

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

Aminoddin Haji

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 11-08-2025

Accepted: 27-09-2025

Available online: 05-05-2026

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/jscw.2025.167624.1253

Keywords:

Waterless dyeing

Glass transition temperature

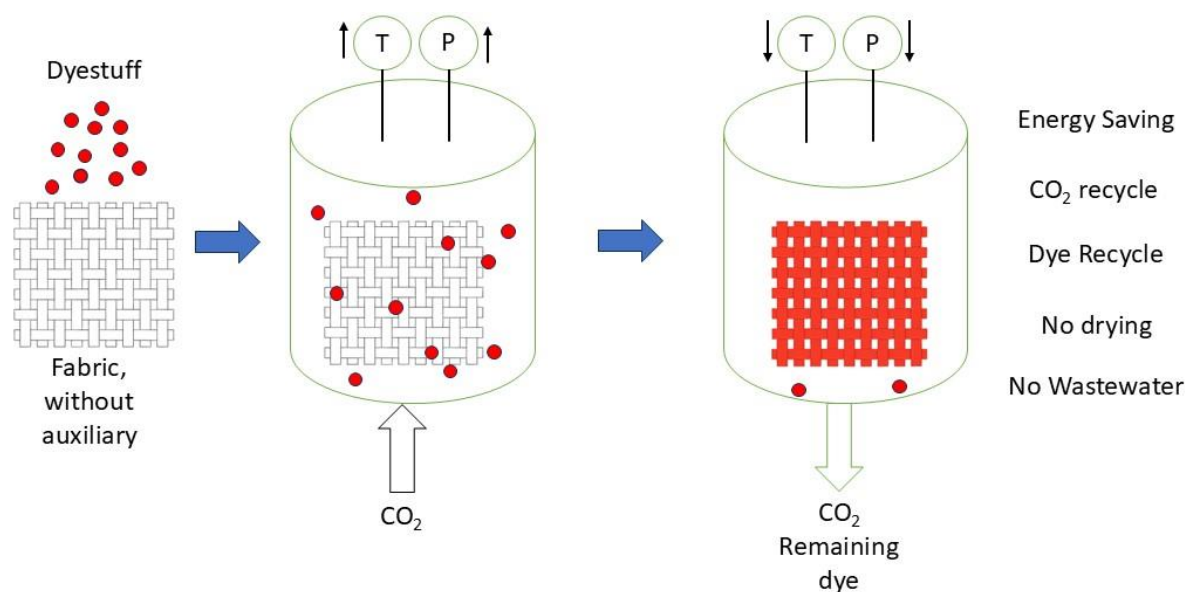
Wastewater

Supercritical carbon dioxide

Polyester

ABSTRACT

Textile dyeing presents significant environmental challenges because of the high consumption of water, energy, and chemical agents. Supercritical carbon dioxide ($scCO_2$) 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 $scCO_2$ in reducing the glass transition temperature (T_g) 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.



Corresponding author: * ahaji@yazd.ac.ir



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



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

امین الدین حاجی

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

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 ($scCO_2$) به عنوان یک جایگزین نوآورانه، با قابلیت تجاری و دوست‌دار محیط‌زیست مطرح شده است که با حذف کامل آب، تولید پساب را به صفر می‌رساند. این مقاله مروری به بررسی مبانی فیزیکی شیمیایی این فناوری، از جمله نقش $scCO_2$ در کاهش دمای انتقال شیشه‌ای الیاف و تسهیل نفوذ رنگزا می‌پردازد. در ادامه، عوامل کلیدی فرایند 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 بازیافتی تحلیل می‌شود. همچنین، راهکارهای نوین مانند استفاده از رنگزاهای راکتیو-دیسپرس، میسل معکوس برای رنگزاهای یونی و راهبردهای کنترل دینامیک فرایند 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.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۰۵

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۲/۱۶

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 10.30509/jscw.2025.167624.1253

واژه‌های کلیدی:

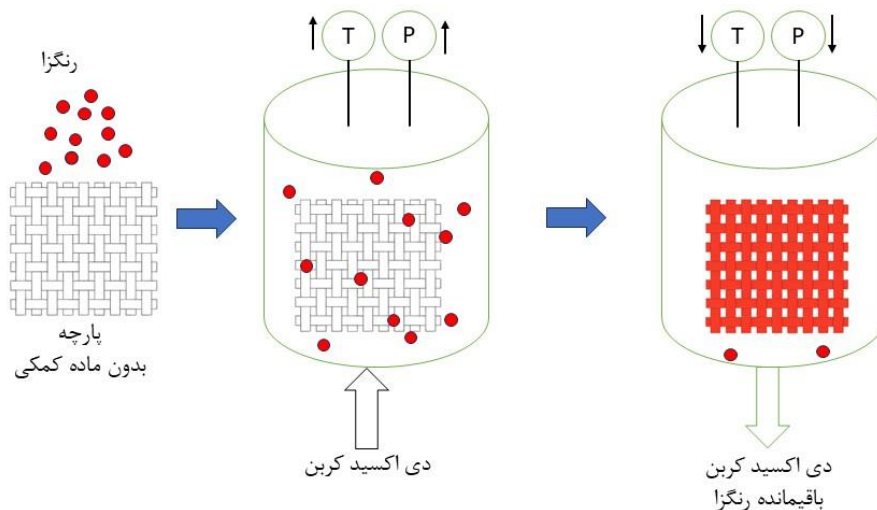
رنگرزی بدون آب

دمای انتقال شیشه‌ای

پساب

دی اکسید کربن فوق بحرانی

پلی استر



کاهش مصرف انرژی
بازیافت دی اکسید کربن
بازیافت رنگزا
عدم نیاز به خشک کردن
بدون پساب

۱- مقدمه

استفاده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی یک روش نوآورانه و دوست‌دار محیط‌زیست برای رنگرزی الیاف نساجی است که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این روش از دی‌اکسید 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 به‌عنوان حلال برای مواد رنگزا عمل کند. این فرایند به ویژه در صنعت نساجی حائز اهمیت است، صنعتی که به طور تاریخی با مصرف بالای آب و آلودگی محیط‌زیست به دلیل تخلیه فاضلاب در روش‌های رنگرزی رایج، همراه بوده است (۱).

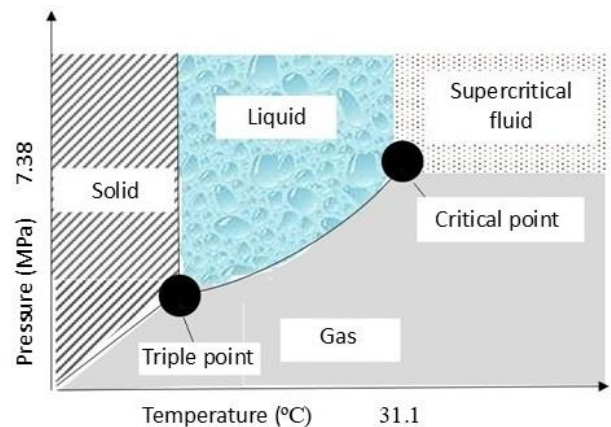
در میان فناوری‌های نوین رنگرزی بدون آب، استفاده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی ($scCO_2$) به‌عنوان جایگزینی نویدبخش و دارای قابلیت تجاری شدن مطرح شده است (۲، ۳). یک ماده زمانی به حالت فوق بحرانی می‌رسد که دمای آن از دمای بحرانی (T_c) و فشار آن از فشار بحرانی (P_c) فراتر رود؛ در این حالت، ویژگی‌های هم‌زمانی از مایعات و گازها را از خود نشان می‌دهد. دی‌اکسید کربن برای این منظور گزینه‌ای مناسب محسوب می‌شود؛ زیرا دارای شرایط بحرانی نسبتاً ملایم (دمای بحرانی $31.1^\circ C$ و فشار بحرانی $7.38 MPa$)، هزینه پایین، غیرسمی، غیرقابل اشتعال و قابل بازیافت است (۴-۷). در حالت فوق بحرانی، دی‌اکسید کربن چگالی مشابه مایعات دارد که توانایی حل رنگزاهای غیرقطبی دیسپرس را فراهم می‌سازد، در حالی که گرانشی پایین و ضریب نفوذ بالای آن، نفوذ سریع به ساختار متراکم الیاف پلی‌استر را امکان‌پذیر می‌سازد (۵، ۶). در حالت فوق بحرانی، خواص دی‌اکسید کربن بین مایع و گاز قرار می‌گیرد (شکل ۱). در این حالت، دی‌اکسید کربن به عنوان یک حلال بسیار کارآمد عمل می‌کند و می‌تواند به راحتی مواد مختلف را حل کند (۸).

استفاده از $scCO_2$ به‌عنوان محیط رنگرزی، تغییری اساسی در صنعت نساجی ایجاد می‌کند؛ زیرا استفاده از آب را به‌طور کامل حذف کرده و در نتیجه هیچ‌گونه پساب تولید نمی‌شود (۱۱، ۱۰). همچنین مصرف انرژی به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد؛ امری که از ظرفیت حرارتی ویژه پایین دی‌اکسید کربن و حذف کامل مرحله خشک کردن پرمصرف در فرایندهای آبی ناشی می‌شود. در پایان چرخه رنگرزی، با کاهش فشار، دی‌اکسید کربن به حالت گاز بازمی‌گردد و رنگزای حل‌شده ته‌نشین می‌شود. سپس دی‌اکسید 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 پلی‌استر 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 دی‌اکسید کربن فوق بحرانی پرداخته است و به ویژه روش‌های استفاده از میسل معکوس و استفاده از رنگزاهای 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 است که به صورت نظام‌مند، مبانی فیزیکی شیمیایی، 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 رنگرزی با $scCO_2$ ۲-۱- مزایای رنگرزی با $scCO_2$

در حال حاضر، در تحقیقات علمی و در مقیاس صنعتی، دی‌اکسید کربن فوق بحرانی بیشترین کاربرد را در رنگرزی الیاف آب‌گریز مانند پلی‌استر دارد (۱۳). فرایند متداول رنگرزی پلی‌استر و مخلوط‌های آن، فرایندی با مصرف بالای آب و مواد شیمیایی است که تبعات زیست‌محیطی قابل‌توجهی 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 رنگرزی هر یک کیلوگرم منسوجات، بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ لیتر آب مصرف می‌شود (۱۱). علاوه بر این، رنگرزی الیاف آب‌گریز مانند پلی‌استر در محیط آبی مستلزم استفاده از مواد افزودنی شیمیایی



شکل ۱: دیاگرام فازی دی‌اکسید کربن (۹).

Figure 1: Phase diagram of carbon dioxide (9).

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 رنگرزی با این روش، به دلیل عدم استفاده از آب، نیاز به مرحله خشک‌کردن و تصفیه فاضلاب، که معمولاً در رنگرزی آبی انرژی‌بر و هزینه‌بر است، نمی‌باشد و این مسئله به صرفه‌جویی بیشتر در انرژی و منابع مالی کمک می‌کند (۱۵).

۲-۱-۳- کارایی رنگرزی

خواص منحصر به فرد $scCO_2$ مانند گرانی پایین و نفوذپذیری بالا، نفوذ سریع رنگزا به الیاف آب‌گریز را تسهیل می‌کند و منجر به زمان‌های رنگرزی کوتاه‌تر می‌شود. این کارایی می‌تواند منجر به بازده رنگی بالاتر و تثبیت بهتر رنگ بر روی پارچه شود (۱۶).

۲-۱-۴- قابلیت بازیافت

$scCO_2$ یک حلال قابل بازیافت است، به این معنی که پس از فرایند رنگرزی، با کاهش فشار محفظه رنگرزی، دی‌اکسید کربن و رنگزای باقیمانده از پارچه جدا شده و 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 فرایند رنگرزی را نیز کاهش می‌دهد (۱۴).

