

<研究論文(學術)>

## 개질 PP섬유의 제조 및 염색성

<sup>1</sup>손태원 · 김삼수 · 이남순\*

영남대학교 섬유패션학부  
\*동양공업전문대학 화학공업과  
(2001년 10월 22일 접수)

## The Preparation and Dyeing Properties of Modified Polypropylene

<sup>1</sup>Tae Won Son, Sam Soo Kim, and Nam Soon Lee\*

School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Kyongbuk 712-749, Korea  
\*Dongyang Technical collage Dep. of Applied chemistry, Seoul, 152-714, Korea

(Received October 22, 2001)

**Abstract**—In order to impart dyeability on to Polypropylene fiber, PP/EVA blend in the form of fibers and film were prepared using melt blending process. Ethylene vinylacetate containing 28wt% of vinylacetate(EVA(28)) was used as a copolymer. In the study of mechanical properties, tenacity and initial modulus decreased with increasing EVA concentrations, whilst extension at break increased with increasing EVA contents.

Their results in the dyeing behavior show that dye adsorption increased with increased EVA contents for both blend fibers and films. The extent of dye uptake of red dye to modified polypropylene fibers was greater than that of Blue and Yellow counterparts due to the difference behavior of dye particles in dyeing bath.

### 1. 서 론

PP 섬유를 염색하는 방법은 PP를 개질 하지 않고 염색조건이나 새로운 염료를 활용하는 기존의 방법과 PP를 개질 하는 방법이 있다. 기존의 방법을 분류해 보면, 첫 번째가 팽윤제, 캐리어, 고온 염색 등의 방법<sup>1~5)</sup>으로 셀룰로오즈아세테이트 및 폴리에스테르에는 성공하였으나 PP에는 농색이 곤란하고, ring dyeing이 발생하거나, 세탁 내구성이 나빠서 만족할 만한 결과를 얻지 못했다. 두 번째는 PP용 염료를 합성하는 방법<sup>6~10)</sup>으로서 현재까지는 새로운 염료가 개발되어 성공한 예는 극히

드물고 대부분 PP를 개질하는데 집중되고 있다.

PP 염색은 극성이 높고 적은 양의 고분자 첨가제로 PP를 개질 하는 방법이 주로 사용되며 이러한 개질 방법을 분류해 보면, 첫 번째가 첨가제를 혼합시키는 방법인데 이 방법은 간편하고 쉬운 방법이지만 첨가제가 PP와 상용성이 있는가 하는 문제가 제기되며 사용되는 첨가제로는 금속화합물, 고분자 첨가제 등이 있다.

PP의 염색성 개선을 위하여 첨가제를 사용한 예로는 M. Farber<sup>11)</sup>이 니켈을 중합단계에서 첨가하여 금속착체 염료에 염색되는 PP를 연구하였으며, H.P. Baunman<sup>12)</sup>은 알루미늄염, 크롬염, 니켈염, 아연염 등과 같은 무기물을 첨가하여 금속착체 염료에 염색되는 PP를 연구하였으며, E. Fortdenwalt<sup>13)</sup>는 금속 복합체(니켈, 코발트, 알루미늄)

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-53-810-2533; Fax. : +82-53-815-6876; E-mail : twson@yu.ac.kr

미늄)를 첨가한 금속착체에 염색되는 PP를 연구하였다. A.J. Hall<sup>14)</sup>은 금속화합물과 고분자첨가제를 첨가하여 금속착체에 염색되는 PP를 연구하였으며, Hercules 사<sup>15)</sup>에서는 금속화합물을 블랜드하는 방법을 연구하였으며, L. Alexandru<sup>16)</sup>는 니켈스테아레이트 등과 같은 고분자 첨가제를 첨가하여 금속착체에 염색되는 PP를 연구하였다. 두 번째는 물리적, 화학적으로 섬유를 처리하는 방법인데, 이 방법은 섬유의 염착좌석을 가지는 화합물로 처리하는 것으로 이 개질제가 PP의 염색성 개선을 위하여 연구한 예로 Du Pont 사<sup>17,18)</sup>에서 팽윤제나 크래킹제로 처리하는 방법을 연구하였으며, Gagliardi 사<sup>19)</sup>에서는 산화제로 처리하는 방법을 연구하였으며, 또한 Gagliardi 사<sup>20)</sup>에서 werner chrome complexes(chromyl compounds, metal salts)로 섬유표면을 처리하여 염착좌석을 부여하는 연구를 하였다. 또, M. Levine 등<sup>21)</sup>은 염색욕중의 조성을 변경하여 산성염료로 염색하는 방법을 연구하였다. 세 번째는 공중합에 의한 방법인데 주로 그라프트 공중합에 의해 개시제로 PP를 처리한 후 고분자쇄에 극성의 단량체를 결합시키는 방법이다. 이 방법은 염착좌석이 영구히 PP와 결합되어 빠져나올 염려가 없고 어려움 없이 PP 내에 균일하게 분산시킬 수 있으나, 추가로 중합공정을 거쳐야 하며 단량체 회수 및 생성물 정제 등의 단점이 있다. 공중합에 의한 방법에 의한 실례로는 V.L. Erich<sup>22)</sup>가 PP에 비닐모노머를 그라프트중합하여 분산염료에 염색이 가능한 PP를 연구하였으며, Montecatini 사<sup>23)</sup>에서는 비닐단량체를 그라프트 중합시키는 방법을 연구하였으며, G.L. Oder<sup>24)</sup>가 PP에 스티렌과 다른 모노머를 그라프트중합하여 분산염료에 염색이 가능한 PP를 연구하였다.

