

〈研究論文(學術)〉

## 키틴의 염료 흡착에 의한 염액의 색도제거에 관한 연구 -직접염료의 염액을 중심으로-

<sup>1</sup>유혜자 · 김정희 · 이해자\* · 이진숙\*\*

서원대학교 의류직물학과

\*교원대학교 가정교육학과

\*\*전북대학교 의류학과

(2000년 10월 12일 접수)

## Decolorization in Dyebath by Dye Adsorption of Chitin -Effects on the Adsorption in Direct Dyebath-

Hye-Ja Yoo, Jung Hee Kim, Hye Ja Lee\*, and Jeon Sook Rhie\*\*

*Dept. of Clothing and Textiles, Seowon University*

*\*Dept. of Education of Home Economics, Korean National University of Education*

*\*\*Dept. Clothing and Textiles, Chonbuk National University*

(Received October 12, 2000)

**Abstract**—The adsorption ability of dyes on chitin, a natural polymer was investigated for decolorization of dye wastewater. Chitin was manufactured in lab by decalcification in dilute aqueous hydrochloric acid solution and deproteination in dilute aqueous sodium hydroxide solution with shrimp shells. Absorbance of residue solution of dyebaths after dye adsorptions of chitin were measured in varieties of dye concentration and dipping periods. Three kinds of Direct dyes - C.I. Direct Red 81 (red 81), C.I. Direct Brown 1 (brown 1) and C.I. Direct Green 26 (green 26) - were used. Red 81 and brown 1 have smaller molecular weight than green 26.

The results from experimentals were obtained as follows:

- 1) Adsorption of green 26 was improved in dyebath by addition of salt, but red 81 and brown 1 were not found any improvements.
- 2) Smaller size of chitin particles could be absorbed much more speedy. In this experiments, the smallest range of chitin particle size was 250 $\mu$ m and less.
- 3) The most efficient amount of chitin for 20ml of dyebath was 0.2g.
- 4) Both of red 81 and brown 1 showed good and speedy adsorption abilities as dyestuffs of over 90 percent in just one minute in dyebath of 0.01% dye concentration. But green 26 was absorbed slowly because of its large molecular weight. It took 40minutes to absorb dyestuffs of over 90 percent in dyebath of 0.01% dye concentration.

### 1. 서 론

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-43-261-8752 ; Fax  
: +82-43-262-8822 ; e-mail : hjyoo@seowon.ac.kr

오늘날은 모든 산업분야에서 소비자들이 요구

하는 감각적 수준이 매우 높아졌으며 그 중에서도 특히 색상에 대해서는 다양하고 선명한 색상을 아주 까다롭게 요구하는 수준이 되었다. 특히 소비자들의 의류패션에 대한 관심과 감각은 한층 더해서 제품생산이나 개발에서 염색이 차지하는 비중은 점점 커지고 있다. 연간 1인당 섬유소비량이 20kg에 육박하고 있어 염색폐수의 배출량이 증가하고 있을 뿐 아니라 염색폐수는 다른 공장의 폐수에 비해 오염부하도가 높아 수질오염에 심각한 영향을 미치고 있다.

의류염색을 위해 사용되는 염료들은 색도가 매우 높고 선명하며 세탁, 일광이나 땀, 보관, 산화 등에 대해서 안정하다. 더구나 전처리 약제나 첨가제도 다양해지고 있으며 견뢰도 향상을 위해 사용하는 후처리제들 중에는 크롬, 구리, 철 등의 중금속 화합물을 포함하는 경우도 다수 있어 염색폐수의 처리는 더욱 까다로워지고 있다<sup>1,2)</sup>.

염색폐수의 색도 제거를 위해 일반적으로 응집처리법, 산화법, 오존처리법, 활성탄흡착법 등이 사용되고 있으며 이 중에서 특히 무기 또는 유기계 흡착기술을 활용한 시스템 개발이 관심을 모으고 있다<sup>2~4)</sup>. 현재 주로 사용되고 있는 흡착제는 활성탄으로 가격이 비싼 편이며 품질이 좋을수록 가격이 높아진다<sup>5)</sup>. 그 밖에 미생물 흡착, 폐지펠프, 이탄(peat), 보크사이트, 표백토(Fuller's earth) 등의 흡착을 이용한 색도 제거에 대해 연구가 이루어지고 있다<sup>5~12)</sup>.

