

청정생산공정기술

초임계이산화탄소와 PTT 및 PET섬유 사이에서 C. I. Disperse Yellow 54 염료의 수착평형

임방현, 최준혁, 심재진*

영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2007년 8월 9일 접수; 2007년 9월 4일 채택)

Sorption Equilibria of C. I. Disperse Yellow 54 Dye between Supercritical Carbon Dioxide and PTT and PET Textiles

Bang-Hyun Ihm, Jun-Hyuck Choi, and Jae-Jin Shim*

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review August 9, 2007; Revision accepted September 4, 2007)

요 약

본 연구에서는 초임계이산화탄소 분위기 하에서 고분자섬유인 PTT (poly(trimethylene terephthalate))와 PET (poly(ethylene terephthalate))에의 분산염료 C. I. Disperse Yellow 54의 평형수착량을 온도와 압력, 그리고 시간에 따라 측정하였다. PTT와 PET 모두 온도와 압력이 증가함에 따라 염료의 수착량이 증가하였으나, 압력에 따른 수착량의 증가속도는 감소하였다. 또한 PTT가 PET보다 훨씬 더 큰 염료의 수착량을 나타냈으나, PTT와 PET 모두 같은 온도와 압력에서의 수착량의 증가속도는 시간이 지남에 따라 감소하였다.

주제어 : 초임계이산화탄소, 수착평형, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 분산염료 노란색 54

Abstract – In this study, the amount of equilibrium sorption of C. I. Disperse Yellow 54 dye in the polymeric textiles such as PTT (poly(trimethylene terephthalate)) and PET (poly(ethylene terephthalate)) textiles was measured in the presence of supercritical carbon dioxide at different temperatures, pressures, and time. The amount of dye sorption increased with temperature and pressure in both PTT and PET textiles, but the increasing rate decreased with pressure. The PTT textile has much larger dye sorption than PET textile. The increasing rate of dye sorption decreased with time at same temperature and pressure for both PTT and PET textiles.

Key words : Supercritical carbon dioxide, Sorption equilibrium, Poly(trimethylene terephthalate), Poly(ethylene terephthalate), C. I. Disperse Yellow 54 dye

1. 서 론

20세기에 들어서 물의 오염 및 부족은 가장 큰 환경문제로 주목받고 있으며 해결방법에 관한 많은 연구들이 수행되어지고 있다. 섬유산업에서 많은 양의 물을 사용하고 있는 공정 중

의 하나는 고온 습식염색법이다. 뿐만 아니라 폴리에스터 등의 합성섬유를 염색할 때 소수성인 분산염료를 물에 분산시키기 위하여 생물학적으로 난분해성인 다량의 분산제와 계면활성제를 사용해야 하므로 염색폐수 처리문제가 심각하게 대두되어왔다. 최근 이러한 환경오염문제를 해결할 수 있는 새로운 염

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail : jjshim@yu.ac.kr

색법으로서 초임계염색법에 관한 연구가 활발히 이루어져 왔다[1-5]. 염색매체인 초임계이산화탄소는 비열이 작고 건조가 쉽기 때문에 에너지 사용량을 크게 감축시켜 에너지절약 효과가 매우 크며, 고압의 이산화탄소는 섬유를 이루는 고분자의 유리전이온도를 낮추어주기 때문에 초임계염색법을 통하면 기존의 습식염색법보다 염색온도를 낮출 수 있어 추가적인 에너지절약도 가능하다. 초임계염색법은 또한 종래의 방법보다 균염성이 양호하고 염료의 손실이 거의 없는 매우 경제적인 염색방법이다[1,6,7].

초임계염색의 원리는 초임계유체의 우수한 전달특성으로 인해 초임계유체 내에 위치한 고분자를 팽윤시켜 분자량이 큰 염료가 쉽게 침투해 들어갈 수 있으며, 일정시간 경과하여 염료가 섬유와 유체 사이에서 평형에 도달한 후 감압시키면 분자량이 작은 초임계유체는 고분자로부터 쉽게 빠져 나오고 분자량이 큰 염료분자는 고분자 내에 영구히 갇히게 되어 염색이 이루어지는 것이다 (Figure 1)[3,8]. 이것은 일종의 고분자 주입공정으로서 주로 폴리에스터, 나일론, 폴리아마이드, 폴리에틸렌 등의 유리상 및 결정성 고분자로 이루어진 합성섬유에 적용될 수 있다. 초임계유체의 큰 확산도와 낮은 점도, 그리고 표면장력이 작은 특성으로 인하여 초임계염색공정에서는 염색 시간이 짧다. 이에 반해 기존의 습식염색에서는 표면장력이 크고 확산계수가 매우 작은 물을 매체로 쓰기 때문에 고분자섬유의 팽윤속도 및 염료의 침투속도가 느려 평형에 도달하는데 시간이 더 많이 소요된다. 뿐만 아니라 염색이 끝난 후 건조공정이 필요하기 때문에 총 염색시간이 길어지고 에너지 다소비 문제도 발생한다[1]. Table 1에 기존의 습식염색공정과 초임계염색공정을 비교해 보았다.

