

〈研究論文(學術)〉

초임계 이산화탄소에 의한 아라미드(Nomex) 방적사의 분산염료에 대한 염색성에 관한 연구

¹용광중·박영환*·김한석**·유기풍**·김인화·남성우

성균관대학교 유기소재공학과

*한국생산기술연구원

**서강대학교 화학공학과

(2003. 3. 20. 접수/2003. 4. 15. 채택)

A Study on Dyeing Ability of Aramid(Nomex) Spun Yarn in Supercritical Carbon Dioxide using Disperse dyes

¹Kwang Joong Yong, Young Hwan Park*, Han Seok Kim**, Ki Pung Yoo**,
In Hoi Kim, and Sung Woo Nam

Department of Organic Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, 440-746, Korea

*KITECH, Chonan, Korea

**Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul, Korea

(Received March 20, 2003/Accepted April 15, 2003)

Abstract—To acquire dyeing ability on aramid(Nomex) spun yarn in supercritical fluid dyeing, supercritical fluid dyeing(SFD) machine of 3L scale was designed. C.I. Disperse Red 60 and Red 360 were used in this work. It was possible to increase dyeing ability and to get level dyeing of fiber by attaching assistance devices(controlling device of supercritical fluid, nozzle, cover of carrier, etc.) to SFD machine. Physical properties(tensile strength, elongation, shrinkage) of Nomex spun yarn treated by SFD were not changed. K/S values of dyed Nomex spun yarn with Red 360 were higher than that with Red 60 and color fastness of dyed Nomex spun yarn by SFD was similar to that by conventional dyeing method.

Keywords : *Supercritical fluid, Supercritical fluid dyeing(SFD), Carbon dioxide, Nomex spun yarn, Disperse dyes*

1. 서 론

모든 산업은 과거 노동집약적으로부터 기술집약적 구조로, 최근에는 친환경 산업화로 산업구조가 서서히 바뀌어 가면서 여러 가지 제약이 따르고 있다.

특히, 염색산업은 환경에 영향을 미치는 폐수를 감소시키기 위하여 초저욕비 염색기 개발 등과 같은 많은 기술 개발이 진행되고 있다. 유럽 등에서는 1990년대 중반부터 서서히 염색에 사용되는 오염

물질의 총량을 규제하는 움직임이 일고 있기 때문에 국내에서도 이에 대비하는 기술개발을 하여야 한다고 생각한다.

이러한 폐수가 많이 발생하는 염색산업에서 환경문제의 최신 기술로서, 독일에서 개발된 초임계 유체를 이용한 염색기술이 있다.

초임계 유체 염색법(supercritical fluid dyeing, SFD)이란 물을 용매로 사용하는 기존 습식 공정의 염색법에서 물 대신에 초임계 유체를 용매로 사용하는 일종의 건식 염색법으로 염색 후 섬유의 건조 공정이 필요하지 않으며, 염색에 소비되는

¹Corresponding author. Tel. : +82-31-496-6713; Fax.: +82-31-496-6720; e-mail: moza97@chol.com

에너지를 크게 절약할 수 있어 기존 염색법과는 전혀 새로운 개념의 획기적인 염색기술이다.

또한, 초임계 유체 염색법은 염료 이외의 분산제나 계면활성제와 같은 어떠한 첨가제도 필요 없을 뿐만 아니라, 용매로 사용하는 초임계 유체도 회수가 가능하기 때문에 지금까지의 염색공정에서의 문제점인 폐수를 전혀 발생시키지 않고 염색할 수 있는 친환경적인 청정 염색법이다.

초임계 유체 염색에 관한 연구는 독일의 UDHE사가 1991년 초임계 CO₂ 염색기법을 개발하여 발표하면서, 초임계 유체에 대한 염료의 용해도에 관한 연구¹⁻⁶와 폴리에스테르 등의 합성섬유소재 염색에 관한 연구⁷⁻⁹가 주를 이루고 있으며, 양모¹⁰와 면직물^{11,12}의 경우는 현재 연구가 진행되고 있다.

국내의 경우에는 초임계 유체 기술은 일부 중소기업, 대학 및 연구소에서 진행되고 있으며, 응용기술은 추출에 관한 기술이외에는 극히 소수에 불과하다. 특히, 염색분야의 응용 연구는 초임계 유체 염색기의 개발이 어느 정도 진행되고 있으나, 염색기술에 관해서는 초보 단계에 머물러 있는 실정이다.

