

رنگریزی الیاف نساجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی: مبانی، پیشرفت‌ها و چشم‌انداز

آینده

امین الدین حاجی

مقاله مروری

JSCW-2508-1253

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۵-۲۰

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴-۰۶-۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴-۰۷-۰۵

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

۱. حاجی، "رنگریزی الیاف نساجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی: مبانی، پیشرفت‌ها و چشم‌انداز آینده"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2508-1253، 1404. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکتب مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

## رنگرزی الیاف نساجی با دی اکسید کربن فوق بحرانی: مبانی، پیشرفت‌ها و چشم‌انداز آینده

امین الدین حاجی<sup>\*</sup>

۱- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۸۹۱۵۸۱۸۴۱۱

\* ahaji@yazd.ac.ir

### چکیده:

رنگرزی منسوجات به دلیل مصرف بالای آب، انرژی و مواد شیمیایی، چالش‌های زیست‌محیطی قابل توجهی را به همراه دارد. در این میان، فناوری رنگرزی با دی اکسید کربن فوق بحرانی ( $\text{scCO}_2$ ) به عنوان یک جایگزین نوآورانه، با قابلیت تجاری و دوستدار محیط زیست مطرح شده است که با حذف کامل آب، تولید پساب را به صفر می‌رساند. این مقاله مروری به بررسی مبانی فیزیکوشیمیایی این فناوری، از جمله نقش  $\text{scCO}_2$  در کاهش دمای انتقال شیشه‌ای الیاف و تسهیل نفوذ رنگزا می‌پردازد. در ادامه، پارامترهای کلیدی فرآیند مانند دما، فشار و غلظت بررسی شده و تحقیقات انجام شده در زمینه کاربرد این فناوری بر روی طیف وسیعی از الیاف شامل پلی‌استر، نایلون، اکریلیک، سلولزی، پروتئینی و بازپافتی تحلیل می‌شود. همچنین، راهکارهای نوین مانند استفاده از رنگزاهای راکتیو-دیسپرس، میسل معکوس برای رنگزاهای یونی و استراتژی‌های کنترل دینامیک فرآیند برای افزایش بازده مورد بحث قرار گرفته‌اند. تحقیقات نشان می‌دهد این فناوری قادر به تولید منسوجاتی با کیفیت و ثبات رنگی برابر یا حتی برتر از روش‌های آبی است و چشم‌انداز روشنی را برای تولید پاک در صنعت نساجی ترسیم می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** رنگرزی بدون آب، دمای انتقال شیشه‌ای، پساب، دی اکسید کربن فوق بحرانی، پلی‌استر.

# Dyeing Textile Fibers with Supercritical Carbon Dioxide: Fundamentals, Advances, and Future Perspectives

Aminoddin Haji<sup>1\*</sup>

1- Department of Textile Engineering, Yazd University, P. O. Box: 8915818411, Yazd, Iran

\* ahaji@yazd.ac.ir

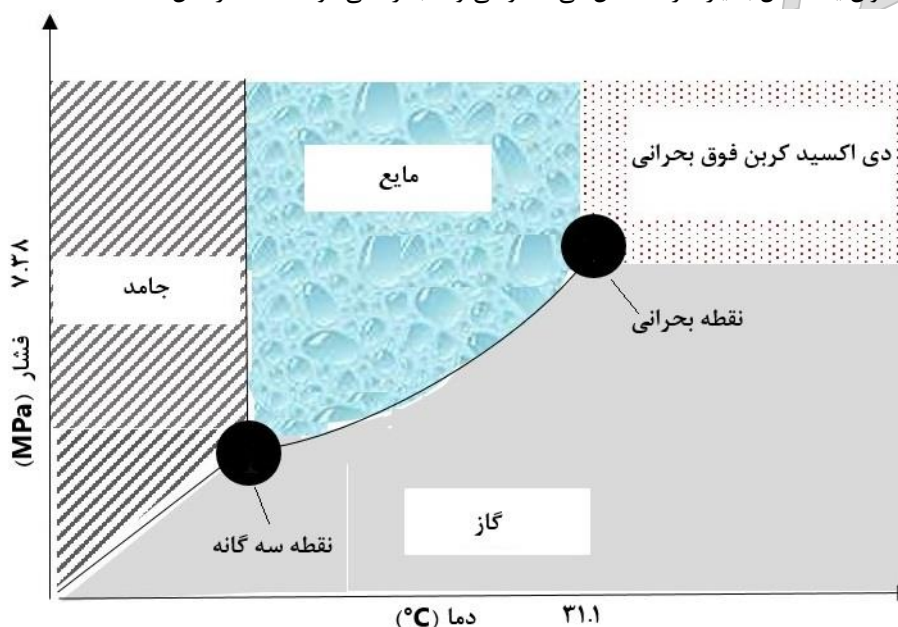
## Abstract

Textile dyeing presents significant environmental challenges because of the high consumption of water, energy, and chemical agents. Supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) dyeing is an innovative, commercially viable, and environmentally friendly alternative technology. By completely eliminating water from the process, effluent generation is reduced to zero. This review examines the physicochemical fundamentals of this technology, including the role of scCO<sub>2</sub> in reducing the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of fibers and facilitating dye diffusion into the fiber matrix. Furthermore, key process parameters, such as temperature, pressure, and concentration, are reviewed, and the application of this technology in dyeing various fibers, including polyester, nylon, acrylic, cellulosic, protein, and recycled fibers, is analyzed. Additionally, innovative strategies to enhance efficiency, including the application of reactive-disperse dyes, reverse micelles for applying ionic dyes, and dynamic process control, are discussed. Research indicates that this technology can produce textiles with quality and color fastness properties equivalent to or superior to those using aqueous methods, thus presenting a promising outlook for the clean production of textiles.

**Keywords:** Waterless dyeing, Glass transition temperature, Wastewater, Supercritical carbon dioxide, Polyester.

استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی یک روش نوآورانه و دوستدار محیط زیست برای رنگرزی الیاف نساجی است که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این تکنیک از دی اکسید کربن در حالت فوق بحرانی استفاده می‌کند، جایی که این ماده خواص منحصر به فردی دارد که به آن اجازه می‌دهد بدون نیاز به آب به عنوان حلال برای مواد رنگزا عمل کند. این فرآیند به ویژه در صنعت نساجی حائز اهمیت است، صنعتی که به طور تاریخی با مصرف بالای آب و آلودگی محیط زیست به دلیل تخلیه فاضلاب در روش‌های رنگرزی رایج، همراه بوده است. (۱).

در میان فناوری‌های نوین رنگرزی بدون آب، استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی ( $\text{scCO}_2$ ) به عنوان جایگزینی نویدبخش و دارای قابلیت تجاری شدن مطرح شده است (۲، ۳). یک ماده زمانی به حالت فوق بحرانی می‌رسد که دمای آن از دمای بحرانی (Tc) و فشار آن از فشار بحرانی (Pc) فراتر رود؛ در این حالت، ویژگی‌های همزمانی از مایعات و گازها را از خود نشان می‌دهد. دی اکسید کربن برای این منظور گزینه‌ای ایده‌آل محسوب می‌شود؛ زیرا دارای شرایط بحرانی نسبتاً ملایم (دمای بحرانی  $31.1^\circ\text{C}$  و فشار بحرانی 7.38 MPa)، هزینه پایین، غیرسمی، غیرقابل اشتعال و قابل بازیافت است (۴-۷). در حالت فوق بحرانی، دی اکسید کربن چگالی مشابه مایعات دارد که توانایی حل رنگزهای غیرقطبی دیسپرس را فراهم می‌سازد، در حالی که گرانشی پایین و ضریب نفوذ بالای آن، نفوذ سریع به ساختار متراکم الیاف پلی استر را امکان پذیر می‌سازد (۵، ۶). در حالت فوق بحرانی، خواص دی اکسید کربن بین مایع و گاز قرار می‌گیرد (شکل ۱). در این حالت، دی اکسید کربن به عنوان یک حلال بسیار کارآمد عمل می‌کند و می‌تواند به راحتی مواد مختلف را حل کند (۸).



شکل ۱: دیاگرام فازی دی اکسید کربن (۹)

Figure 1: Phase diagram of carbon dioxide

استفاده از  $\text{scCO}_2$  به عنوان محیط رنگرزی، تغییری اساسی در صنعت نساجی ایجاد می‌کند؛ زیرا استفاده از آب را به طور کامل حذف کرده و در نتیجه هیچگونه پساب تولید نمی‌شود (۱۰، ۱۱). همچنین مصرف انرژی به طور چشمگیری کاهش می‌یابد؛ امری که از ظرفیت حرارتی ویژه پایین دی اکسید کربن و حذف کامل مرحله خشک کردن پرمصرف در فرآیندهای آبی ناشی می‌شود. در پایان چرخه رنگرزی، با کاهش فشار، دی اکسید کربن به حالت گاز بازمی‌گردد و رنگزای حل شده ته‌نشین می‌شود. سپس دی اکسید کربن گازی شده جمع‌آوری، متراکم و برای چرخه‌های بعدی رنگرزی بازیافت می‌شود و بدین ترتیب سامانه‌ای بسته با حداقل پسماند ایجاد می‌گردد (۶، ۷). این فناوری، پیشرفتی بنیادین در تولید پاک محسوب می‌شود و جایگزینی کارآمد و پایدار برای چالش‌های زیست‌محیطی و اقتصادی روش‌های متداول رنگرزی فراهم می‌آورد؛ حتی در مورد مواد نوین مانند پلی استر بازیافتی (r-PET) نیز موفقیت‌آمیز بوده است (۸).

در یک مقاله مروری در سال ۱۳۹۵، باصری به مرور تحقیقات انجام شده بر روی رنگرزی الیاف پشم و ابریشم به وسیله دی اکسید کربن فوق بحرانی پرداخته است و به ویژه روشهای استفاده از میسل معکوس و استفاده از رنگزهای راکتیو-دیسپرس را مورد بررسی قرار داده است (۱۲). با توجه به محدودیت مقالات مروری جامع در این حوزه به زبان فارسی، نوآوری این پژوهش در ارائه یک مقاله مروری روایی (Narrative Review) است که به صورت نظام‌مند، مبانی فیزیکوشیمیایی، کاربردها بر روی طیف وسیعی از الیاف، و آخرین پیشرفت‌ها و چالش‌های این فناوری را گردآوری و تحلیل می‌کند. مدل تحلیلی این مقاله مبتنی بر طبقه‌بندی و تحلیل پژوهش‌های کلیدی منتشر شده است تا تصویری یکپارچه از وضعیت دانش در این حوزه برای محققان و صنعتگران داخلی فراهم آورد.

## ۲- مزایا و چالش‌های رنگریزی با $scCO_2$

### ۲-۱- مزایای رنگریزی با $scCO_2$

در حال حاضر، چه در تحقیقات علمی و چه در مقیاس صنعتی، دی‌اکسید کربن فوق بحرانی بیشترین کاربرد را در رنگریزی الیاف آبریز مانند پلی استر دارد (۱۳). فرآیند متداول رنگریزی پلی استر و مخلوط‌های آن، فرآیندی با مصرف بالای آب و مواد شیمیایی است که تبعات زیست‌محیطی قابل توجهی به همراه دارد. روش‌های مبتنی بر آب با مصرف زیاد آب، انرژی و مواد کمکی شیمیایی شناخته می‌شوند که ردپای زیست‌محیطی چشمگیری بر جای می‌گذارند. به‌طور میانگین، برای رنگریزی هر یک کیلوگرم منسوجات، بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ لیتر آب مصرف می‌شود (۱۱). علاوه بر این، رنگریزی الیاف آبریز مانند پلی استر در محیط آبی مستلزم استفاده از مواد افزودنی شیمیایی مختلفی از جمله دیسپرس کننده و سایر سطح فعال‌ها برای تسهیل حل و انتقال رنگزاهای دیسپرس غیر یونی است (۴). پساب حاصل از این فرآیند حاوی مقادیر زیادی از این مواد شیمیایی و رنگزاهای تثبیت‌نشده است که چالشی پیچیده و پرهزینه در زمینه تصفیه فاضلاب ایجاد کرده و منابع آب شیرین را تحت فشار قرار داده و برای اکوسیستم‌های آبی تهدید محسوب می‌شود (۱۰). علاوه بر این، مرحله خشک کردن که نیازمند انرژی بالا است، بر ناکارآمدی و اثرات زیست‌محیطی این فرآیند می‌افزاید. این عوامل در مجموع نه تنها به لحاظ زیست‌محیطی مخاطره‌آمیز هستند، بلکه هزینه‌های اقتصادی چشمگیری نیز دربردارند؛ زیرا هزینه‌های مربوط به مصرف آب، انرژی و تصفیه پساب تحت فشار روزافزون قوانین زیست‌محیطی سخت‌گیرانه در حال افزایش است.

این محدودیت‌ها سبب بازنگری جدی در فرآیندهای تولید نساجی شده و ضرورت حرکت به‌سوی مدل‌های تولید پاک‌تر و پایدارتر را برجسته کرده‌اند. این تحول نه صرفاً یک هدف ایده‌آل، بلکه ضرورتی راهبردی است که تحت تأثیر فشارهای قانونی، کاهش منابع طبیعی، و واقعیت‌های اقتصادی تولید مدرن قرار دارد. توسعه فناوری‌های رنگریزی بدون آب در مرکز این تحول قرار دارد و مسیری برای کاهش اثرات زیست‌محیطی و ارتقای بهره‌وری فرآیند فراهم می‌آورد. این پیشرفت فناوریانه می‌تواند ساختار صنعت جهانی نساجی را که به‌طور سنتی به منابع آبی وابسته بوده، دگرگون سازد. با حذف وابستگی فرآیند رنگریزی به آب، تولید می‌تواند بر اساس عوامل راهبردی دیگر از جمله نزدیکی به منابع اولیه، بازار کار یا مراکز لجستیکی بهینه‌سازی شود؛ امری که ممکن است منجر به بازتوزیع جغرافیایی قابل توجهی در صنعت و ایجاد زنجیره تأمین جهانی پایدارتر گردد.

**مزایای زیست‌محیطی:** یکی از بزرگ‌ترین مزایای رنگریزی با  $scCO_2$ ، تأثیر کمتر آن بر محیط زیست است. همانطور که گفته شد، فرآیندهای رنگریزی معمول مقادیر زیادی آب مصرف می‌کنند و فاضلاب قابل توجهی تولید می‌کنند که می‌تواند برای حیات آبریزان و سلامت انسان مضر باشد. در مقابل، رنگریزی با  $scCO_2$  نیاز به آب را به صفر می‌رساند و بنابراین آلودگی منابع آب را کاهش می‌دهد و این منبع حیاتی را حفظ می‌کند (۱۴). همچنین در رنگریزی با  $scCO_2$  نیاز به استفاده از سطح فعال‌ها و سایر مواد کمکی که بطور معمول در رنگریزی به روش رایج بکار می‌روند نیست و از این لحاظ نیز باعث کاهش مصرف مواد شیمیایی و تولید آلاینده‌ها می‌شود (۱۵).

**کارایی انرژی:** فرآیند رنگریزی با  $scCO_2$  از نظر انرژی نسبت به روشهای معمول رنگریزی کارآمدتر است. از آنجا که این فرآیند در دماهای پایین‌تری نسبت به روش‌های رایج با استفاده از محیط آبی عمل می‌کند، انرژی مورد نیاز برای گرم کردن حجم‌های بزرگ آب را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، بعد از اتمام رنگریزی با این روش، به دلیل عدم استفاده از آب، نیاز به مرحله خشک کردن و تصفیه فاضلاب، که معمولاً در رنگریزی آبی انرژی‌بر و هزینه‌بر است، نمی‌باشد و این مسئله به صرفه‌جویی بیشتر در انرژی و منابع مالی کمک می‌کند (۱۵).

