



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)

<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>



Susuz Boyama

Waterless Textile Dyeing

Hakkı Yasin ODABAŞOĞLU, Osman Ozan AVİNÇ, Arzu YAVAŞ
Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Denizli, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 30 Haziran 2013 (30 June 2013)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Hakkı Yasin ODABAŞOĞLU, Osman Ozan AVİNÇ, Arzu YAVAŞ (2013): Susuz Boyama, Tekstil ve Mühendis, 20: 90, 63-79.

For online version of the article: <http://dx.doi.org/10.7216/130075992013209007>



Derleme Makale / Review Article

SUSUZ BOYAMA

Hakkı Yasin ODABAŞOĞLU
Osman Ozan AVİNÇ*
Arzu YAVAŞ

Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Denizli, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 30.12.2012

Kabul Tarihi / Accepted: 15.04.2013

ÖZET: Süperkritik karbondioksit ($scCO_2$), sıvılara benzer bir yoğunluk sergilemekte ve bu özelliğiyle hidrofob boyaların çözülmesi için bir avantaj sağlamaktadır. Bunun yanı sıra süperkritik karbondioksitin, gazlara benzer düşük viskozite ve difüzyon özellikleri sayesinde boyama işlemleri suyla yapılan boyamalardan daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Yeni boyama tekniklerinden biri olan süperkritik karbondioksit ile boyama geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında hiç su kullanılmaması gibi büyük bir avantajının yanında daha az enerji ve kimyasal tüketimiyle de üretim maliyetlerinde %50'ye varan azalmalar sağlamaktadır. Özellikle sentetik kumaşların süperkritik karbondioksit ile boyama yönteminin bu avantajları, sektörün lider firmalarının üretimlerini bu tip boyamalara kaydırmaktadır. Bu makalede süperkritik karbondioksit ortamında boyamanın prensibi, avantaj ve dezavantajları anlatılmış, literatürde yer alan çalışmalar ve bu konudaki ticari gelişmeler özetlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Susuz boyama, süperkritik karbondioksit, polyester, doğal lifler

WATERLESS TEXTILE DYEING

ABSTRACT: Supercritical carbon dioxide ($scCO_2$), having liquid-like densities, hereby provides hydrophobic dyes an advantage on dissolving. Their gas-like low viscosities and diffusion properties can lead to shorter dyeing durations compared to conventional water dyeing process. Supercritical carbon dioxide dyeing, a novel dyeing process, is an anhydrous dyeing and this process involves the use of less energy and chemicals than conventional water dyeing processes resulting in a potential of up to 50% lower operating costs. The advantages of supercritical carbon dioxide dyeing method especially on synthetic fabrics encourage the industry's leading firms to change their dyeing style to this special waterless dyeing technology. In this review, the principle, advantages and disadvantages of dyeing in supercritical carbon dioxide are explained and the scientific literatures and commercial developments are reported and summarized.

Keywords: Anhydrous dyeing, waterless textile dyeing, supercritical carbon dioxide, polyester, natural fibers

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: oavinc@pau.edu.tr

DOI: 10.7216/130075992013209007, www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Değişen iklim koşullarının sert kuraklıklara yol açabilme olasılığı ve insanlığın yaklaşık %60'ı için geçerli olan su kıtlığı gibi sorunlar göz önüne alındığında, gelecek için suyun sürdürülebilirliğinin çok kritik olduğu ortaya çıkmaktadır [1].

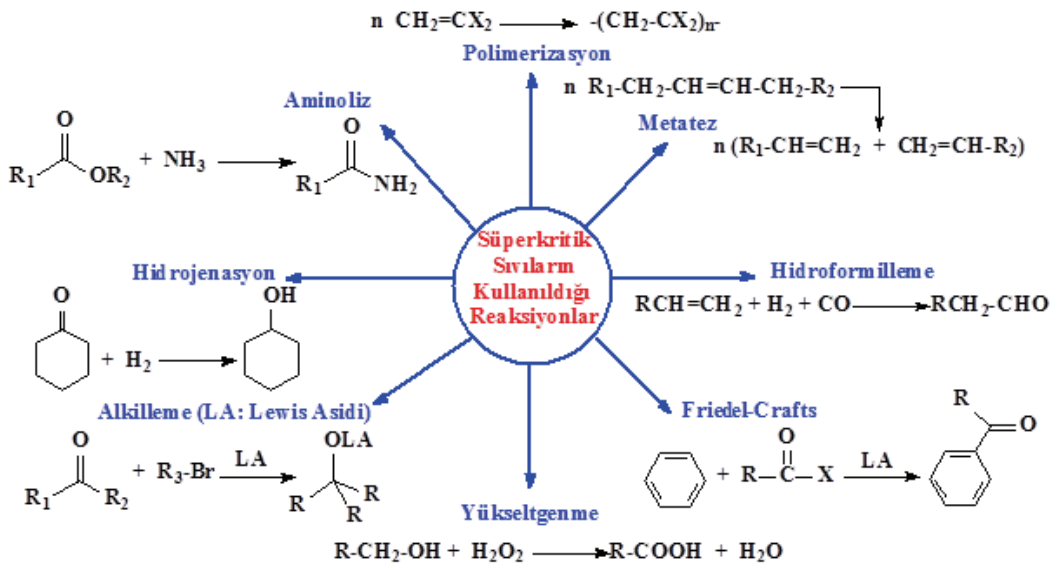
Tekstil boyama sanayisinin, en çok su tüketen sektörlerden biri olduğu bilinmektedir [1,2]. Boyama öncesi (ön yıkama, haşıl sökme, ağartma vb.), boyama ve boyama sonrası (yıkama, ard işlemler vb.) geleneksel işlemlerde çok büyük miktarlarda temiz su kullanılmakta ve bunun sonucunda da büyük miktarlarda atık su yükü oluşmaktadır. Yıllık yaklaşık 28 milyar kilogram tekstil malzemesi boyanmakta ve 1 kg tekstil malzemesinin terbiye işlemleri için genel olarak yaklaşık 100-150 litre suya ihtiyaç bulunmaktadır [2,3]. Bu demektir ki, dünyanın 2 yıllık tekstil üretimi için tekstil boyamacılığında harcanan su miktarı Akdeniz'deki su miktarı kadardır [4]. Dünyanın çoğu bölgesinde su tedarikinin problem olması, boyama sonrası ortaya çıkan atık su ve bunların arıtılması problemi hem çevresel hem de ekonomik açıdan sıkıntıdır [5].

Dünyanın artan nüfusu, temiz su kaynaklarının azalması ve hızla artan çevre problemleri düşünüldüğünde, çok miktarda temiz su tüketen ve atık su yükü oluşturan sektörlerin, gelecek nesillere mutlu yarınlar bırakabilmek için çok geç kalmadan çevreci adımlar atması gerekmektedir. Bu kadar su tüketen bir sektörde sulu işlemlerin ve kimyasalların eliminasyonu, tekstil boyama endüstrisi için gerçek bir dönüm noktası olacaktır [2].

Boyama işleminde suyun yerine süperkritik karbondioksitin kullanılarak susuz boyamaların gerçekleştirilmesinin başlamış olması, tekstil sektörü için çok önemli ve büyük bir adımdır. Bu gelişmenin teknolojik ve çevresel faydalarını detaylarıyla incelemeye önce, bu uygulamanın tarihsel geçmişi ve gelişimi hakkında bilgi vermek faydalı olacaktır.

Baron Charles Cagniard de la Tour'un bir süperkritik sıvının, sıvı ve gaz fazlarının birbirinden ayırt edilemeyecek halde bir arada bulunduğunu ilk kez tanımladığı 1822 yılından sonra süperkritik sıvıların teknolojik anlamda uygulamaya geçebilmesi 1970'li yılları bulmuştur. Kurt Zosel 1970 yılında süperkritik karbondioksiti kahve çekirdeklerinden kafeini çıkartmak için kullanmıştır [6,7,8]. Daha sonra süperkritik akışkanlar çeşitli ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmıştır [3]. İlaç, kozmetik ve baharatların üretimi için doğal maddelerin ekstraksiyonu bu işlemlere örnek olarak verilebilir [3]. Süperkritik karbondioksit ve diğer süperkritik sıvıların kullanım alanları zamanla artmıştır. Şekil 1, bu uygulama alanlarından bir kısmını göstermektedir.

Karbondioksit uzun yıllar boyunca ekstraksiyon işleminin ana uygulama alanıyken; 1986 yılında Sand [9] termoplastik bir polimeri, koku verici, haşere kontrol maddeleri veya tıbbi malzemeleri ile doyurmak için CO₂ veya NO₂'nin şişirme malzemesi olarak kullanıldığı bir metodun patentini alarak farklı bir uygulama alanını ortaya çıkartmıştır. Bu çalışmadan sonra süperkritik sıvıların doyurma özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır [8]. Süperkritik karbondioksit akışkan gıda endüstrisinde ekstraksiyon işlemlerinde ve kuru temizleme işlemlerinde uygulama alanı bulmaktadır [3].



Şekil 1. Süperkritik sıvıların kullanıldığı bazı kimyasal reaksiyonlar [1]

Şekil 2, sıcaklık ve basınca bağlı olarak bir maddenin değişik fazlarının gösterildiği faz diyagramıdır. Bilindiği gibi bir maddenin fiziksel hali basınç ve sıcaklığa bağlıdır. Şekil 2’de maddenin klasik üç hali olan katı, sıvı ve gaz görülmektedir. Madde, belirli bir sıcaklık ve basınç değerlerinin (kritik sıcaklık ve kritik basınç: kritik nokta) üstünde süperkritik akışkan halini almaktadır (Şekil 2). Süperkritik akışkan ne gaz ne de sıvı haldedir fakat ikisinin de özelliklerine sahiptir [10].

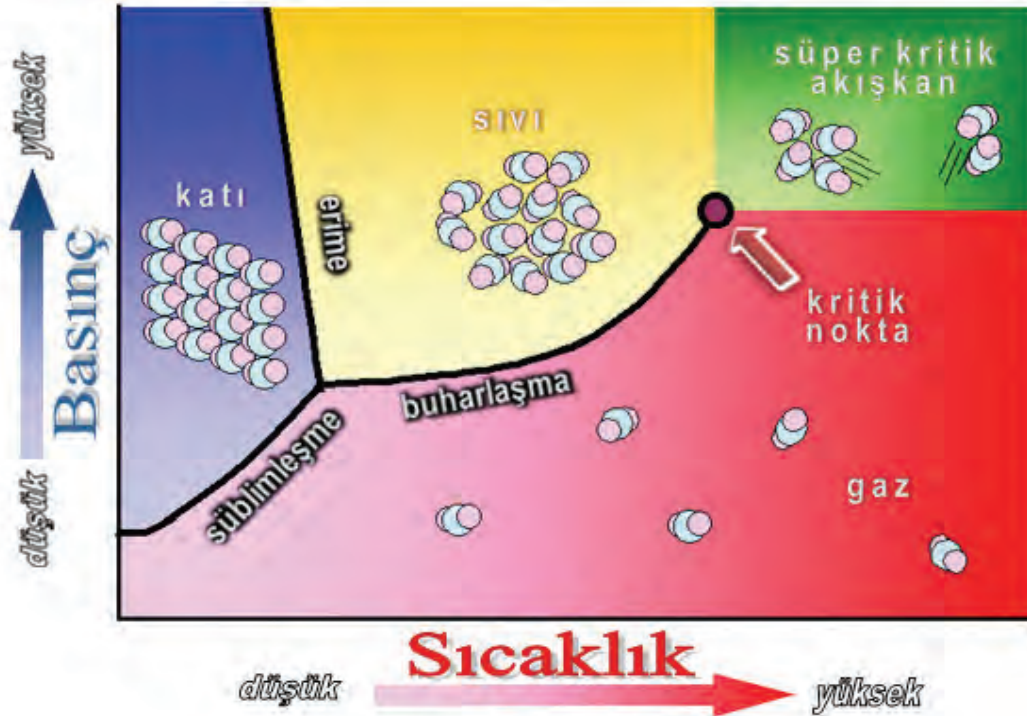
Bir süperkritik akışkanın yoğunluğu, sıvı halinin yoğunluğu ile hemen hemen aynıken, gaz halinin yoğunluğundan 200 ile 400 kat daha fazladır [11]. Bu özelliklerinden dolayı süperkritik akışkanların büyük ve uçucu olmayan molekülleri çözme yetenekleri oldukça iyidir [11]. Bunun yanı sıra, süperkritik akışkanlar düşük viskozite ve yüksek difüzyon katsayılarından dolayı sıvı çözümlere nazaran daha yüksek kütle transferi özelliğine sahiptir ve süperkritik akışkanların viskozitelerinin sıvılarınkinden 10 kat düşük, çözünen moleküllerin bu ortamdaki difüzyon hızlarının da 10 kat büyük olduğu belirtilmektedir [11].

