



# SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİTTE BOYAMA

Nalan DEVRENT  
Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, DENİZLİ  
A. Safa ÖZCAN  
Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, ESKİŞEHİR  
Güngör DURUR  
Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, DENİZLİ

## ÖZET

Tekstil materyallerinin klasik yöntemlere göre boyanmasında su kullanımı ve bunun sonucunda oluşan atıksu, çevre açısından önemli bir sorundur. Çevresel sorunları önlemek için kanuni yaptırımların olması, endüstriyel proseslerin ekolojik olarak uygulanmasındaki gelişmeler, araştırmacıları geleneksel teknolojilerin yerine yeni uygulamalar düşünmesine ve araştırmasına neden olmuştur. Bu yeni teknolojilerden bir tanesi de süperkritik akışkan ortamındaki boyamadır. Bu ortamda boyama işlemi sırasında su kullanılmadığı için, atıksu sorunu yoktur. Bu yöntemde gerekli enerji tüketimi, geleneksel yöntemlere göre suyu ısıtmak için kullanılan enerjiden daha azdır. Kurutma işlemine gerek olmadığı için hem enerjiden, hem de zamanдан tasarruf sağlanır.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik boyama, pamuk, dispers boyarmaddeler, modifikasiyon.

## DYEING IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

### ABSTRACT

Water consumption and exhaustion in dyeing textile materials in conventional methods is an important environmental problem. Increasing consideration of ecologic consequences of industrial processes as well as legislation enforcing the avoidance of environmental problems have caused a reorientation of thinking and promoted projects for replacement of conventional technologies. One of these new technologies is dyeing in supercritical fluids. During this dyeing process no water is used, therefore there is no waste water problem. The necessary energy consumption in this process is relatively lower than is needed to heat water in conventional methods of dyeing. Due to unnecessary of drying process, it helps to save both energy and time.

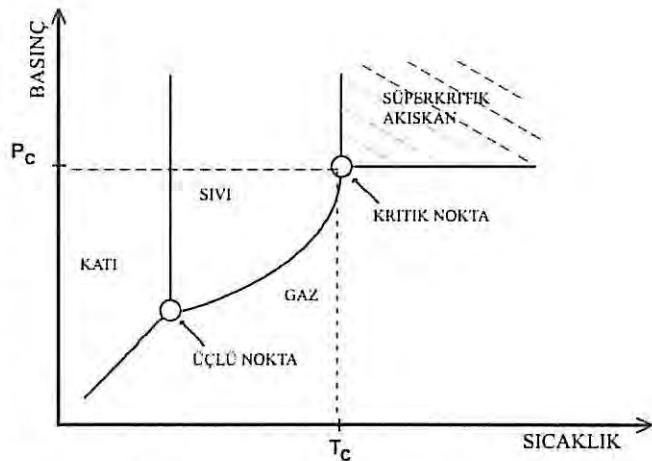
Key words: Supercritical dyeing, cotton, disperse dyestuffs, modification.

## 1.GİRİŞ

Süperkritik karbon dioksit ortamındaki boyama yönteminde, ilk çalışmalar sentetik lifler üzerine yapılmış ve daha çok poliester kumaşlar ile çalışılmıştır. Bu yöntemle poliester liflerinin boyanmasında yeterli sonuçlar alınmıştır. Çünkü apolar bir çözücü olan süperkritik karbon dioksit içerisinde apolar boyarmadde olan dispers boyarmaddeleri çözülmekte ve yine apolar yapıda poliester lifleri başka bir işleme gerek kalmadan boyanabilmektedir. Polyesterler elde edilen çok iyi sonuçların sonrasında yöntem, diğer liflerin boyanması için de uygulanmaya başlanmıştır. Pamuk gibi polar liflerin süperkritik karbon dioksitte boyanabilmesi için, boyarmaddenin veya lifin modifiye edilmesi gereklidir. Bu nedenle polar liflerin boyanmasında kabul edilebilir renk derinliği ve iyi hasık özelliklerini gösteren çalışmaların sayısı sınırlıdır. Süperkritik akışkanlar, yüksek derecede sıkıştırılmış gazlar gibi, hem sıvı hem de gaz özellikleri kombine ederler. Süperkritik akışkanlar; kritik basıncın ve kritik sıcaklığın üzerindeki maddeler olarak tanımlanmaktadır. Süperkritik akışkan olarak karbon dioksit en fazla kullanılan maddedir. Çünkü karbon dioksit hemen hemen hiç tükenmeyen bir kaynaktır. Kullanımı kolaydır, çalışma ortamlarında CO<sub>2</sub> problem yaratmaz. Teknik anlamda CO<sub>2</sub>'in kritik noktası çalışmaya uygundur (Kritik sıcaklığı 31°C ve kritik basıncı 74 bar). Toksik, korozif, yanıcı ve tehlikeli değildir, ucuzdur (Özcan, 1998, Hendrix, 2001, Montero, 2000, Saus 1992, Schmidt, 2003).