**کارایی رنگریزی:** خواص منحصر به فرد  $scCO_2$  مانند ویسکوزیته پایین و نفوذپذیری بالا، نفوذ سریع رنگزا به الیاف آبریز را تسهیل می‌کند و منجر به زمان‌های رنگریزی کوتاه‌تر می‌شود. این کارایی می‌تواند منجر به بازده رنگی بالاتر و تثبیت بهتر رنگ بر روی پارچه شود (۱۶). **قابلیت بازیافت:**  $scCO_2$  یک حلال قابل بازیافت است، به این معنی که پس از فرآیند رنگریزی، با کاهش فشار محفظه رنگریزی، دی‌اکسید کربن و رنگزای باقیمانده از پارچه جدا شده و هم رنگزا و هم  $CO_2$  می‌توانند دوباره مورد استفاده قرار گیرند. این ویژگی نه تنها هدررفت ماده رنگزا و حلال را به حداقل می‌رساند بلکه هزینه کلی فرآیند رنگریزی را نیز کاهش می‌دهد (۱۴).

### ۲-۲- معایب و چالش‌های رنگریزی با $scCO_2$

با وجود مزایای آن، رنگریزی با  $scCO_2$  با چالش‌هایی مواجه است که مانع از پذیرش گسترده آن می‌شود: **هزینه‌های اولیه بالا:** سرمایه‌گذاری مورد نیاز برای تجهیزات رنگریزی با  $scCO_2$  به‌طور قابل توجهی بالاتر از ماشین‌های رنگریزی رایج است. نیاز به مخازن تحت فشار و ماشین‌آلات تخصصی می‌تواند تولیدکنندگان را از انتقال به این فناوری بازدارد (۱۷، ۱۸). **محدودیت در سازگاری با مواد رنگزای موجود:** همه مواد رنگزای رایج برای رنگریزی با  $scCO_2$  مناسب نیستند. این فرآیند عمدتاً با رنگ‌های غیرقطبی به خوبی عمل می‌کند، که دامنه رنگزاها و انواع پارچه‌هایی که می‌توانند با این فناوری رنگریزی شوند را محدود می‌کند. الیاف طبیعی، مانند پنبه و پشم، به دلیل ماهیت قطبی خود، چالش‌های خاصی را به همراه دارند (۹، ۱۸). **بهینه‌سازی فرآیند:** دستیابی به توزیع یکنواخت رنگ می‌تواند چالش‌برانگیز باشد، به ویژه هنگامی که پارچه بصورت لایه لایه بر روی هم قرار گرفته است. عواملی مانند نرخ جریان، دما و فشار باید به دقت کنترل شوند تا رنگریزی یکنواختی حاصل شود. تحقیقات نشان داده است

# مقاله پذیرفته شده

که نرخ جریان  $scCO_2$  تأثیر قابل توجهی بر توزیع رنگزا دارد و فشارهای بالاتر معمولاً جذب رنگ را در الیاف پلی استر افزایش می دهد. علاوه بر این، مطالعات بر اهمیت حفظ شرایط بهینه مانند دامنه های خاص فشار و دما برای دستیابی به قدرت رنگی و یکنواختی رضایت بخش در فرآیندهای رنگرزی تأکید می کنند. قابلیت نفوذ  $scCO_2$  به ساختار داخلی پارچه به دلیل ویژگی های نفوذپذیری شبه گازی آن بهبود یافته است، که می تواند تحت تأثیر پارامترهای فوق قرار گیرد و کنترل دقیق این پارامترها را برای رنگرزی مؤثر ضروری می سازد (۱۹-۲۱).

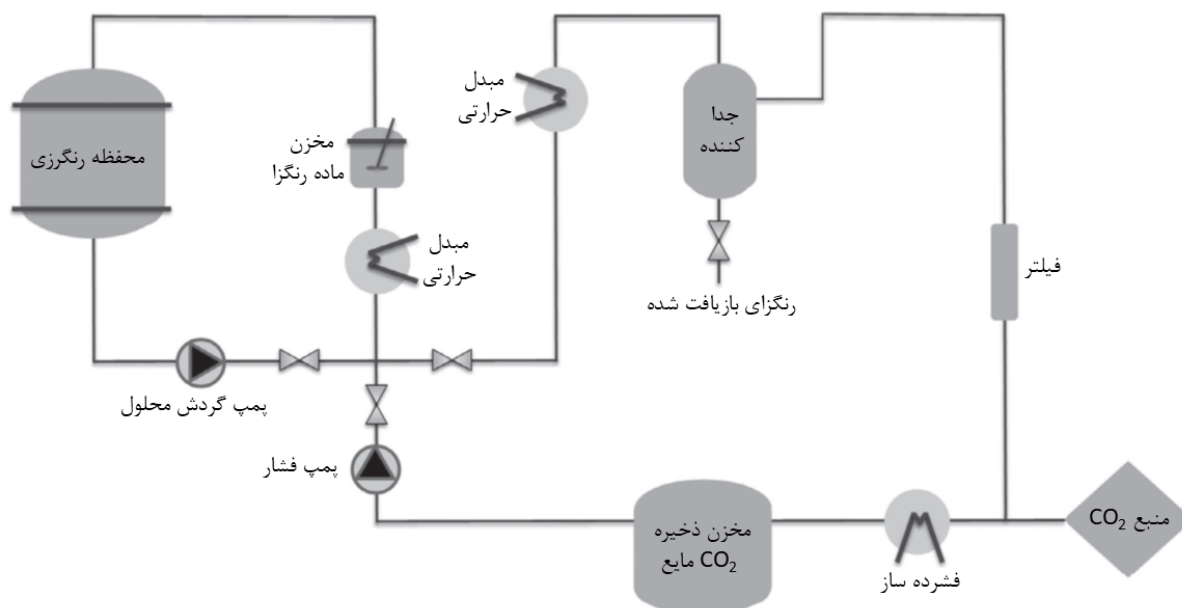
**ملاحظات زیست محیطی:** در حالی که رنگرزی با دی اکسید کربن فوق بحرانی ( $scCO_2$ ) به طور کلی نسبت به روش های رایج با استفاده از حلال آب از نظر زیست محیطی دوستانه تر است، تولید و بازیافت  $CO_2$  هنوز هم تأثیرات زیست محیطی دارد. تأمین  $CO_2$  و انرژی مورد نیاز برای فشرده سازی آن می تواند به رد پای کربن در محیط زیست بیافزاید. همچنین استفاده از سیستم های با فشار بالا نیازمند رعایت دقیق مقررات و پروتکل های ایمنی است. این موضوع می تواند پیاده سازی رنگرزی با دی اکسید کربن فوق بحرانی ( $scCO_2$ ) را در تأسیساتی که برای مدیریت چنین سیستم هایی تجهیز نشده اند، پیچیده کند (۱۴، ۱۸). علاوه بر اینها، هنوز درک کاملی از مکانیزم های رنگرزی و تعاملات بین مواد رنگزا و الیاف در محیط  $scCO_2$  وجود ندارد. این فاصله دانشی می تواند بهینه سازی فرمولاسیون های رنگزا و فرآیندها را تحت تأثیر قرار دهد.

اجزای یک دستگاه رنگرزی با دی اکسید کربن فوق بحرانی ( $scCO_2$ ) و روند کار آن به گونه ای طراحی شده اند که رنگرزی کارآمد و مؤثر الیاف را با استفاده از  $scCO_2$  به عنوان حلال تسهیل کنند. در زیر، به بررسی اجزای کلیدی و فرآیند رنگرزی با  $scCO_2$  پرداخته می شود.

## ۳- اجزای کلیدی دستگاه رنگرزی با $scCO_2$

یک ماشین رنگرزی با دی اکسید کربن فوق بحرانی برای عملکرد مناسب و تکرار پذیری بالای نتایج شامل بخش های زیر باید باشد. شکل ۲ اجزای ضروری یک ماشین رنگرزی با  $scCO_2$  را نشان می دهد.

۱. تانک ذخیره  $CO_2$ : این تانک جایی است که دی اکسید کربن به صورت مایع ذخیره می شود. این تانک به گونه ای طراحی شده است که  $CO_2$  را تحت فشار بالا نگه دارد تا در حالت مایع باقی بماند تا زمانی که برای فرآیند رنگرزی نیاز باشد.
۲. پمپ فشرده سازی: این پمپ مسئول انتقال  $CO_2$  مایع از تانک ذخیره به محفظه رنگرزی است. این پمپ فشار  $CO_2$  را به سطوح مورد نیاز برای شرایط فوق بحرانی (معمولاً حدود ۳۰ مگاپاسکال) افزایش می دهد.
۳. سیستم گرمایش: سیستم گرمایش برای افزایش دمای  $CO_2$  به دمای مورد نظر برای رنگرزی (معمولاً بین ۸۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی گراد) استفاده می شود. این کار معمولاً با استفاده از یک مبدل حرارتی یا یک گرمکن الکتریکی انجام می شود.
۴. محفظه رنگرزی (اتوکلاو): محفظه رنگرزی یک اتاقک با فشار بالا است که در آن فرآیند رنگرزی انجام می شود. این محفظه به سیستم های کنترل دما و فشار مجهز است و می تواند پارچه و رنگزا را در طول فرآیند رنگرزی در خود نگه دارد.
۵. مخزن ماده رنگزا: این بخش، ماده رنگزا را در خود نگه می دارد. ماده رنگزا معمولاً در یک ظرف متخلخل قرار می گیرد که به  $CO_2$  فوق بحرانی اجازه می دهد از آن عبور کند و رنگزا را حل کند.
۶. پمپ گردش محلول: این پمپ  $CO_2$  را از محفظه رنگزا به داخل محفظه رنگرزی و برعکس می چرخاند و اطمینان حاصل می کند که رنگ به طور یکنواخت توزیع شده و پارچه به طور کامل با رنگ اشباع می شود.
۷. جدا کننده: پس از اتمام فرآیند رنگرزی، جداکننده برای کاهش فشار سیستم استفاده می شود و به  $CO_2$  اجازه می دهد به حالت گازی برگردد. این مرحله باعث می شود که رنگزا از محلول رسوب کند و جداسازی آن آسان تر شود.
۸. سیستم بازیافت: این سیستم، گاز  $CO_2$  و هر رنگ باقی مانده را جمع آوری می کند و کمک می کند که هر دو ماده برای استفاده های آینده بازیافت شوند.
۹. سیستم کنترل: یک سیستم کنترل کامپیوتری، دما، فشار و نرخ جریان را در طول فرآیند رنگرزی نظارت و تنظیم می کند و اطمینان حاصل می کند که شرایط بهینه حفظ شود (۱).



شکل ۲: نمای شماتیک یک دستگاه رنگریزی با دی اکسید کربن فوق بحرانی (۱)  
**Figure 2:** Schematic presentation of scCO<sub>2</sub> dyeing system

## ۴- روند کار فرآیند رنگریزی با scCO<sub>2</sub>

برای انجام رنگریزی با scCO<sub>2</sub> مراحل زیر به ترتیب انجام می شود.

۱. آماده سازی: پارچه آماده شده و در محفظه رنگریزی قرار می گیرد. ماده رنگزا نیز در مخزن مربوطه قرار می گیرد.
۲. فشرده سازی: پمپ فشرده سازی CO<sub>2</sub> مایع را از تانک ذخیره به محفظه رنگریزی منتقل می کند و فشار را به سطح مورد نیاز افزایش می دهد.
۳. گرمایش: سیستم گرمایش دمای CO<sub>2</sub> را به دمای مورد نظر برای رنگریزی افزایش می دهد تا به شرایط فوق بحرانی مدنظر برسد.
۴. حل شدن رنگ: CO<sub>2</sub> فوق بحرانی از ظرف رنگ عبور کرده و رنگ را حل کرده و به محفظه رنگریزی می برد.
۵. رنگریزی: پمپ گردش محلول، رنگزای حل شده در CO<sub>2</sub> را در محفظه رنگریزی و لابلای پارچه می چرخاند و اجازه می دهد که رنگ به داخل الیاف نفوذ کند.
۶. جداسازی: پس از اتمام زمان رنگریزی، فشار سیستم کاهش داده می شود و CO<sub>2</sub> به حالت گازی برمی گردد. رنگ رسوب می کند و جداسازی آن آسان تر می شود.
۷. بازیابی: جداساز گاز CO<sub>2</sub> و رنگزای باقی مانده را جمع آوری می کند که می تواند برای استفاده های آینده بازیافت شود.
۸. تمیز کردن: با گرداندن scCO<sub>2</sub> خالص در سیستم، همه اجزای سیستم تمیز می شود تا رنگزای باقی مانده را حذف کرده و اطمینان حاصل کند که تجهیزات برای چرخه بعدی آماده است (۱).

## ۵- مطالعات انجام شده بر روی رنگریزی الیاف مختلف با scCO<sub>2</sub>

مطالعات متعددی به بررسی رنگریزی الیاف مختلف طبیعی و مصنوعی و مخلوط آنها با استفاده از scCO<sub>2</sub> پرداخته اند. از بین الیاف متنوع، بیشترین مطالعات رنگریزی با scCO<sub>2</sub> بر روی الیاف پلی استر متمرکز شده اند. لذا، ابتدا به بررسی رنگریزی پلی لستر با این روش با جزئیات بیشتری پرداخته و سپس به سایر الیاف پرداخته خواهد شد.

### ۵-۱- رنگریزی الیاف پلی استر با دی اکسید کربن فوق بحرانی

#### ۵-۱-۱- رنگریزی الیاف پلی استر با دی اکسید کربن فوق بحرانی

کارایی رنگریزی پلی استر در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی (scCO<sub>2</sub>) به مجموعه ای منحصر به فرد از برهم کنش های فیزیکوشیمیایی میان سیال، رنگزا و بستر پلیمری بستگی دارد. پلی استر یک پلیمر نیمه بلوری با ساختار فشرده و آب گریز است که در دماهای پایین، نفوذپذیری کمی برای مولکول های رنگزا دارد. در روش های آبی متداول، دماهای بالا (معمولاً در حدود ۱۳۰ درجه سانتی گراد) برای ایجاد تحرک زنجیره های پلیمری و تسهیل نفوذ رنگ مورد نیاز است. با این حال، scCO<sub>2</sub> به عنوان عامل نرم کننده قوی برای پلی استر عمل می کند. مولکول های کوچک و غیر قطبی CO<sub>2</sub> به آسانی در ماتریس پلیمری نفوذ کرده، حجم آزاد بین زنجیره ها را افزایش داده و با تضعیف نیروهای

# مقاله پذیرفته شده

بین مولکولی باعث تورم الیاف می‌شوند (۶، ۱۰، ۲۲). این فرایند منجر به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) و بلورینگی الیاف می‌شود (۲۳). کاهش Tg مزیتی کلیدی در فرآیند  $\text{scCO}_2$  محسوب می‌شود؛ چراکه به زنجیره‌های پلیمری اجازه می‌دهد تا در دماهای پایین‌تری، معمولاً بین ۸۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، تحرک لازم برای نفوذ رنگ را داشته باشند. به‌عنوان نمونه، در برخی مطالعات، جذب رنگ در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در  $\text{scCO}_2$  با مقادیر جذب در محیط آبی در دمای ۱۲۰ درجه برابری می‌کند (۲۳، ۲۵). بدین ترتیب، با باز شدن ساختار الیاف در دماهای پایین‌تر، مولکول‌های رنگ‌زا می‌توانند از فاز سیال به نواحی آمورف الیاف مهاجرت کرده و با کاهش فشار به‌صورت فیزیکی درون آن‌ها به دام افتند. این سازوکار نه‌تنها دلیل نیاز کمتر به انرژی را توضیح می‌دهد، بلکه علت سرعت بالای رنگ‌رزی در این سامانه را نیز توجیه می‌کند (۲۲).

