

순수 폴리올레핀 소재용 청록색 염료의 합성

Synthesis of Bluish-green Dyes for Pure Polyolefin Fibers

*Corresponding author

Taekyeong Kim
taekyeong@knu.ac.kr

조나영, 이준현, 김태경*
경북대학교 섬유시스템공학과

Nayeong Jo, Junheon Lee and Taekyeong Kim*

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

Received July 13, 2016
Revised August 11, 2016
Accepted August 17, 2016

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-3/2016-9/156-163
©2016 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract The 6 novel super hydrophobic bluish-green dyes, showing the maximum absorption at 600~650nm, were synthesized to dye polyolefin fibers such as polypropylene and high strength polyethylene fibers. Their absorption spectra appeared almost the same at visible range, which meant the length of alkyl substituents did not affect on color appearance of the dyes. The optimum length of alkyl group was determined as hexyl substituents from the practical point of view. From the dyeing results, the optimum dyeing condition was 130°C for 1 hour. The good fastness ratings to washing, rubbing were obtained showing 4-5 for both fibers. Light fastness was obtained also good rating 4 for both fibers.

Keywords polypropylene, HSPE, hydrophobic dye, dyeing, bluish-green

1. 서 론

폴리프로필렌(PP) 및 고강도 폴리에틸렌(HSPE)과 같은 극소수성의 폴리올레핀 섬유소재는 경량성, 내화학성 등의 물리적 특성과 화학적 특성이 뛰어나 최근에 다양한 산업적 용도뿐만 아니라 의류용으로도 전개가 확대되고 있다^{1,2)}. 그러나 많은 장점에도 불구하고 소재 특유의 극소수성과 높은 결정성으로 인해 일반적인 공정으로는 염색이 거의 불가능하여 최근까지도 난염성 섬유로 알려져 있다³⁻⁵⁾.

이에 본 연구팀에서는 폴리올레핀 소재를 물리적 또는 화학적으로 전혀 개질시키지 않은 상태에서 고도의 친화력과 우수한 내구성을 가지는 다양한 염료를 합성해 오고 있다⁶⁻²⁰⁾. 선행 연구에서 이미 황색, 적색, 청색의 삼원색을 보고한 바 있으며, 이 중 적색 염료는 모노아조계의 염료로써 섬유상에서의 색상강도는 높으나 일광견뢰도가 2급으로 상대적으로 낮은 문제점을 안고 있었다⁶⁾. 이를 개선하기 위한 노력으로 새로운 적색염

료를 합성하였으며^{7,8)}, 동시에 다양한 색상을 가지는 염료군을 확보하기 위해 중간색인 마젠타, 보라색, 옐로우 등의 염료를 개발해 오고 있다⁹⁻²⁰⁾.

관련하여 연속된 연구로써 본 연구에서는 가시광선 영역 중 600~650nm 부근의 흡수를 가지는 청록색 계열의 염료의 합성을 진행하였다. Leucoquinizarin과 길이별 alkylaniline을 사용하여 폴리올레핀 섬유에 염색이 가능한 초소수성 염료를 합성하였다. 합성된 염료로 폴리올레핀 섬유에 대한 알킬 길이의 변화에 따른 염색성, 견뢰도 특성, 광학적 특성과 색상 등을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

소재는 개질하지 않은 순수 폴리프로필렌 섬유 편직물(130g/m²)과 고강도 폴리에틸렌 섬유 편직물(300g/m²)을 사용하였다. 이들 섬유는 아세톤으로 3

회 세척한 후 사용하였다. 염료의 합성을 비롯한 모든 시약은 순도 95% 이상의 1급 시약을 사용하였으며 염료의 분산에는 Didodecylmethyl ammonium-bromide(DDDMAB)가 사용되었다.