키틴·키토산은 게나 새우의 껍질에서 얻어지는 것으로 생분해성, 항균력 및 흡착력을 지닌 천연 고분자 화합물이다. 화학구조는 셀룰로오스와 흡사하나 셀룰로오스에는 없는 양이온 기능기인 아민기를 지니고 있는 아미노 다당이며, 키토산은 키틴의 아세틸기가 아민기로 50%이상 탈아세틸화된 것이다.

키토산은 19세기 중반부터 여러 분야의 산업폐수를 처리하기 위한 흡착제로서 연구되어 왔다. 본 연구자는 선행연구를 통해 중금속 함유 용액에서 키토산이 구리를 비롯한 여러 가지 중금속을 90%이상 흡착해서 회수할 수 있음을 확인하여 보고한 바 있다<sup>13)</sup>. 키토산은 폐수를 취급하는 분야에서 폐수의 색도나 중금속 물질을 흡착해서 처리할 수 있는 물질로서 여러 방면에서 연구가 활발히 진행되고 있으며<sup>14,15)</sup>, 특히 염색공업에 있어서는 염료 뿐 아니라 염색폐수에 함유된 매염제나 첨가제들의 제거를 위한 흡착시스템에 우수한 효과를 나타낼 수 있음이 확인되고 있다<sup>16~20)</sup>.

염색폐수 처리를 위한 키토산의 이용은 계속 연구 중이며 각종 염료에 대한 최대 흡착조건의 설정과 다른 흡착제와의 혼합 사용에 따른 상승효과 등이 검토되어야 할 사항이다. 뿐만 아니라 키토산의 경제적 부담의 해결과 공장 규모의 설비 시스템 개발 등 아직도 많은 과제가 남아있어 실용화되기 위해서는 더욱 많은 연구가 필요하다.

전보에서는 원료의 경제성을 확보하기 위해 버려지고 있는 새우껍질로 제조한 키틴이 직접염료와 산성염료 염액의 색도 제거에 우수한 효과가 있음을 보고하였으며<sup>21)</sup>, 본 연구에서는 여러 종류의 직접염료 염액에 새우 껍질로써 제조한 키틴을 침지하여 염료의 흡착효과를 검토하였다. 염액의 농도, 흡착온도, pH 등 흡착조건을 다양하게 변화시켜 다양한 크기의 키틴 입자를 침지하여 염액의 색도 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

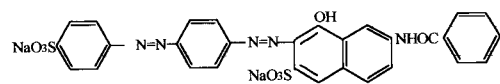
### 2.1 재료 및 시약

군산에 소재한 새우 가공공장에서부터 새우 껍질을 제공받아 수세하여 건조시켜서 키틴 제조에 사용하였다. 키틴의 직접염료 흡착 실험은 분자량이 다른 직접염료 3종류를 선택해서 각각 다양한 농도의 염액을 만들어 시행하였다. NaOH, HCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등의 약품은 1급 시약으로 사용하였다.

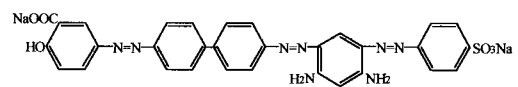
### 2.2 염료

실험에 사용된 염료는 C.I. Direct Red 81 (Diphenyl red 5BL, Ciba Geigy, 이하 red 81로 약칭함), C.I. Direct Brown 1(Rifalon direct brown 3G, (주)이화염료, 이하 brown 1로 약칭함), C.I. Direct Green 26(Solophenyl green BL, Ciba Geigy, 이하 green 26으로 약칭함)의 3종류이며 이들의 화학구조는 다음과 같다.

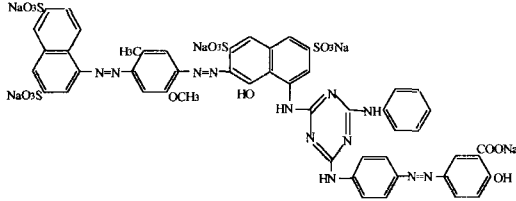
C.I. Direct Red 81 (#28160)



C.I. Direct Brown 1 (#30045)



