

<연구논문(학술)>

450-500nm의 최대흡수를 가지는 순수 폴리올레핀 소재용 초소수성 오렌지 염료의 합성

김태경[†] · 류명화

경북대학교 섬유시스템공학과

Synthesis of Super Hydrophobic Orange Dyes Having Maximum Absorption at 450-500nm for Pure Polyolefin Fibers

Taekyeong Kim[†] and Myeonghwa Ryu

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received: August 25, 2014 / Revised: September 17, 2014 / Accepted: September 18, 2014)

Abstract: Novel super hydrophobic orange dyes having maximum absorption band at 450-500nm were synthesized to dye polyolefin fibers such as polypropylene and ultra high molecular weight polyethylene fibers, using 4-alkylanilines and β -naphthol. Their absorption spectra at visible range showed almost the same, which meant that the alkyl substituents introduced to chromophore did not affect on color appearance of the dyes. Considering both color strength and wash fastness, the decyl-substituted dye was determined as the optimum one practically. From the dyeing results at various conditions, the optimum dyeing was 130°C for 1 hour with 5% owf of dyes. The good fastness ratings to washing, rubbing were obtained showing 4-5 for both fibers. Light fastness was also acceptable giving rating 3-4 for polypropylene fibers and rating 3 for ultra high molecular weight polyethylene fibers.

Keywords: polypropylene, UHMWPE, orange color, azo dyes, hydrophobicity

1. 서 론

최근 의류용 섬유로서의 새로운 소재 발굴과 산업용 섬유의 용도 확대의 일환으로 폴리프로필렌 및 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 극소수성의 폴리올레핀 섬유의 활용 사례가 증가하고 있다.

폴리올레핀 섬유는 잘 알려진 바와 같이 비중이 섬유 중에서 가장 낮아 초경량성을 나타내며, 극소수성의 특성으로 인해 속건 소재로도 활용이 이루어져 왔다.

최근의 산업용 섬유 확대로 특히 초고분자량 폴리에틸렌 섬유는 초고강도의 물성으로 인해 장갑 등의 보호용 소재로서의 사용량도 꾸준하다. 이러한 폴리올레핀 소재는 용도에 따라 색상구현이 필요한 경우가 있으나 이들 섬유소재의 고도의 소수

성과 치밀한 결정성 등의 이유로 사실상 일반적인 흡진법에 의한 염색은 불가능했다¹⁻³⁾.

본 연구팀에서는 이들 폴리올레핀 소재에 고도의 친화력과 우수한 내구성을 가지는 다양한 염료를 합성하고 높은 색상강도와 우수한 견뢰도 특성을 보이는 염료를 선별하고 보고해 오고 있다.

황색(λ_{\max} 430nm), 적색(λ_{\max} 530nm), 청색(λ_{\max} 645nm) 등의 삼원색을 이미 보고한 바 있으며(Figure 1), 추가적으로 다양한 중간색 염료의 개발을 진행해 오고 있다⁴⁻¹⁶⁾.

본 연구에서는 약 450-500nm에서 최대흡수를 가지는 오렌지 계열의 염료를 합성하였으며 폴리올레핀 소재에 고도의 친화력을 가지도록 하기 위해 선행연구들에서와 같은 방법으로 길이별 알킬치환기를 도입하였다. 합성된 염료들의 광학적 특성과 색상, 염색성, 그리고 견뢰도 등을 조사하였다.

[†] Corresponding author: Taekyeong Kim (taekyeong@knu.ac.kr)
Tel.: +82-53-950-5639 Fax.: +82-53-950-6617

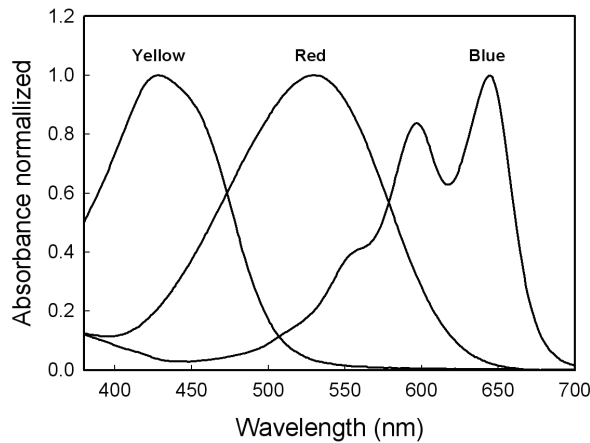


Figure 1. UV-VIS absorption spectra of three primary dyes for polyolefin fibers obtained from previous studies^{5,7,9}.