Bazı süperkritik akışkanların kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri Tablo 1’de gösterilmiştir. Birçok sıvı süperkritik durumda kullanılabilmesine rağmen, karbondioksit en çok kullanılanıdır [13].

Tablo 1. Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri [11,14]

Akışkan	Kritik Sıcaklık (°C)	Kritik Basınç (atm)
Su	374,4	226,8
Amonyak	132,5	112,5
Dietileter	193,6	36,3
n-Bütan	152,0	37,5
n-Propan	96,8	42
Karbondioksit	31,3	72,9
Etan	32,2	48,8
Etanol	243,4	63
Klortriflor metan	28,8	39
Diazotmonoksit	36,5	71,7

Diazotmonoksit ve klortriflor metanın kaynama ve kritik noktaları karbondioksit yakınlağı göstermektedir (Tablo 1). Fakat karbondioksit, alev almıyan, korozif ve patlayıcı olmayan, çevre dostu, geri kazanılabilir, ucuz, kolay temin edilebilir, kimyasal olarak inert olup toksik bir madde olmaması; kritik sıcaklık ve kritik basınç değerlerinin düşük ve çalışılmasının kısmen daha kolay olması sebebiyle tekstil aplikasyonları için en iyi tercihtir [3,8,11,13,15-18]. Bu özelliklerin yanısıra karbondioksit, fotosentez olayında besin üretmek için bitkiler tarafından kullanıldığından aynı zamanda biyobozundur [3].



Şekil 2. Maddenin faz diyagramı [12]

2. SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMDA BOYAMA

2.1. Süperkritik Karbondioksit ve Bu Ortamda Boyamanın Avantajları

Süperkritik karbondioksitin kritik basınç ve kritik sıcaklık değerleri sırasıyla 72,9 Atm ve 31,3 °C'dir (Tablo 1). Sıcaklık ve basıncın artırılmasıyla beraber karbondioksitin sıvı ve gaz fazlarının birleşip süperkritik akışkan fazına dönüşmesi Şekil 3'te gösterilmiştir. Süperkritik karbondioksit genişlemiş sıvı ya da çok büyük miktarda sıkıştırılmış gaz olarak düşünülebilir [2]. Kısaca karbondioksit kritik noktanın üzerinde hem sıvının hem de gazın özelliklerine sahiptir [2]. Süperkritik karbondioksitin gazlar gibi diffüzyon ve sıvılar gibi çözücü özellikleri uygun reaksiyon şartlarını sağlamaktadır [11]. Basıncın kaldırılmasıyla süperkritik karbondioksit akışkanın kolaylıkla reaksiyon ortamından uzaklaştırılması da bu akışkanın diğer olumlu özelliğidir [11].

Odacık karbondioksitin iki fazını (sıvı ve gaz) içermektedir. Sıcaklık ve basıncın artırılmasıyla beraber bu iki faz birleşip süperkritik akışkan fazına dönüşmektedir (Şekil 3).

Süperkritik karbondioksit akışkan ortamında boyama işlemi 4 adımdan oluşmaktadır [18]. Boyarmaddenin süperkritik karbondioksitte çözülmesiyle başlayan boyama işlemi daha sonra sırasıyla, boyarmaddenin life transfer edilmesi, lif tarafından absorbe edilmesi ve son olarak ta life difüzyon olmasıyla bitmektedir [18].

Süperkritik karbondioksit akışkan ortamı, sağladığı başarılı sonuçlar ve avantajlar sebebiyle, özellikle polyester lifinin boyanmasında öne çıkmaktadır. Polyester lifinin dispers boyarmadde ile süperkritik karbondioksit akışkan ortamında boyanmasında, boyarmaddeyi ihtiva eden süperkritik akışkanın yüksek difüzyon özelliği, büyük kütle transferi yeteneği ve büyük molekülleri çözme gücü sayesinde, polyester lifinin gözeneklerinin derinlerine ve lifin kapiler yapısına doğru nüfuzu daha rahat gerçekleşmektedir [11]. Bu da hidrofob yapıda olan polyester lifinin etkin bir biçimde kolayca daha kısa sürede renklendirilmesini sağlamaktadır. Süperkritik karbondioksit sisteminde boyama yapmanın diğer bir avantajı da kritik sıcaklık ve basınç ortadan kalktığına karbondioksitin tekrar gaz haline geçmesi ve ortamdan alınıp geri kazanılabilmesidir [2,11]. Lif içine difüze olmayan fazla boyarmadde süperkritik karbondioksit akışkanı ile uzaklaşıp daha sonra karbondioksitin gaz haline getirilmesiyle toz halinde geri kazanılabilmektedir [11].

2015 yılına kadar 39 milyon tondan fazla polyester lifinin boyanacağı tahmin edilmektedir [23]. Polyester giyim endüstrisinin bir yılda tükettiği suyun yüzme yarışlarının yapıldığı yüzme havuzlarından 3,7 milyon tane-sini doldurmaya yeterli olduğu ifade edilmektedir [24]. Bu yüzden, suyun yerine süperkritik karbondioksitin kullanılarak polyester boyamalarının başarılı bir şekilde susuz gerçekleştirilebilmesi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Özetle, karbondioksit kritik noktasının üzerinde hem sıvı hem de gaz özellikleri göstermektedir. Süperkritik karbondioksit sıvılar gibi yoğunluğa sahiptir ve bu özelliğiyle hidrofobik boyaların çözünmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda gazlar gibi düşük viskoziteye ve difüzyon özelliklerine sahiptir ki bu sayede boyama süreleri su ile karşılaştırıldığında daha kısa olduğu gözlenmektedir [2,8,16,25-29]. Yani süperkritik akışkanların sıvılardan daha yüksek difüzyon katsayılarına ve daha düşük viskoziteye sahip olmalarının yanında yüzey geriliminin bulunmaması malzemelerin içine daha iyi bir penetrasyona sebep olmaktadır [5]. Sistem boyama süresinin kısaltılmasına yol açarken aynı zamanda genel toplam karbondioksit emisyonunun da azalmasına yol açmaktadır [5]. Bu sistemde, boyama için suya ve kurutmaya ihtiyaç yoktur, bu haliyle boyanmış ürün kullanılmaya hazırdır [30]. Yüksek sıcaklık ve basınçta çalışma zorunluluğundan kaynaklı ilk yatırım maliyetleri yüksek olsa da enerji, su ve kimyasaldan tasarruf edilmektedir [30]. Süperkritik karbondioksit boyama işleminin konvansiyonel boyama işlemine göre daha düşük enerji ihtiyacı vardır, bu da işlem maliyetlerinin %50'ye kadar daha düşük olmasını sağlamaktadır [3]. Boyama öncesi yapılan ön terbiye işleminin her iki proses için de aynı olduğu tabloda görülmektedir Tabii bu değerlerin ülkeye ve boyama makinasına göre değişebileceği de unutulmamalıdır [3].

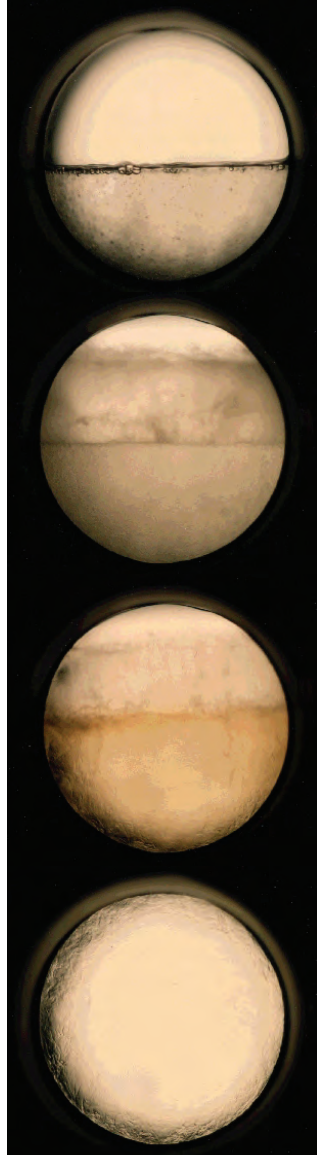
Geleneksel boyama yöntemi ile süperkritik karbondioksit ile boyama işleminin karşılaştırılması Tablo 2'de yapılmıştır [11]. Bu yeni eşsiz kuru boyama yöntemiyle boyanan kumaşların kalitesi geleneksel yöntemlerle boyanan kumaşlarla aynıdır [3].

Özetlemek gerekirse susuz ortamda süperkritik boyama [3,31];

- Su tüketiminin ortadan kalkması
- Atık su yükünün ortadan kalkması
- Atıksu arıtma işlemlerinin ortadan kalkması
- Ard yıkamaya gereksinim duyulmaması
- Kurutmanın kalkması ve kurutucu atıklarının ortadan kalkması
- Boyama işlemi maliyetlerinin azalması

- Hava emisyonlarında azalma
- Boyama zamanının önemli ölçüde azalması
- Boyama banyosunu ısıtmak için daha az enerji tüketilmesi
- Saf boyarmaddelerin kullanılması sebebiyle boyarmadde formülasyonlarında yardımcı kimyasalların kullanılmaması (boyarmaddeleri ve dolayısıyla boyama yöntemini çevreci yapmaktadır)
- Boyanın çok efektif olarak kullanılması sebebiyle boyama işlemi sonrasında kalan boyarmadde miktarının çok az olması ve boyama sonrası kalan bu çok az boyarmaddenin bile geri kazanılıp tekrar kullanılabilmesi
- Boyama işlemi için pH ayarlayıcı, egaliz maddesi gibi yardımcı kimyasallara ihtiyaç olmaması
- Enerji tüketiminde azalma
- Çözülebilirliğin basınç ile kontrol edilebilmesinin boyama yoğunluğu ve renk kontrolüne imkân tanınması
- Viskozite daha düşük olduğu için boyama banyosunun sirkülasyonunun daha kolay olması
- Karbondioksitin lif polimeri tarafından alınması lifin şişmesine yol açtığından life difüzyonun daha hızlı gerçekleşmesi
- Kullanılan karbondioksitin yaklaşık olarak %95'inin geri kazanılması ve tekrar kullanılmasından dolayı hava kirliliğinin olmaması
- Daha az tekrar boyamaya ihtiyaç duyulması ve suyla boyamaya nazaran renk düzeltmenin daha kolay yapılabilmesi [3,31] avantajlarını sunmaktadır.