네 번째는 블랜드에 의한 PP 섬유의 개질 방법인데 블랜드 기술은 이미 오래 전부터 고무공업에 주로 사용되어 왔고 최근에는 일반수지나 섬유 및 엔지니어링 플라스틱 분야에도 응용되고 있다. 블랜드에 의한 PP 개질에 관한 연구로는 Celanese 사<sup>25)</sup>에서는 PP, 폴리에틸렌비닐에스테르 및 아미노화합물을 블랜드하여 산성염료에 염색이 가능한 PP 개질 섬유를 연구하였으며, Sumitomo 사<sup>26)</sup>에서는 PP, 에틸렌비닐에스테르 및 아미노화합물을 블랜드하여 산성염료에 염색이 가능한 PP 개질 섬유를 연구하였다.

PP의 염색메카니즘은 아직 확실하게 규명되지

않았으나 대체로 폴리에스테르, 나일론과 비슷한 메카니즘으로 생각된다. 염색메카니즘으로는 산성염료, 분산성염료, metal-chelating disperse dyes, anionic dyes 등에 따라 구분되며, 염색거동에 대한 여러 편의 논문이 보고되고 있다.

Shilova 등<sup>27)</sup>은 PP 섬유의 확산속도는 대체로 동일하고 염료농도는 섬유 내에 금속 첨가제를 증가시키면 평형에 도달하며, 절대적인 염착율은 활성염료좌석의 농도보다 천천히 증가하여 떨어진다고 하였다. 염료좌석의 증가보다 염색의 상대속도의 감소는 섬유표면에 포화선단의 존재 때문이다. 이것은 금속이온과 착체형성의 상대속도를 늦추는 역할을 한다. 염색온도를 높이거나 캐리어를 사용하면 포화선단은 섬유내부로 이동한다. 그러나, Porter<sup>28)</sup>에 의하면 염착율은 착체형성보다 확산속도에 영향을 받으며 분산염료로 소수성 섬유를 염색하는 것은 용액 메카니즘에 따른다고 하였다. 또, Bird 와 Patel<sup>29)</sup>은 염료만 받아들이고, 첨가제를 넣으면 무정형이 증가되어 포화 값이 증가된다고 하였다.

본 연구에서는 목적에 적합한 PP의 개질을 위하여 극성을 가지면서도 결정성이 낮은 고분자 EVA를 PP에 첨가하고 첨가된 함량 및 상태에 따라서 변화하는 PP의 성질을 체계적으로 조사하는 것이 필요하며, 이를 기초로 염색 가능한 개질 PP 섬유를 제조하고 그 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

본 연구에는 극성 고분자 첨가제로서 EVA 수지를 사용하였다. EVA의 그레이드 중에서 PP와 혼화성이 좋을 것으로 추정되는 비닐아세테이트(VA)함량이 28 wt%이며, MFI(Melt Flow Index)가 15인 EVA를 사용하여 염색이 가능한 폴리프로필렌 섬유를 제조하였으며 이 개질된 섬유의 분산염료에 대한 온도에 따른 염색거동 및 pH의 존성 등을 조사하였다.

### 2.1 시 료

이 실험에 사용된 시료는 대림산업(주)의 폴리프로필렌(PP-180, MFI=26)과 Du Pont-Mitsu의 vinyl acetate 함량이 28 wt%(MFI=15)인 EVA를 사용하였다.

### 2.2 염색이 가능한 폴리프로필렌 섬유의 제조

PP와 EVA(VA=28 wt%, MFI=15) 칩을 99/1,

97/3, 95/5, 93/7, 91/9의 중량비로 혼합하여 twinscrew extruder(WERNER & PFLEIDERER Type zsk25)를 이용하여 screw 속도 250rpm, 200~210°C의 온도범위로 용융 블랜드 하였다. 제조된 블랜드물은 용융방사기(한국기계)를 사용하여 섬유를 제조하였다. 이때 방사조건은 토출량 19g/min, 방사온도 230°C, 권취속도 1450m/min., 연신온도 95~110°C로 하였으며 연신비는 3.8배로 하여 제조하였다. 제조된 섬유는 환편기로 편물로 제조하였다.

