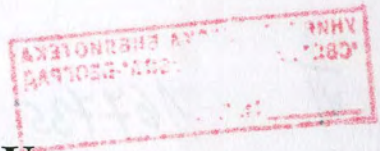


PA 21429



UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Katedra za tekstilno inženjerstvo

mr Nebojša Ristić

**MODIFIKOVANJE TEKSTILNOG MATERIJALA IZ BINARNE
MEŠAVINE POLIESTAR/PRIRODNO VLAKNO SA CILJEM
SIMULTANOG BOJENJA KOMPONENATA**



- Doktorska disertacija -

Beograd, 2010.

НИВ
СВ
УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА
СВ. СAVA - БЕОГРАД
167735

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
Katedra za tečni i gasni inženjering

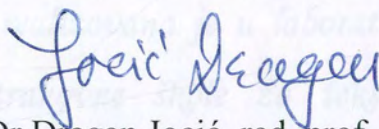
mr. Nebojša Rakić

POSREDOVANJE TRŽIŠNOG MATERIJALA IZ VANJNE
MESTNE POLJOPRIVREDNO VLAŠNO SA CILJEM
SPREJANOG BOLEZNI IŠČIŠĆAVANJA



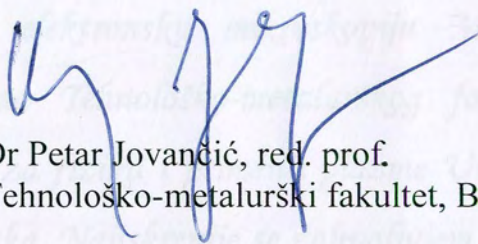
Beograd, 2010

Mentor:

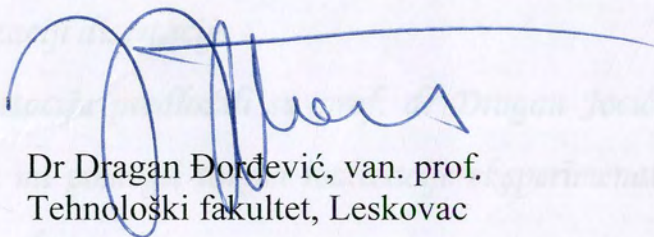


Dr Dragan Jocić, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:



Dr Petar Jovančić, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd



Dr Dragan Đorđević, van. prof.
Tehnološki fakultet, Leskovac

Datum odbrane doktorske disertacije :

23.08.2010.

Ova doktorska disertacija realizovana je u laboratoriji za hemijsku tekstilnu tehnologiju Visoke strukovne škole za tekstil – Leskovac, laboratoriji za kompjutersko merenje boja preduzeća "Bim-tex" – Leskovac, laboratorijama vunarskog instituta "Vunil" – Leskovac, laboratoriji za diferencijalnu skaning kalorimetriju DP "Kablovi" – Jagodina, Univerzitetskoj laboratoriji za elektronsku mikroskopiju Medicinskog fakulteta u Nišu, laboratorijama Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i laboratoriji Instituta za fiziku i primenu plazme Univerziteta Paul Sabatier u Tuluzu - Francuska. Najiskrenije se zahvaljujem svima koji su mi nesebično pomogli u realizaciji disertacije.

Temu za doktorsku disertaciju predložili su prof. dr Dragan Jocić i prof. dr Petar Jovančić koji su mi pomogli tokom realizacije eksperimenata na čemu sam im neizmerno zahvalan.

Zahvaljujem se dr Draganu Đorđeviću vanrednom profesoru Tehnološkog fakulteta u Leskovcu za vreme posvećeno oceni rada i za učešće u Komisiji.

Najtoplije se zahvaljujem kolegama i direktoru Visoke strukovne škole za tekstil na posebnom interesovanju oko izrade disertacije i rečima podrške.

Zahvaljujem se i svojoj porodici na podršci i razumevanju.

Nebojša Ristić

MODIFIKOVANJE TEKSTILNOG MATERIJALA IZ BINARNE MEŠAVINE POLIESTAR/PRIRODNO VLAKNO SA CILJEM SIMULTANOG BOJENJA KOMPONENATA

- APSTRAKT -

Danas poznati postupci bojenja binarnih tekstilnih mešavina poliestar/prirodno vlakno koriste dve klase boja za bojenje komponenata u jednom ili dva rastvora, kada se stvaraju velike količine jako zaprljanih otpadnih voda koje opterećuju čitav eko sistem. Globalna inicijativa za racionalnim korišćenjem prirodnih resursa i sve strožije ekološke mere nameću potrebu za izučavanjem novih postupaka koji bi u odnosu na tradicionalno bojenje bili superiorniji u pogledu tehnološke produktivnosti, ekonomičnosti i zaštite vodotokova. Takođe, novi postupci bojenja treba da obezbede visoke performanse boje na tekstu, i sa tog stanovišta glavni izazov kod bojenja mešavina je balansiranje intenziteta boje na komponentama mešavine. Ranija istraživanja diskretno su nagovestila da modifikacija površine vlakana može da bude perspektivan način za poboljšanje karakteristika bojenja različitih tekstilnih supstrata.

U teorijskom delu doktorske disertacije razmatrana je struktura pamuka, vune i poliestra i konvencionalni i inovativni načini bojenja vlakana i njihovih mešavina. Takođe su obimno opisani dosadašnji rezultati u primeni postupaka modifikovanja vlakana, koji su korišćeni u eksperimentu.

U eksperimentalnom delu disertacije proučavan je pod različitim procesnim uslovima uticaj alkalne hidrolize, niskotemperaturne plazme-korona pražnjenja i obrade biopolimerom hitozanom na hemijske i morfološke promene vlakana i uspostavljena je korelacija sa hidrofilnim i karakteristikama bojenja monokomponentnih i tkanina iz binarne mešavine. Korišćene su i hibridne obrade, pre svega radi poboljšanja konkurentnosti poliestra u postupku simultanog bojenja sa prirodnim vlaknima, anjonskim bojama.

Hemijske i morfološke promene na poliestarskim i poliestarsko-pamučnim tkaninama nastale tokom obrade u vrućem rastvoru alkalije poboljšavaju komforntost tkanine kao i hidrofilne i osobine bojenja direktnom i reaktivnom bojom. Na mešavini intenziteti boja se povećavaju 25%, a kada se naknadno deponuje hitozan za 100%, u odnosu na prvobitni uzorak, pri čemu se značajno kompenzuju razlike u intenzitetu boje među komponentama.

Obradom koronom ugrađuju se u strukturu svih vlakana kiseonične funkcionalne grupe koje su identifikovane pomoću XPS metode, zbog čega se dramatično poboljšava hidrofilnost vlakana, i minimalno intezitet boja. Obrada hitozanom ili kombinovani tretman plazma/hitozan značajno povećavaju količine direktne i reaktivne boje prevashodno na poliestru, što je doprinelo da intenzitet direktne boje na fabričkoj mešavini bude veći za 88%, i reaktivne za 114% u odnosu na netretirani uzorak, sa zadržanim nivoima postojanosti i stepena fiksiranja reaktivne boje. Veći stepen iskorišćenja boja smanjuje zaprljanje otpadne vode a jednostepeni postupak jednom bojom skraćuje i pojeftinjuje proces bojenja.

Na mešavini poliestar/vuna povećava se intenzitet kisele boje obeju komponenata, ali se minimalno kompenzuju međusobne razlike i odabrana boja na poliestru ima nedovoljne mokre postojanosti.

Dobijeni rezultati istraživanja omogućuju fundamentalno sagledavanje problematike bojenja modifikovanih mešavina jednom bojom sa osvrtom na ekološki aspekt bojenja.

Ključne reči: modifikacija tekstila, simultano bojenje, alkalna hidroliza, korona pražnjenje, hitozan, intenzitet boje, postojanost boje

MODIFICATION OF TEXTILE BINARY BLENDS OF POLYESTER/NATURAL FIBER TO ENABLE SIMULTANEOUS DYEING OF COMPONENTS

Abstract

Currently known dyeing methods for textile binary blends of polyester/natural fiber using two classes of dyes to dye components in one or two solutions produce big amounts of highly polluted wastewaters loading the whole ecosystem. Global initiative for rational use of natural resources and severe environmental regulations impose the need to investigate new procedures that would be more superior regarding productivity, economy and protection of watercourses. Moreover, new dyeing procedures should provide high dyeing performances on textile and therefore the main challenge in dyeing blends is to balance color intensities on blend components. Previous studies discreetly indicated that fiber surface can be a promising way to improve dyeing characteristics of various textile substrates.

In theoretical part of the dissertation the structure of cotton, wool and polyester is discussed and conventional and innovative dyeing methods of their blends are also considered. Previous results in fiber modification procedures, used in experiments, are also extensively described.

In experimental part of the dissertation, the effect of alkaline hydrolysis under various process conditions, low temperature plasma – corona discharge and biopolymer chitosan treatment on the chemical and morphological changes on fibers are studied and a correlation between hydrophilic dyeing characteristics of mono component and binary blended fabrics was made. Hybrid treatments were also used, primarily to improve polyester competitiveness during simultaneous dyeing with natural fibers, using anion dyes.

Chemical and morphological changes on polyester and polyester-cotton fabrics produced by treatment in hot alkaline solution improve fabric comfort and hydrophilic and dyeing properties with direct and reactive dyes. Color intensities on blends increase by 25%, and applying chitosan by 100% compared to original sample with significantly compensated color differences of components.

Corona treatment introduces oxygen functional groups into the structure of all fibers identified by XPS method, dramatically improving fiber hydrophilicity and minimally color intensity. Chitosan and combined chitosan/plasma treatment significantly enhanced the amounts of direct and reactive dyes on polyester producing increased color intensities on factory's blend by 88% and 114% for direct and reactive dyes, respectively, relative to untreated sample, and kept fastness levels and fixation degree of reactive dye. Higher degree of dye utilization decreases wastewater pollution and one stage procedure using one dye shortens and cheapens dyeing process.

On polyester/wool blends color intensities of both components are increased with acid dyes, but component's differences are minimally compensated and selected dye has insufficient wet fastnesses.

Investigation results obtained enable a fundamental perception of modified blends dyeing using one dye, taking care of environmental aspect.

Key words: textile modification, simultaneous dyeing, alkaline hydrolysis, corona discharge, chitosan, color intensity, color fastness.

Lista korišćenih simbola

| Simbol | Veličina | Jedinica |
|--------------------|--|---------------------|
| A | Aktivna površina vlakna | cm ² /g |
| AH | Uzorak obrađen alkalijom i hitozanom | - |
| D | Koeficijent kapilarne difuzije vode | cm ² /s |
| D _T | Koeficijent difuzije boje | cm ² /s |
| E | Ravnotežno iscrpljenje boje | % |
| E _a | Energija aktivacije | kJ/mol |
| E _b | Energija veze elektrona | eV |
| E _D | Energija aktivacije difuzije | kJ/mol |
| E _k | Kinetička energija fotoelektrona | eV |
| F | Stepen fiksiranja reaktivne boje | % |
| h | Visina kapilarnog podizanja vode | mm |
| H1 | Uzorak obrađen rastvorom hitozana c= 1g/dm ³ | - |
| H5 | Uzorak obrađen rastvorom hitozana c= 5g/dm ³ | - |
| H10 | Uzorak obrađen rastvorom hitozana c= 10g/dm ³ | - |
| h ² | Kapilarno podizanje vode na kvadrat | mm ² |
| I | Procenat povećanja intenziteta boje | % |
| K | Konstanta brzine reakcije | - |
| K | Korona pražnjenje | - |
| K/S | Kubelka-Munk konstanta | - |
| (K/S) ₀ | Kubelka-Munk vrednost uzorka posle bojenja | - |
| (K/S) _T | Kubelka-Munk vrednost bojenog uzorka obrađenog sapunskim rastvorom | - |
| KH | Uzorak obrađen koronom i hitozanom | - |
| K _L | Lengmirova konstanta | l/g |
| M _R | Relativna molekulska masa | - |
| R | Refleksija svetlosti | % |
| R | Koeficijent korelacije | - |
| r | Poluprečnik vlakna | cm |
| R | Univerzalna gasna konstanta | J/mol·K |
| S | Vrednost zasićenja za Lengmirovu sorpciju | g/kg |
| t | Vreme kapilarnog podizanja vode | s |
| t | Temperatura | °C |
| t | Vreme obrade u rastvoru alkalije | min |
| T | Termodinamička temperatura | K |
| t _{1/2} | Vreme polubojenja | min |
| T _g | Temperatura ostakljivanja polimera | °C |
| U | Prividna energija aktivacije | kJ/mol |
| V _G | Grafički dobivena brzina hidrolize | %·min ⁻¹ |
| V _S | Stvarna brzina hidrolize | %·min ⁻¹ |
| X | Indeks kristalnosti | % |
| x ₁ | Početna temperatura topljenja polimera | °C |
| x ₂ | Završna temperatura topljenja polimera | °C |
| y ₁ | Toplotni protok na x ₁ | mW |
| y ₂ | Toplotni protok na x ₂ | mW |

| Simbol | Veličina | Jedinica |
|--------------|--|-------------|
| Y_{vrh} | Toplotni protok pri maksimalnom endotermnom piku | mW |
| ν | Frekvencija | cm^{-1} |
| ζ | Elektrokinetički potencijal vlakana | mV |
| λ | Talasna dužina | nm |
| ρ_a | Gustina amorfne oblasti polimera | g/cm^{-3} |
| ρ_k | Gustina kristalne oblasti polimera | g/cm^{-3} |
| q | Specifična količina naelektrisanja vlakana | C/g |
| Δa^* | Razlika u boji na crveno-zelenoj osi | - |
| Δb^* | Razlika u boji na žuto-plavoj osi | - |
| ΔL^* | Razlika u svetlini boje | - |
| ΔE^* | Ukupna razlika u boji | - |

| | | |
|----------------------------|---|----|
| 1.2.2.1. | Bojenje pamuka direktnim bojama | 18 |
| 1.2.2.2. | Bojenje pamuka reaktivno bojama | 19 |
| 1.2.3. | BOJENJE VUNE KISILIN BOJAMA | 24 |
| 1.2.4. | BOJENJE POLIESTRA | 27 |
| 2. | BOJENJE MEŠAVINA | 33 |
| 2.1. | Bojenje mešavine poliestra i pamuka | 35 |
| 2.2. | Bojenje mešavine poliestra i vune | 38 |
| 3. | NOVE MOGUĆNOSTI ZA POBOLJŠANJE BOJENJA MEŠAVINA NA BAZI MODIFIKOVANJA POUVRŠINE VLAKANA | 43 |
| 3.1. | MODIFIKOVANJE POLIESTRA ALKALNOM HIDROLIZOM | 44 |
| 3.2. | MODIFIKOVANJE TEKSTILNIH MATERIJALA PLAZMOM | 51 |
| 3.2.1. | Svojstva i mehanizmi delovanja plazme | 51 |
| 3.2.2. | Uticaj obrade plazmom na svojstva pamuka | 54 |
| 3.2.3. | Uticaj obrade plazmom na svojstva vune | 57 |
| 3.2.4. | Uticaj obrade plazmom na svojstva poliestra | 62 |
| 3.3. | KLIMENA INOVACIJA U MODIFIKOVANJU TEKSTILNIH MATERIJALA | 69 |
| 3.3.1. | Struktura, defenzite i svojstva hitozana | 69 |
| 3.3.2. | Primena hitozana u oplemenjivanju pamuka | 71 |
| 3.3.3. | Primena hitozana u oplemenjivanju vune | 74 |
| 3.3.4. | Primena hitozana u oplemenjivanju poliestra | 76 |
| EKSPERIMENTALNI DEO | | |
| 4. | MATERIJALI, METODE I IZVOĐENJE EKSPERIMENTA | 79 |
| 4.1. | MATERIJALI I HEMIJE | 79 |
| 4.2. | METODE MODIFIKOVANJA POUVRŠINE | 80 |
| 4.2.1. | Aditivna hidrofilna polimerizacija | 80 |
| 4.2.2. | Obrada izvornog pražnjenjem | 81 |
| 4.2.3. | Obrada biopolimerom hitozanom | 82 |
| 4.3. | KARAKTERIZACIJA FIZIČKIH PROMENA | 82 |
| 4.3.1. | Određivanje gustine mase | 82 |
| 4.3.2. | Određivanje prostornosti vlakna | 82 |
| 4.3.3. | Karakterizacija površine vlakna skeniranjem elektronske mikroskopije | 83 |
| 4.3.4. | Karakterizacija strukture vlakna pomoću difrakcione elektronske mikroskopije | 83 |

SADRŽAJ

| | | |
|-----------|---|-----------|
| | UVOD | 1 |
| | TEORIJSKI DEO | 3 |
| 1. | STRUKTURA I BOJENJE TEKSTILNIH VLAKANA | 4 |
| 1.1. | STRUKTURA VLAKANA | 4 |
| 1.1.1. | Struktura pamuka | 4 |
| 1.1.2. | Struktura vune | 7 |
| 1.1.3. | Struktura poliestra..... | 11 |
| 1.2. | BOJENJE VLAKANA | 16 |
| 1.2.1. | Uticaj površine vlakana na bojenje | 16 |
| 1.2.2. | Bojenje pamuka | 18 |
| 1.2.2.1. | Bojenje pamuka direktnim bojama | 18 |
| 1.2.2.2. | Bojenje pamuka reaktivnim bojama..... | 19 |
| 1.2.3. | BOJENJE VUNE KISELIM BOJAMA | 24 |
| 1.2.4. | BOJENJE POLIESTRA | 27 |
| 2. | BOJENJE MEŠAVINA | 33 |
| 2.1. | Bojenje mešavine poliestar/pamuk | 33 |
| 2.2. | Bojenje mešavine poliestar/vuna | 38 |
| 3. | NOVE MOGUĆNOSTI ZA POBOLJŠANJE BOJENJA MEŠAVINA NA BAZI MODIFIKOVANJA POVRŠINE VLAKANA | 43 |
| 3.1 | MODIFIKOVANJE POLIESTRA ALKALNOM HIDROLIZOM | 44 |
| 3.2. | MODIFIKOVANJE TEKSTILNIH MATERIJALA PLAZMOM | 51 |
| 3.2.1. | Svojstva i mehanizam delovanja plazme | 51 |
| 3.2.2. | Uticaj obrade plazmom na svojstva pamuka | 54 |
| 3.2.3. | Uticaj obrade plazmom na svojstva vune | 57 |
| 3.2.4 | Uticaj obrade plazmom na svojstva poliestra | 62 |
| 3.3. | PRIMENA BIOPOLIMERA U MODIFIKOVANJU TEKSTILNIH MATERIJALA | 69 |
| 3.3.1. | Struktura, dobijanje i svojstva hitozana | 69 |
| 3.3.2. | Primena hitozana u oplemenjivanju pamuka | 71 |
| 3.3.3. | Primena hitozana u oplemenjivanju vune | 74 |
| 3.3.4. | Primena hitozana u oplemenjivanju poliestra | 76 |
| | EKSPERIMENTALNI DEO | |
| 4. | MATERIJALI, METODE I IZVOĐENJE EKSPERIMENTA | 79 |
| 4.1. | MATERIJALI I HEMIKALIJE | 79 |
| 4.2. | METODE MODIFIKOVANJA POVRŠINE..... | 80 |
| 4.2.1. | Alkalna hidroliza poliestra | 80 |
| 4.2.2. | Obrada korona pražnjenjem..... | 81 |
| 4.2.3. | Obrada biopolimerom hitozanom | 82 |
| 4.3. | KAREKTERIZACIJA FIZIČKIH PROMENA | 82 |
| 4.3.1. | Određivanje gubitka mase | 82 |
| 4.3.2. | Određivanje propustljivosti vazduha | 82 |
| 4.3.3. | Karakterizacija površine vlakana skaning elektronskom mikroskopijom | 83 |
| 4.3.4. | Karakterizacija strukture vlakana pomoću diferencijalne skaning kalorimetrije..... | 83 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 4.4. | KARAKTERIZACIJA HEMIJSKIH PROMENA | 84 |
| 4.4.1. | Određivanje sadržaja krajnjih karboksilnih grupa | 84 |
| 4.4.2. | Hemijska analiza površine vlakana metodom fotoelektronske spektroskopije sa X-zracima | 85 |
| 4.5. | KARAKTERIZACIJA HIDROFILNIH SVOJSTAVA TKANINA | 88 |
| 4.5.1. | Test sa kapljicom vode | 87 |
| 4.5.2. | Ispitivanje moći upijanja vode apsorpcijom | 88 |
| 4.5.3. | Merenje upijanja vode kapilarnom metodom | 88 |
| 4.6. | POSTUPCI BOJENJA | 89 |
| 4.7. | MERENJE BOJA | 90 |
| 4.8. | ISPITIVANJE POSTOJANOSTI OBOJENJA | 92 |
| 4.8.1. | Ispitivanje postojanosti obojenja na pranje | 92 |
| 4.8.2. | Ispitivanje postojanosti obojenja na trenje | 92 |
| 5. | REZULTATI I DISKUSIJA | 93 |
| 5.1. | EFEKTI ALKALNE HIDROLIZE POLIESTARSKIH TKANINA | 93 |
| 5.1.1. | Kinetika gubitka mase | 93 |
| 5.1.2. | Uticaj alkalne hidrolize na propustljivost vazduha | 99 |
| 5.1.3. | Uticaj alkalija na strukturu površine poliestarskih vlakana | 101 |
| 5.1.4. | Uticaj obrade alkalijama na sadržaj krajnjih karboksilnih grupa | 110 |
| 5.1.5. | Uticaj alkalne hidrolize na hidrofilna svojstva poliestarskih tkanina | 112 |
| 5.1.6. | Ispitivanje uticaja alkalne hidrolize na strukturu pes vlakana pomoću DSC | 116 |
| 5.1.7. | Uticaj obrade alkalijama na svojstva bojenja poliestra | 121 |
| 5.2. | EFEKTI OBRADU KORONA PRAŽNENJEM | 126 |
| 5.2.1. | Površinska modifikacija poliestra korona pražnjenjem..... | 126 |
| 5.2.2. | Uticaj obrade korona pražnjenjem na hidrofilna svojstva poliestarskih tkanina | 131 |
| 5.2.3. | Svojstva bojenja poliestra tretiranog korona pražnjenjem bojama za prirodna vlakna | 134 |
| 5.2.4. | Površinska modifikacija pamuka korona pražnjenjem..... | 136 |
| 5.2.5. | Uticaj obrade korona pražnjenjem na hidrofilna svojstva pamučnih tkanina | 141 |
| 5.2.6. | Svojstva bojenja pamuka tretiranog korona pražnjenjem | 144 |
| 5.2.7. | Površinska modifikacija vune korona pražnjenjem | 146 |
| 5.2.8. | Uticaj obrade korona pražnjenjem na hidrofilna svojstva vunениh tkanina | 156 |
| 5.2.9. | Uticaj obrade korona pražnjenjem na svojstva bojenja vunениh tkanina | 159 |
| 5.3. | SVOJSTVA BOJENJA UZORAKA OBRADENIH HITOZANOM | 161 |
| 5.3.1. | Bojenje poliestra | 161 |
| 5.3.2. | Bojenje pamuka | 164 |
| 5.3.3. | Bojenje vune | 166 |
| 5.4. | JEDNOBANJSKO BOJENJE MEŠAVINA POLIESTAR/PRIRODNO VLAKNO JEDNOM BOJOM | 168 |
| 5.4.1. | Jednobanjsko bojenje alkalizovane mešavine pes/pamuk direktnom bojom | 168 |
| 5.4.2. | Jednobanjsko bojenje alkalizovane i tretirane hitozanom mešavine pes/pamuk direktnom bojom | 171 |
| 5.4.3. | Jednobanjsko bojenje mešavine pes/pamuk direktnom bojom nakon obrade korona pražnjenjem i hitozanom | 174 |
| 5.4.4. | Jednobanjsko bojenje alkalizovane mešavine pes/pamuk reaktivnom bojom | 177 |
| 5.4.5. | Jednobanjsko bojenje alkalizovane i tretirane hitozanom mešavine pes/pamuk reaktivnom bojom | 179 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 5.4.6. | Jednobanjsko bojenje mešavine pes/pamuk reaktivnom bojom nakon obrade korona pražnjenjem i hitozanom | 182 |
| 5.4.7. | Jednobanjsko bojenje mešavine pes/vuna kiselom bojom nakon obrade korona pražnjenjem i hitozanom | 185 |
| 6. | KOMPLEKSNA OCENA REZULTATA ISTRAŽIVANJA | 187 |
| 7. | ZAKLJUČAK | 192 |
| | LITERATURA | 194 |

UVOD

Bojenje tekstilnog materijala zauzima značajno mesto u proizvodnji tekstilnih proizvoda i karakteristično je po potrošnji velike količine vode i energije. Značaj bojenja za proizvodnju odeće i drugih tekstilnih proizvoda potvrđuje ne samo opšta potreba za ovom obradom već i mnogobrojni zahtevi u pogledu ostvarivanja modnih, estetskih i eksploatacionih karakteristika. Savremeni tekstilni proizvodi osim zaštite ljudskog tela od spoljnih uticaja, oblikom i bojom treba da odražavaju stil i modu u vremenu korišćenja i da postignu ravnotežu između udobnosti, estetike i funkcije.