## C.I. Direct Green 26 (#34045)



## 2.3 실험방법

## 2.3.1 키틴의 제조

건조된 새우껍질로부터 무기염류를 제거하기 위해 새우껍질 60g을 2N HCl 1ℓ에 넣고 교반하면서 실온에서 6시간 처리하고 새로운 2N HCl 용액으로 바꿔서 다시 2시간 처리한 다음 중성이 될 때까지 증류수로 여러 번 수세하고 건조시킨다. 새우껍질로부터 단백질을 제거하기 위해 염산 처리 후 건조시킨 새우껍질 60g을 냉각장치가 있는 플라스크에 넣고 1N NaOH 수용액 1ℓ를 넣은 후 교반하면서 12시간 동안 100℃로 가열 처리하였다. 중성이 될 때까지 증류수로 여러 번 수세한 후 마지막에는 탈이온수로 수세하고 건조시킨다<sup>21)</sup>. 분쇄기로 키틴 입자를 분쇄한 후 표준 망체로 쳐서 입자의 크기에 따라 L(500 $\mu$ m~1000 $\mu$ m), M(250 $\mu$ m~500 $\mu$ m), S(250 $\mu$ m이하)로 분류하여 실험에 사용하였다.

## 2.3.2 염액의 준비

3종류의 직접염료(C.I. Direct Red 81, C.I. Direct Brown 1, C.I. Direct Green 26)를 0.01%, 0.03%, 0.05%의 농도로 각각 준비하여 실험하였다. UV-VIS 분광광도계(Kontron Uvikon 860, Swiss)로 각 염액의 최대흡광파장( $\lambda_{max}$ )에서 흡광도를 측정하였다.

## 2.3.3 염료흡착시험

중간크기의 키틴 입자를 0.03% 농도의 염액에 중성염( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우를 3종류의 염액에서 각각 측정하여 비교하였다. 염액에 침지하는 키틴의 양을 0.1~0.5g으로 변화시켜 키틴의 양에 따른 염료의 흡착효과를 검토하였다.

선정된 3가지 염료 각각에 대해, 초기 염액의 농도가 0.01%, 0.03%, 0.05%(o.w.s.%)인 염액 20ml에 키틴의 크기별로 각각 0.2g씩 넣고 실온에서 1분, 3분, 5분, 10분, 20분, 40분, 80분, 160분 동안 침지하고 150rpm으로 교반해준다. 소정의 시간 동안 각 염액에 키틴을 침지시킨 후, 염료가 흡착

된 키틴을 여과해서 분리시키고 나서 여액의 흡광도를 측정하여 염료흡착률(%)과 키틴 1g이 흡착한 염료의 양(mg)을 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

키틴의 염료 흡착력은 음이온성인 직접염료와 산성염료에 대해 특히 우수한 것으로 보고되었다. 본 연구에서는 이들 중 직접염료에 대해 좀더 세밀한 실험을 하기 위해 C.I. Direct Red 81(이하 red 81로 약칭), C.I. Direct Brown 1(이하 brown 1로 약칭), C.I. Direct Green 26(이하 green 26으로 약칭)의 3종류의 염료를 선택하여 중성염 첨가 효과, 염액의 농도, 키틴 입자의 크기, 키틴의 양에 따른 염료의 흡착효과를 각각 고찰하였다.

## 3.1 염료 분자량 및 중성염과 키틴의 염료 흡착량

Table 1은 각 염료의 분자량과 UV-visible spectrum에서의 최대흡광파장( $\lambda_{max}$ ) 등의 특성을 나타낸 표이다. red 81과 brown 1의 분자량은 각각 675와 680으로 비슷하나 그 기본 구조는 red 81은 disazo이고 brown 1은 trisazo이다. 반면 green 26은 trisazo염료이면서 분자량이 red 81이나 brown 1의 거의 두 배에 가까운 1306인 고분자량 염료이다. red 81과 green 26은 섬유소 섬유의 염색성 비교를 위해 ASTM에 추천되어 있기도 하다<sup>22)</sup>.