2.2 염료의 합성

염료는 Scheme 1에 따라 합성되었다. Leuco-quinizarin 0.01mole과 4-alkylaniline 0.05mole을 ethanol 60ml에 용해시킨다. 촉매로 작용하는 boric acid 0.04mole을 이 용액에 추가로 넣어준 뒤 알킬 치환기의 길이에 따라 최소 20시간에서 최대 40시간까지 reflux한다. 반응이 완료되면 고체상으로 석출되는 염료를 흡인여과한 후 증류수를 사용해 여러 번 세척한다. 합성한 염료의 정제 과정이 끝나면 최종 고체상의 염료를 진공 및 건조하였다.

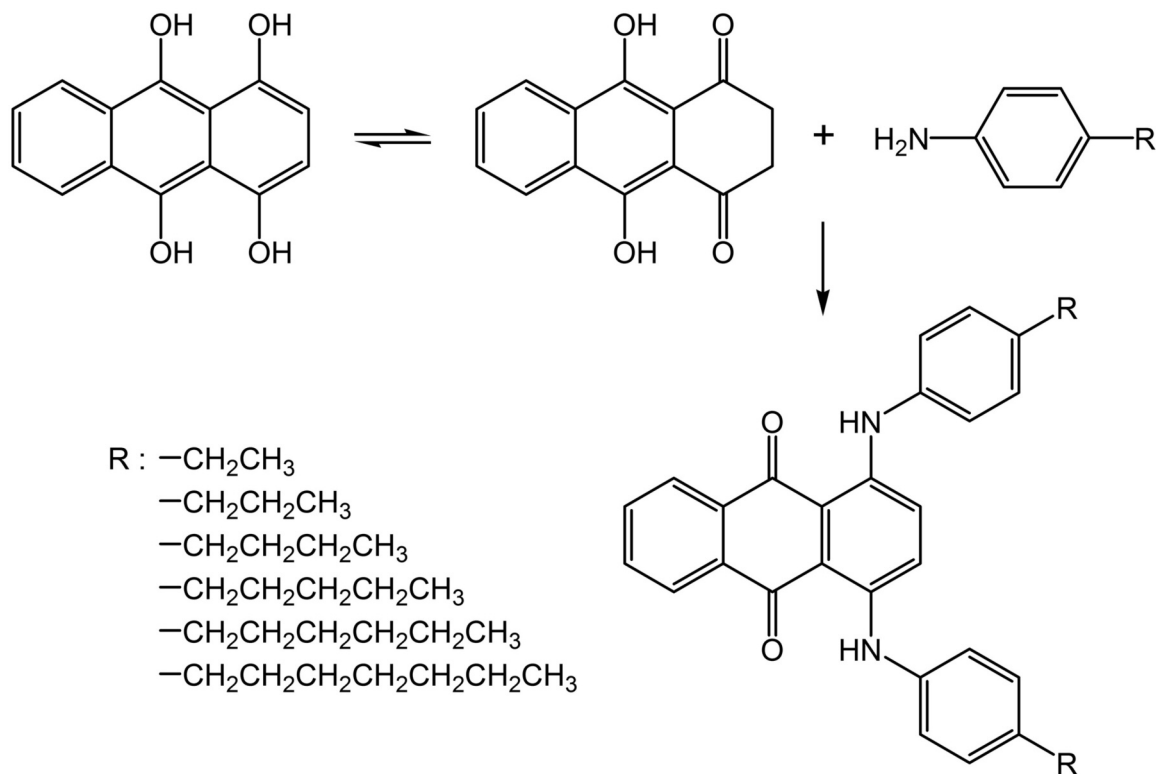
2.3 염료의 분석

합성된 염료의 구조 확인을 위해서 질량분석(GC/MS, Agilent 7890A-5975C GC/MS)을 비롯해 핵자기공명분석(¹H-NMR, Bruker WIN-NMR) 및 원소분석

(EA, Thermo-Fisher Flash 2000)이 이용되었다. 염료의 합성과정의 단계별 모니터링과 최종염료의 순도확인을 위해서 HPLC(Waters 510, column: C18, 5 μ m, 4.6 \times 150mm, flow: 100% methanol 1.0ml/min)가 이용되었다. 핵자기공명분석에는 TMS가 0.03% 포함된 CDCl₃를 용매로 사용하였고 분광흡수스펙트럼분석을 위해서는 UV-Visible spectrophotometer가 사용되었다. Melting point기(MEL-TEMP 486 Laboratory devices INC, USA)를 이용해 합성된 염료의 melting point를 측정했다.