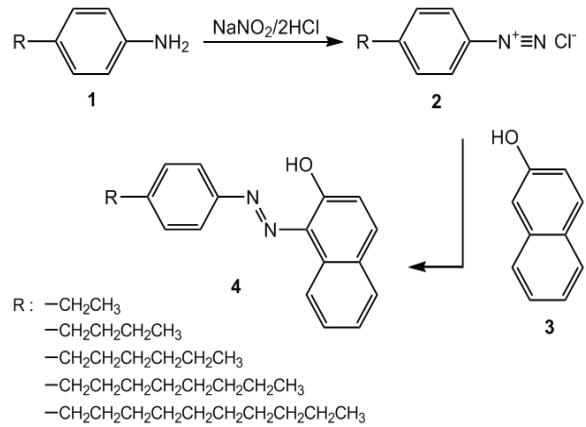
2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 소재는 개질하지 않은 순수 폴리프로필렌 섬유 편직물(130g/m²)과 초고분자량 폴리에틸렌 섬유소재인 Dyneema 60K 편직물(300g/m²)을 아세톤으로 3회 세척한 후 사용하였다. 염료의 합성 그리고 기타 실험에 사용된 시약은 모두 순도 95% 이상의 1급 시약을 사용하였다. 염료 분산에는 Didodecyldimethyl ammoniumbromide(DDDMAB)를 사용하였다.

2.2 염료의 합성

염료의 합성은 Scheme 1에 따라 진행되었다. 길이별 4-알킬아닐린(1, 0.01mole)을 아세톤과 증류수 1:1의 혼합용매 50ml에 용해시킨 후 ice-bath를 사용하여 0-5°C로 냉각시키고, 아질산나트륨(NaNO₂, 0.01mole)을 아세톤과 증류수 1:1 혼합용매 20ml에 용해시킨 것을 알킬아닐린 용액에 첨가한다. 이 용액에 염산(0.021mole)을 온도를 유지하면서 첨가하여 디아조화 반응에 의해 알킬아닐린의 디아조늄염(2)을 형성한다. 수산화나트륨(0.025mole)을 용해시킨 수용액 50ml를 사용하여 β-나프톨(3, 0.01mole)을 완전 용해시키고, 이 용액을 앞의 알킬아닐린의 디아조늄염 용액에 첨가하여 온도를 유지하면서 커플링 반응을 진행하고 오렌지 염료(4)를 얻는다. 합성된 염료의 결정을 메탄올로 세척하면서 흡인여과하고 진공 건조한다. 알킬치환기의 길이에 따라 다소의 차이는 있으나 염료의 합성수율은 약 50-70% 수준이었다.



Scheme 1. Synthesis scheme of super hydrophobic orange dyes.

2.3 염료의 분석

염료 합성과정의 모니터링과 최종으로 얻어진 염료의 순도분석을 위해 HPLC(Waters 510, column: C18, 5μm, 4.6×150mm, flow : 100% methanol 1.0ml/min)를 실시하였다. 합성된 염료들의 구조 확인을 위해서는 질량분석(GC/MS, Agilent 7890A-5975C GC/MS)을 비롯하여 핵자기공명분석(¹H-NMR, Bruker WIN-NMR) 및 원소분석(EA, Thermo-Fisher Flash 2000)을 각각 선별적으로 이용하였다. 핵자기공명분석에는 TMS가 0.03% 포함된 CDCl₃를 용매로 사용하였다. 분광흡수스펙트럼분석을 위해서는 UV-Visible spectrophotometer가 사용되었다.

2.4 염료의 분산

염료를 염색에 사용하기 위해 염료를 분산시키는 과정이 필요하며, 그 과정은 아래와 같이 간이 분산법을 사용하였다. 일정량의 염료를 50ml의 tetrahydrofuran(THF)에 완전히 용해시킨다. 또한 일정량의 DDDMAB를 별도의 50ml의 THF에 완전히 용해시킨 후 두 용액을 혼합한다. 혼합액을 회전증발농축기를 사용하여 THF를 제거한 후에 추가로 24시간동안 진공건조시켜 용매로 사용된 THF를 완전히 제거시킨다. 이 과정에서 염료와 분산제 DDDMAB의 균일한 복합체가 형성된다. 이때 일반적으로 염료와 DDDMAB는 1:2 weight ratio가 가장 적절함을 선행연구들을 통해 확인하였으며, 본 실험에서도 이와 같은 비율로 분산되었다. 이 염료-분산제 복합체에 일정량의 물을 첨가한 후 초음파 조사장치를 사용하여 1-2시간 조사하면 DDDMAB

의 분산작용에 의한 염료의 균일하고 안정한 염료 분산액이 형성된다. 이 염료분산액을 염색에 사용하였으며, 욕비에 따라 필요한 양의 물이 첨가되었다. 수차례의 선행연구를 통해 이러한 간이분산법이 일반 상용화 수준의 분산법과 큰 차이가 나지 않음을 이미 확인하였다.