## 2. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN

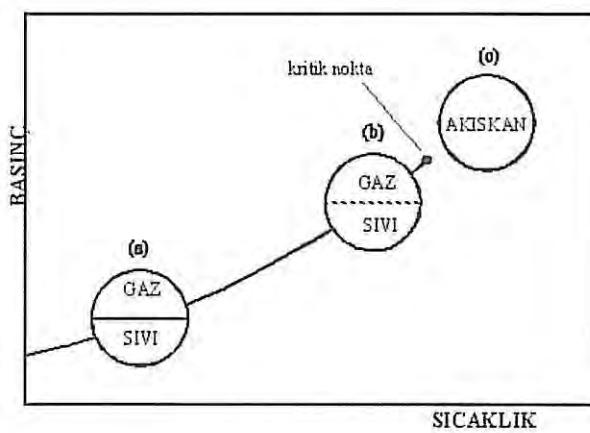
Maddelerin faz diyagramı, şekil 1.'de olduğu gibi, katı, sıvı ve gaz olarak tabakalandırılmıştır. Üçlü noktada her üç faz da bir arada bulunur. Eğriler maddenin, iki faz arasında bulunduğuunu gösterir. Gaz-sıvı fazın bir arada bulunduğu eğriden daha yukarı hareket edilirse, hem basıncın hem de sıcaklığının arttığı; buhar basıncına karşılık gelen sıcaklık noktası bulunur. Sıvı, termal genleşmeden dolayı daha az bir yoğunluğa sahip olur ve gaz da, basınç artışına bağlı olarak daha yüksek yoğunluğa sahip olur. Sonuç olarak, her iki fazın yoğunlukları aynı olur, gaz ve sıvı arasındaki fark ortadan kalkar ve eğri kritik noktada bir sona gelir. Yani kritik noktada her iki fazın yoğunlukları gaz ve sıvı durumun ortadan kalkması nedeniyle aynı olmakta ve gaz ile sıvı fazdan farklı olmaktadır. Madde bu noktadan itibaren akışkan olarak tanımlanmaktadır. Kritik nokta, faz diyagramında belli bir basıncı ve sıcaklığı sahiptir, kritik sıcaklık T<sub>c</sub>, kritik basınç ise P<sub>c</sub> olarak gösterilir (Clifford, 1995, Saus, 1993, Hendrix, 2001, Anon., 2003c).



Şekil 1: Tek bir maddenin faz diyagramı (Hendrix, 2001).

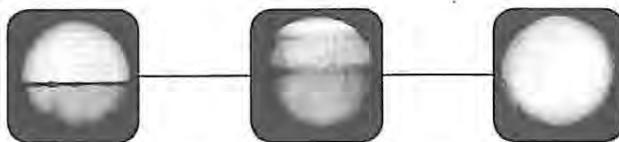
Süperkritik akışkanlar, yüksek derecede sıkıştırılmış gazlar gibi, hem sıvı hem de gaz özellikleri kombine ederler. Süperkritik akışkanlar; kritik basıncı ve kritik sıcaklığın üzerindeki maddeler olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle şekil 1'deki taralı alan süperkritik akışkan bölgesidir (Anon., 2003c).