2.4 염료의 분산

염료의 분산은 실험의 편의성을 위해서 간이분산법을 사용하였다. 일정량의 염료를 tetrahydrofuran에 용해한다. 또한 DDDMAB를 tetrahydrofuran에 완전히 용해시킨 후 혼합한다. 이를 감압건조 및 진공건조를 통해 tetrahydrofuran을 제거시킨다. 이러한 방법을 통해 염료와 DDDMAB의 균일한 혼합체를 형성시킨다. 이때 염료와 DDDMAB의 적정비율은 선행연구에서 중량비 1:2 정도임을 확인했으며, 본 실험에서



Scheme 1. Synthesis scheme of the bluish-green dyes

도 이러한 비율로 분산시켰다. 이 염료와 분산제의 균일혼합체에 일정량의 물을 첨가 후 초음파장치를 이용하여 적당한 시간동안 조사하면 DDDMAB의 분산작용으로 균일한 염료분산액이 만들어진다. 이와 같은 염료 분산액을 필요한 양의 물을 욕비에 따라 첨가하여 염색에 사용하였다. 관련연구를 통해 이 간이분산법이 일반적 상용화 수준의 분산법과 실험 결과에서 거의 유사하다는 것을 확인하였다.

2.5 염색

폴리프로필렌 섬유 및 고강도 폴리에틸렌 섬유 1.0g을 앞서 만든 염료분산액을 이용하여 기본적으로 순수 염료 5% owf로 욕비 1:50의 조건으로 130℃에서 1시간 동안 염색을 하였다. 염색조건은 필요에 따라 변화시켰으며, 염색을 완료한 후 차아황산나트륨 2g/l와 수산화나트륨 2g/l, 그리고 비이온계면활성제 5g/l를 이용하여 70℃에서 10분간 환원 세정을 하였다.

2.6 염색물의 색상 및 색상강도 측정

측색장비를 이용하여 400~700nm의 파장범위에서 10nm 간격으로 단파장 표면반사율을 측정한 후 Kubelka-Munk식(식1)을 써서 염색물의 겉보기 색 농도 값을 나타내는 K/S값을 산출하고, 시감분포에 따른 색상별 자극치를 적용하여 합산한 f_k value(식2)를 색상강도의 비교값으로 사용하였다²¹⁻²³. 이용된 측색 장비는 Konica-Minolta CM-3600d spectrophotometer이며 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

순수한 염료의 농도 5% owf를 사용하여 130℃에서 1시간 염색하고 환원세정한 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

본 연구에서는 청록색염료를 Scheme 1과 같이 ethyl기에서 heptyl기까지 알킬기의 길이에 따라 총 6종을 합성하였다. 여러 선행연구를 통해 알킬기를 도입하는 이유는 염료에 소수성을 단계적으로 높여 고도의 소수성을 보이는 폴리올레핀 섬유에 대한 친화력과 견뢰도를 높이기 위한 것임을 확인하였다¹⁴. 순도 높게 합성 및 정제된 청록색 염료 6종의 구조 확인을 위해 질량분석을 실시하였다.

Table 1은 질량분석 결과로 6종의 염료 모두 예측한 질량값이 측정값과 일치하는 것을 확인하였다.

