

<연구논문(학술)>

고내구성 고감도 강산감지가능 초소수성 색소의 특성 및 응용

김태경[†] · 이선애

경북대학교 섬유시스템공학과

Characteristics and Application of the Highly-Durable and Highly-Sensitive Super Hydrophobic Acid-gas Sensing Dye

Taekyeong Kim[†] and Seonae Lee

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

(Received: March 17, 2015 / Revised: April 16, 2015 / Accepted: April 20, 2015)

Abstract: In order to detect gas phase strong acid on fabrics, a hexyl-substituted monoazo yellow dye, which was the modified form of a conventional pH-indicating dye, Methyl Yellow, was studied in view of acid-gas sensing properties and its fastness. The dye was printed on polypropylene non-wovens for protective coveralls and examined under various conditions of strong acid such as hydrochloric acid. The dye showed color change from yellow to red on exposure to gas phase hydrochloric acid as low concentration as 1~3 ppm very instantly. Considering reuse of the dye-printed non-wovens, the repeatability of color change was tested on the same sample for 50 repeats and 100 days. The acid-gas sensing function was maintained almost the same level of initial performance. The color fastness of the dye on polypropylene non-wovens was very good showing higher than ratings 4 except for 3~4 to rubbing under wet condition.

Keywords: acid-gas, chemosensor, polypropylene, protection, dye

1. 서 론

최근 들어 불산이나 염산과 같은 위험한 강산성 물질의 누출사고 등이 빈발하여 사회적으로 이슈가 된 적이 있다. 이러한 사고의 배경에는 작업자의 부주의에 의해 예측할 수 없이 갑자기 사고가 발생하는 경우도 있으나 많은 경우에는 노후설비 또는 파손설비로 인한 미미한 누출이 초기에 감지 또는 인지되지 못하다가 큰 사고로 이어지는 경우가 상대적으로 많다. 이를 방지하기 위해 유해물질을 감지하는 장비를 작업자가 휴대하는 방법도 있으나 대부분 사고의 경우 이러한 장비휴대의 안전수칙 등이 지켜지지 않아 발생하는 사례가 많은 것도 사실이다. 이러한 상황에 보다 현실적이고 효과적으로 대응하기 위하여 본 연구에서는 극미량의 강산가스를 신속한 시간 내에 감지하여 작업자가 인식할 수 있도

록 하는 작업복이나 보호복 등의 의류를 개발하고자 하였다. 이를 위해서는 작업복이나 보호복에 염색 또는 프린팅의 방법으로 적용가능한 색소가 극미량의 강산가스를 감지하여 거의 실시간 수준에서 충분한 강도의 색상변화를 일으킬 수 있다면 작업자로 하여금 강산가스의 누출을 인식시키게 되어 초기에 대응이 가능함으로써 더 위험한 2차사고로 이어지는 것을 막을 수 있을 것으로 생각되며 동시에 장비휴대의 불편함을 해소할 수 있을 것으로 판단된다.

이와 관련하여 최근 외부자극에 의해 색상변화가 발생하는 유기색소를 이용하여 화학물질 등을 센싱하는 chemosensor의 연구 사례가 다수 보고되고 있다¹⁻³⁾. 유사한 목적으로 본 연구팀에서는 선행기술개발과제를 통해 기존에 알려진 산감지기능이 있는 pH 지시약 중에서 섬유상 또는 섬유 속에서도 기체상태의 산성 물질에 의해 변색기능이 충분히 인식 가능한 수준으로 나타나는 색소를 조사한 결과 methyl yellow(Figure 1(a))색소가 가능성이 있다고 판단되어 관련 연구를 수행한 바 있다.

[†]Corresponding author: Taekyeong Kim (taekyeong@knu.ac.kr)
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.
All rights reserved. TCF 27-2/2015-6/105-112

선행연구 결과에 의하면 많은 pH 지시약용 색소들이 산성 물질에 의해 색상이 변하지만 섬유에 염색 또는 프린팅된 상태와 같이 색소가 매트릭스 형태의 구조 내에서도 변색기능이 유지되는 경우는 드물었으며 또한 기체상태의 산성 물질에 의해 변색성이 나타나는 것도 드물었다. 또한 변색수준이 일반적인 사람의 시각에 충분히 인식되는 수준이어야 함을 고려하면 사실상 methyl yellow가 거의 유일한 후보색소였다.