## ۲-۱-۵- سینتیک جذب و ویژگی‌های ترمودینامیکی

تحلیل‌های کمی جذب رنگ نشان می‌دهند که فرآیند جذب رنگ‌زاهای دیسپرس در الیاف پلی‌استر از محیط  $\text{scCO}_2$  دارای الگوی سینتیکی و ترمودینامیکی قابل پیش‌بینی است. تحقیقات نشان داده است که سینتیک جذب به‌خوبی با مدل شبه‌درجه دوم مطابقت دارد که نشان می‌دهد مرحله محدودکننده سرعت احتمالاً شامل برهم‌کنش‌هایی در سطح الیاف است و همبستگی مناسبی با داده‌های تجربی در دماهای مختلف دارد. حالت تعادل سامانه بسته به نوع رنگ و شرایط عملیاتی می‌تواند با ایزوترم‌های متفاوتی توصیف شود. در یکی از تحقیقات انجام شده، جذب رنگ‌زای دیسپرس نارنجی ۳۰ بر روی پلی‌استر در دمای  $95^\circ\text{C}$  و فشار 300 bar از مدل ایزوترم فروندلیش پیروی می‌کنند که خاص جذب بر سطوح ناهمگن است (۲۲)، در حالی که جذب رنگ‌زای دیسپرس نارنجی ۳ و دیسپرس قرمز ۱ مطابقت خوبی با مدل نرنست داشته است که در آن رابطه‌ای خطی بین غلظت رنگ در الیاف و سیال برقرار است (۵).

مطالعات ترمودینامیکی نیز ماهیت فرآیند را روشن‌تر کرده‌اند. اگرچه این ویژگی‌ها به رنگ و بستر بستگی دارد، برخی پژوهش‌ها جذب رنگ را گرماگیر ( $\Delta H^\circ > 0$ ) با افزایش مطلوب در دما توصیف کرده‌اند، مانند جذب رنگ‌زای دیسپرس نارنجی ۳۰ با  $\Delta H^\circ$  برابر  $63.36 \text{ kJ/mol}$  (۲۲). در مقابل، برخی دیگر فرآیند را گرماده ( $\Delta H^\circ < 0$ ) و با کاهش آنتروپی توصیف کرده‌اند که مشابه جذب در محیط آبی است (۵). با این حال، در همه موارد، تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) منفی بوده و نشان‌دهنده خودبخودی بودن جذب است. انرژی فعال‌سازی (Ea) ن برای رنگ‌زای دیسپرس نارنجی ۳۰، مقدار  $35.97$  کیلوژول بر مول اندازه‌گیری شده که بیانگر جذب بر پایه نیروهای فیزیکی مانند واندروالسی است نه پیوندهای کووالانسی (۲۲).

در حالی که ظرفیت بالای انتقال جرم  $\text{scCO}_2$  برای ورود رنگ به درون الیاف سودمند است، این خاصیت می‌تواند در برخی شرایط موجب استخراج رنگ تثبیت‌شده از داخل الیاف نیز شود (۱۹، ۲۶). این پدیده به‌ویژه برای رنگ‌هایی با حلالیت بالا در  $\text{scCO}_2$  دیده می‌شود، جایی که تعادل جذب ممکن است به‌سمت باقی ماندن رنگ در فاز سیال متمایل شود و در نتیجه مقدار نهایی رنگ تثبیت‌شده در الیاف کاهش یابد (۱۹). بنابراین، فرآیند رنگ‌رزی یک انتقال یک‌طرفه ساده نیست، بلکه نوعی تعادل پویای ترمودینامیکی است. قدرت حلالیت بالای  $\text{CO}_2$  در اینجا یک تیغ دولبه محسوب می‌شود. هدف، صرفاً افزایش حلالیت رنگ نیست، بلکه درک دقیق رفتار توزیع رنگ بین فاز سیال و الیاف برای حصول تثبیت مؤثر آن ضروری است. این ویژگی پویای تعادلی، مبنایی برای توسعه راهبردهای کنترل پیشرفته فرآیند به‌منظور بهینه‌سازی جذب و تثبیت رنگ در سامانه‌های صنعتی است.

در مطالعه‌ای که توسط Dai و همکاران انجام شده است، رفتار سینتیکی و سازگاری سه رنگ‌زای پرکاربرد دیسپرس آبی ۷۹ (DB 79)، دیسپرس قرمز ۱۶۷ (DR 167) و دیسپرس نارنجی ۳۰ (DO 30) در سیستم رنگ‌رزی با دی‌اکسید کربن فوق‌بحرانی بررسی شده است. این پژوهش به دلیل محدودیت در مطالعات مربوط به سازگاری رنگ‌زاهای درک ناکافی از مکانیسم‌های برهمکنش آن‌ها در رنگ‌رزی با سیالات فوق‌بحرانی، که از پذیرش گسترده صنعتی این فناوری بدون آب جلوگیری کرده است، از اهمیت بالایی برخوردار است. تحلیل مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم نشان داد که معادله سینتیکی شبه‌مرتب دوم به طور دقیق‌تری فرایند جذب این رنگ‌زاهای در رنگ‌رزی پلی‌استر با دی‌اکسید کربن فوق‌بحرانی توصیف می‌کند. این یافته دلالت بر آن دارد که جذب شیمیایی نقش مهمی در فرایند رنگ‌رزی ایفا می‌کند و برهمکنش‌های شیمیایی قوی (مانند پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی) بین مولکول‌های رنگ‌زا و سطح الیاف پلی‌استر وجود دارد که مرحله محدودکننده سرعت در فرایند جذب به شمار می‌آید. همچنین مشخص شد که در فرایند جذب، مقاومت مشخصی وجود دارد که مستلزم غلبه مولکول‌های رنگ‌زا بر موانع انرژی برای رسیدن و جذب بر سطح الیاف است. افزایش دما منجر به کاهش زمان نیمه‌رنگ‌رزی و افزایش ثابت‌های نرخ سینتیکی ( $k_1$  و  $k_2$ ) می‌شود که نشان‌دهنده افزایش سرعت جذب رنگ‌زا بر سطح و درون الیاف در زمان کوتاه‌تر است، زیرا با افزایش دما، انبساط الیاف و حرکت حرارتی مولکول‌های رنگ‌زا شدت می‌یابد (۲۷).

برای توصیف فرایند نفوذ رنگ‌زا در الیاف، از معادله هیل استفاده شد و ضریب نفوذ ظاهری رنگ‌زاهای مختلف محاسبه گردید. ترتیب سهولت نفوذ رنگ‌زاهای در محیط رنگ‌رزی دی‌اکسید کربن فوق‌بحرانی در دماهای مختلف تفاوت‌هایی را نشان داد: در دمای  $343.15$  کلوین،  $\text{DR 167} > \text{DO 30} > \text{DB 79}$  بود، در حالی که در دماهای  $373.15$  کلوین و  $383.15$  کلوین،  $\text{DO 30} > \text{DR 167} > \text{DB 79}$  مشاهده شد. علاوه بر این، انرژی فعال‌سازی نفوذ ظاهری نیز محاسبه شد که یک سد انرژی برای حرکت نفوذی مولکول‌های رنگ‌زا به شمار می‌رود. ترتیب سهولت غلبه بر این سد انرژی  $\text{DR 167} < \text{DO 30} < \text{DB 79}$  بود که با نتایج ضریب نفوذ ظاهری در دمای  $343.15$  کلوین همخوانی دارد.

شایان ذکر است که حلالیت رنگزها در دی اکسید کربن فوق بحرانی نیز بر این فرایند تأثیرگذار است و ترتیب حلالیت سه رنگزای مورد مطالعه  $DR\ 167 > DB\ 79 > DO\ 30$  گزارش شده است. در آزمایش های تطابق رنگ با ترکیب های دوتایی و سه تایی DB 79, DR 167 و DO 30, نتایج نشان داد که جذب رنگزها مطابق با نسبت های غلظت اولیه صورت گرفت. این امر سازگاری عالی این سه رنگزا را تأیید می کند. همچنین، ثبات رنگی نمونه های رنگرزی شده (در برابر شستشو و سایش) نیز در سطح ۴ یا بالاتر قرار داشت که استانداردهای تجاری را برآورده می کند (۲۷).

### ۳-۱-۵- بهینه سازی پارامترهای فرآیند برای افزایش بازده و کیفیت رنگ

**تعامل دما و فشار:** کیفیت و کارایی رنگرزی در محیط  $scCO_2$  تحت تأثیر رابطه ای پیچیده و متقابل بین دما و فشار قرار دارد. این دو پارامتر ترمودینامیکی به طور مستقیم چگالی و قدرت حلالیت  $CO_2$  و همچنین وضعیت فیزیکی الیاف پلی استر را کنترل می کنند؛ بنابراین کنترل دقیق آن ها برای دستیابی به بازده رنگی مطلوب (K/S) ضروری است (۲۸, ۲۹).

فشار یکی از عوامل اصلی تعیین کننده چگالی  $scCO_2$  است. با افزایش فشار در دمای ثابت، چگالی سیال افزایش یافته و توانایی آن در حل رنگزهای دیسپرس بیشتر می شود (۷, ۱۰, ۳۰). این افزایش در غلظت رنگ در فاز سیال، شیب غلظت میان سیال و الیاف را تقویت کرده و در نتیجه باعث جذب بیشتر رنگ و افزایش مقدار K/S می گردد. با این حال، این روند تا نقطه ای ادامه دارد و پس از حدود ۲۰ تا ۲۵ مگاپاسکال، افزایش بیشتر فشار اثر افزایشی چندانی نخواهد داشت یا حتی ممکن است نتیجه معکوس داشته باشد. این حالت اشباع زمانی رخ می دهد که حلالیت بسیار بالای رنگ موجب شود که رنگ در فاز سیال باقی مانده و به اندازه کافی جذب الیاف نشود (۱۰, ۱۴, ۱۹, ۲۵).

دما نیز تأثیر دوگانه ای دارد. از یک سو، افزایش دما بالاتر از Tg باعث نرم شدن الیاف پلی استر (معمولاً بالاتر از ۱۱۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی گراد) شده و برای افزایش تحرک زنجیره های مولکولی پلی استر ضروری است. این افزایش تحرک، حجم آزاد درون الیاف را افزایش داده و نفوذ رنگ را تسهیل می کند (۱۰, ۱۴, ۳۱). از سوی دیگر، در فشار ثابت، افزایش دما باعث کاهش چگالی  $scCO_2$  و در نتیجه کاهش حلالیت رنگ می شود؛ پدیده ای که به نام تبخیر معکوس شناخته می شود (۲۲). بنابراین، شرایط بهینه فرآیند باید به گونه ای تنظیم شود که دما به اندازه کافی بالا باشد تا ساختار الیاف را باز کند، در حالی که فشار نیز به اندازه ای باشد که حلالیت مناسب رنگ حفظ شود. به عنوان مثال، شرایط بهینه برای رنگرزی دکمه های لباس از جنس پلی استر با رنگزای دیسپرس قرمز ۲۲ دمای ۱۲۰ درجه و فشار ۱۲ مگاپاسکال، و برای پارچه پلی استر با رنگدانه طبیعی کورکومین دمای ۱۲۰ درجه و فشار ۲۵ مگاپاسکال گزارش شده است (۶, ۷).

**تأثیر غلظت رنگ و زمان فرآیند:** غلظت رنگ و مدت زمان فرآیند نیز از عوامل مؤثر بر عملکرد رنگرزی در  $scCO_2$  هستند. بازده رنگی با افزایش غلظت رنگ (بر حسب درصد نسبت به وزن پارچه (owf/))، به صورت تقریباً خطی افزایش می یابد تا زمانی که محل های جذب الیاف به حالت اشباع برسند. این نقطه اشباع معمولاً در بازه ۲٫۵ تا ۵ درصد وزنی مشاهده می شود و افزایش بیشتر غلظت اثر چشمگیری بر عمق رنگ ندارد (۴, ۱۰, ۳۰). در برخی سامانه ها مانند رنگرزی با کورکومین، اشباع حتی در غلظت های ۰٫۷۵ % owf نیز قابل دستیابی است (۳۲).

یکی از مهم ترین مزایای فرآیند  $scCO_2$ ، سرعت بالای رنگرزی آن است. به دلیل گرانشی پایین و ضریب نفوذ بالای سیال فوق بحرانی، تعادل رنگرزی معمولاً در مدت ۳۰ تا ۶۰ دقیقه حاصل می شود که بسیار سریع تر از زمان های مورد نیاز در رنگرزی آبی به روش معمول است. این ویژگی نه تنها مصرف انرژی را کاهش می دهد، بلکه ظرفیت تولید را نیز بهبود می بخشد. با این حال، تأثیرات متقابل میان دما، فشار، حلالیت رنگ و برهم کنش با الیاف به گونه ای است که شرایط بهینه برای هر رنگ خاص باید به صورت جداگانه تعیین شود. هر رنگ دیسپرس، با ساختار مولکولی منحصر به فرد خود، پنجره بهینه فرآیند مشخصی در نمودار فاز دما-فشار دارد. کار خارج از این محدوده می تواند به کاهش بازده رنگ یا تثبیت ضعیف آن منجر شود. بنابراین، پیاده سازی موفق فرآیند در مقیاس صنعتی نیازمند رویکردی نظام مند و اختصاصی برای هر رنگ است تا توازن میان پدیده های فیزیکی به دقت حفظ شده و کارایی فرآیند به حداکثر برسد (۶, ۱۰, ۲۵, ۳۰).

### ۴-۱-۵- عملکرد رنگزهای دیسپرس و چالش تطبیق رنگ

سیستم رنگرزی به وسیله  $scCO_2$  سازگاری گسترده ای با طیف متنوعی از رنگزهای دیسپرس تجاری و سنتز شده جدید، از جمله مشتقات آزو، آنتراکینون و پیرازول نشان داده است (۴, ۲۵, ۳۳). این تطابق برای دستیابی به دامنه وسیعی از رنگ ها در تولید صنعتی بسیار حیاتی است. توانایی در تطبیق دقیق و تکرارپذیر رنگ از طریق ترکیب رنگزها در یک حمام رنگرزی  $scCO_2$ ، نیازمند انتخاب رنگزهای سازگار با رفتار رنگرزی مشابه است. رنگزهایی سازگار تلقی می شوند که دارای منحنی های سرعت رنگرزی و خصوصیات تجمع رنگی مشابه باشند. در این حالت، رنگزها با نرخ مشابهی جذب الیاف شده و رنگ نهایی پایدار و یکنواخت باقی می ماند. مطالعات نشان داده اند که با انتخاب مناسب رنگزهای دیسپرس سازگار، می توان طیفی از رنگ های پیچیده و تجاری از جمله مشکی، آبی تیره و بنفش تیره را در یک مرحله رنگرزی دستیابی پذیر و تکرارپذیر کرد (۱۱).

## ۵-۱-۵- کاربرد بدون دندان رنگزهای طبیعی برای منسوجات چندمنظوره

یکی از نوآوری‌های قابل توجه در این حوزه، کاربرد رنگزهای طبیعی برای الیاف مصنوعی مانند پلی‌استر در محیط  $\text{scCO}_2$  است. در رنگری به روش معمول در محیط آبی، تثبیت مناسب رنگ‌های طبیعی روی الیاف مصنوعی به‌سختی انجام می‌شود و اغلب نیازمند دندان‌های فلزی است که معمولاً سمی بوده و بار زیست‌محیطی فرآیند را افزایش می‌دهند (۳۲). با این حال،  $\text{scCO}_2$  امکان کاربرد رنگزهای طبیعی مانند کورکومین و روناس را بدون نیاز به دندان‌های شیمیایی فراهم کرده است (۷، ۳۲، ۳۴، ۳۵). ماهیت آب‌گریز این رنگزها و وزن مولکولی مناسب آن‌ها سبب می‌شود تا در محیط غیرقطبی  $\text{scCO}_2$  مانند رنگزهای دیسپرس عمل کرده و به‌راحتی در الیاف پلی‌استر نفوذ و تثبیت یابند (۳۶). در تحقیقات انجام شده توسط حاجی و همکاران، رنگری پارچه پلی‌استر با رنگزای طبیعی روناس با استفاده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی انجام شد و با استفاده از بهینه سازی به روش رویه پاسخ، شرایط بهینه رنگری را دمای ۱۱۸ درجه سانتی‌گراد، فشار ۲۰ مگاپاسکال و زمان ۷۳ دقیقه تعیین کردند که در این میان، دما بیشترین تأثیر را بر قدرت رنگی داشت. علاوه بر این، با استفاده از هوش مصنوعی، مدل‌های شبکه عصبی (ANN) و فازی-عصبی (ANFIS) را برای پیش‌بینی دقیق قدرت رنگی با خطای کمتر از ۳ درصد توسعه دادند (۳۴، ۳۵).