Kritik sıcaklıkta, sıvı ve gaz fazlarının arasındaki farkın ortadan kalkması, grafik olarak şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2, sıvı-gaz eğrisinin ayrılma noktasında bir hücrenin davranışını sematik olarak gösterir. (a) hücresi en düşük sıcaklıkta sıvı ve gaz fazları arasındaki menisküsü gösterir. (b) hücresinde ise sıcaklık ve basınçtaki artıştan dolayı, her iki faz arasındaki yoğunluk farkı daha az olur ve menisküs daha az farka sahip olur. (c) hücresinde olduğu gibi, kritik nokta geçildiğinde, menisküs tamamıyla ortadan kalkar (Hammond, 2003, Clifford, 1995).



Şekil 2: Kritik noktada menisküsün görünüşü (Hammond, 2003).

Termal bir türbülansa rağmen gerçek bir deneye ait fotoğrafları, şekil 3, yukarıda tanımlanan efektlerle göre göstermektedir:



Şekil 3: Kritik noktada menisküs fotoğrafı (Hammond, 2003).

Süperkritik akışkanların özelliklerini şu şekilde sıralamak mümkündür (Anon, 2003c, Saus, 1992):

- Süperkritik akışkanlar, sıkıştırılabilme, homojenlik ve sürekli değiştirilebilme özellikleri gibi önemli karakteristikler gösterir.
- Süperkritik akışkanlar, gaz ve sıvı arasında özelliklere sahiptirler, basınçla kontrol edilirler.
- Sıvı veya gaz olarak kondense edilemezler veya buharlaştırılamazlar.
- Çözünürlük, artan basınçla dolayısıyla artan yoğunlukla beraber artar.- Süperkritik akışkanlar, permanent gazlar ile (örneğin N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gibi) tamamen karışabilir.

Süperkritik akışkan olarak, bazı önemli komponentlerin kritik değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Bazı maddelerin kritik sıcaklık ve kritik basınçları (Hammond, 2003).

Akışkan	Kritik Sıcaklık(T <sub>c</sub> /°C)	Kritik Basınç(P <sub>c</sub> /bar)
Karbon dioksit	31	74
Su	373	221
Etan	32	49
Propan	97	43
Ksenon	17	58
Amonyak	133	114
Nitroz oksit	37	72
Floroform	26	49

Süperkritik akışkanlar çok düşük yüzey gerilimine sahip olduklarıdan tekstil lifinin gözenekli yapısına kolayca nüfuz edebilirler. Süperkritik akışkanların kullanımı yoğunluk, viskozite ve dielektrik sabitleri gibi özelliklerin uygun olması nedeniyle çalışılmaktadır. Süperkritik akışkanların dielektrik sabitleri, süperkritik bölgede önemli ölçüde değişmektedir ve maddelerdeki çözücü özellikleri süperkritik bölgede meydana gelmektedir. Bu çözücü özellikleri, sıvı veya gaz fazında göstermemektedir (Maeda, 2002, Knittel, 1995).

### 3. SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT

Süperkritik akışkan olarak karbon dioksit çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. CO<sub>2</sub>'in spesifik özellikleri sebebiyle, en çok kullanılan çözücü olmasının nedenleri şu şekilde sıralanabilir (Anon., 2003c, Clifford, 1995, Saus, 1992):

- Hemen hemen hiç tükenmeyecek bir kaynaktır. Atmosferden, fermanantasyondan, amonyak sentezlerinden, yanma proseslerinden, doğal jeolojik kaynaklardan elde edilebilir.
- Kullanımı kolaydır, çalışma ortamlarında CO<sub>2</sub> problem yaratmaz. CO<sub>2</sub> bir proses yardımıyla tekrar geri kazanılabilir.
- Teknik anlamda CO<sub>2</sub>'in kritik noktası çalışmaya uygundur (Kritik sıcaklığı 31°C ve kritik basıncı 74 bar).
- Toksik, korozif, yanıcı ve tehlikeli değildir, ucuzdur.
- Kimyasal olarak stabildir, radyoaktif uygulamalarda da stabildir.
- Çevrecidir. Süperkritik CO<sub>2</sub> ile prosesler atık suya neden olmazlar.
- Kullanımından sonra prosesten uzaklaştmak kolaydır. Çünkü CO<sub>2</sub> oda sıcaklığında gaz halde bulunduğu için, atmosfere kısa sürede hızlı bir biçimde bırakılabilir.