본 연구에서는 초임계 유체 염색장치를 Pilot 규모로 제작, 실험하여 염색공정에서 발생할 수 있는 여러 가지 문제점(균염성, 염색성 등)들을 해결하고, 난염성 섬유로 알려진 아라미드(Nomex) 방적사에 대한 초임계 유체 염색실험을 하였다.

2. 실험

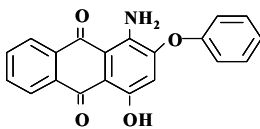
2.1 시료

2.1.1 섬유

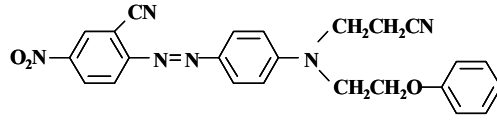
제작된 초임계 유체 염색기에서 폴리에스테르 직물(KS K 0905 염색 견뢰도 시험용 백포)을 사용하여 균염성 개선 실험을 하였으며, Du Pont 사로부터 구입한 아라미드(Nomex) 방적사(10's)의 염색성을 조사하였다.

2.1.2 분산염료

경인양행으로부터 분산제 및 기타 첨가제가 혼합되어 있지 않은 Cake 형태의 Anthraquinone 계의 C.I. Disperse Red 60, Azo계의 C.I. Disperse Red 360을 제공받아 사용하였으며, Fig. 1에 염료의 구조식을 나타내었다.



(a) C.I. Disperse Red 60



(b) C.I. Disperse Red 360

Fig. 1. Chemical structures of C.I. Disperse Red 60 and Red 360.

2.2 초임계 유체 염색기의 설계

지금까지 논문에 투고된 초임계 유체 염색장치는 거의 염색 Vessel이 작은 크기이고 피염물 또한 매우 작아서 균염성이나 염착성을 제대로 평가할 수 없다고 생각되었다. 그리하여 현장용으로 상업화하였을 경우에는 이러한 장치에서 얻은 결과로는 상용화된 Pilot 규모의 초임계 유체 염색기에서는 사용하기가 어렵다고 생각되어, 본 연구에서는 염색 반응조를 약 3L의 규모로 설계 및 제작하였다.

초임계 유체 염색장치의 기본적인 구성을 가압 펌프, 염료조, 염색 반응조, 순환 펌프, Controller로 하여 제작하였으며, 설계도면은 Fig. 2와 같다.

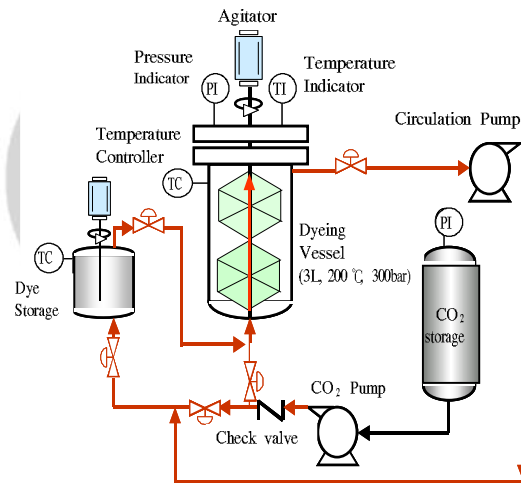


Fig. 2. A design for supercritical fluid dyeing machine.

2.3 분산염료의 물성 조사

2.3.1 입도 측정

분산염료의 입자 크기와 Milling 상태를 측정하기 위하여 입도분석기(Malvern, Malvern Ins. Ltd., UK)를 사용하여 증류수에 분산염료를 적정농도로 분산시켜 측정하였다.

2.3.2 순도 측정

염료의 순도를 알아보기 위하여 TLC Aluminium Silicagel 60 Plate를 사용하였으며, 전개액은 Benzene, Chloroform, Acetone, Acetic acid를 사용하였으며, 각각 3:2:1:0.01의 비율로 하여 실험하였다

2.4 초임계 유체 처리 전·후의 섬유의 강신도 및 수축률 조사

초임계 유체 염색 전·후의 Nomex 방적사의 물성을 비교하기 위하여 KS K 0475 방법에 의하여 인장강도 및 신도를 측정(Instron 5565, Instron Co., USA) 하였으며, 길이 변화로부터 수축률을 조사하였다.

2.5 염색

습식 염색과 초임계 유체 염색을 비교하기 위하여 Red 60과 Red 360의 분산염료를 사용하여 습식 염색과 초임계 유체 염색을 수행하여, 염색성과 염색견뢰도 등을 비교하였다.