최초의 초임계염색연구는 독일의 Schollmyer[1]에 의해서 이루어졌다. 이들은 1993년에 초임계이산화탄소를 사용하여 PET와 다른 합성섬유에 염료를 염착시킬 때 기존 습식염색공정 보다 짧은 시간 내에 염색되고 균염성과 견뢰도도 우수하다고 보고하였다. 그는 1994년에 천연섬유인 모직과 면에 분산염료로 염색할 수 있음을 보고하였고[9], 1999년에는 초임

Table 1. Comparison of the conventional- and the supercritical fluid dyeing processes for dyeing of polyester textile

	Conventional Process	Supercritical Process
Dyeing Medium	Water	Supercritical Fluid (CO ₂)
Auxiliary Agent	Large amount of Surfactant & Dispersing Agent	Small amount of cosolvents
Wastewater Treatment	Necessary	None
Dyeing Uniformity	Worse	Better
After-dyeing treatment	Necessary	None
Drying	Necessary	None
Energy Saving	None	30~50%
Dyeing Temperature	393.15~413.15 K	383.15~393.15 K
Pressure	2~4 atm	200~300 atm

계염색장치의 scale-up에 관한 보고를 하였다[10]. Tuma et al.[11]은 1998년에 고압에서 Stastic method를 이용한 여러 가지 분산염료에 대한 용해도 연구를 보고하였다. Sung and Shim[12]과 Baek et al.[13]은 초임계 이산화탄소에서 C. I. Disperse Red 60, C. I. Disperse Blue 60 그리고 C. I. Disperse Orange 30 염료의 용해도가 밀도에 따라 변하는 경향에 대하여 보고하였다. Joung and Yoo[14]와 Kim et al.[15]은 초임계이산화탄소 내에서 여러 가지 염료의 용해도를 측정하였다.

본 연구에서는 초임계이산화탄소 내에서 PTT와 PET를 분산염료로 염색할 때 온도, 압력, 시간에 따른 수축량 변화와 고분자섬유 내에서의 분산염료의 확산 정도를 측정하여 초임계염색공정 개발과 상용화에 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

초임계유체 용매로서 대동가스에서 구입한 이산화탄소(99%)를 사용하였다. 용질은 분산염료인 C. I. Disperse Yellow 54로서 분산제가 포함되지 않은 상태로 (주)LG화학으로부터 제공받았다. 염료의 구조식은 Figure 2에 나타냈다. 경사와 위사가 80d/24f, 비중이 1.36인 고분자섬유 시료인 PTT는 (주)남승시직으로부터 전처리되지 않은 상태로 제공받았다. 이 PTT를 2g/l의 정련제(Ultravon, Ciba)로 338.15 K에서 40 min 동안 정련한 후 맑은 물로 세탁하고, 333.15 K로 일정하게 유지되는 항온조(Model FO-600M, Jeio Tech)에서 60 min 동안 건조하였다. 그 후 453.15 K로 일정하게 유지되는 항온조에서 일정한 장력을 가하면서 40 sec 동안 열처리하여 전처리를 마친 후 실험에 사용하였다. 다른 고분자섬유는 경사가 75d/36f, 위사가 150d/96f이며 비중이 1.38인 PET로서 정련 및 감량처리된 상태로 (주)효성생활염직으로부터 제공 받았다. 두 직물의 구조식은 Figure 3에 나타냈다. PTT chip (Superbright, TiO₂함량 0%)은 (주)효성퍼

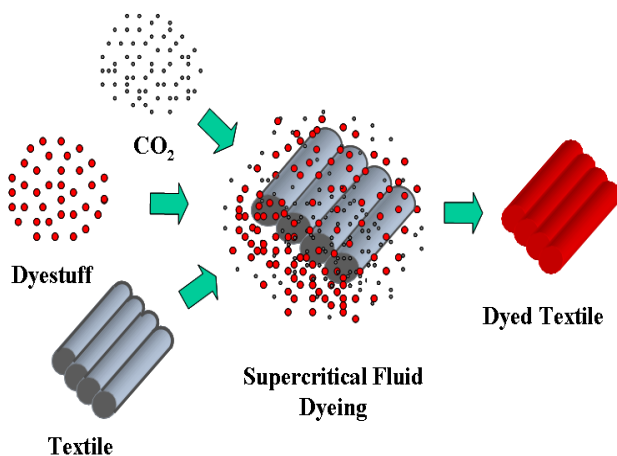
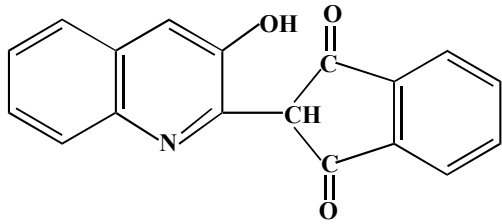


Figure 1. Principles of the supercritical fluid dyeing process.