청록색염료는 동일한 색소모체에 알킬치환기의 길이만 단계적으로 길어지게 되므로 핵자기공명분석(¹H-NMR)의 결과는 거의 유사하게 나타난다. 따라서 핵자기공명분석은 알킬치환기가 가장 긴 heptyl기 치환염

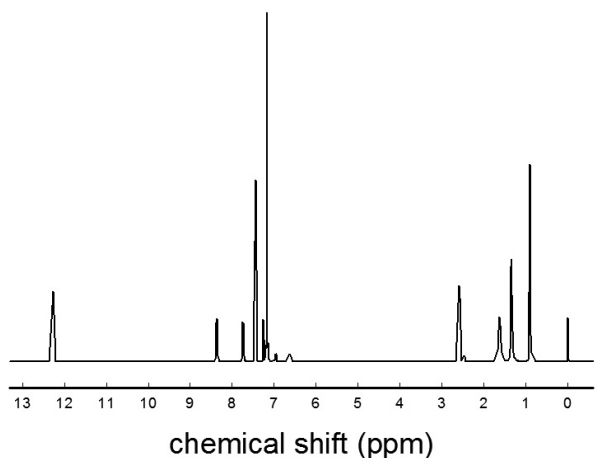


Figure 1. ¹H-NMR analysis of the synthesized bluish-green dye(heptyl).

Table 1. Mass analysis of the synthesized bluish-green dyes

Substituents	Molecular formula	Mass(m/z)	
		Calculated	Found
Ethyl	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ O ₂	446.20	446.4
Propyl	C ₃₂ H ₃₀ N ₂ O ₂	474.23	474.4
Butyl	C ₃₄ H ₃₄ N ₂ O ₂	502.26	502.3
Pentyl	C ₃₆ H ₃₈ N ₂ O ₂	530.29	530.5
Hexyl	C ₃₈ H ₄₂ N ₂ O ₂	558.32	558.5
Heptyl	C ₄₀ H ₄₆ N ₂ O ₂	586.36	586.4

료에 대해서만 제시하며 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 합성된 염료에는 크게 알킬기에 의한 수소와 벤젠환에 도입된 수소 등이 존재한다.

Figure 1의 결과에서도 약 1~3ppm에서 일반적인 지방족 수소원자에 의한 피크가 나타나며, 약 7~9ppm 영역에서 방향족 수소원자에 의한 피크들이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 예상하는 결과와 거의 일치한다.

Table 2에 합성된 염료의 원소분석(EA) 결과를 나타내었다. 여기서도 예측된 값과 실제 얻어진 값이 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 분석결과로부터 각 치환기를 가지는 염료가 예상대로 합성이 이루어졌음을 확인하였다.

Figure 2는 합성된 염료의 순도 확인을 위한 HPLC 분석이다. Figure 2에서 알 수 있는 바와 같이 합성된 청록색염료 6종 모두 비교적 순도 높게 합성되었다는

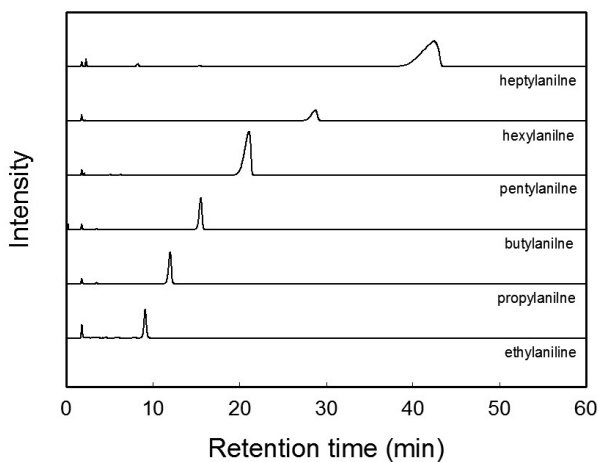


Figure 2. HPLC analysis of bluish-green dyes according to length of alkyl substituents.