Sıcaklık ve basıncın artırılmasıyla



Burada kritik değerlerin altında karbondioksitin iki ayrı belirgin faz hali (sıvı ve gaz) ve menisküs (bu ayrımın çizgisi; faz sınır çizgisi) kolaylıkla gözlemlenmektedir.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte sıvı genişlemeye başlamaktadır ve sonucunda menisküsün azaldığı görülmektedir.

Kritik altı: Sıcaklığın daha da artırılması ile gaz ve sıvının yoğunluklarının birbirine daha yakın hale gelmesine yol kaçmaktadır. Yani iki faz daha az belirgin hale gelmektedir. Menisküs hala belirgin olmasına rağmen daha zor gözlemlenebilmektedir.

Süperkritik akışkan fazının oluşumu: Kritik sıcaklık ve basınca ulaşıncaya daha önce belirgin olan sıvı ve gaz fazları artık görülmemektedir. Bu yüzden menisküste artık görülememektedir. Bu homojen faza "süperkritik akışkan" fazı denmektedir. Bu faz hem sıvı hem de gazın özelliklerini göstermektedir.

Şekil 3. Karbondioksitin süperkritik akışkan fazına dönüşme aşamaları [19-22].

Tablo 2. Geleneksel boyama yöntemi ile süperkritik karbondioksit ile boyama işleminin karşılaştırılması [3,11,31].

Geleneksel Sulu Boyama Yöntemi	Süperkritik CO ₂ ile Boyama Yöntemi
Boyama ve kurutma işlemleri uzundur ve suyun ısıtılması için gerekli olan enerji fazladır. Enerji sarfiyatı da oldukça yüksektir. Boyama ve yıkama işlemleri sonunda meydana gelen atık su büyük bir sorun teşkil eder.	Sulu işlemin ve kurutma proseslerin olmaması ve karbondioksitin ısı kapasitesinin suyunkinden çok daha düşük olması nedeniyle daha az ısıtmanın yapılması, su ve enerji tasarrufunu da sağlar. Geleneksel yöntemlerin sadece %20'si kadar enerji gerektiren bir yöntemdir. Atık su yükü yoktur.
Su uzaklaştırma ve kurutma işlemleri için birçok makine kullanımını gerekmektedir ve enerji maliyetinden dolayı çalışma maliyeti yüksektir.	Su uzaklaştırma ve kurutma işlemleri olmaması nedeniyle cihaz kullanımı geleneksel yöntemlere göre çok azdır böylece çalışma maliyeti düşüktür.
Yüksek miktarlarda boyarmadde kullanımı ve atığı çok sorun yaratır.	seCO ₂ 'te çözülmüş olan boyarmadde, CO ₂ üzerindeki basıncının ortadan kaldırılmasıyla toz haline geçer; böylece boyarmaddenin artanı geri kazanılabilir.
Boyama için yüksek miktarlarda yardımcı kimyasallar kullanılmamaktadır.	Yardımcı kimyasallara (disperge edici madde, egaliz maddeleri vs.) ya hiç gerek yoktur ya da az miktarda gereksinim duyulur.
Boyama/yıkama, kurutma her bir parti için 3-4 saatlik boyama süresi gereklidir.	Boyama için sadece 2 saat yeterlidir.

2.2. Süperkritik Karbondioksit Ortamında Boyamanın Dezavantajları

Birçok olumlu özelliği olan süperkritik karbondioksit ortamında boyama işleminin de bazı dezavantajları bulunmaktadır. Süperkritik ortamda boyama için kullanılan cihazların, geleneksel boyama makinelerinden daha yüksek basınca dayanıklı olması gerekmektedir [11,41]. Bu nedenle cihaz ve altyapı maliyetleri yüksektir. Bu boyama sisteminin sadece polyester ve poliamidin boyanması için ticari olarak uygulanabilir olduğu belirtilmektedir [11]. Çünkü süperkritik karbondioksit ortamında doğal liflerin boyanmasıyla ilgili iki ana sorun mevcuttur [11]. Birincisi bu ortamda pamuk, yün ve ipek gibi doğal liflerde bulunan hidrojen bağlarının kırılmasındaki yetersizlikten dolayı süperkritik karbondioksitin liflere difüzyonu engellenmektedir ve bu yüzden liflerin kapilar boşluklarına boya nüfuz etmesi sınırlanmaktadır [11,31]. Diğer problem ise doğal liflerin boyanması için uygun olan reaktif, direkt ve asit boyarmaddeler süperkritik karbondioksit ortamında çözünmemesidir [11,31]. Bu boyarmaddeler polar olan suda çözünecek biçimde üretildikleri için indüktif polar olan süperkritik karbondioksit ortamında yeteri kadar çözülüp dağılamamaktadır [11].

2.2.1. Boyaların Çözünürlüğü

Boyaların çözünürlüklerini etkileyen birçok faktörden üzerinde en çok çalışma yapılan faktör sıcaklığa ve basınca bağlı çözünürlük değişimidir. Bu konuda süperkritik karbondioksit ortamında dispers azo [25,32-49], dispers antrakınon [25,32-35,37-40,43,45-52], dispers benzotiazol azo[44], dispers mordan [47], asit [53], kumarin [54], oksazin [55] boyalar üzerine birçok

çalışma yapılmıştır. Genellikle boya çözünürlüğü kullanılan tüm boyalarda 120-140°C sıcaklık ve 300 bar basınçta 10⁻⁴-10⁻⁷ mol boya / mol CO₂ arasında değişiklik göstermekte olup karbondioksit içerisindeki boya çözünürlüğüne ait bu değerler su içerisindeki boya çözünürlüğü değerlerine yakındır [8].

Yapılan çalışmalar boya çözünürlüğünü etkileyen faktörlerden bazılarının boya molekül ağırlığı başta olmak üzere; dipol momentleri, polarlanabilirlik, boyanın erime noktası olduğunu göstermektedir [33,46-49]. Molekül ağırlığının genel anlamda bir etkisi olduğu görülmesine rağmen bu etki kesin bir kural değildir [8].

Birçok boyanın çözünürlüğünü etkileyen bir diğer faktör ise molekülün kimyasal yapısıdır [8]. Molekül yapısına bağlı olan sübstüentlerin etkisi ile boya daha az veya daha fazla çözünürlüğe sahip olmaktadır [8]. Polarlığı yüksek siyano, asetilamino, hidroksietil ve amino gibi gruplar çözünürlüğü azaltıcı yönde etki ederken; nitro ve halojen grupları tam tersi bir etki yaratmaktadır [46].

Molekül yapısı ve büyüklüğü ile alakalı olan bir diğer etki ise bağlı grupların hidrojen bağı oluşturabilme yetenekleridir [8]. Oksijen ve azot elementi içeren bağlı gruplar diğer boya molekülleri ile hidrojen bağı yaparak daha büyük bir boya molekülüymüş gibi davranacağından bu etki boya çözünürlüğünü azaltıcı yönde bir etki yapmaktadır [47,56].

Boya çözünürlüğü ile ilgili yapılan çalışmalarda bazı tutarsızlıklar gözlemlenmiştir. Aynı boya ile çalışan farklı araştırmacılar farklı değerler elde etmişlerdir. Bunun sebebi kullanılan deneysel cihazların ve yöntemlerin farklı sonuçlar vermesidir [32].

3. DOĞAL VE SENTETİK LİFLERİN SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA BOYANMASI

3.1. Doğal Liflerin Boyanması

Süperkritik karbondioksit ile pamuk, yün, ipek gibi polar doğal lifler istenilen değerlerde boyanamamaktadır [8]. Literatür çalışmalarında doğal liflerin çeşitli yöntemler kullanılarak boyanabilirliğinin geliştirildiği belirtilmektedir [8]. Elbette çözünürlük problemi ve diğer sorunların çoğu yeni araştırmalarla, yeniliklerle ve yeni teknolojilerle çözülmeye çalışılmaktadır. Bu sorunları aşmak için yapılan lif modifikasyonlarının ya da yeni fikse mekanizmalarının geliştirilmesi gibi bazı bilimsel yaklaşımlara şimdi değinilecektir. Bu bölümün sonunda ise bu konuda sürdürülen ticari gelişmelere de yer verilecektir. Literatürde yer alan çalışmalar, aşağıda özetlenmiştir.

3.1.1. Boya Moleküllerinin Adaptasyonu

Boya moleküllerinin adaptasyonu pamuk ile kovalent bağ oluşturacak reaktif gruplar eklenmesiyle gerçekleştirilmektedir [8,57]. Bu tip boyalara reaktif dispers boyalar adı verilmektedir [58]. Bu yöntem dispers boyaların fiksajını arttırmaktadır. Bu yöntem her ne kadar ticari gereksinimleri karşılama da halen süperkritik ortamda pamuklu kumaşların boyanması için en uygun yöntem olarak gösterilmektedir [57].

3.1.2. Liflerin Kimyasal Modifikasyonu

Bu yöntemde doğal lifler, afinitelerini arttıracak şekilde hidrofob fonksiyonel grupların lif yapısına yerleştirilmesiyle modifiye edilmektedir. Bu sayede hidrofobik fonksiyonel gruplar dispers boyalarla etkileşime geçerek afinitiyi artırırlar [57].

Pamuklu kumaşlarda lif modifikasyonu için benzoil klorür ve benzoil tiyoglikolat kullanılmış [59,60]; benzoil tiyoglikolat ile modifiye edilen pamukta renk verimi düşük bulunmuştur [60]. Benzoil klorür ile muamele edildiğinde modifikasyon derecesinin çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir [59]. Aynı şekilde önce alkali ile sonra benzoil klorür ile muamele edilerek benzillenen ve süperkritik ortamda dispers boya ile boyanan rami liflerinde renk verimi (K/S) değerlerinde artış gözlemlenmiştir [61,62].

Pamuk lifi alkilamino grupları içeren maddeler ile muamele edilip flor veya klor gibi halojen içeren triazin reaktif dispers boyalar ile boyanmıştır. Triazin grupları amino grupları ile yer değiştirme reaksiyonu vermektedir [58,63-65]. Reaktif olarak kullanılan 1,3,5-triklor-2,4,6-triazin ve 2-bromakrilikasit kullanılarak yapılan

süperkritik karbondioksit boyama sonucu renk verimi ve renk haslıklarının yüksek olduğu görülürken, amino ve tiyol gruplarının hidroksi gruplarına göre aktive edilmesi daha kolay olduğu için modifiye edilen bu boya ile protein liflerinin pamuk liflerine göre daha verimli bir şekilde boyandığı gözlenmiştir [58].

Flortriazin boyalarının klortriazin boyalarına göre pamuk liflerini boyamada daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [63,64]. Klortriazin boyaları ile boyamanın flortriazin boyaları ile boyamaya göre dezavantajı; yer değiştirme reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidroklorik asitin hidroflorik asite göre daha kuvvetli asit olup pamuk liflerine zarar vermesidir [63,64]. Benzer şekilde Van der Kraan ve arkadaşları diklortriazin ve vinilsülfon yapısında reaktif grup kullanarak ipek ve yün lifleri üzerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir [65].

