

PTT 섬유의 염색성 (2)
- 용제 처리한 PTT 섬유의 염색성 및 물성 -

이두환·정동석·김호정*,¹이문철

부산대학교 섬유공학과

*경성대학교 의류학과

(2003. 4. 1. 접수/2003. 6. 30. 채택)

Dyeing Properties of PTT Fiber (2)

- Effect of Solvent Treatment on Dyeing and Physical Properties of PTT Fiber -

Doo Hwan Lee, Dong Seok Jeong, Ho Jung Kim*, and¹Mun Cheul Lee

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

**Department of Fashion Design and Merchandising, Kyungsoong University, Pusan 608-736, Korea*

(Received April 1, 2003/Accepted June 30, 2003)

Abstract—Poly(trimethylene terephthalate)(PTT) fiber was pretreated with organic solvent/water solutions of various compositions. The organic solvents used in this experiment were benzyl alcohol, *n*-butanol, and N,N-dimethylformamide(DMF). Density of the fibers were investigated as a measure of crystallite region. The dye uptake increased in the order of pretreatment with hot water < untreated < 5% benzyl alcohol < 100% benzyl alcohol < 90% benzyl alcohol; hot water < untreated \approx 5% butanol < 100% butanol < 90% butanol; hot water \approx 5% DMF < untreated < 90% DMF < 100% DMF. The dye uptake increases with increase of crystallinity. It seems likely that the recrystallization process during the pretreatment with organic solvent/water solutions leads to an increase in the microvoid and then a large increase in the dye uptake. Also the dyeing rate increased and the dyeing transition temperature decreased with the pretreatments. The results obtained are corresponds with the plasticization of the fiber structure formed during the pretreatment.

Keywords : PTT fiber, organic solvent treatment, physical property, dyeing property

1. 서 론

PTT 섬유는 미국의 Shell사에서 PTT 칩을 공급 받아 1999년부터 원사를 생산하기 시작한 단계로 아직까지 국내외 어느 업체도 염색가공기술을 확보하지 못한 상태이기 때문에 국내섬유산업의 경쟁력 확보를 위해 소재 및 직물 전처리, 염색가공 등의 최종 제품을 생산하기 위한 기술개발이 시급하다. 일반적으로 폴리에스테르계 섬유의 염색법

에서 고온염색이 주류를 이루고 있다. 그러나 에너지 절약 차원에서 폴리에스테르의 상압염색에 대해서도 다수의 논문이 발표되어 있다. 유기용제를 염색에 이용한 연구는 많이 나왔지만, 폴리에스테르에 대한 응용은 1970년을 전후로 하여 연구의 전성기를 맞았다. 친수성 섬유의 염색에서 물의 역할은 섬유를 팽윤시키고 염료를 용해시켜 염색이 쉽게 되도록 하는 것이다. 소수성 섬유에 대해서도 이와 같은 작용을 하는 용제를 사용하게 되었다. 더욱이 환경오염을 작게 해야 한다는 사회적 요구 및 물 부족, 폐수규제 등은 사용후의 용제와 약품

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2408; Fax.: +82-51-512-8175; e-mail: leemc@pusan.ac.kr

의 회수, 재이용 함으로써 기대할 수 있다

용제첨가 염색의 예로는 염욕속에 조제로서 수%의 벤질알콜 등을 첨가함에 의해 양모를 단시간 또는 저온에서 염색하는 방법¹⁾이 있다. 이 벤질알콜의 작용은 양모에 대하여 주로 소수성 상호작용에 의해 수착하여 섬유표면에 용제의 피복층을 형성할 수 있도록 하는 것이다. 염료는 물보다도 벤질알콜에 대한 용해도가 크고 따라서 표면 피복층의 염료농도가 커져서 염색속도가 증가하게 된다. 또한 아크릴 섬유 염색에서도 벤질알콜²⁾, DMF³⁾가 사용되며, 유기용제/수처리에 의한 나일론 6의 미세구조변화와 염색성에 대해서 이미 보고된 바 있다⁴⁾. 또한 최근, Ingamells 등은 폴리에스테르섬유를 벤질알콜수계에서 염색한 것에 의한, 염료흡착량이 증가하고, 물리적성질이 변화하는 것을 보고하고 있다⁵⁾. 용제첨가 염색에서는 섬유에의 가스화 작용이 주역을 하며 수용액 속에 이들을 첨가하면 유리전이온도(T_g)가 낮아진다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 용제 전처리에 의해 소수성 섬유의 염색성이 개선되고, 나아가서 상압하에서의 염색이 가능하다는 것을 알 수 있다.

용제염색에 관련해서, 각종의 합성섬유와 유기용제와의 상호작용에 대해서는 이미 많은 연구가 이루어지고 있다. 합성섬유를 유기용제에서 처리하였을 때 섬유와 용제와의 상호작용, 팽윤 및 재결정화의 과정에 의해 섬유의 미세구조가 변화하는 것이 보고되고 있다^{6,7)}.