색소와는 별도로 다양한 화학물질들이 사용되는 현장의 작업복이나 보호복 등은 주로 폴리에스테르를 주소재로 하지만 많은 경우에 폴리프로필렌 부직포로 된 일체형 의류형태로도 이용이 된다. 그 이유는 이러한 소수성 합성섬유들이 내화학특성이 우수하기 때문인데, 이 경우 위에서 언급한 강산감지 색소들이 이러한 소수성 섬유에 우수한 친화력을 가져 염색 또는 프린팅될 수 있어야 하며 동시에 세탁이나 일광, 마찰, 승화 등에 대한 충분한 견뢰도 특성도 가져야 한다. 후보로 선정한 methyl yellow 색소는 극성기가 없는 소수성이므로 폴리에스테르 섬유와 폴리프로필렌 섬유에 대한 친화력은 양호하여 적용은 가능하다. 그러나 섬유상에서 충분한 내구성을 가지기에는 분자량이 너무 작아 세탁이나 승화견뢰도 특성은 아주 불량하며 동시에 시간의 경과에 의해 섬유의 표면으로의 염료이행이 발생해 마찰견뢰도도 불량하다. 이를 개선하기 위해서는 methyl yellow 색소의 치환기인 ethyl기 부분을 보다 더 긴 장쇄형 알킬기로 치환하면 색소의 변색특성은 그대로 유지한 채, 소수성 합성섬유상에서의 내구성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다. 이러한 목적으로 ethyl기 위치에 hexyl기를 치환하는 염료를 합성하는 것이 가능한데 이는 본 연구팀에 다른 용도로 이미 합성하고 보고해 온 폴리프로필렌 섬유용 초소수성 황색 염료중의 하나였다^{4,6)}.

따라서 본 연구에서는 기존에 개발했던 hexyl 치환 초소수성 색소(Figure 1(b))를 새로운 용도전개의 일환으로 보호복용 폴리프로필렌 부직포에 프린팅하고 강

산성 가스에 대한 감지 및 관련 특성을 조사하였다. 또한 섬유상에서 활용되기 위해서는 1회용보다는 가역적인 변화를 통해 반복사용이 가능할 경우 실용성이 더욱 향상되므로 이에 대해서도 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

소재는 일반적인 전신보호복에 많이 사용되는 폴리프로필렌 부직포를 사용하였다. 색소 합성용 시약과 일반 시약 등은 모두 순도 95% 이상의 시약용을 사용하였다.

2.2 색소의 합성 및 분석⁴⁾

강산감지용 색소의 합성은 Scheme 1에 따라 진행되었다. 아닐린(1, 0.01mole)을 아세톤과 증류수 1:1의 혼합용매 50ml에 용해시킨 후 ice-bath를 이용하여 0~5℃로 냉각시키고, 아질산나트륨(NaNO₂, 0.01mole)을 아세톤과 증류수 1:1 혼합용매 20ml에 용해시킨 것을 첨가한다. 이 용액에 염산(0.021mole)을 온도를 유지하면서 첨가하여 디아조화 반응에 의해 아닐린의 디아조늄염(2)을 형성한다. 별도로 N,N-디헥실아닐린(3, 0.01mole)을 아세톤 20ml에 용해시킨 후, 위의 아닐린 디아조늄염 용액에 0~5℃로 유지한 상태에서 첨가하고 1시간 동안 반응을 유지하여 강산감지색소인 모노아조계 황색색소(4)를 합성한다. 반응이 완료된 후 감압하여 아세톤-물 혼합용매로부터 아세톤을 제거하고 여기에 벤젠 300ml를 첨가하여 합성된 염료를 벤젠층으로 추출한 후 이 벤젠을 회전증발농축기를 사용하여 제거함으로써 순수한 색소를 얻었다. 필요에 따라 일반적인 정제과정을 거친다. 이때 얻어진 색소의 수율은 약 60% 정도였다.