Düşük sıcaklık plazma ve karboksilik asit ile muamele görmüş pamuk, dispers boyalar ile boyandığında boya alımının %86 olduğu gözlemlenmiştir [66].

3.1.3. Yardımcı Çözücü Kullanımı

Karbondioksitin çözücü gücünü ve polaritesini arttırmak için su ve alkoller en önemli yardımcı çözücülerdir [8,67]. Sicardi ve Frigerio [68] alkol ve su varlığında süperkritik ortamda katyonik, anyonik ve reaktif boyalarla protein ve selüloz liflerinin boyanmasının patentini almışlardır [8]. Metanol [57,63,65,67], dimetilsülfoksit [57], aseton [69], su [65,70] gibi yardımcı çözücüler birçok çalışmada kullanılmıştır. Metanol, metal kompleks boyalarla süperkritik karbondioksit ortamda yün kumaşların boyanmasında denenmesine rağmen başarılı sonuç elde edilememiştir [8,67]. Yün ve ipek liflerinde metal içeren sulu çözeltiler kullanılarak su yardımı ile karbondioksitten karbonik asit oluşumu ve bu sayede ortam pH'nın düşmesi sağlanmış; bu da mordan boyalarla metal kompleksin oluşmasını mümkünleştirmiş ve istenilen başarı elde edilmiştir [70]. Yapılan bu araştırmalar genellikle yardımcı çözücü kullanımının boyama ve fiksajı arttırdığını göstermektedir[8].

3.1.4. Boyanın Dissolüsyonunu ve Taşınımını Kolaylaştırıcı Yardımcı Madde Kullanımı

Polieter türevleri [59], polietilen veya polipropilen glikol [59,71-73], polietilen oksit [67], tiyodiglikoller [68], N-metil-2-pirolidinon [69] gibi maddeler boyanın dissolüsyonunu ve taşınımını kolaylaştırıcı yardımcı maddeler olarak süperkritik karbondioksit ortamda pamuk, viskon ve yün boyamada kullanılmıştır [8]. Polietilen glikol ile muamele edilmiş kumaşlar süperkritik

karbondioksit ortamında boyandığında boya alımında, ışık ve yaş haslıklarında artışlar gözlenmekle beraber polietilen glikolün fazlasının sıcak su ile uzaklaştırılabilir olması da bir diğer avantajı olarak göze çarpmaktadır [73]. Bu maddeler selülozik liflerin sahip olduğu hidrojen bağlarını kırarak boyanın pamuğa geçişini kolaylaştırmaktadır [8,57].

Düşük molekül ağırlığına sahip, hidrojen bağlarını kırabilecek dietanolamin gibi maddelerin pamuklu kumaşlarda dispers boyalar ile boyanması adına istenilen renk derinliğini sağlayamadığı görülmüştür [8,67].

İpek tüm doğal lifler içerisinde süperkritik karbondioksit ortamda en düşük renk verimliliğine sahip olan liftir [8]. Bu sebeple renk verimliliğini arttırmak adına metakrilat esaslı bitim işlem maddeleri kullanılarak dispers boyalarla ipek lifleri boyanabilmiştir [8,74].

Bu yöntemin dezavantajlarından bahsedecek olursak; dispers boyalar kullanıldığında substantiflik azalırken, boyama işlemi sonrası uygulanan durulama işleminde boya akabilmektedir; boyama sonrası şişirici materyali uzaklaştırmak için durulama işlemi uygulanması zorunludur [8,57].

3.1.5. Misel Kullanımı

Kolloidal solüsyonda ya da çözeltide dağılmış ve kümelmiş yüzey-aktif maddelere misel adı verilmektedir [11]. Bir miselde hidrofilik kısımlar miselin dış sınırında toplanırken, hidrofobik kısımlar miselin iç yüzeyini dolduruyorsa bu tür misellere “normal misel” adı verilirken; hidrofilik gruplar miselin içerisinde hapsedildikleri su çevresinde toplanırken, hidrofobik kısımlar dışa doğru yöneliyorsa bu tür misellere “ters misel” adı verilmektedir [11]. Şekil 4, normal ve ters misellerin oluşumunu göstermektedir [11].

Ters-miseller süperkritik sıvı ortamında, içerisinde küçük miktarlarda su çözebilen maddelerdir. Bu maddeler susuz ortamlarda asit, direkt ve reaktif boyalar gibi suda çözünebilir boyaların, merkezinde bulunan ve “suhavuzu” olarak adlandırılan kısmında çözünebilmesini sağlamaktadır [75-79]. Şekil 5 ters-misellerin şemasını göstermektedir [76].

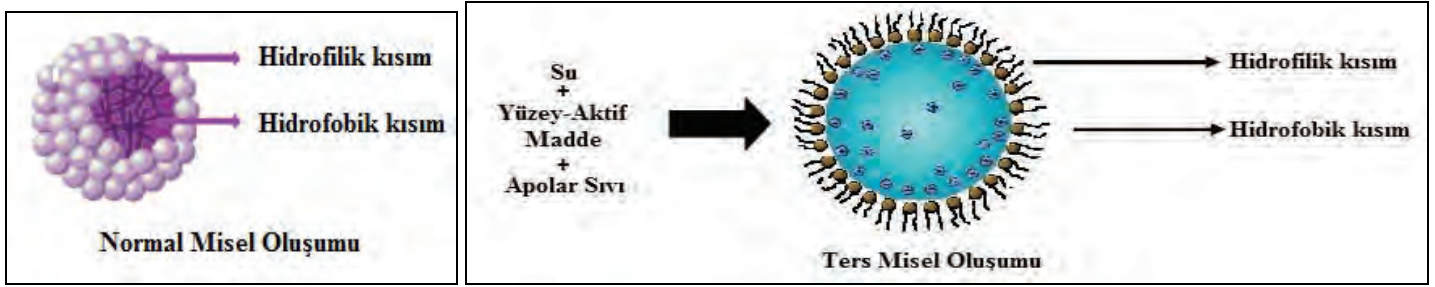
Tekstilde kullanılan materyaller genel olarak hidrofilik boyarmaddeler ile boyanmaktadır. Bu da boyarmaddenin scCO₂ içerisinde çözünmesine engel teşkil etmektedir [11]. Bu problemin sebebi, polaritesi düşük olan

scCO₂ çözücüsünün polaritesi yüksek olan boyarmaddelele etkileşime girememesidir [11]. Bu problemin önlenmesi için boyarmaddenin süperkritik karbondioksit-sürekli mikro emülsiyonu oluşturulması gerekmektedir [11]. Süperkritik karbondioksit-sürekli mikro emülsiyonlarında su karbondioksit içinde dağılmış faz olarak kullanılmakta ve bu sayede yüzey aktif madde molekülleri elektrostatik ve Van der Waals kuvvetleriyle birbirine tutunmaktadır [11].

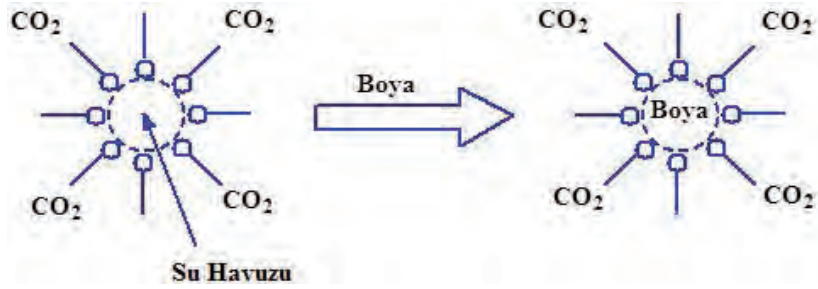
Birçok yüzey-aktif madde karbondioksit içerisinde çözünmediği için süperkritik karbondioksit ortamında ters misel oluşturmak için kullanılabilir yüzey-aktif madde sayısı oldukça azdır [11]. Ters misel oluşturabilmek için florlu gruplar, siloksan grup veya bu iki grubun karışımlarından oluşan monomer ya da polimerler kullanılabilir [11]. Bu maddelere örnek olarak gösterilebilecek perflorpolieter ve pentaetilen glikol *n*-oktil eter/1-pentanol gibi maddeler sayesinde yün, ipek gibi protein liflerini ilgili boyalar aracılığı ile koyu renk tonları verecek şekilde boyayabilmek mümkün olabilmektedir [75,80].

3.1.6. Doğal Liflerin süper kritik ortamda boyanmasına uygun boyarmadde üretimindeki ticari gelişmeler

DyeCoo firması reaktif boyarmaddelerin süperkritik karbondioksit ortamında teknik olarak uygulanmasının mümkün olduğunu belirtmekte fakat bu boyama yöntemine uygun reaktif boyarmaddelerin geliştirilme süreci devam etmektedir [5]. DyeCoo firması kendi sentezledikleri reaktif boyarmaddelerle pamuk, ipek ve yünü boyadıkları deneylerde süperkritik karbondioksit boyama ile %100'e yakın boyarmadde fiksajı sağladıklarını belirtmiştir [5]. Geleneksel sulu boyama sistemlerinde bu değer %50-80 arasında değişmektedir [5]. Görüldüğü gibi susuz süperkritik karbondioksit boyama daha etkili boyarmadde kullanımını sağlarken atıksu yükü problemini de ortadan kaldırmaktadır [5]. Aynı firma bu ortamda pamuğun boyanması için 3 patent almıştır [5]. DyeCoo firması geliştirdikleri bu reaktif boyarmaddelerin aynı zamanda sentetik liflerin boyanmasında da uygun olduğunu belirtmektedir [5]. Bu sayede boyahaneler karışım, pamuk/polyester gibi, mamulleri tek bir boyarmadde ile tek banyoda boyayabilecekler ve bu da boyama işlem süresini önemli derecede düşürürken büyük miktarda enerji ve su tasarrufuna yol açacaktır [5]. DyeCoo firması, süperkritik CO₂ ortamında selülozikle rin boyanmasına uygun reaktif boyarmaddelerin geliştirilip kullanılmaya başlamasının 3 yıldan az zamanda tamamlanacağını beklemektedir [5].



Şekil 4. Bir normal misel ve ters miselin oluşumu [11]



Şekil 5. Bir ters miselin şematik yapısı [76]

3.2. Sentetik Liflerin ve Karışımlarının Süperkritik Karbondioksit Ortamında Boyanması ile İlgili Çalışmalar

Sentetik lifler apolar yapıya sahip olduklarından süperkritik karbondioksit ortamında uygun boyalarla kolaylıkla boyanabilmektedirler. Bu nedenle bu alandaki çalışmalar ilk ve ağırlıklı olarak bu lif grubu üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında polyester [44,65,81-100], polyester/pamuk karışım [101], naylon [65,102,103], polipropilen [94,104-106], aramid [107], akrilik [108] ve polilaktikasit [109,110] liflerinin süperkritik karbondioksit ortamında boyanması ile ilgili çalışmalar yer almaktadır.

Son yıllarda polyester, naylon, ipek ve yün liflerinin dispers reaktif boyalar ile süperkritik karbondioksit ortamında boyanabilirliğinde suyun etkisi incelenmektedir [65]. Yapısında vinilsülfon ya da diklortriazin reaktif grubu bulunduran dispers boyaların polyester, naylon, ipek, yün ve bu liflerin karışımlarını süperkritik karbondioksit boyamada etkili olduğu görülmüştür [15].