전보⁸⁾에서는 PTT 섬유를 긴장과 무긴장 상태로 열처리하여, 처리 온도에 따른 염색성 염색개시온도 및 물성을 PET섬유와 비교 검토하였다.

본 연구에서는, PTT 섬유의 유기용제 수처리에 의한 미세구조변화와 염색성에 대해서 연구하였다. 혼합용제계로부터 용제염색의 관점에서 유기용제/수처리시의 평형염착량 염색속도 및 염색개시온도 등의 염색성과 물성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 처리

2.1.1 시료

시료로서 PTT 필라멘트(80D/36F, 모노데니어 2.22d)를 사용하였다 PTT 섬유의 정련은 탄산나트륨 1g/l과 비이온계면활성제 모노겐 1g/l 수용액에서 욕비 50:1로 하여 60℃에서 30분간 처리 후 흐르는 물에 30분간 수세하고 증류수로 3회 세척하

였다.

2.1.2 유기용제 처리

유기용제 전처리는 여러 가지 농도(0%, 5%, 90%, 100%)에서 140℃, 2시간 처리하였고, 비교시료로서 10분, 60분 처리와 100℃ 및 120℃, 2시간 처리하였다. 전처리 후 잔류 용제를 제거하기 위하여 상온에서 24시간 흐르는 물에 방치한 후 증류수로 수세, 건조하였다.

2.2 물성 분석

2.2.1 밀도

사염화탄소(비중 1.59)와 n-헵탄(비중 0.68)의 혼합액을 이용하여 밀도구배관(Shibayama density gradient column, Japan)으로 온도 23℃에서 시료의 밀도를 각각 측정한 후 식(1)에 의해 시료 각각의 결정화도를 계산하였다. 이 때 결정영역의 밀도는 1.43g/cm³, 비결정영역의 밀도는 1.31g/cm³을 사용하였다⁹⁾.

$$x_c(\%) = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (1)$$

여기서, ρ : 시료의 밀도 (g/cm³)

ρ_c : 결정영역의 밀도 (1.43g/cm³)

ρ_a : 비결정영역의 밀도 (1.31g/cm³)

2.2.2 팽윤도 측정

용제처리전의 중량과 용제처리 직후의 중량(시료표면에 대해 잔존하는 용제는 거름종이로 흡수)을 측정하고, 다음의 식으로 몰팽윤도를 계산하였다⁹⁾.

$$\text{팽윤도}(mo\%) = \frac{(m_{p+s} - m_p) / M_s}{(m_{p+s} - m_p) / M_s + m_p / M_p} \times 100 \quad (2)$$

여기에서 m_p : 용제처리전의 시료의 중량

m_{p+s} : 용제처리후의 시료의 중량

M_s : 용제의 분자량

M_p : PTT 섬유의 분자단위의 분자량

2.2.3 흡수도

PTT 섬유의 전처리에 대한 흡수도를 측정하였다. 측정방법은 전보⁸⁾와 같은 방법으로 행하였다.

2.2.4 용해도 파라미터 계산

용해도 파라미터(δ)는 아래의 (3) 식으로 계산하였다¹⁰⁾.

$$\delta = \rho \frac{\sum Gi}{M} \quad (3)$$

여기에서 ρ : 물질의 밀도
 $\sum Gi$: 각 그룹의 몰유도상수
 M : 물질의 몰당 분자량

섬유-용제 상호 파라미터(χ)는 고분자와 용제의 상용성을 나타내는 척도로서 다음의 (4) 식으로 구하였다¹¹⁾.

$$\chi = 0.34 + \frac{V_s}{RT} (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (4)$$

여기에서 δ_p : 고분자의 용해도 파라미터,
 δ_s : 용제의 용해도 파라미터
 V_s : 몰부피, T : 절대온도,
 R : 기체상수

2.3 염색

2.3.1 염료 및 시약

실험에 사용한 염료는 분산염료 C.I. Disperse Red 60(Dianix Red FB-E, 분자량 331)을 사용하였으며, 화학구조는 Table 1에 나타내었다. 용제로는 벤질알콜, *n*-부탄올, DMF(Katayama제, Japan)는 특급시약을 그대로 사용하였다.

Table 1. Change of density of PTT fiber treated in organic solvent/water mixture with various compositions for 120min, at 140 °C

Treatment	Density (g/cm ³)	Crystallinity (wt%)
Untreated	1.339	26.2
Hot water	1.348	33.7
Benzyl alcohol		
5%	1.356	40.8
90%	1.392	70.6
100%	1.392	70.4
<i>n</i> -Butanol		
5%	1.349	34.6
90%	1.356	40.8
100%	1.355	39.9
DMF		
5%	1.348	33.3
90%	1.372	53.6
100%	1.391	69.3

2.3.2 염색속도 및 등온흡착

염색속도는 0.33g/L의 염료농도, 욕비 1000:1, pH 5.0(아세트산/아세트산나트륨 완충액)의 염욕에서 염색하였다. 등온흡착 실험은 0.03 ~0.33g/L의 범위에서 120°C에서 소정시간 평형 염색하였다. 염착량의 측정은 염색시료를 95°C에서 100% DMF로 반복 추출하여 분광 광도계(UV/vis. Spectrophotometer, Shimadzu 1601, Japan)로 비색 정량 ($\lambda_{max} = 521nm, \epsilon = 1.397 \times 10^4$)하여 염착량을 측정하였다.