합성된 색소는 질량분석, 원소분석, 핵자기공명분석 등을 통해 예상되는 구조로 잘 합성되었음을 확인하였으며 이는 이미 다른 목적의 선행연구를 통해

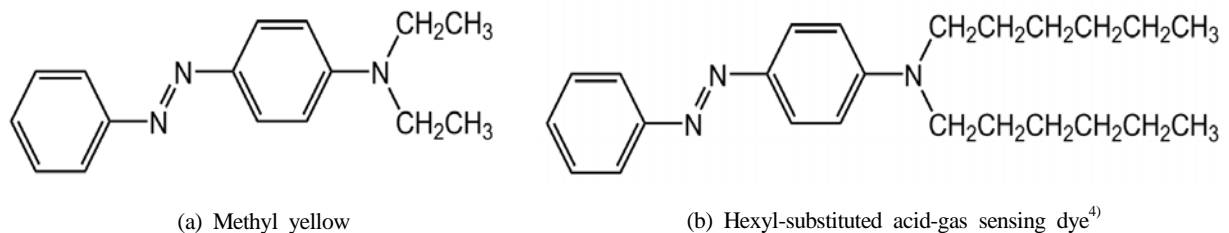
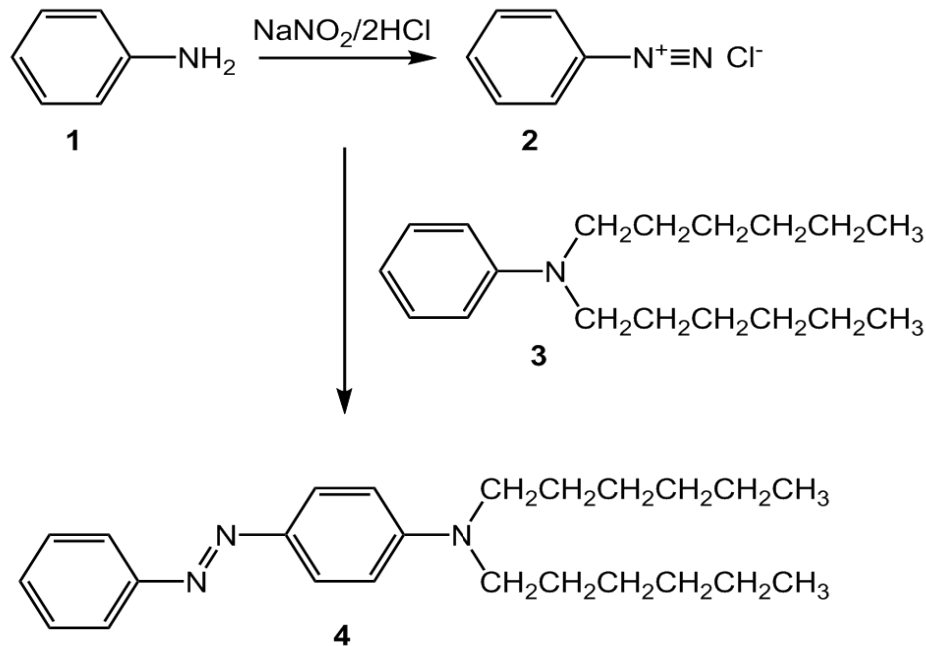


Figure 1. Methyl yellow(a) and acid-gas sensing dye(b).



Scheme 1. Synthesis scheme of hexyl-substituted acid-gas sensing dye⁴⁾

보고한 바 있다.

2.3 색소의 기초특성 분석

본 연구에서 사용되는 색소는 우선 전신보호복용 소재를 대상으로 적용되는데 이 보호의류의 제조공정상 최대 170°C에서 20분간 노출되는 공정에 견딜 필요가 있다. 따라서 색소 또한 당연히 이 조건에서 충분한 내구성을 가지는 것을 확인할 필요가 있으며 이를 위해 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 사용하여 온도를 170°C로 고정된 상태에서 최대 30분까지 지속시켜가며 열분해에 의한 무게감소거동을 조사하였다.

본 색소는 강산에 대한 노출에 의해 색상이 황색에서 적색으로 변하는 거동을 보이는 것으로 이의 기초 변화특성을 조사하기 위해 THF(Tetrahydrofuran)에 색소를 용해시키고 염산첨가 전후의 색상변화를 UV-Vis. Spectrophotometer로 조사하였다.

2.4 폴리프로필렌 부직포에 대한 색소프린팅

전신보호복용 폴리프로필렌 부직포상에 프린팅된 색소가 강산가스 감지전에 황색이던 것이 강산가스 감지후에 적색으로 변하는 현상을 활용하는 것이 우선 응용분야인데 이를 위해서는 폴리프로필렌 부직포상에 특정부위에 특정패턴으로 프린팅이 되어야 한다. 프린팅은 일반적인 안료프린팅 기법을 사용하여

으며 바인더를 포함한 에멀전 증점제를 사용하여 5%의 색소를 혼합용해시킨 후 프린팅용 색소페이스트를 제조하고 일반적인 스크린프린팅 방식을 사용하여 폴리프로필렌 부직포상에 프린팅하고 110°C에서 10분간 열처리하였다.