2.5 염색

기본적으로 순수 폴리프로필렌 및 초고분자량 폴리에틸렌 섬유 1.0g을 앞서 제조한 염료 분산액을 사용하여 순수 염료 5% o.w.f.를 기준으로 욕비 1:50의 조건으로 130°C에서 1시간 동안 염색하였다. 필요에 따라 염색조건은 변화되었으며, 염색이 끝난 후 sodium hydrosulfite 2g/l와 sodium hydroxide 2g/l, 그리고 비이온계면활성제 5g/l를 사용하여 70°C에서 10분간 환원 세정하였다.

2.6 염색물의 색상 및 색상강도 측정

측색기를 이용하여 가시광선 파장범위(400-700nm)에서 10nm 간격의 단파장 표면반사율을 측정하고 후 Kubelka-Munk식(식1)을 이용하여 겉보기 농도 값을 나타내는 K/S값을 산출하고, 이 K/S값에 시감분포에 따른 색상별 자극치를 각 파장별로 적용하여 합산한 f_k value(식2)를 본 연구에서는 색상강도로 나타내었다¹⁷⁻¹⁹⁾. 염색물의 반사율을 얻기 위해 측색기 Konica-Minolta CM-3600d spectrophotometer를 사용하여 D65 광원 10° 관찰자 시야각의 조건으로 측정하였다.

$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R} \dots\dots\dots (1)$$

where,

K : Absorption coefficient

S : Scattering coefficient

R : Reflectance

$$f_k = \sum_{\lambda = 400}^{700} (K/S)_\lambda (\bar{x}_\lambda + \bar{y}_\lambda + \bar{z}_\lambda) \dots\dots\dots (2)$$

where,

\bar{x} : Tristimulus value of blue

\bar{y} : Tristimulus value of green

\bar{z} : Tristimulus value of red

λ : Wavelength

2.7 견뢰도 조사

염료농도 5% owf, 염색시간 1시간, 염색온도 130°C의 염색조건으로 염색 및 환원세정한 후, 염색된 시료에 대해 표준화된 방법으로 세탁(KS K ISO 105-C06 A1S), 마찰(KS K 0650), 일광(KS K ISO 105-B02)견뢰도 테스트를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료의 합성 및 분석

오렌지 염료는 Scheme 1과 같이 알킬치환기의 길이에 따라 5종이 합성되었다. 알킬치환기의 길이는 염료의 소수성에 직접적으로 영향을 끼치므로 알킬치환기가 길어짐에 따라 소수성이 증가해 폴리올레핀 섬유에 대한 친화력과 견뢰도가 증가할 것으로 예상된다. 합성된 5종의 오렌지 염료들의 순도와 소수성의 변화 경향을 알아보기 위해 HPLC 분석을 실시하였으며 Figure 2에 나타내었다.

HPLC 분석에 사용된 컬럼은 탄소수 18개의 알킬기가 도입된 C18 역상컬럼으로서 일반적으로 극성물질은 빨리 컬럼을 통과하고 비극성(소수성)의 물질은 느리게 통과하는 특성을 보인다.

우선 HPLC 분리패턴에서 retention time(RT) 약 2분에서 나오는 용매 peak를 제외하면 5종의 염료 모두 순도 높게 정제되었음이 확인되었다. 뿐만 아니라 염료의 알킬치 약 4분에서 점점 길어져서 본 연구에서의 최대 알킬 길이인 decyl기의 경우에는 약 13분에서 분리되어 나오는 것을 확인할 수 있다.

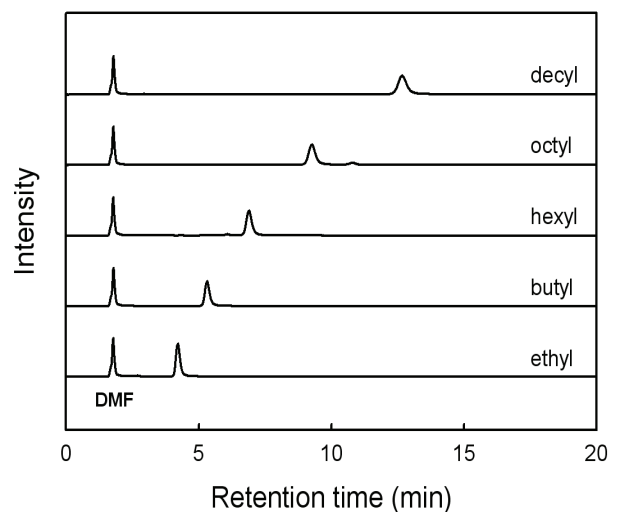


Figure 2. HPLC analysis of super hydrophobic orange dyes.

