

〈研究論文(學術)〉

PET 감량폐약으로부터 발생하는 crude TPA sludge를 원료로 한 DMT 합성에 관한 연구

조 환 · 김종보 · 정희천 · 전병대*

영남대학교 공과대학 섬유공학과
*생산산기술연구원 섬유기술실용화센터
(1995년 1월 26일 접수)

A Study on DMT Synthesis Using Crude TPA Sludge Generated from PET Alkaline Waste Water as Raw Materials

Hwan Cho, Jong Bo Kim, Hee Cheon Jeong, and Byung Dae Jeon*

Dept. of Textile Eng., Yeungnam Univ., Kyungsan, Korea

*KAITECH, Textile Technology Application Center

(Received January 26, 1995)

Abstract—When alkaline waste water of PET fabric is treated with sulfuric acid, undegradable material, crude TPA sludge is generated, so that treatment has a serious problem.

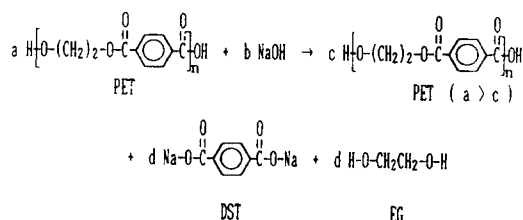
The result of DMT synthesis using crude TPA sludge generated from PET alkaline waste water were as follows :

1. When crude TPA generated from alkaline waste water is reactioned with methanol under catalyst of sulfuric acid, pure DMT can be obtained.

2. In DMT synthesis from crude TPA, addition of copper sulfate can increase yield, and increasing the amount of sulfuric acid can shorten reaction time.

1. 서 론

1970년대말부터 섬유산업의 환경변화와, 소비자들의 고급 기호성이 강해진 가운데, PET 섬유의 탁월한 기능을 살리면서, PET 직물의 결점을 개선해서, 견직물과 같은 우아한 태를 부여하고자 연구개발된 것이 alkali 감량처리기술이다¹⁻¹³⁾. 즉, PET 장섬유 직물을 NaOH 수용액으로 처리해서, 섬유표면을 용해제거하여, 유연한 silk-like한 태를 창출해내는 방법으로서 개발된 것이다. PET 섬유는 alkali에 의해 가수분해되어, 그 표면으로부터 서서히 용해되어 가늘어진다¹⁴⁻²¹⁾. 이 처리로써, PET filament는 표면에서부터 용해되어, 그 중량이 감소된다. 이 때문에, 감량가공이란 용어가 쓰이고 있다.

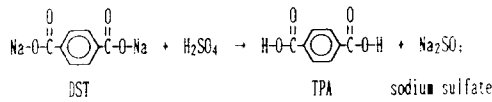


Scheme 1. Synopsis of alkaline hydrolysis of PET fabric.

한편, PET를 중합할 때 사용한 원료임을 쉽게 알 수 있다. 여기서, alkali 감량처리의 개요를 화학 반응식으로 나타내 보면, Scheme 1과 같다²²⁾.

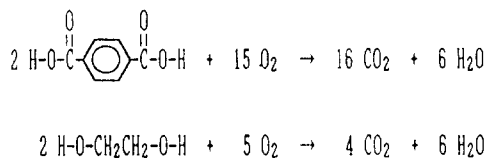
즉, 감량폐액 중에는 disodium terephthalate(DST)와 ethylene glycol(EG), 그리고 미반응 NaOH가 함유되어 있다. 이러한 DST와 EG는 폐수의 주요오염물질이며, 난분해성 오염물질로서 COD 치와 BOD 치를 크게 높이는 화학성분이므로, 폐수처리에 반드시 제거되어야 한다.²³⁾

DST는, 강 alkali에는 용해성이나, 산성에서는 난용성인 TPA로 석출되는데, DST가 황산에 의해 난용성의 TPA로 석출되어 개요를 나타내면 Scheme 2와 같다.²⁴⁾



Scheme 2. Synopsis of acid deposition of TPA from DST solution.

