH of the dye stock solution as a function of reduction time(dye conc. : 0.1g/l).

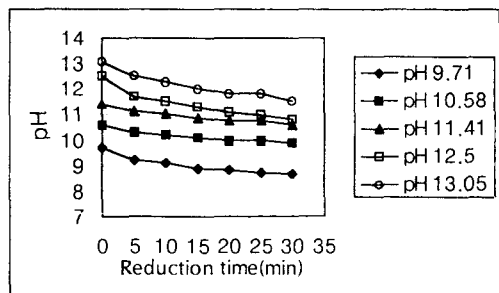


Fig. 2 pH of the dye stock solution as a function of reduction time(dye conc. : 0.15g/l).

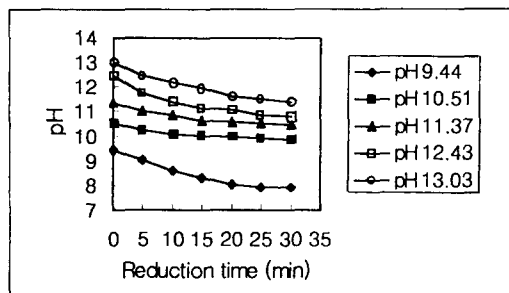


Fig. 3 pH of the dye stock solution as a function of reduction time(dye conc. : 0.25g/l).

Table 2는 농도별로 환원 시간에 따른 pH의 변화를 5분 간격으로 측정하여 그 차이를 계산하고 전체의 합을 나타낸 것이다. 모든 pH에 걸쳐 처음 5분간의 pH 저하가 가장 컸고 염료 농도가 0.15g/l 까지는 pH 12부근에서 총 pH변화가 가장 컸는데 염료 농도가 가장 높은 0.25g/l에서는 pH 13에서 pH저하가 가장 크게 나타났다. 염료농도가 가장 높은 0.25g/l에서 다른 농도에 비해 pH 9에서의 pH저하가 매우 크게 나타났는데 이는 환원되는 염료의 양에 비해 알칼리의 양이 부족한데에 기인한 것으로 생각된다. 배트 염료로 염색을 할 때 환원이 시작하는 시점의 pH를 조절해 주어야 환원이 끝나는 시점에서의 pH를 어느 정도 조절할 수 있을 것이다. 이 때 pH의 저하하는 폭이 염료의 농도에 따라 달라지므로 색상의 재현과 조절을 위해서는 이 점을 고려하여야 한다.

Table 2. Change in pH of the dye solution during reduction time

(a) Dye conc.: 0.1g/l

Time \ pH	5min	10min	15min	20min	25min	30min	Total
9.54	0.31	0.03	0	0.06	0.02	0.01	0.43
10.51	0.32	0.01	0.02	0.05	0.07	0.02	0.42
11.41	0.41	0.11	0.07	0.11	0.07	0.07	0.11
12.34	0.62	0.27	0.33	0.13	0.14	0.07	1.56
13.03	0.51	0.27	0.19	0.24	0.09	0.02	1.32

(b) Dye conc.: 0.15g/l

Time \ pH	5min	10min	15min	20min	25min	30min	Total
9.71	0.51	0.13	0.22	0.05	0.07	0.05	1.03
10.58	0.28	0.11	0.12	0.11	0.03	0.1	0.66
11.41	0.28	0.12	0.13	0.11	0.02	0.17	0.83
12.5	0.79	0.19	0.23	0.23	0.08	0.02	1.54
13.05	0.56	0.21	0.25	0.24	0.02	0.23	1.51

(c) Dye conc. : 0.25g/l

Time \ pH	5min	10min	15min	20min	25min	30min	Total
9.44	0.42	0.43	0.13	0.27	0.08	0.01	1.34
10.51	0.25	0.14	0.08	0.05	0.06	0.06	0.69
11.37	0.37	0.14	0.24	0.01	0.1	0.03	0.89
12.43	0.71	0.32	0.06	0.14	0.07	0.17	1.47
13.03	0.59	0.28	0.2	0.32	0.11	0.11	1.61