Table 1. Mass analysis of super hydrophobic orange dyes

Substituent	Molecular formula	Mass(m/z)	
		Calculated	Found
Ethyl	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O	276.13	276.1
Butyl	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O	304.16	304.1
Hexyl	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O	332.19	332.3
Octyl	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O	360.22	360.3
Decyl	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O	388.25	388.4

치환된 알킬 길이에 따라 염료의 소수성이 단계적 및 규칙적으로 증가함을 확인할 수 있으며 이러한 소수성의 증가는 폴리올레핀 섬유에 대한 친화력 및 견뢰도의 증가로 나타날 것으로 예상된다. 이와 같이 순도 높게 합성 및 정제된 5종의 초소수성 오렌지 염료의 구조 확인을 위해 질량분석(MS), 핵자기공명분석(¹H-NMR), 그리고 원소분석(EA)이 실시되었다.

Table 1은 질량분석 결과를 정리한 것으로서 5종의 염료 모두 예측한 값과 측정된 값이 정확히 일치하였다.

합성된 5종 염료의 구조적 차이는 알킬 치환기의 길이에 국한되므로 핵자기공명분석과 원소분석의 결과는 단계적으로 약간의 차이만 보이므로 본 논문에서는 최대 알킬 길이인 decyl기를 가지는 염료에 대해서만 핵자기공명분석(Figure 3)과 원소분석 결과를 제시한다. Decyl 치환기가 도입된 염료를 포함한 5종의 염료에는 알킬치환기에 기인하는 aliphatic proton과 벤젠고리에 존재하는 aromatic proton이 존재하며, 추가적으로 나프톨환에 있는 수산기에 존재하는 hydroxyl proton 등 3종류의 proton이 존재한다.

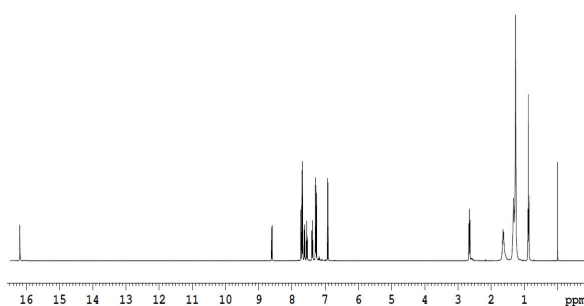
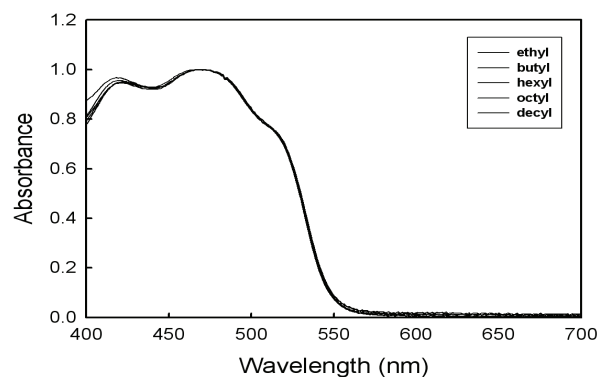
**Figure 3.** ¹H-NMR analysis of decyl-substituted orange dye.

Figure 3에 의하면 약 1-3 ppm의 영역에서 다수의 aliphatic proton peak가 관찰되며 약 7-9 ppm의 영역에서 전형적인 aromatic proton이 관찰된다. 그리고 low field(deshielding) 영역인 약 16 ppm 부근에서 hydroxyl proton이 나타났으나 이 proton은 정상적인 페놀성 proton과는 다른 양상을 보이는데 이는 β 위치에 수산기가 치환된 아조염료의 경우 hydroxyazo형과 hydrazone형 사이에 tautomerism이 일어날 수 있고 또 분자내 수소결합의 영향도 받으므로 이 염료의 hydroxyl proton 경우에도 역시 상황에 따라 위치는 다소 가변적이기 때문이라 생각된다^{20,21}). Decyl기가 치환된 염료의 원소분석 결과 탄소 79.94%, 수소 8.47%, 질소 6.96%로서 예측치(탄소 80.37%, 수소 8.30%, 질소 7.21%)와 거의 유사하게 얻어져 염료의 합성이 예상대로 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 합성된 5종의 초소수성 오렌지 염료들의 흡수스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다. 5종 염료의 최대흡수파장은 모두 470nm였으며 알킬치환기의 길이가 길어짐에 따른 분광흡수스펙트럼상의 변화 또한 거의 없는 것으로 나타나 알킬치환기의 길이가 색소모체의 광학적 특성에는 영향을 끼치지 않음을 알 수 있다. 이러한 특성은 필요에 따라 적정 길이의 알킬치환기를 선정하는데 있어 편리하게 작용하며 알킬치환기의 길이가 염료의 광학적 특성의 변화없이 소수성의 변화만을 유도할 수 있다는 점에서 유리함 점이 많다. 최대흡수파장이 470nm 영역 주위를 다소 넓게 차지한다는 점은 앞서 본 연구의 목적의 하나인, 황색(430nm)과 적색(530nm) 염료의 흡수 범위 사이에 부족한 부분을 보완하는 염료로 활용되어 폴리올레핀 섬유의 색상 다양화에 기여할 수 있음을 의미한다.