2.3.3 염색개시 온도

0.1g의 PTT와 PET 섬유를 Disperse Red 60 염료 농도 0.33g/L, 욕비 300:1의 염욕에서 60°C에서 120°C까지 10°C 간격으로 10분간 염색하여 꺼낸 후, 섬유표면의 미반응 염료를 제거하고 염료를 추출하여 분광광도계로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡수도, 감량률 및 팽윤도

비결정영역의 구조변화를 측정하기 위하여 유기 용제/물 혼합계에서 처리한 경우의 흡수도와 감량률을 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다 열수 또는 유기 용제 단독으로 전처리하는 것보다 유기용제/물 혼합계에서 처리한 경우가 흡수도가 증가하였다. 또한 처리온도가 높아지고 시간이 증가할수록 흡수도는 증가하였다. 그러나 DMF의 경우 DMF 단독처리가 열수 단독처리와 유기용제/물 혼합계 처리보다 높게 나타났다. 그러나 감량률의 변화는 용제 전처리의 농도나 온도에 따라 거의 나타나지 않았다.

Fig. 3은 *n*-부탄올, 벤질알콜 및 DMF의 3종의 유기용제 단독 및 유기용제/물 혼합계에서 처리한 PTT 섬유의 SEM 표면변화를 나타낸 것이다 DMF 처리한 것이 표면에 약간의 조면화가 일어났으나 이외의 유기용제 처리에서는 표면의 변화는 거의 없었다. Fig. 4는 각각의 유기용제로 140°C, 2시간 처리의 경우의 팽윤도를 나타낸 것이다 벤질알콜과 *n*-부탄올 처리에서는 용제의 농도가 증가함에 따라 팽윤도가 증가하다가 90%에서 최고치를 나타내며 100%에서 감소하였다. DMF 용제처리한 PTT 섬유는 농도가 증가할수록 팽윤도가 증가하였다.

Fig. 5는 140°C에서 10분, 60분, 120분 용제 처리한 경우의 팽윤도를 나타낸 것이다. 팽윤도와 처리시간과의 관계에서는 그다지 차이는 보이지 않지만, 용제에 따라서 약간 증가하였다. Fig. 6은 온도에 따른 PTT 섬유의 팽윤도의 변화를 알아보기

위해 100, 120 및 140 °C에서 2 시간 처리한 경우의

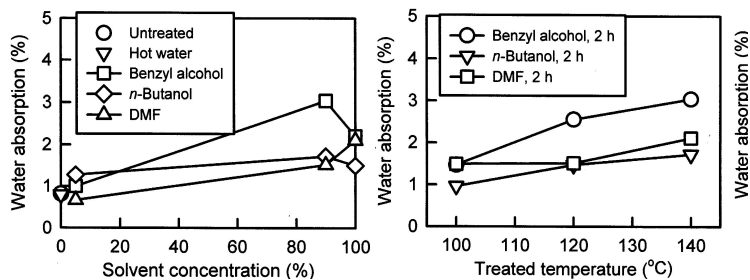


Fig. 1. Change of water absorption of PTT fibers treated in organic various conditions.