**2.3 블랜드 필름의 제조**

PP와 PP-EVA 블랜드 필름은 150mm slit film 다이가 장착된 Fuji melttester (MFT-A330)를 사용하여 폭 140mm, 두께 0.08~0.1mm로 제조하였다. 필름은 die 온도: 250°C, extruder screw speed : 60 rpm, extruder film speed : 1.5 m/min.의 조건으로 제조하였다.

**2.4 블랜드 섬유의 기계적 성질**

제조된 블랜드 섬유의 기계적 성질은 인장시험기(Instron 4301)를 사용하여 측정하였다.

**2.5 블랜드 직물 및 필름의 염색성**

PP와 PP/EVA 블랜드 직물 및 필름의 염색성을 조사하기 위하여 분산염료(C.I. Disperse Red 60, C.I. Disperse Yellow 42, C.I. Disperse Blue 79)로 1% o.w.f의 분산제(SUNSOLT 7000, 한국정밀화학시약)를 첨가하여 염색온도 및 시간조절이 가능한 Mathis Labomat Beaker Dyer(Type BFA-8/16, Warner Mathis AG Co. Ltd, Switzerland)의 고온고압 염색기로 일반적인 분산염색법에 따라 염색하였다. 염색후 블랜드 직물 및 필름은 C. C. M(Computer Colour Maching)을 이용하여 시료의 반사율을 측정 한 후, 아래의 Kebelka-Munk 식에 따라 겉보기 농도(K/S)를 산출하였다.

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

*K* = The coefficient of absorption of the dye at  $\lambda_{max}$

*S* = The coefficient of scattering at  $\lambda_{max}$

*R* = The reflected light at wavelength  $\lambda_{max}$

**2.6 블랜드 필름의 흡착등온선**

0.1g의 블랜드 필름을 각각 0.008, 0.02, 0.04, 0.06, 0.2, 0.4 g/l 의 염료농도를 사용하여 액비 500:1의 조건에서 130°C에서 염색하였다. 일반적으로 130°C의 고온에서는 염색속도가 빨라 60분 정도면 충분히 포화치에 도달하므로 염색시간은 100분으로 하였다. 염색후 수세, 건조된 시료를 아세톤으로 추출한 후 염착량을 정량 하였다.

**2.7 블랜드 필름의 흡수곡선**

블랜드 필름을 3종의 분산염료로 초기농도 0.2 g/l, 승온속도 1°C/min.으로하여 130°C까지 올린 다음 이의 온도에서 1시간동안 염색하면서 염색시간에 따른 피염체의 흡수량을 측정하고 그 값으로부터 흡수속도를 구하였다.

**2.8 블랜드 필름의 흡수율**

블랜드 필름을 앞에서 구한 흡수곡선을 이용하여 필름의 최종 염료 흡수량에 대한 포화치를 100(%)으로 했을 때 20(%)의 흡수개시율 및 90(%)의 최종 흡수율을 구하여 EVA의 함량에 따른 염색거동과 흡착기의 거동을 살펴보았다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 블랜드의 섬유의 역학적 성질**

Table 1은 PP/EVA(28,15) 블랜드 섬유의 EVA 함량비에 따른 기계적 성질을 나타낸 것으로 EVA 함량이 증가함에 따라 tenacity가 다소 감소하나 그 값이 3.3~3.8g/d의 값을 가지므로 의류용 섬유로서는 충분한 강도를 가진다. 초기 탄성율도 강도와 유사한 경향을 가지나 신도는 EVA 함량이 증가함에 따라 다소 증가하는 경향을 보여준다.

**3.2 블랜드 섬유의 염료 흡착거동**

블랜드 직물의 3종류의 분산염료에 대한 염착량을 Fig. 1에 도시하였다. 본 연구팀이 선행된 연구결과<sup>30)</sup>, Fig. 1로부터 알 수 있듯이 PP 직물의 경우에는 염료의 염착량이 매우 작으나 EVA의 함량이 증가함에 따라 염착량이 매우 증가하는 경향을 보여주며 특히 3 종류의 염료에 대하여 같은 경향을 보여주며 EVA의 함량이 7 wt % 이상이 되면 최대흡착량에 도달한다는 것을 알 수 있다.