۲-۲- معایب و چالش‌های رنگرزی با $scCO_2$

با وجود مزایای آن، رنگرزی با $scCO_2$ با چالش‌هایی مواجه است که مانع از پذیرش گسترده آن می‌شود.

۲-۲-۱- هزینه‌های اولیه بالا:

سرمایه‌گذاری مورد نیاز برای تجهیزات رنگرزی با $scCO_2$ به طور قابل توجهی بالاتر از ماشین‌های رنگرزی رایج است. نیاز به مخازن تحت فشار و ماشین‌آلات تخصصی می‌تواند تولیدکنندگان را از انتقال به این فناوری بازدارد (۱۷، ۱۸).

۲-۲-۲- محدودیت در سازگاری با مواد رنگزای موجود

همه مواد رنگزای رایج برای رنگرزی با $scCO_2$ مناسب نیستند. این فرایند عمدتاً با رنگ‌های غیرقطبی به خوبی عمل می‌کند، که دامنه رنگزاها و انواع پارچه‌هایی که می‌توانند با این فناوری رنگرزی شوند را محدود می‌کند. الیاف طبیعی، مانند پنبه و پشم، به دلیل ماهیت قطبی خود، چالش‌های خاصی را به همراه دارند (۱۸، ۹).

۲-۲-۳- بهینه‌سازی فرایند

دستیابی به توزیع یکنواخت رنگ می‌تواند چالش‌برانگیز باشد، به‌ویژه هنگامی که پارچه به‌صورت لایه‌لایه بر روی هم قرار گرفته است.

مختلفی از جمله پراکنده‌کننده و سایر سطح‌فعال‌ها برای تسهیل حل و انتقال رنگزاهای دی‌سپرس غیر یونی است (۴). پساب حاصل از این فرایند 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 خشک‌کردن که نیازمند انرژی بالا است، بر ناکارآمدی و اثرات زیست‌محیطی این فرایند 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 فرایندهای تولید نساجی شده و ضرورت حرکت به سوی مدل‌های تولید پاک‌تر و پایدارتر را برجسته کرده‌اند. این تحول نه صرفاً یک هدف مناسب، بلکه ضرورتی راهبردی است که تحت تأثیر فشارهای قانونی، کاهش منابع طبیعی، و واقعیت‌های اقتصادی تولید مدرن قرار دارد. توسعه فناوری‌های رنگرزی بدون آب در مرکز این تحول قرار دارد و مسیری برای کاهش اثرات زیست‌محیطی و ارتقای بهره‌وری فرایند فراهم می‌آورد. این پیشرفت فناوری می‌تواند ساختار صنعت جهانی نساجی را که به‌طور سنتی به منابع آبی وابسته بوده، دگرگون سازد. با حذف وابستگی فرایند رنگرزی به آب، تولید می‌تواند بر اساس عوامل راهبردی دیگر از جمله نزدیکی به منابع اولیه، بازار کار یا مراکز آمایش بهینه‌سازی شود؛ امری که ممکن است منجر به بازتوزیع جغرافیایی قابل‌توجهی در صنعت و ایجاد زنجیره تأمین جهانی پایدارتر گردد.

۲-۱-۲- مزایای زیست‌محیطی

یکی از بزرگ‌ترین مزایای رنگرزی با $scCO_2$ ، تأثیر کمتر آن بر محیط‌زیست است. همان‌طور که گفته شد، فرایندهای رنگرزی معمول مقادیر زیادی آب مصرف می‌کنند و فاضلاب قابل توجهی تولید می‌کنند که می‌تواند برای حیات آبریان و سلامت انسان مضر باشد. در مقابل، رنگرزی 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 رنگرزی با $scCO_2$ نیاز به استفاده از سطح‌فعال‌ها و سایر مواد کمکی که بطور معمول در رنگرزی به روش رایج به کار می‌روند نیست و از این لحاظ نیز باعث کاهش مصرف مواد شیمیایی و تولید آلاینده‌ها می‌شود (۱۵).

۲-۱-۲- کارایی انرژی

فرایند رنگرزی با $scCO_2$ از نظر انرژی نسبت به روش‌های معمول رنگرزی کارآمدتر است. از آنجا که این فرایند در دماهای پایین‌تری

اجزای یک دستگاه رنگرزی با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی (scCO₂) و روند کار آن به گونه‌ای طراحی شده‌اند که رنگرزی کارآمد و مؤثر الیاف را با استفاده از scCO₂ به عنوان حلال تسهیل کنند. در زیر، به بررسی اجزای کلیدی و فرایند رنگرزی با scCO₂ پرداخته می‌شود.

۳- اجزای کلیدی دستگاه رنگرزی با scCO₂

یک ماشین رنگرزی با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی برای عملکرد مناسب و تکرارپذیری بالای نتایج شامل بخش‌های زیر باید باشد. شکل ۲ اجزای ضروری یک ماشین رنگرزی با scCO₂ را نشان می‌دهد.

۱. تانک ذخیره CO₂: این تانک جایی است که دی‌اکسید کربن به صورت مایع ذخیره می‌شود. این تانک به گونه‌ای طراحی شده است که CO₂ را تحت فشار بالا نگه دارد تا در حالت مایع باقی بماند تا زمانی که برای فرایند رنگرزی نیاز باشد.

۲. پمپ فشرده‌سازی: این پمپ مسئول انتقال CO₂ مایع از تانک ذخیره به محفظه رنگرزی است. این پمپ فشار CO₂ را به سطوح مورد نیاز برای شرایط فوق بحرانی (معمولاً حدود ۳۰ مگاپاسکال) افزایش می‌دهد.

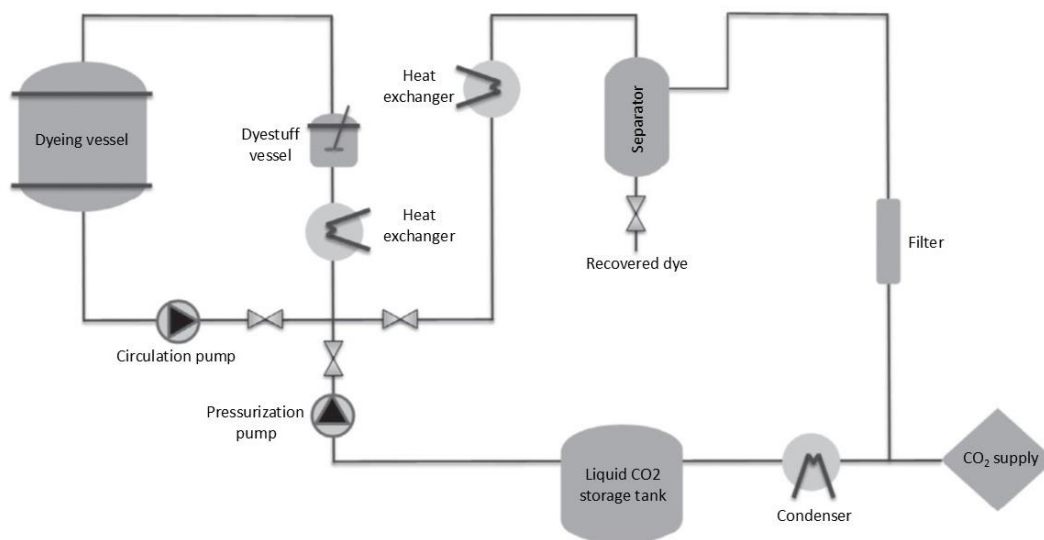
۳. سیستم گرمایش: سیستم گرمایش برای افزایش دمای CO₂ به دمای مورد نظر برای رنگرزی (معمولاً بین ۸۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) استفاده می‌شود. این کار معمولاً با استفاده از یک مبدل حرارتی یا یک گرم‌کن الکتریکی انجام می‌شود.

۴. محفظه رنگرزی (اتوکلاو): محفظه رنگرزی یک اتاقک با فشار بالا است که در آن فرایند رنگرزی انجام می‌شود. این محفظه به سیستم‌های کنترل دما و فشار مجهز است و می‌تواند پارچه و رنگ را در طول فرایند رنگرزی در خود نگه دارد.

عواملی مانند نرخ جریان، دما و فشار باید به دقت کنترل شوند تا رنگرزی یکنواختی حاصل شود. تحقیقات نشان داده است که نرخ جریان scCO₂ تأثیر قابل توجهی بر توزیع رنگزا دارد و فشارهای بالاتر معمولاً جذب رنگ را در الیاف پلی‌استر افزایش می‌دهد. علاوه بر این، مطالعات بر اهمیت حفظ شرایط بهینه مانند دامنه‌های خاص فشار و دما برای دستیابی به قدرت رنگی و یکنواختی رضایت‌بخش در فرایندهای رنگرزی تأکید می‌کنند. قابلیت نفوذ scCO₂ به ساختار داخلی پارچه به دلیل ویژگی‌های نفوذپذیری شبه‌گازی آن بهبود یافته است، که می‌تواند تحت تأثیر عوامل فوق قرار گیرد و کنترل دقیق این عوامل را برای رنگرزی مؤثر ضروری می‌سازد (۲۱-۱۹).

۲-۴- ملاحظات زیست‌محیطی

در حالی که رنگرزی با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی (scCO₂) به طور کلی نسبت به روش‌های رایج با استفاده از حلال آب از نظر زیست‌محیطی دوستانه‌تر است، تولید و بازیافت CO₂ هنوز هم تأثیرات زیست‌محیطی دارد. تأمین CO₂ و انرژی مورد نیاز برای فشرده‌سازی آن می‌تواند به ردپای کربن در محیط‌زیست بیافزاید. همچنین استفاده از سیستم‌های با فشار بالا نیازمند رعایت دقیق مقررات و مسائل ایمنی است. این موضوع می‌تواند پیاده‌سازی رنگرزی با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی (scCO₂) را در تأسیساتی که برای مدیریت چنین سیستم‌هایی تجهیز نشده‌اند، پیچیده کند (۱۸، ۱۴). علاوه بر اینها، هنوز درک کاملی از سازوکارهای رنگرزی و تعاملات بین مواد رنگزا و الیاف در محیط scCO₂ وجود ندارد. این فاصله دانشی می‌تواند بهینه‌سازی فرمول‌بندی‌های رنگزا و فرایندها را تحت تأثیر قرار دهد.



شکل ۲: شمایی از یک دستگاه رنگرزی با دی‌اکسید کربن فوق بحرانی (۱).

Figure 2: Schematic presentation of scCO₂ dyeing system (1).

۵- مطالعات انجام شده بر روی رنگرزی الیاف مختلف

با scCO_2

مطالعات متعددی به بررسی رنگرزی الیاف مختلف طبیعی و مصنوعی و مخلوط آنها با استفاده از scCO_2 پرداخته‌اند. از بین الیاف متنوع، بیشترین مطالعات رنگرزی با scCO_2 بر روی الیاف پلی‌استر متمرکز شده‌اند. لذا، ابتدا به بررسی رنگرزی پلی‌استر با این روش با جزئیات بیشتری پرداخته و سپس به سایر الیاف پرداخته خواهد شد.

۵-۱- رنگرزی الیاف پلی‌استر با دی اکسید فوق بحرانی

۵-۱-۱- رنگرزی الیاف پلی‌استر با دی اکسید فوق بحرانی

کارایی رنگرزی پلی‌استر در محیط دی‌اکسید کربن فوق بحرانی (scCO_2) به مجموعه‌ای منحصر به فرد از برهم‌کنش‌های فیزیکی-شیمیایی میان سیال، رنگزا و بستر پلیمری بستگی دارد. پلی‌استر یک پلیمر نیمه‌بلوری با ساختار فشرده و آب‌گریز است که در دماهای پایین، نفوذپذیری کمی برای مولکول‌های رنگزا دارد. در روش‌های آبی متداول، دماهای بالا (معمولاً در حدود ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد) برای ایجاد تحرک زنجیره‌های پلیمری و تسهیل نفوذ رنگ مورد نیاز است. با این حال، scCO_2 به‌عنوان عامل نرم‌کننده قوی برای پلی‌استر عمل می‌کند. مولکول‌های کوچک و غیرقطبی CO_2 به‌آسانی در بستر پلیمری نفوذ کرده، حجم آزاد بین زنجیره‌ها را افزایش داده و با تضعیف نیروهای بین‌مولکولی باعث تورم الیاف می‌شوند (۶، ۱۰، ۲۲). این فرایند منجر به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و بلورینگی الیاف می‌شود (۲۴، ۲۳). کاهش T_g مزیتی کلیدی در فرایند scCO_2 محسوب می‌شود؛ زیرا که 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 scCO_2 با مقادیر جذب در محیط آبی در دمای ۱۲۰ درجه برابری می‌کند (۲۵، ۲۳). بدین ترتیب، با باز شدن ساختار الیاف در دماهای پایین‌تر، مولکول‌های رنگزا می‌توانند از فاز سیال به نواحی بی‌شکل 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).