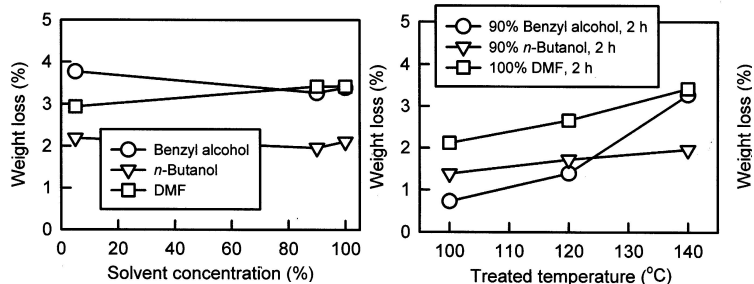


Fig. 2. Change of weight loss of PTT fibers treated in organic solvent

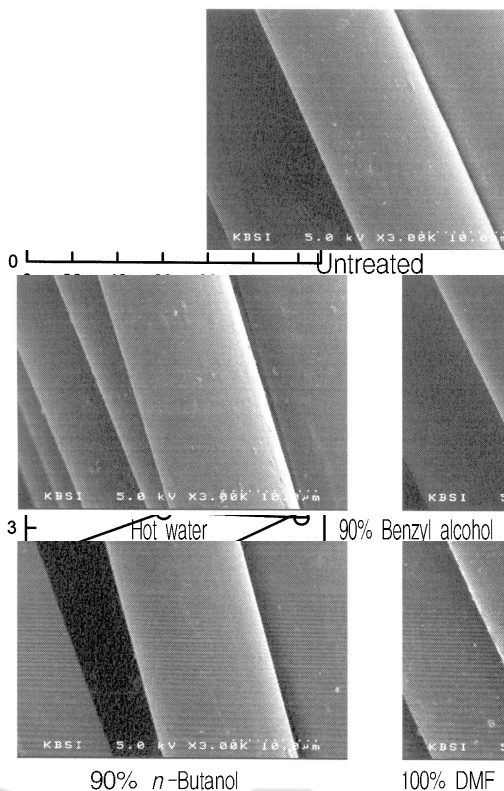


Fig. 3. SEM photographs of PTT fibers treated in hot water and solvents for 2hr at 140 (3000).

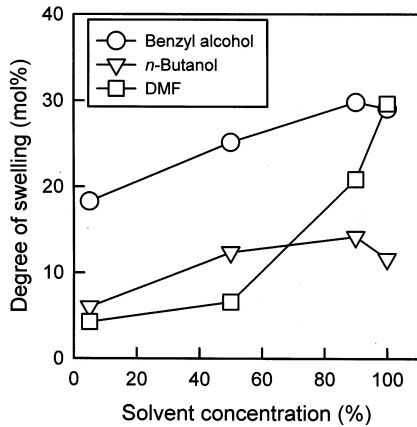


Fig. 4. Degree of swelling of PTT fibers treated in various solvents concentration for 2hrs at 140 °C.

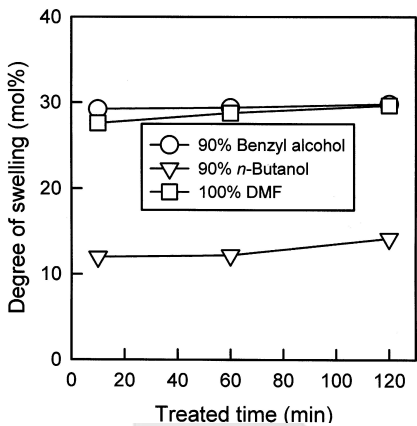


Fig. 5. Relationship between treated time and degree of swelling of PTT fibers treated in organic solvents at 140°C.

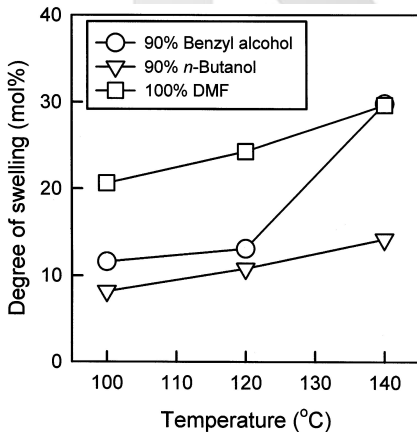


Fig. 6. Relationship between temperature and degree of swelling of PTT fibers treated in organic solvents for 2hrs.

결과를 나타낸 것이다. 처리 온도가 증가함에 따라 벤질알콜과 n-부탄올 처리의 경우는 팽윤도가 약간 증가하지만 DMF 처리에서는 120 °C보다 140 °C에서 팽윤도가 많이 증가하였다.

즉 PTT 섬유에 용제가 침투하여 팽윤이 발생하고 이 팽윤에 의한 배열의 증가로 결정화가 발생하는 과정으로 생각된다.

3.2 결정화도

Table 1은 140 °C에서 2 시간동안 용제 전처리한 PTT 섬유의 밀도구배법에 의한 결정화도를 구한 것이다. 표에서 보는 바와 같이 벤질알콜과 n-부탄올의 경우, 농도가 증가할수록 결정화도가 증가하다가 90%에서 최대를 보이고 100%에서 다시 줄어드는 현상을 보였으며 DMF의 경우에는 100%에서 가장 큰 값은 나타내었다. 이러한 결정화도의 변화는 팽윤도 및 흡수도와와 결과와 같은 경향을 나타내고 있다. PET 섬유를 DMF로 전처리하면 섬유는 크게 팽윤하고, 고온에 있어서는 팽윤구조 안에서 결정이 형성된다고 알려져 있다^(6,7). 이러한 팽윤구조는 형성되어진 결정의 크기와 안정성에 의존하여 보다 큰 결정이 형성되고 처리용제를 제거하면 공극과 마이크로보이드가 만들어지고, 섬유의 팽윤에 의한 결정의 성장, 배향의 저하와 동시에 비결정영역의 흐트러짐도 커져 섬유의 가소화가 발생한다고 보고되고 있다. 이와 같이 PTT 섬유도 유기용제/수처리에 의한 팽윤, 가소화는 섬유의 결정화를 촉진해서, 마이크로보이드 형성을 유발시키는 것으로 생각된다. 따라서 비결정영역의 구조의 흐트러짐이 크게 되어 섬유의 결정화에 대응해서 염색성의 증대가 예상된다.