Bojenje tekstila ima dugu tradiciju od više hiljada godina kada se empirijski izvodilo prirodnim bojama. Tek sredinom XVI veka veština bojenja kao način estetskog ukrašavanja tekstilnog materijala, donekle je usavršena uvođenjem novih postupaka bojenja koji su opisani od strane venecijanskog autora Đovani Rosetija, čije instrukcije za korišćenje indiga i recepture za bojenje pamuka, lana i svile su bile osnova za bojenje u narednih 200 godina. Značajnim rastom interesovanja za hemiju sredinom XIX veka došlo je do otkrića sintetičkih boja, što je uslovalo da stare prirodne boje izgube na popularnosti, tako je već krajem XIX veka bilo svega nekoliko škotskih proizvođača tkanina koji su i dalje koristili prirodne boje. Tokom vremena komercijalni aspekt boje je sve više dobijao na značaju, što je naročito izraženo kod tekstilnih odevnih predmeta. Obojeni proizvod mora imati izgled bez grešaka u bojenju i veliku postojanost na spoljna dejstva tokom eksploatacije i održavanja. Realizacija zahteva u postupku bojenja ostvaruje se pažljivim izborom boja i preciznom formulacijom tehnoloških parametara, koji se u novije vreme regulišu pomoću integrisanih softverskih sistema za upravljanje i automatizaciju.

Globalni zahtev za racionalnijim korišćenjem postojećih sirovinskih resursa, kao i razvoj alternativnih tehnologija koje podrazumevaju značajno manje zagađenje životne sredine i smanjenje potrošnje vode i energije, generalno nameću potrebu zamene konvencionalnih postupaka bojenja tekstilnog materijala novim postupcima koji štede vodu i energiju, minimalno opterećuju životnu sredinu i obezbeđuju visok kvalitet proizvoda. Sa tog aspekta istraživanje mogućnosti modifikovanja materijala radi skraćanja i pojednostavljenja postupka bojenja tekstila mešovitog sastava veoma je aktuelno. Potreba za povećanjem produktivnosti i smanjenjem troškova naročito je naglašena kod industrijski najvažnijeg načina bojenja-diskontinuiranog bojenja, gde se stvaraju

velike količine jako zaprljanih otpadnih voda. Ovo se naročito odnosi na klasično bojenje binarnih mešavina sa poliestrom, jer se obično koristi metod bojenja svake komponente u posebnom kupatilu. Činjenica da je diskontinuirana metoda dostigla granice svojih fizičkih kapaciteta razvojem džet uređaja za bojenje sa malim odnosom kupatila, dalji napredak može se obezbediti promenom postupka bojenja, tj. izbacivanjem pojedinih faza bojenja i smanjenom potrošnjom hemikalija i pomoćnih sredstava.

Danas poznati postupci bojenja binarnih mešavina zahtevaju bojenje u dva kupatila (kada se svaka komponenta zasebno boji) ili postupak bojenja u jednom kupatilu, kada se obe komponente boje kombinacijom dve klase boja. Iako su oba postupka usavršena i pri pravilnoj primeni daju zadovoljavajući kvalitet obojenja, imaju i određen broj nedostataka (velika potrošnja vode i energije, otežano nijansiranje i problemi sa stabilnošću boja u rastvoru). Protivrečnosti bojenja binarnih mešavina sa poliestrom koje proističu iz različite prirode vlakana i različitih mehanizama vezivanja boja za njih, pokušavaju se prevazići sintezom novih boja koje pri određenim uslovima imaju afinitet za različita vlakna, i sintezom tzv. lako bojivih poliestarskih vlakana. Kod primene novih boja postoji mnoštvo nerešenih problema u vezi stabilnosti boja u kupatilu i reproduktivnosti nijansi, dok lako bojiva poliestarska vlakna takođe se boje isključivo disperznim bojama i njihova mehanička svojstva i otpornost na hemijske agense nisu dovoljno proučeni. U literaturi ne postoje radovi koji sveobuhvatno proučavaju primenu tradicionalnih i inovativnih postupaka modifikovanja tekstilnog materijala radi simultanog bojenja mešavina sa poliestrom jednom bojom.

Sa aspekta pronalaska novih ekonomičnih i optimalnih rešenja, predmet ovog istraživanja usmeren je ka proučavanju mogućnosti bojenja mešavina sintetičkog (poliester) i prirodnog vlakna (pamuk ili vuna) jednom klasom boja, tj. klasom boja koja se koristi za bojenje prirodne komponente. Osnovni izazov u bojenju mešavina jednom bojom povezan je sa različitim afinitetom boje za vlakna u mešavini, kao posledica različitog hemijskog sastava, kompaktnosti strukture i površinskih karakteristika vlakana. Zbog toga je prenos boje iz kupatila na vlakna neravnomeran kao i difuzija u unutrašnjost vlakana, što onemogućava balansiranje nijanse na komponentama mešavine. Velike razlike u intenzitetu boje na vlaknima mogu se kompenzovati fizičkim i hemijskim modifikacijama vlakana, prevashodno modifikacijama tankog površinskog sloja, koji ima ulogu neke vrste startne platforme za difuzione procese u vlaknastim polimerima.

Glavni pristup u rešavanju ovog problema bazira na modifikaciji sorpcionih i difuzionih karakteristika sintetičke komponente sa ciljem povećanja hidrofilnosti i ugradnje novih aktivnih grupa radi omogućavanja vezivanja boje kojom se inače boji prirodno vlakno, uz istovremeno zadržavanje i eventualno poboljšanje karakteristika bojenja prirodne komponente. Naučni cilj ove doktorske disertacije je sveobuhvatno istraživanje mogućnosti primene savremenih hemijskih i fizičkih postupaka za modifikovanje površine vlakana (alkalna obrada, obrada korona pražnjenjem i obrada biopolimerom) radi poboljšanja sposobnosti bojenja tekstilnog materijala mešovito sastava.

Dobijeni rezultati omogućili su utvrđivanje karaktera i intenziteta fizičko-hemijskih promena u površinskom sloju tekstilnih vlakana tokom pojedinih modifikacija, i njihov doprinos u poboljšanju bojivosti pojedinih vlakana i mešavine. Funkcionalizacija površine obogaćivanjem novim aktivnim grupama i morfološke promene hrapavljenjem površine dominantne su pojave tokom modifikacija koje poboljšavaju hidrofilnost i svojstva bojenja tekstila.

Na osnovu pregleda literature i eksperimentalnih rezultata dobijena je jasna slika o uticaju modifikacije vlakana na mogućnost bojenja mešavine jednom bojom, koja može pomoći u novom postupku bojenja tekstila radi racionalizacije troškova i zaštite životne sredine.

I. STRUKTURA I BOJENJE TEKSTILNIH VLAKANA

1.1. STRUKTURA VLAKANA

1.1.1. STRUKTURA PAMUKA

Pamuk je naziv za prirodna vlakna koja rastu na semenci pamukovca - biljke koja vodi poreklo od višegodišnje rastline koje pripada porodici Slezova, istanikova i dr. Biljka. Poznato je preko 35 vrsta pamukovca ali privredni interes imaju samo 4 vrste jednogodišnje biljke - pamukovca: *Gossypium hirsutum* (32%), *Cottonium barbadense* (13%), *Gossypium arboreum* i *Gossypium herbaceum*. Svaki pojedinačno vrste pamuka ne sadrži ista vlakna i različitim svojstvima koje se razlikuje dužinom, postoljnom dužinom, ispravnošću, njeznom, debljini itd. Pored toga, iste vrste pamuka ne daju vlakna istih svojstava. Sve osim za ispravakna ne sadrže u jednako mazi i pa jednoj semenci kao dva vlakna jednako razvijena. Sastav zemljišta, klimatski uslovi i veštačko navodnjavanje imaju veliki uticaj na svojstva i rast vlakana. Rezultati populacijske ispitivanja Zemlji i poboljšani standard uslovi su povećanu potrošnju tekstila, i danas je pamuk najvažnije tekstilno vlakno u svetu.

TEORIJSKI DEO

Pamučno vlakno sadrži od 38-96% celuloze. Svi ostali su sastojci balastni su materijali koji se sintetizuju u mazi ćelijskih celuloze. Pektini su sastojci te balastne, lipida, voskova, spoja, vode i soli te koji potem fotosintetose nastaju celuloze koja se izdvaja na unutrašnjoj strani ćelijske membrane i obrazuje primarni i sekundarni zid. Sekundarni zid sadrži tri podtipa (spoljšnji, centralni i unutrašnji - torijalni). Svi tipovi su međusobno kolektivno raspoređeni oko unutrašnje ćelijske - lomena. Nakon sazrevanja, berbe i sušenja čvrsti, vlakna dobijaju oblik ploveće trake različitog stepena uvijenošću, zavise od oblika pojedinačnog preseka, stepena zrelosti i sorte pamuka. Spoljšnji su primarnog zida bogat je voskovima i pektinima i sadrži i katin i naziva se kutikulom. Makromolekuli celuloze u primarnom zidu su slabije orijentisani, tj. vlakna fibrili su orijentisani skoro upravno na osu vlakna. U sekundarnom zidu makromolekuli su gušće upakovani idući od periferije ka centru vlakna i obrazuju bolje orijentisane fibrile u odnosu na osu vlakna.

Sveo pamučno vlakno sadrži od 38-96% celuloze. Svi ostali su sastojci balastni su materijali koji se sintetizuju u mazi ćelijskih celuloze. Pektini su sastojci te balastne, lipida, voskova, spoja, vode i soli te koji potem fotosintetose nastaju celuloze koja se izdvaja na unutrašnjoj strani ćelijske membrane i obrazuje primarni i sekundarni zid. Sekundarni zid sadrži tri podtipa (spoljšnji, centralni i unutrašnji - torijalni). Svi tipovi su međusobno kolektivno raspoređeni oko unutrašnje ćelijske - lomena. Nakon sazrevanja, berbe i sušenja čvrsti, vlakna dobijaju oblik ploveće trake različitog stepena uvijenošću, zavise od oblika pojedinačnog preseka, stepena zrelosti i sorte pamuka. Spoljšnji su primarnog zida bogat je voskovima i pektinima i sadrži i katin i naziva se kutikulom. Makromolekuli celuloze u primarnom zidu su slabije orijentisani, tj. vlakna fibrili su orijentisani skoro upravno na osu vlakna. U sekundarnom zidu makromolekuli su gušće upakovani idući od periferije ka centru vlakna i obrazuju bolje orijentisane fibrile u odnosu na osu vlakna.

1. STRUKTURA I BOJENJE TEKSTILNIH VLAKANA

1.1. STRUKTURA VLAKANA

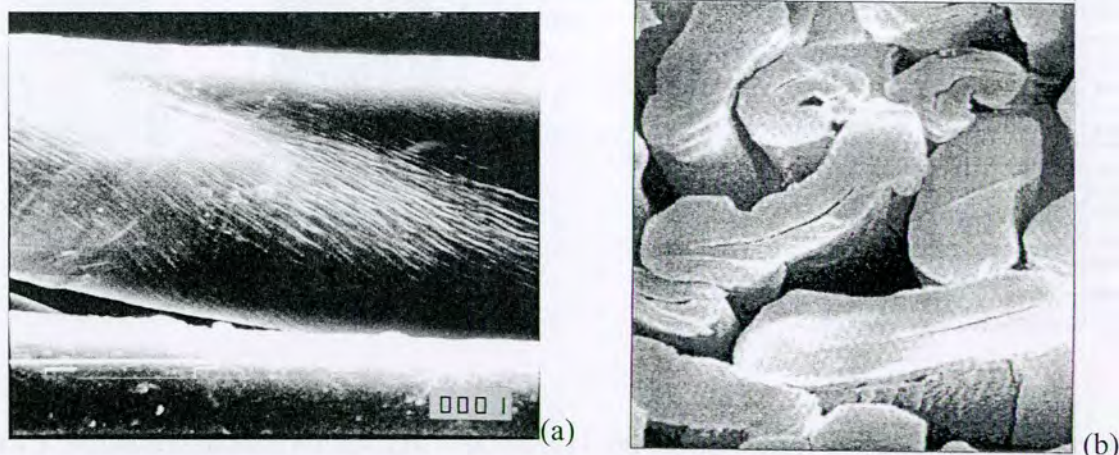
1.1.1. STRUKTURA PAMUKA

Pamuk je naziv za prirodna vlakna koja rastu na semencu pamukovca – biljke koja vodi poreklo od višegodišnjeg rastinja koje pripada porodici Slezova, botaničkom rodu *Gosipium*. Poznato je preko 35 vrsta pamukovca ali privredni značaj imaju samo 4 vrste jednogodišnje biljke pamukovca: *Gosipium hirsutum* (82%), *Gosipium barbadense* (15 %), *Gosipium arboreum* i *Gosipium herbacem*. Svaka pojedinačna vrsta pamuka na semencu ima vlakna karakterističnih svojstava koja se razlikuju dužinom, podužnom masom, hrapavošću, nijansom boje itd. Pored toga, ista vrsta pamuka ne daje vlakna istih svojstava. Sve čaure sa semenkama ne sazrevaju jednako brzo i na jednoj semencu nisu sva vlakna jednako razvijena. Sastav zemljišta, klimatski uslovi i veštačko navodnjavanje imaju veliki uticaj na svojstva i rast vlakana¹. Rastuća populacija ljudi na Zemlji i poboljšani standard uslovi su povećanu potrošnju tekstila, i danas je pamuk najvažnije tekstilno vlakno sa trenutnim tržišnim učešćem od oko 37%².

Pamučno vlakno za vreme rasta ima cilindrični oblik. U njegovoj unutrašnjosti nalazi se protoplazma iz koje se sintetizuju makromolekuli celuloze. Protoplazma se sastoji iz belančevina, lipida, voskova, smola, vode i soli iz kojih putem fotosinteze nastaje celuloza koja se izdvaja na unutrašnjoj strani ćelijske membrane i obrazuje primarni i sekundarni zid. Sekundarni zid sadrži tri podsloja (spoljašnji, centralni i unutrašnji – tercijalni). Svi slojevi su međusobno koaksijalno raspoređeni oko unutrašnje šupljine – lumena. Nakon sazrevanja, berbe i sušenja čaure, vlakna dobijaju oblik pljosnate trake različitog stepena uvijenosti, zavisno od oblika poprečnog preseka, stepena zrelosti i sorte pamuka. Spoljašnji sloj primarnog zida bogat je voskovima i pektinima a sadrži i kutin i naziva se kutikulom. Makromolekuli celuloze u primarnom zidu su slabo orijentisani, tj. njegovi fibrili su orijentisani skoro upravno na osu vlakna. U sekundarnom zidu makromolekuli su gušće upakovani idući od periferije ka centru vlakna i obrazuju bolje orijentisane fibrile u odnosu na osu vlakna.

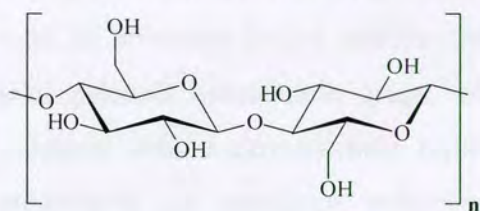
Sirovo pamučno vlakno sadrži od 88–96% celuloze, čiji udeo se nakon iskuvavanja i beljenja povećava na oko 99%, od čega je 95% α -celuloza³. Celuloze se uglavnom nalazi u sekundarnom zidu i delimično u primarnom zidu. Glavninu neceluloznih komponenti čine voskovi (0,3-1%) i pektini (1-2%) smešteni u spoljnim slojevima vlakna – kutikuli i primarnom zidu, zbog čega su ovi

slojevi relativno hidrofobni i rezistentni na hemikalije. Tercijalni zid sadži i proteine (1-2%) kao ostatak protoplazme. Na površini pamuka postoje sistemi približno paralelnih brazdi i žljebova spiralno raspoređenih oko ose vlakna pod uglom od 30° (slika 1).



Slika 1. SEM mikrografi površine (a) i poprečnog preseka (b) zrelog pamuka⁵

Sva vlakna biljnog porekla, nezavisno od porekla i morfološke osobnosti, sastavljena su od celuloze. Celuloza je stereoregularni polimer izgrađen od linearnih makromolekula poli($\beta(1\rightarrow4)$ D-anhidroglukopiranoze)⁴ sa celobiozom kao ponavljajućom jedinicom (slika 2).

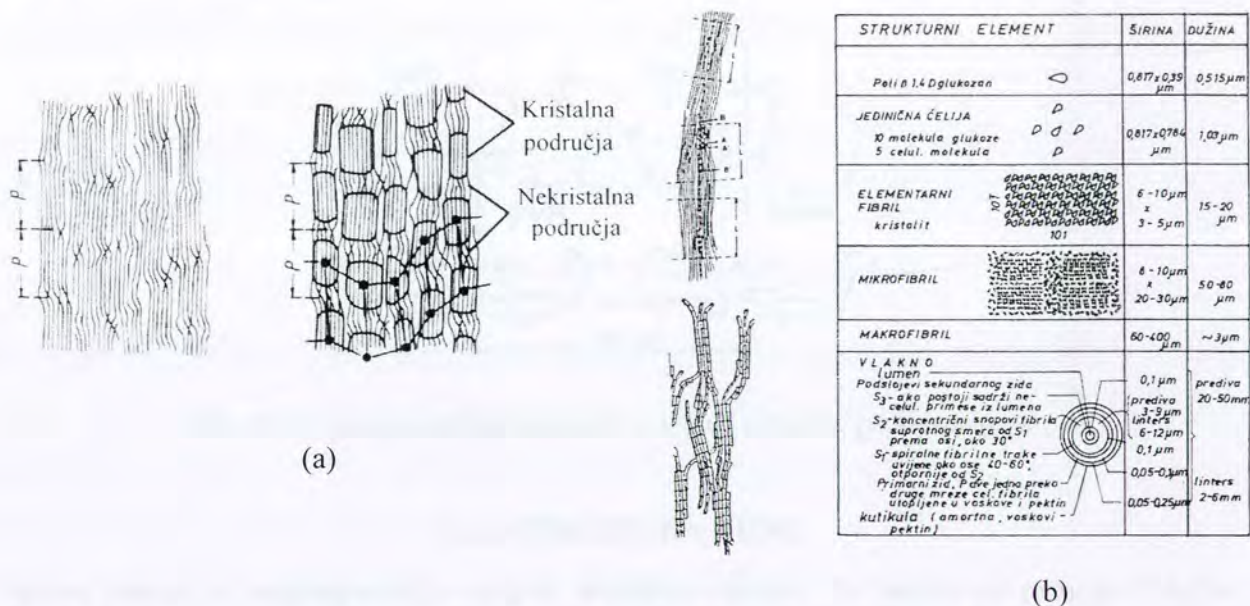


Slika 2. Hemijska struktura celuloze

Na glukozidnom ostatku celuloze ($C_6H_{10}O_5$) nalaze se tri hidroksilne grupe, dve sekundarne (C2 i C3) i jedna primarna (C6). Sekundarne hidroksilne grupe ispoljavaju kiseli karakter i u znatnom stepenu disosuju, naročito hidroksilne grupe na drugom ugljenikovom atomu. Bez obzira na izvesne razlike u karakteru, sve tri hidroksilne

grupe glukozidnih ostataka su sposobne za tipične reakcije OH grupa, kao što su eterifikacija i esterifikacija.

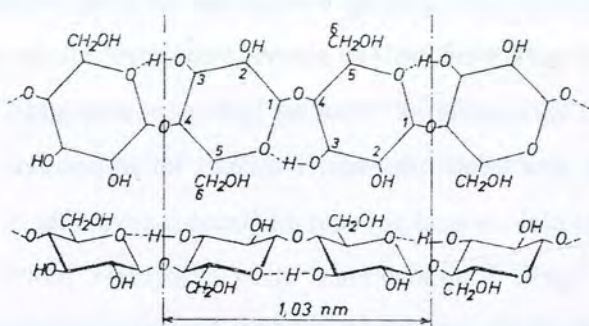
Celuloza je na nadmolekulskom nivou heterogena i sadži područja veće i manje sredenosti. Nadmolekulsku strukturu celuloze u pamuku (poznata i kao nativna celuloza ili celuloza I) sačinjavaju sredena-kristalna područja i manje sredena područja-amorfna područja. Makromolekuli celuloze prolaze kroz nekoliko oblasti veće i manje sredenosti i obrazuju strukturu resastog fibrila ili resaste micle (slika 3).



Slika 3. Strukturni modeli polimernih vlakana (a) i modeli strukturnih elemenata celuloze i njihova organizacija (b)³

Glukopiranozni prsten može da zauzme osam energetski povoljnih konformacionih oblika "stolice" i "kade" koji mogu da utiču na reakcionu sposobnost hidroksilnih grupa i da predodrede polikristalnu strukturu celuloze. β-1,4-glukozidna veza određuje linearno prostiranje makromolekula, njihovu konformaciju i uvijanje makromolekula celuloze oko ose simetrije drugog reda, ali povećanu krutost makromolekula uzrokuje ciklična struktura osnovnih motiva i prisustvo jako polarnih hidroksilnih grupa. Na slici 4 shematski je prikazan najprihvatljiviji "uvijeni" prostorni oblik makromolekula celuloze. Ovakva orijentisanost glukopiranoznih ostataka pruža mogućnosti za nastajanje vodonične veze, zahvaljujući kojoj dolazi do spiralnog uvijanja makromolekula celuloze.

Chen i saradnici proučavali su zavisnost parametara strukture modela amorfne celuloze od naprežanja. Sa povećanjem naprežanja smanjuje se broj vodoničnih veza i povećava slobodna zapremina⁵. Temperatura ostakljivanja T_g kreće se prema eksperimentalnim merenjima u granicama 220 – 240°C i do te granice specifična zapremina ima blago linearno povećanje dok iznad T_g specifična zapremina naglo se povećava. Promene u amorfnom regionu celuloze u pogledu slobodne i specifične zapremine i smanjenje T_g sa povećanjem vlažnosti celuloze veoma su bitne za penetraciju niskomolekularnih jedinjenja u unutrašnjosti pamuka, uključujući i boje⁶.



Slika 4. Uvijeni prostorni raspored molekula celuloze po Hermans-u ,

1.1.2. STRUKTURA VUNE

Vuneno vlakno je najkompleksnije od svih tekstilnih vlakana. Za razliku od pamuka i većine sintetičkih vlakana, vuna ne poseduje homogenu strukturu i predstavlja heterogeni sklop proteina različitih struktura, koji su odgovorni za različitost fizičkih i hemijskih svojstava različitih delova vune. Prema najnovijim istraživanjima u keratinu vune identifikovano je 23 različitih aminokiselina, od čega je 20 ugrađeno biosintezom u primarne polipeptidne lance keratina, a preostale 3 aminokiseline – cistin, hidroksiprolin i histidin nastaju transformacijom iz cisteina, prolina i lizina⁷. Redosled polimerizacije aminokiselina je genetički predodređen i svaki protein ima svoju primarnu strukturu. Utvrđeno je da vuna sadrži više od 170 različitih proteina. Po hemijskom sastavu vuna se sastoji iz 80% keratina, 17% nekeratinskih jedinjenja, 1,5% ostalih makromolekularnih jedinjenja (polisaharidi i nukleinske kiseline) i 1,5% niskomolekularnih jedinjenja (lipidi i neorganske materije)⁸.

Pojedinačne amino grupe razlikuju se međusobno po prirodi bočne grupe, i po tome se razvrstavaju u tri glavne grupe⁹: 1. nepolarne aminokiseline; 2. polarne i nenaelektrisane aminokiseline; 3. polarne i naelektrisane aminokiseline.