Table 1. Characteristics of the dyes used

C.I. Number of dyes used	$\lambda_{max}$	Mw (Type)	Color
C.I. Direct Red 81	506nm	675 (Disazo)	bright red
C.I. Direct Brown 1	512nm	680 (Trisazo)	brown
C.I. Direct Green 26	606nm	1306 (Trisazo)	bluish green

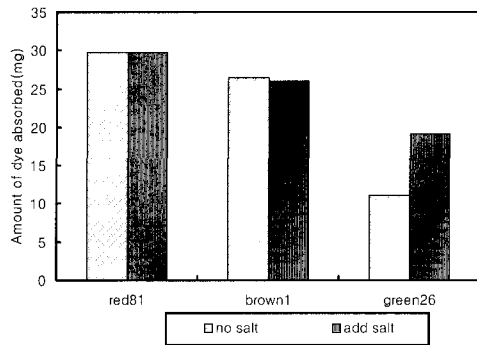
Table 2는 중성염( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )이 염료흡착에 미치는 영향을 검토하기 위해 중성염을 첨가한 염액과 첨가하지 않은 염액에 각각 키틴을 침지하고 시간 경과에 따른 흡착정도를 비교한 결과이며 Fig. 1은 각 염료별 염액에 키틴을 160분 침지시 중성염의 첨가 유무에 따른 키틴의 염료흡착량을 나타낸 것이다. 염의 첨가에 의해 green 26의 경우는 흡착효과가 72%이상 향상되었으나 다른 염료는 흡착효과 향상이 나타나지 않았다. 이는 green 26

**Table 2.** Amount of dye absorbed by chitin 1g from dyebath 100ml

(mg)

dyebath		dipping time(min)	1	3	5	10	20	40	80	160
		red 81	no salt	11.22	12.86	14.88	19.12	23.60	27.39	29.14
	add salt	8.11	11.54	13.87	18.32	23.97	27.80	29.43	29.80	
brown 1	no salt	13.45	18.32	20.26	22.82	24.29	24.55	24.96	26.43	
	add salt	11.32	16.09	18.18	19.92	21.25	22.75	23.36	26.01	
green 26	no salt	4.27	4.51	4.76	5.15	6.90	7.46	9.96	11.15	
	add salt	3.78	4.63	5.70	6.12	8.23	10.82	15.09	19.20	

concentration of dye : 0.03%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.06%, size of chitin particle : medium



**Fig. 1.** Amount of dye absorbed from dyebath for 160min by chitin(concentration of dye : 0.03%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0,06%).

은 다른 염료에 비해 분자량이 크고 수용성기를 5 개나 지니고 있어 염액 내에서 많은 음이온기를 띠게 되므로 전기적 반발력으로 흡착 초기에 키틴으로의 접근이 어렵기 때문에 중성염의 역할이 크게 나타나는 것이다. 그러나 2개의 수용성기를 포함하고 있는 red 81과 brown 1의 경우는 염의 첨가에 의해 흡착효과가 전혀 향상되지 않았다. 따라서 이 후에 진행되는 실험에서는 green 26 염액에만 염을 첨가하여 흡착실험을 수행하였으며 다른 염액에는 염을 첨가하지 않았다.

**3.2 키틴 입자 크기와 염료 흡착량**

Red 81, brown 1, green 26의 0.03% 염액에 입자의 크기가 다른 3종류의 키틴을 침지시켜 염료 흡착량을 각각 살펴보았다. 크기가 500 $\mu$ m~1000 $\mu$ m인 것을 large입자로, 250 $\mu$ m~500 $\mu$ m인 것을 medium

입자로, 250 $\mu$ m이하는 small입자로 분류해서 각각의 염료흡착량을 비교하였다. 이와 같이 입자 크기에 따라 분류한 키틴 입자를 red 81, brown 1, green 26의 염액에 넣고 키틴 1g당 흡착한 염료의 양(mg)을 Fig. 2에 나타냈다.

3종류의 염액 모두에서 키틴 입자의 크기가 작을수록 초기의 흡착효과가 훨씬 높은 것으로 나타났다. red 81 염액에서 초기 10분간 흡착된 염료의 양은 염액 내의 30mg 염료 중 L입자는 12.1mg, M입자는 19.1mg, S입자는 26.9mg으로 나타나 입자의 크기가 작은 키틴의 흡착속도가 큰 입자보다 훨씬 빠르게 나타났다. brown 1은 red 81에 비해 초기의 흡착력이 우수했는데 초기 10분간 흡착된 염료의 양을 비교해 보면 L입자는 20.1mg, M입자는 22.8mg, S입자는 27.1mg으로 나타나 입자 크기에 따른 차이가 red 81 만큼 크지 않았다. 이는 brown 1이 지니고 있는 2개의 아미노기 때문에 초기흡착이 유리한 것으로 판단된다. brown 1과 red 81은 초기에는 입자의 크기에 따른 차이가 있어 입자가 작을수록 평형에 도달하는 시간이 빠르게 침지 시간이 길어지면 입자크기와 상관없이 비슷한 흡착률을 나타냈다. Green 26은 분자량이 크고 수용성기가 많아 초기 흡착력이 크지 않았으며 시간이 경과하면서 점차로 흡착량이 증가하고 있는데 brown 1이나 red 81과는 달리 침지 시간이 경과되어도 무게에 비해 표면적이 큰 S입자가 더 우수한 흡착효과를 나타냈다. 이는 키틴의 표면적이 넓으면 염료가 키틴으로 접근하여 계면으로의 흡착과 내부로의 확산에 유리하기 때문으로 판단된다. 흡착력이 가장 우수한 S입자의 경우 0.03% 염액에서 10분 동안 9.3mg만을 흡착했으며 침지