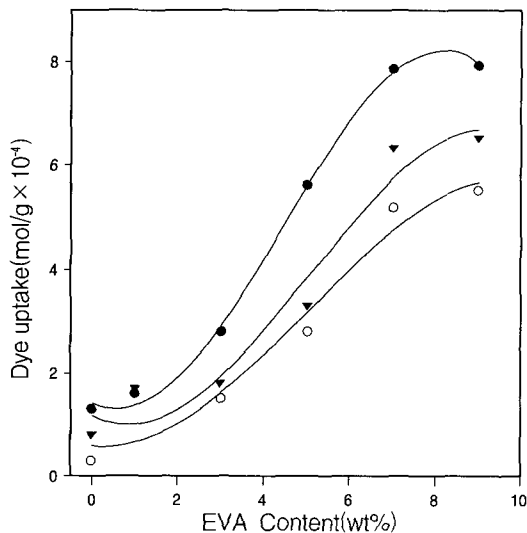
**Table 1.** Mechanical properties of PP/EVA(28,15) blend fibers

EVA Content (wt%)	Denier per Filament	Initial Modulus (g/d)	Extension at Break (%)	Tenacity (g/d)
0	4	22.1	26.4	3.9
1	4.2	23.4	33	3.84
3	4.34	19.8	26.1	3.55
5	4.42	19.3	27.2	3.38
7	4.5	20.2	26.4	3.25
9	4.46	17.8	30	3.3

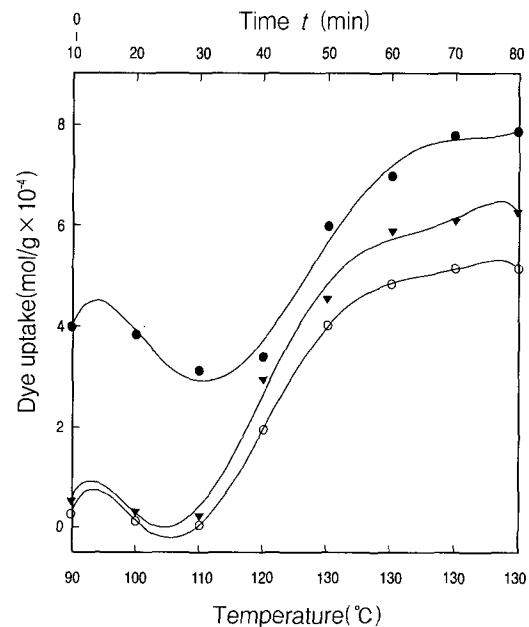
Fig. 2는 EVA 함량이 7 wt% 함유된 블랜드 직물의 염색시간과 염색온도의 변화에 따른 염착량 변화를 나타낸 그림으로 3종류의 염료에 대해 염색시간 60분, 염색온도 130°C에서 최대흡착량을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

낮은 온도 영역 100~110°C 영역에서의 저하는 이 온도에서의 개질 PP의 물성변화에 의하여 염착량이 저하되는 것으로 생각되며 그 이상의 온도에서는 염료의 회합이 깨어져 다시 염착량이 증가되는 것으로 생각된다.

따라서 개질된 후염성 폴리프로필렌 직물의 염착거동은 폴리에스테르 직물의 분산염료에 의한 염색거동과 유사한 거동을 보이며 염색시간 및 염색온도 역시 폴리에스테르 직물의 염색거동과 유사하다.



**Fig. 1.** The effect of the content of EVA-28 in the PP blend fabric on dye absorption: (●) C. I. Disperse Red 60; (○) C. I. Disperse Blue 165; (▼) C. I. Disperse Yellow 42.

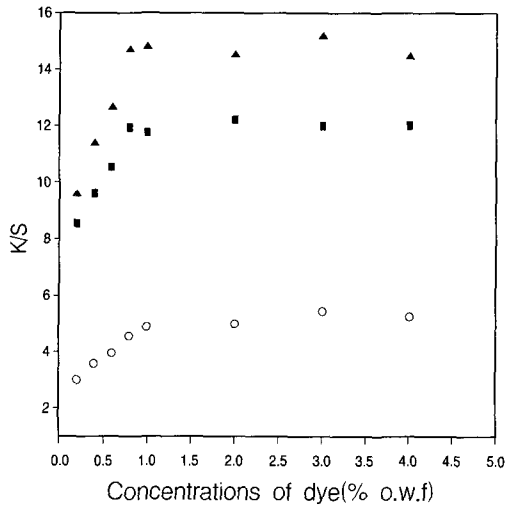


**Fig. 2.** Dye uptake of PP/EVA-28(93/7wt%) blend fabric at different temperature and times: (●) C. I. Disperse Red 60; (○) C. I. Disperse Blue 165; (▼) C. I. Disperse Yellow 42.