Prva grupa aminokiselina ima izrazito hidrofobne "R" ostatke koji su po pravilu orijentisani ka unutrašnjoj strani molekula, tako da stvaraju hidrofobne zone u kojima se bliski ugljovodonični ostaci vezuju međusobno Van der Wals-ovim silama. Polarni "R" ostaci su po pravilu orijentisani ka spoljnoj strani molekula i reaguju sa molekulima medijuma (npr. vode). Neutralni polarni ostaci mogu biti orijentisani i ka unutrašnjoj strani molekula i tada su obično "neutralisani" stvaranjem vodoničnih mostova sa karbonilnim grupama iz peptidne veze ili drugim pogodnim grupama. Kod

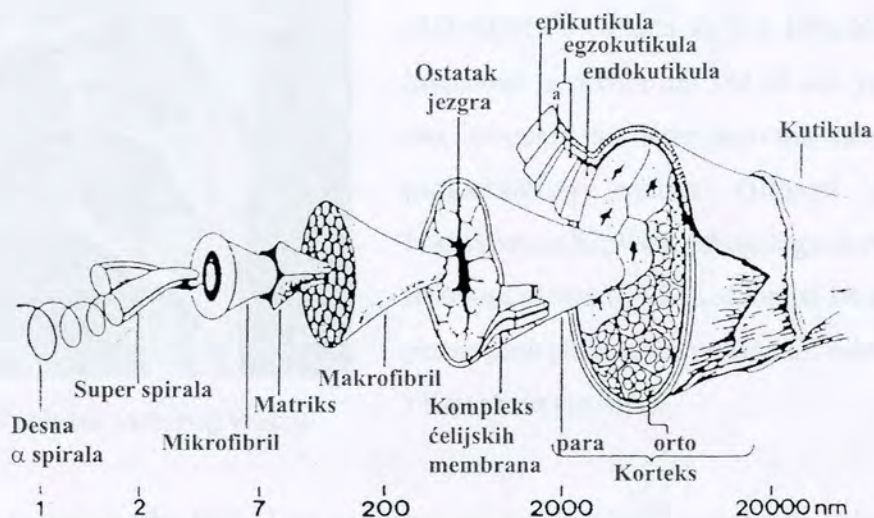
vune pojedinačni polipeptidni lanci su međusobno spojeni različitim bočnim vezama, nazvanim vezama umrežavanja. Najvažnije vrste umrežavanja su disulfidne veze koje sadrže sumpor, koje se stvaraju za vreme rasta vlakna procesom koji se zove "keratinizacija". To čini keratinska vlakna nerastvorljivim u vodi i stabilnijim na fizičko i hemijsko delovanje u odnosu na druge tipove proteina. Disulfidne veze su uključene u hemijske reakcije koje se dešavaju kod "fiksiranja" tkanina tokom završne obrade. Pored hemijskih veza umrežavanja i drugi tipovi interakcija takođe potpomažu stabilizovanje vlakna kako pod mokrim tako i pod suvim uslovima. One se javljaju iz interakcija između bočnih grupa aminokiselina koje sačinjavaju proteine vune. Na primer, hidrofobne interakcije nastaju između ugljovodoničnih bočnih grupa, a jonske interakcije između grupa koje mogu da izmenjuju protone. Najvažnije nekovalentne interakcije su jonske veze između kiselih (karboksilnih) i baznih (amino) bočnih grupa. Ove grupe su važne i zbog toga što vuni daju amfoterni karakter, tj. sposobnost adsorpcije i desorpcije kiselina i alkalija. Jonske grupe takođe utiču na ponašanje vune kod bojenja, kao rezultat njihovih interakcija sa negativno naelektrisanim jonima boja.

Pored svoje hemijske složenosti, vuna ima takođe vrlo složenu nadmolekulsku strukturu, koja je posledica velikog broja bočnih supstituenata, koji utiču ne samo na međusobni raspored molekula već i na njihovo udruživanje u agregate. Na slici 5 prikazana je šema nadmolekulske strukture vunenog vlakna.

Vlakno vune može se smatrati kao biološki kompozit koji se sastoji od područja koja su hemijski i fizički različita. Većina autora je prihvatila konformaciju molekula u obliku α -spirale. Predpostavlja se da se više α -spirala udružuje u primarne agregate (protofibrile) koji se dalje udružuju u sekundarne (mikrofibrile) a ovi u tercijalne (makrofibrile) agregate. Tercijalni agregati obrazuju kvarterne agregate (ćelije korteksa) koji obrazuju korteks¹¹. Sa aspekta kristalnosti prihvaćena je ideja da vunenog vlakna obrazuju dve komponente: α -spirale koje obrazuju određene elemente nadmolekularne strukture i kao takve predstavljaju kristalnu komponentu vunenog vlakna, i matriks koji koji okružuje α -spirale odn. nadmolekularne elemente strukture.

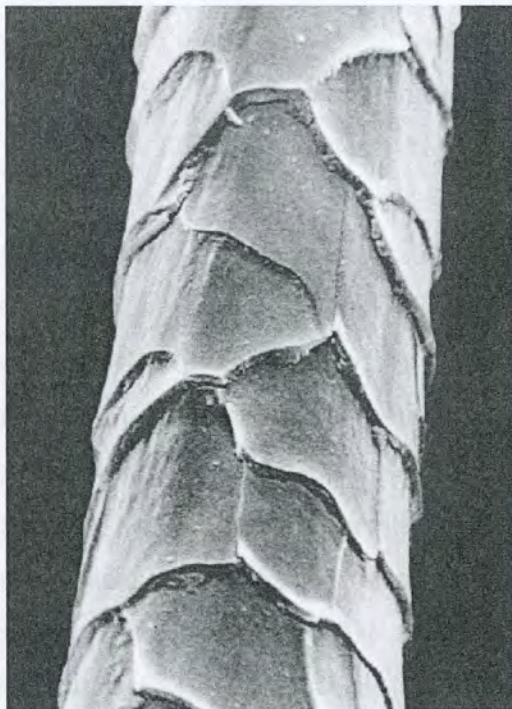
Matriks obrazuju slabo orjentisani i uglavnom nespiralni molekuli i zbog toga se smatra amorfnom komponentom vunenog vlakna, pošto ne obrazuju definisane elemente nadmolekularne strukture. Ćelije kutikule (ili krljušti), koje se preklapaju kao crepovi na krovu, čine da je vuna jedinstvena među tekstilnim vlaknima. Složena fizička struktura ćelija krljušti prikazana je na slici 6. Ivica

svake krljušti usmerena je od korena prema vrhu, zbog čega je veća vrednost površinskog trenja kada se vlakno povlači u pravcu nasuprot krljuštima nego u pravcu niz krljušti. Razlika u trenju odgovorna je za svojstvo filcanja vune kada se mehanički obrađuje u vodi. Ova karakteristika, koju nema ni jedno tekstilno vlakno, omogućuje proizvodnju tkanina sa vrlo gustom strukturom, kao što su ćebad i filc. Kada se filcanje smatra nepoželjnim (npr. kod pletene odeće koja se pere u mašini), postoje postupci obrade za uklanjanje razlike u trenju koji čine vunu postojanom na skupljanje.



Slika 5. Nadmolekulska struktura vunenog vlakana¹⁰

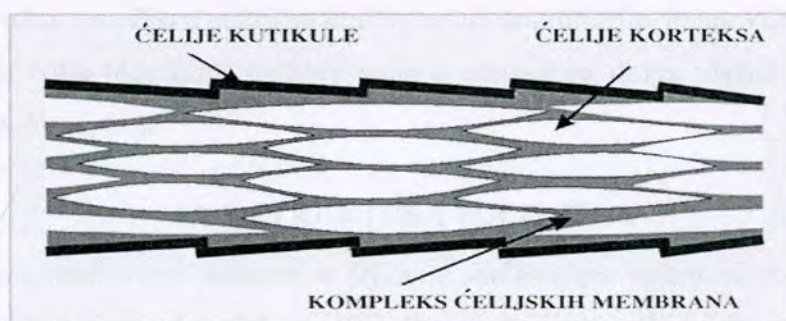
Svaka kutikulna ćelija sastoji se od unutrašnje oblasti sa niskim sadržajem sumpora – endokutikula, srednje oblasti bogate sumporom – egzokutikula i tankog spoljnog sloja debljine 2–7 nm poznatog kao epikutikula. Veruje se da se epikutikula sastoji od spoljnog sloja lipida (F-sloj) vezanih za donji sloj proteina bogatih cistinom preko tioestarske veze. Lipidni sloj je masna kiselina od 21- C atoma sa koja je identifikovana kao 18–metileikosanska (18–MEA) kiselina¹²⁻¹⁴. Kovalentno vezani monosloj masnih kiselina na površini vunениh vlakana deluje kao hidrofobna barijera, zbog čega se vlakna vune relativno teško kvase u poređenju sa drugim vlaknima.



Slika 6. SEM snimak vunenog vlakna

Ispitivane su vodene obrade radi uklanjanja sloja kovalentno vezanih masnih kiselina¹⁵. Nađeno je da kada se uklone više od 20% masne kiseline kvašljivost vune se značajno poboljšava kao i bojivost kiselim bojama. Površinska topografija vune modifikovana je oksidacionim sredstvom (KMnO_4) u kombinaciji sa enzimom i karakterisana pomoću trodimenzionalne skaning elektronske mikroskopije (3D-SEM)¹⁶. Obrada sa 5 i 10% KMnO_4 smanjuje hrapavost sa prvobitnih 134,65 nm na 112,84 i 89,50 nm, respektivno. Kombinovana obrada KMnO_4 i proteolitičkog enzima (Biosoft PW) smanjuje hrapavost na 82,91nm, zbog čega se redukuje direktni frikcionni efekat (DFE) i sklonost ka skupljanju što je procenjeno primenom prikladnih metoda (5A ciklusa i Kawabata sistema).

Korteks vune sačinjava oko 90%, i on se sastoji od preklapajućih vretenastih ćelija dugačkih oko $100\mu\text{m}$ i u prečniku oko $5\mu\text{m}$ ¹⁷, šematski prikazanih na slici 7.

Slika 7. Šematski prikaz vunenog vlakna koji prikazuje ćelije kutikule i korteksa¹⁰

Korteks čine dva različita segmenta: ortokorteks i parakorteks. Ortokorteks se nalazi na spoljnoj strani kovrdže i lakše prima boju od parakorteksa koji se nalazi na unutrašnjoj strani kovrdže. Ćelije korteksa se međusobno drže kompleksom ćelijskih membrana (CMC), koji takođe razdvaja ćelije

korteksa od ćelije kutikule. CMC je kontinuirana oblast koja sadrži slabo povezane proteine i voštane lipide, i proteže se kroz čitavo vlakno. Mada CMC obuhvata oko 5% ukupne mase vlakna, on igra važnu ulogu u ukupnim osobinama vune. Ukupna debljina CMC sloja iznosi oko 28 nm⁹. On se sastoji iz jednog centralnog sloja konstantne debljine (oko 18 nm) poznatog kao delta sloj (međucelijsko vezivo, cement) koji je sa obe strane pokriven slojem konstantne debljine oko 2,5 nm. Jedan od njih se ne boji solima teških metala i smatra se da predstavlja lipidne sastojke protoplazmične membrane koja obavlja svaku ćeliju, dok se drugi sloj iste debljine boji. Polarizujuća optička mikroskopija (POM) i metoda difrakcije X-zraka primenjeni su na međucelijske lipide ekstrahovane iz vune radi ispitivanja njihovog strukturnog rasporeda i uloge u difuzionim karakteristikama vunenog vlakna¹⁸. Otkriveno je da su međucelijski lipidi vune organizovani u jednoj lamelarnoj strukturi širine 5–8 nm, nazvanoj β-sloj. Pošto je CMC slabo umrežen, on je podložniji hemijskom napadu od drugih oblasti vlakna, npr., ako se koriste jaki alkalni uslovi ili visoke temperature. Takođe, kada se vuna boji prema standardnim procedurama u izvesnoj meri njena jačina se smanjuje zbog prekida cistinskih veza i ekstrakcije rastvorljivih proteina iz CMC¹⁹. Budući da je CMC jedina kontinuirana faza u vlaknu, ona takođe predstavlja kanal po kome boje i hemikalije mogu da difunduju u i iz vune. Smatra se da kisela boja na 60°C najpre difunduje kroz međucelijsku intercelularnu vezivnu komponentu CMC-a a onda u endokutikulu²⁰.

Struktura proteina u vuni razlikuje se između različitih oblasti vlakna. Neki proteini u mikrofibrilima su helikoidni, kao opruga, što vuni daje fleksibilnost, elastičnost i dobru relaksaciju nabora. Drugi proteini, naročito u matriksu koji okružuje mikrofibrile, imaju više amorfnu strukturu i odgovorni su za bolja hidrofилna svojstva vune u odnosu na druga vlakna, kao i sposobnosti adsorpcije velike količine boja¹⁰.

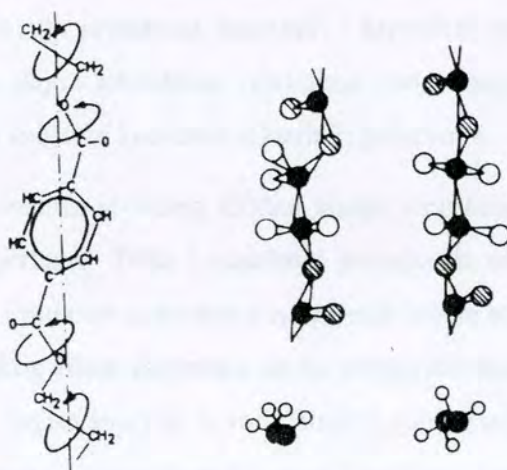
1.1.3. STRUKTURA POLIESTRA

Poliestri (PES) su sintetizovani polimeri u čijim se molekulima naizmenično smenjuju estarske grupe sa ostacima diola i dikarbonskih kiselina. Prema definiciji poliestarska vlakna su polimerni materijali koji se sastoje najmanje iz 85% estra nastalog iz diola i tereftalne kiseline²¹. Poliestarska vlakna su najvažnija sintetička vlakna jer čine više od 2/3 svetske proizvodnje sintetičkih vlakana²². Najveća količina komercijalnog poliestarskog vlakna proizvodi se iz polietilen tereftalnog (PET)



polimera. Osnovne sirovine za sintezu polietilen tereftalata za vlakna su tereftalna kiselina (TK) ili dimetil tereftalat (DMT) i etilen glikol (EG).

Prisustvo alifatično-aromatičnih grupa u makromolekulu PET polimera čini njegovu strukturu složeniju nego što je to slučaj kod čisto alifatičnih polimera. Linearnost molekula PET, regularnost rasporeda funkcionalnih grupa i visoka simetrija molekula monomera (TK i EG) čine da se ovaj poliestar sreće u amorfnom i kristalnom stanju, i u komercijalnim vlaknima prema najnovijim istraživanjima stepen kristalnosti iznosi 44%²³. PET vlakna su izgrađena od makromolekula dužine oko 100 nm koji se sastoje iz benzenovih jezgara i etilenskih grupa međusobno povezanih –COO vezom. Kod makromolekula PET-a prisutna je rotacija oko –CH₂–O– veze prema osi makromolekula, dok rotacija oko CH₂–CH₂ vodi obrazovanju dva rotaciona izomera – goš i trans antiizomera (slika 8).



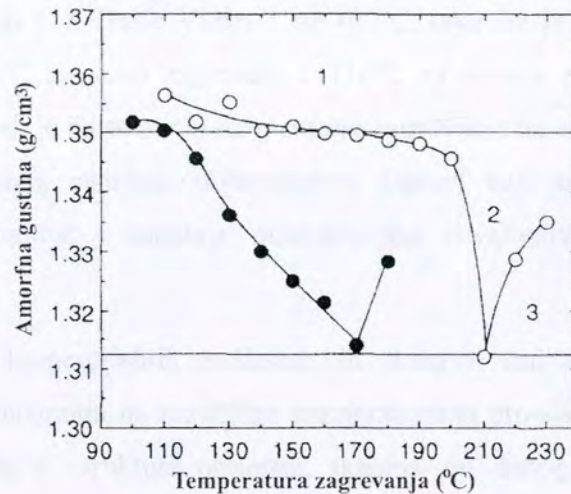
Slika 8. Molekulska struktura PET-a i njegovi izomeri

Planarnost i stereoregularnost makromolekula omogućavaju kristalisanje PET-a sa stepenom kristalnosti i nadmolekularnom strukturom koja zavisi od uslova proizvodnje vlakana, pre svega od istežanja i temperature obrade. Rentgenostrukturalnom analizom je utvrđeno da su sveže dobijena PET vlakna praktično amorfnna i da stepen kristalnosti iznosi svega 1–5%. Nadmolekulska struktura PET vlakana oblikuje se pri istežanju koje se obavlja na 80–90°C, tj. iznad temperature ostakljivanja (69°C)²⁴, kada se lamelni kristali pretvaraju u fibrile uz povećanje stepena orjentisanosti kristalnih i amorfnih područja. Mikrofibril je osnovni morfološki element nadmolekularne strukture polimera za vlakna sa tri izrazite karakteristike: geometrijom,

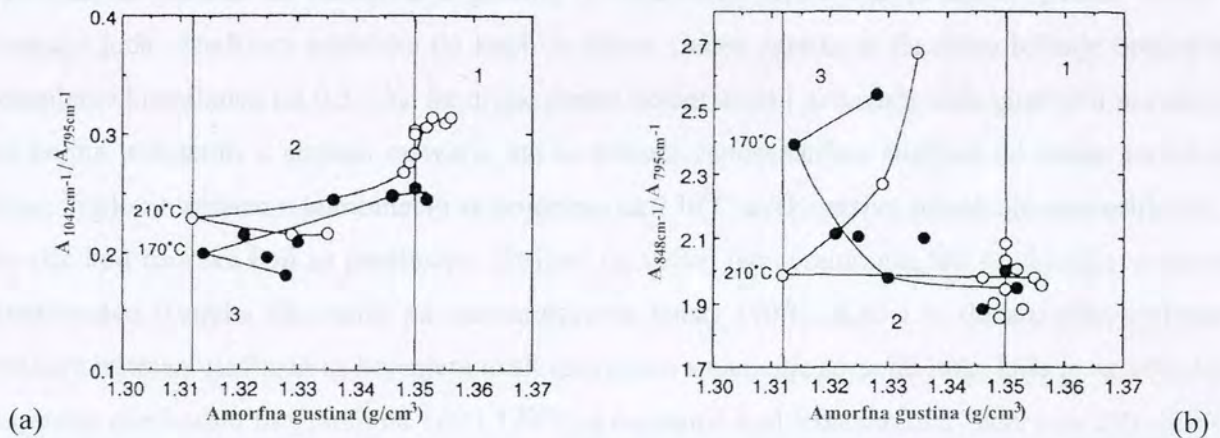
dvofaznošću i anizotropijom²⁵. Osnovna karakteristika geometrije mikrofibrila je i do nekoliko hiljada puta veća dužina u odnosu na prečnik. Dvofaznost je karakteristika svih delimično kristalnih polimera i karakteriše se prisustvom kristalne i amorfne faze. Kristalnu fazu čine kristaliti i protofibrili, dok se u sastavu amorfne faze sreću: slobodni molekuli, slobodni krajevi, petlje, vezani molekuli itd. Anizotropija je posebna odlika mikrofibrilne strukture iz krutih i savitljivih molekula. Svoj uzrok ima u različitim energetske veze u molekulu (kovalentne veze) i među molekulima ili molekulnim segmentima (vodonične veze, Van der Walsove i druge sile). Anizotropija se pojavljuje sa orijentacijom linearnih molekula. Što je veća orijentacija i linearnost molekula više je energetski jačih kovalentnih veza usmerenih uzduž ose mikrofibrila i vlakna, dok u poprečnom preseku ostaju pretežno slabije međumolekulske veze. Zbog toga su i svojstva mikrofibrila (vlakna) u uzdužnom i poprečnom smeru drastično različita. Orjentisana vlakna odlikuje velika gustina slaganja mikrofibrila, i ona je veća u kristalnim područjima za 5–10% u odnosu na amorfna područja²⁶. Upravo dvofaznost, tj. prisutnost amornih i kristalnih područja i nepotpuna aksijalna orijentacija makromolekula daju tekstilnim vlaknima odgovarajuću fleksibilnost, bojivost, adsorptivnost i druga cenjena svojstva klasičnih tekstilnih proizvoda.

Za praktično bojenje PES-a veoma je važno fizičko stanje amornih područja u suvim i mokrim uslovima na povišenoj temperaturi. Toda i saradnici proučavali su promene amorfne strukture tokom zagrevanja pod suvim i mokrim uslovima i iscrpljenje bazne boje, kao indikacije za amorfnu strukturu²⁷. Uzorci poliestarskog filma zagrevani su na temperaturama od 100–230°C u toku 1 h u atmosferi suvog azota (suvo zagrevanje) ili u vodi (mokra zagrevanje). Promena amorfne gustine (ρ_a) sa povećanjem temperature zagrevanja pod suvim i mokrim uslovima prikazana je na slici 9. Vrednosti za amorfnu gustinu ρ_a sa povećanjem temperature se smanjuje za oba uslova, ali se povećava za temperature iznad 210°C za suhu obradu i iznad 170°C za mokru obradu. Za oba uslova ρ_a se menja prema sledećim trima oblastima: oblast 1 ($\rho_a > 1,35\text{gcm}^{-3}$); ρ_a se postepeno smanjuje sa povećanjem temperature zagrevanja, oblast 2 ($1,35\text{gcm}^{-3} > \rho_a > 1,31\text{gcm}^{-3}$); ρ_a se jako smanjuje sa povećanjem temperature zagrevanja i oblast 3 ($\rho_a > 1,31\text{gcm}^{-3}$); ρ_a se povećava sa povećanjem temperature zagrevanja. Upoređeno sa suvim uslovima zagrevanja prelaz iz oblasti 1 u oblast 2 i iz oblasti 2 u oblast 3 zapažen je pri nižim temperaturama zagrevanja za mokre uslove kao rezultat plastificirajućeg dejstva vode. Takođe, autori su pratili konformacione promene u

amorfnom području i njihov uticaj na apsorpciju boje C.I. Bacic Violet 3. Slika 10 prikazuje promene apsorbanca traka na 1042 i 848cm^{-1} za PES sa promenom ρ_a za oba uslova zagrevanja.



Slika 9. Promena amorfne gustine PES-a zagrevanog pod suvim (o) i mokrim (•) uslovima



Slika 10. Promena goš (a) i trans konformacije (b) PES-a zagrevanog pod suvim (o) i mokrim (•) uslovima

Apsorbancija apsorpcionih traka na 1042 i 848cm^{-1} je normalizovana apsorbancom apsorpcione trake na 795cm^{-1} , koje su pripisane goš i trans konformaciji i trakama osetljivim na orijentaciju karakterisanim etilen glikolnim vezama PES-a, respektivno. Za suvo zagrevani PES goš sadržaj se malo menjao u oblasti 1 dok je mokro zagrevani PES imao niži goš sadržaj čak iako su oba zagrevana PES-a isti trans sadržaj. U oblasti 2 sadržaj trans izomera se jedva menjao sa smanjenjem ρ_a , dok se sadržaj goš izomera kontinuirano smanjivao kao funkcija ρ_a za oba uslova zagrevanja.

Ove činjenice su ukazale da se konformacija molekula u amorfnoj oblasti zagrevanjem menja od oblika goš do izduženog oblika, što za posledicu ima povećanje sadržaja slobodne zapremine u amorfnom području između lamela²⁷. Kvalitativne promene u strukturi amornog dela PES-a odrazile su se na iscrpljenje C.I. Basic Violet 3 na 100°C, tako što je iscrpljenje veće, nakon što prođe minimum kod 150°C za suvo zagrevani i 110°C za mokro zagrevani PES. Na osnovu dobijenih rezultata zaključak je da se uticaj temperature zagrevanja na iscrpljenje boje sastoji iz dva faktora: smanjenje amornog sadržaja (kvantitativni faktor) koji smanjuje iscrpljenje boje i povećanje slobodne zapremine i sadržaja mikrošupljina (kvalitativan faktor) koji povećava iscrpljenje boje.