2.5 부직포상에 프린팅된 색소의 변색거동 조사

강산가스의 노출에 의해 부직포상에 프린팅된 색소의 색상이 변하는 것을 실시간으로 측색시스템을 통해 분석하고자 하였다. 그러나 기존의 측색시스템은 시료를 직접 측색기의 측색구에 접촉시키는 방식으로 측정이 이루어지므로 정해진 농도의 강산가스에 노출시킴과 동시에 색상의 변화를 측정하는 것이 불가능하였으며 이를 해결하기 위해 특별한 측색모듈을 제작하여 사용하였다.

측색모듈은 두 장의 투명한 슬라이드글라스 사이에 색소가 프린팅된 부직포 시료(10mm×20mm)를 넣고 슬라이드글라스 사이의 시료주위 공간을 얇은 실리콘패드와 에폭시 수지를 사용하여 완전히 밀봉시켰다. 그리고 슬라이드글라스 양말단으로 주사기 바늘을 꽂아 정해진 농도의 산성가스를 외부에서 누출없이 주입할 수 있도록 제작하였다. 이 측색모듈을 측색기의 측색구(지름 7mm)에 밀착시킨 상태에서 측색을 실시하였다. 이러한 측색모듈을 통해 원하는 농도로 조절된 강산성

가스가 측색모듈내로 주입 및 순환할 수 있게 되어 부직포상에 프린팅 된 색소가 실시간으로 강산가스에 의해 색상이 변하는 거동을 측색시스템으로 모니터링하는 것이 가능하였다. 측색값은 일반적인 겉보기 색상강도인 K/S 또는 $L^*a^*b^*$ 로 표시하거나 필요에 따라 강산가스 노출전의 색상과 노출후의 색상의 차이(ΔE)로 표시하였다.

2.6 색상변화의 가역성 조사

본 연구에서 사용한 강산감지색소의 변화특성은 1회성이 아닌 가역적인 특성을 보이는데, 강산가스에 노출되어 황색이 적색으로 변화된 후에 자연환기 또는 감압이나 강제 송풍 등에 의해 원래의 황색으로 비교적 신속하게 복귀하는 장점을 가지고 있다. 이러한 가역적 반복성을 조사하기 위해 동일한 시료에 대해 강산가스의 반복감지특성을 조사하였다. 시료가 포함된 측색모듈을 사용하여 강산가스노출에 의해 변색을 유도하고 측색값을 얻은 후, 이를 진공감압조건에서 24시간 이상 강산가스를 탈착시켜 원래의 황색으로 복귀시킨 후 동일한 시료를 다시 강산가스에 노출시키는 방식으로 약 100일간 50회에 걸쳐서 반복사용의 가능성을 조사하였다.

2.7 견뢰도 조사

전신보호복용의 폴리프로필렌 부직포는 1회용으로 사용하고 폐기되는 경우도 있으나 현실적으로 많은 경우에 장시간 동안 재사용을 하는 것이 일반적이므로 이를 고려하면 프린팅된 색소 또한 장시간의 사용에 따른 필요한 내구성을 가질 필요가 있다. 따라서 일반적인 의류제품에 적용되는 세탁(KS K ISO 105-C06

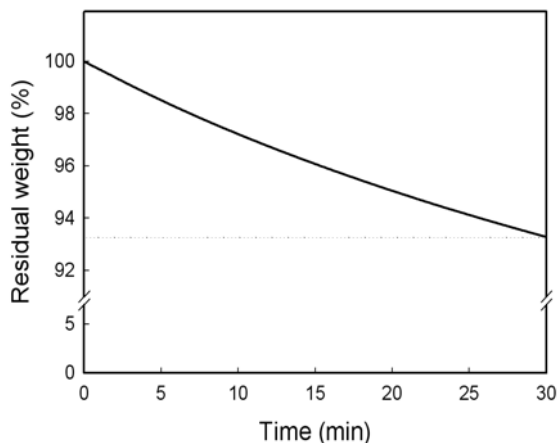


Figure 2. Thermogravimetric analysis of the acid-gas sensing dye maintaining temperature at 170°C.