MW : 289 g/ gmol
 MP : 543.15 K
 λ_{max} : 448 nm C₆H₅Cl(95%)

Figure 2. Molecular structure of C. I. Disperse Yellow 54 dye.

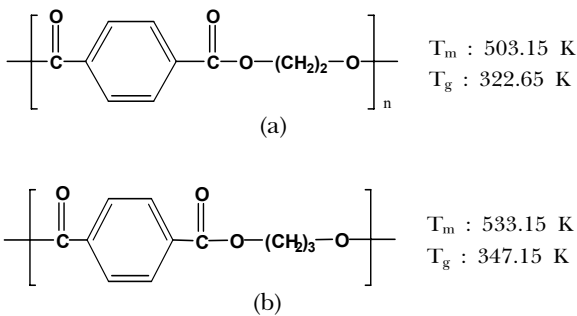


Figure 3. Molecular structures of (a) PTT and (b) PET textiles.

포먼스에서 제공받았다.

2.2 수착평형실험

실험장치는 염색조, 염료조, 그리고 pump로 구성되어 있으며, 등온을 유지하기 위해서 0.1 K 내에서 온도가 일정하게 조절되는 항온조(Model FO-600M, Jeio Tech) 속에 위치하고 있다

(Figure 4). 염료조는 길이가 5 cm인 1/2 inch tubing으로서 그 속에 분산염료인 C. I. Disperse Yellow 54를 0.2 g 채우고, 염료의 비산을 방지하기 위해 염료조의 위·아래 부분을 유리섬유와 filter paper를 덧대었으며, 이를 철망(80 mesh)으로 고정시켜 움직이지 못하게 하였다. 염색조는 길이가 7 cm인 1/2 inch tubing으로 만들었다. 염색할 고분자섬유 sample은 2 × 6.5 cm의 크기로 잘라서 염색조 안에 넣되, 염색조 내벽과 접촉하거나 섬유끼리 접촉함으로써 불균염이 생기는 것을 방지하기 위해 고분자섬유를 100 mesh 철망과 함께 돌돌 말아서 염색조에 넣었다. 염색매체인 이산화탄소의 순환을 위해 자석 pump를 설치하였는데, 이 pump는 항온조 외부에 설치된 motor에 의해 염색조 밖에 설치된 자석이 상·하 운동하여 염색조 내부의 피스톤이 따라 움직이도록 되어 있다. 염색조, 염료조와 pump는 이산화탄소 순환에 따른 압력손실을 줄이기 위해서 1/8 inch tubing으로 서로 연결시켰다.

염료조와 염색조 내에 염료와 직물을 넣고 이산화탄소를 공급하여 장치 내의 공기를 빼낸 후 항온조의 온도를 실험온도로 맞추었다. 장치에 pressure generator (Model 87-6-5, HIP)로 이산화탄소를 공급하여 실험압력으로 맞춘 후, pump를 작동시켜 염료가 녹아 있는 초임계이산화탄소를 일정 시간 동안 순환시켰다. 이 때 장치 내부의 압력은 pressure transducer (Model 710A, HEISE)로 측정하였다. 염료의 수착평형에 도달하는데 필요한 시간이 경과되면 valve를 열어 장치 외부로 이산화탄소를 배출시켰으며, glass bead와 에탄올을 채운 trap을 항온조 외부에 설치하여 이산화탄소와 함께 나오는 염료를 포집하였다. C. I. Disperse Yellow 54의 경우 열악한 조건인 333.15 K와 10 MPa에서 수착실험한 결과 약 30 시간 정도에서 수착평형을 이루었으므로(Figure 5) 좀 더 유리한 조건하에서는 충분히 평형에 도달하였다고 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 333.15 ~ 423.15 K와 10~30 MPa에서 30 시간 동안 수착실험을 수행하였다. 장치 내의 압력을 대기압으로 떨어뜨린 후 섬유 표면에 묻어 있는 염료를 제거하기 위해 acetone으로 5 초간 세척하고 333.15 K의 항온조에서 1 시간 동안 건조시켰다. 일정 양의

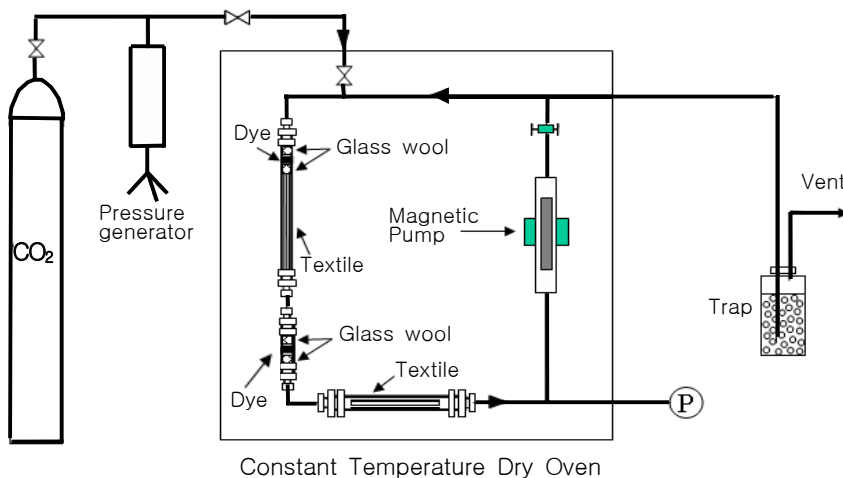


Figure 4. Schematic diagram of the experimental dyeing equipment.