**Figure 4.** UV-Visible spectra of super hydrophobic orange dyes.

3.2 최적 알킬기 길이의 선정

합성된 5종의 염료 중 폴리올레핀 섬유에 적용 가능성이 가장 높은 염료를 선정하기 위해 폴리프로필렌과 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 대해 알킬 길이별 염색 색상강도와 세탁견뢰도를 비교하였다.

5% o.w.f.의 염료를 사용하여 130℃에서 1시간 동안 염색하여 측정한 색상강도 비교 결과(Figure 5)에 의하면, 폴리프로필렌 섬유의 경우 f_k value가 거의 500-600 수준에 이르며, 초고분자량 폴리에틸렌의 경우에도 약 400 수준에 이르는 강한 색상강도를 보임을 알 수 있다. 이는 최대흡수파장에서의 단파장 K/S 값으로 환산하면 약 30-40과 25 정도로서 농색-극농색의 색상으로서 합성된 염료가 폴리올레핀 섬유에 고도의 친화력을 나타냄을 알 수 있다.

선행 연구들의 결과에서는 알킬치환기가 길어짐에 따라 폴리올레핀 섬유에 대한 친화력(색상강도)이 점진적으로 증가하다가 최고값을 보인 후 유지되거나 다시 감소하는 경향을 보였는데, 본 연구의 오렌지 염료에서는 알킬치환기가 ethyl에서부터 이미 최고값을 나타내었으며 그 이후에서는 다소나마 감소하는 경향을 보이고 있다.

본 실험에 사용된 색소모체의 경우에는 ethyl 치환기만으로도 염료의 친화력이 충분히 얻어짐을 의미하며, 본 실험에 사용되지 않은 알킬 무치환 염료와 methyl기 치환 염료를 포함되었다면 초기 알킬 길이에서는 증가하는 양상을 보였을 것이라고 생각된다. 이러한 친화력에 의한 색상강도와는 별도로 합성된 염료가 실용적으로 활용되기 위해서는 각종 견뢰도도 아주 중요하게 작용한다.

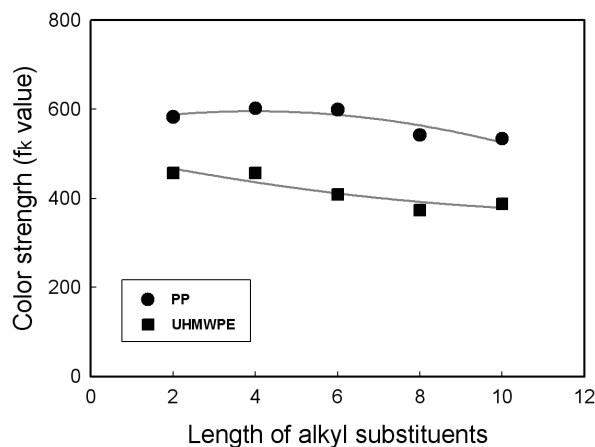


Figure 5. Effect of length of alkyl substituents of super hydrophobic orange dyes on color strength toward polyolefin fibers.

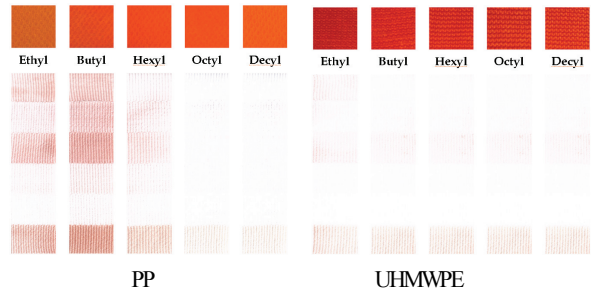


Figure 6. Wash fastness of super hydrophobic orange dyes according to the length of alkyl substituents on polyolefin fibers.

합성된 5종 염료의 폴리올레핀 섬유상에서의 세탁견뢰도를 알아보기 위해 각각 알킬 길이별 염색 색상강도 조사를 위해 염색된 섬유를 사용하여 세탁견뢰도를 조사하여 Figure 6에 나타내었다.