۵-۱-۲- سینتیک جذب و ویژگی‌های ترمودینامیکی

تحلیل‌های کمی جذب رنگ نشان می‌دهند که فرایند جذب رنگزاهای دی‌سپرس در الیاف پلی‌استر از محیط 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

۵. مخزن ماده رنگزا: این بخش، ماده رنگزا را در خود نگه می‌دارد. ماده رنگزا معمولاً در یک ظرف متخلخل قرار می‌گیرد که به CO_2 فوق بحرانی اجازه می‌دهد 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 می‌چرخاند و اطمینان حاصل می‌کند که رنگ به طور یکنواخت توزیع شده و پارچه به طور کامل با رنگ اشباع می‌شود.

۷. جداکننده: پس از اتمام فرایند رنگرزی، جداکننده برای کاهش فشار سیستم استفاده می‌شود و به CO_2 اجازه می‌دهد به حالت گازی برگردد. این مرحله باعث می‌شود که رنگزا از محلول رسوب کند و جداسازی آن آسان‌تر شود.

۸. سیستم بازیافت: این سیستم، گاز CO_2 و هر رنگ باقی‌مانده را جمع‌آوری می‌کند و کمک می‌کند که هر دو ماده برای استفاده‌های آینده بازیافت شوند.

۹. سیستم کنترل: یک سیستم کنترل کامپیوتری، دما، فشار و نرخ جریان را در طول فرایند رنگرزی نظارت و تنظیم می‌کند و اطمینان حاصل می‌کند که شرایط بهینه حفظ شود (۱).

۴- روند کار فرایند رنگرزی با scCO_2

برای انجام رنگرزی با scCO_2 مراحل زیر به ترتیب انجام می‌شود.

- آماده‌سازی: پارچه آماده شده و در محفظه رنگرزی قرار می‌گیرد. ماده رنگزا نیز در مخزن مربوطه قرار می‌گیرد.
- فشرده‌سازی: پمپ فشرده‌سازی CO_2 مایع را از تانک ذخیره به محفظه رنگرزی منتقل می‌کند و فشار را به سطح مورد نیاز افزایش می‌دهد.
- گرمایش: سیستم گرمایش دمای CO_2 را به دمای مورد نظر برای رنگرزی افزایش می‌دهد تا به شرایط فوق بحرانی مدنظر برسد.
- حل شدن رنگ: CO_2 فوق بحرانی از ظرف رنگ عبور کرده و رنگ را حل کرده و به محفظه رنگرزی می‌برد.
- رنگرزی: پمپ گردش محلول، رنگزای حل شده در CO_2 را در محفظه رنگرزی و لابه‌لای پارچه می‌چرخاند و اجازه می‌دهد که رنگ به داخل الیاف نفوذ کند.
- جداسازی: پس از اتمام زمان رنگرزی، فشار سیستم کاهش داده می‌شود و CO_2 به حالت گازی برمی‌گردد. رنگ رسوب می‌کند و جداسازی آن آسان‌تر می‌شود.
- بازیابی: جدا ساز گاز CO_2 و رنگزای باقی‌مانده را جمع‌آوری می‌کند که می‌تواند برای استفاده‌های آینده بازیافت شود.
- تمیز کردن: با گرداندن scCO_2 خالص در سیستم، همه اجزای سیستم تمیز می‌شود تا رنگزای باقی‌مانده را حذف کرده و اطمینان حاصل کند که تجهیزات برای چرخه بعدی آماده است (۱).

سینتتیکي شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم نشان داد که معادله سینتتیکي شبه‌مرتبه دوم به طور دقیق‌تری فرایند جذب این رنگزها را 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 سینتتیکي (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 رنگزها در دماهای مختلف محاسبه گردید. ترتیب سهولت نفوذ رنگزها در محیط رنگرزی دی‌اکسید کربن فوق‌بحرانی در دماهای مختلف تفاوت‌هایی را نشان داد: در دمای $363/15$ کلین، $DR\ 167 > DO\ 30 > DB\ 79$ بود، در حالی که در دماهای $373/15$ کلین و $383/15$ کلین، $DO\ 30 > DR\ 167 > DB\ 79$ 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 $DR\ 167 < DO\ 30 < DB\ 79$ بود که با نتایج ضریب نفوذ ظاهری در دمای $363/15$ کلین هم‌خوانی دارد. شایان ذکر است که حلالیت رنگزها در دی‌اکسید کربن فوق‌بحرانی نیز بر این فرایند تأثیرگذار است و ترتیب حلالیت سه رنگزا $DO\ 30 > DB\ 79 > DR\ 167$ گزارش شده است. در آزمایش‌های تطابق رنگ با ترکیب‌های دوتایی و سه‌تایی $DB\ 79$ ، $DR\ 167$ و $DO\ 30$ ، نتایج نشان داد که جذب رنگزها مطابق با نسبت‌های غلظت اولیه صورت گرفت. این امر سازگاری عالی این سه رنگزا را تأیید می‌کند. همچنین، ثبات رنگی نمونه‌های رنگرزی‌شده (در برابر شستشو و سایش) نیز در سطح ۴ یا بالاتر قرار داشت که استانداردهای تجاری را برآورده می‌کند (۲۷).

۵-۱-۳- بهینه‌سازی عوامل فرایند برای افزایش بازده و کیفیت رنگ

۵-۱-۳-۱- تعامل دما و فشار

کیفیت و کارایی رنگرزی در محیط $scCO_2$ تحت تأثیر رابطه‌ای پیچیده و متقابل بین دما و فشار قرار دارد. این دو عوامل ترمودینامیکی به‌طور مستقیم چگالی و قدرت حلالیت CO_2 و همچنین وضعیت فیزیکی

تعادل سامانه بسته به نوع رنگزا و شرایط عملیاتی می‌تواند با ایزوترم‌های متفاوتی توصیف شود. در یکی از تحقیقات انجام شده، جذب رنگزای دیسپرس ارنج ۳۰ بر روی پلی‌استر در دمای $95^\circ C$ و فشار $300\ bar$ از مدل ایزوترم فروندلیش پیروی می‌کنند که خاص جذب بر سطوح ناهمگن است (۲۲)، در حالی که جذب رنگزای دیسپرس نازنجی 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 فرایند را روشن‌تر کرده‌اند. اگرچه این ویژگی‌ها به رنگزا و بستر بستگی دارد، برخی پژوهش‌ها جذب رنگزا را گرماگیر (صفر $\Delta H^\circ >$) با افزایش مطلوب در دما توصیف کرده‌اند، مانند جذب رنگزای دیسپرس نازنجی ۳۰ با ΔH° برابر $63/36\ kJ/mol$ می‌باشد (۲۲). در مقابل، برخی دیگر فرایند را گرماده (صفر $\Delta H^\circ <$) و با کاهش آنتروپی توصیف کرده‌اند که مشابه جذب در محیط آبی است (۵). با این حال، در همه موارد، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) منفی بوده و نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن جذب است. انرژی فعال‌سازی (E_a) برای رنگزای دیسپرس نازنجی ۳۰، مقدار $35/97$ کیلوژول بر مول اندازه‌گیری شده که بیانگر جذب بر پایه نیروهای فیزیکی مانند واندروالسی است و بر پایه پیوندهای کووالانسی نمی‌باشد (۲۲).

در حالی که ظرفیت بالای انتقال جرم $scCO_2$ برای ورود رنگزا به درون الیاف سودمند است، این خاصیت می‌تواند در برخی شرایط موجب استخراج رنگزا تثبیت‌شده از داخل الیاف نیز شود (۲۶، ۱۹). این پدیده به‌ویژه برای رنگزهایی با حلالیت بالا در $scCO_2$ دیده می‌شود، جایی که تعادل جذب ممکن است به سمت باقی‌ماندن رنگزا در فاز سیال متمایل شود و در نتیجه مقدار نهایی رنگزا تثبیت‌شده در الیاف کاهش یابد (۱۹). بنابراین، فرایند رنگرزی یک انتقال یک‌طرفه ساده نیست، بلکه نوعی تعادل پویای ترمودینامیکی است. قدرت حلالیت بالای CO_2 در اینجا یک تیغ دولبه محسوب می‌شود. هدف، صرفاً افزایش حلالیت رنگزا نیست، بلکه درک دقیق رفتار توزیع رنگزا بین فاز سیال و الیاف برای حصول تثبیت مؤثر آن ضروری است. این ویژگی پویای تعادلی، مبنایی برای توسعه راهبردهای کنترل پیشرفته فرایند به‌منظور بهینه‌سازی جذب و تثبیت رنگزا در سامانه‌های صنعتی است.

در مطالعه‌ای که توسط دای^۱ و همکارانش انجام شده است، رفتار سینتتیک و سازگاری سه رنگزای پرکاربرد دیسپرس بلو (DB 79)، دیسپرس رد (DR 167) و دیسپرس ارنج ۳۰ (DO 30) در سیستم رنگرزی با دی‌اکسید کربن فوق‌بحرانی بررسی شده است. این پژوهش به دلیل محدودیت در مطالعات مربوط به سازگاری رنگزها و درک ناکافی از سازوکارهای 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

¹ Dai

تولید را نیز بهبود می‌بخشد. با این حال، تأثیرات متقابل میان دما، فشار، حلالیت رنگزا و برهم‌کنش با الیاف به گونه‌ای است که شرایط بهینه برای هر رنگزا خاص باید به‌صورت جداگانه تعیین شود. هر رنگزای دیسپرس، با ساختار مولکولی منحصر به‌فرد خود، پنجره بهینه فرایند مشخصی در نمودار فاز دما-فشار دارد. کار خارج از این محدوده می‌تواند به کاهش بازده رنگزا یا تثبیت ضعیف آن منجر شود. بنابراین، پیاده‌سازی موفق فرایند در مقیاس صنعتی نیازمند رویکردی نظام‌مند و اختصاصی برای هر رنگزا است تا توازن میان پدیده‌های فیزیکی به‌دقت حفظ شده و کارایی فرایند به حداکثر برسد (۳۰، ۲۵، ۱۰، ۶).

۵-۱-۴- عملکرد رنگزاهای دیسپرس و چالش تطبیق رنگ

سیستم رنگرزی به وسیله $scCO_2$ سازگاری گسترده‌ای با طیف متنوعی از رنگزاهای دیسپرس تجاری و سنتز شده جدید، از جمله مشتقات آزو، آنتراکینون و پیرازول نشان داده است (۳۳، ۲۵، ۴). این تطابق برای دستیابی به دامنه وسیعی از رنگزا در تولید صنعتی بسیار حیاتی است. توانایی در تطبیق دقیق و تکرارپذیر رنگ از طریق ترکیب رنگزا در یک حمام رنگرزی $scCO_2$ ، نیازمند انتخاب رنگزاهای سازگار با رفتار رنگرزی مشابه است. رنگزاهایی سازگار تلقی می‌شوند که دارای منحنی‌های سرعت رنگرزی و خصوصیات تجمع رنگی مشابه باشند. در این حالت، رنگزا با نرخ مشابهی جذب الیاف شده و رنگ نهایی پایدار و یکنواخت باقی می‌ماند. مطالعات نشان داده‌اند که با انتخاب مناسب رنگزاهای دیسپرس سازگار، می‌توان طیفی از رنگ‌های پیچیده و تجاری از جمله مشکی، آبی تیره و بنفش تیره را در یک مرحله رنگرزی دستیابی‌پذیر و تکرارپذیر کرد (۱۱).