A1S), 마찰(KS K 0650), 일광견뢰도(KS K ISO 105-B02)를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 색소의 합성, 분석 및 기초특성 조사

앞서 언급한 바와 같이 본 색소의 합성과 구조분석은 다른 목적의 선행연구를 통해 보고되었으므로 여기서는 생략하고, 본 연구의 목적에 부합하는 기초특성을 조사한 결과를 제시한다. 그 중 하나는 색소의 내열성인데, 본 색소가 보호복용 부직포소재에 적용되기 위해서는 170°C에서 최소 20분을 견뎌야 하므로 이를 확인하기 위해 열분석장치인 TGA를 사용하였다. 일반적으로 TGA 분석은 온도를 서서히 올리면서 시료의 열분해로 인한 무게감소를 온도의 함수로 측정하는데 본 연구에서는 이를 약간 변형하여 온도를 170°C로 고정한 상태에서 시간을 30분까지 지속시키면서 색소의 열분해 등에 의한 무게감소를 조사하였으며 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2에 의하면 170°C에서 30분이 지난 시점에서 색소의 무게잔존률이 약 93% 수준을 유지하는 것으로 보아 요구되는 공정조건에서 충분한 내열성을 가지는 것을 확인하였다. 약 7% 정도의 무게감소도 색소의 분해 등의 원인 보다는 소량 포함된 저분자량/저비점 성분들의 휘발에 의한 것으로 생각된다.

본 연구의 색소는 기본적으로 산성조건에서 색상이 변하는 구조를 가지고 있으므로 이러한 특성을 확인하기 위해 색소를 용액상태에서 염산에 의해 색소의 최

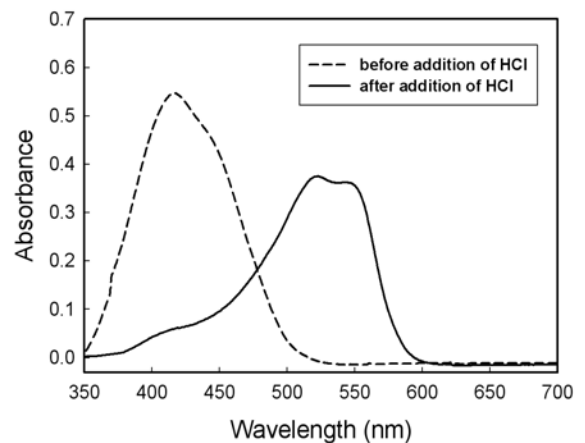


Figure 3. UV-VIS spectra of the acid-gas sensing dye before and after addition of hydrochloric acid in THF.

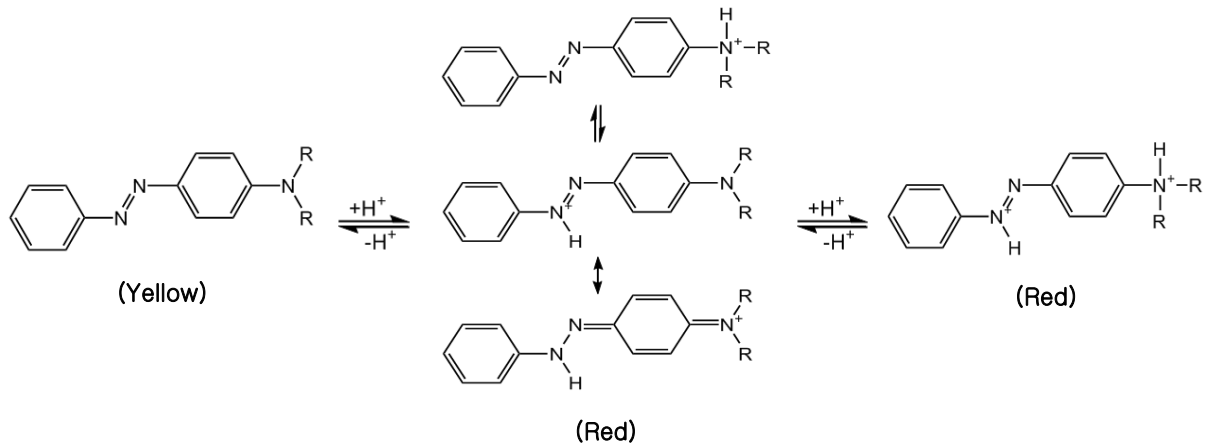


Figure 4. Addition of protons to the acid-gas sensing dye⁷⁾.

대변색을 확인하였다. 색소를 THF에 용해시키고 최대 변색이 일어날 때까지 염산을 첨가하여 UV-VIS spectrophotometer로 분광흡수율을 측정하여 Figure 3에 나타내었다. 염산을 첨가하기 전에는 최대흡수파장이 약 420nm으로 나타나 전형적인 황색의 색상을 보이고 있으나 염산이 첨가된 후에는 520~550nm 범위에서 최대흡수를 보이고 있어 전형적인 적색의 색상으로 변화함을 확인할 수 있다.