한편, 감량폐액 중에 포함돼 있는 TPA와 EG 성분을 무공해 물질인 탄산가스와 물로 산화시키는데 필요한 산소의 양을 나타내 보면, Scheme 3과 같다.²⁵⁾



Scheme 3. Oxidation equation of TPA & EG.

즉, 감량폐수 중의 TPA와 EG 전체를 완전 무공해 물질로 처리하는 데 필요한 이론적인 사니소의 전량은 Scheme 3과 같다. 따라서, TPA를 제거하면, 폐수중에는 EG만이 남게 되고, EG만의 처리에 필요한 산소는 전량의 20분의 5, 다시 말하면, 25%만이 필요하게 된다.

결론적으로, 감량폐액 중의 DST 성분을 제거하게 되면, 이론상 total oxygen demand(TOD)의 75%를 제거할 수 있으므로, 폐수처리장의 면적을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 그 처리효과를 증대시킬수 있음이 명백하다.

PET 직물의 alkali 감량처리시 배출되는 폐액을, 황산으로써 pH 3~4 정도로 산성화하면, 폐수중의 DST 성분이 난용성 물질인 TPA로 석출되어 떠오르게 된다. 여기에, 고분자 응집제와 응집보조제를 소량 첨가해서 응집시키고, belt press로써 탈수하면, 중량의 70% 정도가 수분인 crude TPA sludge가 얻어진다. 그런데, 이렇게 얻은 crude TPA sludge는 난분해성 물질이므로, 그 처리가 심각한 문제로 대두되고 있다.

일반적으로, PAT는 그 정제가 매우 까다로운 것으로 알려져 있으므로²⁶⁾, 이 연구에서는, crude TPA 중의 불순물 함량을 조사해 본 후, sludge로부터 수분을 제거한 crude TPA를 황산 촉매하에 methanol과 반응시킴으로써, fiber, film, video tape, audio tape, engineering plastics(ENPLA)등의 용도로 사용되고 있는, 균질 고중합도 PET의 중합 원료인 DMT로 합성하여 분리정제하기 쉽도록 시도하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는, 이 연구에서 특별히 설계 제작한 YU-IS(Yeungnam-Ilsung)식 처리장치로써, PET 직물의 연속감량 공정(세일화섬)에서 배출하는 감량폐액을 황산으로 중화할 때 발생하는 crude TPA(함수율 70 wt. %)를, 열풍건조기 내에서 1차 건조한 후, vacuum oven에서 80℃로 5시간 동안 건조해서, desiccator에 보관하여 사용했다.

황산(Junsei Chemical Co., Ltd.)과 barium chloride(Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.)는 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, methanol(Junsei Chemical Co., Ltd.)은 1급 시약을 sodium sulfate anhydrous(Junsei Chemical Co. Ltd. 특급 시약)로써 탈수하고, 상법(상법)에 따라 증류한 다음, Molecular Sieves(5 Å) 존재하에 보

관해 사용하였다. 또한, 1급 시약인 28 wt. % ammonia water(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.)는 3.7 wt. %로 묽혀서 사용하였으며, copper sulfate(Tedia Company, Inc.)는 1급 시약을 vacuum oven에서 충분히 건조시켜 사용하였다.

2.2 crude TPA중의 수용성 및 비수용성 불순물의 함량 측정

2.2.1 crude TPA중의 수용성 불순물의 함량 측정

건조하여 보관한 crude TPA(시료) 50g을 400ml 증류수에 넣고, 교반기로 교반하면서, hot plate로 70°C를 유지하여 수세하였다. barium chloride를 첨가하여, 침전물이 생성되지 않으면, 수세를 끝내고, 2 μ 의 pore size를 가진 glass filter와 aspirator를 이용해서, 감압여과했다. 여과하여 얻은 filter cake를 건조하여 칭량하여, crude TPA중의 수용성 불순물의 함량을 측정하였다.