۵-۱-۵- کاربرد بدون دندان رنگزاهای طبیعی برای منسوجات

چندمنظوره

یکی از نوآوری‌های قابل توجه در این حوزه، کاربرد رنگزاهای طبیعی برای الیاف مصنوعی مانند پلی‌استر در محیط $scCO_2$ است. در رنگرزی به روش معمول در محیط آبی، تثبیت مناسب رنگزاهای طبیعی روی الیاف مصنوعی به‌سختی انجام می‌شود و اغلب نیازمند دندان‌های فلزی است که معمولاً سمی بوده و بار زیست‌محیطی فرایند را افزایش می‌دهند (۳۲). با این حال، امکان کاربرد رنگزاهای طبیعی مانند کورکومین و روناس را بدون نیاز به دندان‌های شیمیایی فراهم کرده است (۳۵، ۳۴، ۳۲، ۷). ماهیت آب‌گریز این رنگزا و وزن مولکولی مناسب آن‌ها سبب می‌شود تا در محیط غیرقطبی $scCO_2$ مانند رنگزاهای دیسپرس عمل کرده و به‌راحتی در الیاف پلی‌استر نفوذ و تثبیت یابند (۳۶). در تحقیقات انجام شده توسط حاجی و همکارانش، رنگرزی پارچه پلی‌استر با رنگزای طبیعی روناس با استفاده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی انجام شد و با استفاده از بهینه‌سازی به

الیاف پلی‌استر را کنترل می‌کنند؛ بنابراین کنترل دقیق آن‌ها برای دستیابی به بازده رنگی مطلوب (K/S) ضروری است (۲۹، ۲۸).

فشار یکی از عوامل اصلی تعیین‌کننده چگالی $scCO_2$ است. با افزایش فشار در دمای ثابت، چگالی سیال افزایش یافته و توانایی آن در حل رنگزاهای دیسپرس بیشتر می‌شود (۳۰، ۱۰، ۷). این افزایش در غلظت رنگزا در فاز سیال، شیب غلظت میان سیال و الیاف را تقویت کرده و در نتیجه باعث جذب بیشتر رنگزا و افزایش مقدار K/S می‌گردد. با این حال، این روند تا نقطه‌ای 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 می‌دهد که حلالیت بسیار بالای رنگزا موجب شود که رنگزا در فاز سیال باقی مانده و به اندازه کافی جذب الیاف نشود (۲۵، ۱۹، ۱۴، ۱۰).

دما نیز تأثیر دوگانه‌ای دارد. از یک سو، افزایش دما بالاتر از T_g باعث نرم‌شدن الیاف پلی‌استر (معمولاً بالاتر از ۱۱۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) شده و برای افزایش تحرک زنجیره‌های مولکولی پلی‌استر ضروری است. این افزایش تحرک، حجم آزاد درون الیاف را افزایش داده و نفوذ رنگ را تسهیل می‌کند (۳۱، ۱۴، ۱۰). از سوی دیگر، در فشار ثابت، افزایش دما باعث کاهش چگالی $scCO_2$ و در نتیجه کاهش حلالیت رنگزا می‌شود؛ پدیده‌ای که به نام تبخیر معکوس شناخته می‌شود (۲۲). بنابراین، شرایط بهینه فرایند باید به گونه‌ای تنظیم شود که دما به اندازه کافی بالا باشد تا ساختار الیاف را باز کند، درحالی‌که فشار نیز به اندازه‌ای باشد که حلالیت مناسب رنگزا حفظ شود. به‌عنوان مثال، شرایط بهینه برای رنگرزی دکمه‌های لباس از جنس پلی‌استر با رنگزای دیسپرس قرمز ۲۲ دمای ۱۲۰ درجه و فشار ۱۲ مگاپاسکال و برای پارچه پلی‌استر با رنگدانه طبیعی کورکومین دمای ۱۲۰ درجه و فشار ۲۵ مگاپاسکال گزارش شده است (۷، ۶).

۵-۳-۱-۲- تأثیر غلظت رنگ و زمان فرایند

غلظت رنگزا و مدت زمان فرایند نیز از عوامل مؤثر بر عملکرد رنگرزی در $scCO_2$ هستند. بازده رنگی با افزایش غلظت رنگزا (بر حسب درصد نسبت به وزن پارچه (درد owf))، به‌صورت تقریباً خطی افزایش می‌یابد تا زمانی که محل‌های جذب الیاف به حالت اشباع برسند. این نقطه اشباع معمولاً در بازه ۲/۵ تا ۵ درصد وزنی مشاهده می‌شود و افزایش بیشتر غلظت اثر چشم‌گیری بر عمق رنگزا ندارد (۳۰، ۱۰، ۴). در برخی سامانه‌ها مانند رنگرزی با کورکومین، اشباع حتی در غلظت‌های owf ۰/۷۵ درصد نیز قابل دستیابی است (۳۲).

یکی از مهم‌ترین مزایای فرایند $scCO_2$ ، سرعت بالای رنگرزی آن است. به دلیل گرانی پایین و ضریب نفوذ بالای سیال فوق بحرانی، تعادل رنگرزی معمولاً در مدت ۳۰ تا ۶۰ دقیقه حاصل می‌شود که بسیار سریع‌تر از زمان‌های مورد نیاز در رنگرزی آبی به روش معمول است. این ویژگی نه تنها مصرف انرژی را کاهش می‌دهد، بلکه ظرفیت

فوق بحرانی ($scCO_2$) با قدرت رنگ‌زایی بالا و خواص ثابت بسیار مطلوب امکان‌پذیر است. مشابه با پلی‌استر، قدرت رنگ‌زایی نایلون نیز به شدت به عوامل فرایندی وابسته است؛ به طوری که با افزایش دما، انعطاف‌پذیری زنجیره‌های مولکولی نایلون افزایش یافته و با افزایش فشار، چگالی و قدرت حلالیت $scCO_2$ بالا می‌رود و منجر به افزایش مقادیر K/S می‌شود. فرایند رنگرزی نایلون در محیط $scCO_2$ در مقایسه با روش‌های مرسوم آبی، اغلب برتری چشم‌گیری دارد و باعث دستیابی به قدرت رنگ‌زایی بالاتر و تثبیت رنگ‌زا بسیار مطلوب‌تر می‌شود (۳۰، ۳۳).

مطالعات متعددی انواع رنگ‌زاها از جمله رنگ‌زاهای دیسپرس آزو و آنتراکینون را مورد بررسی قرار داده‌اند که نتایج آن‌ها نشان‌دهنده قدرت رنگی مطلوب این رنگ‌زاها بر روی پارچه‌های نایلون ۶۶ است (۳۹). بازده رنگرزی به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر عوامل فرایندی 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 رنگ‌زا و تورم الیاف شده و جذب رنگ‌زا را تسهیل می‌نماید (۴۰، ۴۱). افزایش زمان رنگرزی به‌طور معمول موجب ارتقا قدرت رنگی می‌شود، هرچند حرارت‌دهی طولانی‌مدت می‌تواند به تجزیه رنگ‌زا منجر گردد (۴۲).

به‌منظور ارتقا ثبات رنگرزی، به‌ویژه در برابر شستشو، پژوهشگران تمرکز خود را بر توسعه رنگ‌زاهای راکتیو معطوف کرده‌اند. طراحی و تولید رنگ‌زاهای دیسپرس-راکتیو و رنگ‌زاهای راکتیو آب‌گریز از پیشرفت‌های کلیدی در این زمینه به‌شمار می‌آید. این رنگ‌زاها دارای گروه‌های عاملی راکتیوی نظیر وینیل‌سولفون یا کلروتری‌آزین هستند که قادر به ایجاد پیوند کووالانسی با گروه‌های آمین انتهایی زنجیره‌های پلیمری نایلون می‌باشند (۴۱، ۴۸). این نوع تثبیت کووالانسی موجب بهبود چشم‌گیر ثبات شستشو تا درجه ۵-۴ و دستیابی به درصد‌های بالای تثبیت رنگ، گاه فراتر از ۹۰ درصد می‌شود. به‌عنوان مثال، رنگ‌زاهای دیسپرس راکتیو مبتنی بر تری‌سیانوپروپیل‌ولیدون قابلیت جذب بالا و ثبات‌های مطلوبی را بر روی منسوجات نایلونی و پنبه‌ای در محیط $scCO_2$ 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 رنگ‌زایی شده در محیط $scCO_2$ 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 رنگ‌زایی بستگی دارد. رنگ‌زاهای آنتراکینونی در مقایسه با برخی رنگ‌زاهای آزو ثبات نوری بهتری از خود نشان داده‌اند (۴۳، ۴۴، ۴۳). فرایند شستشوی پس از رنگرزی با استفاده از $scCO_2$ تازه می‌تواند رنگ‌زاهای تثبیت‌نشده را به‌طور مؤثری حذف نموده و موجب بهبود درجه‌بندی‌های ثابتی گردد. اگرچه این فرایند از پتانسیل بالایی برخوردار است، چالش‌هایی همچون دستیابی به ثبات نوری

روش رویه پاسخ، شرایط بهینه رنگرزی 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 رنگرزی با کمک $scCO_2$ را از یک فرایند صرفاً رنگ‌دهی به بستری برای تولید منسوجات چندمنظوره و با ارزش افزوده بالا ارتقا داده است. به‌عنوان مثال، پارچه‌های پلی‌استری رنگ‌زایی شده با کورکومین نه تنها دارای رنگ طبیعی و زنده هستند، بلکه به دلیل ساختار فنلی این رنگ‌زا، از خواص عملکردی مانند محافظت در برابر اشعه فرابنفش ($UPF > 35$)، فعالیت پاداکسنده و خاصیت ضدباکتریایی برخوردارند (۳۲). همچنین رنگ‌زاهای سنتزی فعال نظیر مشتقات هیدرازونو پروپان‌نیتریل نیز با موفقیت در محیط $scCO_2$ بر پلی‌استر تثبیت شده‌اند و علاوه بر رنگ‌دهی، خواص ضد میکروبی پایدار نیز ایجاد کرده‌اند (۳۷). این قابلیت هم‌زمان در ایجاد رنگ و عملکرد، $scCO_2$ را نه تنها به جایگزینی سبز برای رنگرزی آبی، بلکه به فناوری توانمندساز در طراحی منسوجات با عملکرد چندگانه نوین تبدیل کرده است.

۵-۲- رنگرزی الیاف نایلون (پلی‌آمید)

کاربرد $scCO_2$ تنها به پلی‌استر محدود نمی‌شود. کارایی رنگرزی در محیط دی‌اکسید کربن فوق بحرانی ($scCO_2$) به میزان انحلال‌پذیری رنگ‌زاها در این سیال بستگی دارد. با توجه به ماهیت غیرقطبی $scCO_2$ ، رنگ‌زاهای دیسپرس که ذاتاً آب‌گریز هستند، از انحلال‌پذیری مناسبی برخوردار بوده و برای رنگرزی نایلون مناسب می‌باشند (۳۸). مطالعات گسترده‌ای در زمینه رنگرزی الیاف پلی‌آمید، به‌ویژه نایلون ۶ با رنگ‌زاهای دیسپرس در این محیط صورت گرفته است. بررسی‌ها نشان داده‌اند که رنگ‌زاهای جدید سنتز شده مانند مشتقات پیرازول و ۲-اکسو استو هیدرازونوئیل سیانید می‌تواند با قدرت رنگی بالا و خواص ثابت رنگ مناسب، نایلون ۶ را در محیط $scCO_2$ رنگرزی کنند. سازوکار رنگرزی در این حالت به تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان مولکول‌های رنگ‌زا 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 عوامل، به دلیل افزایش چگالی CO_2 و انعطاف‌پذیری زنجیره‌های نایلون، مقدار K/S افزایش می‌یابد. نتایج معمولاً نشان می‌دهند که عملکرد رنگرزی در $scCO_2$ نسبت به روش آبی برتر بوده و تثبیت رنگ نیز بهبود یافته است (۳۰، ۳۳).