습식 염색법에 의한 염색조건은 욕비 1:20으로 하여 초산(pH 5)과 분산제(1.0g/L, RDN, Clariant사)를 넣고 130℃에서 60분간 염색을 하였으며, 초임계 유체 염색법에 의한 염색조건은 초산과 분산제는 사용하지 않고 염료만 투입하였으며, 온도와 압력을 변화시켜 염색하였다. 그리고, 환원세정은 Sodium hydrosulfite(Na₂S₂O₄) 2g/L, Sodium hydroxide (NaOH) 1g/L, Inkanol OL-1(풍영화학) 1g/L 용액에서 80℃에서 20분간 처리하였다.

2.6 색농도 측정

Spectrophotometer(SF-600, Datacolor, U.S.A.)를 이용하여 염색된 섬유의 최대 흡수파장에서 표면 반사율을 측정하여, Kubelka-Munk식에 의해 피염물의 겉보기 염착농도(K/S)를 산출하였다.

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

where, K : the coefficient of absorption of the dye

R : the reflected light

S : the coefficient of scattering

2.7 염색견뢰도 측정

염색한 Nomex 방적사의 염색견뢰도는 일광, 세탁, 마찰, 승화견뢰도를 측정하였다. 일광견뢰도 측정은 Weather-O-Meter(CI 4000, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 KS K 0700 방법

에 준하여 측정하였으며, 세탁견뢰도는 Launder-O-Meter(LP2, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 KS K 0640 A-1 방법으로 측정하였다. 그리고, 마찰견뢰도는 Crock meter(CM-5, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 KS K 0650 방법에 의하여 측정하였고, 승화견뢰도는 Scorch Tester(DL-2014, Daelim Starlet, Korea)를 사용하여 KS K 0651 방법에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초임계 유체 염색장치의 제작

설계된 염색장치의 도면을 이용하여 3L 규모의 초임계 유체 염색장치를 제작하였다.

이산화탄소 가압 펌프는 Haskel사의 제품을 사용하였으며, 순환 펌프는 0.6L/min 용량의 고압펌프를 사용하였다.

염색 반응조와 염료조에 밴드히터를 부착하여 Controller에서 온도를 조절하도록 하였으며, 압력 게이지(0~500kgf/cm²)와 온도 센서(0~400℃)를 각각 설치하여 조건을 조절할 수 있도록 하였다.

초임계 이산화탄소의 흐름을 제어하는 방식으로 In-Out, Out-In 방식을 사용하였다. 또한 염색 반응조에서도 초임계 이산화탄소와 피염물의 접촉면을 많이 주기 위하여 고온고압에서 내구성이 있는 Mechanical Stirrer를 부착하였으며 회전수(90~1,700 rpm)를 조절할 수 있도록 하였다.

그리고, 초임계 유체 염색장치에 Nomex 방적사를 염색할 수 있도록 제작된 초임계용 캐리어에 맞는 Winder를 제작하여 사용하였다.

3.2 분산염료의 물성

실험에 사용한 분산염료의 입도와 TLC를 측정 한 결과를 Table 1에 나타내었다.

분산염료의 입자 크기와 Milling 상태를 확인하기 위하여 측정한 입도 측정 결과에서 Red 60과 Red 360의 평균 입도 크기는 각각 0.50, 0.59 μm 으로 큰 차이는 없었다. 또한 입도의 분포가 넓을수록 수치가 크게 나타나고, 반대로 분포가 작을수록 수치가 작게 나타나는 Span 값에서는 Red 60은 0.97, Red 360은 1.30으로 Red 360보다 Red 60의 입도 분포가 다소 작지만 거의 비슷한 값을 보이고 있다. 이러한 두 염료의 입도 크기와 입도 분포의 측정 결과로부터 초임계 유체 염색에 영향을 줄 수 있는 염료 입도의 영향은 서로 거의 같다고 생각된다.

$$Span = \frac{D(V, 0.9) - (D(V, 0.1))}{D(V, 0.5)}$$

where, D[V, 0.9] : size in 90% volume of tested sample
 D[V, 0.1] : size in 10% volume of tested sample
 D[V, 0.5] : medium size

TLC 측정결과에서는 Red 60 은 순수한 염료형태의 Cake이였으나, Red 360의 경우에는 다소 미반응물이 남아 있었다.