2.2.2 crude TPA중의 비수용성 불순물의 함량 측정

실험조작 2-1에서 얻은 crude TPA 20g을 3.7 wt. % ammonia water 300ml에 넣고, magnetic bar(ϕ : 5cm)로써 30분 동안 교반해서 용해하였다. 용해를 마친 후, Büchner funnel 위에 filter paper(ϕ : 11cm, pore size: 8 μ)를 놓고, trap을 연결한 oil rotary vacuum pump로써 감압여과하였다. 여과를 마친 후, filter paper를 건조하고 칭량하여, 비수용성 불순물의 함량을 측정하였다.

2.3 DMT의 합성과 정제 및 수율 계산

2.3.1 DMT의 합성

DMT의 합성은, 50g의 시료와, 소정 양의 황산과 methanol을 100ml 3구 flask에 넣고, magnetic bar(ϕ : 5cm)로써 교반하면서 행하였다. 가열 방식은, hot plate를 이용한 glycerine 중탕욕 방식을 채용하였는데, heat controller로써 중탕욕의 온도를 70°C로 일정히 유지하였다. 또한, methanol vapor의 비산(沸散)을 방지하기 위해서 reflux condenser로써 냉각환류시켰다.

우선, DMT 수율에 대한, methanol과 황산의 영향을 알아보기 위해서, 시료는 50g(\approx 0.3 mole)으로, 반응시간은 24시간으로 일정하게 두고, 황산 20, 25, 30, 35ml 각각에 대해서 methanol을 400, 500, 600, 700, 800ml로 변화시켜서 DMT를 합성하였는데, 반응조건들은 Table 1의 group I과 같다.

다음으로, 촉매인 황산이 화학평형 도달시간에 미치는 영향과, 아울러 반응시간이 DMT 수율에 미치는 영향을 알아보기 위해서, 시료는 50g(\approx 0.3 mole)으로, methanol은 600ml로 일정하게 두고, 황산 20, 25, 30, 35ml 각각에 대해서 반응시간을 12, 16, 20, 24hrs. 로 변화시켜 DMT를 합성하였는데, 반응조건들은 Table 1의 group II에 열거하였다.

Table 1. Reaction conditions of DMT synthesis

	H ₂ SO ₄ (m)	CH ₃ OH(ml)	Remark
Group I	20	400, 500, 600, 700, 800	
	25	〃	Crude TPA : 50g
	30	〃	Reaction time : 24hrs.
	35	〃	
	H ₂ SO ₄ (m)	Reaction time(hrs.)	Remark
Group II	20	12, 16, 20, 24	
	25	〃	Crude TPA : 50g
	30	〃	CH ₃ OH : 600ml
	35	〃	
	CuSO ₄ (g)	Reaction time(hrs.)	Remark
Group III		12, 16, 20, 24	Crude TPA : 50g
			CH ₃ OH : 600ml H ₂ SO ₄ : 20ml

끝으로, copper sulfate의 탈수효과 및 DMT 수율의 변화를 알아보기 위해서, 시료는 50g(\approx 0.3 mole)으로, 황산은 20ml, methanol은 600ml로 일정하게 고정해 두고, copper sulfate 12.5g을 첨가해서 12, 16, 20, 24시간 동안 반응시켰는데, 반응 조건들은 Table 1의 group III과 같다.

2.3.2 DMT의 정제

합성한 후 방냉함으로써 얻어지는 DMT 결정 중에는, crude TPA중에 있던 불순물이 그대로 혼입될 가능성이 있으므로, DMT의 정제가 필요

하다. DMT의 정제는, 크게 수용성 불순물을 제거하기 위한 수세와 열여과기법을 채택한 재결정법으로써 행하였다.

먼저, Na_2SO_4 를 비롯한 합성한 DMT 시료 중의 수용성 불순물을 제거하기 위해서, 합성한 DMT 시료를 1000ml 증류수에 넣고, 교반기로 교반하면서, hot plate로 70°C를 유지해서 5시간 동안 수세하였다.