세탁견뢰도 결과에 의하면, 폴리프로필렌 섬유의 경우 octyl치환기 이상에서 우수한 세탁견뢰도가 얻어졌으며, 초고분자량 폴리올레핀 섬유에서는 5종의 염료 모두에서 양호한 세탁견뢰도가 얻어졌다. 알킬 길이별 색상강도와 세탁견뢰도 결과를 종합해 보면, 두 가지 폴리올레핀 섬유에 모두 적용가능성이 높은 염료로서는 최소한 octyl기 이상의 치환기를 가져야 함을 알 수 있으며, 본 연구에서는 보다 확실한 성능을 위해 decyl 치환기를 가지는 염료를 최적 염료로 선정하였다. 따라서 차후의 조건별 염색성 조사에서는 decyl기가 치환된 염료를 사용하였다.

3.3 조건별 염색성

Decyl기가 치환된 염료를 사용하여 폴리프로필렌 및 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 대한 각종 조건별 염색성을 조사하였다. 우선 염색온도별 염색성을 조사한 결과를 Figure 7에 나타내었다.

염색온도가 100℃에서 130℃로 증가됨에 따라 두 종류의 섬유 모두에 있어서 염착성이 증가하여 염색물의 색상이 진해지는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 일반적인 것으로 특이한 점은 없으며 상용화 가능성을 고려하면 일반적인 고압염색온도인 130℃를 최적염착온도로 설정하는 것이 타당할 것으로 생각된다. 폴리프로필렌 섬유에 비해서는 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 대한 염착성이 낮게 나타나는 것은 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 결정성이 더욱 높기 때문으로 생각된다.

Figure 8에 염료의 빌드업 특성을 보여주는 염료

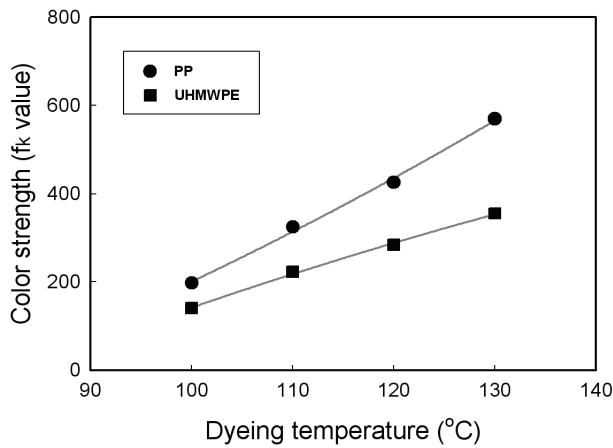


Figure 7. Effect of dyeing temperature on color strength of polyolefin fabrics dyed with 5% o.w.f. of decyl-substituted orange dye for 1 hours.

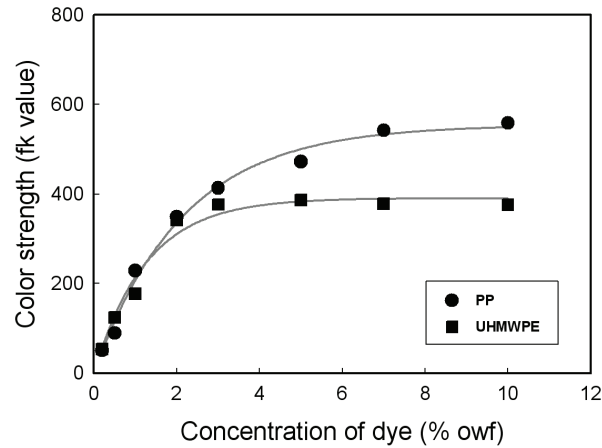


Figure 8. Build-up property of decyl-substituted orange dye onto polyolefin fabrics at 130°C for 1 hours.

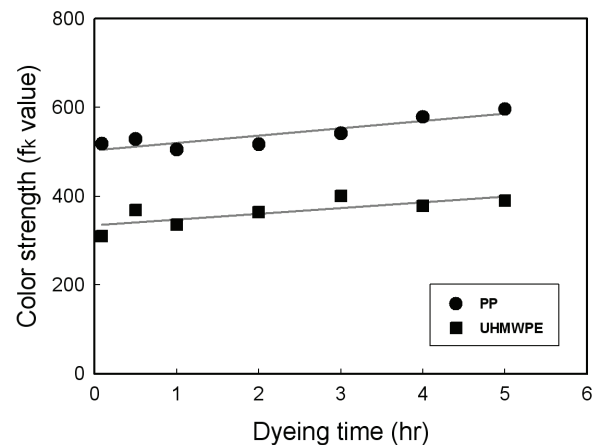


Figure 9. Dyeing rate of 5% o.w.f. of decyl-substituted orange dye onto polyolefin fabrics at 130°C.