Table 2. Elemental analysis of the synthesized bluish-green dyes

Substituents	Elemental analysis	
	Calculated	Found
Ethyl	C 80.69	C 80.61
	H 5.87	H 5.75
	N 6.27	N 6.05
Propyl	C 80.98	C 80.48
	H 6.37	H 6.35
	N 5.90	N 5.86
Butyl	C 81.24	C 80.84
	H 6.82	H 6.83
	N 5.57	N 5.52
Pentyl	C 81.47	C 81.02
	H 7.22	H 7.38
	N 5.28	N 5.29
Hexyl	C 81.68	C 81.18
	H 7.58	H 7.90
	N 5.01	N 5.29
Heptyl	C 81.87	C 80.08
	H 7.90	H 7.96
	N 4.77	N 4.89

것을 확인하였다. 또한 본 연구에 사용된 HPLC 컬럼은 소수성 역상컬럼인 C18 컬럼이었으며 그 결과 합성된 염료의 알킬치환기가 길어짐에 따라 염료의 소수성이 점차 증가하여 C18 컬럼에서의 retention time도 증가하는 경향을 보인다. 이러한 염료의 소수성의 증가는 폴리올레핀 섬유에 대한 친화력을 높일 뿐만아니라 견뢰도 또한 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

Figure 3은 합성된 6종의 염료들의 분광흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 6종의 색소 모두 동일한 색소모체

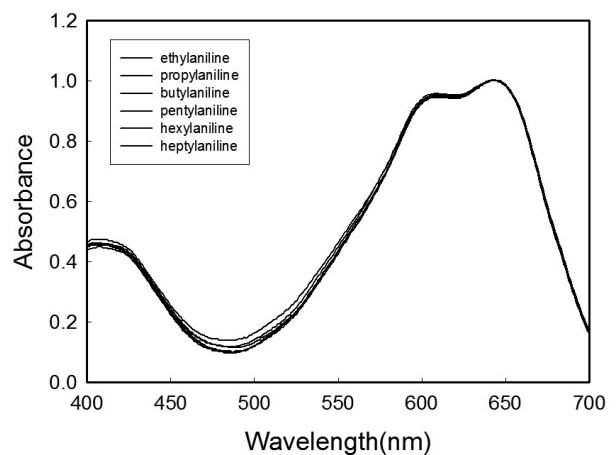


Figure 3. UV-Visible absorbance spectra of bluish-green dyes according to length of alkyl substituents.

Table 3. Maximum absorption wavelength(λ max), molar absorptivity(ϵ max) and melting point(m.p.) of the synthesized bluish-green dyes

Dyes	λ max	ϵ max	m.p.
Ethyl	645nm	15,036	152°C
Propyl	645nm	15,412	150°C
Butyl	645nm	17,679	145°C
Pentyl	645nm	17,446	126°C
Hexyl	645nm	14,404	119°C
Heptyl	645nm	16,418	114°C

에 알킬치환기의 길이만 다른 구조를 가지고 있으므로 기대한 바와 같이 거의 동일한 분광흡수스펙트럼을 나타내고 있어 사실상 염료의 색상은 모두 거의 동일함을 알 수 있다. 이러한 특성은 염료의 응용에 큰 장점으로써 알킬기의 길이의 변화가 색상과 같은 광학적 특성은 변화시키지 않으면서 소수성만을 증가시켜서 폴리올레핀 섬유에 대한 친화력과 견뢰도만 증가시킬 수 있음을 의미한다.

Table 3은 합성된 염료 6종의 최대흡수파장 및 몰흡광계수와 melting point를 측정된 결과이다. 합성된 염료의 알킬치환기의 길이가 길어질수록 melting point가 점차 감소하는 경향을 알 수 있다. 이는 알킬치환기가 길어짐에 따라 염료분자간의 결정화에 입체적 장애가 생기므로 melting point가 점점 감소한다고 추정된다.