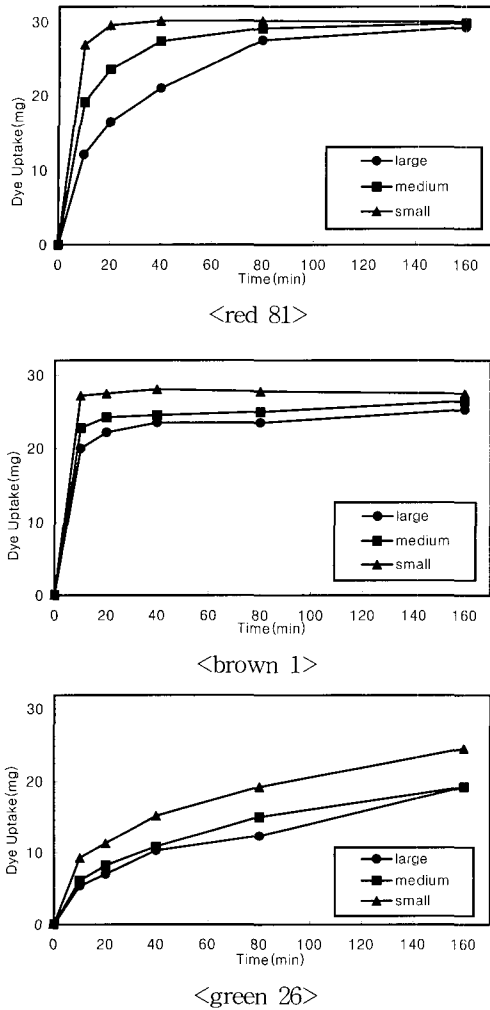


Fig. 2. Dye uptake according to chitin particle size and dyestuff(0.03%).

시간이 길어질수록 흡착량이 서서히 증가하여 320분이 경과되었을 때 29.7mg이 흡착되어 흡착률이 99%에 달했다.

3.3 키틴 투입량과 염료 흡착량

Fig. 3은 0.03%농도의 염액 20ml에 S입자 키틴을 0.1~0.5g씩 변화시켜 80분간 침지하여 실험한 후 염액에 투입한 키틴의 양에 따른 염료 흡착률을 나타낸 그림이다.

Red 81과 brown 1은 키틴 0.2g을 침지시켰을 때가 0.1g을 침지시켰을 때보다 효과가 우수했으며 0.2g 이상은 더 넣어도 향상되지 않았다. 다만 gree 26은 0.2g일 때가 63.8%인데 이는 0.1g일

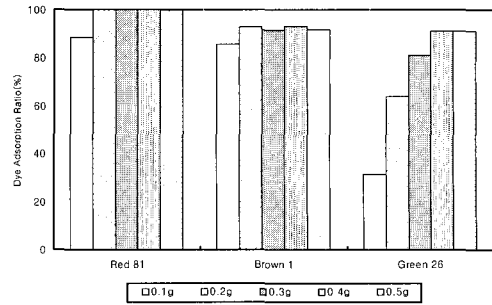


Fig. 3. Dye absorption ratio and the amount of chitin in dyebath.

때의 31.4%의 2배 이상이나 0.4g을 넣었을 때의 흡착력이 가장 좋았으며 0.5g은 0.4g일 때와 같았다. 따라서 20ml의 염액에 0.2g의 키틴을 침지하는 것이 효율적이라고 판단되었다.