Table 1. Properties of Disperse dyes

dyes	TLC			Average Particle Size
	R _{f0}	R _{f1}	Time	
Red 60	0.95	-	33min	0.50µm
Red 360	0.93	0.97	33min	0.59µm

3.3 초임계 유체 처리 전 · 후의 섬유 염색의 강신도 및 수축률 변화

실험에 사용한 Nomex 방적사의 초임계 유체 처리 전 · 후의 인장강도, 신도를 측정하기 위하여 초임계 처리조건은 본 염색실험에 있어서 가장 가혹한 조건인 130℃, 20MPa 조건에서 60분간 처리한 후 실험하였다.

인장강도에 있어서는 초임계 유체 처리 전에는 2.36g/den, 처리 후에는 2.47g/den 이었으며, 신도는 처리하기 전에는 15%, 처리 후에는 14%를 나타내었다. 이러한 결과로부터 초임계 유체 처리 전 · 후의 인장강도와 신도의 변화는 거의 없음을 알 수 있었으며, 수축률 또한 거의 0%로 변화가 없었다.

3.4 초임계 유체 염색결과

3.4.1 균염성 및 염색성 증가 실험결과

초임계 유체 염색기를 제작하여 분산염료에 대한 균염성을 얻기 위하여 폴리에스테르 직물을 사용하여 염색 기초실험을 하였으며, 초임계 유체 염색 실험을 하면서 균염성 증진을 위하여 여러 가지 보조 장치를 부착하였다.

염색 반응조에서는 초임계 유체의 흐름을 증진시키기 위하여 In-Out, Out-In 방식을 사용하여 균염성 및 염색성을 증진시켰다. 또한, In-Out, Out-In의 간격시간을 20분에서 10분으로 조정하였을 경우에 균염성이 훨씬 좋아지는 것을 확인하였다.

그리고, 염료 반응조에 초임계 유체의 흐름을 증진시키는 다른 방법으로 노즐 시스템을 사용하였다. 노즐 시스템을 사용하였을 경우에 균염성 및 염색성이 크게 증가하였으며, 실험한 염색 결과물을 Fig. 3에 나타내었다

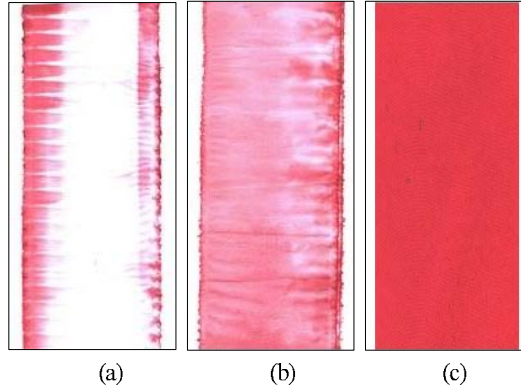


Fig. 3. Dyed polyesters obtained from modified SFD machine.

(a) In-Out, Out-In, 20min Interval, 130℃×200atm×40min, No Nozzle System, (b) In-Out, Out-In, 10min Interval, 110℃×200atm×40min, No Nozzle System, (c) In-Out, Out-In, 10min Interval, 130℃×200atm×40min, Nozzle System

이러한 이유는 초임계 유체는 어느 정도 점도가 있어서 유체의 흐름이 원활하지 않지만, 위의 방법을 사용하였을 경우에는 유체의 흐름을 많이 주어 섬유와 접촉할 기회를 많이 주기 때문이라 생각된다.

염색성 및 균염성을 증진시키기 위하여 채택한 다른 방법은 염색 반응조에서 사용하는 캐리어에 원통형 덮개를 사용하는 방법으로, Nomex 방적사의 염색물 내외층간 색차(ΔE)가 4~5정도까지 발생하였으나, 이 방법을 사용하였을 경우에는 내외층간 색차가 거의 1.0 미만으로 떨어졌다.

3.4.2 염색온도에 따른 염색성

초임계 유체 염색에서 온도에 따른 염색성을 비교하기 위하여 120℃와 130℃에서 염색실험을 하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다

Red 60에서는 120℃ 보다는 130℃에서 염색하였을 경우에 K/S 값이 다소 높았으나, Red 360의 경우에는 130℃ 보다 120℃에서 염색을 하였을 때 K/S 값이 높은 값을 나타내었다

Red 60이 Red 360 보다 훨씬 낮은 K/S 값을 보이고 있는데, 이것은 Red 60이 담색용 저에너지형

(E type) 염료이고, Red 360은 농색용 고에너지형 (S type) 염료이기 때문에, Red 360이 소량의 농도가 용해되더라도 피염물이 Red 60보다 높은 K/S 값을 나타내었다고 생각된다.