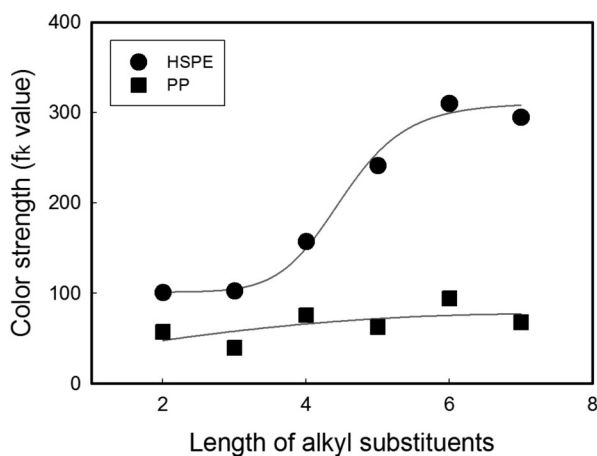


Figure 4. Color strength of PP and HSPE fabrics dyed with bluish-green dyes according to length of alkyl substituents at 130°C for 1 hour.

3.2 최적 알킬기 길이의 선정

폴리올레핀 섬유에 최적의 성능을 보이는 염료를 선정하기 위해 합성된 6종의 청록색염료 중 섬유에 대한 알킬 길이별 색상강도 특성을 비교분석하였다. 순수한 염료 5% owf로 130°C에서 1시간 동안 염색한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 폴리프로필렌 섬유와 고강도 폴리에틸렌 섬유 모두 알킬치환기의 길이가 길어질수록 염착량이 지속적으로 증가하고 그 결과 색상강도가 높아지는 것으로 확인된다. 또한 hexyl기가 치환될 때부터 염착성이 더 이상 증가하지 않는 경향을 볼 수 있다. 이는 알킬기가 증가할수록 염료의 분자량이 증가하여 섬유 내부로의 침투 및 확산이 상대적으로 어렵기 때문에 염착량이 더 이상 증가하지 않는 것으로 예상된다.

따라서 본 연구팀에서는 hexyl기 치환염료가 가장 우수한 염료로 꼽을 수 있으며 차후의 조건별 염색실험에서는 hexyl기 치환염료를 사용하였다.

3.3 조건별 염색성

최적의 염료로 선정한 hexyl기 치환 청록색염료를 사용하여 각 염색조건별 염색성을 조사하였다. 우선 염료농도 5% owf, 염색시간 1시간에서 염색온도에 따른 염착량의 변화거동을 조사한 결과를 Figure 5에 나타낸 것으로 일반적인 분산염료와 같이 100°C에서 130°C로 염색온도가 증가할수록 색상강도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상으로 보아 일반적인 고압염색 온도인 130°C를 최적의 염착온도로 설정하는 것이 타

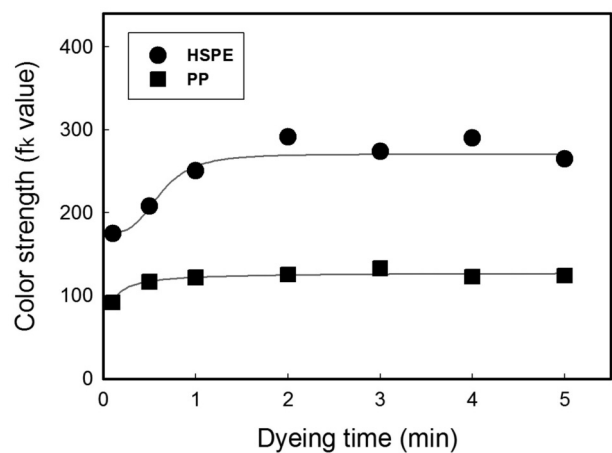


Figure 5. Color strength of PP and HSPE fabrics dyed with bluish-green(hexyl) according to dyeing temperature for 1 hour.