3.3 염색평형

벤질알콜/물, n-부탄올/물 및 DMF/물 혼합용제 전처리에 따른 PTT 섬유와 PET 섬유의 흡착등온 곡선을 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다. 또한 Table 2는 분배계수(K), 포화염착량 및 미처리섬유의 포화염착량(S₀)과 유기용제 수처리섬유의 포화염착량(S)의 비 S/S₀를 나타낸 것이다. 벤질알콜과 부탄올의 경우 분배계수 및 포화염착량은 열수처리 < 미처리 < 5% 용제처리 < 100% 용제처리 < 90% 용제처리의 순서로 증가였다. 즉 열수처리는 열에 의한 고정효과 때문에 결정의 성장 및 비결정 부분의 구조가 한층 치밀화한 결과, 미처리보다도 염착량은 감소하였다. DMF/수처리에서는 위의 2 종의

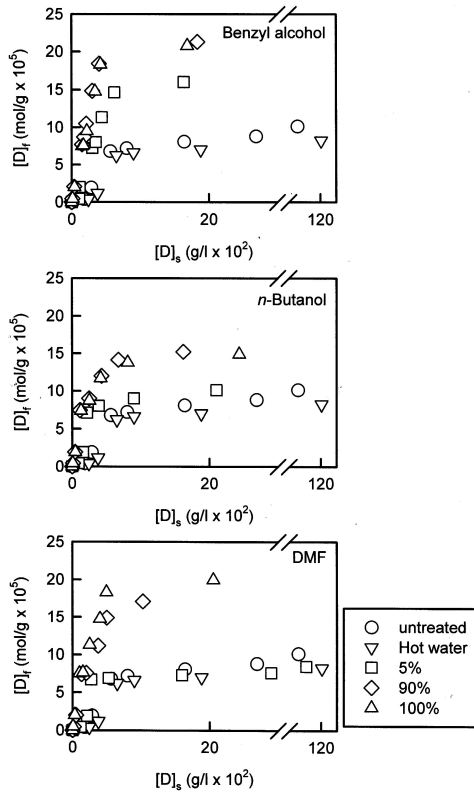


Fig. 7. Relationship between $[D]_s$ and $[D]_f$ for PTT fibers treated in organic solvents for 2hrs at 140°C . (dyed for 5hrs at 120°C)

Table 2. Partition coefficients, saturation values, and values of S/S_0 of Disperse Red 60 for PTT fiber

Treatment	Partition coefficient	Saturation value (mol/g fiber $\times 10^5$)	S/S_0
Untreated	0.09	10.31	1.00
Hot water	0.07	8.22	0.81
Benzyl alcohol			
5%	0.24	18.57	1.83
90%	0.44	23.00	2.27
100%	0.40	21.59	2.13
n-Butanol			
5%	0.10	11.13	1.10
90%	0.20	16.89	1.67
100%	0.18	15.94	1.57
DMF			
5%	0.07	8.44	0.83
90%	0.27	19.65	1.94
100%	0.36	20.89	2.06

S_0 : saturation value of untreated PTT fiber. S: saturation value of PTT fiber treated in solvent or solvent/water.

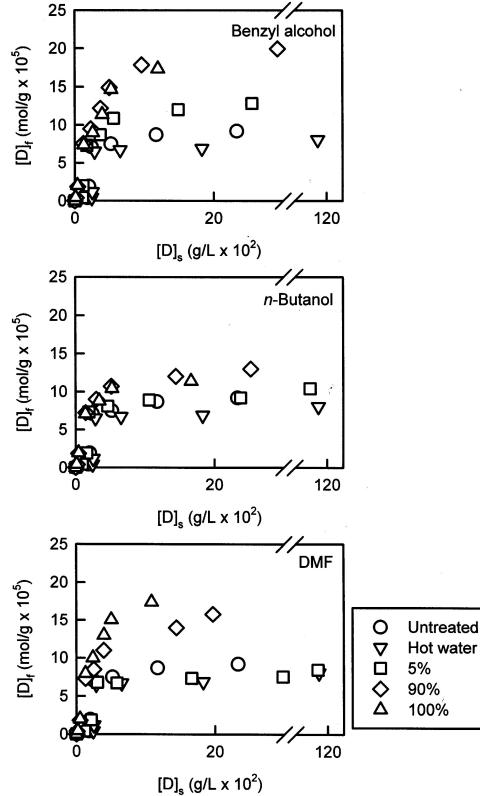


Fig. 8. Relationship between $[D]_s$ and $[D]_f$ for PET fibers treated in organic solvents for 2hrs at 140°C . (dyed for 5hrs at 120°C)

용제와 어느 정도 다른 경향을 나타냈다. 즉, 수처리 \approx 5% DMF < 미처리 < 90% DMF 처리보다도 100% DMF 처리의 쪽이 효과가 컸다. 100% DMF 처리의 S/S_0 의 값은 2.06으로 나타나 90% 벤질알콜 처리와 비슷한 정도의 값을 나타내고 있다.