این تحول، قابلیت‌های رنگری با کمک  $\text{scCO}_2$  را از یک فرآیند صرفاً رنگ‌دهی به بستری برای تولید منسوجات چندمنظوره و با ارزش افزوده بالا ارتقا داده است. به‌عنوان مثال، پارچه‌های پلی‌استری رنگری‌شده با کورکومین نه تنها دارای رنگ طبیعی و زنده هستند، بلکه به‌دلیل ساختار فنولی این رنگز، از خواص عملکردی مانند محافظت در برابر اشعه فرابنفش ( $\text{UPF} > 35$ )، فعالیت آنتی‌اکسیدانی و خاصیت ضدباکتریایی برخوردارند (۳۲). همچنین رنگزهای سنتزی فعال نظیر مشتقات هیدرازونو پروپان‌نیتریل نیز با موفقیت در محیط  $\text{scCO}_2$  بر پلی‌استر تثبیت شده‌اند و علاوه بر رنگ‌دهی، خواص ضد میکروبی پایدار نیز ایجاد کرده‌اند (۳۷). این قابلیت همزمان در ایجاد رنگ و عملکرد،  $\text{scCO}_2$  را نه تنها به جایگزینی سبز برای رنگری آبی، بلکه به فناوری توانمندساز در طراحی منسوجات با عملکرد چندگانه نوین تبدیل کرده است.

## ۵-۲- رنگری الیاف نایلون (پلی‌آمید)

کاربرد  $\text{scCO}_2$  تنها به پلی‌استر محدود نمی‌شود. کارآیی رنگری در محیط دی‌اکسید کربن فوق بحرانی ( $\text{scCO}_2$ ) به میزان انحلال‌پذیری رنگزها در این سیال بستگی دارد. با توجه به ماهیت غیرقطبی  $\text{scCO}_2$ ، رنگزهای دیسپرس که ذاتاً آب‌گریز هستند، از انحلال‌پذیری مناسبی برخوردار بوده و برای رنگری نایلون مناسب می‌باشند (۳۸). مطالعات گسترده‌ای در زمینه رنگری الیاف پلی‌آمید، به‌ویژه نایلون ۶ با رنگزهای دیسپرس در این محیط صورت گرفته است. بررسی‌ها نشان داده‌اند که رنگزهای جدید سنتز شده مانند مشتقات پیرازول و ۲-اکسو استو هیدرازونوئیل سیانید می‌توانند با قدرت رنگی بالا و خواص ثبات رنگ مناسب، نایلون ۶ را در محیط  $\text{scCO}_2$  رنگری کنند. مکانیسم رنگری در این حالت به تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان مولکول‌های رنگز و گروه‌های فعال در نایلون نسبت داده می‌شود. مشابه با پلی‌استر، بازده رنگ در نایلون ۶ نیز به دما و فشار وابسته است و با افزایش این پارامترها، به‌دلیل افزایش چگالی  $\text{CO}_2$  و انعطاف‌پذیری زنجیره‌های نایلون، مقدار K/S افزایش می‌یابد. نتایج معمولاً نشان می‌دهند که عملکرد رنگری در  $\text{scCO}_2$  نسبت به روش آبی برتر بوده و تثبیت رنگ نیز بهبود یافته است (۳۰، ۳۳).

مطالعات انجام‌شده با استفاده از رنگزهای دیسپرس سنتز شده جدید، نظیر مشتقات پیرازول و ۲-اکسو استو هیدرازونوئیل سیانید، نشان داده‌اند که رنگری پارچه‌های نایلون ۶ در محیط دی‌اکسید کربن فوق بحرانی ( $\text{scCO}_2$ ) با قدرت رنگ‌زایی بالا و خواص ثبات بسیار مطلوب امکان‌پذیر است. مشابه با پلی‌استر، قدرت رنگ‌زایی نایلون نیز به شدت به پارامترهای فرآیندی وابسته است؛ به‌طوری که با افزایش دما، انعطاف‌پذیری زنجیره‌های مولکولی نایلون افزایش یافته و با افزایش فشار، چگالی و قدرت حلالیت  $\text{scCO}_2$  بالا می‌رود و منجر به افزایش مقادیر K/S می‌شود. فرآیند رنگری نایلون در محیط  $\text{scCO}_2$  در مقایسه با روش‌های مرسوم آبی، اغلب برتری چشمگیری دارد و باعث دستیابی به قدرت رنگ‌زایی بالاتر و تثبیت رنگز بسیار مطلوب‌تر می‌شود (۳۰، ۳۳).

مطالعات متعددی انواع رنگزها از جمله رنگزهای دیسپرس آزو و آنتراکینون را مورد بررسی قرار داده‌اند که نتایج آن‌ها نشان‌دهنده قدرت رنگی مطلوب این رنگزها بر روی پارچه‌های نایلون ۶۶ است (۳۹). بازده رنگری به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر پارامترهای فرآیندی نظیر دما، فشار و زمان قرار دارد و شرایط بهینه معمولاً در دمای حدود ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و فشارهای بین ۱۸ تا ۲۵ مگاپاسکال حاصل می‌شود که موجب افزایش انحلال‌پذیری رنگز و تورم الیاف شده و جذب رنگ را تسهیل می‌نماید (۴۰، ۴۱). افزایش زمان رنگری به‌طور معمول موجب ارتقاء قدرت رنگی می‌شود، هرچند حرارت‌دهی طولانی مدت می‌تواند به تجزیه رنگز منجر گردد (۴۲).

به‌منظور ارتقاء ثبات رنگری، به‌ویژه در برابر شستشو، پژوهشگران تمرکز خود را بر توسعه رنگزهای راکتیو معطوف کرده‌اند. طراحی و تولید رنگزهای دیسپرس-راکتیو و رنگزهای راکتیو آب‌گریز از پیشرفت‌های کلیدی در این زمینه به‌شمار می‌آید. این رنگزها دارای گروه‌های عاملی راکتیوی نظیر وینیل‌سولفون یا کلروتری‌آزین هستند که قادر به ایجاد پیوند کووالانسی با گروه‌های آمین انتهایی زنجیره‌های پلیمری نایلون می‌باشند (۳۸، ۴۱). این نوع تثبیت کووالانسی موجب بهبود چشمگیر ثبات شستشو تا درجه ۴-۵ و دستیابی به درصد‌های بالای تثبیت رنگ، گاه فراتر از ۹۰٪ می‌شود. به‌عنوان مثال، رنگزهای دیسپرس راکتیو مبتنی بر تری‌سیانوپیرولیدون قابلیت جذب بالا و ثبات‌های

مطلوبی را بر روی منسوجات نایلونی و پنبه‌ای در محیط  $\text{scCO}_2$  نشان داده‌اند. همچنین، رنگزاهای آنتراکینونی دارای گروه‌های راکتیو کاربامات و اپوکسید با تشکیل پیوندهای پایدار اتری و آمیدی با نایلون، ویژگی‌های ثابتی بسیار مناسبی را ارائه می‌دهند. خواص ثابتی منسوجات نایلونی رنگرزی شده در محیط  $\text{scCO}_2$  به‌طور کلی مطلوب گزارش شده است. ثبات شستشو و سایش معمولاً در سطوح بسیار خوبی قرار دارد، به‌ویژه هنگامی که از رنگزاهای راکتیو استفاده می‌شود. با این حال، ثبات نوری همچنان چالشی جدی به‌شمار می‌آید و به شدت به ساختار شیمیایی رنگزای بستگی دارد. رنگزاهای آنتراکینونی در مقایسه با برخی رنگزاهای آزو ثبات نوری بهتری از خود نشان داده‌اند (۳۹، ۴۳، ۴۴). فرآیند شستشوی پس از رنگرزی با استفاده از  $\text{scCO}_2$  تازه می‌تواند رنگزاهای تثبیت‌نشده را به‌طور مؤثری حذف نموده و موجب بهبود درجه‌بندی‌های ثابتی گردد. اگرچه این فرآیند از پتانسیل بالایی برخوردار است، چالش‌هایی همچون دستیابی به ثبات نوری یکنواخت و توسعه طیف گسترده‌تری از رنگزاهای راکتیو مناسب برای کاربردهای تجاری همچنان پابرجا می‌باشد (۴۰).

## ۳-۵- رنگرزی الیاف اکریلیک

الیاف اکریلیک با وجود کاربرد گسترده، به دلیل آب‌گریزی شدید، تمایل پایین به جذب رنگ و ساختار مولکولی فشرده، رنگرزی دشواری دارند. در سامانه‌های آبی، این الیاف معمولاً از طریق مکانیسم تبادل یونی با رنگزاهای کاتیونیک (بازیک) رنگرزی می‌شوند؛ فرآیندی که می‌تواند منجر به رنگرزی نایکنواخت شده و نیازمند استفاده از عوامل یکنواخت‌کننده مانند ریتاردرها است، که در نهایت پیچیدگی تصفیه پساب را افزایش می‌دهد (۴۵). دی‌اکسید کربن فوق بحرانی ( $\text{scCO}_2$ ) به عنوان جایگزینی بدون آب مطرح شده و تحقیقات دو مسیر اصلی را برای رنگرزی الیاف اکریلیک در این محیط بررسی کرده‌اند: استفاده از رنگزاهای دیسپرس و تطبیق استفاده از رنگزاهای بازیک. کاربرد رنگزاهای دیسپرس در محیط  $\text{scCO}_2$  به عنوان راهکاری مؤثر اثبات شده است. در یکی از تحقیقات، استفاده از رنگزای دیسپرس قرمز ۶۰ بر روی الیاف اکریلیک در مقیاس صنعتی، نتایج رنگرزی بسیار مطلوبی را با قدرت رنگ‌زایی بالا (مقادیر قدرت رنگی تا ۶،۱۴) و ثبات‌های شستشویی، سایشی و نوری خوب به همراه داشت. شرایط بهینه برای این فرآیند دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، فشار ۲۶ مگاپاسکال و زمان ۶۰ دقیقه تعیین شد (۴۵). جالب توجه اینکه پلیمر اکریلیک را می‌توان در دماهایی بسیار پایین نیز رنگرزی نمود. به‌عنوان مثال، دکمه‌های اکریلیکی با رنگزای دیسپرس قرمز ۲۲ در دمای ۵۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۴ مگاپاسکال با موفقیت رنگرزی شدند و دما به عنوان مهم‌ترین عامل تأثیرگذار شناخته شد. رنگرزی در این دماهای پایین به دلیل تمایل بین رنگزای دیسپرس و گروه‌های کربونیلی موجود در پلیمر اکریلیک امکان پذیر شده است (۶).

برای غلبه بر نامحلول بودن رنگزاهای یونی بازی در محیط غیرقطبی  $\text{scCO}_2$ ، رویکردی نوآورانه با استفاده از میسل معکوس به کار گرفته شده است. در این روش، سطح فعالی مانند آمونیوم کربوکسیلات پرفلوئوروپلی‌اتر برای ایجاد میسل‌های معکوس در سیال  $\text{scCO}_2$  استفاده شده است. این میسل‌ها قادرند رنگزاهای یونی بازیک مانند رنگزای بازیک آبی ۴۷ را در بخش داخلی آب‌دوست خود حل کرده و یک محیط غنی از پروتون فراهم کنند که جذب رنگ به الیاف اکریلیک را تسهیل می‌نماید. این تکنیک با موفقیت رنگرزی یونی متداول الیاف اکریلیک را در محیط بدون آب  $\text{scCO}_2$  امکان پذیر کرده و بدون نیاز به اسیدها یا ریتاردرهای سنتی، رنگرزی مطلوبی را حاصل می‌کند (۴۶).

## ۴-۵- رنگرزی الیاف استات سلولز

کاربرد رنگرزی در محیط دی‌اکسید کربن فوق بحرانی با موفقیت به استات سلولز (CA)، پلیمر نیمه‌مصنوعی مشتق شده از سلولز، نیز گسترش یافته است. به دلیل ماهیت آب‌گریز، استات سلولز در آب به‌طور قابل‌توجهی متورم نمی‌شود که این امر فرآیند رنگرزی آبی را با چالش مواجه می‌سازد. با این حال،  $\text{scCO}_2$  به‌عنوان یک عامل نرم‌کننده مؤثر برای استات سلولز عمل کرده و ساختار الیاف را برای نفوذ مولکول‌های رنگزای بازتر می‌کند و نیاز به استفاده از عوامل دیسپرس‌کننده را حذف می‌نماید (۴۷). مطالعات مقایسه‌ای نشان داده‌اند که رنگرزی دی‌استات سلولز در محیط  $\text{scCO}_2$  نسبت به روش‌های رایج آبی، قدرت رنگ‌زایی بسیار بالاتر و خواص ثبات بهتری ارائه می‌دهد. در این تحقیق، رنگرزی پارچه‌های استات سلولز بطور موفقیت‌آمیز در مقیاس نیمه‌صنعتی با استفاده از رنگزاهای دیسپرس در شرایطی نظیر دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۲۵ مگاپاسکال انجام شده است و ثبات‌های شستشویی، سایشی و لکه‌گذاری مطلوبی به دست آمده است (۴۸). نوآوری‌های بیشتر نشان داده‌اند که با استفاده از شتاب‌دهنده‌ها یا کریرها، می‌توان دمای رنگرزی را به‌طور چشمگیری کاهش داد؛ به‌عنوان مثال، افزودن اسید سالیسیلیک امکان رنگرزی مؤثر دی‌استات سلولز را در دماهای ۶۰ تا ۸۵ درجه سلسیوس فراهم ساخته است که ضمن دستیابی به قدرت رنگ‌زایی بالا و ثبات‌های عالی، صرفه‌جویی قابل‌توجهی در مصرف انرژی به همراه دارد (۴۹). این فناوری همچنین با رنگ‌های طبیعی سازگار است؛ به‌طوری که رنگرزی موفق استات سلولز با آلزارین در محیط  $\text{scCO}_2$  انجام شده و قدرت رنگی و ثبات مالشی خوبی (هم‌ارز روش رنگرزی در محیط آبی) حاصل شده است، هرچند که ثبات نوری این ترکیب رنگ-الیاف در محیط  $\text{scCO}_2$  ضعیف‌تر از محیط آبی گزارش شده است (۴۷).

## ۵-۵- رنگرزی الیاف پلی‌فینی

# مقاله پذیرفته شده

رنگریزی الیاف پلی الفینی نظیر پلی پروپیلن (PP) و پلی اتیلن با وزن ملکولی بسیار بالا (UHMWPE) به دلیل ساختار آلیفاتیک کاملاً غیرقطبی، بلورینگی بالا و فقدان کامل گروه‌های عاملی برای جذب رنگزا، به‌مراتب دشوارتر از پلی استر است (۵۰-۵۲). رنگریزی آبی الیاف پلی الفین اصلاح‌نشده عملاً غیرممکن است و اصلاحات ساختاری جهت بهبود قابلیت رنگریزی اغلب موجب تضعیف خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب این الیاف می‌شود (۵۳). دی‌اکسید کربن فوق بحرانی به‌عنوان محیطی بسیار مؤثر برای این کاربرد مطرح شده است؛ زیرا می‌تواند ماتریس پلیمری را نرم کرده و با افزایش تحرک زنجیره‌های مولکولی، امکان نفوذ مولکول‌های رنگ به درون الیاف را بدون نیاز به اصلاح الیاف فراهم آورد (۴۱). مطالعات نشان داده‌اند که در رنگریزی پلی پروپیلن اصلاح‌نشده در محیط  $\text{scCO}_2$ ، قدرت رنگی به‌مراتب بالاتری نسبت به روش‌های آبی حاصل می‌شود، بدون آنکه آسیبی به ساختار الیاف وارد شود (۴۱، ۵۲). رنگریزی موفق پلی پروپیلن در محیط  $\text{scCO}_2$  نیازمند رنگزاهای دیسپرس با آب‌گریزی بسیار بالا و ماهیت آلیفاتیک قوی است (۵۰). انواع مختلفی از رنگزاهای سنتزی شامل هیدرازونوپروپانونیتیل، آزوپیرازول و رنگزاهای دیسپرس آزو با واحد نفتالینی عملکرد بسیار مطلوبی از خود نشان داده و سایه‌های تیره با ثبات‌های بسیار خوب تا عالی نسبت به شستشو، سایش و نور حاصل کرده‌اند (۵۲-۵۴). این فناوری همچنین امکان رنگریزی و تکمیل همزمان پلی پروپیلن، نظیر ایجاد خواص آنتی‌باکتریال پایدار را فراهم می‌سازد (۵۱). برای پلی‌الفین‌های پیشرفته‌ای مانند UHMWPE با بلورینگی بسیار بالا ( $< ۸۵\%$ )، استراتژی نوینی شامل رنگریزی الیاف به‌صورت نوریس (as-spun) پیش از فرایند کشش، در محیط  $\text{scCO}_2$  به کار گرفته شده است. این رویکرد باعث می‌شود که مولکول‌های رنگ در نواحی آمورف پیش از تشکیل ساختار کریستالی با آرایش بالا به دام افتاده و رنگریزی مطلوبی بدون تأثیر منفی بر خواص مکانیکی نهایی الیاف باکارایی بالا حاصل گردد (۵۵). در مقابل، رنگریزی الیاف UHMWPE کشیده‌شده، حتی با استفاده از حلال کمکی نظیر دکالین جهت تورم الیاف، می‌تواند منجر به کاهش بلورینگی و در نتیجه کاهش استحکام کششی شود (۵۶).