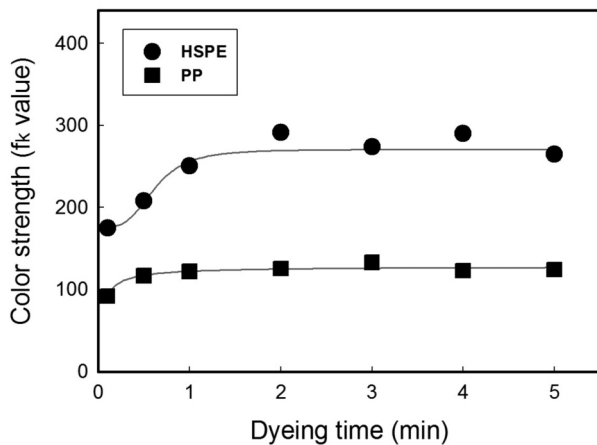


Figure 6. Color strength of PP and HSPE fabrics dyed with bluish-green(hexyl) according to the dyeing time at 130°C.

당할 것으로 여겨진다. 폴리프로필렌 섬유에 비해 고강도 폴리에틸렌 섬유가 온도변화에 더욱 급격히 증가하는 양상을 보이는 것으로 보아 고강도 폴리에틸렌 섬유의 구조적 특성이 더 고도로 치밀하므로 고온일수록 염료의 침투가 상대적으로 더 큰 영향을 받기 때문으로 생각된다.

Figure 6은 염색시간에 따른 색상강도의 결과이며, 염료농도 5% owf에 염색온도 130°C에서 시간별로 염색을 실시하여 색상강도를 관찰하였다. 점차 증가하는 추세를 보이다가 1시간 이후로 염착량의 변화가 크게 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 염색온도 130°C 까지 승온하는 과정에서 이미 대부분의 염료가 섬유로 염착되기 때문인 것으로 여겨진다. 폴리올레핀 섬유의

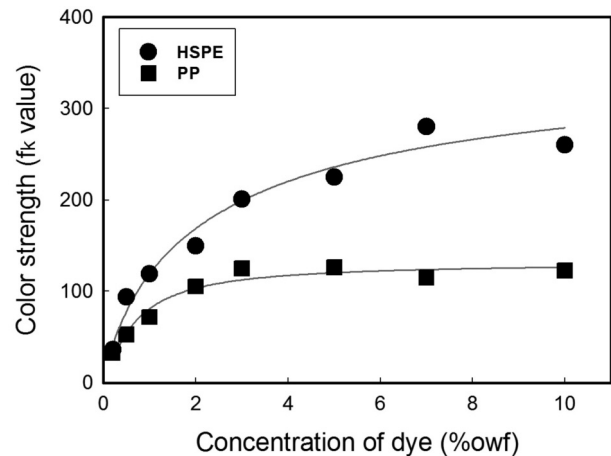


Figure 7. Color strength of PP and HSPE fabrics dyed with bluish-green(hexyl) according to the concentration of dye at 130°C for 1hour.

용점이 비교적 낮아 열적 안정성이 다소 떨어지므로 염색에서 물성을 최대로 유지할 수 있도록 1시간 정도의 염색시간이 최적의 온도라고 판단되어진다.

Figure 7은 염료의 build-up 특성을 확인하기 위해 앞에서 선정한 폴리올레핀 섬유의 최적의 염색온도와 염색시간에서 농도별로 염색을 실시하였다. 두 섬유 모두 약 3~5% owf 정도의 농도에서는 포화염착에 도달했음을 알 수 있으며 이는 분산제가 다량 포함되어 있는 일반 분산염료를 기준으로하면 약 10% owf 정도까지 색상강도가 증가함을 의미해, 상대적으로 양호한 build-up 특성을 나타냄을 알 수 있다. 일반적으로 고강도 폴리에틸렌 섬유에 비해 폴리프로필렌 섬유의 결정성이 떨어지므로 염착성은 폴리프로필렌 섬유가 우

Table 4. Color fastness of PP and HSPE fabrics dyed with the bluish-green dyes(hexyl)

Color fastness		PP	HSPE	
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	4	4	

수해야 할 것으로 생각하나 본 실험에서의 결과는 오히려 고강도 폴리에틸렌 섬유 염색성이 높게 나타났다. 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각한다.