식 (3)에 의해 PTT 섬유의 용해도 파라미터를 구한 결과 $11.397(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 의 값을 나타내었다. 식 (4)에 의해 고분자와 용제와의 상호 파라미터를 구한 결과를 Table 3에 나타내었다. 고분자의 파라미터와 용제에 따른 파라미터의 값의 차이가 작을수록 상호작용이 좋게 나타나는데 용제를 사용하였을 경우 고분자와 용제의 용해도 파라미터는 거의 차이가 나지 않았고 물만 높게 나타났다. 이런 용해도 파라미터가 미치는 영향은 나일론 섬유와 폴리에스테르 섬유에서도 많이 나타나고 있다^{12,13}.

3.4 염색속도

미처리 및 유기용제/수, 수처리 섬유를 120°C 염색한 경우의 염색속도곡선을 Fig. 9에 나타내었다

Table 3. Physical constants of various organic solvents

Physical constant	Hot water	<i>n</i> -Butanol	DMF	Benzyl alcohol
MW(g/mol)	18.00	74.12	73.09	108.14
<i>d</i> (g/cm ³)	1.00	0.807	0.949	1.048
	(25 °C)	(25 °C)	(25 °C)	(25 °C)
δ (cal/cm ³) ^{1/2}	23.50	11.30	12.14	11.97
v (cm ³ /mol)	18.0	91.8	77.0	103.6
χ	4.790	0.341	0.411	0.397

d : density

χ : polymer-solvent interaction parameter

δ : solubility parameter v : molar volume

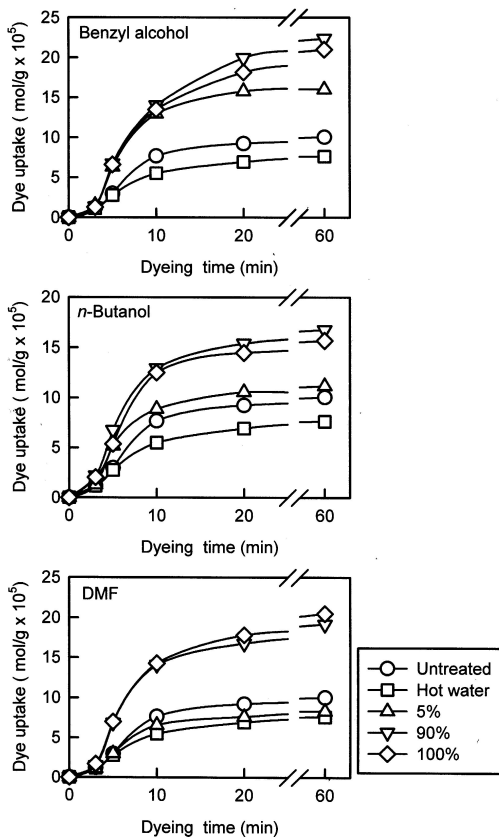


Fig. 9. Dyeing rate of PTTF fibers treated in solvent/water for 2hrs at 140 °C. Dyeing was done at 120 °C. Dyestuff : Disperse Red 60.

벤질알콜과 *n*-부탄올의 경우 초기 염착속도는 열수처리 < 미처리 < 벤질알콜 수처리의 순으로 증가하였다. 벤질알콜수 또는 *n*-부탄올수 처리에

있어서 섬유기질의 가소화가 나타나고, 마이크로 보이드의 형성에 의해서 섬유기질 중의 염료의 확산은 용이하게 되는 것으로 생각되어진다. 그러나 DMF 처리에서는 초기염착속도의 거동은 벤질알콜과 부탄올 처리섬유의 경우와 다르게 나타난다. 즉, 열수처리 < 미처리 \approx 5% DMF < 90% DMF < 100% DMF 처리로 포화염착량의 크기 순서와 거의 일치하고 있다. 이것은 DMF 농도의 증대와 함께 섬유기질의 가소화가 진행되고, DMF는 우선 폴리에스테르의 극성기와 상호작용을 한다. 또한 DMF 농도의 증대에 따라서 여러 종류에서 비극성 부분과도 상호작용하고, 그 부분도 가소화하는 것으로 생각되어진다. 따라서, DMF 농도의 증대와 함께 초기염착속도도 빨라졌다. Fig. 10은 벤질알콜 및 *n*-부탄올은 90% 처리, DMF 100% 처리하였을 때 140 °C의 처리시간에 따른 염착속도곡선을 나타낸 것이다. 벤질알콜, 부탄올의 경우 처리시간