DMT 시료 중의 비수용성 불순물을 제거하기 위해서, 수세한 DMT 시료를 비등 methanol 500 ml에 우선 완전히 용해하였다. 그리고 나서, 주문 제작한 stainless steel 재질의 hot filter 위에 filter paper(ϕ : 11cm, pore size: 8 μ)를 놓고, 열선으로 glycerine을 75°C 이상으로 가열한 다음, DMT 용해액을 부어 aspirator로써 감압여과하였다.

시료 DMT 중의 비수용성 불순물을 열여과하여 제거한 다음 방냉시켜, DMT를 재결정하였다.

2. 3. 3 DMT 수율 계산

시료로부터 DMT를 합성하고, 수세와 재결정에 의해 정제를 행한 다음, vacuum oven에서 80°C로 5시간 동안 건조하고나서 칭량했다.

TPA의 분자량이 166이고, DMT의 분자량이 194 이므로, 50g의 시료가 완전히 반응한다면, 58.4g의 DMT가 생성될 것이다. 따라서, 다음 식으로부터 DMT 수율을 구할 수 있다.

$$\text{Yield}(\%) = \frac{\text{purified DMT(g)}}{58.4(\text{g})} \times 100$$

2. 4 기기분석법에 의한 합성 DMT의 순도 확인

2. 4. 1 적외선 분광분석

정제한 DMT를, FT-IR Spectrophotometer(Shimadzu 社製 DR-8011 型)를 이용해서, 적외선 분광분석하였다.

2. 4. 2 핵자기공명 분광분석

정제한 DMT를 CDCl_3 에 용해하여, 60MHz ^1H NMR Spectrophotometer(Varian 社製 EM 360 型)를 이용해서, 핵자기공명 분광분석하였다.

2. 4. 3 질량분석

정제한 DMT를, Mass Spectrometer(Shimadzu 社製 GC-MS 100 型)를 이용해서, 질량분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 crude TPA중의 불순물 함량

시료를 수세하여 수용성 불순물을 제거한 결과는, Table 2와 같다. Table 2로부터 알 수 있는 바와 같이 50g의 시료를 수세했을 때, 평균 1.8g 정도의 중량감소가 일어났다. 따라서 시료 중에는 3~3% 정도의 수용성 불순물이 포함되어 있음을 알 수 있다.

이 수용성 불순물들은, 응집제로 사용한 polyacrylamide(PAA)와, PET 감량폐액을 중화할 때 생긴 Na_2SO_4 가 주종일 것으로 생각된다.

그리고 3.7 wt. % ammonia water에 용해되지 않는 비수용성 불순물의 함량은, Table 3과 같다. Table 3으로부터 시료 중에는 aqua ammonia에 용해되지 않는 비수용성 불순물이 3% 정도 포함되어 있음을 알 수 있다.

Table 2. Content of Water soluble impurities in crude TPA

Exp No.	Weight of crude TPA before washing(g)	Weight of crude TPA after washing(g)	water soluble impurities(g)
1	50.0	48.4	1.6
2	50.0	48.0	2.0
3	50.0	48.2	1.8
Average	50.0	48.2	1.8(3.6%)

이 비수용성 불순물들은, PET 섬유에 함유되었던 oligomer와 침전보조제로 첨가한 oplyaluminiumchloride(PAC) 복합물 동일 것으로 추정된다.

종합해 보면, 시료 중에는 약 6~7% 정도의 불순물이 포함되어 있음을 알 수 있다. 따라서 합리적인 DMT 합성을 위해서는 이러한 불순물의 효과적 제거가 요망된다.

Table 3. Conternt of water insoluble impurities in crude TPA

Exp No.	Weight of filter cake(g)	Weight of filter paper(g)	Weight of water insoluble impurities(g)
1	1.78	1.18	0.60
2	1.80	1.17	0.63
3	1.77	1.18	0.59
Average	1.78	1.18	0.60(3.0%)

3.2 기기분석법에 의한 합성 DMT의 순도 확인

3.2.1 적외선 분광분석

Fig. 1에 합성한 화합물의 FT-IR spectrum을 나타낸다.