monochlorobenzene (99.5%(특급), Duksan Pure Chemical) 을 reflux condenser가 장착된 플라스크에 넣고 건조된 고분자 섬유를 넣은 후 1 시간 동안 비등시켜 고분자섬유 내부에 염착되어 있는 염료를 녹여냈다. 그 용액을 1 시간 정도 식히고 UV-visible spectrophotometer (Perkin-Elmer, Lambda 40)를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 염료용액의 농도는 최대흡수 peak 인 448.7 nm에서 측정된 흡광도로부터 미리 만들어 놓은 검량선 (Figures 6)을 이용하여 계산하였다. 이렇게 측정된 농도와 염료 용액의 양으로부터 염료의 수착량을 계산하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 염색된 직물의 세척 전·후의 직물 표면 및 수착량 변화

수착실험 후 감압 과정에서 염료의 용해도가 떨어지면서 염료가 가루 형태나 coating형태로 남아 섬유표면과 관 내부에

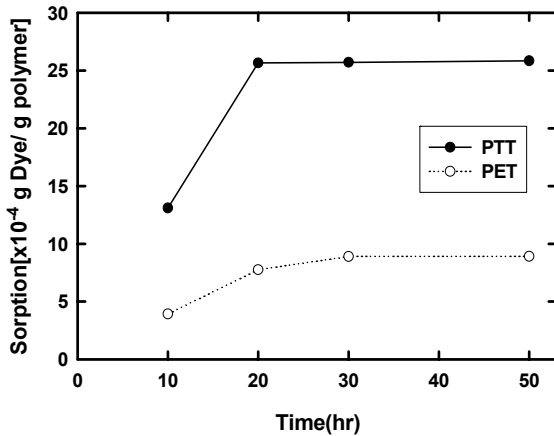


Figure 5. Equilibrium Sorption of C. I. disperse Yellow 54 Dye in PTT and PET textiles at 333.15 K and 10 MPa.

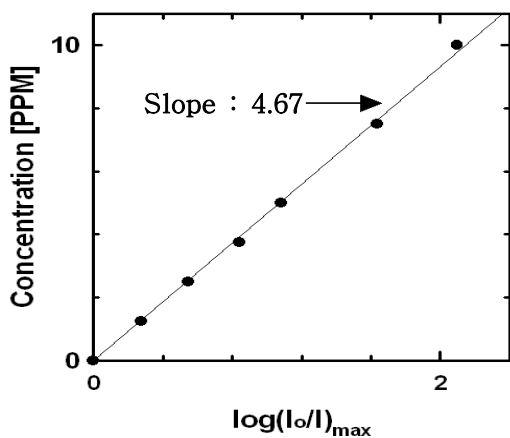


Figure 6. Calibration curve for C. I. Disperse Yellow 54 dye in monochloro-benzene measured by Perkin-Elmer Lambda 40 spectrophotometer.

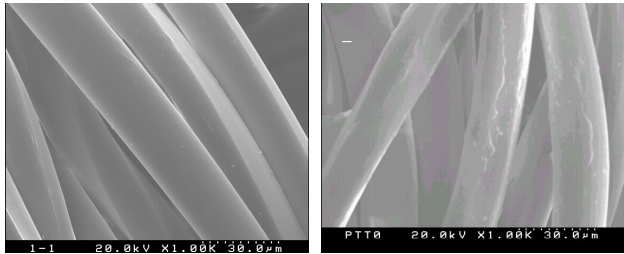
부착하게 된다. 섬유표면에 염료가 남아 있는 상태로 섬유에 있는 염료의 양을 측정하게 되면 큰 오차가 발생할 수 있으므로 수착량을 측정하기 전에 미리 제거해야 한다. 이전의 연구에서는 비누물을 이용하여 표면의 염료입자를 제거하였는데 [3], 잘못하면 비누입자가 직물섬유사이에 끼이거나 염료입자가 제대로 빠져나오지 못하는 수가 있어서 본 연구에서는 용매인 acetone으로 5 초간 세척하고 흡수성이 좋은 종이로 신속하게 잔류 용매를 제거한 후 333.15 K의 항온조에서 60 분 동안 건조시켰다. 용매가 남아 있으면 섬유 속으로 스며들어 수착되어 있는 염료를 녹여 내기 때문에 빠른 시간 내에 제거해야 하는 것이다. 세척의 영향과 적당한 세척 횟수를 알아보기 위해 염색 전·후 및 세척 전·후의 직물의 표면변화와 염료의 수착량 변화를 비교해 보았다.