Maeda, polyester/pamuk karışım kumaşların 80-120 °C sıcaklık ve 10-20 MPa basınç aralıklarında, süperkritik karbondioksit ortamında dispers boyalarla boyanmasını incelemiş ve termosol yöntem ile boyanan aynı kumaşları karşılaştırmıştır [101]. Elde edilen veriler süperkritik karbondioksit ortamında boyanan kumaşların boyama özelliklerinin ve yaş haslıklarının daha yüksek olduğunu göstermektedir [101].

Tiadiazol grubu içeren dispers azo boyaları ile yapılan çalışmalar da benzer sonuçlar göstermekte olup polyes-

terin 80°C ve 3500 psi değerlerindeki süperkritik sıvı ortamda elde edilen haslık değerleri mükemmel yakın olmakla birlikte, sulu ortamda yapılan boyama değerlerine göre daha iyi sonuçlar vermektedir [97].

Polyesterin boya alımı su ilavesinden bağımsızdır [15]. Amino grubu içeren tekstil materyallerinin boyanmasının süperkritik karbondioksit ortama su ilavesi ile artış gösterdiği görülmüş ve bu artış suyun lifleri şişirmesi sayesinde olduğu görülmüştür [15]. Doğunluk noktasında polyester, naylon, ipek ve yün için kullanılan boyalarla %75-94 arasında değişen fiksaj yüzdesine sahip boyamalar elde edilmiştir [15].

Hou ve arkadaşları sıcaklığın ve basıncın etkilerini incelemiş; polyester liflerinin boyanmasında sıcaklığın 110 °C'nin üzerinde basıncın ise 20 MPa'da olduğu değerlerde boya alımının belirgin bir şekilde artış gösterdiğini belirtmişlerdir [82]. Bu artışı Tuşek ve arkadaşları ortam sıcaklığıyla birlikte artış gösteren molekül zincirlerinin hareketine bağlamış, bu hareket sonucu lif içerisinde oluşan ve boyaların difüzyonu için önemli olan boşlukların artmasıyla açıklamışlardır [99].

Basıncı değişimi fikse edilen boya miktarını ciddi biçimde etkilemezken, boya karışımları ile boyamalar yapıldığında, boyalar arasındaki oranı etkilemektedir [99].

Santos ve arkadaşları; süperkritik karbondioksit ortamında *N,N*-dimetilakrilamid modifiyeli/modifiyesiz polyester liflerinden yapılan kumaşlarını dispers azo ve dispers antrakinon boyaları ile muamele etmiş ve yapı-

lan çalışmalar sonucunda dispers antrakinon boyaları ile muamele edilen kumaşlardan daha yüksek boyama performansları elde etmişlerdir [83]. *N,N*-dimetilakrilamid kullanımı boya alımında 3,8 kat artış meydana getirmekle birlikte, bu maddenin toksik olmayışı çevreye duyarlı bir işlem olarak öne çıkmasını sağlamaktadır [100].

Liao, hidrofob reaktif boyalar ile naylon 6,6 kumaşları süperkritik sıvı ortamında muamele ederek başarılı boyamalar elde etmiştir. Boyamaların yıkama ve ışık haslıklarının 4'ün üzerinde olduğunu belirtmiştir [102,103].

Polipropilen lifleri ile süperkritik karbondioksit ortamında yapılan boyama çalışmaları bu lifin dispers boyalar ile bu tip boyamaya uygun olduğunu göstermiştir [94]. Ancak sonuçlarda polipropilen ile süperkritik karbondioksit ortamda yapılan boyamaların haslık değerlerinin düşük olduğunu belirtmektedir [94,104,106]. Yapılacak çalışmalarla birlikte haslık değerlerinin düşüklüğü problemi giderildiğinde polipropilen de süperkritik karbondioksit ortamda ticari boyutta boyamaya uygun lifler arasına girecektir. 100 °C'de yapılan boyamalar polipropilen kumaşın termal çekme özelliğinin sınırlı olduğunu göstermektedir [94].

Miyazaki ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, süperkritik karbondioksit ortamda polipropilen lifleri için orta koyulukta sarı renkler istendiğinde izotiazol halkası kaynaşmış antron nonanamit; koyu sarı renkler istendiğinde ise *N*-butil süstitüeli pridon azo boyarmaddeleri kullanılması gerektiğini belirtmiştir [104].

Kromofor üzerindeki alkil grubu ne kadar uzarsa polipropilen lifinin boyanabilirliği o kadar artmaktadır [106]. Miyazaki'ni yaptığı boyanabilirlik testleri boyarmaddenin modifiye edilmemiş polipropilen liflerine olan afinitesinin; boyarmadde üzerindeki alkil süstitüentin karbon sayısının artışı ile arttığını göstermektedir. Üzerinde 8-12 alkil grubu bulduran boyarmaddeler renk haslıkları ve renk değerleri açısından pratik kullanıma uygun değerler vermektedir [106].

4. SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA BOYAMAYA YÖNELİK TİCARİ GELİŞMELER

Tekstil materyallerinin süperkritik ortamda boyanması ile ilgili ilk patent 1988 yılında ortaya çıkmıştır [8, 111]. Süperkritik karbondioksitin tekstil endüstrisindeki uygulamaları çevre dostu boyama işlemleri için alternatif arayışı kapsamında ortaya çıkmıştır. Süperkritik karbondioksit termo-fiziksel ve taşıyıcı özellikleri sayesinde kimyasalları polimerik tabakaların içine veya dışına

taşıyabilmektedir [8,15]. 1989 yılında laboratuvar ortamında süperkritik karbondioksit teknolojisiyle polyester kumaşların boyanması başarıyla gerçekleştirilmiştir. Alınan bu sonuçların ardından çalışmalara Krefeld'de (Almanya) Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West (DTNW)'de 400 mL otoklavlı statik boyama aygıtında devam edilmiştir [8,25,26,112]. 1990 yılında Schollmeyer süperkritik karbondioksit ile polyester kumaşın daha parlak boyandığını, %20-40 oranında boyama derinliğinin arttığını ve geleneksel Termosol işlemleriyle karşılaştırılabilecek haslık değerlerine sahip olduğunu iddia etmiştir[113]. Bu boyamada kullanılan süperkritik karbondioksitin 130 °C sıcaklık ve 250 bar basınçta olduğunu belirtmiştir [113]. 1995 yılındaki ITMA Fuarı'nda süperkritik karbondioksit içindeki çözüldüden dispers boyaları apliance edebilen ilk iplik boyama makinesi sunulmuştur [8]. Bu ortak çalışmada Joseph Jasper GmbH & Co. Makine üreticisiyken, Ciba uygun dispers boya üreticisidir [8,114]. İlk boyama makinesi her biri 2 kg iplik taşıyabilen 4 bobine sahipti ve kurulumu Amann & Söhne GmbH & Co. Tarafından yapılmıştı [8,115]. Fakat hala teknolojinin eksiklikleri vardı ve geliştirilmesi gerekiyordu [115].

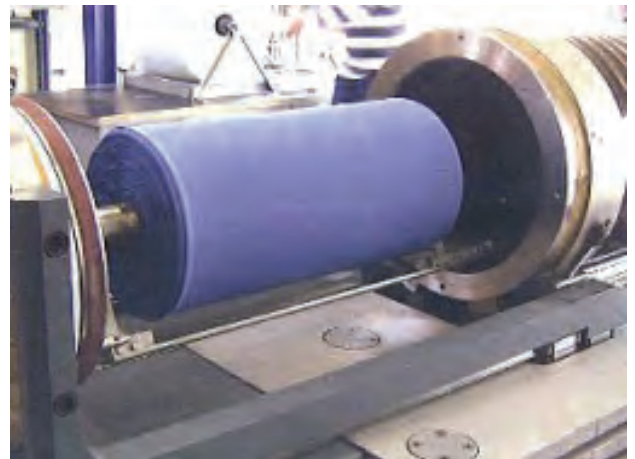
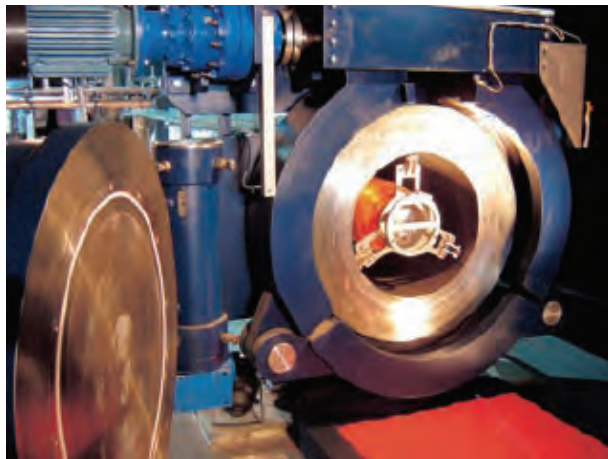
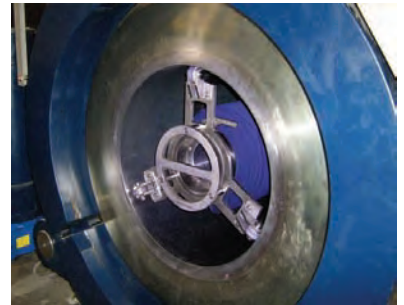
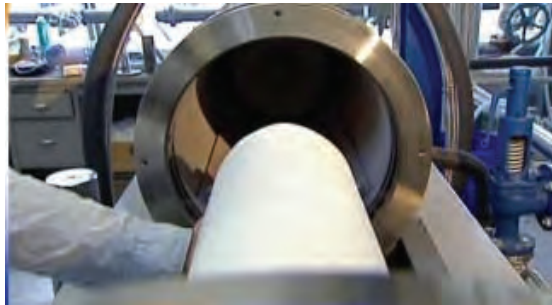
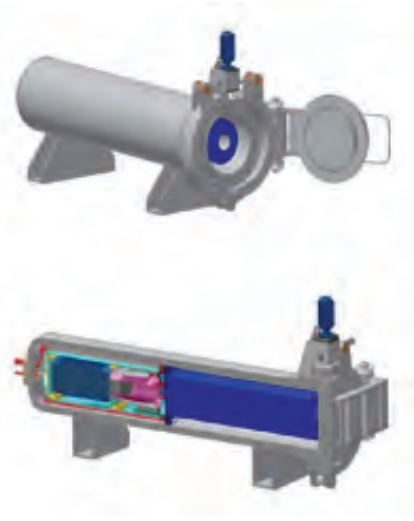
Van Der Karaan 2005'te Hollanda Delft Üniversitesinde yaptığı doktora tezi kapsamında ticari ölçekli, 1000 litrelik; 300 kg polyester muamele edebilen ve aynı zamanda boyanın tamamını ve karbondioksitin %96'sına geri dönüşüm uygulayabilen süperkritik boyama makinesini dizayn etmiştir [115]. Yapılan ekonomik analiz süperkritik boyama makinesinin sulu çalışan boyama makinesinden yaklaşık olarak 5 kat daha pahalı olmasına rağmen, 1 kg polyester boyanması için gerekli üretim maliyetinin daha düşük (0,99 avro yerine 0,35 avro civarlarında) olduğunu göstermiştir [115]. Üretim maliyetlerinin düşük olmasının kaynağının; daha iyi boyama oranı ve süperkritik ortamda kullanılabilen daha basit boya formüllerinin olduğu belirtilmiştir [115]. Genel olarak süperkritik işleminin işlem maliyetleri yaklaşık olarak %50 daha azdır [115].