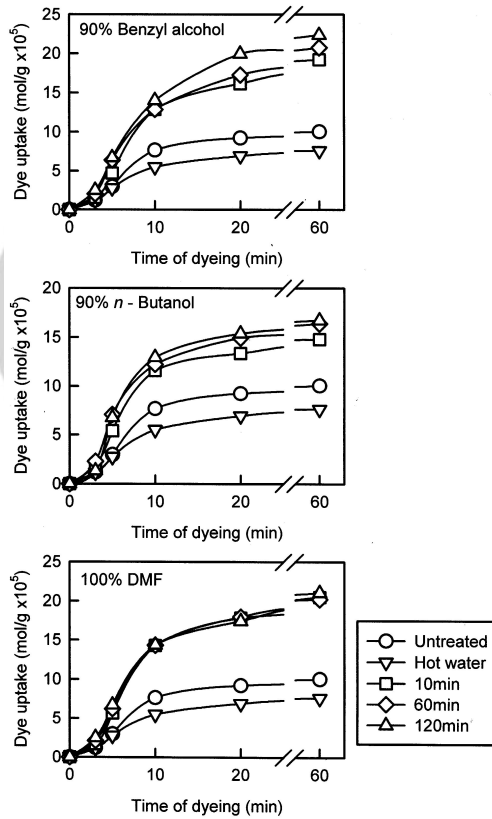


Fig. 10. Relationship between treated time and dyeing time of Disperse Red 60 on PTTF fibers treated in solvent/water at 140 °C. Dyeing was done at 120 °C.

이 증가함에 따라 약간 증가하지만 DMF의 경우는 차이가 거의 없었다. Fig. 11은 용제 전처리의 온도에 따른 염색속도곡선을 나타낸 것으로 벤질알콜과 DMF는 용제처리 온도에 대한 염색속도 차이가 나지만, *n*-부탄올의 경우 100℃에서 2시간 용제처리한 것은 미처리와 비슷한 결과를 나타내었다.

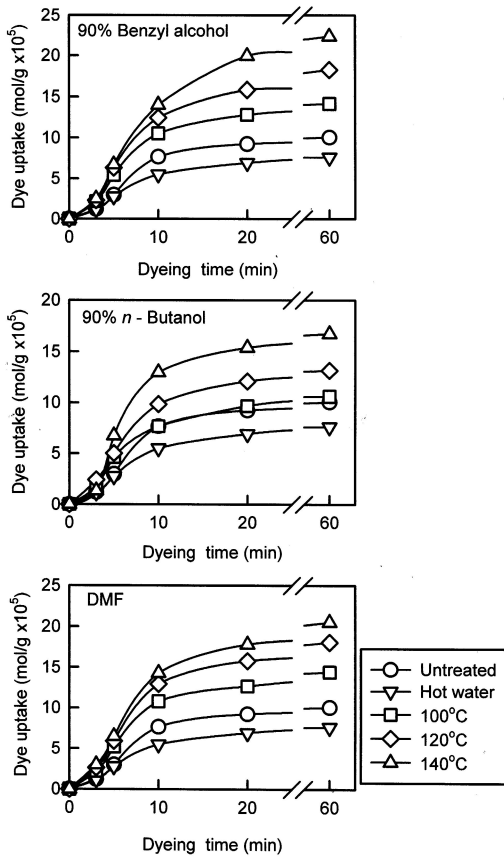


Fig. 11. Relationship between treated time and dyeing time of Disperse Red 60 on PTT fibers treated in solvent/hot water for 2hrs at various temperatures. Dying was done at 120℃.

3.5 승온속도곡선

유기용제 단독 혹은 유기용제/물 혼합계에서 처리한 PTT 섬유의 승온속도곡선을 Fig. 12에 나타내었다. 승온속도곡선에서 저온측에서의 염색성의 증가는 유리전이온도와 관계가 있고, 염색에서 분자사슬간의 세그먼트 운동이 용이하여 염료확산이 급속히 증대하는 점에 대응한다. 그럼에서 알 수

있듯이 저온측에서의 염색성은 열수처리 < 미처리 < 5% *n*-부탄올 < 100% *n*-부탄올 < 90% 부탄올 < 100% DMF < 90% 벤질알콜 처리의 순으로 증가하였다. 즉 이 순서는 분배계수 및 포화 염착량의 크기와 일치하였다.