용매로 1회 세척한 섬유를 같은 방법으로 더 세척하고 난 후 염색 전후 및 세척 전후의 섬유 표면을 SEM을 이용하여 촬영하고 비교하였다(Figures 7 & 8). 염색 전의 섬유와 염색 후의 섬유를 비교해 보았을 때 PTT와 PET 모두 염색 후 섬유 표면에 염료로 보이는 물질로 이루어진 coating층이 남아 있음이 확인되었다. 한 번 세척한 후에는 PTT와 PET 모두에서 섬유 표면이 깨끗하게 나타났으나 실제로 표면 염료가 다 녹았는지 눈으로는 확인할 수가 없었다. 세척에 사용된 40 ml의 acetone에 녹아있는 염료의 양을 알아보기 위해 최대흡광도 파장인 440.5 nm에서 UV-visible spectrophotometer (Lambda 40, Perkin-Elmer)로 측정된 흡광도를 Table 2에 나타냈다. 염색 후 표면에 묻어 있는 염료는 3회 세척으로 모두 제거된다고 가정할 경우(흡광도가 줄어드는 경향으로 보아 적어도 99% 이상이 제거된다고 볼 수 있음), PTT에서는 1회 세척 후 87%, 2회 세척 후 97%가 제거되었으며, PET에서는 1회 세척 후 85%, 2회 세척 후 96%가 제거되었다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 염색 후 고분자섬유 표면에 묻어있는 염료를 제거하기 위해 acetone으로 5초 동안 3회 세척-건조를 반복하였다.

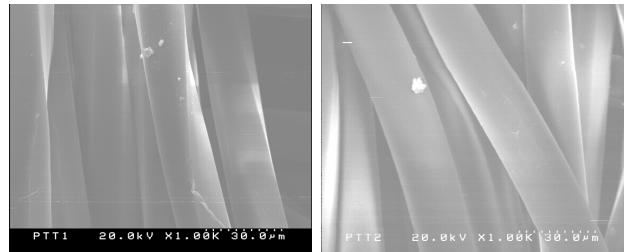
Figure 7과 8에서 PTT와 PET 모두 염색 후 작은 알갱이 모양의 물질이 섬유표면에 남아 있는 것이 관찰되었다. 이것은 고온·고압에서의 염색시 섬유 내부에서 빠져 나온 유동성 oligomer (cyclic trimer)라고 생각되는데, 이렇게 염색시 섬유에서 cyclic trimer가 빠져나오는 현상은 독일과 미국의 연

Table 2. Absorbance of C. I. Disperse Yellow 54 dye solution obtained from cleaning the PTT and PET textiles with acetone

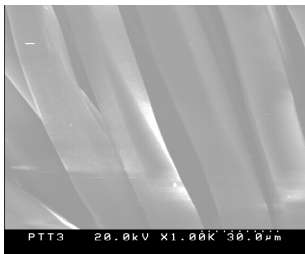
Types of textile	Number of Cleaning	UV Absorbance of the Cleaning Solution
PTT	1	0.1453
	2	0.0177
	3	0.0042
PET	1	0.0300
	2	0.0037
	3	0.0014



(a) original fibers (b) dyed fibers before cleaning

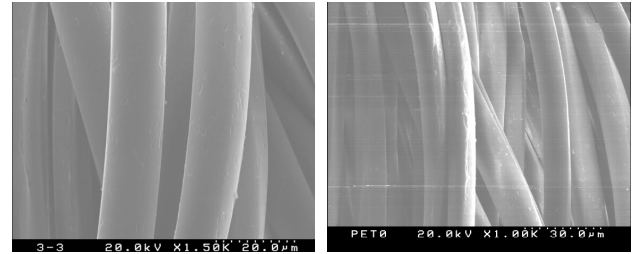


(c) dyed fibers cleaned once (d) dyed fibers cleaned twice

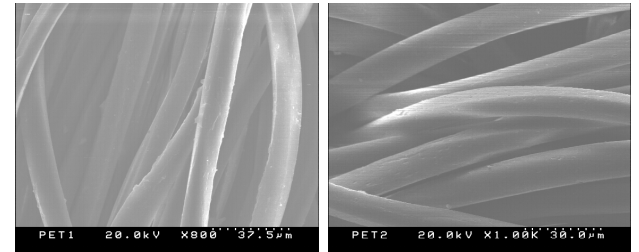


(e) dyed fibers cleaned three times

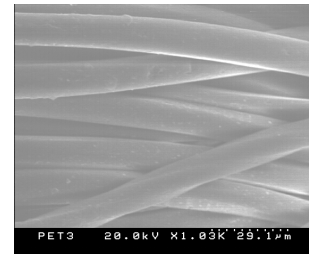
Figure 7. The surfaces of the original PTT fibers and the dyed fibers before and after cleaning with acetone.



(a) original fibers (b) dyed fibers before cleaning



(c) dyed fibers cleaned once (d) dyed fibers cleaned twice



(e) dyed fibers cleaned three times

Figure 8. The surfaces of the original PET fibers and the dyed fibers before and after cleaning with acetone.