Promenu fine strukture komercijalnih poliestarskih tkanina izazvanu bojenjem na visokoj temperaturi, nakon termofiksiranja na različitim temperaturama proučavao je Gacen i saradnici²⁸. Radi utvrđivanja promena u strukturi poliestra, tkanina od čistog poliestra fiksirana je na industrijskoj mašini na temperaturama od 160–220°C, a zatim bojena disperznim bojama različite veličine molekula na 130°C, kao i u slepom kupatilu. Promene u strukturi okarakterisane su korišćenjem metode za određivanje gustine (kristalnosti), diferencijalne rastvorljivosti vlakna i sorpcije joda. Analizom podataka do kojih je došao Gacen zapaža se da slepo bojenje produkuje smanjenje kristalnosti od 0,5–1%. Sa druge strane bojeni uzorci pokazuju veće gustine u poređenju sa onima tretiranim u slepom rastvoru, što se tumači zaposedanjem šupljina od strane molekula boja. Toplotni tretman u kombinaciji sa bojenjem na 130°C uvek izaziva smanjenje rastvorljivosti, i to više kod uzoraka koji su predhodno fiksirani na većim temperaturama, što se objašnjava većom kristalnošću uzoraka fiksiranih na temperaturama iznad 190°C. Kao i u slučaju rastvorljivosti, toplotni tretman ujedinjen sa bojenjem uvek uslovljava smanjenje sorpcije joda, koje je najveće kod supstrata predhodno fiksiranih na 160 i 170°C, a najmanje kod temeperatura fiksiranja 200–220°C. Uzorci bojani bojom velikih molekula uvek imaju veću sorpciju joda od onih koji su bojani bojom malih molekula. Suprotnost u činjenici da slepo bojeni supstrati pokazuju manju gustunu/kristalnost i nižu diferencijalnu rastvorljivost i sorpciju joda (dokaz za veću kristalnost) autori su objasnili da toplotni predtretman zajedno sa bojenjem vodi ka formiranju šupljina (niža gustina) i do povećanja u sveobuhvatnoj kompaktnosti vlakna (niža diferencijalna rastvorljivost i sorpcija joda).

1.2. BOJENJE VLAKANA

1.2.1. UTICAJ POVRŠINE VLAKANA NA BOJENJE

Bojenje je heterogeni tip hemijske reakcije u kojoj pojave na granici faza vlakno/rastvor imaju veliki uticaj na kinetiku bojenja tekstilnih materijala. Od površinskih karakteristika vlakana zavisi njihovo ponašanje pri sorpciji boja, posebno u početnom stadijumu bojenja. Na početku boja se adsorbuje na površinu vlakana odakle difunduje u dublje slojeve, čemu doprinosi uspostavljeni gradijent koncentracije između površine i unutrašnjosti vlakana. Za ukupni kvalitet bojenja neophodno je da se boja što ravnomernije rasporedi na spoljnoj površini vlakana, jer je to jedan od bitnih preduslova za postizanje ravnomernog obojenja. Principijelno, funkcija dodataka u kupatilu za bojenje je da omogući promenu stanja boja u rastvoru i promenu stanja površine vlakana kako bi do izražaja došle međumolekulske sile privlačenja između boje i vlakana. Adsorpcija boje na površini vlakana zavisi od hidrofilnosti ili hidrofobnosti površine vlakana, prirode i stanja funkcionalnih grupa i elektrokinetičkih svojstava površine vlakana koja se nalazi u neposrednom kontaktu sa tečnim sistemima. Većina vlakana u vodenoj sredini ima negativno naelektrisanje površine, poznato kao ektokinetički (zeta) potencijal koji otežava adsorpciju anjona boja iz kupatila na površinu vlakna²⁹. I pored velikog broja fundamentalnih istraživanja u oblasti električnih osobina materijala u tečnim sredinama priroda nastajanja naelektrisanja nije potpuno jasna, ali se smatra da postoje dva osnovna razloga za njegovu pojavu i to: disocijacija površinskih funkcionalnih grupa i neravnomerna adsorpcija H^+ i OH^- jona iz kupatila za bojenje. U uslovima praktičnog bojenja važno je da se stvore pretpostavke za aktivnu adsorpciju jona ili molekula boje na submikroskopskoj površini vlakna, što se postiže smanjenjem pH kupatila i dodavanjem neutralnog elektrolita. Objavljena je studija elektrokinetičkih osobina tekstilnih tkanina, u kojoj su različite negativne vrednosti objašnjene razlikama u hemijskom sastavu i strukturi vlakana (tabela 1). Iz tabele se može videti da pamuk i viskoza pri pH 10 imaju najmanju vrednost zeta potencijala a poliestar najveći. Izoelektrična tačka (IEP) varira u širokom rasponu, kao posledica razlika u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi i važan je podatak za mogućnost bojenja materijala. Vuna ima najveću količinu specifičnog naelektrisanja q na pH 7, jer ima najviše funkcionalnih grupa. Pamuk i viskoza imaju slične funkcionalne grupe i zato su specifične količine naelektrisanja vrlo slične. U slučaju sintetičkih materijala vrednosti su niže, ali je jasno da poliamid 6.6 sadrži više funkcionalnih grupa i ima veću specifičnu količinu naelektrisanja od poliakrilonitrila i poliestra.

Tabela 1. Vrednosti zeta (ζ) potencijala tkanina³⁰

| Vlakno | ζ - potencijal ^a , mV | IEP ^b | q (C/g) |
|------------------|--|------------------|---------|
| Pamuk | -24,5 | 2,9 | -2,32 |
| Vuna | -49,6 | 4,7 | -3,35 |
| Viskoza | -20,6 | 2,8 | -2,23 |
| Poliamid 6.6 | -42,0 | 6,9 | -0,48 |
| Poliestar | -69,0 | < 2,5 | -0,14 |
| Poliakrilonitril | -55,5 | 3,0 | -0,34 |

^a pri pH 10, ^bIEP= pH vrednost pri kojoj je ζ - potencijala 0, q – specifična količina naelektrisanja pri pH 7

Fenomen elektrokinetičkog potencijala površine vlakana naročito igra važnu ulogu u sistemu bojenja sa istim naelektrisanjem (pamuk-anjonske boje), kada sile odbijanja predstavljaju barijeru prelasku boje iz kupatila na površinu vlakana. Ove sile posebno utiču na iskorišćenost polisulfonskih boja malog afiniteta, kao što su reaktivne, zbog čega se kupatilu za bojenje dodaju velike količine neutralnog elektrolita radi kompenzacije odbojnih sila. I sama adsorpcija negativnih jona boja utiče na površinske električne osobine, jer povećava gustinu negativnog naelektrisanja na vlaknu. Uticaj direktne boje C. I. Direct Yellow 28 na zeta potencijal i gustinu površinskog naelektrisanja pamuka nakon različitih obrada (iskuvavanje, beljenje, katjonizacija) proučavana je od strane Kumara i Telija³¹. Adsorpcija direktne boje na iskuvanom i beljenom pamuku povećava negativni potencijal i gustinu površinskog naelektrisanja proporcionalno sa povećanjem koncentracije boje. Katjonizovani pamuk (trietanol amin hidrohloridom) ima pozitivan ζ potencijal, i njegova vrednost monotono opada sa povećanjem koncentracije adsorbovane direktne boje. Iskuvani i iskuvani/beljeni pamuk imaju manju vrednost zeta potencijala u odnosu na sirovi pamuk, nazavisno od koncentracije boje. Bojenjem različito obrađenog pamuka direktnom bojom utvrđeno je da uzorci sa manjim vrednostima negativnog zeta potencijala imaju veći intenzitet boje (K/S) zbog manje odbojne sile između boje i površine vlakna. U skoro objavljenom radu pamuk je najpre oksidisan sa NaJO₄ a zatim kalemljen visokorazgranatim polimerom koji sadrži krajnje amino grupe³². Kalemljeni pamuk pri pH 6,5 ima pozitivne vrednosti ζ potencijala, čemu doprinose amino grupe kalemljenog polimera. Upoređenjem intenziteta reaktivnih boja na kalemljenom pamuku sa prvobitnim uzorcima utvrđeno je značajno veće iscrpljenje reaktivnih boja na površinski modifikovanim uzorcima, i pri tome postojanost i ravnomernost obojenja nisu ugrožene.

Elektrokinetički potencijal poliestra takođe se smanjuje modifikacijom površine vlakana. Prema objavljenim rezultatima poliestarska tkanina predhodno obrađena tenzidom kalijum etil ksantogenatom ima manje vrednosti negativnog ζ potencijala, u odnosu na neobrađeni uzorak³³. Zeta potencijal sa povećanjem koncentracije rastvora tenzida za obradu ima sve manje vrednosti, usled adsorpcije tenzida na poliustru. Elektrokinetičke osobine poliestarskog filma proučavane su nakon kalemljenja katjonskog poliamera (N,N-dimetilaminoetil metakrilat) i anjonskog monomera (akrilna kiselina)³⁴. Zeta potencijal površinski modifikovanog poliestarskog filma anjonskim monomerom ima manju negativnu vrednost, dok su na katjonizovanom poliestarskom filmu izmerene pozitivne vrednosti za zeta potencijal.

1.2.2. BOJENJE PAMUKA

Za bojenje pamuka koristi se nekoliko klasa boja od kojih su najvažnije: reaktivne, redukcionne i direktne sa udelom od 50%, 17% i 16%, respektivno³⁵.

1.2.2.1. Bojenje pamuka direktnim bojama

Direktne boje prva su grupa boja rastvornih u vodi čija primena za bojenje pamuka datira od 1883. godine. Prema hemijskom sastavu to su skoro isključivo azo boje u čijem sastavu pored hromoforne azo grupe ulaze i solubilizujuća sulfo grupa i auksohromna amino grupa. Rastvori direktnih boja su složeni polidisperzni sistemi koji u zavisnosti od strukture boja i uslova bojenja (temperatura i koncentracija elektrolita) mogu da budu u obliku pravih ili koloidnih rastvora³⁶. Rastvorljivost direktnih boja prosečno iznosi 15–30 g/dm³ i smanjuje se dodatkom elektrolita a povećava ukoliko je veći broj solubilizujućih grupa u molekulu boje i temperatura rastvora.

Dodatkom elektrolita smanjuje se elektrostatičko odbijanje pamuk-anjon boje, jer se neutrališe negativno površinsko naelektrisanje pamuka, tako da se ravnotežno stanje postiže u kraćem roku. Da bi se postiglo ravnomerno obojenje, bojenje treba voditi tako da se na početku postigne mali stepen iscrpljenja, što se postiže minimalnim sadržajem elektrolita. Kasnijim dodavanjem elektrolita u porcijama dovodi se proces bojenja do ravnotežnog stanja. Pomeranje ravnotežnog stanja bojenja u korist vlakna obezbeđuje se dodatkom NaCl ili Na₂SO₄. Različite direktne boje zahtevaju različite količine NaCl, ali uopšteno preporučuje se koncentracija od 5–20%³⁷. Praktično bojenje pamuka direktnim bojama izvodi se u neutralnoj ili slabo alkalnoj sredini uz dodatak 1-2% Na₂CO₃, koji ujedno pospešuje rastvaranje teže rastvornih boja. Kao optimalni pH za maksimalnu

adsorpciju direktnih boja preporučuje se pH vrednost 8–8,5³⁸. Bojenje započinje na 40°C, zatim se postepeno rastvor zagreva do optimalne temperature na kojoj se boji 45–60 minuta. Optimalna temperatura kupatila radi postizanja maksimalnog iscrpljenja kod mnogih direktnih boja je ispod 100°C, na kojoj se obično boji pamuk zbog povećanja brzine adsorpcije i difuzije boja. Kod direktnih boja koje obrazuju koloidne rastvore na povišenoj temperaturi agregati boje se raspadaju u monomolekularni oblik koji difunduje u nabubrela amorfna područja celuloze. Takođe, na većim temperaturama migraciona moć boja je veća što je važno za egalnost obojenja. Poželjno je da se kupatilo lagano ohladi kako bi se postiglo maksimalno iscrpljenje boje iz kupatila. Nedovoljne mokre postojanosti nekih direktnih boja koriguju se naknadnom obradom pogodnim sredstvima.

U novije vreme proučavaju se mogućnosti za poboljšanje sposobnosti bojenja pamuka anjonskim bojama kao i korišćenje nevodene procesne sredine u bojenju. Burkinshaw i Gotsopoulos su sprovedi predhodnu obradu pamučne tkanine komercijalnim katjonskim sredstvima radi utvrđivanja delotvornosti takve obrade u pogledu poboljšanja sposobnosti bojenja direktnim bojama³⁹. Nakon obrade uzorci su bojani direktnim bojama (Solophenil) bez i u prisustvu 20 g/dm³ NaCl. Kod svih tretiranih uzoraka koji su bojani bez NaCl intenzitet boje bio je veći u odnosu na neobrađeni, u granicama od 30–300%. Kod nekih boja intenzitet boje neobrađenog uzorka u prisustvu NaCl postizana je sa 5 g/dm³ NaCl posle predhodne obrade sa 0,5% katjonskog sredstva. Autori u zaključku konstatuju da modifikovanje pamuka katjonskim sredstvima poboljšava njegove sposobnosti bojenja direktnim bojama, jer takva obrada povećava katjonsku aktivnost celulozi i time smanjuje jon-jon odbijanje koje deluje između anjonskih boja i negativno naelektrisanih grupa u vlaknu.

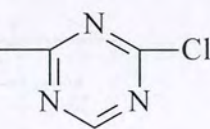
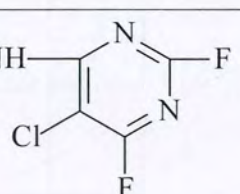
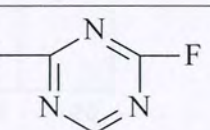
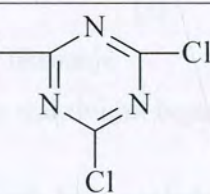
1.2.2.2. Bojenje pamuka reaktivnim bojama

Od kako se 1956. godine na tržištu pojavila prva reaktivna boja došlo je do snažnog tehnološkog napredka u bojenju pamuka, jer primena reaktivnih boja znači kombinaciju jednostavnih postupaka bojenja i visokog kvaliteta obojenja u širokoj gami tonova. Reputacija ovih boja u stalnom je porastu i bazira na obrazovanju postojanih i briljantnih tonova u postupcima koji su ekološki pouzdaniji u odnosu na ostale klase boja za pamuk. U strukturi svake reaktivne boje nalazi se hromoforni sistem, solubilizujuća grupa i reaktivna grupa⁴⁰. Iako su najmlađa tehnološka grupa asortiman ovih boja stalno raste, i danas se na tržištu nalazi veliki broj komercijalnih reaktivnih boja sa nekoliko reaktivnih grupa. Istraživanja na području reaktivnih boja usmerena su na razvoj asortimana

reaktivnih boja, koji uz visoke postojanosti obojenja pružaju i ekološke prednosti, u smislu da ne sadrže apsorbujuća organska jedinjenja hlora (AOX jedinjenja) i metale.

Klasične monofunkcionalne reaktivne boje su najstariji tip reaktivnih boja i one sadrže jednu reaktivnu grupu koja sa hidroksilnim grupama pamuka u alkalnim uslovima gradi kovalentnu hemijsku vezu⁴¹. Prema strukturi reaktivne boje monofunkcionalne reaktivne boje za pamuk dele se u dve velike grupe: halogenoheterociklične i vinilsulfonske boje. Komercijalno najzastupljeniji reaktivni sistemi su: vinilsulfon (VS), monohlortriazin (MCT), bifunkcionalne boje, difluorhlorpiridin (DFCP), monofluortriazin (MFT) i dihlortriazin (DCT)⁴², čije strukture su prikazane u tabeli 2.

Tabela 2. Struktura i naziv reaktivnih grupa

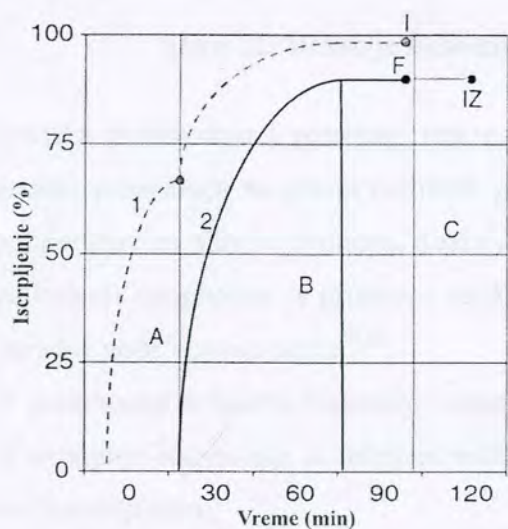
| Struktura reaktivne grupe | Reaktivnost 5 — 1 visoka – niska |
|--|--|
| $\text{Chr} - \text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ <div style="text-align: right;">VS</div> | 3 |
| $\text{Chr} - \text{NH} - $  <div style="text-align: right;">MCT</div> | 2 |
| $\text{Chr} - \text{NH} - $  <div style="text-align: right;">DFCP</div> | 4 |
| $\text{Chr} - \text{NH} - $  <div style="text-align: right;">MFT</div> | 4 |
| $\text{Chr} - \text{NH} - $  <div style="text-align: right;">DCT</div> | 5 |

Gde je Chr - hromogen

Na osnovu ponašanja u reakcionom mehanizmu reaktivne grupe se dele na: reaktivne grupe vinilsulfonskog tipa koje sa celuloznim supstratima reaguju prema mehanizmu adicije i reaktivne grupe koje reaguju prema mehanizmu nukleofilne bimolekularne supstitucije⁴³.

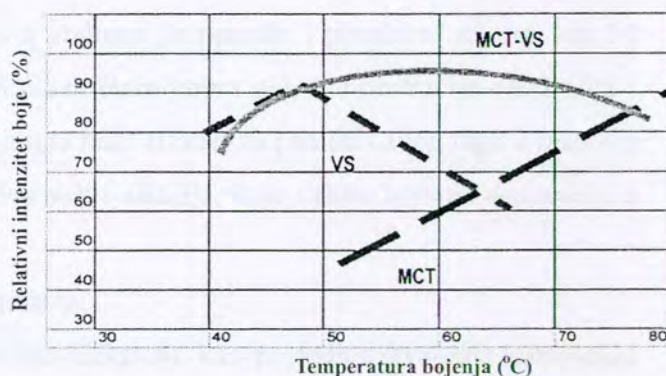
Kod upotrebe reaktivnih boja paralelno sa reakcijom boje sa vlaknom odvija se i reakcija sa vodom – hidroliza boje, zbog čega se 10 – 40 % boje ne fiksira i zaostaje u rastvoru ili prelazi na vlakno kao supstantivna boja. Najvažniji parametri koji utiču na raspodelu boja su tzv. promenljivi parametri⁴⁴ kao što su: koncentracija elektrolita, koncentracija alkalije, razmer rastvora, temperatura bojenja i vreme bojenja.

Visok stepen iscrpljenja i fiksiranja reaktivnih boja postiže se upotrebom velike količine elektrolita pri pH 9-12 i optimalnoj temperaturi bojenja, koja zavisi od reaktivnosti reaktivne grupe i kreće se u području od 40–98°C. Na slici 11-a prikazane su faze u bojenju pamuka reaktivnim bojama, a slika 11-b ilustruje uticaj temperature na stepen iskorišćenja različitih reaktivnih sistema. Kao što se sa slike vidi relativni intenzitet boje najveći je kod bifunkcionalne boje koja pokazuje veću stabilnost prema reakciji hidrolize sa vodom u odnosu na monofunkcionalne boje, zbog čega se i više boje veže za vlakno.



(a)

I – iscrpljenje, F - fiksiranje

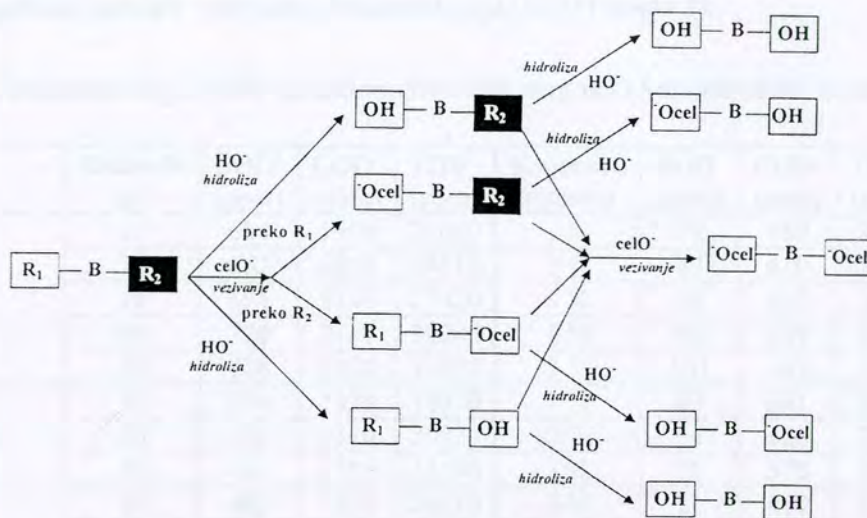


(b)

Slika 11. Faze u bojenju reaktivnim bojama (a) i uticaj temperature na fiksiranje (b)

Poseban trend u razvoju reaktivnih boja poslednjih godina je sinteza boja sa dve i više reaktivnih grupa⁴⁵⁻⁴⁹. Ove boje karakterišu glomazni molekuli sa velikim hromogenom kombinovanim

najčešće sa dve reaktivne grupe. Ukoliko molekul boje sadrži dve jednake funkcionalne grupe reč je homofunkcionalnim bojama, dok heterofunkcionalne reaktivne boje sadrže različite reaktivne grupe u istom molekulu boje. Bifunkcionalne boje ispoljavaju veću supstantivnost uz primenu manje količine elektrolita. Pri istim uslovima monofunkcionalne boje imaju stepen fiksiranja oko 70% dok je stepen fiksiranja bifunkcionalnih boja preko 90%. Reakcije fiksiranja i hidrolize bifunkcionalnih reaktivnih boja shematski je prikazana na slici 12.



Slika 12. Reakcije fiksiranja i hidrolize bifunkcionalnih reaktivnih boja⁴⁵

Svetska proizvodnja i potrošnja reaktivnih boja u stalnom je porastu i paralelno sa tim već 50 godina proučavaju se uticaji različitih procesnih parametara poput pH, koncentracije elektrolita i temperature na njihovu primenu. Reaktivne boje imaju mali afinitet za pamuk i zbog toga u rastvoru za bojenje neophodno je prisustvo velikih količina soli i alkalija, koje nakon bojenja dospevaju u otpadne vode i prouzrokuju^{50,51}:

- poremećaje delikatne biohemije vodenih organizama,
- razaranje betona ako se natrijum sulfat koristi kao elektrolit, kao posledica stvaranja kompleksa sa aluminijumom,
- izdvajanje vodonik sulfida u anaerobnim uslovima kada se kao elektrolit koristi natrijum sulfat i
- rastvaranje sulfida i naknadnu oksidaciju u sumpornu kiselinu.

Zbog toga se vrše mnogobrojna istraživanja kako bi se razvili novi postupci radi poboljšanja primene reaktivnih boja.

Prema objavljenim rezultatima katjonizacija pamuka pre bojenja poboljšava afinitet teaktivnih boja za pamuk i smanjuje potrebe za elektrolitom tako da se smanjuje i zagađenost otpadne vode. Pamučna tkanina obrađivana je katjonskim agensom u koncentracijama 1–5%, a zatim bojena reaktivnim vinilsulfonskim bojama⁵². Bojenje katjonizovanih uzoraka vršeno je bez elektrolita na temperaturi ključanja sa 0,1% boje, uz dodatak 1 g/dm³ kvasioca i 20 g/dm³ Na₂CO₃. Pod istim uslovima netretirani uzorak bojen je uz dodatak NaCl (10–50 g/dm³). Nakon bojenja određeni su parametri zagađenja otpadne vode kao i intenzitet boja (K/S) (tabela 3):

Tabela 3. Intenzitet boja (K/S) na katjonizovanom pamuka i karakteristike otpadnih voda

| Boja | Elektrolit g/l | BOD ¹ (ppm) | COD ² (ppm) | TDS ³ (ppm) | Katjonsko sredstvo | BOD (ppm) | COD (ppm) | TDS (ppm) | K/S |
|-------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|------|
| Remazol blue R | 10 | 664 | 1990 | 21600 | 1 % | 79 | 380 | 2530 | 3,0 |
| | 20 | 682 | 2060 | 24010 | 2 % | 82 | 410 | 2570 | 3,1 |
| | 30 | 691 | 2110 | 27420 | 3 % | 88 | 422 | 2610 | 3,17 |
| | 40 | 720 | 2180 | 30200 | 4 % | 90 | 439 | 2640 | 3,4 |
| | 50 | 728 | 2220 | 32980 | 5 % | 101 | 463 | 2660 | 4,1 |
| Remazol red RB | 10 | 434 | 1520 | 10010 | 1 % | 63 | 301 | 2401 | 7,6 |
| | 20 | 452 | 1560 | 20020 | 2 % | 66 | 326 | 2490 | 8,0 |
| | 30 | 461 | 1585 | 23100 | 3 % | 78 | 372 | 2540 | 7,5 |
| | 40 | 482 | 1620 | 26610 | 4 % | 81 | 410 | 2580 | 7,7 |
| | 50 | 490 | 1648 | 30040 | 5 % | 92 | 437 | 2610 | 7,8 |

¹BOD- biohemijska potrošnja kiseonika; ²COD-hemijska potrošnja kiseonika; ³TDS- ukupne čvrste materije

Kao što se iz dobijenih rezultata vidi uzorci koji su obrađivani većom koncentracijom katjonskog sredstva imaju veći intenzitet boje, kao posledica katjonizacije koja se dešava na metil hidroksilnim grupama celuloze pamuka na C6 atomu. Takođe, katjonizacija u velikoj meri smanjuje vrednosti hemijske, biohemijske potrošnje kiseonika i čvrstih materija u poređenju sa standardnim postupcima, što za posledicu ima smanjenje zagađenosti.