이러한 색상의 변화는 색소의 구조에 수소이온이 결합함에 따른 것으로 이미 문헌을 통해 알려져 있다 (Figure 4)⁷⁻⁹⁾. 수소이온은 색소의 최대 2개의 위치에 결합이 가능한데, 하나는 아조기의 질소원자이고 다른 하나는 커플러성분인 알킬아닐린의 질소원자이다. 각각의 질소원자에 수소이온이 결합함으로써 다양한 컨쥬게이션 효과와 공명효과를 통해 색소의 HOMO-

LUMO간 에너지갭에 변화가 생기므로써 황색에서 적색으로 색상이 변화하는 것으로 알려져 있다.

3.2 부직포상에서 가스상의 염산감지성능

본 연구의 중요한 목적은 강산에 의한 이러한 변색 기능이 용액상태가 아닌 기체상태의 강산에 의해서도 일어나는 것이며, 동시에 섬유상에 바인더에 의해 구속된 매트릭스 상태에서도 일어나는 것이다. 이를 위해서 실험방법에서 설명한 대로 전신보호복으로 일반적으로 사용되는 폴리프로필렌 부직포상에 전형적인 안료프린팅의 방식으로 프린팅된 시료를 제작하여 색소의 변색 특성을 조사하였다. 우선 색상변화거동을 정성적으로 확인하기 위해 염산수용액이 바닥에 들어있는 비이커의 상층부분에 색소가 프린팅된 부직포 시료를 위치시켜서 액체상태의 염산수용액에 시료가 직접 접촉하지

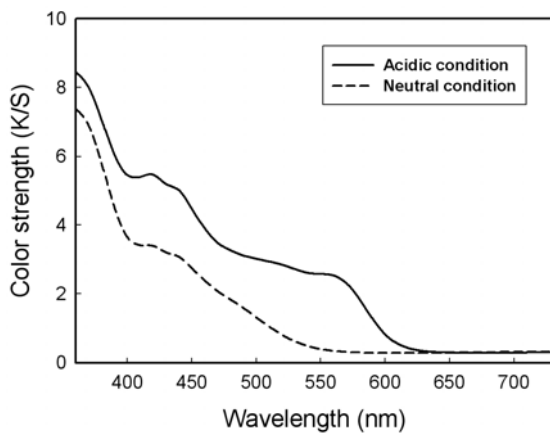


Figure 5. K/S spectra of the dye-printed non-wovens before and after exposure to gas phase hydrochloric acid.

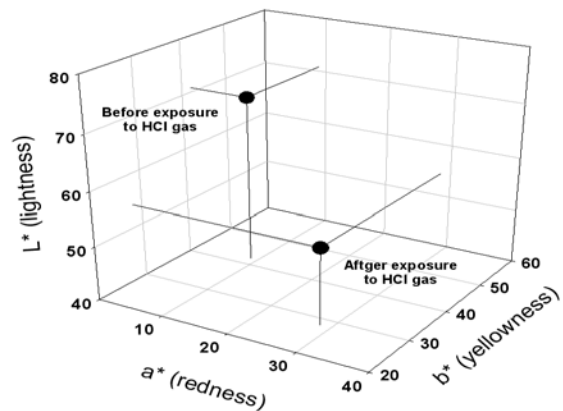


Figure 6. Color coordination of the dye-printed non-wovens before and after exposure to gas phase hydrochloric acid.

않고 염산증기에 노출되도록 한 결과 거의 수초내에 황색에서 적색으로 색상이 변화하는 것을 확인하였다. 이렇게 변색된 시료를 곧바로 측색기에서 측색을 하였으며 그 결과를 Figure 5와 Figure 6에 나타내었다.

Figure 5에 의하면 염산가스에 노출되기 전에 시료상의 색소는 주로 500nm 이하의 영역에서 색상강도(K/S)가 나타나고 있으나 염산가스에 노출된 후에는 전반적으로 파장별 색상강도가 증가하고 있을 뿐 아니라 특히 500nm 이상 영역에서의 색상강도 증가율이 상대적으로 크게 나타나고 있어 시료의 색상이 적색계열로 변했음을 알 수 있다. 이를 명확히 나타내기 위해 염산가스 노출전후의 색채값을 $L^*a^*b^*$ 표색계로 Figure 6에 나타내었다.