구진에 의해서 확인되었다[10,16]. 그들은 염색장치의 관 내부에 끼어 있는 이물질들을 분석하여 여기에 cyclic trimer가 다량 포함되어 있음을 밝혀냈다.

3.2. 고분자섬유 내에서의 염료 수착평형

순수한 초임계이산화탄소를 이용하여 온도와 압력의 변화에 따른 C. I. Disperse Yellow 54의 PTT와 PET 내에서의 수착량 변화를 측정하였다. 온도는 333.15~423.15 K, 압력은 5~30 MPa에서 30시간 (5 bar에서는 50 시간) 동안 실험을 실시하였다. 수착량 실험결과를 해석하기 위해서는 용해도 자료가 필요하다. Baek[17]은 온도와 밀도, 압력의 변화에 따른 초임계이산화탄소에서의 C. I. Disperse Yellow 54의 용해도 변화를 보고하였다 (Figure 9). 그는 염료의 용해도가 온도가 높아질수록 증가하고, 밀도에 대하여 직선에 가까운 데이터 분포를 보이며, Peng-Robinson 상태방정식 (PR EOS)로 계산한 값과 잘 일치함을 보였다.

Figure 10과 11에서는 PTT와 PET 모두 5~15 MPa사이에서 수착량이 급격히 증가하다가 그 이상의 압력에서는 증가

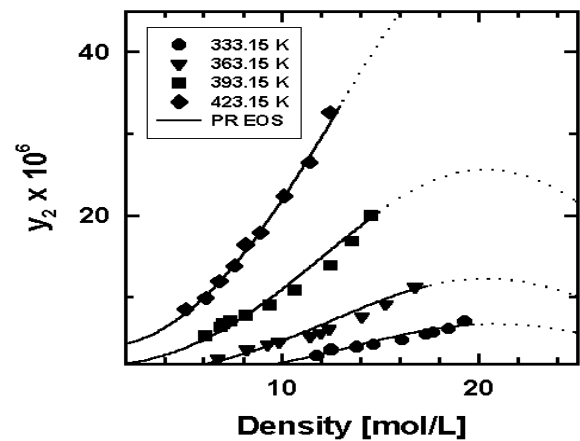


Figure 9. Solubility of C. I. Disperse Yellow 54 dye in supercritical carbon dioxide as a function of fluid density[17].

폭이 감소함을 보이고 있다. 이렇게 고분자 섬유에의 수착량이

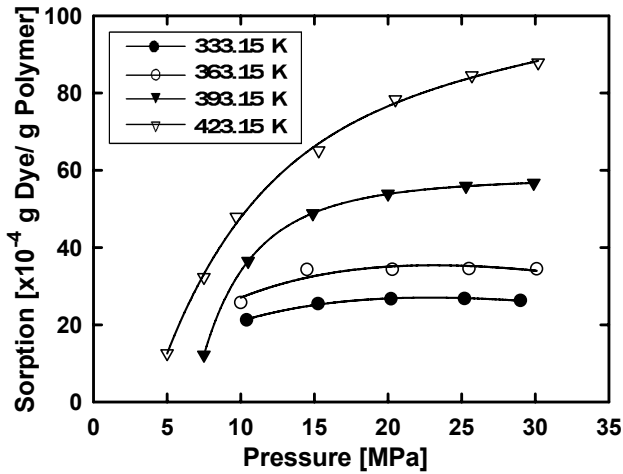


Figure 10. Experimental data for sorption of C. I. Disperse Yellow 54 dye in PTT textile in the presence of supercritical carbon dioxide.

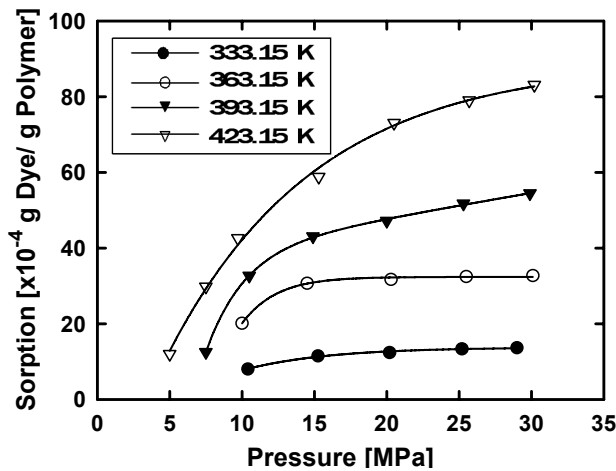


Figure 11. Experimental data for sorption of C. I. Disperse Yellow 54 dye in PET textile in the presence of supercritical carbon dioxide.

온도와 압력에 따라 증가하는 현상은 초임계이산화탄소에서의 염료용해도가 온도와 압력에 따라 증가하는 현상에 의해 설명할 수 있다. 또한 고분자섬유는 분자크기와 점도가 작고 확산도가 큰 이산화탄소 분자들에 의해 팽윤(swelling)되므로 고온, 고압의 이산화탄소 하에서는 덩치가 큰 염료분자가 고분자 섬유 속으로 쉽게 침투되기 때문이다[8].