Nedavno su objavljeni rezultati hemijskih, strukturnih i morfoloških promena pamučne celuloze nakon obrade triazinskim derivatima koji sadrže katjonske i anjonske grupe⁵³ i efekti takve obrade na reaktivno bojenje⁵⁴. Na modifikovanoj celulozi pamuka identifikovano je više pojava: formiraju se nove molekulske strukture koje sadrže katjonske i anjonske grupe, smanjuje se stepen kristalnosti i modifikuje se površinska morfologija. Modifikovana celuloza pamuka bojena je serijom reaktivnih boja na 65°C u vremenu od 60 minuta u rastvoru koji sadrži Na₂SO₄ (60 g/dm³) i

Na_2CO_3 (10 g/dm³). Kod svih korišćenih boja procenat iscrpljene (E,%) i fiksirane boje (F,%) bio je za 13–24% veći na modifikovanom pamuku, kao rezultat dodatnih novostvorenih grupa (tabela 4)⁵⁴.

Tabela 4. Karakteristike bojenja modifikovane pamučne celuloze reaktivnim bojama

| Boja | Nemodifikovani pamuk | | Modifikovani pamuk | |
|-----------------------|----------------------|-------|--------------------|-------|
| | E (%) | F (%) | E (%) | F (%) |
| Reactive Red BF-3B | 85,40 | 79,00 | 95,35 | 92,60 |
| Reactive Yellow BF-3R | 88,68 | 78,7 | 97,24 | 94,55 |
| Reactive Black B | 78,22 | 73,87 | 97,34 | 96,45 |

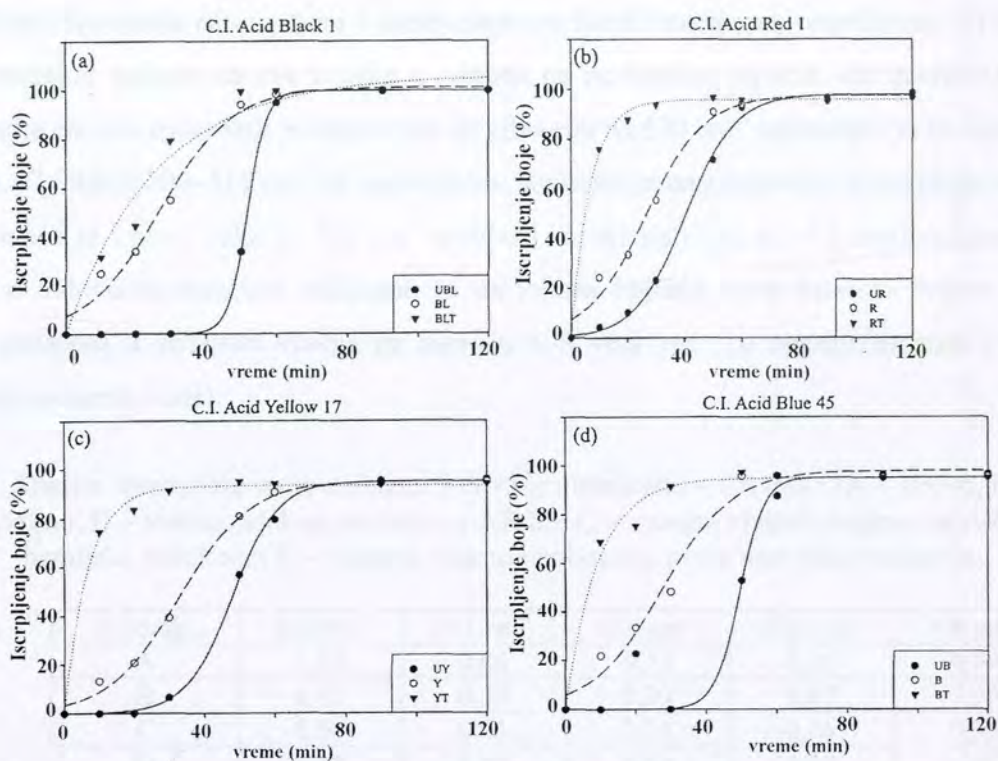
1.2.3. BOJENJE VUNE KISELIM BOJAMA

Kisele boje su po hemijskom sastavu natrijumove soli sulfonskih kiselina i važna su klasa boja za bojenje vunениh materijala. Uopšteno rečeno, bojenje je od najvećeg značaja u tehnološkim procesima oplemenjivanja vune, jer se skoro 96% svih proizvoda od vune boji⁵⁵. Više od četvrtine utrošenih boja za vunu su kisele boje, a osim njih koriste se i metalkompleksne, hromne i reaktivne. Karakteristično svojstvo asortimana kiselih boja predstavlja velika razlika u brzini iscrpljenja, migracionoj i egalizacionoj sposobnosti (ravnornosti) i postojanosti dobivenih obojenja prema mokrim obradama. Prema sposobnosti ravnornog bojenja kisele boje se dele u tri grupe. Dobro egalizirajuće kisele boje imaju mali afinitet prema vuni i ne pokazuju sklonost da agregiraju u rastvoru, čak i pri niskim temperaturama. Ovim bojama se boji iz jako kisele flote (pH 2,5–3)⁵⁶. Nedostatak dobro egalizirajućih kiselih boja je nedovoljna postojanost prema mokrim obradama. Kisele boje koje loše egaliziraju imaju visok afinitet prema vlaknu i u vodenom rastvoru sklone su agregaciji. Ovim bojama boji se u slabo kiseloj sredini kada se postižu obojenja postojana na mokre obrade ali manje ravnornosti. U praktičnom pogledu ova grupa boja je najvrednija obzirom da se ravnornost može povećati primenom sredstava za egalizovanje. Treću grupu sačinjavaju boje koje se po navedenim svojstvima nalaze između ovih dveju grupa. Bojenje vune kiselim bojama, se izvodi u kiseloj sredini kada se vuna nalazi u katjonskom stanju, tako da se anjoni boja jonskom vezom fiksiraju za protonizovane amino grupe vune. Kod boja veće molekulske mase moguće je prisustvo i Van der Waals-ovih interakcija. Standardna procedura bojenja na temperaturi ključanja u

dužem vremenskom periodu u kiseloj sredini je delimično i degradacioni proces za vuneno vlakno koji utiče na slabljenje karakteristika koje su važne za estetski kvalitet i negu vunениh proizvoda.

Nisko-temperaturno bojenje na temperaturama ispod 100°C predmet je mnogih istraživanja, od kojih su neka dovela do razvoja patentiranih pomoćnih sredstava za bojenje, enzimskih pomoćnih sredstava, primene plazma obrada i primene biopolimera. Nedavno su objavljeni rezultati nisko-temperaturnog bojenja vunene tkanine kiselim bojama obrađene protiv skupljanja primenom dvofaznog postupka (tzv. ARS proces) koji obuhvata beljenje peroksidom i obradu enzimima⁵⁷. Proces kontrole skupljanja (predobrada) obuhvatao je obradu sa dicijandiamidom u alkalnom vodonik peroksidu sa dodatkom glukonske kiseline 30 minuta na 30°C, nakon čega je usledila obrada serin proteazom u prisustvu natrijum sulfita, radi biopoliranja i sprečavanja skupljanja, na 45°C u trajanju od 40 minuta. Predobrađene i predobrađene/obrađene tkanine bojene su kiselim mono i disulfo ekvalizing bojama pri pH 4–4,5 prema sledećem vremensko-temperaturnom režimu bojenja: 23°C držanje 10 minuta; zagrevanje na 60°C brzinom 1°C/min; 60°C držanje 10 min; zagrevanje na 90°C brzinom 1°C/min; 90°C držanje 30 min; hlađenje na 80°C, pranje i ispiranje. Kvalitet i intenzitet boje neobrađenih tkanina slični su kao kod uzorka sa predhodnom obradom i uzoraka sa predhodnom obradom/obradom. Iako je u svim slučajevima ravnotežno iscrpljenje bilo približno isto (> 93%), režim obrade uticao je na brzinu obrade što je prikazano na slici 13 za neobrađene, predobrađene i predobrađene/obrađene tkanine.

Kod svih boja predhodna obrada peroksidom u alkalnoj sredini i kombinacija predhodne obrade i obrade enzimom povećala je brzinu bojenja što je smanjilo vreme neophodno za postizanje ravnotežnog stanja. Na osnovu spektrofotometrijskih merenja iscrpljenja boje za različita vremena i temperature bojenja zapažanja autora bila su da je kod neobrađenih tkanina ravnotežno iscrpljenje postizano za 60–90 minuta na 90°C, dok kod obrađenih tkanina zavisno od boje za 30–50 minuta na 30–55°C. Poboljšana svojstva bojenja tretiranih uzoraka autori su pripisali hemijskim i morfološkim promenama na površini vune usled primenjenih obrada.



Slika 13. Upijanje kiselih boja sa vremenom za neobrađene (UBL, UR, UY i UB), predobrađene (BL, R, Y i B) i predobrađene/obrađene (BLT, RT, YT i BT) tkanine

Pomoću infracrvene spektroskopije Pielez i saradnici proučavali su strukturne promene u vuni tokom bojenja azo kiselim bojama u kombinaciji sa redukcionom obradom⁵⁸⁻⁶⁰. Za bojenje vune korišćena je azo kisela boja Acid Red 85 (AR 85), a za redukciju vlakna citratni pufer i natrijum ditionat. Na osnovu rezultata autori su konstatovali da primenjene hemijske obrade vlakna dovode do smanjenja α -spirale u poređenju sa sirovim vlaknom. Takođe, posle bojenja zapaženo je povećanje amorfnih područja za 22,3 %⁵⁹. Rezultati FTIR metode i podaci iz literature dobiveni difrakcijom X-zraka i DSC metom omogućili su analizu prodiranja boje i identifikaciju strukturnih promena u vunenom vlaknu. Interpretacija podataka iz difrakcije X-zraka pokazuje da molekuli boje prodiranjem u nesređene oblasti vlakna (matriks) izazivaju razaranje mnogih cistinskih veza. To se odražava na smanjenje S-S traka posle bojenja vlakna (tabela 5). Trake S-S razlažu se na četiri trake Gausovog oblika koje odgovaraju oblastima 506, 513, 520 i 530 cm^{-1} . U većini prirodnih proteina vibracije istezanja disulfidne veze nastaju blizu 506 cm^{-1} , što ukazuje da prirodni proteini (i peptidi) teže da zauzmu najnižu potencijalnu energiju konformacije S-S veza, što odgovara konformaciji *cis-cis-cis*. Takođe su zapažene trake oko 520 i 530 cm^{-1} za proteine i

peptide koje odgovaraju *cis-cis-trans* i *trans-cis-trans* konformacijama, respektivno. Traka na 506 cm^{-1} se značajno snižava za sve uzorke u odnosu na neobrađeni uzorak. Za uzorak (D) sadržaj konformacije *cis-cis-trans* koji je odgovoran za vibraciju na 520 cm^{-1} uporedljiv je sa uzorkom (A). Za uzorak (C) oblast $500\text{--}513\text{ cm}^{-1}$ je skoro ravna, što ukazuje na razgradnju disulfidnih veza. Posle bojenja zapaža se i nova traka na 706 cm^{-1} u oblasti karakterističnoj za $-\text{CS}$ metioninskog ostatka. Na osnovu dobivenih rezultata zaključak je da tokom bojenja vune kiselom bojom dolazi do suptilnih promena u strukturi vlakna ne samo u S-S vezi već i u opsegu tirozina i metionina (prirodnog pigmenta vune).

Tabela 5. Analiza intenziteta trake u oblasti S-S veze i intenzitet $-\text{CS}$ trake (A – sirovo, nebojeno vuneno vlakno; B – vuneno vlakno obojeno sa AR 85; C – vuneno vlakno obojeno sa AR 85 posle hemijske redukcije; D – vuneno vlakno nebojeno, posle hemijske redukcije;

| Uzorak | 506 cm^{-1} | 513 cm^{-1} | 520 cm^{-1} | 530 cm^{-1} | 706 cm^{-1} |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| A | 1,13 | 0,05 | 0,53 | 0,15 | 0,09 |
| B | 0,11 | 0,28 | 0,30 | 0,07 | 7,09 |
| C | 0,04 | 0,01 | 0,24 | 0,16 | 0,95 |
| D | 0,38 | 0,03 | 0,54 | 0,07 | ~0 |

1.2.4. BOJENJE POLIESTRA

Poliestarska vlakna pripadaju grupi teško bojivih vlakana što se objašnjava kompaktnom strukturom i hidrofobnim karakterom vlakna, visokim negativnim zeta potencijalom i nedostatkom kiselih i baznih grupa za sadejstvo sa anjonskim i katjonskim bojama. Iz tih razloga bojenje poliestra izvodi se u nejonskom sistemu bojenja primenom disperznih boja. Disperzne boje upotrebljavaju se u obliku fine vodene disperzije sa prosečnom veličinom dispergovanih čestica boje $0,5\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$, i minimalnom rastvorljivošću ($0,1\text{--}10\text{ mg/dm}^3$) koja se povećava sa povećanjem temperature i u prisustvu hidrotropnih materija⁶¹. Iako se u literaturi referišu kao boje nerastvorne u vodi, njihova minimalna rastvorljivost igra značajnu ulogu u bojenju, jer samo rastvorni oblik boje može da efektivno boji poliestarsko vlakno. U bojenju disperznim bojama proces se odvija sukcesivno kroz sledeće stadijume⁶²:

- fino dispergovanje – rastvaranje boje u vodi u monomolekularni oblik,
- transport boje kroz rastvor prema površini vlakna,
- adsorpcija molekula boje na površini vlakna i
- difuzija molekula u unutrašnjost vlakna.

U industrijskoj praksi rasprostranjeni su postupci bojenja na temperaturi ključanja iz dodatak kerijera i bojenje na 130°C, i kontinuirani – termosol postupak na 190–220°C. Efikasnost bojenja poliestra zavisi od stanja boje u rastvoru i fizičke strukture vlakna pri određenim tehnološkim parametrima. Fina raspodela dispergovanih čestica u kupatilu za bojenje preduslov je za rastvaranje boje do monomolekularnog oblika koji može da proдре u strukturu vlakna, i tome doprinosi dodatak tenzida – dispergatora i regulacija pH ~ 5. Ukoliko su primenjeni neadekvatni dispergator, kerijer i pH rastvora moguće je da dođe aglomeracije boje u rastvoru, što može da umanja prinos boje na vlaknu.

U pogledu fizičkog stanja termoplastičnih polimera važna je činjenica da amorfna područja poliestra pri temperaturi iznad temperature ostakljivanja (T_g) se nalaze u termoplastičnom stanju, kada dolazi do konformacionog premeštanja segmenata makromolekula i stvaranja tzv. slobodne zapremine koju ispunjavaju molekuli boje. Plastificiranje strukture poliestra postiže se dodavanjem rastvoru za bojenje jednostavnih organskih jedinjenja koja poseduju afinitet prema vlaknu i imaju manje molekule od molekula boje, i poznata su pod nazivom kerijeri. Drugi način za plastificiranje poliestra je zagrevanje na temperaturi većoj od T_g . Poznato pravilo u bojenju termoplastičnih vlakana je da se duboki tonovi postižu na temperaturama za 50°C većim od T_g .

Različite istraživačke grupe proučavaju uticaj strukturnih parametara poliestra, tehnoloških predobrada i primenu novih procesnih sredina radi postizanja veće ekonomičnosti u bojenju poliestra. Park i saradnici proučavali su difuziju disperznih boja u konvencionalna i mikro poliesterska vlakna, tako što su na 130 °C bojili pređe dobivene iz mikrovlakana podužne mase 0,22 i 0,56 dtex i konvencionalnih vlakana podužne mase 1,46 dtex disperznom antrahinonskom bojom C. I. Disperse Blue 56⁶³. U tabeli 6 prikazani su parametri strukture pređa i sorpcije boje. Prema tvrdnjama autora, eksperimentalni rezultati za adsorpciju boje uklapaju se u Lengmirov model sorpcije. Razlike u svojstvima bojenja između mikro i konvencionalnih vlakana pripisane su razlikama u aktivnoj površini i uticaju difuznog graničnog sloja koji se menja sa promenom koncentracije boje.

Kerijeri kao intenzifikatori bojenja poliestra iz više razloga sve ređe se primenjuju u praksi. Proučavana je efikasnost obrade kerijerima pre bojenja kao zamena za konvencionalno bojenje sa kerijerima⁶⁴. Poliestarska tkanina obrađivana je u binarnom rastvaraču etanol/metilen hlorid 70:30 koji je sadržavao kerijer u količini 10%. Nakon obrade na sobnoj temperaturi u toku 15 minuta i

vazdušnog sušenja uzorci su bojeni disperznom bojom na 98°C. Mikroanalizom sa X zracima utvrđeno je da se kerijeri dominantno raspoređuju na površini vlakna i da minimalne količine prodiru u unutrašnjost vlakna. Ispiranjem a naročito ekstrakcijom veliki deo kerijera se uklanja sa vlakna. Efekti prisustva kerijera ispitan je bojenjem vlakna dipeznom bojom Intrasil brilliant blue 3RL. Na uzorcima koji su predhodno tretirani kerijerom iscrpljenje boje je oko 70% i dvostruko je veće u odnosu na iscrpljenje boje netretiranog uzorka. Isprani i ekstrahovani uzorci imali su iscrpljenje boje je blize netretiranim uzorcima, što je posledica uklanjanja kerijera iz vlakna.

Tabela 6. Eksperimentalni i sorpcioni parametri za različite tipove pređa

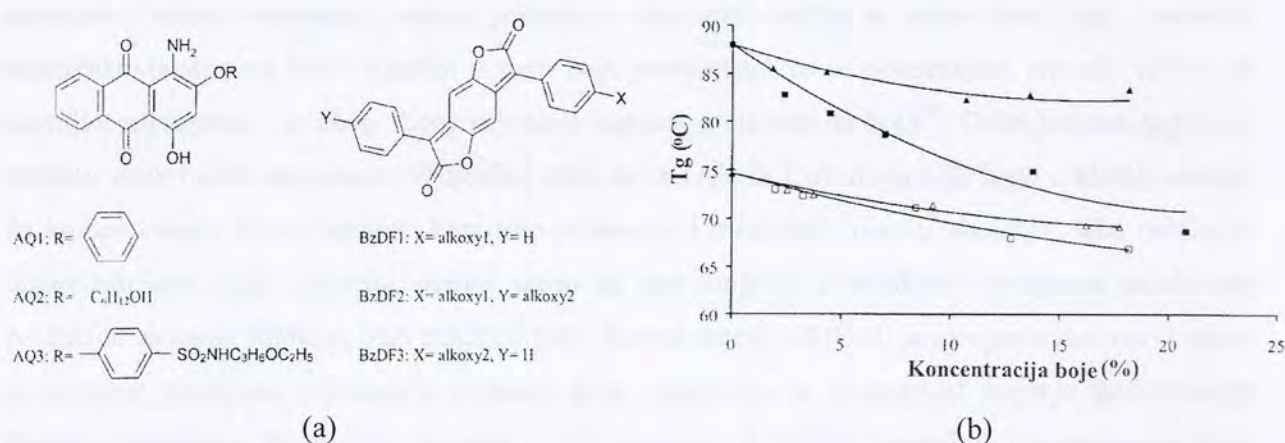
| Pređa | Parametri strukture | | | Sorpcioni parametri | |
|-----------|---------------------------------|---|-----------------|---------------------|--------------------|
| | $r \text{ (cm)} \times 10^{-3}$ | $A \text{ (cm}^2\text{/g)} \times 10^3$ | $X \text{ (%)}$ | $K_L \text{ (l/g)}$ | $S \text{ (g/kg)}$ |
| 0,22 dtex | 0,254 | 7,26 | 47 | 4,927 | 142,78 |
| 0,56 dtex | 0,375 | 4,21 | 44 | 3,976 | 146,98 |
| 1,46 dtex | 0,490 | 2,11 | 45 | 3,699 | 154,25 |

r-poluprečnik vlakna
A-aktivna površina
X- indeks kristalnosti

K_L -Lengmirova konstanta
S-vrednost zasićenja za Lengmirovu sorpciju

De Klerk i saradnici obimno su proučavali termičke karakteristike poliestarskih vlakana i njihov značaj za bojenje⁶⁵⁻⁶⁷. Pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) i modularne diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (MDSC) proučavane su temperature ostakljivanja (T_g) i topljenja (T_m) konvencionalnih i mikro poliestarskih vlakana i specifične toplote ostakljivanja i topljenja⁶⁵. Izmerena vrednost T_g za obe vrste vlakana bila je $\sim 110^\circ\text{C}$, a specifična toplota $\sim 0,20 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$. Uzorci tkanina od ovih vlakana bojeni su serijom antrahinonskih i benzodifuranonskih disperznih boja (slika 14 a) na temperaturi 130°C u toku 1 h i utvrđen je njihov uticaj na T_g poliestra (slika 14 b)⁶⁶. Kao što se vidi sa povećanjem koncentracije boje u poliestru, kod amorfno i polukristalnog uzorka smanjuje se T_g vlakna. Nadalje je utvrđeno da kada su uzorci bojeni u "slepom kupatilu" i benzodifuranonskim bojama nije došlo do promene u T_g , dok kod primene antrahinonskih boja uvek se smanjuje T_g . Ispitivanja kontrolnog i bojnih uzoraka pomoću difrakcije X zraka utvrđene su dimenzije kristala, zapreminski udeo kristalne frakcije i amorfna orijentacija. Bojenjem sa antrahinonskom bojom AQ1 smanjuje se amorfna orijentacija, dok bojenje

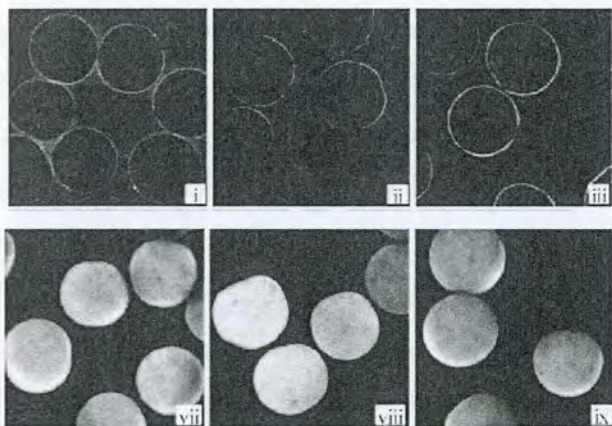
u "slepom kupatilu" i benzodifuranonskom bojom BzDF1 ne utiču na amorfnu orijentaciju, što znači da struktura boje ima značaja na plastifikaciju poliestra. Efekat plastifikacije bojama indukuje "autokatalitički" efekat čime se na svojevrsan način ubrzava proces bojenja. Ovo je potvrđeno ispitivanjem difuzije boja u vlakna pomoću konfokalne laserske skenirajuće mikroskopije (CLSM)⁶⁷. Snimci urađeni pomoću CLSM za uzorke bojene pri različitim temperaturama i vremenu bojenja jasno pokazuju da se antrahinonska boja (AQ1) i benzodifuranonska boja (BzDF1) pri nižim temperaturama i kraćim vremenima bojenja raspoređuju prstenasto u uskom površinskom sloju, i da sa povećanjem temperature boje sve više prodiru u unutrašnjost vlakna (slike 15 i 16). Dubina do koje prodiru boje u konvencionalna i mikro vlakna precizno je određena i na osnovu tih rezultata zaključeno je da difuzija antrahinonskih boja brže se odvija jer za kraće vreme potpuno penetriraju u PES vlakna. Ovakvi rezultati su u korelaciji sa efektima plastifikacije poliestra antrahinonskim bojama i smanjenim vrednostima za T_g što olakšava prodor boje u dubinu vlakna.