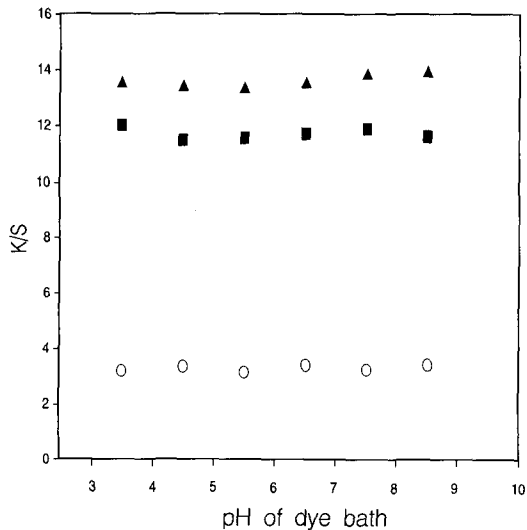
#### 3.4 블랜드 직물의 build-up성과 pH 영향

Fig. 3은 PP/EVA(93/7) 블랜드 직물의 분산염료 농도에 따른 build-up성을 나타낸 그림이다. 세 종류의 염료에 대하여 염료의 농도가 증가함에 따라 겉보기 농도의 값이 증가하다가 염료의 농도가 1% o.w.f의 농도에 포화치를 보이며 더 이상의 농도에서도 겉보기 농도 값의 변화는 없다. 즉 블랜드 직물의 염착좌석이 1% o.w.f의 염료 농도 값에서 포화치에 이른다고 생각된다. Fig. 4는 PP/EVA(93/7) 블랜드 직물은 pH에 따른 염색성을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 블랜드 직물은 pH 변화에 거의 관계없이 일정한 값을

보여주고 있으며 pH 7이상의 알칼리에서도 염색성의 저하를 주지 않는 것은 선택한 염료가 알칼리에서도 안정성을 갖고 있는 것에 기인하는 것으로 생각된다.



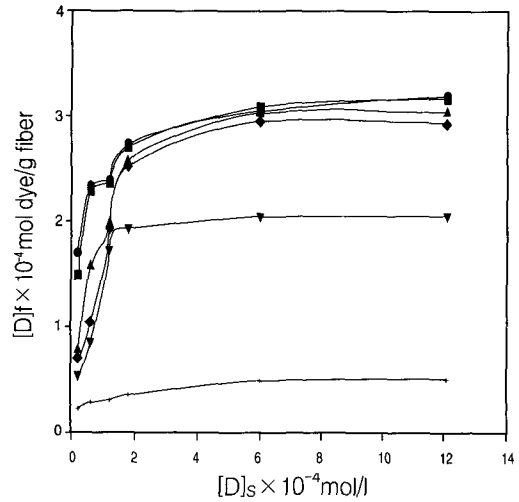
**Fig. 3.** Relationship between K/S Values and dye concentration of EVA contents 7% blended PP fiber. (dyeing temp.; 130°C, dyeing time; 40min.): (●) Disperse Yellow 42, (▲) Disperse Red 60, (■) Disperse Blue 165



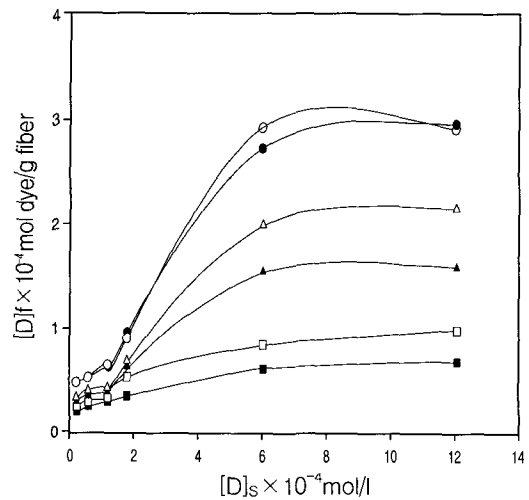
**Fig. 4.** Relationship between K/S Values and pH of dyeing solution. (dyeing conc. -1% o.w.f, dyeing temp.; 130°C, dyeing time; 40min.): (●) Disperse Yellow 42, (▲) Disperse Red 60, (■) Disperse Blue 165

**3.3 블랜드 필름의 흡착등온선과 흡수곡선**

Fig. 5, 6, 7은 EVA 함량에 따른 블랜드 필름을 3종의 분산염료에 따른 흡착등온선을 나타낸 그림이다. PP 필름에 비해 EVA 첨가된 필름의 경우



**Fig. 5.** Adsorption isotherm of C. I. Disperse Blue 165 on PP/EVA blend films at different EVA contents.(dyeing time; 100 min., dyeing temp.; 130°C): (+) PP; (▼) PP/EVA(99/1); (◆) PP/EVA(97/3); (▲) PP/EVA(95/5); (■) PP/EVA(93/7); (●) PP/EVA(91/9)



**Fig. 6.** Adsorption isotherm of C. I. Disperse Yellow 42 on PP/EVA blend films at different EVA contents.(dyeing time; 100 min., dyeing temp.; 130°C): (■) PP; (□) PP/EVA(99/1); (▲) PP/EVA(97/3); (△) PP/EVA(95/5); (●) PP/EVA(93/7); (○) PP/EVA(91/9)