Hollandalı DyeCoo Textile Systems BV şirketi, FeyeCon Development & Implementation BV grubu bünyesinde, boyamada suyun yerine süperkritik karbondioksitin kullanıldığı ticari bir boyama makinesini 11 yılda geliştirmiştir (Şekil 6) [5,116]. DyeCoo firması susuz ortamda kumaş boyamak için tasarladıkları bu boyama makinesinin ilk büyük ölçekli ticari süperkritik karbondioksit boyama makinesi olduğuna inandıklarını belirtmektedir [5]. Makinenin geliştirilmesinde teknik ve mühendislik uzmanlığı Stork Prints firması ve Delft Üniversitesi tarafından sağlanırken kontrol sistemi Setex

firması ve boyamada kullanılacak modifiye dispers boyarmaddeler de Triade firması tarafından geliştirilmiştir [2,5]. DyeCoo firması bu yeni makinesi ile en iyi yenilikçi çevreyle ilgili ürün alanında 2009/2010 Herman Wijffels yenilik ödülünü almıştır [2,117].

DyeCoo firması yıkanmış polyester kumaşların geliştirdikleri süperkritik karbondioksit boyama makinesiyle başarıyla boyandığını belirtmiştir. Süperkritik akışkan

karbondioksit, lifi şişirerek modifiye dispers boyaların life derinlemesine nüfuz etmesini sağlayarak etkili bir boyama sağlamaktadır [2]. Boya çözeltisinin viskozitesi daha düşük olduğu için boya çözeltisi sirkülasyonu daha kolaydır[2]. Boyama sonrası kalan boyarmadde miktarı minimumdur ve kalan boyarmadde tekrar geri kazanılabilmektedir [2].



Şekil 6. DyeCoo firmasının geliştirdiği ticari süperkritik karbondioksit kumaş boyama makinesi [5,117-120]

Şekil 6’da da görüldüğü gibi bu boyama makinesinde, kumaş top olarak açık en halinde geri çekilebilir taşıyıcı yardımıyla silindirik boyama odasının içine konularak boyanmaktadır. 60 ya da 80 inç eninde 100 ve 125 kilo ağırlığında olan polyester kumaş toplarının açık en halinde başarıyla boyanabildikleri belirtilmiştir [5]. Boyama esnasında süperkritik karbondioksit 120°C’ye kadar ısıtılırken basınçta 250 bar’a çıkartılmaktadır [5]. Çok yüksek basınç altında çalışıldığı için makine çeperinin çok kalın olduğu kolayca gözlemlenebilmektedir (Şekil 6). Süperkritik karbondioksit, boyama sırasında şişirme maddesi gibi davranmakta sentetik liflere penetre olarak polimeri şişirmekte ve lifin camlaşma noktasının düşmesine yol açmaktadır. Bunların sonucunda da boyarmaddelerin liflere difüzyonunu artırarak boyarmaddelerin lifin gözenekli ve kapilar yapısının derinlerine kadar penetrasyonunu sağlamaktadır [5].

Şu anda ticari olarak kullanılan dispers boyarmaddelerde, bu hidrofob boyarmaddelerin suda homojen dağılımı ve boyama için gerekli olan suda çözünme özelliğini, çok az bile olsa, sağlayabilmek için yaklaşık %40 oranında çeşitli yardımcı maddeler içermektedir [5]. Eğer boyama karbondioksit ortamında yapılacaksa sadece saf boyarmadde yeterli olmakta ve az önce bahsedilen yardımcı maddelere ihtiyaç duyulmamaktadır [5].

Ayrıca DyeCoo firması 200 kg kumaş topu boyayabilen süperkritik karbondioksit boyama makinesi üretmeyi planlamaktadır [5]. Bu boyama makinesi ile yapılan boyamalarda suyun ve kimyasalların kullanılmaması, boyama sonrası kurutma olmaması ve boyama işleminin iki kat hızlı oluşu bu teknolojinin en büyük artıları olarak öne çıkmaktadır [2].

DyeCoo firması bu teknolojinin ticari olarak kullanılmasını ve yaygınlaştırılması için stratejik ortaklıklara ve işbirliklerine girmektedir. Taylandlı polyester üreticisi Tong Siang, Yeh Group bünyesinde, bu makineyi ticari ölçekte ilk kullanan tekstil firmasıdır ve kullandıkları boyama prosesine “DryDye” (yani Kuru Boya) ismini verip markalaştırmıştır [2,5,119]. Adidas firması Yeh Group ile bu yeni susuz “DryDye” boyama teknolojisini kullanarak boyanmış Adidas DryDye ürünlerini üretmek üzere anlaşmışlardır [4]. Nike firması 7 Şubat 2012 tarihinde DyeCoo firması ile stratejik ortaklığa girdiğini duyurmuştur [23,121].

Nike’in Merchandising ve Üründen Sorumlu Başkan Yardımcısı Eric Sprunk, bu yeni teknolojinin endüstride yaygınlaşmasını sağlamak için yenilikçi tekstil üreticileri ve tüketiciye yönelik giyim markalarıyla işbirliği yapmak istediklerini bildirmiştir [23,119,121]. Nike ve Adidas ürettikleri ürünlerin boyanması için sulu boyamanın yerine bu yeni teknolojiyi de kullanmaya başladıklarını açıklamışlardır [24].

Bu gelişmelerden sonra Adidas firması 9 Ağustos 2012’de yeni susuz “DryDye” boyama teknolojisiyle boyanmış 50000 adet markalı tişörtünü Avrupa ve Asya’da satışa çıkarmıştır (Şekil 7) [24].



Şekil 7. Adidas firmasının susuz “DryDye” boyama teknolojisiyle boyanmış tişörtleri [122,123]

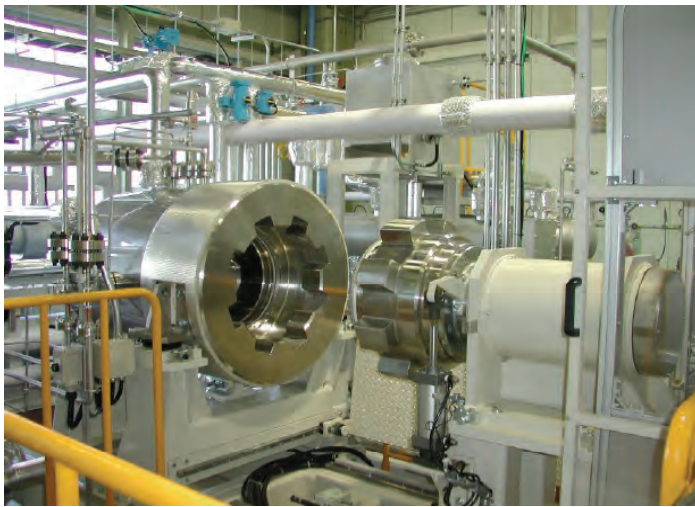
Bir tişörtü boyamak için 25 litre su gerekmektedir [4]. 50000 tişörtün klasik yöntemlerle boyanması için gerekli olan su miktarı 1250000 litredir. 50000 Adidas DryDye tişörtün boyama işlemi süperkritik karbondioksit ortamında yapıldığı için 1250000 litre su tasarruf edilmiştir [4].

Aynı gün (9 Ağustos 2012, 2012 Londra Olimpiyatlarının sonlarına yaklaşırken), Nike firması Kenya maraton milli takımı sporcularının giydikleri atletlerin susuz boyama yöntemiyle boyandığını duyurmuştur (Şekil 8) [24]. Çevre dostu susuz boyama yöntemiyle boyanan bu polyester atletin diğer bir ekolojik özelliği ise bir atlet için, geri kazanılmış 3 adet polyester plastik şişeden imal edilmiş ipliklerden örülmüş olmasıdır [124].



Şekil 8. 2012 Londra Olimpiyatı Kenya Maraton Milli Takımının (W.Kipsang Kiprotich ve Abel Kirui) giydiği susuz boyama yöntemiyle boyanan Nike marka koşucu atleti [125,126]

Bu yeni teknolojiden daha yüksek renk hasılları ve yüksek performans elde etmek için boyarmadde ve kimyasal yeniliklerine ihtiyaç duyulmaktadır [127]. DyeCoo ve Huntsman arasında 10 Ekim 2012 tarihinde süperkritik karbondioksit tekstil boyama teknolojisinin geliştirilmesi, sürdürülebilir boyarmadde ve kimyasal yeniliklerinin sağlanması için işbirliği anlaşması imzalanmıştır [127].



Şekil 9. Japon Hisaka firmasının geliştirdiği ticari süperkritik karbondioksit boyama makinesi [128]

DyeCoo firması ile bu teknolojinin ticarileşmesi ve yaygınlaşması için atılan adımların karşısında Japon-

ya'da bu yeni teknolojinin ticari olarak uygulanması çalışmalarına dahil olmuştur. Japon Hisaka Works LTD. Şirketi Ekonomi, Ticaret ve Sanayi Bakanlığı ile yaptıkları işbirliği çerçevesinde dünyanın en büyük süperkritik karbondioksit boyama makinasını (100 litre kapasiteli) ürettiklerini belirtmektedir (Şekil 9) [128]. Bu yeni teknolojinin sadece boyama işlemi için değil aynı zamanda temizleme işlemleri için de kullanılması beklenmektedir [128]. Bu makinayla yapılan boyama işleminin enerji ihtiyacının konvansiyonel yöntemle göre % 43 daha az olduğu belirtilmiştir [128].

5. SONUÇLAR

Gelecekte dünyanın ikliminin değişmesi sonucu temiz su kaynaklarının daha da önem kazanacağı düşünüldüğünde; süperkritik karbondioksit ortamında çalışma; çevreyi koruyucu etkisi sayesinde ürün başına kullanılması gereken su miktarının ve açığa çıkan atık suyun büyük miktarlarda azaltılması gibi sebeplerle geleceği parlak bir alan olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca enerji tasarrufu hem insanlığın geleceği açısından hem de işletmelerin rekabet güçlerini arttırabilmeleri açısından için bir zorunluluktur.

Bugün Adidas ve Nike gibi spor giyim sektörüne yön veren firmaların da süperkritik karbondioksit kullana-

rak tekstil ürünlerini boyamaya başlamaları süperkritik karbondioksitin belirtilen olumlu özelliklerin tekstil sektörü için ne denli önemli olduğunun bir göstergesidir. Bu firmaların öncülüğü sayesinde gelecekte diğer firmaların da bu tip boyamalara yönelmesi beklenebilir.

Susuz boyama ile geleneksel boyama yöntemlerine göre enerji ve kimyasal kullanımının yarı yarıya azalması bu yöntemin en dikkat çekici faydasıdır.

Süperkritik karbondioksit ile sentetik liflerin dispers boyarmaddeler ile kolaylıkla boyanabilmesi sağlanabilmektedir. Doğal lifler ise polar oldukları için süperkritik karbondioksit içerisinde çözünebilir boyalar ile boyanması genel anlamda başarılı değildir. Fakat çeşitli yöntemlerin ve yeni teknolojilerin kullanılması ile bu liflerin de istenilen verimlerle boyanabilmesinin mümkün olduğu yapılan çalışmalarla görülmektedir.