Figure 5에 의하면 염산가스 노출전에는 측색값이 $L^* 70.76$, $a^* 8.85$, $b^* 42.04$ 이던 것이 염산가스 노출후에는 $L^* 54.26$, $a^* 28.48$, $b^* 28.14$ 로 나타나 L^* 값의 감소에 의한 색상이 짙어지고 있음을 확인할 수 있으며, 동시에 a^* (redness)가 현저히 증가하고, b^* (yellowness)가 크게 감소하고 있음을 보아 황색이 감소하고 적색이 크게 증가했음을 알 수 있다^{10,11)}.

그러나 Figure 5와 Figure 6은 사실상 색소의 변색거동을 실시간으로 측정할 것이 아니라 과량의 염산증기에 충분한 시간 노출된 후 측색기에서 측색이 되기까지 수십초 이상의 시간이 소요된 후의 결과로서 정량적인 결과라고는 보기 어렵다. 그 이유는 개방된 비이커에 들어있는 염산수용액의 상층부에 있는 순수한 염산기체의 정확한 농도를 정의할 수 없을 뿐만 아니라 기체상태의 염산을 색소가 흡착함에 따라 점진적으로 색상이 변해가며 또한 충분한 변색이 이루어졌다고 판단한 후에 측색기로 이동하고 측색이 이루어지기까지 흡착된 염산기체의 탈착으로 인해 다시 색상이 황색으로 서서히 되돌아가기 때문이다. 이러한 점을 보완하고 정확하게 조절된 농도의 염산기체속에서 밀폐상태로 색상이 변해가는 변색거동을 시간에 따라 조사하기 위해서 앞서 실험방법에서 설명한 바와 같이 슬라이드글라스 사이에 시료를 위치시키고 농도가 조절된 염산기체를 순환시키는 밀폐시스템을 측색모듈로 구성하였다. 이렇게 함으로써 염산기체의 농도에 따른 변색거동을 시간의 함수로 측정이 가능하게 되었으며 염산가스 노출전에 대한 노출후의 색차로 그 결과를 Figure 7에서부터 나타내었다. 염산기체의 농도는 1ppm의 극미량에 20ppm까지로 조절되었으며 측정시간은 최대 220초까지 측정하였다.

Figure 7의 결과에 의하면 1ppm 농도에서조차도 10초만에 사실상 최소 3 이상의 색차값을 나타내고 있으

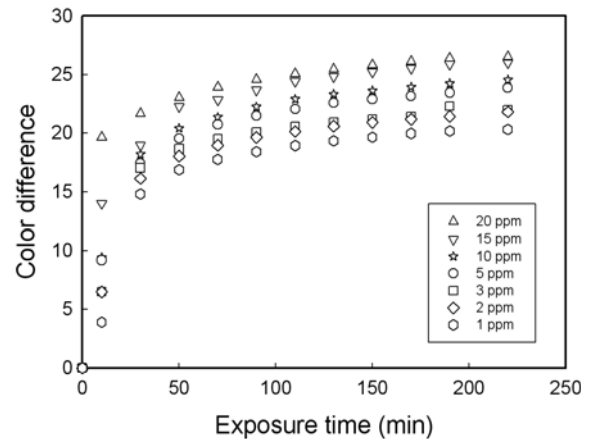


Figure 7. Rate of color change of the dye-printed non-wovens according to exposure time to gas phase hydrochloric acid.

며 20ppm에서는 불과 10초만에 20 정도의 색차값을 보이는 정도로 황색에서 적색으로의 색상변화가 신속하게 또 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 농도별로 시간에 따른 색차가 더 크게 나타나고 있으며 염산가스 노출 후 약 30초만에 거의 최대변색에 약 80% 수준의 변색거동을 보이고 있다. 이러한 결과는 본 연구결과의 실용화 가능성이 아주 크다는 점을 확인시켜주고 있는데 불과 1ppm이라는 극미량의 염산가스 조건에서도 수십초만에 누구나 인식가능한 색상변화를 보이고 있어 작업환경의 조건에 따라 작업자가 초기에 신속히 대응할 수 있도록 하는 것이 가능하다고 생각된다.