مطالعات انجام‌شده با استفاده از رنگ‌زاهای دیسپرس سنتز شده جدید، نظیر مشتقات پیرازول و ۲-اکسو استو هیدرازونوئیل سیانید، نشان داده‌اند که رنگرزی پارچه‌های نایلون ۶ در محیط دی‌اکسید کربن

گسترش یافته است. به دلیل ماهیت آب‌گریز، استات سلولز در آب به‌طور قابل توجهی متورم نمی‌شود که این امر فرایند رنگرزی آبی را با چالش مواجه می‌سازد. با این حال، scCO_2 به‌عنوان یک عامل نرم‌کننده مؤثر برای استات سلولز عمل کرده و ساختار الیاف را برای نفوذ مولکول‌های رنگزا بازتر می‌کند و نیاز به استفاده از عوامل پراکنده‌کننده را حذف می‌نماید (۴۷). مطالعات مقایسه‌ای نشان داده‌اند که رنگرزی دی استات سلولز در محیط scCO_2 نسبت به روش‌های رایج آبی، قدرت رنگزایی بسیار بالاتر و خواص ثابت بهتری ارائه می‌دهد. در این تحقیق، رنگرزی پارچه‌های استات سلولز به‌طور موفقیت‌آمیز در مقیاس نیمه‌صنعتی با استفاده از رنگزای 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 دی استات سلولز را در دماهای ۶۰ تا ۸۵ درجه سلسیوس فراهم ساخته است که ضمن دستیابی به قدرت رنگزایی بالا و ثبات‌های عالی، صرفه‌جویی قابل توجهی در مصرف انرژی به همراه دارد (۴۹). این فناوری همچنین با رنگزای طبیعی سازگار است؛ به‌طوری که رنگرزی موفق استات سلولز با آلایزین در محیط 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 scCO_2 ضعیف‌تر از محیط آبی گزارش شده است (۴۷).

۵-۵- رنگرزی الیاف پلی الفینی

رنگرزی الیاف پلی‌الفینی نظیر پلی‌پروپیلن (PP) و پلی‌اتیلن 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 پلی‌استر است (۵۲-۵۰). رنگرزی آبی الیاف پلی‌الفین اصلاح‌نشده عملاً غیرممکن است و اصلاحات ساختاری جهت بهبود قابلیت رنگرزی 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 بستر پلیمری را نرم کرده و با افزایش تحرک زنجیره‌های مولکولی، امکان نفوذ مولکول‌های رنگزا به درون الیاف را بدون نیاز به اصلاح الیاف فراهم آورد (۴۱). مطالعات نشان داده‌اند که در رنگرزی پلی‌پروپیلن اصلاح‌نشده در محیط scCO_2 ، قدرت رنگی به‌مراتب بالاتری نسبت به روش‌های آبی حاصل می‌شود، بدون آنکه آسیبی به ساختار الیاف وارد شود (۵۲، ۴۱). رنگرزی موفق پلی‌پروپیلن در محیط scCO_2 نیازمند رنگزای دیسپرس با آب‌گریزی بسیار بالا و ماهیت آلیفاتیک قوی است (۵۰). انواع مختلفی از رنگزای سنتزی شامل

یکنواخت و توسعه طیف گسترده‌تری از رنگزای راکتیو مناسب برای کاربردهای تجاری همچنان پابرجا می‌باشد (۴۰).

۵-۳- رنگرزی الیاف اکریلیک

الیاف اکریلیک با وجود کاربرد گسترده، به دلیل آب‌گریزی شدید، تمایل پایین به جذب رنگزا و ساختار مولکولی فشرده، رنگرزی دشواری دارند. در سامانه‌های آبی، این الیاف معمولاً از طریق سازوکار تبادل یونی با رنگزای کاتیونی (بازی) رنگرزی می‌شوند؛ فرایندی که می‌تواند منجر به رنگرزی نایکنواخت شده و نیازمند استفاده از عوامل یکنواخت‌کننده مانند کندکننده است، که در نهایت پیچیدگی تصفیه پساب را افزایش می‌دهد (۴۵). دی‌اکسید کربن فوق بحرانی (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 رنگزای دیسپرس و تطبیق استفاده از رنگزای بازی.

کاربرد رنگزای دیسپرس در محیط scCO_2 به عنوان راهکاری مؤثر اثبات شده است. در یکی از تحقیقات، استفاده از رنگزای دیسپرس رد 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 فرایند 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 رد 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 رنگزای یونی بازی در محیط غیرقطبی scCO_2 ، رویکردی نوآورانه با استفاده از میسل معکوس به کار گرفته شده است. در این روش، سطح‌فعالی مانند آمونیم کربوکسیلات پرفلوروپلی‌اتر برای ایجاد میسل‌های معکوس در سیال scCO_2 استفاده شده است. این میسل‌ها قادرند رنگزای یونی بازی مانند رنگزای بازی بلو ۴۷ را در بخش داخلی آب‌دوست خود حل کرده و یک محیط غنی از پروتون فراهم کنند که جذب رنگزا به الیاف اکریلیک را تسهیل می‌نماید. این روش با موفقیت رنگرزی یونی متداول الیاف اکریلیک را در محیط بدون آب scCO_2 امکان پذیر کرده و بدون نیاز به اسیدها یا کندکننده‌های سنتزی، رنگرزی مطلوبی را حاصل می‌کند (۴۶).

۵-۴- رنگرزی الیاف استات سلولز

کاربرد رنگرزی در محیط دی‌اکسید کربن فوق بحرانی با موفقیت به استات سلولز (CA)، پلیمر نیمه‌مصنوعی مشتق‌شده از سلولز، نیز

پیکولین) یا عوامل تورم‌دهنده (مانند دی‌سدیم ادتات) برای کاتالیز واکنش بین رنگزا و الیاف می‌باشد (۶۷، ۶۶). همچنین، وجود مقدار اندکی رطوبت در محیط $scCO_2$ به‌عنوان عامل نرم‌کننده جهت تورم الیاف پنبه و اصلاح‌کننده قطبیت محیط آب‌گریز، نقش مؤثری در افزایش قدرت رنگی ایفا می‌کند (۶۸). در سال‌های اخیر، راهبردهای نوینی برای رنگرزی مخلوط‌های پلی‌استر/پنبه مطرح شده که در آن‌ها از هم‌حلال‌هایی نظیر دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و اتانل جهت حل نمودن رنگزاهای دیسپرس و راکتیو استفاده می‌شود؛ سپس این رنگزاهای روی پارچه اعمال شده و در محیط $scCO_2$ تثبیت می‌گردند که منجر به تثبیت رنگ بالا، خواص ثباتی مطلوب و حداقل اثرات زیست‌محیطی می‌شود (۶۹، ۲۶). این پیشرفت‌ها زمینه موفقیت‌آمیز و پایدار رنگرزی پنبه در محیط $scCO_2$ را با قدرت رنگی و ثبات‌های مناسب فراهم ساخته است (۷۱، ۷۰). با وجود پتانسیل بالای این فرایند، چالش‌هایی نظیر دستیابی به ثبات نوری مناسب، رنگرزی یکنواخت و توسعه دامنه گسترده‌تری از رنگزاهای راکتیو مناسب برای کاربردهای تجاری همچنان پابرجاست.

۵-۷- رنگرزی الیاف پروتئینی

رنگرزی الیاف پروتئینی نظیر پشم و ابریشم در محیط دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی با موفقیت انجام شده و به‌عنوان یک روش جایگزین برای رنگرزی 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 فرایند، استفاده از رنگزاهایی است که هم در $scCO_2$ 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 درصد) و ثبات شست‌شویی و سایشی عالی (در حد درجه ۵-۴ یا بیشتر) شوند (۷۴-۷۲، ۵۷). همچنین، رنگرزی با رنگزاهای دندانه‌ای نیز برای پشم در محیط $scCO_2$ تطبیق یافته است که در آن از رنگزاهای دندانه‌ای محلول در $scCO_2$ برای ایجاد کمپلکس‌های پایدار با الیاف دندانه داده‌شده استفاده شده و ثبات شستشوی مطلوبی حاصل گردیده است. در این تحقیق ابتدا الیاف با دندانه‌های فلزی در محیط آبی دندانه داده‌شده و سپس رنگرزی در محیط $scCO_2$ انجام شده است (۷۵). نقش آب در رنگرزی الیاف پروتئینی در محیط $scCO_2$ بسیار حیاتی گزارش شده است، زیرا که به‌عنوان عامل متورم‌کننده موجب گسستن پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی و افزایش دسترسی به مکان‌های واکنشی می‌شود. رنگرزی بهینه پشم و ابریشم زمانی حاصل می‌شود که هم $scCO_2$ و هم الیاف به میزان کافی از آب اشباع شده

هیدرازونوپروپانونیتریل، 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 (۵۴-۵۲). این فناوری همچنین امکان رنگرزی و تکمیل هم‌زمان پلی پروپیلن، نظیر ایجاد خواص ضدباکتری پایدار را فراهم می‌سازد (۵۱). برای پلی‌الین‌های پیشرفته‌ای مانند UHMWPE با بلورینگی بسیار بالا (< ۸۵ درصد)، راهبرد نوینی شامل رنگرزی الیاف به‌صورت نوریس (as-spun) پیش از فرایند کشش، در محیط $scCO_2$ به کار گرفته شده است. این رویکرد باعث می‌شود که مولکول‌های رنگزا در نواحی بی‌شکل پیش از تشکیل ساختار بلوری با آرایش بالا به دام افتاده و رنگرزی مطلوبی بدون تأثیر منفی بر خواص مکانیکی نهایی الیاف باکارایی بالا حاصل گردد (۵۵). در مقابل، رنگرزی 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- رنگرزی الیاف سلولزی

کاربرد رنگرزی 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 رنگرزی قرار دارد (۵۸، ۵۷). عدم توانایی $scCO_2$ در تورم الیاف پنبه و شکستن پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی گسترده موجود در ساختار آن، به‌شدت نفوذ رنگزا و دسترسی به مکان‌های واکنشی را محدود می‌کند (۵۹). در نتیجه، رنگرزی مستقیم پنبه اصلاح‌نشده با رنگزاهای دیسپرس در محیط $scCO_2$ منجر به جذب و تثبیت ضعیف رنگزا می‌شود. برای رفع این محدودیت‌ها، راهکارهای مختلفی توسعه یافته‌اند که عمدتاً بر آماده‌سازی قبل رنگرزی الیاف و طراحی رنگزاهای ویژه متمرکز هستند (۶۰).