2. 염액의 pH에 따른 K/S

Fig.4 Fig.7은 여러가지 염료 농도에서 환원액의 pH변화에 따른 K/S값을 측정 한 것이다. 본 실험에서는 환원액을 따로 만들어 환원 후 이것을 희석하여 염액을 만들었는데 여기서 환원액과 염액의 pH를 맞추어 주어 pH간의 변별력을 보다 확실하게 하고자 하였다. 염료농도가 0.1g/l, 0.15g/l, 0.2g/l 일때 거의 모든 경우에 pH 11부근에서 K/S 값이 가장 높은 것으로 나타났고 낮은 농도에서는 그 차이가 적었으나 농도가 증가할수록 그 경향이 더욱 두드러졌다. 염료 농도 0.25g/l에서는 1회 염색시는 pH 11에서 가장 높게 나타났으나 3회 및 5회 염색시에는 색상이 진해짐에 따라 그 변별력이 줄어든 것으로 보인다. pH9 부근에서는 leuco 염료의 용해도가 낮기 때문에 염액 속의 leuco 염료의 농도가 매우 낮아 염색이 어려운 것으로 보인다. 그러나 pH가 점차 증가하면서 leuco 염료의 용해도는 증가하는데 이것이 이온화된 형태인 mono-ionic 또는 di-ionic형태로 되기 때문에 특히 Etters<sup>9-11)</sup>는 pH가 11부근에서 면섬유와의 친화력이 가장 높은 mono-ionic형태의 leuco 염료의 농도가 가장 높다고 하였다. pH가 더욱 높아져서 13 가까이 되면 di-ionic형태의 leuco 염료의 농도가 많아지고 또한 면섬유 내의 음이온의 농도가 높아짐으로 이온 형태의 leuco 염료와 의 반발력으로 인해 오히려 염색성이 떨어진다고 보고 하였다.

반복 염색의 효과를 보면 염색의 횟수가 증가할수록 염색이 진하게 되는데 이것은 인디고 염료의 경우 직접염료나 산성염료와는 달리 알칼리성에서 행해지므로 음이온성인 leuco 염료와 역시 음이온성인 면섬유간의 친화력이 매우 낮기 때문에 염액 속에서 고착되는 양은 시간이 지나도 그다지 증가하지 않고 다만 공기중에서 산화되어 불용성 인디고가 된 후에 완전히 섬유에 고착이 되므로 반복 염색을 통해서만 염색을 진하게 할 수 있다.

또한 pH가 10, 11, 12, 13인 경우 대체로 염료농도가 증가함에 따라 K/S가 증가한 것을 알 수 있는데 pH 9에서는 염료의 농도가 증가하여도 다른 pH에 비해 K/S가 별로 증가하지 않고 염료 농도가 0.25g/l에서는 K/S가 감소하였다. 이것은 pH가 낮을 경우 leuco 염료의 용해도가 낮아지기 때문이고, 높은 농도에서는 환원액의 pH저하가 낮은 농도에서 보다 훨씬 크게 나타나 pH 9에서는 농도가 높아도 환원이 끝난 후의 pH가 약 7.94밖에

되지 않아 이 경우는 leuco염료의 용해도가 낮아져서 염료의 농도가 높은데도 오히려 염료농도가 낮은 0.1g/l인 경우 보다 K/S값이 낮게 나타났다고 생각된다.

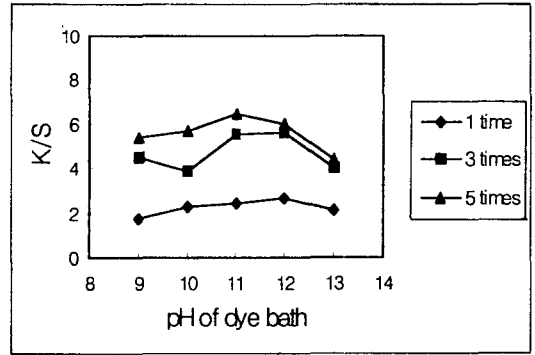


Fig. 4 Effect of dye bath pH on color depth(dye conc. : 0.1g/l).

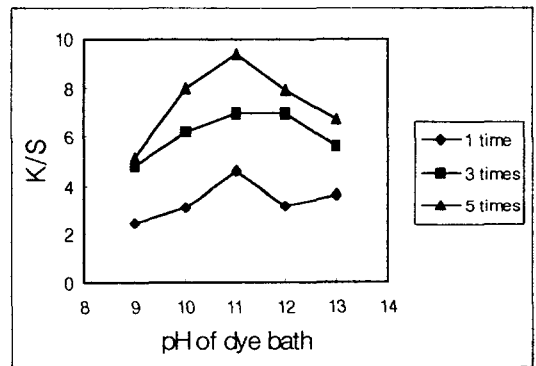


Fig. 5 Effect of dye bath pH on color depth(dye conc. : 0.15g/l).