Cihaz ve altyapı maliyetlerinin yüksek olmasına, tüm elyaf ve boya tipleriyle ticari boyutlarda henüz boyama yapılamamasına rağmen; son yıllarda süperkritik sıvıların kullanımının tekstil boyama sektörüne uygulamalarının artması ve gelişen teknolojilerin bu alana uygulanması ile bu konudaki ticari gelişmeler de göz önüne alındığında ilerlemelerin hızlı bir şekilde sağlanabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Özler, L., <http://www.designer.com/news/25160>, (2012)
- www.dyecoo.com/pdfs/colourist.pdf *Textile Machinery*, 3 (2010) 8.
- Nandhakumar, R., Kaviyarasu, R., Kalidass, M., (2012), *Dyeing of fabrics without water: A review* The Indian Textile Journal, 2, 37-39.
- <http://www.adidas.com/middle-east/goallin/news/2012/08/adidas-drydye>, (2012)
- Scrimshaw J., <http://www.dyecoo.com/pdfs/DyeCoo-stroy.pdf>, *International Dyer*, 8 (2010), 6-7
- Munshi P., Bhaduri S., (2009), *Supercritical CO₂: a twenty-first century solvent for the chemical industry*, *Current Science*, 97, 63 – 72.
- Zosel K., (1978), *Separation with supercritical gases: practical applications*, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 17, 702–709.
- Bach E., Cleve E., Schollmeyer E., (2002), *Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology – an overview*, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 88-102.
- Sand M.L., US4598006, (1986).
- Leitner W., (2000), *Designed to dissolve*, *Nature*, 405, 129-130
- Kaya K., (2011), “*Doğal ve Sentetik Elyafların Süperkritik Karbondioksit Ortamında Boyanması*”, Adana
- <http://www.che.tohoku.ac.jp/~scf/about/about%20sc%20fl uid-E.htm>
- www.teledyneisco.com, “*Supercritical Fluid Applications in Manufacturing and Materials Production*”, AN1, (2007)
- <http://www.che.unsw.edu.au/info-about/research/groups-and-centres/scf-research-group/scf-technology> *School of Chemical Engineering*, “*SCF Technology*” (2012)
- Ahmed N.S.E., El-Shishtawy R.M., (2010), *The use of new technologies in coloration of textile fibers*, *Journal of Materials Science*, 45, 1143–1153.
- Saus W., Knittel D., Schollmeyer E., (1993), *Färben aus Oberkritischem Kohlendioxid Physikalisch-Chemische Grundlagen*, *Textile Praxis International*, 48, 32-35.
- Haytt J.A., (1984), *Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents*, *Journal of Organic Chemistry*, 49, 5097-5101.
- Devrent N., Özcan A.S., Durur G., (2006), “*Süperkritik karbon dioksitte boyama*”, *Tekstil ve Mühendis*, 62-63, 44-48.
- http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2003/20aug_supercriticalco2, “*Harvesting Mars*”, (2003)
- <http://www1.chem.leeds.ac.uk/People/CMR/criticalpics.html>
- <http://www.tst.tw/en/technology-more.php?Key=1>
- <http://www.nottingham.ac.uk/supercritical/scintro.html>
- <http://www.aa.com.tr/tr/duyurular/3091--nike--inc--susuz-boyama-teknolojisini---lceklendirmeye-y--nelik-stratejik-ortakligi-duyurdu>, “*NIKE Inc. Susuz Boyama Teknolojisini Ölçeklendirmeye Yönelik Stratejik Ortaklığı Duyurdu*”, (2012)
- Ferris D., <http://www.forbes.com/sites/davidferris/2012/08/30/nike-adidas-want-to-color-your-shirt-with-no-water>, (2012)
- Poulakis K., Spee M., Schneider G.M., Knittel D., Buschmann H-J., Schollmeyer E., (1993), *Färbung von Polyester in überkritischem CO₂*, *Chemiefasern Textilind*, 142, 41-93.
- Knittel D., Schollmeyer E., (1995), *Environmentally Friendly Dyeing of Synthetic Fibres and Textile Accessories*, *International Journal of Clothing Science and Technology*, 7, 36-45.
- Saus W., Knittel D., Schollmeyer E., (1993), *Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide*, *Textile Research Journal*, 63, 135-142.
- Schnitzler J., Eggers R., (1999), *Mass transfer in polymers in a supercritical CO₂- atmosphere*, *Journal of Supercritical Fluids*, 16, 81-92.
- Clifford A.A., Bartle K., (1996), *Supercritical Fluid Dyeing*, *Textile Technology International*, 113-117.
- Burdett B.C., King A.J., (1999), *The dyehouse into the 21st century*, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 29, 29-36.

31. Texman, *Using A Non-Aqueous Dyeing System: Supercritical Carbon Dioxide for Dyeing Textiles*, <http://www.newclothmarketonline.com/using-a-non-aqueous-dyeing-system-supercritical-carbon-dioxide-dyeing-textiles>, (2012).
32. Ferri A, Banchemo M., Manna L., Sicardi S., (2004), *An Experimental Technique for Measuring High Solubilities of Dyes in Supercritical Carbon Dioxide*, Journal of Supercritical Fluids, 30, 41–49.
33. Bach E., Cleve E., Schüttken J., Schollmeyer E., Rucker J.W., (2001), *Correlation of Solubility Data of Azo Disperse Dyes With the Dye Uptake of Poly(ethylene terephthalate) Fibres in Supercritical Carbon Dioxide*, Color. Techn., 117, 13-18.
34. Joung S.N., Shin H.Y., Park Y.H., Yoo K-P., (1998), *Measurement and correlation of solubility of disperse anthraquinone and azo dyes in supercritical carbon dioxide*, Korean Journal of Chemical Engineering, 15, 78-84.
35. Tabata I., Lyu J., Cho S., Tominaga T., Hori T., (2001), *Relationship between the solubility of disperse dyes and the equilibrium dye adsorption in supercritical fluid dyeing*, Coloration Technology, 117, 346-351.
36. Shinoda T., Tamura K., (2003), *Solubilities of C.I. Disperse Orange 25 and C.I. Disperse Blue 354 in Supercritical Carbon Dioxide*, J. Chem. Eng. Data, 48, 869–873.
37. Kenji M., Kiyoshi M., Shingo M., (2003), *Solubilities of Dyes in Supercritical Carbon dioxide and Dyeing Fiber*, Thermophys Prop., 24, 153-155.
38. Lee J.W., Min J.M., Bae H.K., (1999), *Solubility Measurement of Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide*, J. Chem. Eng. Data, 44, 684–687.
39. Joung S.N., Yoo K-P., (1998), *Solubility of disperse anthraquinone and azo dyes in supercritical carbon dioxide at 313.15 to 393.15 K and from 10 to 25 MPa*, J. Chem. Eng. Data, 43, 9–12.
40. Özcan A.S., Clifford A.A., Bartle K.D., (1997), *Solubility of disperse dyes in supercritical carbon dioxide* J. Chem. Eng. Data, 42, 590–592.
41. West B.L., Kazarian S.G., Vincent M.F., Brantley N.H., Eckert C.A., (1998), *Supercritical fluid dyeing of PMMA films with azo-dyes*, Journal of Applied Polymer Science, 69, 911–919.
42. Ngo T.T., Liotta C.L., Eckert C.A., Kazarian S.G., (2003), *Supercritical fluid impregnation of different azo-dyes into polymer: in situ UV/Vis spectroscopic study*, J. of Supercritical Fluids, 27, 215-221.
43. Tessari F., Devetta L., Guarise G.B., Bertucco A., (1999), *Proc. 5th Conf. Supercrit. Fluids Appli.*, 441-448, 13-16 Haziran, 1999, İtalya
44. Wang C-T., Lin W-F., (2001), *Scouring and dyeing of polyester fibers in supercritical carbon dioxide*, Journal of Chemical Engineering of Japan, 34, 244-248.
45. Bae H.K., Her B.K., (1996), *Solubility of disperse dyes in supercritical carbon dioxide*, Hwahak Konghak, 24, 379-382.
46. Draper S.L., Montero G.A., Smith B., Beck K., (2000), *Solubility relationships for disperse dyes in supercritical carbon dioxide*, Dyes. Pigm., 45, 177-183.
47. Özcan A.S., Clifford A.A., Bartle K.D., Lewis D.M., (1997), *Solubility of Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide*, J. Chem. Eng. Data, 42, 590-592.
48. Haarhaus U., Swidersky P., Schneider G.M., (1995), *High-pressure investigations on the solubility of dispersion dyestuffs in supercritical gases by vis/nir-spectroscopy: Part I*, J. Supercrit. Fluids, 8, 100-106.
49. Swidersky P., Tuma D., Schneider G.M., (1996), *High-pressure investigations on the solubility of dispersion dyestuffs in supercritical gases by vis/nir-spectroscopy: Part II*, J. Supercrit. Fluids, 9, 12-18.
50. Lee K.J., Kim H.S., Yoo K-P., Shin H.Y., Park Y.H., (2004) *Frontiers on Separation Science and Technology*, 122-125, 18-21 Şubat 2004, Çin.
51. Bao P., Dai J., (2005), *Relationships between the Solubility of C. I. Disperse Red 60 and Uptake on PET in Supercritical CO₂*, J. Chem. Eng. Data, 50, 838–842.
52. Tuma D., Schneider G.M., (1998), *High-pressure solubility of disperse dyes in near-and supercritical fluids: measurements up to 100Mpa by a static method*, J. Supercrit. Fluids, 13, 37-42.
53. Jun J. H., Sawada K., Ueda M., (2004), *Application of perfluoro polyether reverse micelles in supercritical CO₂ to dyeing process*, Dyes and Pigments 61, 17–22.
54. Yamini Y., Moradi M., Hojjati M., Nourmohammadian F., Saleh A., (2010), *Solubilities of Some Disperse Yellow Dyes in Supercritical CO₂*, J. Chem. Eng. Data, 55, 3896–3900.
55. Coimbra P., Gil M.H., Duarte C.M.M., Heron B.M., de Sousa H.C., (2005), *Solubility of a spiroindolinonaphthoxazine photochromic dye in supercritical carbon dioxide: Experimental determination and correlation*, Fluid Phase Equilibria, 238, 120–128.
56. Shakra S., Mousa A.A., Youssef B.M., El-Kharadely E.A., (1999), *Mans. Sci.Bull.*, 26, 1-29
57. Fernandez Cid M.V., Gerstner K.N., van Spronsen J., van der Kraan M., Veugelers W.J.T., Woerlee G.F., Witkamp G.J., (2007), *Novel Process to Enhance the Dyeability of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide*, Text. Resea. Journal, 77, 38-46.
58. Schmidt A., Bach E., Schollmeyer E., (2003), *The Dyeing of Natural Fibres with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide*, Dyes Pigm., 56, 27–35.
59. Özcan A.S., Clifford A.A., Bartle K.D., Lewis D.M., (1998), *Dyeing of Cotton Fibres with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide*, Dyes Pigm., 36, 103-110.
60. Özcan A.S., Clifford A.A., Bartle K.D., Broadbent P.J., Lewis D.M., (1998), *Dyeing of Modified Cotton Fibres with Disperse Dyes from Supercritical Carbon Dioxide*, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 114, 169-173.