농도별 염착성을 나타내었다. 염료농도는 순수염료 기준으로 0.2-10% o.w.f.까지를 사용하였으며, 염색 온도와 시간은 130°C, 1시간으로 하였다. 폴리프로필렌 섬유는 약 7% o.w.f.까지 색상강도가 증가하다가 그 이상의 농도에서는 완만해지는 양상을 보이고 있으며, 초고분자량 폴리에틸렌 섬유는 약 3% o.w.f. 이상의 농도에서 완만해지는 경향을 보였다. 이는 분산제가 다량 포함되어 있는 일반 분산염료와 비교하면 약 6-15% o.w.f.까지 색상강도의 증가가 나타나는 것으로 양호한 합성된 염료가 양호한 빌드업 특성을 보이는 것으로 생각할 수 있다.

시간에 따른 염착성을 조사하여 Figure 9에 나타내었다. 두 가지 폴리올레핀 섬유 모두 130°C에서 극히 초기에 평형염착량에 도달한 것을 확인할 수 있다. 이는 유리전이온도가 낮은 폴리올레핀 섬유의 특성상 130°C로 승온하는 과정에서 이미 상당히 염색이 이루어졌기 때문으로 생각된다.

3.4 염색물의 색채값

본 연구의 목적 중의 하나는 삼원색 이외의 중간색중 하나인 오렌지색의 염료를 합성하는 것이므로 염색물의 색상을 조사하였다. 5% o.w.f.의 염료로 130°C에서 1시간 염색한 폴리프로필렌과 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 색채값을 기준에 보고된

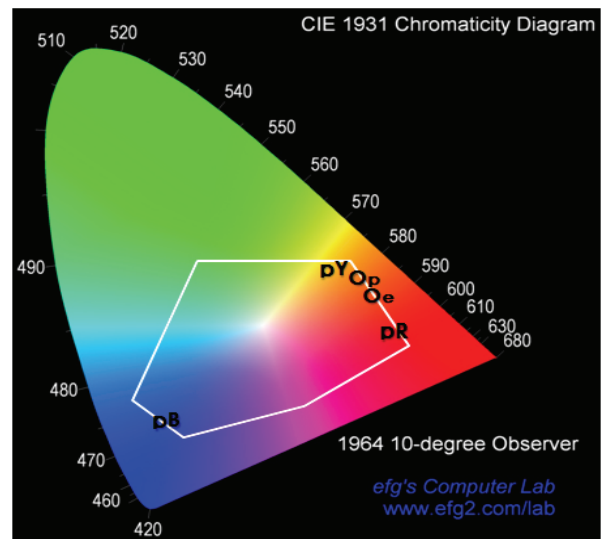


Figure 10. Color coordination of pure PP(Op) and UHMWPE(Oe) fabrics dyed with 5% o.w.f. of decyl-substituted orange dye at 130°C for 1 hour. pY, pR, pB : primary yellow, red and blue dye(from previous studies).

Table 2. Color fastness of pure PP and UHMWPE fabrics dyed with 5% o.w.f. of decyl-substituted orange dye at 130°C for 1 hour

Color fastness		PP	UHMWPE	
Washing	Change in color	4-5	4-5	
	Staining	Acetate	4-5	4-5
		Cotton	4-5	4-5
		Nylon	4-5	4-5
		PET	4-5	4-5
		Acrylic	4-5	4-5
		Wool	4-5	4-5
Rubbing	Staining	Dry	4-5	
		Wet	4-5	
Light	Change in color	3-4	3	

삼원색(황색, 적색, 청색)과 함께 xy 표색계로 Figure 10에 나타난 결과 폴리프로필렌과 초고분자량 폴리에틸렌 섬유 모두 전형적인 오렌지색의 영역에 위치하는 것으로 보아 계획한 색상이 잘 얻어진 것으로 생각된다.

3.5 견뢰도 분석

Decyl 치환기를 가지는 오렌지 염료 5% owf로 130°C에서 1시간 염색한 폴리프로필렌과 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 견뢰도를 조사하여 Table 2에 나타내었다. 세탁과 마찰견뢰도의 경우에는 모두 최저 4-5급 이상의 견뢰도를 보임으로써 우수한 결과를 보이고 있다. 일광견뢰도의 경우에도 폴리프로필렌 섬유에서는 3-4급, 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 있어서는 3급으로 양호한 결과를 보이고 있어 상용화 가능한 수준임을 알 수 있다.