## ۵-۶- رنگریزی الیاف سلولزی

کاربرد رنگریزی در محیط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی برای الیاف سلولزی نظیر پنبه با چالش‌های بیشتری مواجه است؛ زیرا بلورینگی بالا و آب‌دوستی این الیاف در تضاد با ماهیت غیرقطبی محیط رنگریزی قرار دارد (۵۷، ۵۸). عدم توانایی  $\text{scCO}_2$  در تورم الیاف پنبه و شکستن پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی گسترده موجود در ساختار آن، به‌شدت نفوذ رنگزا و دسترسی به سایت‌های واکنشی را محدود می‌کند (۵۹). در نتیجه، رنگریزی مستقیم پنبه اصلاح‌نشده با رنگزاهای دیسپرس در محیط  $\text{scCO}_2$  منجر به جذب و تثبیت ضعیف رنگ می‌شود. برای رفع این محدودیت‌ها، راهکارهای مختلفی توسعه یافته‌اند که عمدتاً بر آماده‌سازی قبل رنگریزی الیاف و طراحی رنگزاهای ویژه متمرکز هستند (۶۰).

آماده‌سازی الیاف پیش از رنگریزی یکی از روش‌های رایج بهبود رنگ‌پذیری محسوب می‌شود. استفاده از عوامل متورم‌کننده نظیر پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) که با سلولز پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند، مانع از جمع‌شدگی کامل الیاف در محیط  $\text{scCO}_2$  شده و دسترسی رنگزاها به ساختار الیاف را افزایش می‌دهد (۶۱-۶۳). اصلاح شیمیایی نظیر بنزویلاسیون نیز با وارد نمودن گروه‌های آب‌گریز به زنجیره سلولزی، تمایل الیاف را به جذب رنگزاهای دیسپرس افزایش می‌دهد (۶۰). استراتژی دیگر، توسعه رنگزاهای دیسپرس-راکتیو ویژه است که یک کروموفور دیسپرس محلول در  $\text{scCO}_2$  را با گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر (نظیر وینیل‌سولفون، فلوئورتری‌آزین، دی‌کلروتری‌آزین) ترکیب نموده و امکان تشکیل پیوند کووالانسی با گروه‌های هیدروکسیل سلولز را فراهم می‌آورد (۵۷، ۶۴، ۶۵). تثبیت این رنگزاها اغلب نیازمند استفاده از عوامل کمکی نظیر بازهای آلی (مانند  $\alpha$ -پیکولین) یا عوامل تورم‌دهنده (مانند دی‌سدیم ادات) برای کانالیز واکنش بین رنگزا و الیاف می‌باشد (۶۶، ۶۷). همچنین، وجود مقدار اندکی رطوبت در محیط  $\text{scCO}_2$  به‌عنوان عامل نرم‌کننده جهت تورم الیاف پنبه و اصلاح‌کننده قطبیت محیط آب‌گریز، نقش مؤثری در افزایش قدرت رنگی ایفا می‌کند (۶۸). در سال‌های اخیر، استراتژی‌های نوینی برای رنگریزی مخلوط‌های پلی‌استر/پنبه مطرح شده که در آن‌ها از هم‌حلال‌هایی نظیر دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و اتانول جهت حل نمودن رنگزاهای دیسپرس و راکتیو استفاده می‌شود؛ سپس این رنگزاها روی پارچه اعمال شده و در محیط  $\text{scCO}_2$  تثبیت می‌گردند که منجر به تثبیت رنگ بالا، خواص ثباتی مطلوب و حداقل اثرات زیست‌محیطی می‌شود (۲۶، ۶۹). این پیشرفت‌ها زمینه موفقیت‌آمیز و پایدار رنگریزی پنبه در محیط  $\text{scCO}_2$  را با قدرت رنگی و ثبات‌های مناسب فراهم ساخته است (۷۰، ۷۱). با وجود پتانسیل بالای این فرآیند، چالش‌هایی نظیر دستیابی به ثبات نوری مناسب، رنگریزی یکنواخت و توسعه دامنه گسترده‌تری از رنگزاهای راکتیو مناسب برای کاربردهای تجاری همچنان پابرجاست.

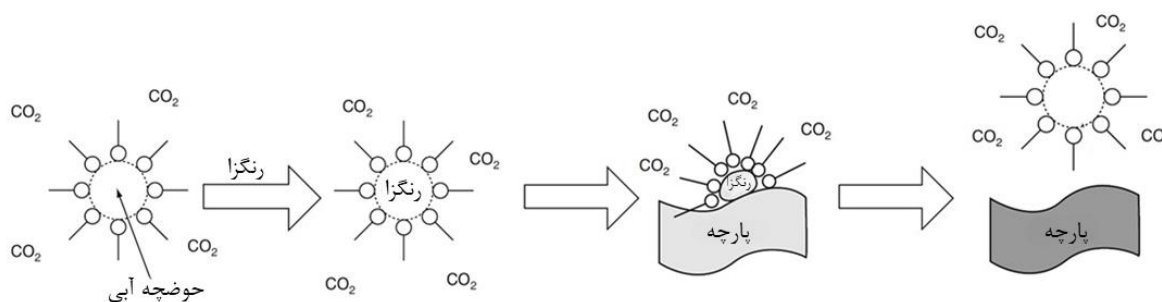
## ۵-۷- رنگریزی الیاف پروتئینی

رنگریزی الیاف پروتئینی نظیر پشم و ابریشم در محیط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی با موفقیت انجام شده و به‌عنوان یک روش جایگزین برای رنگریزی بدون آب، مورد توجه است. برخلاف الیاف سلولزی، الیاف پروتئینی دارای گروه‌های نوکلئوفیل قوی آمین هستند که توانایی واکنش‌پذیری بالایی با رنگزاهای مناسب دارند. کلید موفقیت در این فرآیند، استفاده از رنگزاهایی است که هم در  $\text{scCO}_2$  محلول بوده و هم توانایی ایجاد پیوندهای پایدار با الیاف را داشته باشند. در این راستا، رنگزاهای دیسپرس-راکتیو دارای گروه‌هایی نظیر وینیل‌سولفون، ۲-برومواکرلیک اسید یا دی‌کلروتری‌آزین توسعه یافته‌اند که می‌توانند با گروه‌های آمین موجود در الیاف پروتئینی پیوند کووالانسی برقرار

کنند و موجب تثبیت بالای رنگزا (اغلب بیش از ۹۰٪) و ثبات شستشویی و سایشی عالی (در حد درجه ۴-۵ یا بیشتر) شوند (۷۲-۷۴). همچنین، رنگرزی با رنگزاهای دندانه‌ای نیز برای پشم در محیط  $\text{scCO}_2$  تطبیق یافته است که در آن از رنگزاهای دندانه‌ای محلول در  $\text{scCO}_2$  برای ایجاد کمپلکس‌های پایدار با الیاف دندانه داده شده استفاده شده و ثبات شستشویی مطلوبی حاصل گردیده است. در این تحقیق ابتدا الیاف با دندانه‌های فلزی در محیط آبی دندانه داده شده و سپس رنگرزی در محیط  $\text{scCO}_2$  انجام شده است (۷۵).

نقش آب در رنگرزی الیاف پروتئینی در محیط  $\text{scCO}_2$  بسیار حیاتی گزارش شده است، چرا که به‌عنوان عامل متورم کننده موجب گسستن پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و افزایش دسترسی به سایت‌های واکنشی می‌شود. رنگرزی بهینه پشم و ابریشم زمانی حاصل می‌شود که هم  $\text{scCO}_2$  و هم الیاف به میزان کافی از آب اشباع شده باشند (۷۶، ۷۷). همچنین، حلال‌های کمکی نظیر DMSO نیز به‌ویژه برای ابریشم، جذب رنگزا را به‌طور قابل توجهی افزایش داده‌اند؛ چرا که به همراه  $\text{scCO}_2$ ، با ایجاد حفره‌هایی در الیاف، سطح ویژه الیاف را افزایش می‌دهند (۷۷). این فناوری همچنین به الیاف پروتئینی دیگر مانند آلپاکا نیز گسترش یافته است؛ به‌طوری‌که رنگرزی آن با رنگزاهای طبیعی نظیر آلیزارین و نیل با سطوح ثابت قابل قبول از منظر تجاری انجام شده است (۷۸). هرچند این فرآیند می‌تواند موجب خراش‌های سطحی در فلس‌های پشم شود، اما مطالعات نشان داده‌اند که در شرایط بهینه و ملایم (مانند ۹۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۴۰ بار فشار) آسیبی به ساختار الیاف وارد نمی‌شود (۷۹، ۸۰). جذب رنگزاهای اسیدی روی الیاف پروتئینی در محیط  $\text{scCO}_2$  مطابق ایزوترم لانگمویر بوده و مشابه سامانه‌های آبی می‌باشد (۸۱).

با توجه به قطبیت بالاتر پشم و ابریشم نسبت به الیاف سنتزی، دستیابی به رنگ‌های تیره در این الیاف مستلزم غلبه بر محدودیت انحلال‌پذیری رنگزاهای یونی متداول (اسیدی و راکتیو) در محیط غیرقطبی  $\text{scCO}_2$  است. یکی از راهکارهای مؤثر، استفاده از سامانه‌های میسل معکوس بوده است؛ در این روش سطح فعال‌هایی مانند پنتاتیلن‌گلیکول ان-اکتیل اتر (غیریونی) یا آمونیوم کربوکسیلات پرفلوئوروپلی اتر (یونی) محیط‌های آبی میکروسکوپی موسوم به «حوضچه‌های آبی» را در داخل  $\text{scCO}_2$  ایجاد می‌کنند. این سامانه‌ها قابلیت حل رنگزاهای اسیدی متداول را فراهم نموده و امکان رنگرزی موفق الیاف خام پشم و ابریشم را در شرایط دمایی و فشاری نسبتاً پایین ( $^{\circ}\text{C}$  ۴۰-۵۵) مهیا می‌سازند. در این سامانه‌ها، نرخ رنگرزی ابریشم بالا بوده و تعادل به سرعت حاصل می‌شود، در حالی‌که پشم به دلیل وجود کوتیکول آب‌گریز، به دماهای بالاتری برای نفوذ مؤثر رنگ نیاز دارد. شکل ۳ نحوه عمل میسل معکوس در رنگرزی به وسیله دی اکسید کربن فوق بحرانی را بصورت شماتیک نشان می‌دهد (۸۲، ۸۳). رنگزاهای طبیعی نظیر آلیزارین نیز از ریشه روناس استخراج شده و بر روی ابریشم و کتان در محیط  $\text{scCO}_2$  بکار رفته‌اند و به‌ویژه در حضور دندانه‌ها خواص ثباتی مناسبی را ارائه داده‌اند (۸۴). همچنین، در یکی از پژوهش‌ها ابریشم ابتدا با  $\text{scCO}_2$  صمغ‌گیری شده و سپس با رنگزای طبیعی نیل رنگرزی شده است که نشان‌دهنده پتانسیل این فرآیند سازگار با محیط زیست می‌باشد (۸۵). توسعه رنگزاهای دیسپرس-راکتیو ویژه بر پایه آنتراکینون نیز برای ابریشم نویدبخش بوده و به دلیل تشکیل پیوندهای کووالانسی، منجر به تثبیت بالا و خواص ثباتی مطلوب شده‌اند (۷۴). همچنین، رنگرزی پشم با رنگزاهای طبیعی اصلاح‌شده نظیر هیدروکسی آلکیل آلیزارین نیز منجر به رنگ‌های عمیق و ثبات مناسب گردیده است (۳۱). مجموع این رویکردها، انعطاف‌پذیری و پتانسیل بالای فناوری  $\text{scCO}_2$  را برای رنگرزی پایدار طیف وسیعی از الیاف پروتئینی به اثبات رسانده است. با وجود این دستاوردها، چالش‌هایی نظیر دستیابی پایدار به ثبات نوری بالا و گسترش دامنه رنگزاهای راکتیو مناسب برای کاربرد تجاری همچنان پابرجاست.



شکل ۳: شماتیک نحوه عمل میسل معکوس در رنگرزی با دی اکسید کربن فوق بحرانی (۸۲، ۸۳)

Figure 3: Schematic presentation of reverse micelle action in dyeing using  $\text{scCO}_2$

## ۵-۸- رنگرزی الیاف بازیافتی و ترکیبی

کاربرد فناوری  $\text{scCO}_2$  بر بسترهای پیچیده‌تری مانند مخلوط پلی‌استر/پنبه و پلی‌استر بازیافتی (r-PET) نیز گسترش یافته است که از نیازهای مهم صنعت نساجی مدرن به شمار می‌روند. رنگرزی مخلوط پلی‌استر/پنبه به‌طور سنتی نیازمند فرآیندی چندمرحله‌ای است. با این حال، پژوهش‌ها امکان رنگرزی تک‌مرحله‌ای این مخلوط‌ها را در  $\text{scCO}_2$  با استفاده از رنگزاهای دیسپرس واکنش‌پذیر نشان داده‌اند. این رنگزاها دارای بخش دیسپرس برای پلی‌استر و گروه واکنش‌پذیر مانند اس-تریازین) برای اتصال کووالانسی با گروه‌های هیدروکسیل سلولز هستند. برای تسهیل واکنش با پنبه که به‌طور طبیعی جذب‌پذیری کمی نسبت به رنگزاهای دیسپرس دارد، از حلال‌های کمکی مانند NMP یا DMSO برای متورم ساختن پنبه استفاده می‌شود (۶۹، ۸۶).

# مقاله پذیرفته شده

رنگری با دی اکسید کربن فوق بحرانی ( $\text{scCO}_2$ )، جایگزینی پایدار و سازگار با محیط زیست برای روش های معمول رنگری مخلوط الیاف نساجی در محیط آبی محسوب می شود که به طور چشمگیری پساب و مصرف انرژی را کاهش می دهد (۲۶، ۸۷). این تکنیک به ویژه برای مخلوط های چالش برانگیز مانند پلی استر-پنبه و نایلون-پشم که کاربرد گسترده ای در صنعت نساجی دارند، مورد تحقیق قرار گرفته است (۸۸). رنگری تک-حمام این مخلوط ها با رنگزهای دیسپرس راکتیو، شامل انواع اس-تریازین ( $s\text{-triazine}$ )، وینیل سولفون (vinylsulphone) یا فلونورو-تریازینیل (fluoro-triazinyl)، موفقیت آمیز بوده است. در این فرآیند، رنگزهای مذکور برای اجزای سنتزی (مصنوعی) به عنوان رنگزای دیسپرس و برای الیاف طبیعی به عنوان رنگزای راکتیو عمل می کنند (۶۹).