3.4 염액의 농도와 키틴의 염료 흡착량

염액의 농도에 따른 흡착실험을 위해 0.01%, 0.03%, 0.05%의 농도를 설정하였으며 키틴의 입자는 흡착률이 좋은 S입자를 사용하였다. 각 농도의 염액 20ml에 키틴 0.2g을 침지하였으므로 키틴 무게에 대한 비율로 계산하면 각각 1%, 3%, 5% o.w.c.(% on the weight of chitin)가 된다. 염색의 실제에서는 일반적으로 연한 색은 1% 정도를, 진한 색의 경우는 5~8%를 적용하므로 폐수의 처리를 위한 실험이므로 1%~5%의 농도로 실험하였다.

Red 81, brown 1, green 26의 3가지 염료로 각각 0.01%, 0.03%, 0.05% 농도로 만든 염액에 S입자의 키틴을 실온에서 소정의 시간씩 150 r.p.m.으로 교반하면서 침지시킨 후 여액의 흡광도를 측정하여 키틴의 염액 농도에 따른 염료흡착율을 Fig. 4에 나타냈다. 키틴은 red 81의 모든 농도의 염액에 대해 탁월한 흡착률을 나타내고 있다. 0.01% 농도에서는 침지 1분만에 97%의 흡착률을 나타냈으며 3분만에 100% 흡착되었다. 침지 염액의 농도가 높을수록 흡착 속도가 약간씩 늦어졌는데, 95%이상 흡착이 이루어진 시간을 보면 0.01%에서는 1분, 0.03%에서는 20분, 0.05%에서는 40분이 소요되었다.

Brown 1의 경우 0.01%의 염액에서는 침지한지 1분만에 90%정도의 흡착이 일어났으며 침지 20분만에 약 93% 흡착되었으나 침지시간이 160분까지 경과되어도 흡착률이 더 이상 향상되지 않았다. 0.01%~0.05%의 모든 염액에서 20분만에 90%

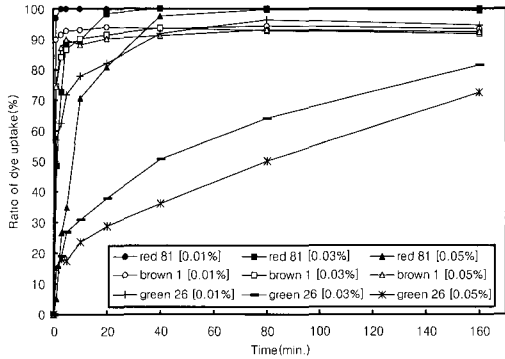


Fig. 4. Ratio of dye uptake of chitin according to the concentration of dye(size of chitin particle : small).

이상의 흡착률을 보였다. 0.03%와 0.05% 염액에서는 초기 흡착이 red 81보다 다소 빠른 것으로 나타났는데 이는 brown 1이 지닌 양이온의 조색단이 초기에 염료가 키티인으로의 접근과 키티인 표면으로의 흡착에 유리하기 때문인 것으로 판단된다.

Green 26은 수용성기가 많아 키티인과 전기적 반발력 때문에 키티인으로의 접근에 불리해서 초기의 흡착력은 낮으나 시간이 경과하면서 점진적으로 흡착률은 증가하고 있다. 또한 분자량이 매우 큰 염료이기 때문에 키티인 내부로의 확산이 늦어 흡착하는데 시간이 많이 걸린다. green 26.0.03% 염액에 키티인을 침지시켰을 때 10분동안 30.91% 만을 흡착했으며 침지 시간이 길어질수록 흡착량이 서서히 증가하여 160분 경과시 81.65%정도 흡착되었고 침지 시간을 320분까지 연장시켰을 때 99%까지 흡착이 일어났다.

#### 4. 결 론

3종류의 직접염료(C.I. Direct Red 81, C.I. Direct Brown 1, C.I. Direct Green 26)로 만든 다양한 염액에 새우 껍질을 이용해서 제조한 키티인을 여러 조건으로 침지하여 흡착효과를 검토하였다.