그 포화염착량이 월등히 높은 것을 알 수 있으며, EVA 함량이 1 wt%에서 9 wt%까지 증가함에 따라 포화염착량 역시 증가하고 있다는 것을 알 수 있다. 특히 분산 염료 중에서 C. I. Disperse Red 60의 경우 그 포화염착량이 다른 2종의 염료

에 비해 상대적으로 높은 값을 보이고 있는데 이는 염료분자량이 C. I. Disperse Red 60이 상대적으로 낮기 때문에 블랜드 필름의 염착좌석(dyeing channel)으로 확산이 용이하기 때문으로 생각된다.

Fig. 8, 9, 10은 블랜드 필름에 대해 3종의 분산

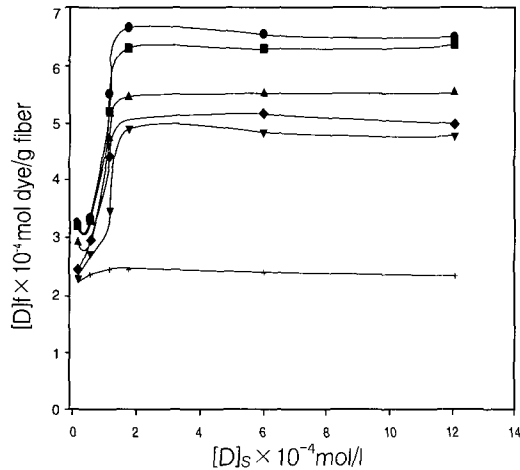


Fig. 7. Adsorption isotherm of C. I. Disperse Red 60 on PP/EVA blend films at different EVA contents.(dyeing time; 100 min., dyeing temp.; 130°C): (+) PP; (▼) PP/EVA(99/1); (◆) PP/EVA(97/3); (▲) PP/EVA(95/5); (■) PP/EVA(93/7); (●) PP/EVA(91/9)

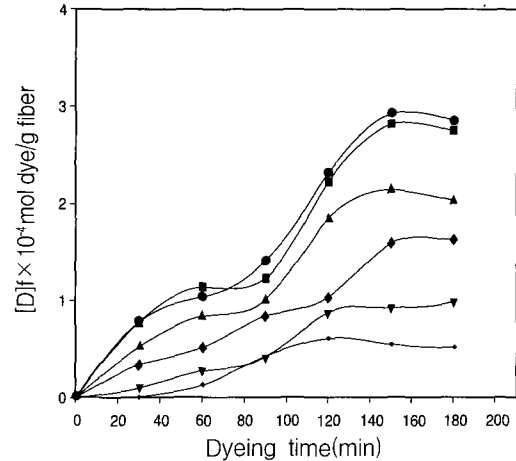


Fig. 9. Adsorption curve of C. I. Disperse Yellow 42 on PP/EVA blend films at different EVA contents.(dyeing time; 100 min., dyeing temp.; 130°C): (+) PP; (▼) PP/EVA(99/1); (◆) PP/EVA(97/3); (▲) PP/EVA(95/5); (■) PP/EVA(93/7); (●) PP/EVA(91/9) (130) : dyeing temperature(°C)

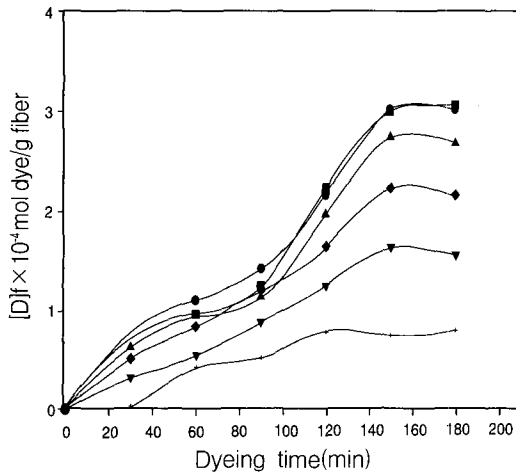


Fig. 8. Adsorption curve of C. I. Disperse Blue 165 on PP/EVA blend films at different EVA contents.(dyeing time; 100 min., dyeing temp.; 130°C): (+) PP; (▼) PP/EVA(99/1); (◆) PP/EVA(97/3); (▲) PP/EVA(95/5); (■) PP/EVA(93/7); (●) PP/EVA(91/9) (130) : dyeing temperature(°C)