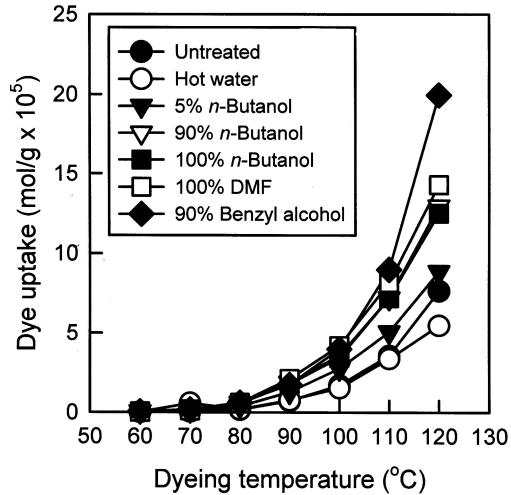


Fig. 12. Relationship between dyeing temperature and dye uptake of Disperse Red 60 on PTT fibers treated in organic solvent/hot water for 2hrs at 140℃. Dyeing was done for 10min.

4. 결 론

PTT 섬유를 벤질알콜 *n*-부탄올 및 DMF 용제 단독, 그리고 용제/물 혼합계에서 처리하고 염색성과 물성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용제처리에 따른 PTT 섬유의 표면형태는 DMF 처리에서 약간의 변화를 보이고 그 이외에는 표면 변화는 그다지 나타나지 않았다.
2. 용제처리에 의한 결정화도 증가에 따라 팽윤도와 흡수도도 증가하였는데 벤질알콜과 부탄올의 경우 모두 90% 혼합 용제계에서 최고값이 나타났고, DMF의 경우에는 100% 용제처리를 했을 때 최고 값을 나타내었다.
3. 염착등온선은 분배형으로 나타났고 분배계수 및 포화염착량은 다음의 순서로 증대하였다. 열수 < 미처리 < 5% 벤질알콜(혹은 부탄올) < 100% 벤질알콜 < 90% 벤질알콜, 수처리 ≃ 5% DMF 처리 < 미처리 < 90% DMF < 100% DMF 처리의 순서로 나타났다 염색성의 증가 순서는 결정화도, 팽윤도 및 흡수도

변화와 잘 대응하였다.

4. 용제처리 온도에 따른 염색속도의 차이는 용제 전처리 온도가 높을수록 염착량이 증가하였고 용제처리 시간에 따른 염색속도의 차이에서 벤질알코올과 부탄올의 경우는 처리시간의 증가에 따라 염착속도가 증가하지만 DMF의 경우에는 거의 차이가 없었다.
5. PTT 섬유의 용제처리에 의한 승온속도곡선의 증대는 수처리 < 미처리 < 5% 부탄올 < 100% 부탄올 < 90% 부탄올 < 100% DMF < 90% 벤질알코올 순으로 나타났다 이것은 분배계수 및 포화염착량의 순서와 거의 일치하였다.

참고문헌

1. L. Peters and C. B. Stevens, The Effect of Organic Solvents on The Absorption of Dyes by Wool from Aqueous Solutions at Low Temperatures, *J. Soc. Dyers Colour.*, **72**, 100~108(1956).
2. Z. Gur-Arich and W. C. Ingamells, Role of Benzyl Alcohol in the Solvent-assisted Dyeing of Acrylic Fibers, *J. Soc. Dyers Colour.*, **90**, 8~11(1974).
3. W. Ingamells, R. H. Peters and S. R. Thornton, Mechanism of Carrier Dyeing, *J. Appl. Polymer Sci.*, **17**, 3735~3748(1973).
4. T. Wakida, T. Takagishi and A. Katayama, Dyeing Behavior of Nylon 6 fiber Treated with Butanol/Water, *Sen'i Gakkaishi*, **32**, T-172~177(1976).
5. W. Ingamells and K. V. Narasimkan, The Effect of Benzyl Alcohol on the Physical and Dyeing Properties of Poly(ethylene terephthalate) Filaments, *J. Soc. Dyers Colour.*, **93**, 306~312(1977).
6. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and L. Rebenfeld, Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers, *Textile Res. J.*, **46**, 574~587(1976).
7. T. Watanabe, M. Miyoshi, T. Takahashi, and I. Tsujimoto, Crystallization of Poly(ethylene terephthalate) in Organic Solvent, *Sen'i Gakkaishi*, **33**, T-185~192(1977).
8. D. H. Lee, D. S. Jeong and M. C. Lee, Dyeing of PTT Fiber (1) - Effect of Heat Setting on Dyeing Properties of PTT Fiber -, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **14**, 268~276(2002).
9. Degussa, 1,3-propanediol in Polypropylene terephthalate(PPT), *Industrial and Fine Chemical Division Applied Research and Technical Service* (1991).
10. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley & Sons, NY, pp. 66~71(1992).
11. J. E. Mark, "Physical Properties of Polymers Handbook", America Institute of Phys., p. 231(1996).
12. T. Takagishi, T. Wakida and N. Kuroki, Change in Fine Structure and Dyeing Behavior of Nylon 66 Fiber Treated with Butanol/Water, *Sen'i Gakkaishi*, **34**, T-30~36(1978).
13. A. S. Ribnick and H. D. Weigmann, Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers, *Textile Res. J.*, **44**, pp.165~173(1974).