برای غلبه بر آبریزی ذاتی  $\text{scCO}_2$  و افزایش جذب رنگز در الیاف طبیعی آبدوست مانند پنبه و پشم، چندین استراتژی به کار گرفته می شود. آماده سازی پنبه با موادی مانند ان-متیل-۲-پیرولیدینون (N-methyl-2-pyrrolidinone, NMP) و کربنات سدیم (sodium carbonate) به منظور تورم الیاف و ایجاد شرایط قلیایی لازم برای تثبیت رنگزای راکتیو استفاده می شود (۸۶). افزودن حلال های کمکی (cosolvents) مانند اتانول و دی متیل سولفوکسید (DMSO) با بهبود چشمگیر حلالیت رنگز و تورم الیاف، نقشی حیاتی ایفا می کند که منجر به عمق رنگی بیشتر و تعادل سریع تر در رنگری می شود (۲۶، ۶۹). به طور خاص، DMSO اثرات هم افزایی قدرتمندی با  $\text{scCO}_2$  در بهبود خواص رنگری نشان می دهد. علاوه بر این، کنترل رطوبت  $\text{CO}_2$  امری حیاتی است، زیرا تورم و واکنش پذیری را در الیاف طبیعی افزایش داده و نفوذ و تثبیت بهتر رنگز را تسهیل می کند (۸۸).

شرایط بهینه رنگری بسته به نوع مخلوط الیاف متفاوت است و معمولاً شامل فشاری بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ بار و دمایی از ۱۰۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی گراد می شود. برای مخلوط های پلی استر-پنبه، شرایط بهینه در فشار ۲۷۵ بار، دمای  $115^\circ\text{C}$  و رطوبت نسبی ۹۷٪ شناسایی شده است. برای نایلون-پشم، شرایط بهینه پیشنهادی فشار ۲۷۵ بار، دمای  $110^\circ\text{C}$  و رطوبت نسبی ۷۵٪ است. تحت این شرایط بهینه، رنگری با  $\text{scCO}_2$  به رنگی عمیق، یکنواخت و با ثبات شستشویی و سایشی عالی (نمره ۴-۵) منجر می شود که اغلب با روش های متداول آبی قابل مقایسه یا حتی برتر از آنهاست (۸۸).

در حوزه منسوجات پایدار، رنگری r-PET در محیط  $\text{scCO}_2$  نیز موفقیت آمیز بوده است. مطالعات تطبیقی نشان داده اند که r-PET رنگری شده در  $\text{scCO}_2$  دارای شدت رنگی بیشتر و ثبات رنگ بهتر نسبت به روش آبی است. افزون بر این، کیفیت رنگ و ثبات آن در r-PET در بسیاری موارد با پلی استر نو برابری می کند یا حتی بهتر است، که سازگاری این فناوری با اصول اقتصاد چرخشی را تأیید می کند (۸).

## ۵-۹- استخراج رنگزهای طبیعی به وسیله $\text{scCO}_2$

در سال های اخیر، علاقه به استفاده از رنگزهای طبیعی برای رنگری پارچه ها به دلیل سازگاری آن ها با محیط زیست و تأثیر کمتر بر سلامت انسان، افزایش یافته است. توسعه روش های استخراج کارآمدتر برای این رنگزها از مواد گیاهی برای کاربردهای مختلف از جمله صنایع غذایی، آرایشی و نساجی ضروری است. دی اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان یک جایگزین دوستدار محیط زیست و پایدار بدین منظور معرفی شده است (۸۹، ۹۰).

مطالعات نشان داده اند که روش استخراج با  $\text{scCO}_2$  به طور قابل توجهی کارایی استخراج رنگزها را بهبود می بخشد (۸۹). این افزایش بازدهی به خواص منحصر به فرد  $\text{scCO}_2$  نسبت داده می شود که هم ویژگی های گازمانند و هم مایعمانند را داراست. این ویژگی، امکان نفوذ مؤثرتر به ماتریس های گیاهی و انحلال طیف وسیعی از ترکیبات رنگی (قطبی و غیرقطبی) را فراهم می کند. در مقابل، روش های آبی به دلیل ماهیت قطبی آب، در استخراج ترکیبات رنگی آب گریز کمتر مؤثر هستند.  $\text{scCO}_2$  مزایایی مانند گرانش پایین و سرعت انتشار بالا را ارائه می دهد که منجر به زمان استخراج سریع تر می شود. همچنین امکان گردش مجدد پیوسته و گزینش پذیری بالا را فراهم می آورد که با تنظیم دما و فشار قابل تغییر است. این فرآیند معمولاً در دماهای پایین انجام می شود که آن را برای مواد شیمیایی حساس به حرارت عالی می سازد (۸۹، ۹۰).

بهینه سازی استخراج با  $\text{scCO}_2$  شامل پارامترهایی مانند نسبت حلال کمکی، دما، فشار، زمان استخراج و سرعت جریان است. به عنوان مثال، استخراج آلزارین از ریشه روناس در مخلوط ۹۰٪ دی اکسید کربن و ۱۰٪ متانول، دمای ۶۵ درجه سانتی گراد، فشار ۲۵۰ بار، زمان ۴۵ دقیقه و سرعت جریان ۹ میلی لیتر بر دقیقه بهینه شده است (۹۰).

محققانی از تونس پژوهشی برای بررسی پتانسیل روش های مختلف استخراج در استخراج رنگزهای طبیعی از مواد گیاهی جهت کاربردهای صنایع غذایی، آرایشی و نساجی انجام دادند. مواد گیاهی مورد استفاده شامل گل های *Acacia cyanophylla*، برگ های *Tamarix aphylla*، پسماندهای فرآوری گوجه فرنگی و محصولات جانبی فلفل بودند. نتایج نشان داد که استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی به طور قابل توجهی کارایی استخراج رنگزها را در مقایسه با روش آبی بهبود می بخشد. این بهبود بازدهی به ماهیت شیمیایی اجزای رنگی و حلالیت آن ها نسبت داده شده است. برای مثال، برای پسماندهای گوجه فرنگی و فلفل که حاوی کاروتنوئیدهای غیرقطبی هستند (مانند لیکوپن و بتاکاروتن)، دی اکسید کربن فوق بحرانی کارایی بسیار بالایی (با بازدهی ۶ تا ۸ برابر بیشتر از روش های آبی و سوکسله) در استخراج نشان داد. رنگزهای استخراج شده، به ویژه آن هایی که با  $\text{scCO}_2$  به دست آمدند، میل پیوند قابل توجهی به الیاف نساجی به خصوص پشم و نایلون

نشان دادند. عصاره‌های بدست آمده با استفاده از دی اکسیدکربن فوق بحرانی فام های قرمزتر و زردتری را با مقادیر K/S بالاتر روی الیاف ایجاد کردند (۹۱).

رنگزاهای طبیعی استخراج شده با  $\text{scCO}_2$  در صنایع مختلفی از جمله نساجی، مواد غذایی، آرایشی و داروسازی کاربرد دارند. این رنگزاهای غیر سرطان‌زا، غیر سمی، زیست‌تخریب‌پذیر و دوستدار سلامت هستند، که آن‌ها را به گزینه‌ای ارجح نسبت به رنگزاهای مصنوعی تبدیل می‌کند. استفاده از رنگزاهای طبیعی به ویژه از طریق روش‌های استخراج پایدار مانند  $\text{scCO}_2$ ، به طور قابل توجهی به حفظ محیط زیست و مدیریت انرژی در بخش نساجی کمک می‌کند. این تغییر به سمت رنگزاهای طبیعی و استخراج پایدار، از اقتصاد چرخشی حمایت کرده و آلودگی ناشی از رنگزاهای مصنوعی را کاهش می‌دهد (۸۹-۹۱).

## ۶- راهبردهای نوین برای بهبود فرآیند و توسعه صنعتی

### ۶-۱- شست‌وشوی پارچه پس از رنگرزی در محیط $\text{scCO}_2$

به منظور افزایش بیشتر بهره‌وری و سازگاری زیست‌محیطی فناوری، فرآیند رنگرزی در محیط  $\text{scCO}_2$  می‌تواند شامل مرحله شست‌وشوی پس از رنگرزی نیز باشد. در رنگرزی به روش معمول در محیط آبی، مرحله‌ای مجزا و پرمصرف از آب برای شست‌وشوی صابونی یا احیایی به منظور حذف رنگزاهای تثبیت‌نشده از سطح الیاف ضروری است تا خواص ثابت تر بهبود یابد. در سیستم  $\text{scCO}_2$ ، این عملیات می‌تواند با همان سیال انجام شود. پس از پایان فاز رنگرزی،  $\text{CO}_2$  تازه از محفظه رنگرزی عبور داده می‌شود تا رنگ باقیمانده سطحی را حل کرده و از الیاف حذف کند. پارامتر کلیدی در این مرحله، دما است. برای مؤثر بودن شست‌وشو، باید عملیات در شرایطی انجام شود که رنگ سطحی را حل کند، اما به قدری ملایم باشد که رنگ نفوذ کرده در ساختار الیاف را خارج نکند. این هدف با انجام شست‌وشو در دمایی پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌استر در محیط  $\text{scCO}_2$  محقق می‌شود (در تحقیق انجام شده توسط Hou و همکاران دمای انتقال شیشه‌ای الیاف پلی‌استر در محیط دی اکسیدکربن فوق بحرانی  $81^\circ\text{C}$  گزارش شده است). آزمایش‌ها نشان داده‌اند که دمای حدود  $70^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و فشار  $20$  مگاپاسکال برای این منظور مناسب است. در این دما، زنجیره‌های پلیمری تحرک کمتری دارند و در نتیجه رنگ داخلی حفظ می‌شود، در حالی که رنگ سطحی به راحتی حذف می‌شود. ترکیب این دو مرحله در یک سیستم سیال واحد، مرحله شست‌وشوی آبی را حذف کرده و به کاهش مصرف آب، انرژی و زمان کل فرآیند کمک می‌کند (۱۰).

### ۶-۲- تغییر در تعادل فازی از طریق ثابت نگه داشتن دما و کاهش فشار

راهبردی پیشرفته‌تر برای بهبود فرآیند، استفاده پویا از شرایط ترمودینامیکی برای هدایت فعال رنگ به سوی الیاف است. این رویکرد بر مبنای شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی شکل گرفته که نقشه دقیقی از تمایل رنگ در دامنه‌های مختلف دما و فشار ارائه می‌دهند. این شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهند که رفتار توزیع رنگزا به شدت قابل تنظیم است: رنگ‌ها در دماهای پایین و فشارهای بالا، تمایل بیشتری به فاز سیال دارند، و در دماهای بالا و فشارهای پایین، به فاز الیاف متمایل می‌شوند (۱۹).

با استفاده از این دانش، فرآیندی اصلاح‌شده توسعه یافته است که با مرحله رنگرزی معمول در دمای بالا و فشار بالا آغاز می‌شود تا انحلال و نفوذ سریع رنگ به الیاف امکان‌پذیر شود. اما به جای پایان دادن ناگهانی فرآیند با سردسازی و کاهش فشار، وارد فاز دوم می‌شود که در آن دما حفظ شده و فشار به آرامی کاهش می‌یابد. این تغییر، تعادل ترمودینامیکی توزیع رنگ را به سمت فاز الیاف سوق می‌دهد؛ زیرا با کاهش فشار، قدرت حلالیت  $\text{scCO}_2$  کاهش یافته و تمایل محیط حلال برای رنگزا کاهش می‌یابد، در حالی که دمای بالا همچنان ساختار متورم و نفوذپذیر الیاف را حفظ می‌کند. این ترکیب دما-فشار باعث می‌شود رنگ به طور فعال از فاز سیال خارج شده و درون الیاف جذب و تثبیت شود. با کمک این روش جذب رنگ به میزان ۶ تا ۷٫۵ درصد افزایش یافته است، بدون آنکه خواص ثباتی کاهش یابد (۱۹).

## ۷- ارزیابی عملکرد پارچه رنگرزی‌شده

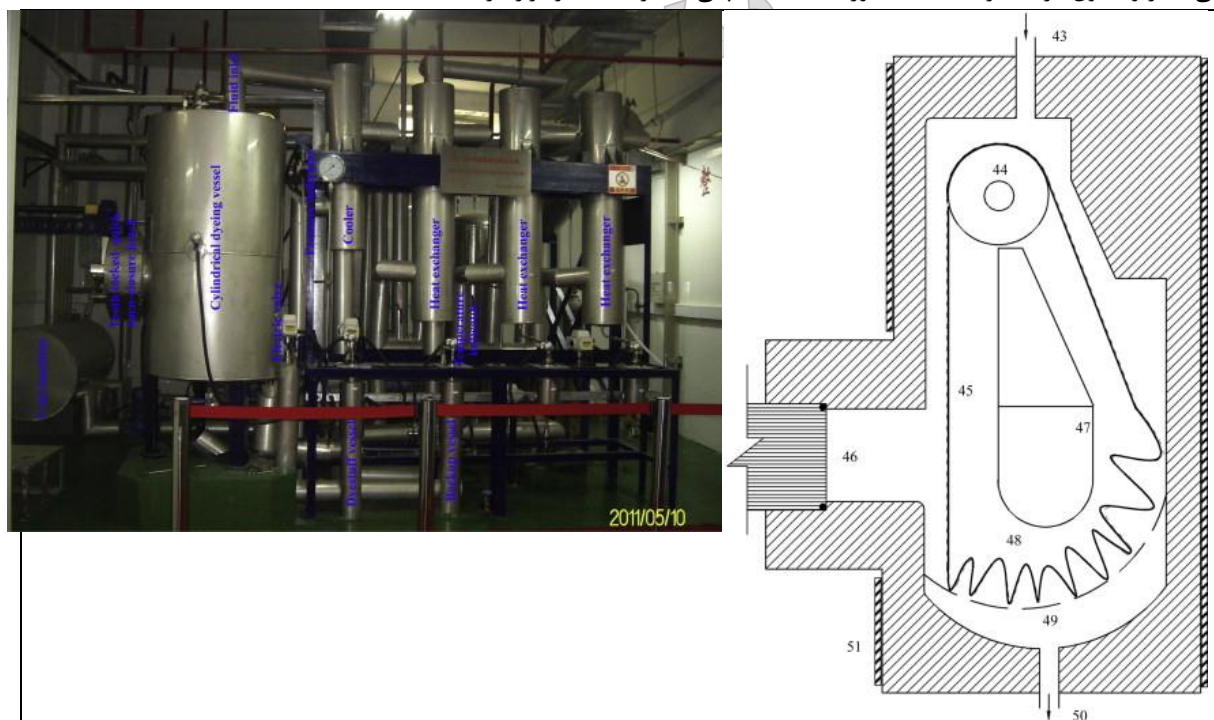
معیار اصلی هر فناوری رنگرزی، کیفیت و ثبات محصول نهایی است. آزمایش‌های گسترده نشان داده‌اند که پارچه‌های پلی‌استر رنگرزی‌شده در محیط  $\text{scCO}_2$  عملکردی معادل یا حتی برتر از روش‌های معمول در محیط آبی دارند. در تحقیقات مختلف پارچه‌های پلی‌استری رنگرزی شده در محیط  $\text{scCO}_2$  از نظر ثبات در برابر شست‌وشو، سایش و عرق بدن، به طور متوسط نمرات ۴ تا ۵ در مقیاس خاکستری کسب کرده‌اند که نشان‌دهنده ثبات بالا و مناسب برای کاربردهای تجاری است. خواص ثابت رنگ در بسیاری موارد با نمونه‌های رنگرزی‌شده در محیط آبی برابر یا بهتر گزارش شده‌اند. این عملکرد بالا به نفوذ عمیق و یکنواخت رنگزاهای منفرد درون الیاف و تثبیت آن‌ها پس از بازگشت الیاف به حالت اولیه در اثر کاهش فشار نسبت داده می‌شود (۴، ۱۰، ۱۱، ۲۹، ۳۰، ۳۲، ۹۲).

در مقابل، ثبات نوری بیشتر تابعی از ساختار شیمیایی رنگزا است تا نوع فرآیند. به عنوان مثال، برخی رنگزاهای آنتراکینون با گروه ۸، ۱-دی‌هیدروکسی دارای پایداری نوری قابل قبول (درجه ۴ تا ۵) هستند، در حالی که مشتقات با گروه ۴، ۱-دی‌آمینو حساس‌تر به نور بوده و در برخی موارد تنها درجه ۲ تا ۳ دارند (۴).