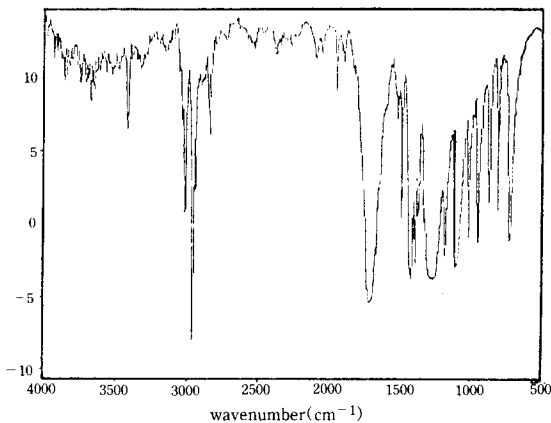


Fig. 1. FT-IR spectrum of synthesized compound.

Fig. 1에서 다음과 같은 DMT의 특성 band들을 확인할 수 있다. 먼저, 3100cm^{-1} 부근에 benzene ring의 C-H stretching band를 확인할 수 있고²⁷⁾, 2900cm^{-1} 부근에 methyl group의 C-H stretching band를 확인할 수 있다.²⁷⁾ 그리고 1725cm^{-1} 부근에서, carbonyl carbon에 benzene ring이 인접함에 기인되는 conjugation effect로 인하여, 통상의 ester기의 C=O stretching absorption band 보다, 조금 오른쪽으로 shift된 C=O stretching 특성 band를 확인할 수 있다.²⁸⁾ 또한, $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 사이에서, C-O stretching vibration에 기인하는, 두 개의 약한 흡수 band와 한 개의 강하고 broad 한

특성 band를 확인할 수 있다.

따라서 적외선 분광분석 결과들로부터, 합성한 화합물이 DMT임을 할 수 있다.

3.3.2 핵자기공명 분광분석

합성한 화합물의 proton NMR spectrum을, Fig. 2에 나타낸다.

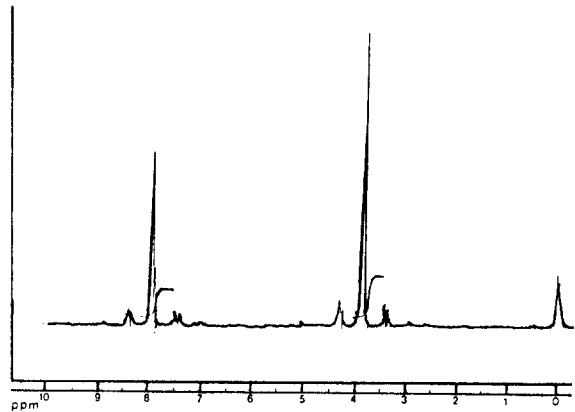


Fig. 2. NMR spectrum of synthesized compound.

Fig. 2로부터 다음과 같은 DMT의 특성 peak들을 확인할 수 있다. 먼저, 7.9ppm 부근에서, carbonyl group의 전자흡인효과에 의해 benzene ring의 electron이 deshielding됨으로써 통상의 aromatic proton의 공명이 일어나는 7.2ppm 보다 약간 저자장으로 shift된 aromatic proton의 공명흡수에 의한 특성 peak를 확인할 수 있다.³⁰⁾ 또한 3.7ppm 부근에서 methyl group proton의 공명흡수에 의한 특성 peak도 확인할 수 있다.³¹⁾ 그리고, aromatic proton과 methyl proton의 peak 면적비가 2 : 3임도 확인할 수 있다.

따라서 핵자기공명 분광분석의 이러한 결과들로부터 합성한 화합물이 DMT임을 확인할 수 있다.