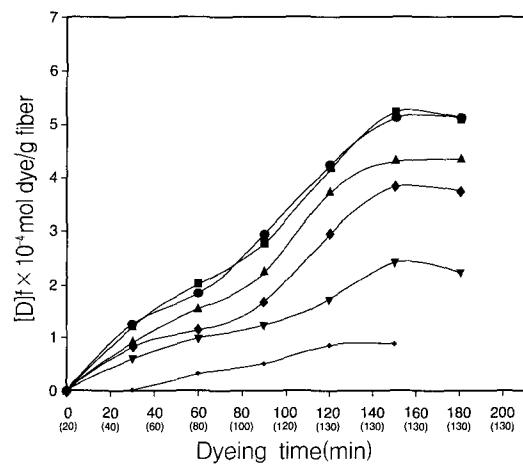


Fig. 10. Adsorption curve of C. I. Disperse Red 60 on PP/EVA blend films at different EVA contents.(dyeing time; 100 min, dyeing temp.; 130°C): (+) PP; (▼) PP/EVA(99/1); (◆) PP/EVA(97/3); (▲) PP/EVA(95/5); (■) PP/EVA(93/7); (●) PP/EVA(91/9) (130) : dyeing temperature(°C)

염료 승온속도 1°C/min., 염료 농도 0.2g/ℓ로 염색한 후 그 피염물을 추출한 후 염색개시후 30분 간격으로 흡수된 염료의 양을 정량 하여 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 PP 필름에 비하여 EVA가 첨가된 PP 필름이 시간의 변화에 따라 흡수된 염료의 양이 높다는 것을 알 수 있다.

3.5 블랜드 필름의 흡수율

Fig. 11, 12, 13은 PP와 PP/EVA(93/7) 블랜드 필름의 3종의 분산염료에 대한 흡수율을 나타낸

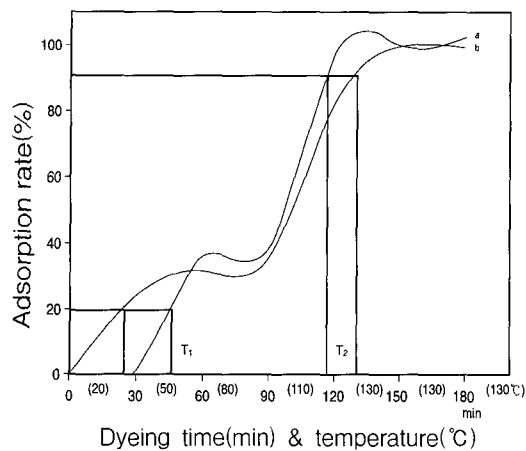


Fig. 11. Adsorption rate of Disperse Red 60 according to the dyeing time and temperature (dye conc. : 0.2 g/ℓ, L.R.=500 : 1). a : PP ; b : EVA 7% blended PP ; T<sub>1</sub> : initial adsorption ; T<sub>2</sub> : completely adsorption.

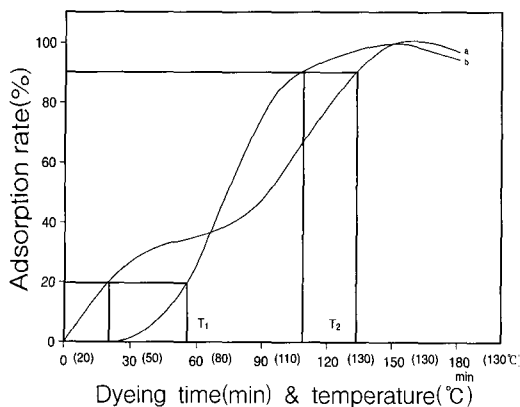


Fig. 12. Adsorption rate of Disperse Yellow 42 according to the dyeing time and temperature (dye conc. : 0.2 g/ℓ, L.R.=500 : 1). a : PP ; b : EVA 7% blended PP ; T<sub>1</sub> : initial adsorption ; T<sub>2</sub> : completely adsorption

그림이다. 최종 염료흡수량을 100%로 했을 때 PP 필름과 블랜드 필름의 염색 초기 거동과 흡착기의 거동을 나타내었다. T<sub>1</sub>은 초기 흡착시간이고, T<sub>2</sub>는 흡착 완료시간을 나타낸다. 염료가 필름 표면에 흡수되는 특성은 필름을 구성하는 PP 또는 블랜드의 성질에 영향을 크게 받는 것으로 나타난다. 이는 블랜드가 PP보다는 염료에 더 큰 친화성이 있는 것에 기인하는 것으로 생각된다. PP 필름은 거의 염색이 되지 않지만 소량의 염료의 염색 거동은 시간이 지나감에 따라 즉 염색시작 후 30분 이상이 지나서 온도가 상승하여야 겨우 흡착되는 염색거동을 갖는 반면 블랜드 필름의 경우 초기부터 급속히 흡수되는 Langmuir 염착거동을 보여준다. 세 염료에 대하여 거의 같은 거동을 보여 주고 있다.