- 1) Green 26의 경우는 중성염의 첨가에 의해 흡착 효과가 72%이상이나 향상되었으나 다른 염료는 중성염의 첨가에 의한 흡착효과 향상이 나타나지 않았다. 중성염의 역할이 크게 나타났다.
- 2) 3종류의 염액 모두에서 키티인 입자의 크기가 작을수록 초기의 흡착효과가 훨씬 좋게 나타났다. brown 1은 red 81에 비해 입자 크기에 따른 차이가 red 81 만큼 크지 않았으나

brown 1과 red 81은 초기에는 입자의 크기에 따른 차이가 있어 입자가 작을수록 평형에 도달하는 시간이 빠르며 침지시간이 길어지면 입자크기와 상관없이 비슷한 흡착률을 나타냈다. 그러나 green 26의 경우는 침지시간이 경과되어도 표면적이 큰 S입자가 매우 우수한 흡착효과를 나타냈다.

- 3) 20ml의 염액에 S입자의 키티인 0.1g~0.5g을 침지시켜 보았을 때 0.2g을 투입했을 때가 가장 효율적으로 나타났는데, 키티인의 양을 그 이상 증가시키도 흡착량이 효율적으로 증가하지 않았다.
- 4) 염액의 농도가 높을수록 흡착 속도는 늦어졌다. red 81이 다른 염료에 비해 키티인에 의해 탁월한 흡착률을 나타내고 있다. 0.01% 농도에서는 침지 1분만에 97%의 흡착률을 나타냈으며 3분만에 100% 흡착되었다.

Brown 1 염액에서는 red 81염액에서보다 흡착률이 낮았으나 0.01%~0.05%의 모든 염액에서 20분만에 90% 이상의 흡착률을 보였다.

Green 26 염료는 분자량이 크고 수용성기가 많아 키티인에 의한 초기 흡착률은 매우 낮았으나 시간이 경과하면서 흡착률이 높아졌다. 그러나 흡착률이 가장 높은 S입자를 0.01% 농도의 염액에 침지하면 40분이 경과되어야 90%이상의 흡착이 일어났으며 0.05% 농도에서는 160분이 지나도 72% 정도만 흡착되었다.

※ 본 연구는 2000년도 서원대학교 응용과학연구소에서 지원한 연구비로 조성되었습니다.

#### 참고문헌

1. B. Glover and L. Hill, *Text. Chem. & Colour.*, **25**(6), 15(1993).
2. C. Keqiang, W. S. Perkins and I. E. Reed, *Text. Chem. & Colour.*, **26**(4), 25 (1994).
3. B. Mock and H. Hamouda, *American Dyestuff Reporter*, **88**(2), 20(1999).
4. Y. U. Yang, *Journal of Environmental Hi-Technology*, **4**(11), 2(1996).
5. P. B. Dejohn and R. A. Hutchins, *Text. Chem. & Colour.*, **8**(4), 69 (1976).
6. J. A. Laszlo, *American Dyestuff Reporter*, **83**(8), 17(1994).
7. J. Davis, *American Dyestuff Reporter*, **80**(3), 19(1991).

8. K. R. Ramakrishna and T. Viraraghavan, *American Dyestuff Reporter*, **85**(10), 28 (1996).
9. P. Cooper, *J. Soc. Dyers Colour.*, **109**(3), 97 (1993).
10. S. M. McClung and A.T. Lemly, *Text. Chem. & Colour.*, **26**(8), 17 (1994).
11. 桑原 滋, *纖維學會誌(日本)*, **41**(11), 485(1985).
12. G. S. Yook, *Analytical Science & Technology*, **10**(5), 332(1997).
13. H. J. Yoo and H. J. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**(7), 451(1997).
14. C. A. Eiden, C. A. Jewell and J. P. Wightman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1585 (1980).
15. K. Kurita, T. Sannan and Y. Iwakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 511(1979).
16. G. Mckay, H. S. Blair, and J. R. Gardner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4251(1982).
17. G. Mckay, H. S. Blair, and J. R. Gardner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1499(1984).
18. V. J. P.Poots, G. Mckay, and J. J. Healy, *Water Research*, **10**, 1061(1976).
19. B. Smith, T. Koonce, and S. Hudson, *American Dyestuff Reporter*, **82**(10), 18 (1993).
20. D. Bhavani and P. K. Dutta, *American Dyestuff Reporter*, **88**(4), 53(1999).
21. H. J. Yoo, H. J. Lee and J. S. Rhie, *J. Korean Soc. Clothing and Textiles*, **24**(3), 385(2000).
22. "Differential Behavior of Cotton Dyeing Process", *ASTM D 1464-90*.