3.2.3 질량분석

합성한 화합물의 mass spectrum을 Fig. 3에 나타낸다.

Fig. 3으로부터 다음과 같은 DMT의 mass 특성 peak들을 확인할 수 있다. 먼저 분자량이 194임을

알려주는 $m/e=194$ 의 molecular ion peak를 확인할 수 있다.³²⁾ 그리고 ester group의 α -cleavage 중에서, C-O 결합이 끊어져 methoxy group이 떨어져 나가서 생기는, base peak인 $m/e=163$ 의 특성 peak를 확인할 수 있으며,³³⁾ 또 다른 α -cleavage인, carbonyl carbon과 인접한 benzene ring carbon간의 C-C 결합이 끊어져서 생기는, $m/e=135$ 와 $m/e=59$ 의 특성 peak들도 확인할 수 있다.³⁴⁾

따라서 질량분석한 이러한 결과들로부터 합성물이 DMT임을 확인할 수 있다.

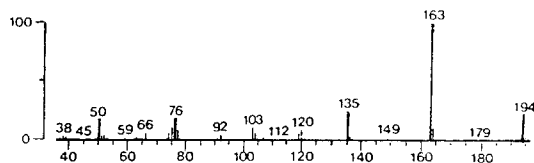


Fig. 3. Mass spectrum of synthesized compound.

3.3 DMT 수율에 대한 methanol이 황산의 영향

DMT 수율에 대한 methanol과 황산의 영향을 알아보기 위한 실험결과를, Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4로부터 알 수 있듯이 시료 50g에 대해, methanol량이 400ml에서부터 600ml까지 증가할 때, methanol량이 증가함에 따라 DMT 수율이 거의 비례적으로 증가한다. 이것은, 친핵체인 methanol의 양이 증가할수록, 촉매인 황산에 의해 proton화된 TPA의 carbonyl 탄소가 methanol로부터 공격받을 확률이 높아져서, 정반응 속도가 빨라져 화학평형 상수가 증가하는데 그 원인이 있는 것으로 생각된다.

한편, methanol량이 600ml 이상일 경우에는, DMT 수율의 증가가 거의 없는데, 이것은 촉매인 황산에 의해 proton화 된 TPA의 carbonyl 탄소를 공격하는, 친핵체인 methanol량이 효과가 거의 최대한 발휘되었기 때문인 것으로 생각되며, 과량의 methanol은 촉매의 회색효과를 발휘할 수 있을 것으로 예상된다.

촉매인 황산량의 증가에 따른 DMT 수율의 변화를 살펴보면, 20ml인 경우에만 DMT 수율이 조금

떨어지고, 나머지 경우에는 거의 비슷한 DMT 수율을 보이고 있다. 이것은 촉매는 수율에는 영향을 주지 않지만, 반응속도에는 영향을 주므로, 반응 시간을 24시간으로 한 것을 생각할 때, 쉽게 이해할 수 있다. 즉, 황산량이 25ml 이상인 경우에는 24시간 이내에 화학평형에 도달하지만, 황산량이 20ml인 경우에는 24시간을 초과해서 화학평형에 도달한 것으로 생각된다.

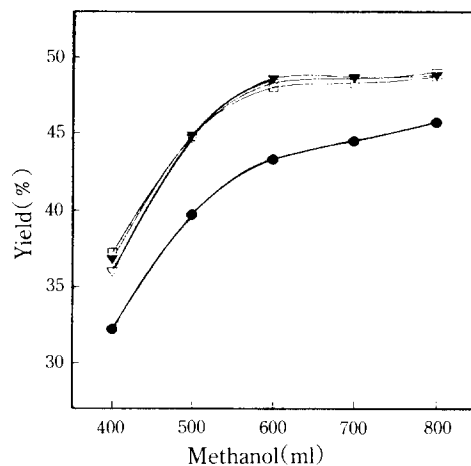


Fig. 4. Plot of TPA yield vs methanol volume. Crude TPA : 50g, Reaction time : 24 hrs.
H₂SO₄ ● : 20ml, ▽ : 25ml, ▼ : 30ml, □ : 35ml