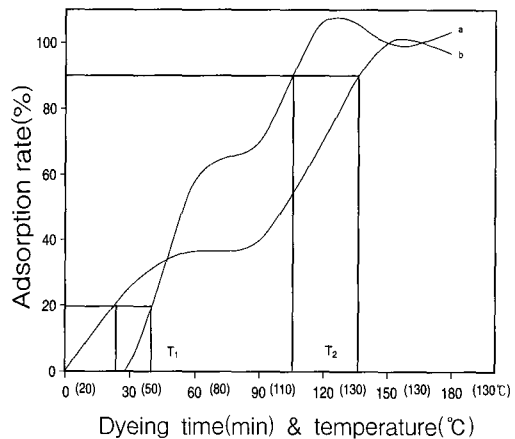


Fig. 13. Adsorption rate of Disperse Blue 165 according to the dyeing time and temperature (dye conc. : 0.2 g/ℓ, L.R.=500 : 1). a : PP ; b : EVA 7% blended PP ; T<sub>1</sub> : initial adsorption ; T<sub>2</sub> : completely adsorption

4. 결 론

PP/EVA(28,15) 블랜드 섬유에 EVA 함량에 따른 기계적 성질은 EVA 함량이 증가함에 따라 tenacity가 다소 감소하나 신도는 EVA에 증가함에 따라 증가한다. EVA를 블랜드한 PP 소재에 있어서 분산염료에 대한 염색성은 EVA 함량이 증가할수록 염착량이 증가하지만 7 wt% 이상에서는 그 증가경향이 크지 않다. 또한 염색거동과 염색시간의 변화에 따른 후염성 폴리프로필렌 섬유의 염착거동은 점진적인 증가를 나타내고 있으며 흡착등온선 측정의 결과로부터 섬유상의 염료

의 흡착은 포화치가 존재하는 단층흡착을 나타내고 있다. 염료 농도와 pH 의존성에서 염료 농도를 증가시켜도 염착량은 증가하지 않으며, pH의 영향을 받지 않는다.

### 참고문헌

1. Montecatini, *U. S. Pat.* 3,135,662(1962).
2. ACNA(Montecatini), *U. S. Pat.* 3,179,484 (1965).
3. Du Pont, *B. R. Pat.* 905,833(1962).
4. Hoechst, *B. R. Pat.* 1,046,525(1962).
5. Hoechst, *B. R. Pat.* 1,046,527(1962).
6. Phillips Petroleum, *U. S. Pat.* 3,928,269(1973).
7. Shell Oil, *U. S. Pat.* 3,772,411(1973).
8. Mishibishi Rayon, *B. R. Pat.* 1,166,089(1969).
9. Mishibishi Rayon, *B. R. Pat.* 1,183,369(1970).
10. Mishibishi Rayon, *J. P. Pat.* 6,903,241(1969).
11. M. Farber, "Symp. on Polypropylene Fibers", Southern Res. Inst., Birmingham, Ala., (1964).
12. H. P. Bauman, *Am. dyes Rep.*, **52**, 527(1963).
13. E. Fortdenwalt, *Am. dyes Rep.*, **52**, 107 (1965).
14. A. J. Hall, *Text. World*, **12**, 109(1965).
15. Hercules, *U. S. Pat.* 3,268,476(1966).
16. L. Alexandru, et al, "Synthetic Fibers from Mixtures of Polypropylene with Other Polymers", *Faserforsch. u. Textiltech.*, **16**, 433 (1965).
17. Du Pont, *U. S. Pat.* 3,102,323(1962).
18. Hercules, *U. S. Pat.* 3,159,449(1964).
19. Gagliardi, *U. S. Pat.* 3,150,917(1965).
20. Gagliardi, *U. S. Pat.* 3,169,423(1965).
21. M. Levine and R. P. Weimer, *Text. Chem. Col.*, **15**, 345(1970).
22. V. L. Erlich, "Symp. on polypropylene Fibers", Southern Res. Inst., Birmingham, Ala., (1964).
23. Montecatini, *U. S. Pat.* 3,166,607(1964).
24. G. L. Odor et al, *Text. Res. J.*, **58**, 697(1988).
25. Celanese, *C. N. Pat.* 890,471(1972).
26. Summitomo, *B. R. Pat.* 1,071,367(1971).
27. G. I. Shilova, et al, *Zh. Prikl. Khim*, **44**, 592(1971).
28. R. A. Porter, "Master's Thesis at Georgia Tech", Atlanta, Gs.(1967).
29. C. L. Bird and A. M. Patel, *J. S. D. C.*, **84**, 560(1968).
30. T. W. Son, S. K. Lim, C. M. Chang, S. S. Kim, and I. S. Cho., *J. S. D. C.*, **115**, p367~370(1999).