نکته مهم دیگر آن است که فرآیند رنگرزی با  $\text{scCO}_2$  تأثیر منفی قابل توجهی بر ویژگی‌های فیزیکی یا شیمیایی الیاف پلی‌استر ندارد. نتایج طیف‌سنجی FTIR هیچ تغییری در ساختار مولکولی پلی‌استر پس از رنگرزی نشان نمی‌دهند. اگرچه ممکن است تغییرات مورفولوژیکی جزئی مانند کاهش خفیف بلورینگی مشاهده شود، اما ساختار بلوری اصلی و نقطه ذوب حفظ شده و هیچگونه ترک‌خوردگی یا پدیده مخربی در سطح الیاف دیده نمی‌شود (۹۳). اندازه‌گیری استحکام کششی و پارگی پیش و پس از فرآیند نیز تغییرات ناچیزی را نشان می‌دهد و این امر گویای حفظ کامل خواص مکانیکی پارچه است (۸، ۱۰).

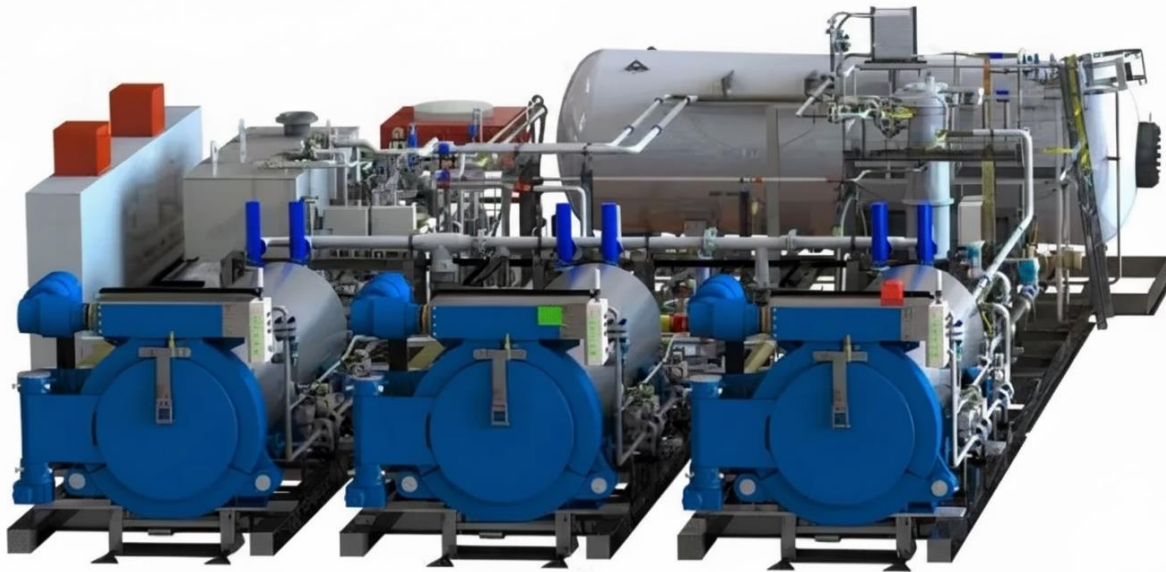
## ۸- قابلیت کاربرد صنعتی فناوری رنگرزی با $\text{scCO}_2$

محققان چینی یک دستگاه پایلوت رنگرزی پارچه پلی‌استری به صورت طنابی را با موفقیت طراحی و آزمایش کردند و نتایج منتشر شده از رنگرزی پارچه پلی‌استری با رنگزای دیسپرس قرمز ۷۴ با کمک دستگاه نشان داده شده در شکل ۴، حاکی از رنگرزی یکنواخت با ثباتهای شستشویی و سایشی بسیار خوب (بین ۴ تا ۵) بوده است (۹۴). شرکت DyeCoo در هلند به عنوان پیشگام جهانی، اولین شرکتی بود که ماشین آلات صنعتی رنگرزی با  $\text{scCO}_2$  را به بازار عرضه کرد. دستگاههای این شرکت از یک سیستم بسته استفاده میکنند که در آن  $\text{CO}_2$  به طور مداوم با بازدهی بیش از ۹۵٪ بازیافت و مجدداً استفاده میشود که این امر هزینه عملیاتی را کاهش میدهد. این دستگاهها عمدتاً برای رنگرزی الیاف مصنوعی مانند پلی‌استر با رنگهای دیسپرس طراحی شده اند. نسل چهارم این ماشین رنگرزی با نام DyeOx4 که در نمایشگاه ۲۰۲۳ ایتما نمایش داده شده، از سه محفظه رنگرزی مجزا تشکیل شده که هر یک میتوانند بطور مجزا عمل کرده و ظرفیت رنگرزی ۱۲۰-۱۸۰ کیلوگرم پارچه (بسته به عرض و تراکم و ساختار پارچه) و یا ۲۰۰ کیلوگرم نخ را دارد و در شکل ۵ نشان داده شده است (۹۵). در سال ۲۰۱۰ این کمپانی یک دستگاه با ظرفیت ۲۰۰ کیلوگرم را برای Yeh Group در تایلند نصب و راه اندازی کرد (۱۳). کمپانی Far Eastern New Century از کشور تایوان نیز ماشین رنگرزی بدون آب را با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی برای رنگرزی پلی‌استر و نایلون عرضه کرده است که مورد استفاده کمپانی معتبر Nike نیز قرار گرفته است (۹۶).



شکل ۴: دستگاه پایلوت رنگرزی طنابی پارچه پلی‌استری با  $\text{scCO}_2$  (چپ) و نمای داخلی محفظه رنگرزی این دستگاه (راست) (۹۴)

Figure 4: Pilot scale plant for fabric rope dyeing in  $\text{scCO}_2$  (left) and Profile of the dyeing vessel of the pilot scale plant (right) (94)



شکل ۵: ماشین رنگرزی با دی اکسید کربن فوق بحرانی تولید شده توسط کمپانی DyeCoo با نام DyeOx4 (۹۵)

Figure 5: DyeOx4 scCO<sub>2</sub> dyeing machine manufactured by DyeCoo (95)

## ۹- نتیجه گیری و چشم‌انداز آینده

رنگرزی الیاف پلی‌استر در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی از یک موضوع پژوهشی آزمایشگاهی به فناوری بالغ، زیست‌سازگار و دارای قابلیت تجاری گسترده تبدیل شده است. این فناوری پاسخی مؤثر به چالش‌های زیست‌محیطی رنگرزی به روش معمول در محیط آبی ارائه داده و منسوجاتی با کیفیت بالا و بدون تخلیه فاضلاب تولید می‌کند. مکانیسم‌های بنیادی شامل نرم‌سازی الیاف، انتقال رنگ و تثبیت آن به خوبی درک شده‌اند و امکان بهینه‌سازی سیستماتیک پارامترهای فرآیند را فراهم کرده‌اند. نوآوری‌های اخیر دامنه کاربرد این فناوری را به حوزه‌هایی مانند رنگرزی مخلوط‌های پلی‌استر-پنبه، پلی‌استر بازافتی و الیاف نابلون گسترش داده، همچنین امکان استفاده از رنگرهای طبیعی بدون دندانه را فراهم آورده و ایجاد منسوجات چندمنظوره را تسهیل کرده است. علاوه بر آن، استراتژی‌های کنترل فرآیند پویا نیز برای افزایش جذب رنگ و بهره‌وری فرآیند توسعه یافته‌اند. چالش اصلی این فناوری، سرمایه‌گذاری اولیه بالا برای خرید دستگاه و همچنین محدودیت در رنگرزی الیاف طبیعی بدون تغییرات اضافی است. با این حال، این فناوری به دلیل صرفه جویی در آب، انرژی و زمان، و همچنین حذف کامل پساب، از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی به یک انتخاب مقرون به صرفه و کارا در مقیاس صنعتی برای الیاف مصنوعی تبدیل شده است.

چشم‌انداز آینده این فناوری بسیار روشن است. یکی از مسیرهای مهم، طراحی منطقی و سنتز رنگرهای دیسپرس جدید به گونه‌ای است که با ویژگی‌های حلالیت و توزیع scCO<sub>2</sub> سازگار باشند. در حوزه تطبیق رنگ پیچیده، توسعه مدل‌های پیش‌بینی چندجزئی، به‌ویژه با بهره‌گیری از هوش مصنوعی، می‌تواند چالش‌های مربوط به رقابت در جذب رنگ‌ها را کاهش داده و پایداری رنگ را تضمین کند. در نهایت، بهینه‌سازی و مقیاس‌گذاری کنترل پویای فرآیند با استفاده از داده‌های تجربی و مدل‌سازی پیشرفته محاسباتی برای دستیابی به حداکثر مزایای زیست‌محیطی و اقتصادی این فناوری ضروری است.

## تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافع توسط نویسنده بیان نشده است.

## ۱۰- مراجع

۱. Banchemo M. Recent advances in supercritical fluid dyeing. Color Technol. 2020;136(4):317-35.
۲. Montero GA, Smith CB, Hendrix WA, Butcher DL. Supercritical Fluid Technology in Textile Processing: An Overview. Ind Eng Chem Res. 2000;39(12):4806-12.
۳. Johannesson C. Emerging Textile Production Technologies-Sustainability and feasibility assessment and process LCA of supercritical CO<sub>2</sub> dyeing. Gothenburg, Sweden: Chalmers University of Technology; 2016.
۴. Penthal R, Kumar RS, Heo G, Kim H, Lee IY, Ko EH, Son Y-A. Synthesis and efficient dyeing of anthraquinone derivatives on polyester fabric with supercritical carbon dioxide. Dyes Pigm. 2019;166:330-9.

۵. Van Der Kraan M, Vanesa Fernandez Cid M, Woerlee GF, Veugelers WJT, Witkamp G-J. Equilibrium Study on the Disperse Dyeing of Polyester Textile in Supercritical Carbon Dioxide. *Text Res J.* 2007;77(8):550-8.
۶. Bai T, Kobayashi K, Tamura K, Jun Y, Zheng L. Supercritical CO<sub>2</sub> dyeing for nylon, acrylic, polyester, and casein buttons and their optimum dyeing conditions by design of experiments. *J CO<sub>2</sub> Util.* 2019;33:253-61.
۷. Abate MT, Ferri A, Guan J, Chen G, Nierstrasz V. Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO<sub>2</sub>: Part I - Investigating colouration properties. *J Supercrit Fluids.* 2019;152:104548.
۸. Semiha E, Özenc AA, Çeven N. Research on Sustainable Textile Production: Waterless Dyeing of PET and Recycled PET Fabrics. *Tekstilec.* 2024;1-15.
۹. Van Der Kraan M. Process and Equipment Development for Textile Dyeing in Supercritical Carbon Dioxide: Delft University of Technology, Netherlands; 2005.
۱۰. Hou A, Chen B, Dai J, Zhang K. Using supercritical carbon dioxide as solvent to replace water in polyethylene terephthalate (PET) fabric dyeing procedures. *J Cleaner Prod.* 2010;18(10):1009-14.
۱۱. Gong D, Jing X, Zhao Y, Zheng H, Zheng L. One-step supercritical CO<sub>2</sub> color matching of polyester with dye mixtures. *J CO<sub>2</sub> Util.* 2021;44:101396.
۱۲. Baseri S. Review on Dyeing of Natural Fibers in an Environmentally Friendly Solvent. *J Stud Color World.* 2016;6(3):3-16.
۱۳. Eren H, Avinc O, Eren S. Supercritical carbon dioxide for textile applications and recent developments. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng.* 2017;254:082011.
۱۴. Abou Elmaaty T, Abd El-Aziz E. Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing: A review. *Text Res J.* 2018;88(10):1184-212.
۱۵. Goñi ML, Gañán NA, Martini RE. Supercritical CO<sub>2</sub>-assisted dyeing and functionalization of polymeric materials: A review of recent advances (2015–2020). *J CO<sub>2</sub> Util.* 2021;54:101760.
۱۶. de Oliveira CRS, de Oliveira PV, Pellenz L, de Aguiar CRL, Júnior AHdS. Supercritical fluid technology as a sustainable alternative method for textile dyeing: An approach on waste, energy, and CO<sub>2</sub> emission reduction. *Journal of Environmental Sciences.* 2023.
۱۷. Banchemo M. Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – a review. *Color Technol.* 2013;129(1):2-17.
۱۸. Özcan AS, Clifford AA, Bartle KD, Lewis DM. Dyeing of cotton fibres with disperse dyes in supercritical carbon dioxide. *Dyes Pigm.* 1998;36(2):103-10.
۱۹. Wu W, Fan B, Zhou Q, Zhao Q, Zhong Y, Xu H, et al. Distribution of disperse dyes between supercritical CO<sub>2</sub> and polyester fibers: A combined molecular dynamics simulation and experimental study. *J Cleaner Prod.* 2024;481:144162.
۲۰. Park M-W, Bae H-K. Dye distribution in supercritical dyeing with carbon dioxide. *J Supercrit Fluids.* 2002;22(1):65-73.
۲۱. Chiango LB, Buffo A, Vanni M, Nierstrasz V, Ferri A. Simulation of an industrial scale scCO<sub>2</sub> beam dyeing process. *J CO<sub>2</sub> Util.* 2022;64:102147.
۲۲. Özcan AS, Özcan A. Adsorption behavior of a disperse dye on polyester in supercritical carbon dioxide. *J Supercrit Fluids.* 2005;35(2):133-9.
۲۳. Oh J, Kim SS, Kim KH, Lee J, Kang C. Structural and physico-chemical properties change of polyethylene terephthalate (PET) fibers after supercritical fluid dyeing with C.I. disperse red 167. *J Supercrit Fluids.* 2021;170:105131.
۲۴. Beltrame PL, Castelli A, Selli E, Villani L, Mossa A, Seves A, Testa G. Morphological changes and dye uptake of poly(ethylene terephthalate) and 2,5-cellulose diacetate immersed in supercritical carbon dioxide. *Dyes Pigm.* 1998;39(1):35-47.
۲۵. De Giorgi MR, Cadoni E, Maricca D, Piras A. Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO<sub>2</sub>. *Dyes Pigm.* 2000;45(1):75-9.
۲۶. Zhao H, Wang Y, Zhao Q, Xiong X. A supercritical carbon dioxide dyeing strategy for polyester/cotton blended fabrics with excellent dyeing performance. *J Supercrit Fluids.* 2025;226:106726.
۲۷. Dai L, Liao G, Zhang T, He Y, Lai J, Lin X, et al. Dyeing Kinetics and Compatibility of Disperse Blue 79, Disperse Red 167, and Disperse Orange 30 in Supercritical Carbon Dioxide Dyeing. *Dyes Pigm.* 2025;113215.
۲۸. Yiğit İ, Eren S, Özcan H, Avinc O, Eren HA. An investigation of process parameters on colour during the dyeing of polyester in supercritical carbon dioxide media. *Color Technol.* 2021;137(6):625-44.
۲۹. Zheng L, Zheng H, Du B, Wei J, Gao S, Zhang J. Dyeing procedures of polyester fiber in supercritical carbon dioxide using a special dyeing frame. *J Eng Fibers Fabr.* 2015;10(4):37-46.
۳۰. Abou Elmaaty TM, El-Taweel FM, Elsis HG. Water-free Dyeing of Polyester and Nylon 6 Fabrics with Novel 2-Oxoacetylhydrazonoyl Cyanide Derivatives under a Supercritical Carbon Dioxide Medium. *Fiber Polym.* 2018;19(4):887-93.
۳۱. Wu J, Zhao H, Wang M, Zhi W, Xiong X, Zheng L. A Novel Natural Dye Derivative for Natural Fabric Supercritical Carbon Dioxide Dyeing Technology. *Fiber Polym.* 2019;20(11):2376-82.
۳۲. Abate MT, Zhou Y, Guan J, Chen G, Ferri A, Nierstrasz V. Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO<sub>2</sub>: Part II – Effect of dye concentration on the colour and functional properties. *J Supercrit Fluids.* 2020;157:104703-9.