3.4 DMT 수율에 대한 반응시간과 황산의 영향

DMT 수율에 대한 반응시간에 황산의 영향을 알아보기 위한 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5로부터 알 수 있듯이 촉매인 황산의 양이 20ml일 때, 12시간에서부터 24시간까지 반응시간이 증가할수록, DMT 수율이 거의 비례적으로 증가한다. 이것은 앞절에서 말한 바와 같이, methanol량이 600ml이고, 황산량이 20ml일 때, 반응이 화학평형에 도달하는데 24시간 이상이 소요되는데 그 원인이 있다고 생각된다.

한편, 황산량이 25ml 이상일 때는 Fig. 5로부터 알 수 있듯이 12시간에서부터 20시간까지 시간

이 증가할수록 DMT 수율이 증가하지만, 20시간과 24시간 사이에는 수율의 변화가 거의 없다. 이것은 methanol량이 600ml이고, 황산량이 25ml 이상인 때는, 20시간 이내의 반응시간으로 화학평형에 도달할 수 있는 데 그 원인이 있다고 생각된다.

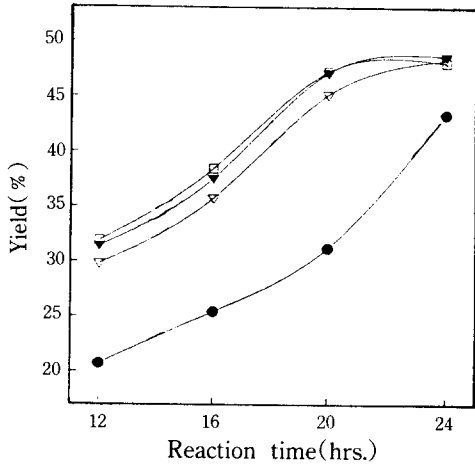


Fig. 5. Plot of DMT yield vs reaction time.
Crude TPA : 50g, CH₃OH : 600ml
H₂SO₄ ● : 20ml, ▽ : 25ml, ▼ : 30ml,
□ : 35ml

그런데, 황산의 양이 25, 30, 35ml인 때, 화학평형에 도달하는 시간이 비슷함을 알 수 있다. 이것은, 황산의 양이 25ml 정도가 되면, TPA를 proton화 하는 황산의 역할이 거의 최대한 발휘되는 데 그 원인이 있다고 생각된다.

3.5 DMT 수율에 대한 copper sulfate의 영향

DMT 합성 반응은 가역반응이므로, 정반응에 의한 생성물 중의 한 성분만이라도 제거해 줌으로써, 역반응이 일어나는 것을 줄일 수 있다. 이러한 목적으로 copper sulfate를 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때의 DMT 수율은, Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6으로부터 알 수 있듯이 copper sulfate를 첨가했을 때의 DMT 수율이 조금 높다. 특히, 반응시간을 길게 할수록, DMT 수율에 대한 copper sulfate 첨가효과가 크게 나타나는데, 역반응을 줄

이기 위해 첨가한 copper sulfate 본래의 효과가 보다 크게 발휘되기 때문에 것으로 생각된다.

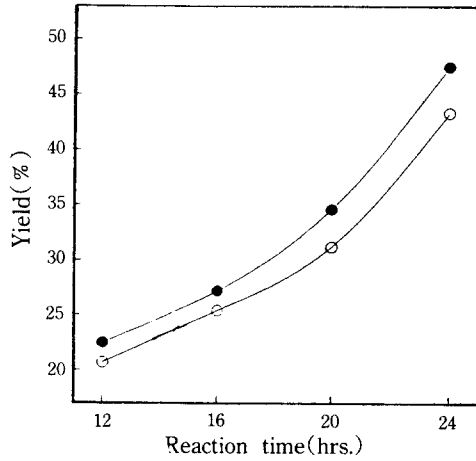


Fig. 6. Plot of DMT yield vs reaction time

Crude TPA : 50g, CH₃OH : 600ml
H₂SO₄ : 20ml, CuSO₄ : 12.5g
● : with CuSO₄, ○ : without CuSO₄