61. Liu Z-T., Zhang L., Liu Z., Gao Z., Dong W., Xiong H., Peng Y., Tang S., (2006), *Supercritical CO₂ Dyeing of Ramie Fiber with Disperse Dye*, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 8932-8938.
62. Liu Z-T., Sun Z., Liu Z-W., Lu J., Xiong H., (2008), *Benzylated modification and dyeing of ramie fiber in supercritical carbon dioxide*, J.of Appl.Polymer.Sci., 107, 1872-1878.
63. Fernandez Cid M.V., van Spronsen J., van der Kraan M., Veugelers W.J.T., Woerlee G.F., Witkamp G.J., (2007), *A significant approach to dye cotton in supercritical carbon dioxide with fluorotriazine reactive dyes*, Journ.of Supercrit.Fluids, 40, 477-484.
64. Fernandez Cid M.V., van Spronsen J., van der Kraan M., Veugelers W.J.T., Woerlee G.F., Witkamp G.J., (2005), *Excellent dye fixation on cotton dyed in supercritical carbon dioxide using fluorotriazine reactive dyes*, Gren Chem., 7, 609-616.
65. Fernandez Cid M.V., van Spronsen J., van der Kraan M., Veugelers W.J.T., Woerlee G.F., Witkamp G.J., (2007), *Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes*, Journ.of.Supercrit.Fluids, 40, 470-476.
66. Ma D-X., Zheng L-J., (2004), *Study on dyeing with supercritical CO₂ non-aqueous technology*, Textile Auxiliaries, 5, 45-48
67. Gebert B., Saus W., Knittel D., Buschmann H-J., Schollmeyer E., (1994), *Dyeing Natural Fibers with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide*, Text.Res.Jour., 64, 371-374.
68. Sicardi S., Frigerio M., WO0104410, (2001).
69. Maeda S., Hongyou S., Kunitou K., Mishima K., (2002), *Dyeing Cellulose Fibers with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide*, Text. Res. Jour., 72, 240-244.
70. Güzel B., Akgerman A., (2000), *Mordant dyeing of wool by supercritical processing*, J. Supercrit. Fluids, 18, 247-252.
71. Schlenker W., Liechti P., Wertheman D., Casa A.D., DE4230325, (1993)
72. Schlenker W., Liechti P., Wertheman D., Casa A.D., US5298032. (1994)
73. Beltrame P.L., Castelli A., Selli E., Mossa A., Bonfatti A.M., (1998), *Dyeing of Cotton in Spercritical Carbon Dioxide*, Dyes Pigm., 39, 335-340.
74. Yoshimura H., (1999), *The dyeing by the supercritical carbon dioxide: The application to the silk*. Dyeing Research, 43, 82-86.
75. Sawada K., Jun J.H., Ueda M., (2003), *Dyeing of natural fibres from perfluoro-poly ether reverse micelles in supercritical carbon dioxide*, Color. Technol., 119, 336-340.
76. Sawada K., Ueda M., (2003), *Enzyme processing of textiles in reverse micellar solution*, J. Biotech., 89, 263-269.
77. Sawada K., Ueda M., (2003), *Adsorption behavior of direct dye on cotton in non-aqueous media*, Dyes Pigm., 58, 37-40.
78. Sawada K., Ueda M., (2003), *Adsorption and fixation of a reactive dye on cotton in non-aqueous systems*, Color. Technol., 119, 182-186.
79. Sawada K., Ueda M., (2003), *Dyeing of protein fiber in a reverse micellar system*, Dyes Pigm., 58, 99-103.
80. Sawada K., Ueda M., (2004), *Evaluation of the dyeing mechanism of an acid dye on protein fibers in supercritical CO₂*, Dyes Pigm., 63, 77-81.
81. Banchemo M., Ferri A., Manna L., (2009), *The phase partition of disperse dyes in the dyeing of polyethylene terephthalate with a supercritical CO₂/methanol mixture*, J.of Supercrit. Fluids, 48, 72-78.
82. Hou A., Chen B., Dai J., Zang K., (2010), *Using supercritical carbon dioxide as solvent to replace water in polyethylene terephthalate (PET) fabric dyeing procedures*, J.of Cleaner Produ., 18, 1009-1014.
83. Santos W.L.F., Moura A.P., Povh N.P., Muniz E.C., Rubira A.F., (2005), *Anthraquinone and Azo Dyes in Dyeing Processes of PET Films and PET Knitted Fabrics Using Supercritical CO₂ Medium*, Macromol. Symp., 229, 150-159.
84. Fleming O.S., Kazarian S.G., Bach E., Schollmeyer E., (2005), *Confocal Raman study of poly(ethylene terephthalate) fibres dyed in supercritical carbon dioxide: dye diffusion and polymer morphology*, Polymer, 46, 2943-2949.
85. Ferri A., Banchemo M., Manna L., Sicardi S., (2006), *Dye uptake and partition ratio of disperse dyes between a PET yarn and supercritical carbon dioxide*, J.of Supercrit. Fluids, 37, 107-114.
86. Kawahara Y., Kikutani T., Sugiura K., Ogowa S., (2001), *Dyeing behaviour of poly(ethylene terephthalate) fibres in supercritical carbon dioxide*, Color. Techn., 117, 266-269.
87. Yi Z., Jihong F., Shuilin C., (2005), *Dyeing of polyester using micro-encapsulated disperse dyes in the absence of auxiliaries*, Color. Techn., 121, 76-80.
88. Hou A., Xie K., Dai J., (2004), *Effect of supercritical carbon dioxide dyeing conditions on the chemical and morphological changes of poly(ethylene terephthalate) fibers*, J.of Appl. Poly. Sci., 92, 2008-2012.
89. Banchemo M., Manna L., Ferri A., (2010), *Effect of the addition of a modifier in the supercritical dyeing of polyester*, Color. Techn., 126, 171-175
90. van der Kraan M., Fernandez Cid M.V., Woerlee G.F., Veugelers W.J.T., Witkamp G.J., (2007), *Equilibrium study on the disperse dyeing of polyester textile in supercritical carbon dioxide*, Text. Resea. Journ., 77, 550-558.
91. Hou A., Dai J., (2005), *Kinetics of dyeing of polyester with CI Disperse Blue 79 in supercritical carbon dioxide* Color.Techn., 121, 18-20.
92. Schrell A., Russ W.H., US5578088, (1996)
93. Xu M.X., Dong P., Lu X.Y., Lin C.M., Pan Z.Y., (2010), *Study on the Dyeing of Terylene Fabric with Mixed Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide*, Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 24, 532-536.

94. Liao S.K., Chang P.S., Lin Y.C., (2000), *Analysis on the dyeing of polypropylene fibers in supercritical carbon dioxide*, Journal of Polymer Research, 7, 155-159.
95. Sciardi S., Manna L., Banchemo M., (2000), *Diffusion of disperse dyes in PET films during impregnation with a supercritical fluid*, J. of Supercrit.Fluids, 17, 187.
96. Hayashi K., Shimizu K., (1998), *Proc. Int. Symp. Wakayama Dye Finish Text*, 264-265.
97. De Giorgi M.R., Cadoni E., Maricca D., Piras A., (2000), *Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂*, Dyes and Pigments, 45, 75-79.
98. Park M.W., Bae H.K., (2002), *Dye distribution in supercritical dyeing with carbon dioxide*, J. of Supercrit.Fluids, 22, 65-73.
99. Tušek L., Golob V., Knez Z., (2000), *The Effect of Pressure and Temperature on Supercritical CO₂ Dyeing of PET-Dyeing with Mixtures of Dyes*, International Journal of Polymeric Materials, 47, 657-665.
100. Santos W.L.F., Porto M.L., Muniz E.C., Povh N.P., Rubira A.F., (2001), *Incorporation of disperse dye in N,N-dimethylacrylamide modified poly(ethylene terephthalate) fibers with supercritical CO₂*, J. of Supercrit.Fluids, 19, 177-185.
101. Maeda S., Kunitou K., Hihara T., Mishima K., (2004), *One-Bath Dyeing of Polyester/Cotton Blends with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide*, Text. Res. Journal, 74, 989.
102. Liao S.K., (2004), *Dyeing nylon-6,6 with some hydrophobic reactive dyes by supercritical processing*, Journal of Polymer Research, 11, 285-291.
103. Liao S.K., Ho Y.C., Chang P.S., (2000), *Dyeing of Nylon 66 with a Disperse-reactive Dye Using Supercritical Carbon Dioxide*, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 116, 403-407.
104. Miyazaki K., Tabata I., Hori T., (2011), *Color. Technol.*, 128, 51-59.
105. Yu L-Q, Zhang S-F, He L., Ma W., Yang J-Z., (2005), *The Proceedings of the 3rd International Conference on Functional Molecules*, (19-24), 8-10 Eylül 2005, Çin.
106. Miyazaki K., Tabata I., Hori T., (2011), *Effects of molecular structure on dyeing performance and colour fastness of yellow dyestuffs applied to polypropylene fibres in supercritical carbon dioxide*, Color. Technol., 128, 60-67.
107. Kim G.S., Kim H.S., Kim S.Y., Yoo K-P., (2004), *Frontiers on Separation Science and Technology*, 126-129, 18-21 Şubat 2004, Çin
108. Jun J.H., Sawada K., Takagi T., Kim G.B., Park C.H., Ueda M., (2005), *Effects of pressure and temperature on dyeing acrylic fibres with basic dyes in supercritical carbon dioxide*, Color. Techn., 121, 25-28.
109. Wen H., Dai J., (2007), *Dyeing of polylactide fibers in supercritical carbon dioxide*, J.of Appl. Polym. Sci., 105, 1903-1907.
110. Bach E., Knittel D., Schollmeyer E., (2006), *Dyeing poly(lactic acid) fibres in supercritical carbon dioxide*, Col. Techn., 122, 252-258.
111. Schollmeyer E., Knittel D., Buschmann H-J., Schneider G.M., Poulakis K., DE39096724, (1990).
112. Knittel D., Saus W., Schollmeyer E., (1993), *Application of supercritical carbon dioxide in finishing processes*, J. Text. Inst., 84, 534-552.
113. Park J., Shore J., (1999), *Dye and fibre discoveries of the twentieth century. Part 2: Growth of the chemical giants*, Coloration Technology, 115, 207-217.
114. Lewis D.M, (1999), *Coloration in the next century*, Rev. Prog. Coloration, 9, 23-28.
115. Joshi M., Gupta B., (2008), *"Polyesters and Polyamides"*, Woodhead Publishing, 293-294
116. <http://www.feyecon.com/services-and-products/process-and-equipment-technology/equipment-dyeing-systems> (2012)
117. www.textiletoday.com.bd/magazine/issue_1_2010/technology_today/technology_today.php, (2012)
118. <http://www.dyecoo.com>, (2012)
119. <http://www.indiantextilemagazine.in/processing/nike-acquires-dyecoos-unique-waterless-dyeing-technology>, *The Textile Magazine*, "Nike acquires DyeCoo's unique waterless dyeing technology" (2012)
120. Hunter B., *"Waterless dyeing process for DryDye fabrics"*, <http://www.innovationintextiles.com/waterless-dyeing-process-for-drydye-fabrics>, (2010)
121. *"Strategic Partnership DyeCoo and Nike"*, <http://www.dyecoo.com/dyecoo-and-nike/>, (2012)
122. King B., *"Adidas Markets First-Ever Waterless Dyed T-Shirts"*, *Sustainable Brands*, http://www.sustainablebrands.com/news_and_views/articles/adidas-markets-first-ever-waterless-dyed-t-shirts, (2012)
123. <http://www.dyecoo.com/nike-and-adidas>, *"Nike and Adidas Want To Dye Your Shirt With No Water"*, (2012)
124. http://www.fibre2fashion.com/news/apparel-news/newsdetails.aspx?news_id=114472, (2012)
125. <http://www.popsci.com/bown/2012/product/dyecoo-textile-systems>, (2012)
126. <http://www.mail.com/int/sports/other/1498206-ugandan-surprises-to-win-olympic-marathon.html>, (2012)
127. <http://www.dyecoo.com/dyecoo-and-huntsman>, (2012)
128. <http://www.hisaka.co.jp/english/vital/textile/index.cgi?c=zom&pk=33>, (2012)