같은 온도에서 압력이 높을수록 그 증가율이 작은 현상은 압력이 증가하면서 고분자 chain 사이가 이산화탄소 및 염료로 채워져서 고분자의 free volume이 감소하기 때문이다. 고온에서 압력이 증가함에 따라 PTT의 수착량 증가율이 큰 이유는 온도가 높을수록 고분자 chain 사이가 많이 벌어져서 free volume이 증가하기 때문이다. Figure 10과 11에서 보면 PET에서의 압력에 따른 수착량 변화는 PTT와 유사한 경향을 가지나 그 값은 조금씩 작다는 것을 알 수 있다. 이것은 분자

구조상 PTT가 PET에 비하여 분자들 사이의 간격이 넓기 때문이다. 두 고분자 모두에서 온도 333.15 K와 363.15 K에서는 압력이 20 MPa 이상에서 수착량이 거의 일정하게 나타났다. 333.15 K에서는 PTT 보다 PET에서 매우 작게 나타났는데, PET의 경우에는 333.15 K에서 유리전이점이 일어나지 않았는데 비해, PTT의 경우에는 유리전이점을 지났기 때문으로 사료된다. 고압 하에서는 유체용매분자가 고분자에 침투하여 고분자사슬을 이완시키기 때문에 유리전이온도 강하가 일어나는데 고분자의 구조가 조밀한 PET보다는 성긴 PTT의 유리전이온도가 좀 더 낮을 것으로 추정할 수 있다. 유리전이온도가 낮아지면 고분자사슬이 유동적이 되어 염료가 더 많이 침투할 수 있기 때문에 그러한 현상이 생길 수 있는 것이다. 본 연구에

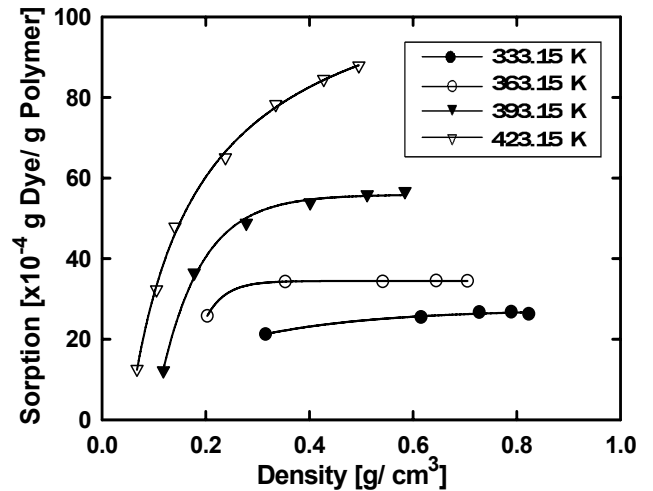


Figure 12. Density dependence of the experimental data for sorption of C. I. Disperse Yellow 54 dye in PTT textile in the presence of supercritical carbon dioxide.

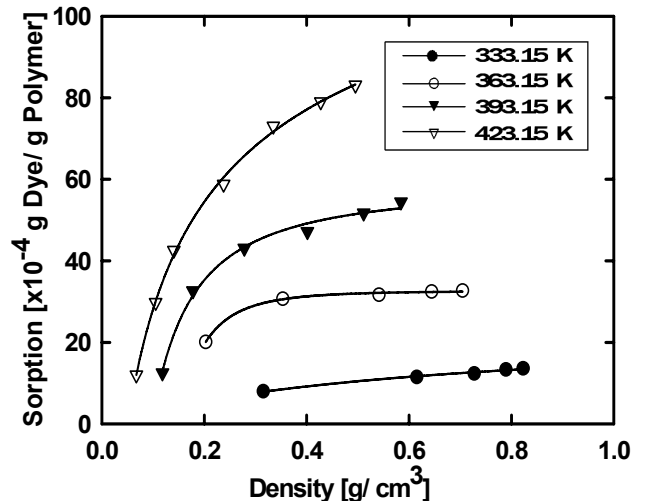


Figure 13. Density dependence of the experimental data for sorption of C. I. Disperse Yellow 54 dye in PET textile in the presence of supercritical carbon dioxide.

서는 DSC로 유리전이온도의 변화를 측정하지는 않았다. 초임계상태에서 낮아진 유리전이온도가 감압 및 냉각 후에까지 유지될지 미지수이기 때문에 측정해도 큰 의미가 없을 수 있다.