### 4. SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİTTE BOYAMA

Süperkritik akışkanlar, hem gaz hem de sıvının önemli özelliklerini kombine ederek, tekstil proseslerinde avantaj gösterirler. Sıvılara kıyasla, süperkritik akışkanların, yoğunlukları ve viskoziteleri daha düşük, difüzyonları ise daha büyütür. Süperkritik akışkanların çözücü gücü, akışkanın yoğunluğuyla orantılıdır. Yoğunluk arttıkça akışkanın çözücü gücü de artar. Artan çözme gücü de boyama proseslerinde istenen bir durumdur. Süperkritik akışkanların diğer bir avantajı da yüksek penetrasyon özelliği göstermesidir. Bundan başka; hem basınçla hem de sıcaklıkla akışkanın özellikleri kontrol altına alınabilir. Yani; süperkritik halde, difüzyon katsayısi, viskozite ve akışkanın çözme gücü gibi fiziksel özellikler basınç ve sıcaklıkla belirlenir. Sonuç olarak süperkritik akışkanlar belirli alanlarda kullanılabilirler. Bu kullanım alanları arasında, poliester lifleri gibi hidrofob liflerin dispers boyarmaddeleri ile boyanması da yer almaktadır. Süperkritik akışkan olarak karbon dioksit en çok kullanılan çözücüdür. Süperkritik karbon dioksitin temel özelliği, dispers boyarmaddeleri gibi hidrofob boyarmaddeleri çözebilme yeteneğine sahip olmasıdır. Süperkritik karbon dioksitte dispers boyarmaddelerinin çözünürlüğü yüksektir. Süperkritik karbon dioksitin düşük viskozitesi ve boyarmadde moleküllerinin yüksek difüzyon katsayısi nedeniyle, dispers boyarmadde molekülleri kolaylıkla life nüfuz edebilir. Bu ortamda boyama çalışmalarına ilk önce poliester lifleri ile başlanmıştır (Knittel, 1994, Knittel 1995, Saus, 1992, 1993, 1995, De Giorgi, 2000).

Süperkritik karbon dioksit, dispers boyarmaddesinin önemli miktarını çözebilir ve boyama, kuru çözücü ortamda yapılabilir. Süperkritik ortamda kuru boyama, asidik ve bazik kimyasal madde kullanılmaksızın tamamlanır. Bu nedenle süperkritik karbon dioksitte boyama yöntemi, temel olarak su kullanmayan bir prosesdir ve atık su problemi bu sistemle tamamen önlenebilir (Anon., 2003c, Saus, 1992).

Karbon dioksit, 74 barın (kritik basınç) üzerine çıktıığında, değişen sıcaklıkla buharlaştırılmaz veya kondense edilemez. Süperkritik CO<sub>2</sub> fazı, dispers boyarmaddeleri ve pigmentler gibi hidrofob boyarmaddeleri çözübilme yeteneğine sahip olur. Akışkan normal basınçta indirgenirse, çözücü gücünü kaybeder ve boyarmadde tekrar çöker (Anon., 2003c, Saus, 1993).

Süperkritik karbon dioksidin düşük viskozitesi ve çözülmüş moleküllerinin oldukça yüksek difüzyon özellikleri, boyama proseslerinde önemli bir durumdur. Süperkritik karbon dioksit, kolayca katı boyarmaddeleri çözer ve liflerdeki en küçük gözeneklere kadar nüfuz eder (Saus, 1993, Gebert, 1994).

Boyarmadde/Süperkritik CO<sub>2</sub>/Lif sistemi, üç bileşenli bir sistemi gösterir. Boyama işlemi şu adımlardan oluşur (Saus, 1993, Anon., 2003c):

1. Boyarmadde süperkritik karbon dioksitte çözülür,
2. Lif transfer edilir,
3. Lif tarafından absorbe edilir,
4. Lif difüzyon olur.

Sistemdeki ilk olay, süperkritik akışkanın, boyarmaddenin transferini sağlama ve lifleri ısıtmasıdır. Tablo 2'de gaz, sıvı ve süperkritik akışkanın özellikleri karşılaştırılmaktadır. Bu çizelgeden de anlaşılabileceği gibi, süperkritik akışkanın yoğunluğu ve buna bağlı olarak çözünürlüğü; sıvıların özelliklerine nispeten benzerdir, viskozitesi ise gazlara benzemektedir. Bu durum boyarmadde transferinde etkilidir (Saus, 1993, Anon., 2003c).