آماده‌سازی الیاف پیش از رنگرزی 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 $scCO_2$ شده و دسترسی رنگزاهای به ساختار الیاف را افزایش می‌دهد (۶۳-۶۱). اصلاح شیمیایی نظیر بنزویل‌کردن نیز با واردنمودن گروه‌های آب‌گریز به زنجیره سلولزی، تمایل الیاف را به جذب رنگزاهای دیسپرس افزایش می‌دهد (۶۰). راهبرد دیگر، توسعه رنگزاهای دیسپرس-راکتیو ویژه است که یک رنگ‌ساز دیسپرس محلول در $scCO_2$ را با گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر (نظیر وینیل‌سولفون، فلوئورتری‌آزین، دی‌کلروتری‌آزین) ترکیب نموده و امکان تشکیل پیوند کووالانسی با گروه‌های هیدروکسیل سلولز را فراهم می‌آورد (۶۵، ۶۴، ۵۷). تثبیت این رنگزاهای اغلب نیازمند استفاده از عوامل کمکی نظیر بازهای آلی (مانند α -

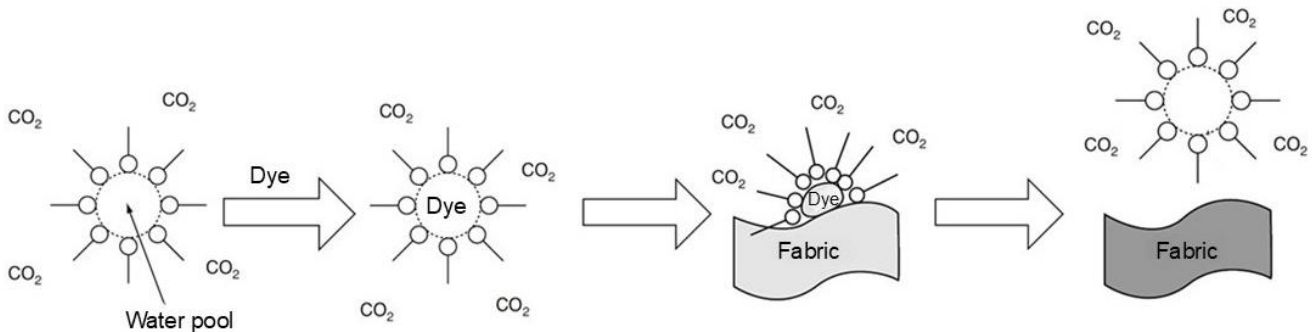
دندانه‌ها خواص ثباتی مناسبی را ارائه داده‌اند (۸۴). همچنین، در یکی از پژوهش‌ها ابریشم ابتدا با $scCO_2$ صمغ‌گیری شده و سپس با رنگرزی طبیعی نیل رنگرزی شده است که نشان‌دهنده پتانسیل این فرایند سازگار با محیط‌زیست می‌باشد (۸۵). توسعه رنگرزی‌های دیسپرس-راکتیو ویژه بر پایه آنتراکینون نیز برای ابریشم نویدبخش بوده و به دلیل تشکیل پیوندهای کووالانسی، منجر به تثبیت بالا و خواص ثباتی مطلوب شده‌اند (۷۴). همچنین، رنگرزی پشم با رنگرزی طبیعی اصلاح‌شده نظیر هیدروکسی‌آکیل‌آلیزارین نیز منجر به رنگ‌های عمیق و ثبات مناسب گردیده است (۳۱). مجموع این رویکردها، انعطاف‌پذیری و پتانسیل بالای فناوری $scCO_2$ 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 رنگرزی‌های راکتیو مناسب برای کاربرد تجاری همچنان پابرجاست.

۵-۸- رنگرزی الیاف باز یافتی و ترکیبی

کاربرد فناوری $scCO_2$ بر بسترهای پیچیده‌تری مانند مخلوط پلی‌استر/پنبه و پلی‌استر باز یافتی (r-PET) نیز گسترش یافته است که از نیازهای مهم صنعت نساجی مدرن به شمار می‌روند. رنگرزی مخلوط پلی‌استر/پنبه به‌طور سنتی نیازمند فرایندی چندمرحله‌ای است. با این حال، پژوهش‌ها امکان رنگرزی تک‌مرحله‌ای این مخلوط‌ها را در $scCO_2$ با استفاده از رنگرزی‌های دیسپرس و اکنش‌پذیر نشان داده‌اند. این رنگرزی‌ها 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 رنگرزی‌های دیسپرس دارد، از حلال‌های کمکی مانند NMP^۱ یا DMSO^۲ برای متورم ساختن پنبه استفاده می‌شود (۸۶، ۶۹).

باشند (۷۶، ۵۷). همچنین، حلال‌های کمکی نظیر DMSO نیز به‌ویژه برای ابریشم، جذب رنگرزی را به‌طور قابل توجهی افزایش داده‌اند؛ زیرا که به همراه $scCO_2$ ، 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؛ به طوری که رنگرزی آن با رنگرزی‌های طبیعی نظیر آلیزارین و نیل با سطوح ثبات قابل قبول از منظر تجاری انجام شده است (۷۸). هرچند این فرایند 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 (۸۰، ۷۹، ۵۷). جذب رنگرزی‌های اسیدی روی الیاف پروتئینی در محیط $scCO_2$ 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 رنگرزی‌های یونی متداول (اسیدی و راکتیو) در محیط غیرقطبی $scCO_2$ است. یکی از راهکارهای مؤثر، استفاده از سامانه‌های میسل معکوس بوده است؛ در این روش سطح‌فعال‌هایی مانند پنتاآئیلن‌گلیکول ان-اکتیل اتر (غیریونی) یا آمونیم کربوکسیلات پرفلئوروپولی اتر (یونی) محیط‌های آبی میکروسکوپی موسوم به «حوضچه‌های آبی» را در داخل $scCO_2$ ایجاد می‌کنند. این سامانه‌ها قابلیت حل رنگرزی‌های اسیدی متداول را فراهم نموده و امکان رنگرزی موفق الیاف خام پشم و ابریشم را در شرایط دمایی و فشاری نسبتاً پایین (۴۰-۵۵ °C) مهیا می‌سازند. در این سامانه‌ها، نرخ رنگرزی ابریشم بالا بوده و تعادل به سرعت حاصل می‌شود، در حالی که 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 شمایی نشان می‌دهد (۸۳، ۸۲). رنگرزی‌های طبیعی نظیر آلیزارین نیز از ریشه روناس استخراج شده و بر روی ابریشم و کتان در محیط $scCO_2$ به کار رفته‌اند و به‌ویژه در حضور



شکل ۳: شمایی از 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 $scCO_2$ (82, 83).

² Dimethyl sulfoxide

¹ N-Methyl-2-pyrrolidone

بسیاری موارد با پلی‌استر نو برابری می‌کند یا حتی بهتر است، که سازگاری این فناوری با اصول اقتصاد چرخشی را تأیید می‌کند (۸).

۵-۹- استخراج رنگزاهای طبیعی به وسیله $scCO_2$

در سال‌های اخیر، علاقه به استفاده از رنگزاهای طبیعی برای رنگرزی پارچه‌ها به دلیل سازگاری آن‌ها با محیط‌زیست و تأثیر کمتر بر سلامت انسان، افزایش یافته است. توسعه روش‌های استخراج کارآمدتر برای این رنگزاهای 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 محیط‌زیست و پایدار بدین منظور معرفی شده است (۸۹، ۹۰).

مطالعات نشان داده‌اند که روش استخراج با $scCO_2$ به طور قابل توجهی کارایی استخراج رنگزاهای را بهبود می‌بخشد (۸۹). این افزایش بازدهی به خواص منحصر به فرد $scCO_2$ نسبت داده می‌شود که هم ویژگی‌های گازمانند و هم مایع‌مانند را داراست. این ویژگی، امکان نفوذ مؤثرتر به بسترهای گیاهی و انحلال طیف وسیعی از ترکیبات رنگی (قطبی و غیرقطبی) را فراهم می‌کند. در مقابل، روش‌های آبی به دلیل ماهیت قطبی آب، در استخراج ترکیبات رنگی آب‌گریز کمتر مؤثر هستند. $scCO_2$ مزایایی مانند گرانشی پایین و سرعت انتشار بالا را ارائه می‌دهد که منجر به زمان استخراج سریع‌تر می‌شود. همچنین امکان گردش مجدد پیوسته و گزینش‌پذیری بالا را فراهم می‌آورد که با تنظیم دما و فشار قابل تغییر است. این فرایند معمولاً در دماهای پایین انجام می‌شود که آن را برای مواد شیمیایی حساس به حرارت عالی می‌سازد (۸۹، ۹۰).

بهینه‌سازی استخراج با $scCO_2$ شامل عواملی مانند نسبت حلال کمکی، دما، فشار، زمان استخراج و سرعت جریان است. به عنوان مثال، استخراج آلیزارین از ریشه روناس در مخلوط ۹۰ درصد دی اکسید کربن و ۱۰ درصد متانل، دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد، فشار ۲۵۰ بار، زمان ۴۵ دقیقه و سرعت جریان ۹ میلی‌لیتر بر دقیقه بهینه شده است (۹۰).

محققانی از تونس پژوهشی برای بررسی پتانسیل روش‌های مختلف استخراج در استخراج رنگزاهای طبیعی از مواد گیاهی جهت کاربردهای صنایع غذایی، آرایشی و نساجی انجام دادند. مواد گیاهی مورد استفاده شامل گل‌های *Acacia cyanophylla*، برگ‌های *Tamarix aphylla*، پسماندهای فرآوری گوجه‌فرنگی و محصولات جانبی فلفل بودند. نتایج نشان داد که استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی به طور قابل توجهی کارایی استخراج رنگزاهای را در مقایسه با روش آبی بهبود می‌بخشد. این بهبود بازدهی به ماهیت شیمیایی اجزای رنگی و حلالیت آن‌ها نسبت داده شده است. برای مثال، برای

رنگرزی با دی اکسید کربن فوق بحرانی ($scCO_2$)، جایگزینی پایدار و سازگار با محیط‌زیست برای روش‌های معمول رنگرزی مخلوط الیاف نساجی در محیط آبی محسوب می‌شود که به طور چشمگیری پساب و مصرف انرژی را کاهش می‌دهد (۸۷، ۲۶). این روش به‌ویژه برای مخلوط‌های چالش‌برانگیز مانند پلی‌استر-پنبه و نایلون-پشم که کاربرد گسترده‌ای در صنعت نساجی دارند، مورد تحقیق قرار گرفته است (۸۸). رنگرزی تک-حمام این مخلوط‌ها با رنگزاهای دیسپرس راکتیو، شامل انواع اس-تریازین^۱ و وینیل‌سولفون^۲ یا فلوئورو-تریازینیل^۳، موفقیت‌آمیز بوده است. در این فرایند، رنگزاهای مذکور برای اجزای سنتزی (مصنوعی) به‌عنوان رنگزای دیسپرس و برای الیاف طبیعی به‌عنوان رنگزای راکتیو عمل می‌کنند (۶۹).

برای غلبه بر آب‌گریزی ذاتی $scCO_2$ و افزایش جذب رنگزا در الیاف طبیعی آب‌دوست مانند پنبه و پشم، چندین راهبرد به کار گرفته می‌شود. آماده‌سازی پنبه با موادی مانند ان-متیل-۲-پیرولیدون (*N-methyl-2-pyrrolidinone, NMP*) و کربنات سدیم به‌منظور تورم الیاف و ایجاد شرایط قلیایی لازم برای تثبیت رنگزای راکتیو استفاده می‌شود (۸۶). افزودن حلال‌های کمکی (*cosolvents*) مانند اتانل و دی‌متیل سولفوکسید (*DMSO*) با بهبود چشمگیر حلالیت رنگزا و تورم الیاف، نقشی حیاتی ایفا می‌کند که منجر به عمق رنگی بیشتر و تعادل سریع‌تر در رنگرزی می‌شود (۲۶، ۶۹). به‌طور خاص، *DMSO* اثرات هم‌افزایی قدرتمندی با $scCO_2$ در بهبود خواص رنگرزی نشان می‌دهد. علاوه بر این، کنترل رطوبت CO_2 امری حیاتی است، زیرا تورم و واکنش‌پذیری را در الیاف طبیعی افزایش داده و نفوذ و تثبیت بهتر رنگزا را تسهیل می‌کند (۸۸).