Fig. 5에서 보는바와 같이 초임계 유체 염색물을 환원세정 하였을 때, K/S 값이 $\frac{1}{2}$ 정도로 감소되지만, Fig. 6에서는 습식 염색물은 $\frac{1}{3}$ 정도로 K/S 값이 감소되는 현상을 보이고 있다. 이것은 습식 염색물보다 초임계 유체 염색물에서 염료가 섬유 내부로 침투하지 못하고 섬유 표면에 많이 흡착되어 있기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5와 6에서 습식 염색법에 의한 염색물보다 초임계 유체 염색물의 K/S 값이 Red 60의 경우에는 $\frac{1}{2}$ 정도, Red 360의 경우에는 $\frac{1}{3}$ 정도 낮지만 순환펌프의 용량을 늘리는 것과 같은 개선방법들을 사용하면 좋아질 것이라 생각된다.

3.4.3 압력에 따른 염색성

초임계 유체 염색에서 압력변화에 따른 Nomex 방적사의 염색성 변화를 조사하기 위하여, 염료농도 0.5%(o.w.f.), 130℃에서 60분 동안 각각 10, 15, 20MPa에서 염색실험을 한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. C.I. Disperse Red 60의 경우에는 10, 15MPa보다 20MPa으로 압력이 증가함에 따라 K/S 값이 거의 2배정도 증가하였으며, C.I. Disperse Red 360에 있어서는 10MPa에서는 거의 염색이 되지 않았으나, 15MPa에서는 Red 60과 비슷한 K/S 값을 나타내었고, 20MPa에서는 거의 3배가량 높은 K/S 값을 나타내었다. 낮은 초임계 압력에서는 초임계 유체에 대한 용해도는 Red 360보다는 Red 60이 높

으나, 압력이 높아지면서, 즉 초임계 유체의 밀도가 증가하면서 Red 360의 용해도가 증진되면서 담색용 Red 60보다는 농색용 Red 360의 색상이 높아지는 것으로 생각된다.

3.4.4 염료의 결정화 현상

0.5%와 1.0%(o.w.f.)의 낮은 염료농도로 초임계 유체 염색한 후, SEM(JSM-5510, JEOL Co., Japan)을 이용하여 아라미드 방적사의 표면을 관찰하여 보면 염료가 Nomex의 표면에 남아 있지 않지만, 3.0%(o.w.f.)의 높은 염료농도로 염색하였을 경우에는 Fig. 8에서 보는바와 같이 Nomex 방적사의 표면에서 결정화된 염료를 관찰할 수 있었다.

이러한 현상은 높은 농도에서는 고온, 고압에서는 많은 염료가 초임계 유체에 용해되었다가, 온도와 압력이 낮아지면서 Nomex 방적사에 침투하지 못하고 표면에 붙어 염료가 결정화 된 것으로 생각된다.

초임계 유체 염색에서 이러한 문제점은 매우 중요한 문제가 된다. 염색농도가 낮을 경우에는 문제가 되지 않지만, 높은 농도의 염료를 사용하여 염색할 경우에는 염색후 환원세정 공정을 거치지 않아도 되는 초임계 유체 염색의 장점을 상실하게 되기 때문이다. 폐수의 문제가 발생하지 않는 장점도 물론 중요하지만, 염색은 높은 농도의 염료를 사용하여 농색 염색이 필요한 경우가 많기 때문이다.

이러한 문제점들은 앞으로 감온, 감압의 조건과 부수적인 장치의 부착에 의한 실험을 계속하여 보완한다면 개선이 어느 정도 가능할 것으로 생각된다.