PTT와 PET에서의 밀도의 변화에 따른 수축량 변화를 나타낸 Figures 12 & 13을 살펴보면 333.15 K에서는 일정한 수축량 증가율을 나타내며, 363.15 K 이상에서는 저밀도 부분에서 높은 수축량 증가율을 나타내다가 고밀도 영역에서 증가율이 감소함을 알 수 있다. 또한 밀도가 낮아질수록 저온보다 고온에서 급격한 수축량 변화를 볼 수 있다. 이러한 결과는 같은 실험방법과 조건에서 C. I. Disperse Blue 60 dye와 C. I. Disperse Orange 30 dye의 PET와 Nylon 6에 대한 수축량 변화를 보고한 Kim et al. [15]의 결과와 비슷한 거동임을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 초임계이산화탄소 내에서 분산염료인 C. I. Disperse Yellow 54가 고분자 PTT와 PET 섬유로 침투한 양을 온도와 압력, 그리고 시간에 따라 측정하고 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PTT는 PET 보다 수축량이 더 큰데, 이것은 PTT의 분자 구조가 더 느슨하므로 free volume이 커서 더 많은 염료를 받아들일 수 있기 때문이다.
- 2) PTT와 PET 모두 온도와 압력이 증가함에 따라 염료의 수축량이 증가하였는데, 이것은 온도와 압력이 증가함에 따라 고분자섬유의 팽윤이 더 잘 되어 염료의 침투가 용이해지며, 초임계유체상에서의 염료의 농도가 증가하여 고분자섬유로의 이동량이 많아지기 때문이다.
- 3) PTT와 PET 모두 5~15 MPa 사이에서 급격한 수축량의 증가를 보이다가 그 이상의 압력에서는 증가폭이 감소하였다. 이것은 압력이 증가하면서 고분자사슬 사이가 염료로 채워져서 free volume이 감소하였기 때문이다.

감 사

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업 (RTI04-01-04)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Saus, W., Knittel, D., and Schollmeyer, E., "Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide," *Textile Res. J.*, **65**(3), 135-142 (1993).
2. Knittel, D., and Schollmeyer, E., "Supercritical CO₂ Dyeing-trials with Different Classes of Dyestuff", *Melliand International*, **3**, 201-204 (1995).
3. Chang, K.-H., Bae, H.-K., and Shim, J.-J., "Dyeing of PET Textile Fibers and Films in Supercritical Carbon Dioxide," *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 310-316 (1996).

4. Imada, K., Yamamoto, Y., and Yabushita, S. I., "Wetfastness of Disperse Dyes on Polyester Microfiber", *Textile Chem. Color.*, **29**, 14-17 (1997).
5. Ozcan, A. S., Clifford, A. A., Bartle, K. D., Broadbert, P. J., and Lewis, D. M., "Dyeing of Modified Cotton Fibers with Disperse Dyes from Supercritical Carbon Dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, **114**, 169-173 (1998).
6. Knittel, D., Saus, W., and Schollmeyer, E., "Application of Supercritical Carbon Dioxide in Finishing Process", *J. Text. Inst.*, **84**(4), 534-552 (1993).
7. Fleming, G. K., and Koros, W. J., "Dilation of Polymers by Sorption of Carbon Dioxide at Elevated Pressures. 1. Silicone Rubber and Unconditioned Polycarbonate," *Macromolecules*, **19**, 2285 (1986).
8. Shim, J.-J., and Johnston, K. P., "Adjustable Solute Distribution between Polymer and Supercritical Fluids," *AIChE J.*, **35**, 1097-1106 (1989).
9. Gebert, B., Saus, W., D. Knittel, H., Buschmann, J., and Schollmeyer, E., "Dyeing Natural Fibers with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide", *Textile Res. J.*, **64**(7), 371-374 (1994).
10. Bach, E., Cleve, E., and Schollmeyer, E., "Concepts for the Development of the Pilot Plant in Respect of a Scaling up of the Machine", *Melliand Int.*, **2**, 165-168 (1999).
11. Tuma, D., and Schneider, G. M., "High-Pressure Solubility of Disperse Dyes in near- and Supercritical Fluids; Measurements up to 100 MPa by a Static Method," *J. Supercrit. fluids*, **13**, 37-42, (1998).
12. Sung, H.-D., and Shim, J.-J., "Solubility of C. I. Disperse Red 60 and C. I. Disperse Blue 60 in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 985-989 (1999).
13. Baek, J. K., Kim, S., Lee G. S., and Shim, J. J., "Density Correlation of Solubility of C. I. Disperse Orange 30 Dye in Supercritical Carbon Dioxide." *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(1), 230-235 (2004).
14. Joung, S. N., and Yoo, K. P., "Solubility of Disperse Antraquinone and Azo Dyes in Supercritical Carbon Dioxide at 313.15K and from 10 to 25 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 9-12 (1998).
15. Kim, T., Kim, G., Park, J. Y., Lim, J. S., and Yoo, K. P., "Solubility Measurement and Dyeing Performance Evaluation of Aramid NOMEX Yarn by Dispersed Dyes in Supercritical Carbon Dioxide." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3425-3433 (2006).
16. Montero, A, Hinks, D., and Hooker, J., "Reducing problems of cyclic trimer deposits in supercritical carbon dioxide polyester dyeing machinery," *J. Supercrit. Fluids*, **26**(1), 47-54 (2003).
17. Baek, J. K., "Solubility of Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide." Master's Thesis, Yeungnam University, Gyeongbuk, Korea, 2001.