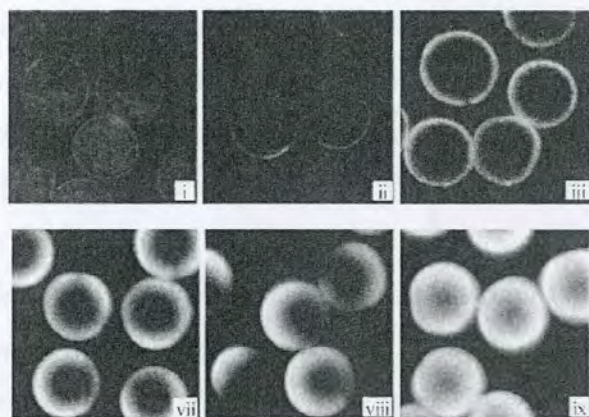
Slika 14. Struktura disperznih boja (a) i T_g poliestarskih uzoraka u zavisnosti od koncentracije boja:⁶⁶

(□) amorfni uzorak koji sadrži AQ1; (△) amorfni uzorak koji sadrži BzDF1; (■) polukristalni uzorak zagrevan na 100°C 24^h koji sadrži AQ1; (▲) polukristalni uzorak zagrevan na 100°C 24^h koji sadrži BzDF1

Tradicija bojenja poliestra od preko 50 godina je bojenje u kiselom medijumu pri pH ~5, i većina tržišnih boja u tom području ima optimalne osobine u pogledu iskorišćenosti i reprodukcije nijanse. Od pre nekoliko godina alkalno bojenje poliestarskih vlakana se proučava kao efikasna alternativa bojenju u kiselom rastvoru, kao postupak koji sprečava taloženje oligomera na površini materijala.



Slika 15. CLSM snimak PES konvencionalnih vlakana bojeni sa 8% AQ1 67⁶⁷: i-80°C; ii- 90 °C; iii-100 °C; vii-130 °C, 20'; viii-130 °C, 20'; ix-130 °C, 60'



Slika 16. CLSM snimak PES konvencionalnih vlakana bojeni sa 8% BzDF1⁶⁷: i-80°C; ii- 90 °C; iii-100 °C; vii-130 °C, 20'; viii-130 °C, 20'; ix-130 °C, 60'

Kao prednosti alkalnog bojenja navode se briljantnost obojenja, mekši, svilasti opip i kraći postupak. Osnovni nedostaci bojenja poliestra u alkalnom mediju su sužen izbor boja i problem reproduktivnosti tona boje. Razlike u tonu boje povećavaju se sa povećanjem tvrdoće vode i sa svetlijim nijansama i to zbog većeg prisustva katjona u odnosu na boju⁶⁸. Osim katjona koji čine tvrdoću vode i utiču na nijansu obojenja i teški metali (Fe ili Cu) mogu više nego u kiseloj sredini da kompleksiraju boju stvarajući hemijsko jedinjenje i menjajući nijansu obojenja. Iako redukcija disperznih boja boja u kiseloj sredini skoro da nije moguća, u alkalnom medijumu redukcionni potencijal zaostale šlihte na bazi celuloze (npr. karboksimetil celuloza) je mnogostruko veći i može da izazove paralelnu redukujuću reakciju boje. Ispitivana je mogućnost bojenja poliestarskih tkanina odabranim disperznim bojama u pH području 9–10^{69,70}. Intenzitet i postojanosti boja postignuti alkalnim bojenjem bili su približni intenzitetu boja pod kiselim uslovima. Osim toga, količina površinskih oligomera smanjena je za 30–40% a kapilarnost povećana za 26%.

Skoriji trend da se sintetička vlakna mešaju sa prirodnim radi kombinovanja prednosti obeju vlakana, i oštećenja prirodnih vlakana za vreme procesa bojenja smatra se kao vrlo ozbiljan problem usled visoke temperature, posebno kada se mešaju sa poliestrom. U tom kontekstu povećavaju se zahtevi za novim poliestarskim vlaknima koja se mogu bojiti na nižoj temperaturi. Zbog toga je ispitivana sposobnost bojenja tzv. lako bojivog poliestarskog vlakna (EDP) koje se proizvodi polimerizacijom tereftalne kiseline sa smešom polietilen glikola i normalnog etilen glikola, i politrimetilen tereftalatnog vlakna (PTT) koje se proizvodi polimerizovanjem tereftalne

kiseline sa 1,3-propandiolom da bi se povećala pokretljivost i fleksibilnost molekulskih lanaca polimera i da se olakša prodor boje u vlakno. Osobine bojenja EDP-a i PTT-a ispitivane su preko termodinamičkih i kinetičkih karakteristika upoređenih sa onim za konvencionalno polietilen tereftalatno (PET) vlakno⁷¹. Standardni afiniteti za EDP i PTT bili su malo veći nego za PET, što znači da boja ima veću tendenciju da se iz rastvora kreće prema EDP i PTT nego prema PET. Brzina difuzije u EDP i PTT bila je veća nego u PET, što je objašnjeno fleksibilnijom strukturom njihovih polimernih lanaca tako da se lakše stvara slobodna zapremina koju molekuli boje ispunjavaju. U tabeli 7 date su vrednosti koeficijenta difuzije i aktivacione energije difuzije za ispitivana vlakna u temperaturnom intervalu 90–130°C.

Tabela 7. Koeficijenti difuzije (D_T) i aktivaciona energija difuzije (E_D) za C.I. Disperse Violet 1 i EDP, PTT i PET poliestarska vlakna

| Temperatura, °C | D_T (cm ² /s) × 10 ⁻⁹ | | |
|--------------------|---|------|-------|
| | EDP | PTT | PET |
| 90 | 0,87 | 1,09 | 0,02 |
| 110 | 3,21 | 1,17 | 0,72 |
| 130 | 1,42 | 3,57 | 12,5 |
| E_D (KJ/mol) | 135,6 | 84,8 | 194,0 |

Za poliestarska vlakna kako se temperatura povećava koeficijenti difuzije se takođe povećavaju, što pokazuje da se pokretljivost polimernih lanaca jako povećava sa povećanjem temperature. Aktivaciona energija za EDP i PTT niža je nego za PET, što se može shvatiti da je temperatura bojenja manje važna za ova vlakna, u odnosu na konvencionalno PET vlakno.

2. BOJENJE MEŠAVINA

Proizvodnja tekstilnih materijala na bazi mešavina različitih vrsta vlakana uslovljena je iz više razloga: ekonomski, modni, higijenski i drugi. Budući da različita tekstilna vlakna imaju različita svojstva moguće je kombinovanjem vlakana dobiti proizvod čija svojstva su kombinacija svojstava upotrebljenih vlakana. U najvećem broju slučajeva tekstilni materijali mešovito sastava su binarne mešavine sa jednim prirodnim i jednim hemijskim vlaknom. U takvim mešavinama dobre osobine sintetičkih vlakana - velika jačina, dobra stabilnost forme, lako pranje i dr., mogu se kombinovati sa poželjnim osobinama prirodnih vlakana – dobar opip, hidrofilnost, malo naelektrisanje i drugo. Zavisno od vrste vlakana koja ulaze u mešavinu i njihovog međusobnog odnosa može se postići poželjni kvalitet proizvoda.

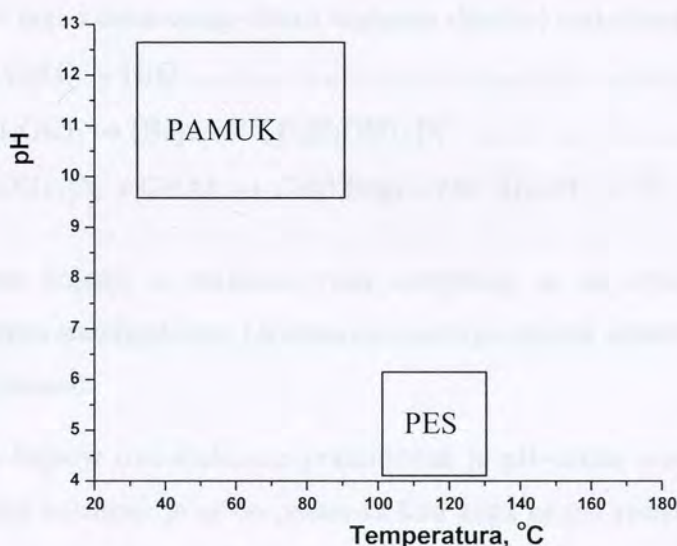
Fiziološki razlozi imaju uticaja na upotrebu proizvoda od 100% sintetičkih vlakana. Ovi proizvodi kada se koriste za odevne svrhe ispoljavaju svoje nedostatke jer se zbog velikog naelektrisanja pripijaju uz kožu, adsorbuju malu količinu znoja zbog hidrofobnog karaktera i imaju "hladan" opip. Međutim, mešanjem sa prirodnim vlaknima ove loše osobine mogu se smanjiti na najmanju meru.

2.1. BOJENJE MEŠAVINE POLIESTAR/PAMUK

Mešavina od poliestra i pamuka su najpopularnije u odevnoj industriji zbog nadopunjavajućih svojstava ovih vlakana⁷². Mešavina od poliestra i pamuka, koja se lako neguje koristi se za izradu tkanina za mušku i žensku odeću, košulje, sportsku odeću, uniforme, mantile, posteljinu i stolnjake. Prema literaturnim podacima 90% radne odeće u Evropi proizvodi se od mešavine PES/pamuk, jer takve tkanine su znatno stabilnije na pranje, tj. izdrže tri puta veći broj pranja u odnosu na tkanine od pamuka⁷³. U mešavini poliestar/pamuk poliestar se odlikuje velikom jačinom, mogućnošću termičkog stabilizovanja, odličnim ponašanjem prilikom nege, ujednačenim kvalitetom, ali ima i nedostatke u smislu slabe adsorpcije vlage, pojave statičkog naelektrisanja, jake tendencije zaprljanja uljnim nečistoćama itd. Prirodna komponenta – pamuk odlikuje se velikom sposobnošću adsorpcije i otpuštanja vlage, tako da daje nezamenljiva svojstva komfora tekstilnom materijalu ali ima i slabija mehanička svojstva od sintetičkih vlakana. Kada se poliestar i pamuk nađu u mešavini kombinacija njihovih svojstava daje poboljšani ukupni kvalitet materijala.

Bojenje ove mešavine dugo je i skupo zbog primene različitih klasa boja koje zahtevaju različite uslove bojenja za svaku komponentu u mešavini (slika 17). Kao što se vidi uslovi bojenja pamuka i

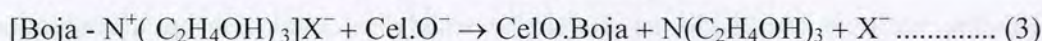
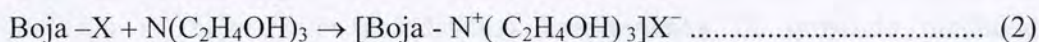
poliestra se veoma razlikuju, jer se područja za temperaturu i pH kupatila ni minimalno ne podudaraju. Zbog toga je u praktičnom bojenju neophodno bojiti svaku komponentu u zasebnom kupatilu (dvobanjsko bojenje) ili u jednom kupatilu prema dvostepenom postupku, regulacijom tehnoloških parametara bojenja prema pojedinačnim komponentama. Nedostatak dvobanjskih i dvostepenih metoda koje zahtevaju dugo vreme i puno rada, ogleda se i u nemogućnosti korišćenja temperaturnog područja kod zagrevanja prilikom bojenja poliestra disperznim bojama kao idealnog područja za fiksiranje reaktivnih boja, i u nedovoljnoj stabilnosti velikog broja disperznih boja u alkalnom kupatilu neophodnom za fiksiranje reaktivnih boja za pamuk. Ove karakteristike kod primene dve klase boja za bojenje mešavine PES/pamuk ugrožavaju reproduktivnost obojenja i predstavljaju veliki tehničko-tehnološki nedostatak, koji se najbolje može prevazići upotrebom jedne boje.



Slika 17. Opšti uslovi bojenja pamuka i poliestra

Konvencionalni postupak dvobanjskog bojenja mešavine PES/pamuk kombinacijom disperznih i reaktivnih boja zbog neekonomičnosti je u praksi zamenjen tzv. selektivnom metodom, po kojoj se najpre boji PES vlakno na 130°C a zatim kada se temperatura rastvora snizi na 80°C (npr. za Procion H-E) ili 50°C (npr. za Levafix E/EA boje) dodaju se boja i so u porcijama radi iscrpljenja boje. Pošto se doda alkalija i fiksira boja ispusti se rastvor, a zatim se materijal obrađuje u sapunskom rastvoru i završno ispira.

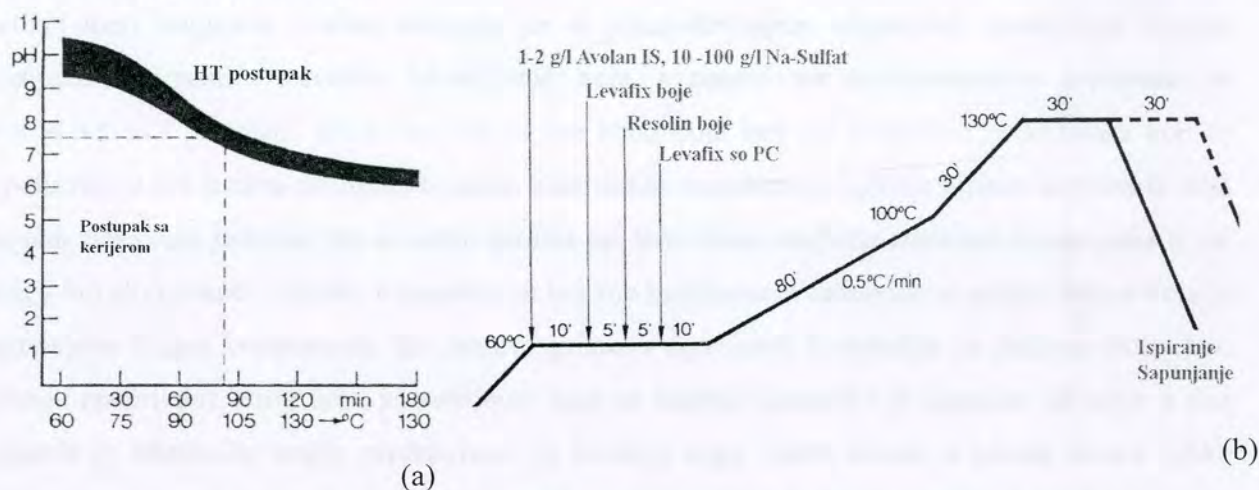
U novije vreme razvijeni su asortimani disperznih boja postojani u alkalnim uslovima koji omogućuju bojenje mešavine poliestar/pamuk prema jednobanjskom-jednostepenom postupku. Švajcarska firma Bezema preporučuje bojenje na 120°C u toku 15 min. u rastvoru koji sadrži egalizator, sredstvo za regulaciju pH i Glauberovu so⁷⁴. Prednosti jednobanjskog jednostepenog bojenja mešavine PES/pamuk ispitivane su bojenjem u alkalnoj sredini kombinacijom disperznih boja pogodnih za bojenje u alkalnoj sredini (Dianix AD) i reaktivnih boja za pamuk (Procion HE)⁷⁵. Intenzitet (K/S) i postojanost boje za odabranu kombinaciju reaktivne i disperzne boje zavise od molekulske mase, hemijske strukture, stepena agregacije i aglomeracije, rastvorljivosti, afiniteta boja, migracione moći i dodatka pomoćnih sredstava za bojenje. Rastvoru za bojenje osim dispergatora, kvasioca i sekvestranata dodavan je i trietanolamin (0,5%) koji ima pozitivan uticaj na kvašljivost i bubrenje poliestarskog i pamučnog vlakna, poboljšavajući uslove za adsorpciju i difuziju boja u strukturu vlakna. Na taj način trietanolamin se može smatrati i izvor povećanja sadejstva reaktivnih boja i celuloznog vlakna saglasno sledećoj reakcionoj šemi:



Na osnovu rezultata bojenja u zaključku rada konstatuje se da smanjenje zapremine rastvora udruženo sa pogodnim stabilizatorom i trietanolaminom povećava iskorišćenje boja uz zadržavanje visokih nivoa postojanosti.

Kao mogućnost za bojenje ove mešavine prezentovan je pH–klizni postupak od strane Nemačke firme Bayer⁷⁶. Klizni postupak je all-in postupak kod koga se pH rastvora za bojenje, koji sadrži disperzne Resolin, reaktivne Levafix boje, elektolit, dispergator (Avolan IS) i regulator pH (Levafix so PC), u toku zagrevanja pomera od slabo alkalne pH vrednosti do slabo kisele pH vrednosti. Za izbor disperznih boja važi uslov što manje zaprljanje celuloznog vlakna i stabilnost disperzije u prisustvu velikih količina elektrolita koje zahtevaju reaktivne boje, u temperaturnom području 60–130°C. Promena pH u jednobanjskom kliznom postupku prikazana je na slici 18. Obzirom da klizni pH postupak kao all-in postupak radi sa visokom količinom elektrolita, neophodno je duže vreme za migriranje boja. Nakon dodatka Levafix soli PC sledi fiksiranje reaktivne boje, koje se završava na temperaturi ključanja. Disperzna boja se u toku ove faze ravnomerno raspoređi na materijalu i

najpre se adsorbuje na pamuku zbog visokog sadržaja elektrolita u rastvoru. Prelaz sa celuloznog na PES vlakno započinje od 80°C.



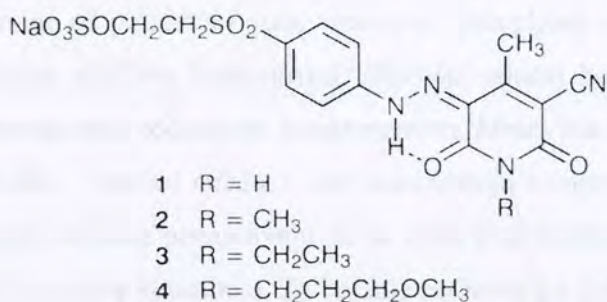
Slika 18. Promena pH (a) i profil bojenja (b) kod jednobanjskog pH kliznog bojenja mešavine

Da bi se postupak bojenja mešavine PES/pamuk tehnološki pojednostavio, u novije vreme, sintetizuju se boje novih kolorističkih karakteristika ili sprovode predhodne obrade koje poboljšavaju afinitet boja za vlakna. Nedavno su objavljeni rezultati jednobanjskog bojenja mešavine PES/pamuk u kome su korišćene reaktivne i alkalno obezbojavajuće azo disperzne boje koje imaju fluorsulfonil grupu, tako da u alkalnim uslovima hidrolizuju iz vodonerastvornog oblika sa afinitetom za PES u rastvorni oblik koji nema afiniteta za poliestar⁷⁷. Kombinacijom navedenih boja prema profilu za HT postupak bojenja gde se nakon 130°C rastvor hladi na 80°C kada se dodaje Na_2CO_3 (20 g/dm³) radi fiksiranja reaktivne boje za pamuk, paralelno sa fiksiranjem reaktivne boje dolazi i do hidrolize zaostale disperzne boje u rastvoru (40–90%), tako da se svaki suvišak koji zaprlja pamuk uklanja ispiranjem.

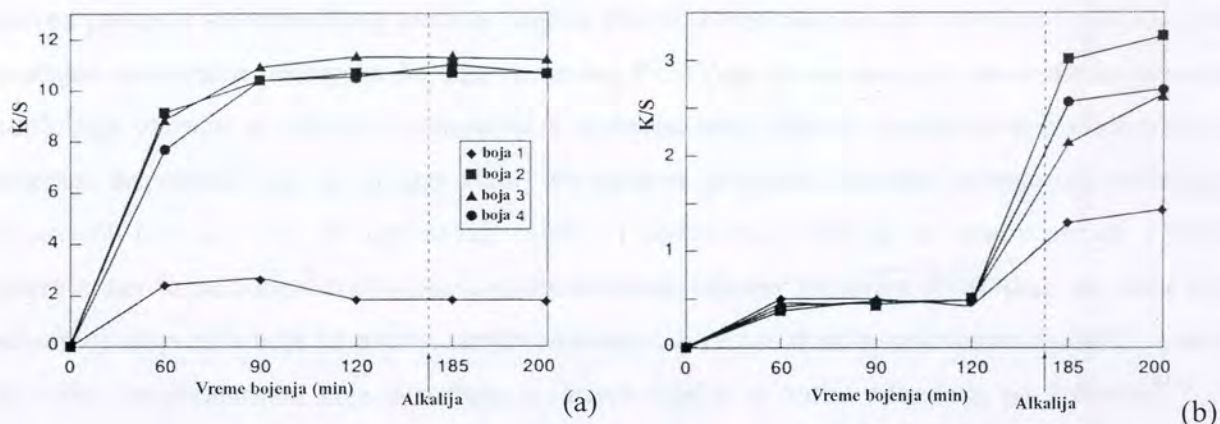
Tragom ovog pristupa ispitan je i uticaj natrijum edata (SE) na alkalno bojenje mešavine poliestar/pamuk⁷⁸. Bojenjem u prisustvu SE dovelo je do smanjenja iscrpljenja i totalnog fiksiranja reaktivne boje na pamuku u obimu koji nije bio zavistan od koncentracije SE i profila bojenja, dok kod poliestra dodatak SE ne utiče na intenzitet boje. Rezultati postignuti na mešavini su u korelaciji sa rezultatima za pamuk, tj. uglavnom su K/S bile niže u odnosu na kontrolni uzorak koji je bojen klasično dvobanjski, najpre PES (na 130°C) a zatim pamuk (60/80°C).

Predhodna grupa postupaka bazira na primeni dve klase boja prilagođenih za individualno bojenje komponentata u mešavini, koji se tradicionalno koristi u industrijskoj praksi. Bojenje na takav način u velikoj meri osigurava kvalitet obojenja jer se prilagođavanjem tehnoloških parametara bojenja komponentata postiže zavidno iskorišćenje boja a tonovi na komponentama mešavine su reproduktivni i postojani. Međutim, rad sa dve klase boja ima niz praktičnih nedostataka koji se ispoljavaju u svi fazama postupka bojenja. Kod izrade recepture za bojenje nijanse korišćenih boja moraju biti skoro jednake, što se teško postiže jer boje imaju različitu strukturu hromogena tj. ne mogu biti ekvivalenti. Takođe, u kupatilu za bojenje komponente mešavine se prljaju bojom koja je namenjena drugoj komponenti, što zahteva primenu agresivnih hemikalija za skidanje boja (tzv. čišenje materijala), zbog čega je asortiman boja za bojenje mešavina je smanjen. Bojenje u dva kupatila je tehnološki manje produktivno jer iziskuje dugo vreme obrade a takođe stvara velike količine zaprljanih otpadnih voda. Zbog toga je imperativ u bojenju tekstila mešovitog sastava primena jedne klase boje za bojenje obeju komponentata, i u tom smislu u literaturi se promovišu primena novih klasa boja i modifikacija površine vlakana radi simultanog bojenja komponentata jednom bojom.

Interesantan je pokušaj simultanog bojenja pamuka i poliestra jednom klasom boja primenom reaktivnih disperznih boja koje pod određenim uslovima imaju supstantivnost i prema poliestru i prema pamuku⁷⁹. Ove boje imaju sulfatoetilsulfonil grupu (slika 19) i pri pH 5 ispoljavaju karakteristike disperzne boje i pretežno se raspoređuju na PES vlaknu (slika 20 a). Kada se temperatura sa 130°C snizi na 60°C i doda Na₂CO₃ (20 g/dm³), sulfatoetilsulfonil grupa se konvertuje u reaktivnu vinilsulfonsku grupu, tako da se boja veže za pamuk (slika 20 b).