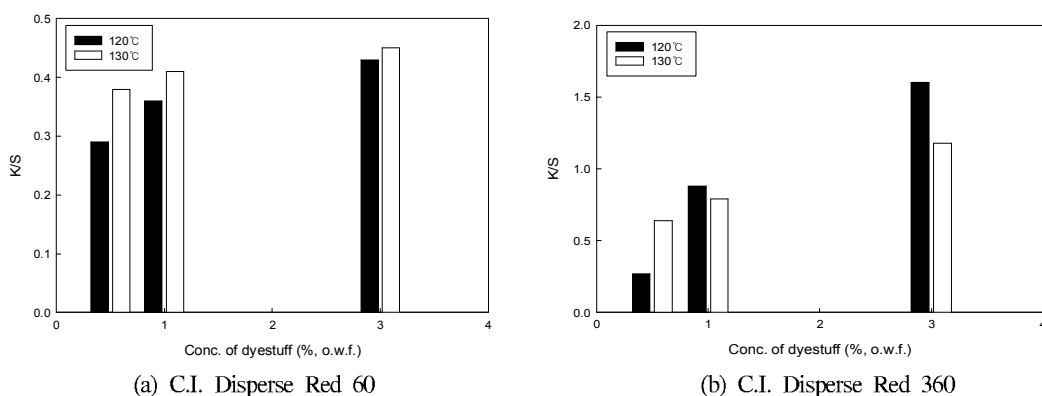


Fig. 4. Relationship between temperature and concentration of dyes in supercritical fluid dyeing(20MPa×60min).

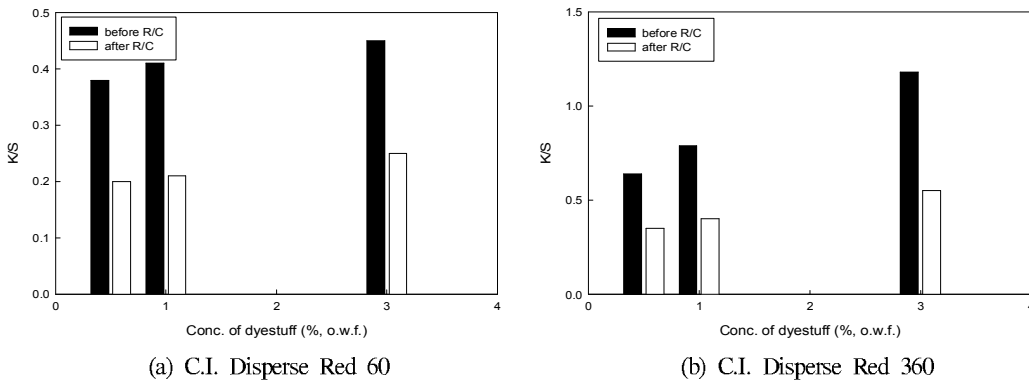


Fig. 5. Relationship between dyeing ability and before and after R/C in supercritical fluid dyeing (130 °C×20MPa×60min).

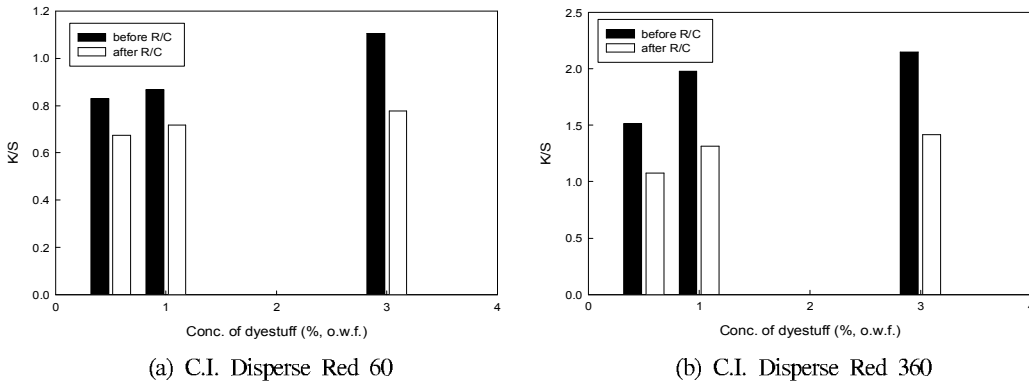


Fig. 6. Relationship between dyeing ability and before and after R/C in wet dyeing(130 °C×60min).

3.5 염색건뢰도 측정 결과

초임계 유체 염색물(130 °C×20MPa×60min) 과 일반적인 습식 염색물(130 °C×60min) 의 염색건뢰도 측정결과를 Table 2~3에 나타내었다. 세탁건뢰도에 있어서 Red 60과 Red 360의 초임계 유체 염색물은 습식 염색물의 건뢰도보다는 0.5~1 등급 정도 떨어지고 승화건뢰도에서 Red 60이 1~2등급 정도 낮았지만, 그 밖의 염색건뢰도에서는 큰 차이가 없었다. 일광건뢰도는 모두 1 등급으로 매우 낮았는데, 이것은 Nomex 방적사 자체가 일광건뢰도가 좋지 않은 1등급이었기 때문에 그 염색물의 일광건뢰도가 1등급으로 나올 수밖에 없었다고 생각되며, 일광건뢰도를 증진시키기 위해서는 원사 자체의 개질이 필요한 것으로 생각된다.