Tablo 2: Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanın özelliklerinin karşılaştırılması (Anon., 2003c).

	Birim	Gaz	Sıvı	Süperkritik Akışkan
Yögenlük	gr/cm <sup>3</sup>	1/1000	1	0.6
Difüzyon Katsayıtı	cm <sup>2</sup> /sn	1/10	5/10000	1/1000
Viskozite	gr/cm <sup>2</sup> sn	1/10000	1/100	1/10000

Düşük viskozitesinden dolayı, akışkanlar hemen lif veya lif demetlerinin gözeneklerine ve kapilar sistemlerine daha iyi nüfuz ederler. Boyarmadde, sudaki çözeltisine göre, üç kat daha yüksek nüfuz gücüne sahiptir. Bu durum, daha hızlı bir kütte transferi sağlar, dolayısıyla önemli derecede yüksek boyama verimliliği elde edilir. Çözülen moleküller için –boyarmaddeler gibi- difüzyon sabiti sıvılara göre çok daha fazladır. Bu da çok hızlı bir kütte transferine neden olur ve bununla birlikte çok yüksek boyama hızları beklenebilir (Saus, 1993, Clifford, 1995).

Süperkritik bir çözeltide boyarmaddenin durumu, gerçekte gaz gibi tanımlanabilir. Bu durum, boyarmaddenin lif tarafından kuyaslanabilir oranda, gaz fazına göre yüksek difüzyon oranları ile, absorbe edilebilmesi anlamına gelir. Buna ilaveten, çözülmüş boyarmaddenin sınır tabakalarına difüzyonu çok

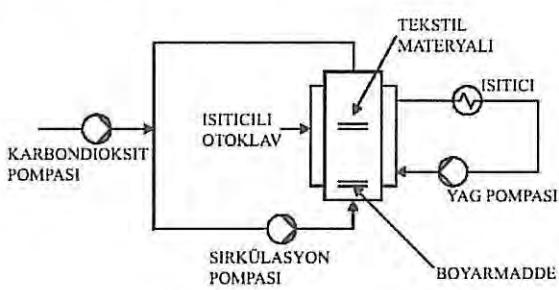
hızlıdır. Bu yüzden yüksek çekim hızına rağmen, daha düşük konveksiyonda yüksek egaliteler elde edilir (Saus, 1993, Anon., 2003c).

Boyama prosesinin; sulu fazla boyamaya göre en önemli farkı, süperkritik akışkanda boyarmaddenin çözünürlüğünün sürekli olarak geniş bir alanda değiştirilebilmesidir. Süperkritik CO<sub>2</sub>, polimer lif içerisinde kısmen çözülür ve organik çözücü'lere benzer bir şişirme etkisi gösterir. Bu etki, polimerik moleküllerin zincir hareketliliğinin artmasıyla, difüzyon prosesinin hızlanması şeklidindedir. Bu durum ise, boyama prosesinin kısaltılması ve/veya daha düşük boyama sıcaklıklarının kullanılması olanaklarını sağlar (Beltrame, 1998, Saus, 1993, Clifford, 1995).

Akışkan tekrar atmosferik basınçta döşürüldüğünde, boyarmaddeyi çözme gücünü tamamen kaybeder. Fiks olmamış boyarmadde, genleşme fazı sırasında kuru toz forma döner. Tekstil materyali boyama cihazını kuru olarak terk eder ve CO<sub>2</sub> tamamıyla elimine edildiği için, hiçbir çözücü gerektirmez. Boyama işleminden sonra tekstil mamullü kuru olduğundan, yaş prosesindeki gibi bir kurutma işlemine gerek yoktur. Ayrıca yüksek sürtme haslığı elde etmek amacıyla sulu prosese yapılan indirgen yıkamaya da gerek yoktur (Saus, 1993, 1995, Anon., 2003a).