4. 결 론

이상과 같이, PET 감량폐액으로부터 발생하는 crude TPA sludge를 원료로 하여, DMT를 합성 정제하는 실험을 하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PET 직물의 alkali 감량처리시에 발생하는 폐 sludge(crude TPA)를 황산 촉매하에 methanol과 반응시키는 방법으로, 고순도의 DMT를 얻을 수 있다.

2. crude TPA로부터 DMT를 합성함에 있어서, copper sulfate를 첨가하면 수율이 증가하고, 황산량을 증가하면 반응시간을 단축할 수 있다.

감사의 글

이 연구는 생산기술연구원 위탁과제개발사업의 연구비로서 수행되었음을 밝히, 관계기간의 어려움에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 昭和 59年度 合織染色整理排水中の工業薬品回収リサイクルンター實施説計(石川地區)報告書, p. 3(1985).
2. Lynne Macy Olson and Manfred Wentz, *Textile Chemist and Colorist*, **16**, 83(1984).
3. Bruce M. Latta, *Textile Res. J.*, **54**, 766(1984).
4. Jayshree Dave, Raj Kumar, and H. C. Srivastava, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 455(1987).
5. Adly A.-M. Gorrafa, *Textile Chemist and Colorist*, **12**, 83(1980).
6. D'Arcy, J., Hall, H., Ridge, B. P., and Whinfield, J. R., *USP* **2**, 590, 402(1952).
7. Anon, *Man-made Textiles*, **34**, 61(1957).
8. A. J. Hall, *Textile World*, **113**, 108(1963).
9. De Maria, *Am. Dyestuff Rep.*, **68**, 10(1979).
10. Anon, *Japan Textile News*, **312**, 11(1980).
11. M. R. Padhye and R. S. Singhi, *Colourage*, **28**, 13(1981).
12. V. A. Shenai and N. K. Nayak, *Textile Asia*, **13**, 59(1982).
13. K. D. Houser, *Textile Chemist and Colorist*, **15**, 70/37(1983).
14. Adly A.-M. Gorrafa, *Textile Chemist and Colorist*, **12**, 84(1980).
15. C. G. Govindan Namboori and Malcolm S. Haith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1999(1968).
16. C. G. G. Namboori, *Textile Chemist and Colorist*, **1**, 50(1969).
17. N. T. Liljemark and H. Asnes, *Text. Res. J.*, **41**, 732(1971).
18. M. E. Carter, *Essential Fiber Chemistry*, Marcel Dekker, New York(1971).
19. I. Goodman and J. A. Rhys, *Polyesters*, Vol. I : Saturated Polymers, American Elsevier, New York(1965).
20. I. Marshall and J. R. Whinfield, *Polyester Fibers in Fibers from Synthetic Polymers*, R. Hill, Ed. Elsevier, New York(1953).
21. N. T. Lijemark and H. Asnes, *Text. Res. J.*, **41**, 732(1971).
22. Adly A. M. Gorrafa, *Textile Chemist and Colorist*, **12**, 84(1980).
23. 이동구, 이영길, *염색경제*, **4** 27(1991).
24. *ibid.*, p. 28.
25. 영남대학교 환경공학과, 수질카드(1992).
26. 化學經濟臨時増刊(日本), 11月, p. 34(1968).
27. Pavia, Lampman, Kriz 原著, 박만기 譯, *분광학적 분석입문*, p. 29.
28. *ibid.*, p. 57.
29. *ibid.*, p. 58.
30. *ibid.*, p. 97.
31. *ibid.*, p. 57.
32. *ibid.*, p. 245.
33. *ibid.*, p. 280.
34. *ibid.*, p. 281.