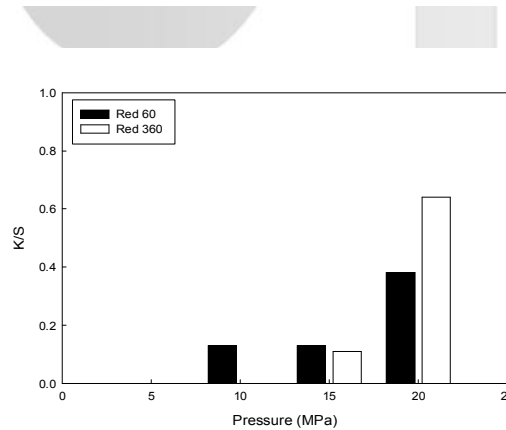


Fig. 7. Relationship between dyeing property and pressure in supercritical fluid dyeing(130 °C×60min, 0.5% o.w.f. of dyes).

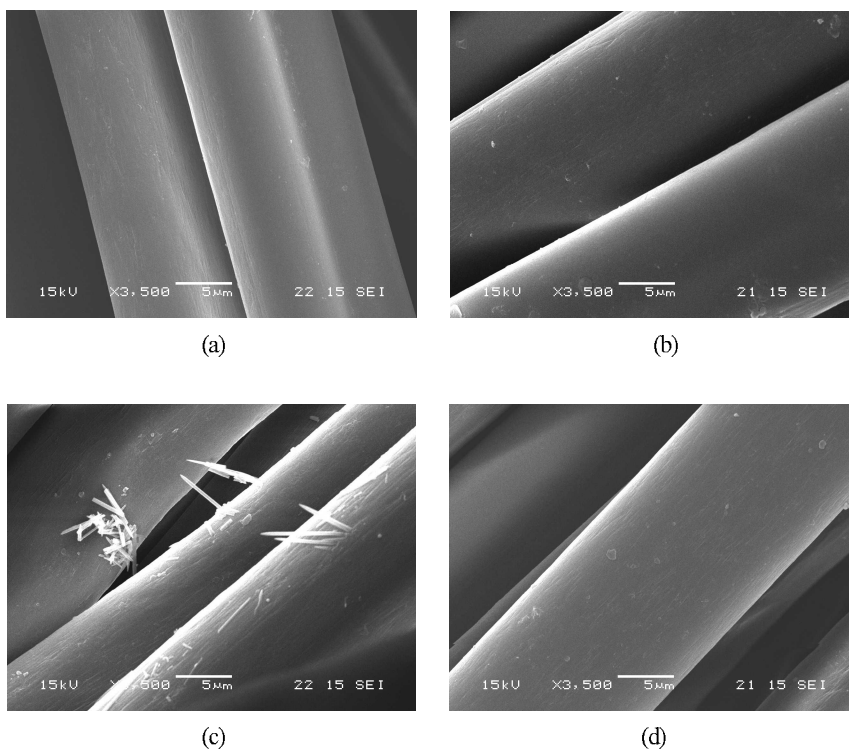


Fig. 8. SEM Photographs of Nomex dyings after SFD.
 (a) Nomex before SFD
 (b) Nomex after SFD (0.5% o.w.f., C.I. Disperse Red 360)
 (c) Nomex after SFD (3.0% o.w.f., C.I. Disperse Red 360)
 (d) Nomex after washing (c) (3.0% o.w.f., C.I. Disperse Red 360)

Table 2. Colorfastness of Nomex spun yarn dyed with C.I. Disperse Red 60 in supercritical fluid dyeing and wet dyeing

Sample			SFD				Wet Dyeing 0.5%(o.w.f., dyes)
			0.5%(o.w.f., dyes)		3.0%(o.w.f., dyes)		
			before R/C	after R/C	before R/C	after R/c	
Washing	stain	acetate	3	4	2-3	3	4-5
		cotton	4-5	5	4-5	4-5	5
		nylon	3	4	2-3	3	4-5
		PET	4-5	4-5	4	4-5	5
		acrylic	4-5	5	4-5	5	5
		wool	4-5	5	4	5	5
	fade	4	4-5	4	3-4	4	
Rubbing	dry	4-5	4-5	4	4	4-5	
	wet	4-5	4-5	4-5	4	4-5	
Light			1	1	1	1	1
Sublimation			2-3	3	2	2-3	4