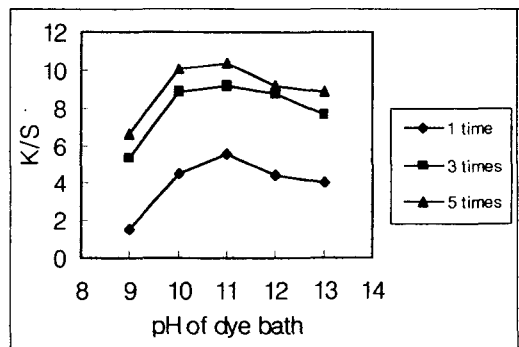


Fig. 6 Effect of dye bath pH on color depth(dye conc. : 0.2g/l).

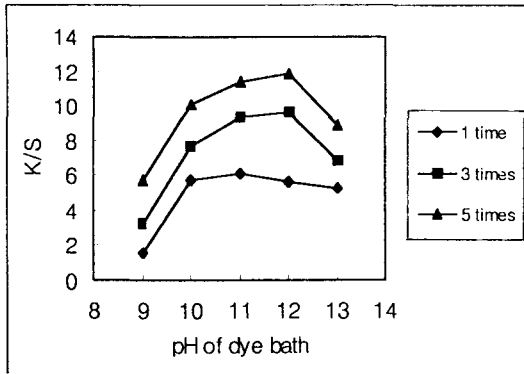


Fig. 7 Effect of dye bath pH on color depth(dye conc. : 0.25g/l).

3. 염착량과 K/S값의 관계

Fig. 8은 염료농도 0.15g/l에서 염색횟수 1회, 3회, 농도 0.2g/l에서 1회, 5회, 그리고 0.25g/l에서 1회, 3회, 5회 염색시의 염착량을 나타낸 것이다.

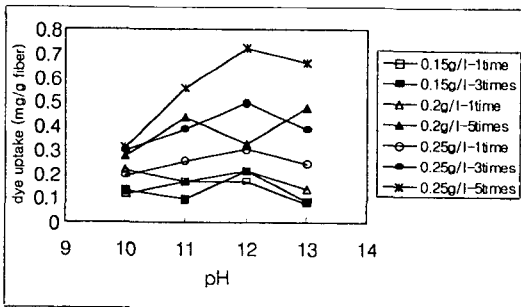


Fig. 8 Effect of pH on the dye uptake at different dye concentrations and the number of repeated dyeings.

염착량은 대체로 염료농도가 높을 수록 그리고 같은 농도에서는 염색 횟수가 많을 수록 높게 나타났다. 염료 농도가 낮은 0.15g/l에서는 염색 횟수에 따른 염착량의 차이가 거의 나타나지 않다가 염료농도가 증가하면서 반복염색에 따른 염착량의 차이가 더욱 커졌다. pH에 따른 염착량을 보면 pH가 10일 때는 염착량이 다른 pH에 비해 적었고 염료 농도나 염색 횟수에 따른 염착량의 증가가 크게 나타나지 않았으나 pH 11일때는 조금 증가

하였고 pH12부근에서 거의 염착량이 가장 크게 나타나는 경우가 많았고 pH 13에서는 다시 감소하였다.

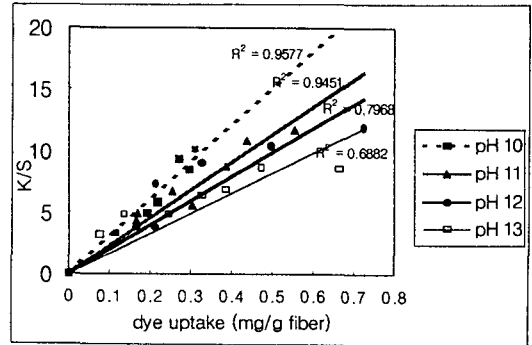


Fig. 9 K/S value plotted against dye uptake at different dye bath pHs.