Slika 19. Struktura reaktivnih disperznih boja



Slika 20. Intenzitet reaktivnih disperznih boja na poliestru (a) i pamuku (b) u režimu simultanog bojenja

Kao potpuno nov pristup u bojenju mešavine poliestar/pamuk Walawska i saradnici predlažu predhodnu obradu biopolimerom hitozanom, uz kasnije bojenje direktnom bojom⁸⁰. Uzorci poliestarskih i pamučno-poliestarskih tkanina, nakon alkalnog predtretmana natrijum hidroksidom (30 min. na 98°C, $c=10, 20, 30 \text{ g/dm}^3$) i obrade hitozanom (0,1–1,5%), bojani su direktnim Solofenil bojama na 95°C. Prema dobijenim rezultatima alkalni predtretman prouzrokuje blagi porast u intenzitetu nijanse. Takođe, alkalni predtretman utiče na veliku adheziju hitozana za površinu vlakana. Razlika u boji između kontrolnih i uzoraka tretiranih hitozanom raste sa povećanjem količine deponovanog hitozana, što je navelo autore na zaključak da je moguće bojiti poliestarske i pamučno-poliestarske tkanine direktnom bojom nakon obrade hitozanom.

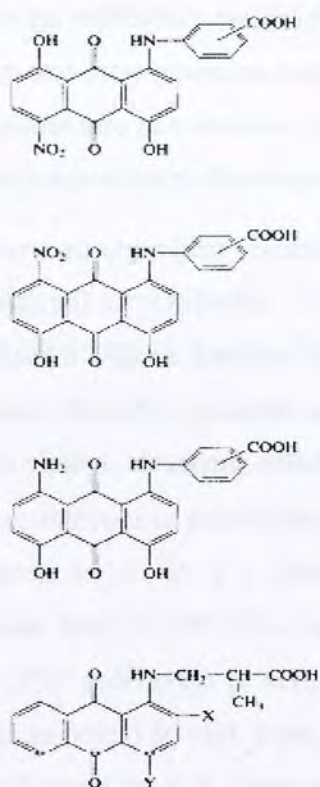
2.2. BOJENJE MEŠAVINE POLIESTAR/VUNA

Mešavine od poliestra i vune veoma su zastupljene u proizvodnji tkanina u vunarskoj industriji sa različitim učešćem komponenti. Najčešći odnosi koji se sreću u praksi su 55/45% i 70/30% sa poliestrom kao većinskom komponentom. Mešavina od poliestra i vune koristi se za izradu tkanina za mušku i žensku odeću, i ima superiornija svojstva od tkanina od čiste vune. Velike razlike u strukturi vlakana primoravaju da se uvek ova mešavina vlakana boji tako što se za svako vlakno koristi posebna klasa boja. Za bojenje poliestra isključivo se koriste disperzne boje a za vunu kisele i 2:1 metalkompleksne boje. Mešavina vuna/poliestar boji se diskontinuiranom metodom prema dva moguća postupka: dvobanjski – kada se prvo boji poliestar a zatim vuna u svežem kupatilu, i jednobanjski – kada se obe komponente boje u jednom kupatilu. Ušteda vremena i troškova je

glavna prednost jednobanjskog procesa, koji se obično koristi za bojenje u svetlim tonovima. Dva značajna nedostatka postupaka bojenja mešavine PES/Vuna kombinacijom dve klase boja su što udeli boja variraju sa udelom komponenti u mešavini zbog čega je komplikovano nijansiranje, i sklonost disperznih boja da "prljaju vunu" što zahteva obavezni naknadni tretman radi uklanjanja disperznih boja sa vune, jer ugrožavaju nijansu i postojanost obojenja na mokre obrade i trenje. Interesantan je podatak istraživanja konvencionalnog bojenja mešavine PES/vuna, da vuna brzo adsorbuje disperzne boje na niskim temperaturama, tako da se dostiže maksimum na 90°C, a da se na višim temperaturama boje desorbuju u rastvor odakle se zatim adsorbuju na poliestar^{81,82}. U standardnom postupku bojenja neophodno je napraviti kompromis za temperaturu bojenja, jer se poliestar boji na 120–135°C, temperature koje vuna teško podnosi, i zbog toga je neophodno bojiti na 105–106 °C i koristiti kerijere.

Dobra postojanost i čistoća nijanse obojenja pri bojenju ovog dvokomponentnog sistema može se postići ako se pre mešanja svaka komponenta posebno boji kao slobodno vlakno (u masi) ili češljana traka, što se često upražnjava u industrijskoj praksi kada ne postoji adekvatna oprema za komadno bojenje. Vunene i poluvunene tkanine mogu se proizvoditi prema vlačenom ili češljanom postupku, što utiče na oblik u kome će se materijal bojiti. U proizvodnji tkanina po vlačenom postupku obe komponente se boje posebno u obliku slobodnog vlakna, a zatim se pre vlačanja vrši mešanje obojenih komponenti. Bojenje se izvodi u HT aparatima sa cirkulacionom pumpom za pokretanje rastvora koji obezbeđuju uslove za bojenje PES-a na povišenom pritisku i temperaturi od 130°C. U proizvodnji tkanina po češljanom postupku u zavisnosti od opremljenosti bojačnice komponente se boje odvojeno u obliku češljane trake ili se vrši diskontinuirano bojenje komada u kadi sa vitlom ili Džet uređaju koji mogu da rade na temperaturi iznad 100°C. Kada se boje češljane trake (posle prvog češljanja) mešanje komponenti sprovodi se na mašini za liziranje i nastavlja tokom predpredenja (razvlačenje više puta i drugo češljanje).

Očigledan put za eliminaciju navedenih nedostataka bojenja kombinacijom dve klase boja je razvoj boje sa afinitetom za oba vlakna ili modifikacija poliestra radi poboljšanja njegovog afiniteta za boje za vunu. Chao i Lin su pristupili sintezi asortimana disperznih boja sa karboksilnom grupom i ispitivali bojivost i osobine postojanosti na vunanim, poliestarskim i tkaninama od mešavine poliestar/vuna^{83,84}. Konvencionalnim metodama oni su sintetizovali veći broj karboksi antrahinonskih disperznih boja (slika 21).



Slika 21. Struktura karboksinskih antrahinonskih boja

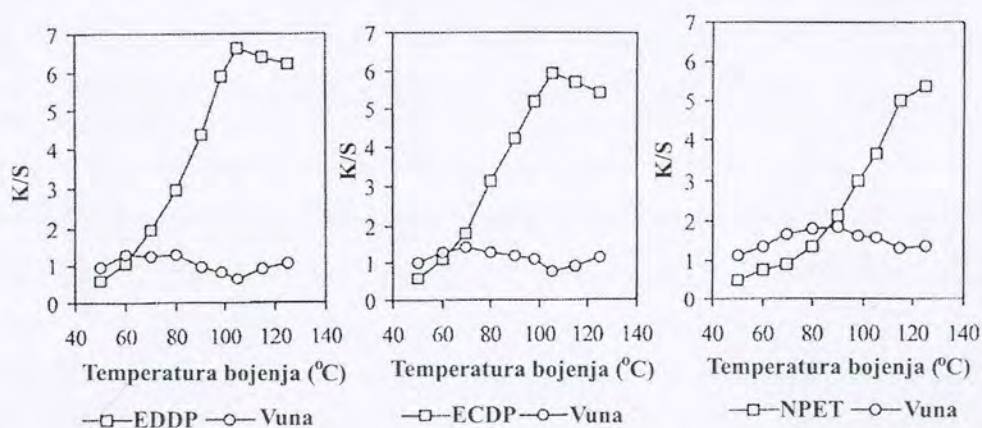
Bojenje vunene tkanine sintetizovanim bojama izvedeno je na 100°C, pri pH 5–5,5 i razmeru kupatila 1:50 u toku 1 h. Tkanine od čistog poliestra i mešavine PES/vuna (55/45) bojene su pod istim uslovima uz dodatak difenilnog kerijera⁸³. Nakon ekstrakcije boja sa uzoraka pomoću rastvarača DMF (za PES) i DMF/mravlja kiselina 9:1, (za PES i PES/vuna) određena je koncentracija boja na uzorcima. Na uzorcima tkanina od čistog poliestra koncentracija boja iznosila je od 3–8 g/kg, čistoj vuni 4,5–7,7 g/kg i mešavini 3,8–7,7 g/kg. Upoređujući strukturu i iskorišćenje boja nakon bojenja zapaženo je da boje sa o-karboksilnom grupom imaju manje iscrpljenje na poliestarskim tkaninama nego boje sa m- i p-karboksilnom grupom. Ovo može da potiče od interakcije karboksilne grupe sa antrahinonskim jezgrom boje, čime se sprečavaju uspostavljanje intermolekulskih vodoničnih veza između akrilamino i karboksilnih grupa boja i estarskih grupa vlakna.

Na uzorcima vunene tkanine boje sa m-karboksi grupom imale su veće iscrpljenje nego boje sa p- i o- karboksi grupom. Iscrpljenje svih boja na tkaninama od mešavine bilo je između vrednosti za vunene i poliestarske tkanine.

Uticao karboksilne grupe na bojivost poliestra, vune i njihove mešavine (55/45) ispitan je i na asortimanu od 27 monoazo boja⁸⁴. Sve boje iz osam grupa daju ujednačeno obojenje na poliestru, vuni i mešavini PES/vuna. Boje sa o-karboksilnom grupom imaju niže iscrpljenje boje na poliestarskim tkaninama nego boje sa m- ili p-karboksilnom grupom. Povećanje iscrpljenja boje ukazuje da boje sa većom hidrofobnošću i manjom molekulskom masom imaju veću supstantivnost u odnosu na druge boje, verovatno iz razloga što lakše prodiru u vlakno. Trend koji je primećen kod poliestra ponovljen je i na vunanim i tkaninama od mešavine, tj. boje sa o-karboksilnom grupom imaju manje iscrpljenje od boja sa m- i p-karboksilnim grupama. U zaključku rada autori su odabrali boje koje poliestarske i vunene tkanine boje u približnim nijansama.

Mešavina poliestar/vuna (55/45) i čista vuna bojani su disperznim azo bojama koje sadrže dve epoksi reaktivne grupe, na temperaturi ključanja i uz dodatak kerijera⁸⁵. Iscrpljenje boja na vunanim tkaninama bilo je u širokom rasponu od 25 do 95%, a postojanosti na pranje uvek su bile 4–5. Na bojenim uzorcima mešovito g sastava takođe su dobiveni visoki nivoi postojanosti.

Nedavno su objavljeni rezultati bojenja mešavine vuna/modifikovana poliestarska vlakna, i isti su upoređivani sa rezultatima bojenja mešavine vuna/nemodifikovani poliestar⁸⁶. Kao modifikovana polietarska vlakna korišćen je lako disperzno bojivi poliestar (EDDP) i lako katjonski bojivi poliestar (ECDP) – poliestri sa većom fleksibilnošću i pokretljivošću makromolekula radi prodora boje u vlakno. Navedena vlakna podužne mase 3,3 dtex kao i normalni poliestar (NPET) bojani su u jednom rastvoru sa australijskom vunom finoće 21 μm u odnosu 50:50. Za bojenje su korišćene dve disperzne boje i to: C.I. Disperse Blue 56 (DB 56) – boja sa malom energijom bojenja i C.I. Disperse Blue 79 (DB 79) – boja sa velikom energijom bojenja. Kupatilo za bojenje osim disperzne boje (1%) sadržavalo je kerijer Lewegal PEW i dispergator Lyocol DA. Na zadatoj temperaturi uzorci su bojani 80 min, a ista je postizana polazeći od 60°C brzinom zagrevanja 1 °C/min. Na slici 22 prikazane su K/S vrednosti za poliestarska vlakna i vunu bojenim sa DB 56 pri različitim temperaturama.



Slika 22. Intenzitet boje (DB 56) na poliestrima i obojenost vune u zavisnosti od temperature bojenja

Intenzitet boje na poliestarskim vlaknima je višestruko veći u odnosu na vunu, kod koje je efekat povećanja temperature zanemarljiv. Nagli rast K/S vrednosti za EDDP i ECDP vlakna dešava se u oblasti 70–98°C, a za NPET od 105–115°C. Kod uzoraka koji su bojani bojom velike energije bojenja sa povećanjem temperature koncentracija boje na sva tri poliestarska vlakna monotono se

povećava sa povećanjem temperature kao i obojenost vune, stim da je najveća dubina boje na vuni postignuta na uzorcima bojenim sa NPET. Maksimalni intenzitet boje na EDDP i ECDP postignut je na temperaturama većim za 10°C u odnosu na boju sa malom energijom bojenja, zbog "robustnosti" molekula boje sa velikom energijom bojenja. Brzina bojenja EDDP i ECDP veća je od NPET jer ova vlakna imaju nižu temperaturu ostakljivanja i na nižim temperaturama više upijaju boju, i ova razlika dolazi više do izražaja kada se koriste boje većih molekula. Nezavisno od energije bojenja intenzitet boje na poliestarskom vlaknu višestruko je veći u odnosu na vunu.

Osim navedenih proučavanja u literaturi ne postoje drugi izveštaji o novim postupcima bojenja mešavine PES/Vuna.

3. NOVE MOGUĆNOSTI ZA POBOLJŠANJE BOJENJA MEŠAVINA NA BAZI MODIFIKOVANJA POVRŠINE VLAKANA

Hemija i morfologija površine vlakana igra suštinsku ulogu u obradi tekstilnih materijala u tečnim sredinama. Svako tekstilno vlakno ima određene funkcionalne grupe na površini kao i određenu strukturu površine tako da vlakna ispoljavaju hidrofilna ili hidrofobna površinska svojstva i imaju različitu pristupačnost za interakciju sa bojama. Opšta karakteristika mikrostrukture hemijskih vlakana je bolja sredenost tankog površinskog sloja u odnosu na unutrašnje slojeve u jezgru i nepovoljno utiče na adsorpciju i difuziju boja u strukturu vlakana. Takođe, mali broj polarnih površinskih grupa poliestra ne samo da utiče da površina bude izrazito hidrofobna već i inertna prema bojama koje disosuju u kupatilu za bojenje. Modifikovanjem površine vlakana može se povećati aktivna površina i broj funkcionalnih grupa sa afinitetom za boje, što u postupku bojenja povećava vrednost ravnotežne sorpcije boja. Modifikovanje površine može biti fizičko i hemijsko. Fizičko modifikovanje vlakana dovodi do promena u strukturi površine vlakana, dok u hemijskom modifikovanju dolazi do hemijskih reakcija koje dovode do destrukcije molekulskog lanca, međumolekulskog povezivanja ili ugradnje novih funkcionalnih grupa. Hemijske promene na površini mogu biti inicirane hemijskim agensom ili fizičkom obradom poput UV radijacije, tretmana ozonom ili plazma obradom. Aktiviranje površine fizičkom ili hemijskom obradom i/ili oblaganje hemijskim sredstvima obogaćuje površinu vlakana polarnim grupama i smanjuje zeta potencijal, povećava sorpciju vlage i intenzitet boje na vlaknima⁸⁷⁻⁹⁴.

Hidrofilizacija poliestra ugradnjom polarnih grupa sa kiseonikom u strukturu makromolekula može da promeni ukupno ponašanje poliestra. Tako npr. poliestar se obično boji na temperaturi oko 130°C, što je ograničenje kada su u pitanju proizvodi mešoviteg sastava sa termički nedovoljno otpornim vlaknima ili bojama. Hemijsko modifikovanje koje bi omogućilo bojenje PES-a na 100°C ili niže dovelo bi do mogućnosti simultanog bojenja poliestra u binarnim mešavinama sa prirodnim vlaknima i eventualnu primenu boja sa niskom termičkom otpornošću, npr. rekativnih boja. Sa druge strane diskomfornost sintetičkih tkanina usled fiziološke neudobnosti izazvane lošim termoizolacionim i hidrofornim osobinama mogla bi se minimizirati promenom hemijskog sastava polimera, ali ne u masi već samo u površinskom sloju tako da se poveća kapilarnost. U tom smislu interesanti su efekti alkalne hidrolize u pogledu povećanja količine grupa sa kiseonikom.

Takođe, pogodne obrade plazmom se sve više koriste kao ekološki suvi procesi za modifikovanje mnogih osobina poliestra kao što su adhezija, kvašljivost, sposobnost bojenja i biokompatibilnost

da bi se prilagodili specifičnim potrebama. Obrada plazmom izaziva fizičke i hemijske promene površine vlakana preko nekoliko istovremenih procesa, koji zavise od vrste plazme i uslova rada, kao što su uklanjanje organskih zaprljanja – čišćenje, nagrizanje i površinsko formiranje novih hemijskih grupa do dubine od nekoliko desetina nanometara.

Biopolimer hitozan takođe je komercijalno interesantan proizvod za obradu tekstila radi poboljšanja osobina bojenja, jer on ima jedinstvenu strukturu i afinitet za više klasa boja uključujući disperzne, direktne, reaktivne, kisele, redukcionne i naftole⁹⁵. Kapacitet i brzina sorpcije boja zavisi od temperature i pH vrednosti. U slabo kiselim uslovima (pH 6,5) amino grupe su samo delimično protonizovane i kapacitet sorpcije anjonskih boja nije veliki. Povećanjem kiselosti broj katjonskih grupa na hitozanu se povećava a time i kapacitet vezivanja anjonskih boja.

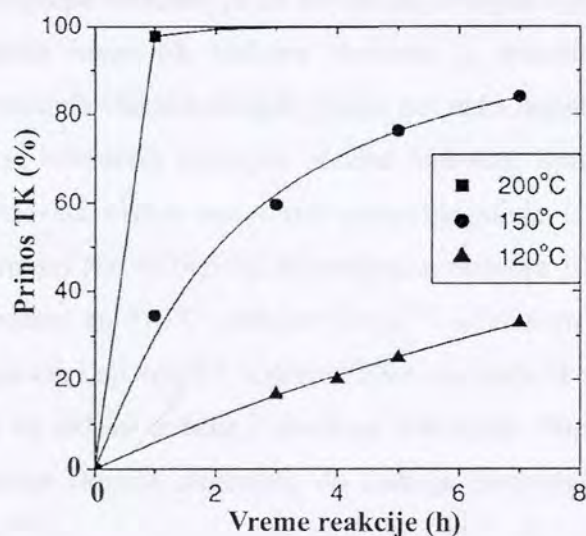
Na narednim stranama dat je sadržajan pregled dosadašnjih radova u primeni postupaka modifikovanja tekstilnih vlakana radi povećanja hidrofilitnosti, sposobnosti bojenja i kvaliteta završne obrade.

3. 1. MODIFIKOVANJE POLIESTRA ALKALNOM HIDROLIZOM

Estetski izgled, opip i udobnost nekog tekstilnog materijala vrlo često određuje njegovu namenu u odevne svrhe, i upravo u tim svojstvima postoje razlike između prirodnih i sintetičkih materijala. U poslednje vreme nastoji se da se postojećim sintetičkim vlaknima fizičkim i hemijskim modifikacijama poboljšaju eksploataciona svojstva. Iako se razvijaju poliestarska vlakna poboljšane bojivosti, modifikacija i regulacija površinskih osobina konvencionalnih poliestarskih vlakana je istraživačka tema današnjeg interesovanja, zbog širokog opsega primene. Potreba da se kontrolišu površinske karakteristike poliestra (hidrofilnost, sadržaj oligomera, biokompatibilnost i dr.) potiču od specifičnih zahteva za datu primenu i za sada se intenzivno proučavaju više postupaka sa ovim ciljem. Alkalna hidroliza poliestarskih tkanina jedan je od mogućih načina modifikovanja poliestra sa ciljem poboljšanja osobina komfora i udobnosti. Alkalno obrađena tkanina ima bolji estetski izgled i pad, prijatan opip, udobna je i vrlo slična svili⁹⁶. Osim ovih primarnih efekata obrađeni materijali manje su skloni pilingu, imaju veću otpornost na prljanje i bolja hidrofilna svojstva.

Uprkos tome što je alkalna hidroliza poliestra kao reakcija poznata nekoliko desetina godina njena kinetika i mehanizam nisu dobro proučeni. Smatra se da je reakcija alkalija sa poliestrom tipična topohemijska reakcija koja se odvija tako što alkalije deluju na površinske slojeve vlakna kada nastaje gubitak mase, promena površinske topografije i stvaranje novih grupa koje sadrže kiseonik.

Početa ispitivanja kinetike i termodinamike depolimerizacije poliestra bila su usredsređena na odnos između stanja reakcije i postignutog gubitka mase, kao i određivanje prirode i obima promena postignutih hidrolizom. Mehanizam i kinetiku hidrolize poliestarske tkanine proučavao je Lata⁹⁷. On je identifikovao dva mehanizma razgradnje. Prema prvom mehanizmu sa polimernim molekulom reaguje jedan hidroksilni jon, dok prema drugom mehanizmu dva hidroksilna jona istovremeno napadaju jedan polimerni lanac na izvesnoj udaljenosti jedan od drugog tako da se segment lanca sa malom molekulskom masom uklanja kao jedna jedinica što dovodi do gubitka mase polimera. Zatim, kada po jednom od dva opisana mehanizma započne kidanje polimernog molekula, može započeti hidroliza već pokidanog lanca do monomernih jedinica tereftalne kiseline i etilen glikola. Proučavanjem saponifikacije poliestra na 99°C u rastvoru NaOH nađeno je da energija aktivacije i Arenijusova konstanta imaju vrednosti 59,71 kJ/g i $8,325 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$, respektivno⁹⁸. Takođe je određena i vrednost konstante brzine reakcije depolimerizacije K od $2,59 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Konverziju polietilen tereftalata do tereftalne kiseline u autoklavu u vodenom rastvoru NaOH proučavao je Krayanidis sa saradnicima⁹⁹. Oni su izračunali vrednost energije aktivacije od 99 kJ/mol i procentualni prinos tereftalne kiseline (TK) u zavisnosti od temperature i reakcionog vremena (slika 23).



Slika 23. Uticaj temperature na procenat prinosa TK, za koncentraciju NaOH 1,125 M

Na bazi koncepta površinske reakcije razvijen je teorijski model za opisivanje kinetike rastvaranja poliestarskog vlakna u alkalnim rastvorima¹⁰⁰. Na osnovu jednačina za pretpostavljeni red reakcije (0, 1 i 2) izveden je opšti izraz za svaki red reakcije. Praktična provera teorijskog modela sprovedena je praćenjem kinetike rastvaranja komercijalne poliestarske tkanine na 100°C. Promena količine poliestra izračunavana je iz gubitka mase i dovedena je u vezu sa količinom (u molovima) utrošenih hidroksilnih jona.

Rezultati su pokazali da jedan monomer PET-a reaguje sa dva hidroksilna jona i da je brzina reakcije proporcionalna koncentraciji reaktanata, tj. koncentraciji OH^- i površini. Za dati sistem na nekoj temperaturi samo jedan parametar opisuje proces i to konstanta brzine K . Ova konstanta je nezavisna od koncentracija ali zavisi od temperature i može se opisati preko energije aktivacije E_a :

$$K = B \cdot \exp(-E_a / RT) \dots\dots\dots (4)$$

gde je B – predeksponencijalni faktor, T – termodinamička temperatura a R – univerzalna gasna konstanta.

Bukošek i saradnici su dokazali da je gubitak mase pri konstantnoj temperaturi i koncentraciji NaOH linearan sa vremenom, i da je sposobnost upijanja disperznih boja nakon alkalne obrade smanjena¹⁰¹.

Izvedena je hidroliza delimično orjentisanih ($\rho=1,343 \text{ g/cm}^3$) i potpuno istegnutih ($\rho=1,373 \text{ g/cm}^3$) PET vlakana sa vodenim rastvorom 10%-nog natrijum hidroksida na temperaturi od 30°C ¹⁰². Kod obe vrste vlakana dobijena je linearna zavisnost između gubitka mase i vremena obrade, ali gubitak parcijalno orjentisanih vlakana bio je veći od potpuno istegnutih vlakana. To pokazuje da su oblasti na površini vlakna više napadnute od kristalnih područja. Pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa utvrđeno je da su vlakna postojala sve tanja što je gubitak mase bio veći. Na površini potpuno istegnutih vlakana stvorene su pukotine duž ose vlakna, a na površini delimično orjentisanih vlakana okrugle jamice bez neke orijentacije.