Table 3. Colorfastness of Nomex spun yarn dyed with C.I. Disperse Red 360 in supercritical fluid dyeing

Sample			SFD				Wet Dyeing 0.5%(o.w.f., dyes)
			0.5%(o.w.f., dyes)		3.0%(o.w.f., dyes)		
			before R/C	after R/C	before R/C	after R/c	
Washing	stain	acetate	3	3-4	2-3	3	4-5
		cotton	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		nylon	3-4	4	3	3-4	4-5
		PET	3-4	4	3	3-4	5
		acrylic	4-5	4-5	4-5	5	5
	wool	4-5	4-5	4	5	5	
	fade	4-5	4-5	3-4	4	4-5	
Rubbing	dry	4	4-5	3-4	4	4	
	wet	4	4-5	3-4	4	4-5	
Light			1	1	1	1	1
Sublimation			4	4-5	2-3	4-5	5

4. 결 론

3L 규모의 초임계 유체 염색기를 제작하여 폴리에스테르 직물로써 균염성 및 염색성을 조사하고 아라미드 방직사인 Nomex 를 염색한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 초임계 유체의 흐름을 제어하는 방법을 통하여 균염성과 염색성을 향상시킬 수 있었다.
2. 아라미드(Nomex) 방직사의 초임계 유체에 대한 K/S 값은 습식 염색물보다 아직까지는 많이 낮았으며, Red 60보다 Red 360을 사용하였을 경우에 높은 K/S 값을 얻을 수 있었다.
3. 농색으로 초임계 유체 염색을 하였을 경우에 Nomex 방직사의 표면에 염료의 결정화 현상이 관찰되었기 때문에, 농색으로 염색할 필요가 있을 때에는 이러한 문제점을 고려하여야 한다.
4. 염색건뢰도는 초임계 유체 염색물과 습식 염색물의 큰 차이 없이 높은 건뢰도를 나타내었으며, 아주 낮은 등급의 일광건뢰도는 원사의 개발이 필요하다고 생각된다.

참고문헌

1. A. Safa Özcan, Anthony A. Clifford, and Keith D. Bartle, Solubility of Disperse Dyes in

Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 590~592(1997).

2. Seung-Nam Joung, Ki-Pung Yoo, Solubility of Disperse Anthraquinone and Azo Dyes in Supercritical Carbon Dioxide at 313.15 to 393.15 K and from 10 to 25 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 9~12(1998).
3. Mohammad Reza Rat'hi, Yadollah Yamini, Hashem Sharghi, and Mojtaba Shamsipur, Solubilities of Some 1,4-Dihydroxy-9,10-anthraquinone Derivatives in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 400~402(1998).
4. Hwan-Do Sung, Jea-Jin Shim, 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).
5. Ho-mu Lin, Chih-yung Liu, Chen-hsi Cheng, Yen-tang Chen, Ming-jeer Lee, Solubilities of disperse dyes of blue 79, red 153, and yellow 119 in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*, **21**, 1~9(2001).
6. S.L. Draper, G.A. Montero, B. Smith, K. Beck, Solubility relationships for disperse dyes in supercritical carbon dioxide, *Dyes and Pigments*, **45**, 177~183(2000).

7. M. Rita De Giorgi, Enzo Cadoni, Debora Maricca, Alessandra Piras, Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂, *Dyes and Pigments*, **45**, 75~79(2000).
8. M. J. Drews, C. Jordan, The Effect of Supercritical CO₂ Dyeing Conditions on the Morphology of Polyester Fibers, *Textile Chemist and Colorist*, **30**(6), 13~20(1998).
9. M. Rita De Giorgi, Enzo Cadoni, Debora Maricca, Alessandra Piras, Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂, *Dyes and Pigments*, **45**, 75~79(2000).
10. Bilgehan Guzel, Aydin Akgerman, Mordant dyeing of wool by supercritical processing, *J. Supercritical Fluids*, **18**, 247~252(2000).
11. A. S. Özcan, A. A. Clifford, K. D. Bartle, D. M. Lewis, Dyeing of Cotton Fibers with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Dyes and Pigments*, **36**(2), 103~110(1998).
12. Shingo Maeda, Setsuaki Hongyou, and Kastushi Kunitou, Dying Cellulose Fibers with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Textile Res. J.*, **72**(3), 240~244(2002).