۳۲. Abou Elmaaty T, Sofan M, Kosbar T, Elsisi H, Negm I. Green Approach to Dye PET and Nylon 6 Fabrics with Novel Pyrazole Disperse Dyes under Supercritical Carbon Dioxide and Its Aqueous Analogue. *Fiber Polym.* 2019;20(12):2510-21.
۳۴. Haji A, Vadood M, Öztürk M, Yigit İ, Eren S, Eren HA. Prediction of colour strength in environmentally-friendly dyeing of polyester fabric with madder using supercritical carbon dioxide. *Color Technol.* 2025;141(1):44-53.
۳۵. Eren S, Haji A, Öztürk M, Yiğit İ, Eren HA. Eco-friendly Dyeing of Polyester Fabric with Natural Madder Dye Using Supercritical Carbon Dioxide. *Fiber Polym.* 2024;25(12):4795-806.
۳۶. Kabir SM, Hasan M, Uddin M. Novel Approach to Dye Polyethylene Terephthalate (PET) Fabric in Supercritical Carbon Dioxide with Natural Curcuminoid Dyes. *Fibres Text East Eur.* 2019.
۳۷. Abou Elmaaty T, Ma J, El-Taweel F, Abd El-Aziz E, Okubayashi S. Facile Bifunctional Dyeing of Polyester under Supercritical Carbon Dioxide Medium with New Antibacterial Hydrazono Propanenitrile Dyes. *Ind Eng Chem Res.* 2014;53(40):15566-70.
۳۸. Liao SK. Dyeing nylon-6,6 with some hydrophobic reactive dyes by supercritical processing. *Journal of Polymer Research.* 2005;11(4):285-91.
۳۹. Penthala R, Heo G, Kim H, Lee IY, Ko EH, Son Y-A. Synthesis of azo and anthraquinone dyes and dyeing of nylon-6,6 in supercritical carbon dioxide. *J CO2 Util.* 2020;38:49-58.
۴۰. Zhenhua L, Guanghong Z, Kun W, Jianhua R, Xiong Z, Yan B, et al. Dyeing of Stockings of Spandex/nylon Core Yarns with Disperse Dyes in Supercritical CO2 Fluid. *Biological and Chemical Research.* 2018:1-10.
۴۱. Liao SK, Ho YC, Chang PS. Dyeing of nylon 66 with a disperse-reactive dye using supercritical carbon dioxide as the transport medium. *Color Technol.* 2000;116(12):403-7.
۴۲. Elmaaty TA, El-Aziz EA, Ma J, El-Taweel F, Okubayashi S. Eco-Friendly Disperse Dyeing and Functional Finishing of Nylon 6 Using Supercritical Carbon Dioxide. *Fibers.* 2015;3(3):309-22.
۴۳. Penthala R, Park SH, Oh H, Lee IY, Ko EH, Son Y-A. An ecofriendly dyeing of nylon and cotton fabrics in supercritical CO2 with novel tricyanopyrrolidone reactive disperse dye. *J CO2 Util.* 2022;60:102004.
۴۴. Prabakaran K, Manivannan R, Son Y-A. Synthesis and characterization of sustainable blue dyes: Enhancing diffusion on nylon fabrics with supercritical CO2 for eco-friendly dyeing methods. *J Supercrit Fluids.* 2024;211:106316.
۴۵. Zheng H, Zhang J, Zheng L. Optimization of an ecofriendly dyeing process in an industrialized supercritical carbon dioxide unit for acrylic fibers. *Text Res J.* 2017;87(15):1818-27.
۴۶. Jun JH, Sawada K, Takagi T, Kim GB, Park CH, Ueda M. Effects of pressure and temperature on dyeing acrylic fibres with basic dyes in supercritical carbon dioxide. *Color Technol.* 2005;121(1):25-8.
۴۷. Schmidt M, Falkowski R, Räisänen R, Williams Cherry TN. Exploration of the natural dye alizarin for supercritical carbon dioxide dyeing of polyester, polyamide and cellulose acetate fibres. *Color Technol.* 2025;n/a(n/a).
۴۸. Broadbent PJ, Carr CM, Lewis DM, Rigout ML, Siewers EJ, Shojai Kaveh N. Supercritical carbon dioxide (SC-CO2) dyeing of cellulose acetate: An opportunity for a “greener” circular textile economy. *Color Technol.* 2023;139(4):475-88.
۴۹. Broadbent PJ, Carr CM, Lewis DM, Rigout ML, Siewers EJ, Kaveh MS, Desai P. Investigation into the aqueous and supercritical carbon dioxide dyeing of polyester and cellulose acetate: The influence of temperature and carriers on fabric coloration and dye levelling. *Color Technol.* 2025;n/a(n/a).
۵۰. Miyazaki K, Tabata I, Hori T. Effects of molecular structure on dyeing performance and colour fastness of yellow dyestuffs applied to polypropylene fibres in supercritical carbon dioxide. *Color Technol.* 2012;128(1):51-9.
۵۱. Abou Elmaaty T, Mousa A, Gaffar H, Sorour H. Simultaneous dyeing and antibacterial finishing of polypropylene using vinyl sulfone dye under supercritical carbon dioxide. *Sci Rep.* 2022;12(1):1-10.
۵۲. Abou Elmaaty T, El-Taweel F, Elsisi H, Okubayashi S. Water free dyeing of polypropylene fabric under supercritical carbon dioxide and comparison with its aqueous analogue. *J Supercrit Fluids.* 2018;139:114-21.
۵۳. Abou Elmaaty T, Sofan M, Elsisi H, Kosbar T, Negm E, Hirogaki K, et al. Optimization of an eco-friendly dyeing process in both laboratory scale and pilot scale supercritical carbon dioxide unit for polypropylene fabrics with special new disperse dyes. *J CO2 Util.* 2019;33:365-71.
۵۴. Bach E, Cleve E, Schollmeyer E. The Dyeing of Polyolefin Fibers in Supercritical Carbon Dioxide. Part II: The Influence of Dye Structure on the Dyeing of Fabrics and on Fastness Properties. *J Text Inst.* 1998;89(4):657-68.
۵۵. Zhou Y, Lima TA, Hinton Z, Henry C, Anand M, Alvarez NJ. A novel scCO2 dyeing strategy for superior coloration of UHMWPE fiber. *Polymer.* 2023;125873.
۵۶. Ma J, Elmaaty TA, Okubayashi S. Effect of Supercritical Carbon Dioxide on Dyeability and Physical Properties of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Fiber. *Autex Res J.* 2019;19(3):228-35.
۵۷. Luo X, White J, Thompson R, Rayner C, Kulik B, Kazlaucinas A, et al. Novel sustainable synthesis of dyes for clean dyeing of wool and cotton fibres in supercritical carbon dioxide. *J Cleaner Prod.* 2018;199:1-10.
۵۸. Yiğit İ, Akarsu Özenç A, Eren S. The application of scCO2 medium in cellulosic fibers: a sustainable approach in textile production. *Clean Techn Environ Policy.* 2025.

۵۹. Fernandez Cid MV, Gerstner KN, van Spronsen J, van der Kraan M, Veugelers WJT, Woerlee GF, Witkamp GJ. Novel Process to Enhance the Dyeability of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide. *Text Res J.* 2007;77(1):38-46.
۶۰. Liu Z-T, Zhang L, Liu Z, Gao Z, Dong W, Xiong H, et al. Supercritical CO<sub>2</sub> Dyeing of Ramie Fiber with Disperse Dye. *Ind Eng Chem Res.* 2006;45(26):8932-8.
۶۱. Beltrame PL, Castelli A, Selli E, Mossa A, Testa G, Bonfatti AM, Seves A. Dyeing of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide. *Dyes Pigm.* 1998;39(4):335-40.
۶۲. Takamatsu R. Investigation on the natural indigo dye for cotton fabric by using supercritical carbon dioxide: University of Borås, Sweden; 2023.
۶۳. Agbo C, Okubayashi S. Investigation and optimization of Supercritical CO<sub>2</sub> dyeing of cotton with Laccase acid for sustainable textile production with improved fastness. *J Text Inst.* 2024;1-11.
۶۴. Wang Y, Yan K, Du Z-Q, Long J-J. Theoretical design, prediction and synthesis of a magenta dye SCFX-AYRL for sustainable coloration of natural fibers in SCF-CO<sub>2</sub>. *J CO<sub>2</sub> Util.* 2022;64:102197.
۶۵. Maeda S, Hongyou S, Kunitou K, Mishima K. Dyeing Cellulose Fibers with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide. *Text Res J.* 2002;72(3):240-4.
۶۶. Zaghloul DN, Elmaaty TA, Nakamura K, Tabata I, Hori T, Hirogaki K. Influence of additive organic base on dyeing of cotton fabric under supercritical carbon dioxide using fluorotriazine reactive disperse dye and investigation of optimal dyeing conditions. *J Supercrit Fluids.* 2021;174:105243.
۶۷. Abou Elmaaty T, Kazumasa H, Elsis H, Mousa A, Sorour H, Gaffer H, et al. Pilot scale water free dyeing of pure cotton under supercritical carbon dioxide. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications.* 2020;1:100010.
۶۸. Zhang J, Zheng H, Zheng L. Optimization of Eco-Friendly Reactive Dyeing of Cellulose Fabrics Using Supercritical Carbon Dioxide Fluid with Different Humidity. *J Nat Fibers.* 2018;15(1):1-10.
۶۹. Zhou T, Wang Y, Zheng H, Du B, Zheng L. Sustainable and eco-friendly strategies for polyester-cotton blends dyeing in supercritical CO<sub>2</sub>. *J CO<sub>2</sub> Util.* 2021:101816.
۷۰. Abou Elmaaty T, Sofan M, Ayad S, Negm E, Elsis H. Novel synthesis of reactive disperse dyes for dyeing and antibacterial finishing of cotton fabric under scCO<sub>2</sub>. *J CO<sub>2</sub> Util.* 2022;61:102053.
۷۱. Wang M, Liu M, Zhao H, Xiong X, Zheng L. Reactive modified curcumin for high-fastness nonaqueous SC-CO<sub>2</sub> dyeing of cotton fabric. *Cellulose.* 2020;27(17):10541-51.
۷۲. Schmidt A, Bach E, Schollmeyer E. The dyeing of natural fibres with reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide. *Dyes Pigm.* 2003;56(1):27-35.
۷۳. Zhang Y-Q, Wei X-C, Long J-J. Ecofriendly synthesis and application of special disperse reactive dyes in waterless coloration of wool with supercritical carbon dioxide. *J Cleaner Prod.* 2016;133:746-56.
۷۴. Yan K, Zhang Y-Q, Xiao H, Shi M-W, Long J-J. Development of a special SCFX-AnB3L dye and its application in ecological dyeing of silk with supercritical carbon dioxide. *J CO<sub>2</sub> Util.* 2020;35:67-78.
۷۵. Guzel B, Akgerman A. Mordant dyeing of wool by supercritical processing. *J Supercrit Fluids.* 2000;18(3):247-52.
۷۶. van der Kraan M, Fernandez Cid MV, Woerlee GF, Veugelers WJT, Witkamp GJ. Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes. *J Supercrit Fluids.* 2007;40(3):470-6.
۷۷. Liu M, Zhao H, Wu J, Xiong X, Zheng L. Eco-friendly curcumin-based dyes for supercritical carbon dioxide natural fabric dyeing. *J Cleaner Prod.* 2018;197:1262-7.
۷۸. Jara-Morante E, Luíz Obregón C, Bueno Lazo A, Castillo-Quispehuanca Á. Alpaca fiber impregnated with alizarine and indigo dyes in a process using supercritical carbon dioxide. *J Supercrit Fluids.* 2023;200:105978.
۷۹. Long J-J, Cui C-L, Wang L, Xu H-M, Yu Z-J, Bi X-P. Effect of treatment pressure on wool fiber in supercritical carbon dioxide fluid. *J Cleaner Prod.* 2013;43:52-8.
۸۰. Zheng H, Xu Y, Zhang J, Xiong X, Yan J, Zheng L. An ecofriendly dyeing of wool with supercritical carbon dioxide fluid. *J Cleaner Prod.* 2017;143:269-77.
۸۱. Sawada K, Ueda M. Evaluation of the dyeing mechanism of an acid dye on protein fibers in supercritical CO<sub>2</sub>. *Dyes Pigm.* 2004;63(1):77-81.
۸۲. Sawada K, Jun JH, Ueda M. Dyeing of natural fibres from perfluoro-polyether reverse micelles in supercritical carbon dioxide. *Color Technol.* 2003;119(6):336-40.
۸۳. Sawada K, Takagi T, Jun JH, Ueda M, Lewis DM. Dyeing natural fibres in supercritical carbon dioxide using a nonionic surfactant reverse micellar system. *Color Technol.* 2002;118(5):233-7.
۸۴. Schmidt-Przewozna K, Rój E. Green Sustainable Textile Supercritical Dyeing Process Using CO<sub>2</sub> Madder (*Rubia tinctorum* L.) Extract. *J Nat Fibers.* 2023;20.(۲)
۸۵. Lo C-hH. Degumming silk by CO<sub>2</sub> supercritical fluid and their dyeing ability with plant indigo. *Int J Cloth Sci Technol.* 2020;33(3):465-76.
۸۶. Maeda S, Kunitou K, Hihara T, Mishima K. One-Bath Dyeing of Polyester/Cotton Blends with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide. *Text Res J.* 2004;74(11):989-94.
۸۷. Astha, Neha, Madhu A. Supercritical Fluid Dyeing Technology: Innovations and Applications. In: Maiti S, Shahid M, Adivarekar RV, editors. *Sustainable Coloration Techniques in Textiles.* Singapore: Springer Nature Singapore; 2025. p. 237-53.

- <sup>۸۸</sup> Buckley NW, John A. Optimizing Supercritical scCO<sub>2</sub> Dyeing Conditions for Polyester-Cotton and Nylon-Wool Blends: A Sustainable Alternative to Conventional Aqueous Dyeing. Mari Papel Y Corrugado. 2024;2024.(۱)
- <sup>۸۹</sup> Fersi W, Baaka N, Dhaouadi H, Dridi-Dhaouadi S. Evaluating Supercritical Carbon Dioxide Extraction vs. Conventional Aqueous Extraction of Natural Dyes from *Hypericum triquetrifolium* for Textile Fibers Dyeing. Fiber Polym. 2024;25(10):3841-51.
- <sup>۹۰</sup> Elmaaty TA, Sorour H. Extraction of Natural Pigments Using Supercritical Carbon Dioxide and Its Application on Different Fabrics. In: Muthu SS, editor. Natural Dyes and Sustainability. Cham: Springer Nature Switzerland; 2023. p. 231-64.
- <sup>۹۱</sup> Dhouibi N, Baaka N, Charradi R, Bouine I, Dhaouadi H, Dridi-Dhaouadi S. Multi-Fiber Dyeing Improvement Using Natural Supercritical CO<sub>2</sub> Extracts. Fiber Polym. 2021;22(7):1874-82.
- <sup>۹۲</sup> Gao Z, Qu D, Qu Y, Wang W, Cui S, Guo H, et al. A Novel Jig Dyeing Apparatus for Dyeing Polyester with Supercritical Carbon Dioxide and its Dyeing Effect. Fiber Polym. 2022;23(3):745-50.
- <sup>۹۳</sup> Hou A, Xie K, Dai J. Effect of supercritical carbon dioxide dyeing conditions on the chemical and morphological changes of poly(ethylene terephthalate) fibers. J Appl Polym Sci. 2004;92(3):2008-12.
- <sup>۹۴</sup> Long J-J, Xu H-M, Cui C-L, Wei X-C, Chen F, Cheng A-K. A novel plant for fabric rope dyeing in supercritical carbon dioxide and its cleaner production. J Cleaner Prod. 2014;65:574-82.
- <sup>۹۵</sup> Sami SK. Waterless Carbon Dioxide Dyeing is a powerful solution for Sustainable Coloration 2023 [Available from: <https://www.texspacetoday.com/waterless-carbon-dioxide-dyeing/>]
- <sup>۹۶</sup> FENC Corporate Social Responsibility Report 2013-2014 [Available from: [https://csr.fenc.com/upload/csr/csr\\_20160725008.pdf](https://csr.fenc.com/upload/csr/csr_20160725008.pdf)].