Fig. 9는 염료의 염착량과 K/S값의 관계를 나타낸 것이다. 여러 pH에서 pH가 증가할수록 같은 염착량에 대한 K/S값이 적은 것으로 나타나 그 기울기가 pH 10 > pH 11 > pH 12 > pH 13의 순서로 나타났다. 木村<sup>14)</sup>은 섬유에 염착된 인디고 분자는 섬유 표면 부근에서 집단으로 염착된 형태가 가장 많아 섬유 깊히 침입되는 leuco염료는 얼마 되지 않는다고 하여 인디고의 농도는 표면 가까이에서 높고 내부로 들어 갈수록 급격히 낮아지는데 이 경향은 반복 염색시 더욱 두드러진다고 하였는데 pH가 높을수록 반복 염색시 표면에 고착된 염료가 다시 염액에 용해되어 나오는 경향이 많으므로 표면에 축적되는 염료의 양이 낮은 pH에서 보다 적어지는 것으로 생각되며 또한 Etters<sup>8)</sup>는 pH 13인 경우가 pH 11에서 보다 염료가 더욱 깊숙히 침투하는 것은 pH 11에서 가장 농도가 높은 mono-ionic형태가 섬유소 섬유와의 직접성이 높기 때문이라고 하였다. 그 이유는 pH 11부터 섬유소 섬유가 현저하게 이온화 되고 pH가 11 보다 커질수록 이 경향이 더욱 강해진다고 하였다. 그러므로 pH가 13부근이 되면 섬유소 섬유가 더욱 많이 이온화가 일어나 염료가 di-ionic형태로 존재할 때 결국 전기적 반발로 인해 친화력이 낮아지고 스트라이크올이 낮아지면서 섬유내로 깊이 침투한다고 하였다. pH 10인 경우는 이러한 섬유소

섬유가 깊이 침투하지 못하는 현상은 강하지만 워낙 염착량 자체가 낮기 때문에 pH가 11인 경우보다 K/S가 낮게 나타난 것으로 생각되며 염착량과 K/S가 반드시 일치하지 않는 것은 염착량이 높더라도 섬유 속으로 깊이 침투한 경우는 그 염착량이 높은 만큼 K/S값이 높게 나타나지 않은 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

면직물을 인디고 염료로 염색할 때 시간에 따른 환원액의 pH변화와 pH에 따른 염색성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 환원액의 환원 시간에 따른 pH 저하는 염료 농도가 증가함에 따라 pH저하가 크게 나타났고 염료 농도가 0.15g/l까지는 pH 12에서 가장 많이 저하되었으며 염료 농도 0.25g/l에서는 pH 13에서 pH감소가 가장 컸다. 시간에 따라서는 처음 5분간 pH의 변화가 가장 컸다.
2. 염액의 pH에 따른 K/S값을 측정한 결과 거의 모든 경우 pH 11부근에서 K/S값이 가장 높게 나타났고 염료 농도가 증가함에 따라 pH 10, 11, 12, 13의 경우는 모두 K/S가 증가하였는데 반해 pH가 9인 경우 염료 농도가 증가하여도 K/S가 그다지 증가하지 않았다. 즉 인디고 염료로 면직물을 염색할 때 염액의 pH가 11 부근에서 가장 짙은 색상을 얻을 수 있다.
3. 염액의 pH에 따른 염착량을 측정한 결과 염료 농도와 염색 횟수가 증가할수록 염착량이 증가하였고 거의 대부분의 경우 pH 12에서 최대 염착량을 나타내었다가 pH 13에서 다시 염착량이 감소하였다.
4. 염착량과 K/S값의 관계를 살펴본 결과 기울기가 pH 10 > pH 11 > pH 12 > pH 13의 순으로 나타나 pH가 13 가까이 갈수록 염료가 섬유 내부로 깊이 침투하여 염착량에 비해 K/S값이 적게 나타나는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 1999학년도 서울대학교 생활과학대학부속 생활과학연구소의 일부 연구비 지원으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. G. Sandberg, "Indigo Textiles, Technique and History", Lark Books, p14(1989).
2. J. N. Liles, "The art of indigo dyeing, Traditional recipes for modern use", The Univ. of Tennessee Press, p56(1990).
3. 金魯洙, "染色化學"(株) 敎文社, p.293(1996).
4. F. R. Latham, "Cellulosics Dyeing", Society of Dyers and Colourist, p254(1995).
5. T. Vickerstaff, "The physical chemistry of dyeing", Imperial Chemical Industries Limited, p299(1954).
6. J. A. Greer and G. R. Turner, *Text. Chem & Colorist*, **15**(6), 101(1983).
7. 木村 光雄, 清水 慶昭, *日本家政學會誌(日本)*, **39**(1), 139(1988).
8. J.N. Ethers, *American Dyestuff Reporter*, **88**(1), 13(1999).
9. J. N. Ethers, *Text. Chem. & Colorist*, **21**(12), 25(1989).
10. J. N. Ethers, *Text. Chem. & Colorist*, **27**(2), 17(1995).
11. J. N. Ethers and M. Hou, *Text. Res. J.*, **61**(12), 773(1991).
12. 주영주, 남성우, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **9**(6), 431(1997).
13. C. S. Hughey, *Text. Chem. & Colorist*, **15**(6), 103(1983).
14. 鹽田三千夫 外, *藍染めの歴史と科學*, 裳華房 p31(1992).