## 5. SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT BOYAMA APARATLARI VE BOYAMA PROSESİ

Sistem, boyarmaddelerin çözülmesi için, sıkıştırılmış karbon dioksit içerir. Süperkritik boyama aparatları 300 bardan fazla basınç için dizayn edilmiştir ve çalışma sıcaklığı pek çok cihazda 150°C'den daha fazla sıcaklığa çıkabilemektedir. İlk bakısta bu basınç teknik terbiyesi için oldukça yüksek gözükebilir. Bugün için bu kadar yüksek basınçta çalışma teknik bir probleme yol açmaz. Geleneksel HT- boyamada olduğu gibi, aynı güvenlik adımlarını gerektirir. Farklı cihaz konstrüksiyonları olmakla beraber, süperkritik karbon dioksitte boyama yapılan bir cihazın şeması şekil 4'te görülmektedir.



Şekil 4: Süperkritik karbon dioksit boyama aparatı (Van der Kraan, 2003).

Boyama prosesi üç adımdan oluşur. İlk önce tariilan tekstil ürünlerini ve boyarmadde otoklava konur. Daha sonra CO<sub>2</sub> tankından, CO<sub>2</sub> pompaya alınarak pompa doldurulur. Pompada karbon dioksit istenen basınçta sıkıştırılır ve boyama aparatına gönderilir. Gönderme işlemi bitince aparat, istenen sıcaklığı kadar ısıtılır. Isıtma ve pompada sıkıştırma işlemi, basınçta ve aynı şekilde gaz hacminde artış ile sonuçlanır. Boyama sıcaklığına ulaşıldığında, boyarmadde çözülmeye başlar ve çözelti lif içerisinde sirküle olmaya başlar. Boyama prosesinden sonra basınç boşaltılır. Başlangıçta çözülen boyarmaddenin çok az bir kısmı seperatörde kalır. Serbest bırakılan basınçla beraber CO<sub>2</sub> içerisinde boyarmaddenin çözünürlüğü de azalır. Sonuç olarak, dengedeki değişim sonrası denge life kayar ve bir miktar arta kalan boyarmadde de azalır. Yani basıncı düşürürken meydana gelen bir miktar boyarmadde kaybı ihmali edilebilir. Basıncı düşürdükten sonra boyama işlemi bitirilir ve boyalı materyal otoklavdan alınır. Tekstil ürünü kurudur ve genellikle kullanım için hazırlıdır. İlave bir kurutma prosesine ve indirgen bir yıkamaya gerek yoktur (Saus, 1993, Anon., 2003c).

## 6. SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİTTE BOYAMANIN AVANTAJLARI

- Kirli atık su üretilmez.
- Sulu ortamlarda boyama gibi, dispers boyarmaddeyi çözmek için dispergatörlere ve diğer yardımcı maddelere gerek yoktur.
- Çözünürlük basınç ve sıcaklıkla ile kontrol edilebilir, böylece boyama derinliği ile rengin kontrolü sağlanır.
- Süperkritik karbon dioksitteki difüzyon, sulu ortamındaki boyamaya göre daha yüksektir. Bu nedenle aksandaki kütle transferi daha hızlı yapılabilir.
- Polimer life CO<sub>2</sub>'in tutulması, az da olsa lifin şısmesine neden olur. Bunun sonucunda da polimer lif içerisinde hızlı difüzyon sağlanır.
- Viskoziteler, sulu prosese göre daha düşük olduğundan, boyacı çözeltisinin sirkülasyonu daha kolay yapılır.
- Basınç altında, CO<sub>2</sub> ile havanın karıştırılabilmesi ve yüzey geriliminin olmaması nedeniyle, lif arasındaki boşluklara nüfuz hızıdır.
- Proses suyu hazırlanmasına gerek yoktur
- Atık madde olmadığından çevreci bir yöntemdir. CO<sub>2</sub> gazı minimum bir kayıpla geri kazanılabilir.
- Sulu proseste suyu ısıtmaya göre, daha düşük enerji tüketimi söz konusudur.
- Kurutma prosesine gerek olmadığı için enerji tasarrufu sağlanır (Saus, 1992, 1993, Clifford, 1995, Anon., 2003c).