3.4 견뢰도 분석

Hexyl 치환기를 가지는 청록색 염료로 염색한 폴리프로필렌과 고강도 폴리에틸렌 섬유의 세탁, 마찰, 일광견뢰도를 조사하여 Table 4에 나타내었다. 세탁과 마찰견뢰도의 경우 두 섬유 모두 4-5급의 우수한 견뢰도를 보여준다. 일광견뢰도 또한 모두 4급으로 상용화하는데 전혀 문제없는 우수한 견뢰도를 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 순수 폴리프로필렌 및 고강도 폴리에틸렌 섬유용 염료로서 삼원색 이외의 600~650nm부근에서 최대흡수를 가지는 청록색염료를 합성하였다. 총 6종의 알킬치환기 길이별로 합성한 염료의 폴리올레핀 섬유에 대한 염색성과 견뢰도 특성, 광학적 특성 등을 고려한 결과 hexyl기가 치환된 염료를 최적의 염료로 결정하였다. 조건별 염색특성을 조사한 결과 130℃, 1시간이 최적의 조건임을 확인하였고 염료의 농도에 따른 build-up 특성 또한 우수하다는 것을 알 수 있었다.

염색물의 견뢰도 특성 또한 세탁과 마찰견뢰도는 모두 4-5급 결과를 보였고, 일광의 경우에도 4급의 우수한 결과를 보였다.

References

1. H. A. Kim, H. W. Jang, K. Heo, S. J. Kim, and S. J. Kwon, The Physical Property of Nylon/PP Warm-up Knitted Fabric for High Emotional Garment, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(1), 22(2014).
2. Y. H. Lee, E. J. Lee, G. S. Chang, D. J. Lee, Y. J. Jung, and H. D. Kim, Comparison of Oil Sorption Capacity and Biodegradability of PP, PP/kapok(10/90wt%) Blend and Commercial(T2COM) Oil Sorbent Pads, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(3), 151(2014).
3. 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.
4. M. Ahmed, "Polypropylene Fibers-Science and Technology", Elsevier Scientific Publishing Co., New York, pp.462-501, 1982.
5. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Wiley-Interscience, New York, pp.497-498, 1984.
6. 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).
7. 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).
8. T. K. Kim, M. H. Ryu, and Y. J. Jang, Synthesis of Super Hydrophobic Disazo Red Dyes Using Alkylanilines as Diazo Components, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(1), 27(2015).
9. 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).
10. 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).
11. 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*, **21**(5), 21(2009).
12. 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*, **22**(1), 1(2010).
13. 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).
14. D. S. Kwak and T. K. Kim, Synthesis of Diamino-an-

- thraquinoid Blue Disperse Dyes Having Alkyl Substituents Longer Than Pentyl Group and Their Dyeability Toward Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing*, **24**(2), 106(2012).
15. 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*, **24**(3), 180(2012).
 16. 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*, **18**(5), 30(2006).
 17. T. K. Kim and Y. R. Chae, Synthesis and Application of Anthraquinoid Magenta Dyes for Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing*, **25**(2), 102 (2013).
 18. T. K. Kim and C. H. Lee, Synthesis of a Super Hydrophobic Violet Dye for Pure Polyolefin(PP/UHMWPE) Fibers, *Textile Coloration and Finishing*, **25**(3), 165(2013).
 19. 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*, **19**(6), 28(2007).
 20. T. K. Kim and M. H. Ryu, Synthesis of Super Hydrophobic Orange Dyes Having Maximum Absorption at 450-500nm for Pure Polyolefin Fibers, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(3), 165(2014).
 21. H. G. Volz, "Industrial Color Testing, Fundamentals and Techniques", VCH, New York, pp.93-98, 1995.
 22. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Wiley-Interscience, New York, pp.566-569, 1984.
 23. 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).