شرایط بهینه رنگرزی بسته به نوع مخلوط الیاف متفاوت است و معمولاً شامل فشاری بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ بار و دمایی از ۱۰۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود. برای مخلوط‌های پلی‌استر-پنبه، شرایط بهینه در فشار ۲۷۵ بار، دمای ۱۱۷ °C و رطوبت نسبی ۹۷ درصد شناسایی شده است. برای نایلون-پشم، شرایط بهینه پیشنهادی فشار ۲۷۵ بار، دمای ۱۱۰ °C و رطوبت نسبی ۷۵ درصد است. تحت این شرایط بهینه، رنگرزی با $scCO_2$ به رنگی عمیق، یکنواخت و با ثبات شست‌شویی و سایشی عالی (نمره ۴-۵) منجر می‌شود که اغلب با روش‌های متداول آبی قابل مقایسه یا حتی برتر از آنهاست (۸۸).

در حوزه منسوجات پایدار، رنگرزی r-PET در محیط $scCO_2$ نیز موفقیت‌آمیز بوده است. مطالعات تطبیقی نشان داده‌اند که r-PET رنگرزی‌شده در $scCO_2$ 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

³ Fluoro-triazinyl

¹ S-triazine

² Vinylsulphone

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 فرایند کمک می‌کند (۱۰).

۶-۲- تغییر در تعادل فازی از طریق ثابت نگه‌داشتن دما و کاهش فشار

راهبردی پیشرفته‌تر برای بهبود فرایند، استفاده پویا از شرایط ترمودینامیکی برای هدایت فعال رنگزا به سوی الیاف است. این رویکرد بر مبنای شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی شکل گرفته که نقشه دقیقی از تمایل رنگزا 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، فرایندی 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 فرایند 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 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 رنگزا به‌طور فعال از فاز سیال خارج شده و درون الیاف جذب و تثبیت شود. با کمک این روش جذب رنگزا 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 scCO_2 عملکردی معادل یا حتی برتر از روش‌های معمول در محیط آبی دارند. در تحقیقات مختلف پارچه‌های پلی‌استری رنگرزی شده در محیط scCO_2 از نظر ثبات در برابر شست‌وشو، سایش و عرق بدن، به‌طور متوسط نمرات ۴ تا ۵ در مقیاس خاکستری کسب کرده‌اند که نشان‌دهنده ثبات بالا و مناسب برای کاربردهای تجاری است. خواص ثبات 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

پسماندهای گوجه‌فرنگی 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 روش‌های آبی و سوکسله) در استخراج نشان داد. رنگزاهای استخراج شده، به‌ویژه آن‌هایی که با scCO_2 به دست آمدند، میل پیوند قابل توجهی به الیاف نساجی به خصوص پشم و نایلون نشان دادند. عصاره‌های به‌دست آمده با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی فام‌های قرمزتر و زردتری را با مقادیر K/S بالاتر روی الیاف ایجاد کردند (۹۱).

رنگزاهای طبیعی استخراج شده با scCO_2 در صنایع مختلفی از جمله نساجی، مواد غذایی، آرایشی و داروسازی کاربرد دارند. این رنگزاهای غیرسرطان‌زا، غیرسمی، 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 scCO_2 ، به‌طور قابل توجهی به حفظ محیط‌زیست 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- راهبرد های نوین برای بهبود فرایند و توسعه صنعتی

۶-۱- شست‌وشوی پارچه پس از رنگرزی در محیط scCO_2

به‌منظور افزایش بیشتر بهره‌وری و سازگاری زیست‌محیطی فناوری، فرایند رنگرزی در محیط 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 به‌منظور حذف رنگزاهای تثبیت‌نشده از سطح الیاف ضروری است تا خواص ثبات تر بهبود یابد. در سیستم scCO_2 ، این عملیات می‌تواند با همان سیال انجام شود. پس از پایان فاز رنگرزی، CO_2 تازه از محفظه رنگرزی عبور داده می‌شود تا رنگ باقیمانده سطحی را حل کرده و از الیاف حذف کند. عامل کلیدی در این مرحله، دما است. برای مؤثر بودن شست‌وشو، باید عملیات در شرایطی انجام شود که رنگزای سطحی را حل کند، اما به قدری ملایم باشد که رنگزا نفوذ کرده در ساختار الیاف را خارج نکند. این هدف با انجام شست‌وشو در دمایی پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌استر در محیط scCO_2 محقق می‌شود (در تحقیق انجام شده توسط هو^۱ و همکارانش دمای انتقال شیشه‌ای الیاف پلی‌استر در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی $^{\circ}\text{C}$ ۸۱ گزارش شده است). آزمایش‌ها نشان داده‌اند که دمای حدود ۷۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۰ مگاپاسکال برای این منظور مناسب است. در این دما، زنجیره‌های پلیمری تحرک کمتری دارند و در نتیجه رنگ

¹ Hou

پارچه پلی استری با رنگرزی دیسپرس رد ۷۴ با کمک دستگاه نشان داده شده در شکل ۴، حاکی از رنگرزی یکنواخت با ثباتهای شست‌شویی و سایشی بسیارخوب (بین ۴ تا ۵) بوده است (۹۴). شرکت DyeCoo در هلند به عنوان پیشگام جهانی، اولین شرکتی بود که ماشین آلات صنعتی رنگرزی با $scCO_2$ را به بازار عرضه کرد. دستگاه‌های این شرکت از یک سیستم بسته استفاده می‌کنند که در آن CO_2 به طور مداوم با بازدهی بیش از ۹۵ درصد بازیافت و مجدداً استفاده می‌شود که این امر هزینه عملیاتی را کاهش می‌دهد. این دستگاه‌ها عمدتاً برای رنگرزی الیاف مصنوعی مانند پلی استر با رنگهای دیسپرس طراحی شده‌اند. 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 ۱۸۰-۱۲۰ 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 شرکت یک دستگاه با ظرفیت ۲۰۰ کیلوگرم را برای Yeh Group در تایلند نصب و راه اندازی کرد (۱۳).

شرکت Far Eastern New Century از کشور تایوان نیز ماشین رنگرزی بدون آب را با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی برای رنگرزی پلی استر و نایلون عرضه کرده است که مورد استفاده شرکت معتبر Nike نیز قرار گرفته است (۹۶).

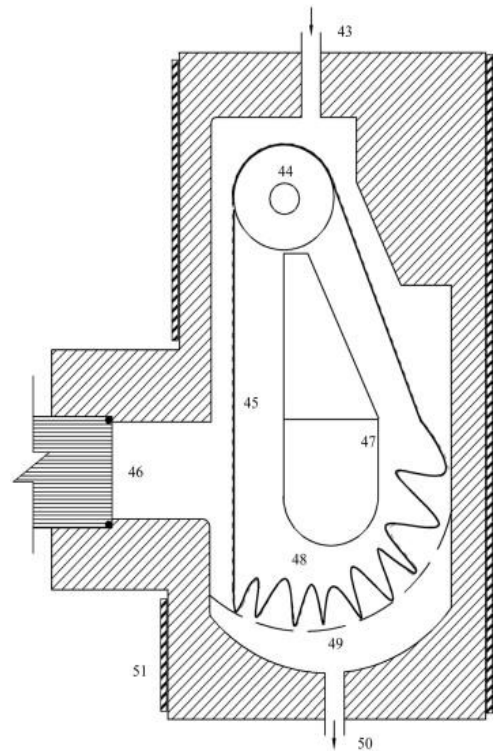
الیاف به حالت اولیه در اثر کاهش فشار نسبت داده می‌شود (۹۲، ۳۲، ۳۰، ۲۹، ۱۱، ۱۰، ۴).

در مقابل، ثبات نوری بیشتر تابعی از ساختار شیمیایی رنگزا تا نوع فرایند است. 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).

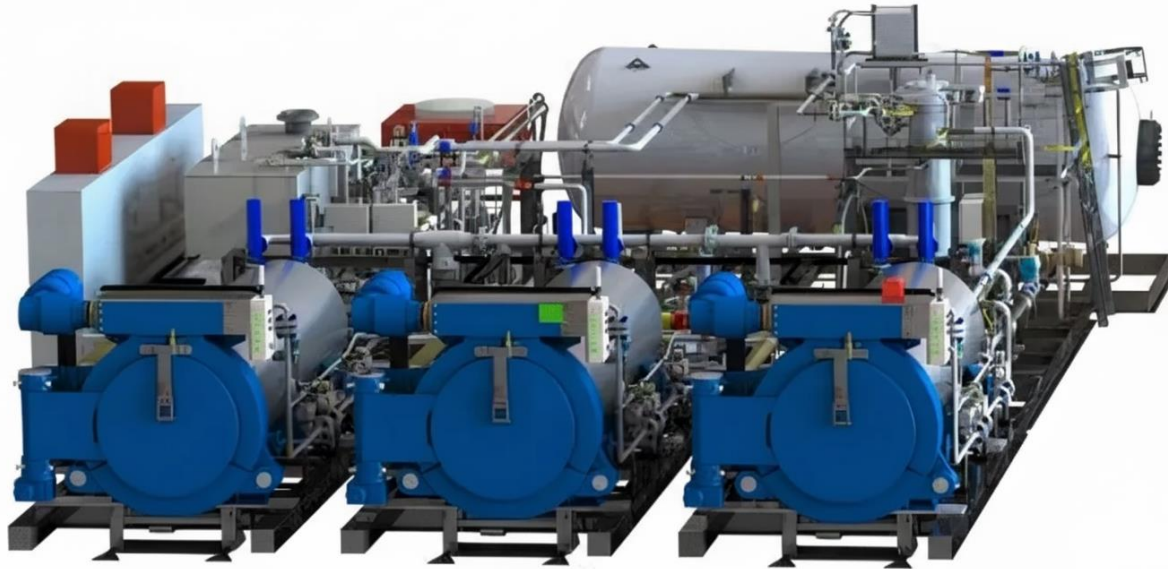
نکته مهم دیگر آن است که فرایند رنگرزی با $scCO_2$ تأثیر منفی قابل توجهی بر ویژگی‌های فیزیکی یا شیمیایی الیاف پلی‌استر ندارد. نتایج طیف‌سنجی FTIR هیچ تغییری در ساختار مولکولی پلی‌استر پس از رنگرزی نشان نمی‌دهند. اگرچه ممکن است تغییرات جزئی در ریخت مانند کاهش خفیف بلورینگی مشاهده شود، اما ساختار بلوری 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 فرایند نیز تغییرات ناچیزی را نشان می‌دهد و این امر گویای حفظ کامل خواص مکانیکی پارچه است (۱۰، ۸).

۸- قابلیت کاربرد صنعتی فناوری رنگرزی با $scCO_2$

محققان چینی یک دستگاه پایلوت رنگرزی پارچه پلی استری به صورت طنابی را با موفقیت طراحی و آزمایش کردند و نتایج منتشر شده از رنگرزی



شکل ۴: دستگاه پایلوت رنگرزی طنابی پارچه پلی استری با $scCO_2$ (چپ) و نمای داخلی محفظه رنگرزی این دستگاه (راست) (۹۴).
Figure 4: Pilot scale plant for fabric rope dyeing in $scCO_2$ (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 scCO₂ dyeing machine manufactured by DyeCoo (95).

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 scCO₂ 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 فرایند با استفاده از داده‌های تجربی و مدل‌سازی پیشرفته محاسباتی برای دستیابی به حداکثر مزایای زیست‌محیطی و اقتصادی این فناوری ضروری است.

تشکر و قدردانی

نویسنده مقاله از حمایت دانشگاه یزد در انجام این پژوهش قدردانی می‌نماید.

تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافع توسط نویسنده بیان نشده است.