## 7.SONUÇ

Süperkritik karbon dioksit ortamındaki boyamalar ile sulu proseseki boyamaların renk verimlilikleri kıyaslandığında, aynı şartlardaki boyamalarda süperkritik karbon dioksit ortamındaki boyamalarda renk verimliliğinin daha yüksek olduğu

görülmektedir. Bu durum süperkritik akışkanların, yoğunluklarının ve viskozitelerinin daha düşük, difüzyonlarının ise daha büyük olması ile açıklanabilir. Ayrıca süperkritik akışkanlar yüksek penetrasyon özelliği göstermektedir. Süperkritik karbon dioksit düşük viskozitesi ve bu ortamda boyarmadde moleküllerinin yüksek difüzyon katsayısi nedeniyle, dispers boyarmadde molekülleri kolaylıkla life nüfuz eder ve bundan dolayı da süperkritik karbon dioksit sulu proses'e göre çok daha yüksek bir boyarmadde transferi sağlar.

## KAYNAKLAR

- Anon., Dry dyeing points way to greener textiles, <http://www.Europa.eu.int.htm>, 2003a.
- Anon., Dry Dyeing Under Supercritical Fluid Medium, <http://www.greentek21.com.htm>, 2003b.
- Anon., Dyeing in Supercritical Carbon Dioxide, <http://www.geocities.com.htm>, 2003c.
- Beltrame, P.L., Castelli, A., Sellii, E., Mossa, A., Testa, G., Bonsatti, M. and Seves, A., Dyeing of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide, Dyes and Pigments, Vol.39, No.4, 335-340, 1998.
- Clifford, A.A. and Bartle, K.D., Supercritical Fluid Dyeing, Textile Technology International, 113-117, 1995.
- De Giorgi, M.R., Cadoni, E., Maricca, D., and Piras, A. Dyeing Polyester Fibres with Disperse Dyes in Supercritical CO<sub>2</sub>, Dyes and Pigments, 45, 75-79, 2000.
- Gebert, B., Saus, W., Knittel, D., Buschmann, H.J. and Schollmeyer, E., Dyeing Polyester Fibres with Disperse Dyes in Supercritical CO<sub>2</sub>, Textile Research Journal, 64(7), 371-374, Fibres 1994.
- Hammond, P.J., Introduction to Supercritical Fluids, <http://www.expsep.co.uk.htm>, 2003.
- Hendrix, W.A., Progress in Supercritical CO<sub>2</sub> Dyeing, Journal of Industrial Textiles, Vol. 31, No.1, 43-55, July 2001.
- Knittel, D. and Schollmeyer, E., Environmentally Friendly Dyeing of Synthetic Fibres and Textile Accessories, International Journal of Clothing Science and Technology, Vol.7, No.1, 36-45, 1995.
- Knittel, D., Saus, W., Hoger S. and Schollmeyer, E., Farben aus Überkritischem CO<sub>2</sub>, Echtheiten von Faerbungen, Melland Textilberichte, 5, 388-391, 1994.
- Maeda, S., Hongyou, S. and Kunitou, K., Dyeing Cellulose Fibers with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, Textile Research Journal, 72(3), 240-244, 2002.
- Montero, G.A., Smith, C.B., Hendrix, W.A. and Butcher, D.L., Supercritical Fluid Technology in Textile Processing: An Overview, Ind. Engineering Chemical Research, Vol.39, No.12, 4806-4812, 2000.
- Özcan, A.S., Clifford, A.A., Bartle, K.D. and Lewis D.M., Dyeing of Cotton Fibres with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, Dyes and Pigments, Vol.36, No.2, 103-110, 1998.
- Saus, W., Knittel D., und Schollmeyer E., Farben aus Überkritischem Kohlendioksit Eine Alternative zur HT-Faerbung von Polyester, Textile Praxis International, 1052-1054, November 1992.
- Saus, W., Knittel D. und Schollmeyer E., Farben aus Überkritischem Kohlendioksit Physikalisch-Chemische Grundlagen, Textile Praxis International, 32-35. Januar 1993.
- Saus, W., SFD-Dry Dyeing of PES in CO<sub>2</sub>, Textile Technology International, 145-150, Januar 1995.
- Schmidt, A., Bach, E. and Schollmeyer, E., The Dyeing of Natural Fibres with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, Dyes and Pigments, 56, 27-35, 2003.
- Van der Kraan, M., Cid Fernandez, M.V., Woerlee, G.F., Veuglers, W.J.T. and Witkamp, G.J., Dyeing Natural and Synthetic Textiles in Supercritical Carbon Dioxide with Reactive Dyes, <http://www.aidic.it.htm>, 2003.