3.3 색소 변색거동의 반복가역성

본 연구에 사용된 색소가 적용되는 부직포 보호복은 현실적으로 상당기간 재사용되는 것을 고려할 때 색소의 변색특성이 1회성이 아닌 가역성을 나타내 반복사용이 가능하다면 실용성이 극대화 될 수 있다. 따라서 색소변색의 반복가역성을 조사하였다. 실험방법에 언급한 대로 동일한 시료로 제작된 측색모듈을 3ppm 농도의 염산가스에 실험구간내 최대변색시간(220초) 노출 시켜 측색값을 얻은 후 진공감압하여 염산기체를 탈착시켜 원래의 황색으로 복귀시킨 후 다시 염산가스에 노출시키는 방식으로 진행하였다. 약 100일에 걸쳐 50회까지 반복한 결과를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8에 의하면 50회 반복에 의해서도 거의 초기 수준의 변색거동을 보이고 있어 본 연구의 색소가 아주 장기간 반복적인 염산가스의 노출에도 색소의 파괴

Table 1. Color fastness of the acid-gas sensing dye printed on polypropylene non-wovens

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

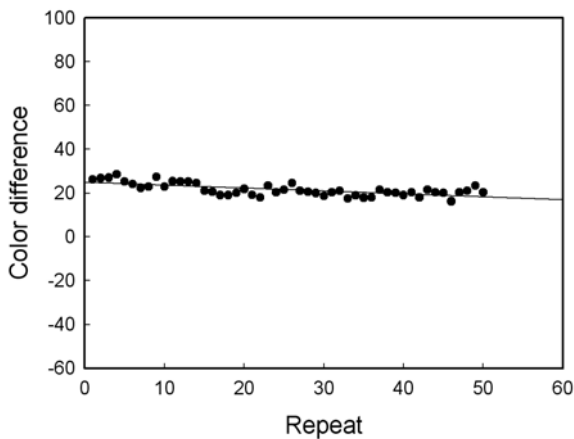


Figure 8. Repeatability of acid-gas sensing under 3 ppm of gas phase hydrochloric acid.

나 변질의 가능성이 낮아 신뢰도 높은 강산감지 기능을 보인다고 할 수 있다.

3.4 색소의 견뢰도

부직포 형태의 보호복이라 하더라도 의류형태로 사용되고 또한 반복가역성 효과를 극대화하기 위해서는 색소의 견뢰도 특성이 충분해야 한다. 따라서 색소가 프린팅된 부직포에 대해 세탁, 마찰, 일광견뢰도를 조사하여 Table 1에 제시하였다. 그 결과 세탁견뢰도는 변퇴색과 오염이 모두 4~5급으로 나타나 아주 우수한 세탁내구성을 확인하였다. 마찰의 경우에는 건조조건에서 4~5급이었으며 습윤조건에서 3~4급으로 나타났다. 일광의 경우에도 4급의 견뢰도 수준을 보이고 있어 사실상 현장에서 사용되는데 문제가 되지 않는 수준임을 알 수 있다.

4. 결 론

강산을 감지하여 거의 실시간으로 사람에게 인지가 가능하도록 하는 작업복 또는 보호복을 목표로 핵심기술이 도입된 모노아조색소를 응용하였다. 색소는 적용공정에 필요한 내열성을 가지고 있으며, 폴리프로필렌 부직포에 안료프린팅된 상태에서도 극미량의 기체 상태의 염산을 감지하여 불과 십여초~수십초내에 누구나 인식가능한 수준의 변색특성을 보임을 확인하였다. 또한 이러한 변색특성은 장기간의 반복사용에 의해서도 거의 초기와 유사한 변색거동을 나타냈으며 의류제품으로서의 견뢰도도 충분한 수준임을 확인하였다.

References

1. Y. A. Son and S. H. Kim, Anthraquinone and Indole based Chemosensor for Fluoride Anions Detection, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(1), 1(2014).
2. Y. A. Son, Design and Synthesis of Novel Rhodamine-based Chemosensor Probe Toward Cu²⁺ Cation, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(1), 7(2014).
3. A. Gupta, M. Kim, and J. S. Park, Efficient Fluorescence Quenching of tert-butyl substituted Phthalocyanines with Picric Acid, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(4), 277(2014).
4. 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).
5. 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).
 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. K. M. Tawarah and H. M. Abu-Shamleh, A Spectrophotometric Study of the Tautomeric and Acid-Base Equilibria of Methyl Orange and Methyl Yellow in Aqueous Acidic Solutions, *Dyes and Pigments*, **16**, 241(1991).
 8. S. W. Nam, B. Y. Seo, and D. S. Lee, "Dye Chemistry", Bosung Publish Co., Seoul, pp.422-425, 2004.
 9. H. Zollinger, "Color Chemistry", WILEY-VCH, Weinheim, pp.556-559, 2003.
 10. R. W. G. Hunt, "Measuring Colour", Ellis Horwood, New York, pp.61-81, 1991.
 11. M. D. Fairchild, "Color Appearance Models", WILEY, England, pp.77-82, 2005.