۹- نتیجه‌گیری 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. سازوکارهای بنیادی شامل نرم‌سازی الیاف، انتقال رنگ و تثبیت آن به خوبی درک شده‌اند و امکان بهینه‌سازی سامانمند عوامل فرایند را فراهم کرده‌اند. نوآوری‌های اخیر دامنه کاربرد این فناوری را به حوزه‌هایی مانند رنگرزی مخلوط‌های پلی‌استر-پنبه، پلی‌استر بازیافتی و الیاف نایلون گسترش داده، همچنین امکان استفاده از رنگرهای طبیعی بدون دندان را فراهم آورده و ایجاد منسوجات چندمنظوره را تسهیل کرده است. علاوه بر آن، راهبردهای کنترل فرایند پویا نیز برای افزایش جذب رنگزا و بهره‌وری فرایند 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 صرفه‌جویی در آب، انرژی و زمان و همچنین حذف کامل پساب، از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی به یک انتخاب

۱۰- مراجع

1. Banchero M. Recent advances in supercritical fluid dyeing. *Color Technol.* 2020;136(4):317-35. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2020.02310.x>
2. 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. <http://dx.doi.org/10.1021/ie000484c>.
3. Johannesson C. Emerging textile production technologies-sustainability and feasibility assessment and process lca of supercritical CO₂ dyeing. gothenburg, Sweden: Chalmers University of Technology; 2016.
 4. Penthala R, Kumar RS, Heo G, Kim H, Lee IY, Ko EH, Son YA. Synthesis and efficient dyeing of anthraquinone derivatives on polyester fabric with supercritical carbon dioxide. *Dyes Pigm.* 2019;166:330-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107688>
 5. Van Der Kraan M, Vanesa Fernandez Cid M, Woerlee GF, Veugelers WJT, Witkamp GJ. Equilibrium study on the disperse dyeing of polyester textile in supercritical carbon dioxide. *Text Res J.* 2007;77(8):550-8. <http://dx.doi.org/10.1177/004051750707700810>
 6. Bai T, Kobayashi K, Tamura K, Jun Y, Zheng L. Supercritical CO₂ dyeing for nylon, acrylic, polyester, and casein buttons and their optimum dyeing conditions by design of experiments. *J CO₂ Util.* 2019;33:253-61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.009>
 7. Abate MT, Ferri A, Guan J, Chen G, Nierstrasz V. Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂: Part I - Investigating colouration properties. *J Supercrit Fluids.* 2019;152:104548. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104548>.
 8. Semiha E, Özenç AA, Çeven N. Research on sustainable textile production: waterless dyeing of pet and recycled pet fabrics. *Tekstilec.* 2024:1-15.
 9. Van Der Kraan M. Process and equipment development for textile dyeing in supercritical carbon dioxide: Delft University of Technology, Netherlands; 2005.
 10. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.03.003>.
 11. Gong D, Jing X, Zhao Y, Zheng H, Zheng L. One-step supercritical CO₂ color matching of polyester with dye mixtures. *J CO₂ Util.* 2021;44:101396. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101396>.
 12. Baseri S. Review on dyeing of natural fibers in an environmentally friendly solvent. *J Stud Color World.* 2016;6(3):3-16. <http://dor1.net/dor/20.1001.1.22517278.1395.6.3.2.9> [In persian].
 13. Eren H, Avinc O, Eren S. Supercritical carbon dioxide for textile applications and recent developments. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng.* 2017;254:082011. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/254/8/082011>.
 14. 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. <http://dx.doi.org/10.1177/0040517518770056>.
 15. Goñi ML, Gañán NA, Martini RE. Supercritical CO₂-assisted dyeing and functionalization of polymeric materials: A review of recent advances (2015–2020). *J CO₂ Util.* 2021;54:101760. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101760>.
 16. 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 CO₂ emission reduction. *Journal of Environmental Sciences.* 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsci.2023.02.011>.
 17. Banchemo M. Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – a review. *Color Technol.* 2013;129(1):2-17. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2012.02140.x>.
 18. 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. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-3874\(98\)00050-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-3874(98)00050-1).
 19. Wu W, Fan B, Zhou Q, Zhao Q, Zhong Y, Xu H, et al. Distribution of disperse dyes between supercritical CO₂ and polyester fibers: A combined molecular dynamics simulation and experimental study. *J Cleaner Prod.* 2024;481:144162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.144162>.
 20. Park M-W, Bae H-K. Dye distribution in supercritical dyeing with carbon dioxide. *J Supercrit Fluids.* 2002;22(1):65-73. [http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00065-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00065-1)
 21. Chiango LB, Buffo A, Vanni M, Nierstrasz V, Ferri A. Simulation of an industrial scale scCO₂ beam dyeing process. *J CO₂ Util.* 2022;64:102147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102147>.
 22. Özcan AS, Özcan A. Adsorption behavior of a disperse dye on polyester in supercritical carbon dioxide. *J Supercrit Fluids.* 2005;35(2):133-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2004.11.007>.
 23. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105131>.
 24. 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. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-3874\(98\)00021-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-3874(98)00021-5).
 25. De Giorgi MR, Cadoni E, Maricca D, Piras A. Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂. *Dyes Pigm.* 2000;45(1):75-9. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-3874\(00\)00044-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-3874(00)00044-7).
 26. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2024.106726>.
 27. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.113215>.
 28. 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. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2021.02417.x>.
 29. 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. <http://dx.doi.org/10.1177/106622531501000405>.
 30. Abou Elmaaty TM, El-Taweel FM, Elsisy HG. Water-free dyeing of polyester and nylon 6 fabrics with novel 2-oxoacetohydrazonoyl cyanide derivatives under a

- supercritical carbon dioxide medium. *Fiber Polym.* 2018;19(4):887-93. <http://dx.doi.org/10.1007/s10695-018-0514-8>.
31. 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. <http://dx.doi.org/10.1007/s10695-019-00721-8>.
 32. Abate MT, Zhou Y, Guan J, Chen G, Ferri A, Nierstrasz V. Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂: Part II – effect of dye concentration on the colour and functional properties. *J Supercrit Fluids.* 2020;157:104703-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104703>
 33. Abou Elmaaty T, Sofan M, Kosbar T, Elsis 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. <http://dx.doi.org/10.1007/s10695-019-00732-5>.
 34. Haji A, Vadood M, Öztürk M, Yiğit 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. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2024.00546.x>.
 35. 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. <http://dx.doi.org/10.1007/s10695-023-01650-z>.
 36. 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.
 37. 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. <http://dx.doi.org/10.1021/ie502479p>.
 38. Liao SK. Dyeing nylon-6,6 with some hydrophobic reactive dyes by supercritical processing. *Journal of Polymer Research.* 2005;11(4):285-91. <http://dx.doi.org/10.1007/s11092-005-5909-5>.
 39. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2020.03.011>.
 40. 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.
 41. 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. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2000.tb01738.x>.
 42. 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. <http://dx.doi.org/10.3390/fib3030309>.
 43. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2021.102004>.
 44. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2024.106316>.
 45. 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. <http://dx.doi.org/10.1177/0040517516651119>.
 46. 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. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2005.tb00327.x>
 47. 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.
 48. 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. <http://dx.doi.org/10.1111/cote.12808>.
 49. 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.
 50. 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. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00460.x>.
 51. 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. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-022-10712-w>.
 52. Abou Elmaaty T, El-Taweel F, Elsis 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.006>.
 53. Abou Elmaaty T, Sofan M, Elsis 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.004>.
 54. 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. <http://dx.doi.org/10.1080/00405009808658724>.
 55. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125873>.
 56. 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. <http://dx.doi.org/10.1515/aut-2018-0041>.
57. Luo X, White J, Thompson R, Rayner C, Kulik B, Kazlauciunas 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.020>.
 58. 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.
 59. 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. <http://dx.doi.org/10.1177/004051750707700107>.
 60. Liu Z-T, Zhang L, Liu Z, Gao Z, Dong W, Xiong H, et al. Supercritical CO₂ dyeing of ramie fiber with disperse dye. *Ind Eng Chem Res.* 2006;45(26):8932-8. <http://dx.doi.org/10.1021/ie060507i>.
 61. 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. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-3874\(98\)00089-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-3874(98)00089-7).
 62. Takamatsu R. Investigation on the natural indigo dye for cotton fabric by using supercritical carbon dioxide: University of Borås, Sweden; 2023.
 63. Agbo C, Okubayashi S. Investigation and optimization of Supercritical CO₂ dyeing of cotton with Laccaic acid for sustainable textile production with improved fastness. *J Text Inst.* 2024;1-11. <http://dx.doi.org/10.1080/00405000.2024.2293847>.
 64. 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-CO₂. *J CO₂ Util.* 2022;64:102197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102197>.
 65. 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. <http://dx.doi.org/10.1177/004051750207200311>.
 66. Zaghoul 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105243>.
 67. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carpta.2020.100010>.
 68. 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. <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2016.1266294>.
 69. Zhou T, Wang Y, Zheng H, Du B, Zheng L. Sustainable and eco-friendly strategies for polyester-cotton blends dyeing in supercritical CO₂. *J CO₂ Util.* 2021;101816. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101816>.
 70. 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 scCO₂. *J CO₂ Util.* 2022;61:102053. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102053>.
 71. Wang M, Liu M, Zhao H, Xiong X, Zheng L. Reactive modified curcumin for high-fastness nonaqueous SC-CO₂ dyeing of cotton fabric. *Cellulose.* 2020;27(17):10541-51. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-020-03384-5>.
 72. 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. [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00070-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00070-7).
 73. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.080>.
 74. 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 CO₂ Util.* 2020;35:67-78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.015>.
 75. Guzel B, Akgerman A. Mordant dyeing of wool by supercritical processing. *J Supercrit Fluids.* 2000;18(3):247-52. [http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446\(00\)00074-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446(00)00074-1).
 76. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2006.07.013>.
 77. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.277>.
 78. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105978>.
 79. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.016>.
 80. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.119>.
 81. Sawada K, Ueda M. Evaluation of the dyeing mechanism of an acid dye on protein fibers in supercritical CO₂. *Dyes Pigm.* 2004;63(1):77-81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.10.004>.
 82. 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. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2003.tb00276.x>.
 83. 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. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.2002.tb00243.x>.
 84. Schmidt-Przewozna K, Rój E. Green Sustainable Textile Supercritical Dyeing Process Using CO₂ Madder (*Rubia tinctorum* L.) Extract. *J Nat Fibers.* 2023;20(2). <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2022.2059324>.
 85. Lo C-hH. Degumming silk by CO₂ supercritical fluid and their dyeing ability with plant indigo. *Int J Cloth Sci*

- Technol. 2020;33(3):465-76. <http://dx.doi.org/10.1108/IJCST-07-2020-0108>.
86. 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. <http://dx.doi.org/10.1177/004051750407401108>.
87. 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. 237-53.
88. Buckley NW, John A. Optimizing supercritical scCO₂ dyeing conditions for polyester-cotton and nylon-wool blends: a sustainable alternative to conventional aqueous dyeing. *Mari Papel Y Corrugado.* 2024;2024(1).
89. 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. <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-024-03803-4>.
90. 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.
91. Dhoubi N, Baaka N, Charradi R, Bouine I, Dhaouadi H, Dridi-Dhaouadi S. Multi-fiber dyeing improvement using natural supercritical CO₂ extracts. *Fiber Polym.* 2021;22(7):1874-82. <http://dx.doi.org/10.1007/s10891-021-02142-9>.
92. 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. <http://dx.doi.org/10.1007/s10891-022-02147-9>.
93. 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. <http://dx.doi.org/10.1002/app.20182>.
94. Long JJ, Xu HM, Cui CL, Wei XC, Chen F, Cheng AK. A novel plant for fabric rope dyeing in supercritical carbon dioxide and its cleaner production. *J Cleaner Prod.* 2014;65:574-82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.027>
95. Sami SK. Waterless Carbon Dioxide Dyeing is a powerful solution for Sustainable Coloration 2023 [Available from: <https://www.texspacetoday.com/waterless-carbon-dioxide-dyeing/>].
96. FENC corporate social responsibility report 2013-2014 [Available from: https://csr.fenc.com/upload/csr/csr_20160725008.pdf].

How to cite this article:

Haji A. Dyeing textile fibers with supercritical carbon dioxide: fundamentals, advances, and future perspectives. *J Stud Color World.* 2026;16(1):15-34. <https://doi.org.10.30509/jscw.2025.167624.1253> [In Persian].