4. 결 론

순수 폴리올레핀 섬유용 염료로서 삼원색 염료 이외에 다양한 색상의 염료개발을 위하여 본 연구에서는 450-500nm에서 최대흡수를 가지는 오렌지 색상의 초소수성 염료를 합성하였다. 소수성의 증가를 위해 도입된 알킬치환기 중 decyl 치환기가 색상강도와 세탁견뢰도의 측면에서 최적의 염료로 선정되었다. 조건별 염색특성을 조사한 결과 130°C, 1시간, 5% owf의 염료농도가 최적조건임을 확인하였으며 이는 일반적인 분산염료와 유사한 것으로서 기존의 염색공정과 조건으로 염색될 수 있음을 알 수 있었다. 염색물의 견뢰도 특성을 조사한 결과

세탁과 마찰견뢰도는 모두 4-5급으로 우수한 결과를 보였으며, 일광의 경우에도 폴리프로필렌 섬유가 3-4급, 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에는 3급으로 양호한 결과를 보였다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. I. S. Cho, D. S. Jang, B. Y. Seo, S. J. Park, K. M. Cho, and Y. B. Shim, "Practical Dyeing", Hyungseul Publish Co., Seoul, pp.397-399, 2000.
2. M. Ahmed, "Polypropylene Fibers - Science and Technology", Elsevier Scientific Publishing Co., New York, pp.462-501, 1982.
3. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Wiley-Interscience, New York, pp.497-498, 1984.
4. T. K. Kim, S. H. Yoon, J. P. Hong, H. J. Kim, and J. S. Bae, Coloration of Pure Polypropylene Fiber with Super Hydrophobic Dyes, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **18**(5), 30(2006).
5. T. K. Kim, J. S. Jung, S. H. Yoon, M. K. Kim, and Y. A. Son, The Coloration Properties of Alkyl-substituted Anthraquinoid Dyes for Pure Polypropylene Fiber, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **19**(6), 28(2007).

6. T. K. Kim, J. S. Jung, S. I. Son, S. H. Yoon, M. Kim, and J. S. Bae, Synthesis and Application of Alkyl-substituted Disazo Yellow Dyes for Unmodified Polypropylene Fiber, *Fibers and Polymers*, **9**(5), 538(2008).
7. T. K. Kim, J. S. Jung, K. J. Jang, S. H. Yoon, and M. K. Kim, Synthesis and Application of Alkyl-substituted High Chroma Yellow Dyes for Unmodified Polypropylene Fiber, *Fibers and Polymers*, **10**(2), 148(2009).
8. T. K. Kim, K. J. Jang, and S. H. Jeon, Calculation and Analysis of Hydrophobicity of the Dyes Synthesized for Unmodified Polypropylene Fibers Using Molecular Descriptors, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **21**(5), 21(2009).
9. T. K. Kim, K. J. Jang, and S. H. Jeon, Synthesis of Red Disperse Dyes with Various Diazo Components and Coloration of Unmodified Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **22**(1), 1(2010).
10. T. K. Kim, K. J. Jang, and S. H. Jeon, Synthesis and Application of Alkyl-substituted Red Dyes for Unmodified Polypropylene Fiber, *Fibers and Polymers*, **12**(2), 174(2011).
11. D. S. Kwak and T. K. Kim, Synthesis of Diamino-anthraquinoid Blue Disperse Dyes Having Alkyl Substituents Longer Than Pentyl Group and Their Dyeability Toward Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(2), 106(2012).
12. D. S. Kwak and T. K. Kim, Dyeing of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers with Diamino-anthraquinoid Blue Disperse Dyes Having Linear Alkyl Substituents, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(3), 180(2012).
13. T. K. Kim and S. H. Jeon, Coloration of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers Using Alkyl-substituted Monoazo Yellow and Red Dyes, *Fibers and Polymers*, **14**(1), 105(2013).
14. T. K. Kim and Y. R. Chae, Synthesis and Application of Anthraquinoid Magenta Dyes for Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(2), 102(2013).
15. T. K. Kim and C. H. Lee, Synthesis of a Super Hydrophobic Violet Dye for Pure Polyolefin (PP/UHMWPE) Fibers, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(3), 165(2013).
16. T. K. Kim and C. H. Lee, Synthesis and Application of Novel High Light Fastness Red Dyes for Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers, *Fibers and Polymers*, **15**(2), 248(2014).
17. H. G. Völz, "Industrial Color Testing, Fundamentals and Techniques" VCH, New York, pp.93-98, 1995.
18. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Wiley-Interscience, New York, pp.566-569, 1984.
19. W. Baumann, B. T. Groebel, M. Krayner, H. P. Oesch, R. Brossman, N. Kleinmeier, and A. T. Leaver, Determination of Relative Colour Strength and Residual Colour Difference by Means of Reflectance Measurements, *JSDC.*, **103**, 100(1987).
20. S. H. Kim, Y. A. Son, and J. S. Bae, "Dye Chemistry", Green Publishing Co., Seoul, pp.232-240, 2005.
21. R. S. Macomber, "NMR Spectroscopy", Harcourt Brace Jovanivich Publishers, New York, pp.66-70, 1988.