Efekat hibridnog pristupka alkalne hidrolize ispitivan je tako što su uzorci poliestarske tkanine fulardovani čistim rastvorom polietilenglikola (PEG), rastvorom PEG/NaOH (95,5%/4,5%) i rastvorom NaOH (4,5 %) sa upijanjem rastvora 100%, a zatim izlagani vodenoj pari u zatvorenim posudama na 170°C različito vreme¹⁰³. Alkalnom obradom moguće je značajno smanjiti količinu oligomera koji kod HT bojenja PES-a migriraju iz vlakna u tehnološki rastvor i deponuju se kao fini prah na zidove aparata i površinu materijala. Prema patentiranom postupku moguće je alkalnom obradom razoriti oligomere do frakcija rastvornih u vodi, tako da se njihov sadržaj smanji za 44%¹⁰⁴.

Povećana hidrofilnost poliestarskog vlakna posle hidrolize može se proveriti na više načina, merenjem: vremena adsorpcije vodene kapi, kapilarnog upijanja vode u vertikalnom pravcu, količine zadržane vode nakon potapanja i ugla kvašenja. Prema Zeronian-u više faktora mogu da doprinesu hidrofilnosti poliestarskog vlakna a jedan od najvažnijih je povećanje broja hidrofilnih

grupa na površini, što se manifestuje smanjenjem uglova kvašenja u odnosu na netretirani poliestarski materijal (tabela 8).

Tabela 8. Uglovi kvašenja ($^{\circ}$) na poliestarskim supstratima nakon alkalne hidrolize¹⁰⁵

| Obrada | Film | Vlakno | Pređa |
|---------------------------------|------|--------|-------|
| Nettirani | 71,1 | 81,4 | 70,8 |
| H ₂ O, 60 °C, 6h | 69,9 | 82,6 | 72,5 |
| NaOH, 60 °C, 2h | 65,0 | 80,5 | 34,0 |
| NaOH, 60 °C, 4,5h | 59,8 | 85,9 | 33,3 |
| NaOH, 60 °C, 6h | 61,5 | 77,6 | 34,4 |
| Površinska dorada ⁺⁺ | – | 72,2 | 26,6 |

⁺⁺ Nejonogeni hidrofilni polimer

Lata je predložio da je hidroksilna grupa ta koja određuje hidrofilna svojstva hidrolizovane tkanine⁹⁷. Ovu hipotezu zasnovao je na ispitivanju u kome je hidrolizovanu PES tkaninu obrađivao anhidridom sirćetne kiseline radi acetilizacije površinskih hidroksilnih grupa. Nakon acetilizacije svojstva kvašljivosti, kapilarnog upijanja i oslobađanja prljavštine praktično su se izjednačile sa svojstvima neobrađene tkanine. On je takođe utvrdio da promene u karakteru tkanine nakon alkalne hidrolize zavise od gubitka mase. Pri gubitku mase od 0,5–7% poboljšava se kvašljivost, otpuštanje prljavštine i otpornost na ponovno taloženje, dok je uticaj na jačinu, sjaj, piling i opip minimalan. Nivoi hidrolize sa gubitkom mase 7–20%, koji se koriste u proizvodnji lakih poliestarskih tkanina sa karakteristikama sličnim svili, pored dobijanja hidrofilnih karakteristika imaju za rezultat značajne promene u jačini, opipu, sjaju i pilingu. Jaka hidroliza sa gubitkom mase više od 20% stvara veoma suv opip, a promene u modulu savijanja i jačini su tolike da materijal deluje mlitavo i bezživotno i ne može se koristiti.

Termičke karakteristike depolimerizovanog polietilen tereftalata u prisustvu NaOH i KOH ispitivane su pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA), i tada je identifikovana pojava endotermnih pikova na nižim temperaturama u odnosu na netretirani uzorak¹⁰⁶.

Mehanizam razgradnje i kinetički model hidrolize poliestarske geosintetike pri različitim pH vrednostima proučavali su Elias i saradnici¹⁰⁷. Oni su proučavali hidrolizu poliestarske geosintetike različitog stepena obrade u neutralnoj, kiselj i alkalnoj sredini. Hidroliza u neutralnom okruženju (destilovana voda, pH 7) vrlo je spora reakcija kada se lančani linearni molekul poliestra kida pomoću molekula vode što izaziva kidanje estarske veze i na kraju smanjenje molekulske mase. U neutralnoj vodi hidroliza je katalizovana pomoću karboksilne krajnje grupe samog makromolekula i

zbog toga reakciju treba smatrati autokatalitičkom, jer proizvod hidrolize sadrži novu karboksilnu krajnju grupu. Mehanizam hidrolize u kiselom okruženju je isti kao u neutralnom, jer u oba slučaja su uključeni H^+ joni. Međutim, napad kiseline će se brže dešavati jer su H^+ joni prisutni u većim koncentracijama. U alkalnom okruženju mehanizam reakcije je drugačiji. Estarska veza se kida pomoću OH^- jona stvarajući novu karboksilnu krajnju grupu. Ovo molekulske kidanje dovodi do smanjenja molekulske mase i do gubitka jačine na kidanje. Kraći lanci, stvoreni kao rezultat reakcije, uklanjaju se i rastvaraju dovodeći do gubitka mase i smanjenja prečnika vlakna, tako da na jačinu na kidanje poliestarskog vlakna utiče i degradacija molekulske mase i površinska erozija, iako su to nezavisni procesi.

Elias i saradnici su izneli tvrdnju da je prividna brzina degradacije molekulske mase uporediva sa prividnom brzinom površinske erozije, tako da i prividne energije aktivacije za oba procesa mogu imati bliske vrednosti. Pretpostavljajući da su obe reakcije nultog reda izveli su jednačinu za kinetiku hidrolize:

$$K = C \cdot e^{-(U/RT)} \dots\dots\dots (5)$$

gde je: K – konstanta brzine hidrolize, C – složena konstanta, U – prividna energija aktivacije, R – univerzalna gasna konstanta i T – termodinamička temperatura.

Pošto je hidroliza prvenstveni način na koji se razgrađuju poliesterska vlakna, mnogobrojna istraživanja donela su uverljive zaključke koji sugerišu da brzina alkalne hidrolize poliestra zavisi od geometrije pređe, temperature termofiksiranja, poprečnog preseka filameta, aditiva u vlaknima i drugo. Ukazujući na ove faktore Rahman i Alfaro su proučavali razgradnju poliestarskog geotekstila u alkalnim rastvorima pod opterećenjem¹⁰⁸. Oni su koristili tri različita tipa geotekstilnih poliestarskih pređa visoke čvrstoće i alkalije NaOH, KOH i LiOH. Uzorci pod opterećenjem obrađivani su alkalnim rastvorima koncentracije 1–10%, na različitim temperaturama u toku predhodno određenog vremena. Reaktivnost alkalnih hidroksida bila je različita i kada je obrada izvedena bez opterećenja na 80°C nađeno je da su relativne brzine reakcija bile u odnosu 2,2:1,4:1,0 (LiOH:NaOH:KOH). Hidrolizom sa NaOH u relaksiranim uslovima gubitak mase za datu temperaturu bio je linearno zavistan od vremena. Gubitak mase napregnutih vlakana bio je malo veći od relaksiranih vlakana i uzrokovan je smanjenjem linearne gustine vlakana usled izduženja za vreme opterećenja. Pri najvišem nivou opterećenja (24,5% od prekidnog) efekat je tako jak da vlakna nisu mogla da izdrže 30 dana na sobnoj temperaturi. Zaključak je da alkalna hidroliza pod opterećenjem nije više površinska reakcija i da pod uslovima opterećenja dolazi do površinskih

pukotina vlakana i difuzije hidroksilnih jona unutar vlakana izazivajući dalje kidanje lanaca što izaziva dodatno oštećenje vlakana.

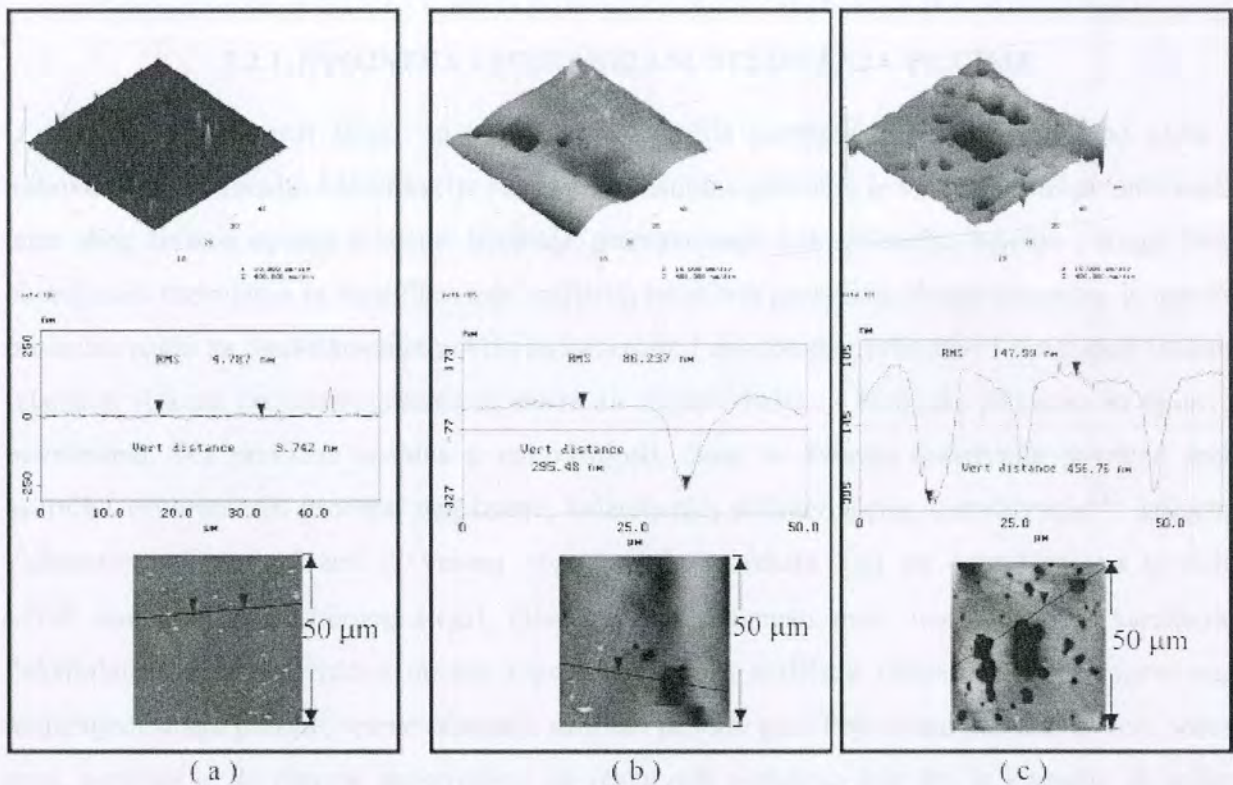
Ranije je napomenuto da se na tržištu pojavljuju nova tzv. "lako bojiva" poliestarska vlakna. Takvo vlakno je i polibutilen tereftalno (PBT) i drugo je po važnosti poliestarsko vlakno. Tkanine od PBT i PET vlakana obrađivane su pod istim uslovima u vodenim, metanolnim i etanolnim rastvorima NaOH i rezultati gubitka mase su upoređeni¹⁰⁹. Kada se pod identičnim uslovima alkalne obrade (temperatura i vreme) PET i PBT tkanina obrađuju 40%-im vodenim rastvorom gubitak mase je značajno veći na PET tkanini. Tako je na 60°C za 60 minuta obrade zapažen gubitak mase od 12,10% za PET tkaninu i 2,20% za PBT tkaninu. Gubitak mase bio je nekoliko puta veći kada su tkanine obrađivane alkoholnim rastvorima NaOH. Dejstvo 10%-nog etanola bilo je izraženije na PET nego na PBT tkanine i marginalno niže u odnosu na metanolni rastvor natrijum hidroksida. Različita podložnost hidrolizi upotrebljenih poliestara objašnjena je konstitutivnim razlikama između PET i PBT. Naime, dve estarske veze u monomerima poliestra, koje su osetljive na reakcije razgradnje, su daleko više razdvojene jedna od druge kod PBT-a nego kod PET-a tako da je njihova interakcija smanjena. Broj metilenskih grupa u PBT-u je dvostruko veći nego u slučaju PET-a tako da je orijentacija lanaca manje perfektna što izaziva znatnu štetu delovanju alkalija koje hidrolizuju estarsku vezu.

Mikrostruktura poliestarskih filmova izloženih višednevnom dejstvu 3M rastvoru NaOH na sobnoj temperaturi proučavana je pomoću AFM tehnike¹¹⁰. Gubitak mase povećavao se sa vremenom i bio je linearno zavistan. Promene u površinskoj topografiji usled izdvajanja niskomolekularnih fragmenata, okarakterisane su hrapavošću i vrednosti su prikazane u tabeli 9.

Povećanjem gubitka mase hrapavost površine se povećala nekoliko puta, što je uočljivo i na trodimenzionalnim topografskim prikazima na slici 24.

Tabela 9. Površinska hrapavost PES filma za različita vremena

| Vreme izlaganja, dani | Hrapavost, nm | Srednji prečnik, μm |
|-----------------------|---------------|--------------------------------|
| 0 | 7,9 | 0 |
| 21 | 34,2 | 0,88 |
| 28 | 41,9 | 1,61 |
| 50 | 52,8 | 2,38 |



Slika 24. Trodimenzionalni prikaz (gore), linijski profil (sredina) i dvodimenzionalni prikaz (dole) za poliestarski film obrađivan u 3 M NaOH na sobnoj temperaturi za različita vremena: a- 0 dana, b- 28 dana i c- 50 dana¹¹⁰

Nedavno je objavljeno da alkalna hidroliza tkanina od čistog poliestra i mešavine PES/pamuk (50/50) može biti funkcionalni proces radi postizanja antibakterijskih karakteristika. Na poliestarskim tkaninama od regularnog polietilen tereftalata (R-PET), polietilen glikol modifikovanog PET-a (PEG-M-PET), R-PET/pamuk (R-PET/C) i PEG-M-PET/C, ispitana je antibakterijska aktivnost na bakterije i gljivice, pošto su predhodno alkalno hidrolizovane a zatim obrađene u vodenom rastvoru dimetilalkilbenzil amonijum hlorida (DMABAC)¹¹¹. Svi uzorci inhibirali su rast korišćenih mikroba (*Bacillus mycoides*, *Escherichia coli* i *Candida albicans*) a zona inhibicije bila je u rasponu 12–19 mm.

3.2. MODIFIKOVANJE TEKSTILNIH MATERIJALA PLAZMOM

3.2.1. SVOJSTVA I MEHANIZAM DELOVANJA PLAZME

U savremenoj industriji široko se koriste polimeri čija površinska svojstva značajno utiču na njihovu završnu obradu. Modifikacija površinskih osobina polimera je veoma aktuelna istraživačka tema zbog širokog opsega primene: lepljenja, premazivanja, hidrofilizacije, bojenja i drugo. Među objavljenim metodama za modifikovanje različitih tekstilnih proizvoda obrada plazmom je naročito privlačan način za modifikovanje površinske energije i morfologije prirodnih i sintetičkih vlakana. Izlaganje vlakana pogodnim plazmama može da izazove fizičke i hemijske promene na njihovim površinama, bez promena osobina u unutrašnjosti, čime se stvaraju reaktivnije površine preko nekoliko istovremenih procesa: nagrizanje, kalemljenje, polimerizacija, umrežavanje¹¹². Izlaganje vlaknastih polimera plazmi je veoma pogodno zbog efekata koji su ograničeni na površinu (≈ 100 nm debljine perifernog sloja), relativne jednostavnosti rada, nezagađujućeg karaktera i fleksibilnosti u izboru uslova obrade regulisanjem više različitih eksperimentalnih parametara, uključujući snagu plazme, vreme izlaganja uzorka i prirodu gasa koji stvara plazmu. U vezi prirode gasa, poznato je da plazme proizvedene od reaktivnih molekula kao što je kiseonik ili ugljen-dioksid dovode do razaranja lanca polimera što se izvodi energetskim česticama i elektromagnetnim zračenjem u plazmi i do uvođenja kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini polimera, čime se prvobitno hidrofobne površine modifikuju u hidrofilne¹¹³. Hemijska modifikacija površine vlakana i uopšte polimera objašnjava se predpostavljajući dve faze procesa reakcije: u prvoj fazi hemijske veze se kidaju usled prelaza energije sa reaktivnijih čestica na površinu a u drugoj fazi stvaraju se nove hemijske veze između atoma stvorenih u plazmi ili iz nastalih procesa disocijacije blizu površine polimera. Takva interakcija može značajno da utiče na površinsku energiju, kvašljivost, sposobnost bojenja i štampanja, adheziju i druge osobine zbog čega se obrada plazmom naziva "aktivacija površine"¹¹⁴.

Plazma se u širem smislu definiše kao kvazi-neutralan gas koji nastaje pri delimičnoj ili potpunoj jonizaciji gasova ili gasnih smeša i sadrži naelektrisane i neutralne čestice kao što su: elektroni, joni, atomi, molekuli, slobodni radikali, pobuđeni molekuli i fotoni¹¹⁵. Gasovi koji se upotrebljavaju za obradu tekstila plazmom su argon, kiseonik, helijum, vazduh i njihova kombinacija. Hemijski sastav funkcionalnih grupa na površini polimera jako zavisi od vrste gasa plazme, zbog čega se

primenjuju i drugi gasovi i neki primeri zavisnosti gasa plazme i nastalih funkcionalnih grupa dati su u tabeli 10¹¹⁶.

Tabela 10. Vrsta plazme i funkcionalne grupe

| Specifične grupe plazme | Pogodne plazme |
|-------------------------|--|
| C – F | CF ₄ , SF ₆ , XeF ₂ , NF ₃ , BF ₃ , SOF ₂ , SiF ₄ |
| C – Cl | CCl ₄ , BCl ₃ |
| C – NH ₂ | NH ₃ , N ₂ H ₄ |
| C – OH | H ₂ O, H ₂ /O ₂ , O ₂ |
| C = O | O ₂ |
| COOH | H ₂ O, H ₂ /O ₂ , CO ₂ /H ₂ |
| C – SH | H ₂ S, H ₂ /S ₈ , CS ₂ |

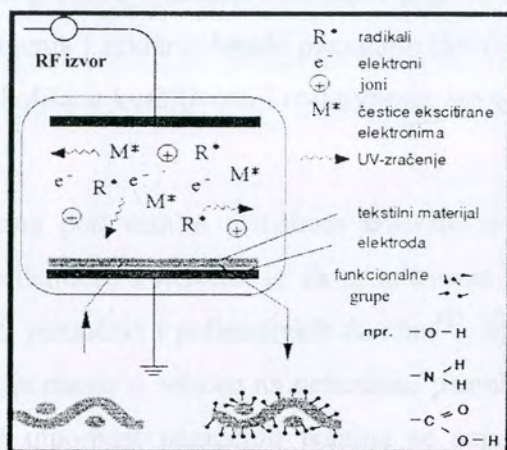
Poznati su različiti tipovi energije pobuđivanja za proizvodnju plazme: nisko frekventni (50–40 kHz), radiofrekventni (13,56 ili 27,12 MHz) i mikrotalasni tip (915 MHz ili 2,45 GHz). Za pobuđivanje je potrebna snaga od 10 do 5000 W, u zavisnosti od veličine reaktora za plazmu i željenog učinka¹¹⁷. U zavisnosti od pritiska gasa, poznata su dva značajno različita oblika plazma pražnjenja¹¹⁸:

- (a) Korona pražnjenje (Corona discharge) pri pritisku gasa koji je blizak ili jednak atmosferskom pritisku, sa elektromagnetnim poljem visokog napona (>15 kV) i frekvencijama u opsegu 20–40 kHz;
- (b) Pražnjenje pri niskim pritiscima (glow discharge) koje nastaje kada se uspostavi električno polje između elektroda u komori pri čemu je pritisak 0,01–1 bar. Tada nastaje plazma sastavljena iz elektrona, jona, UV fotona i drugih čestica.

Različite čestice plazme učestvuju direktno ili indirektno u plazma hemijskim reakcijama modifikujući površinu tekstilnih vlakana i drugih polimera, što je šematski prikazano na slici 25¹¹⁹.

Obrada plazmom može da izazove četiri različita efekta u zavisnosti od eksperimentalnih uslova: čišćenje (uklanjanje organskih zaprljanja), nagrizanje (uklanjanje polimernog materijala i razgradnja polimera), umrežavanje (stvaranje slobodnih radikala i granjanje makromolekula) i funkcionalizacija (površinsko formiranje novih hemijskih grupa do dubine od oko 10 nm)¹²⁰. Plazmom se mogu obrađivati različiti tekstilni materijali, kako prirodni tako i sintetički. Obrada plazmom može da bude alternativa nekim mokrim postupcima predhodne obrade tekstila kao i

nekim apreturskim postupcima. U tabeli 11 predstavljene su mogućnosti upotrebe različitih plazmi u obradi tekstilnog materijala.



Slika 25. Interakcija između čestica plazme i površine tekstilnog materijala¹¹⁹

Tabela 11. Neki primeri upotrebe plazme u obradi tekstila¹¹⁵

| Efekat | Materijal | Gas u plazmi - dodatak |
|----------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Smanjenje filcanja | Vuna | O_2 |
| Antistatička obrada | Sintetički materijali | hlor-(hlormetil)dimetilsilan |
| Povećanje hidrofилnosti | Sintetički materijali | O_2 , NH_3 , vazduh |
| Hidrofobna obrada | Pamuk i mešavine | siloksan, fluorkarbonska jedinjenja |
| Poboljšanje bojivosti | Vuna, Pamuk, PES, PA | O_2 , $SiCl_4$, Ar |
| UV zaštita | Pamuk/PES | heksametildisiloksan |
| Oleofobna zaštita | Pamuk i mešavine | perfluorakrilati |
| Obrada protiv zapaljivosti | Pamuk, sintetički materijali | Monomeri na bazi fosfora |

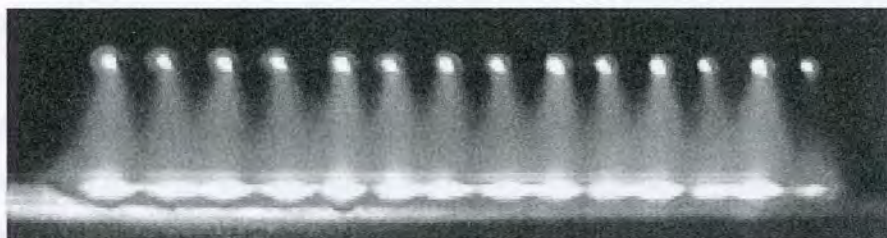
3.2.2. UTICAJ OBRADJE PLAZMOM NA SVOJSTVA PAMUKA

Pregledom literature može se naći veći broj sadržajnih radova u kojima su publikovani rezultati fizičkih i hemijskih promena pamuka izazvanih obradom plazmom, i korisni efekti plazme na procese predhodne obrade, bojenja i završne dorade pamučnih proizvoda. Plazme različitog tipa na pamuku stvaraju površinu poboljšane kvašljivosti i reaktivnosti, što omogućuje veće upijanje boja i nanos apreturskih sredstava.

Radio frekventna (RF) plazma pod niskim pritiskom stvorena u vazduhu i u prisustvu para monomera (akrilonitrila i akrilamida) korišćena je za proučavanje transporta površinske vlage i promenu specifične otpornosti pamučnih i poliestarskih tkanina¹²¹. Specifična površinska otpornost plazmom obrađenog pamuka je manja u odnosu na netretirani pamuk. Sa povećanjem nivoa snage plazme i relativne vlažnosti otpornost pamučnih tkanina se smanjuje. Sadržaj vlage pamuka kalemljenog poliakrilamidom i poliakrilonitrilom je slična neobrađenom pamuku pri niskim vrednostima relativne vlažnosti (RH), dok je pri 70% RH sadržaj vlage kalemljenog pamuka marginalno veća.

Sun i Stylios su nepolimerizujućom RF plazmom gasa kiseonika snage 300 W u vremenu od 3 min obrađivali pamučne i vunene tkanine i njihove osobine kvašenja i bojenja uporedili sa netretiranim uzorkom¹²². Nakon obrade plazmom ugao kvašenja pamuka se znatno smanjio u banji za pranje i bojenje, kao posledica povećanja površinske energije na račun novostvorenih funkcionalnih grupa sa kiseonikom. Istovremeno je sposobnost kapilarnog upijanja dramatično povećana kao i brzina reaktivnog bojenja. Isti autori su proučavali fizičke i hemijske promene na vuni i pamuku nakon tretmana niskotemperaturnom plazmom, koristeći polimerizujući plazma gas heksafluoroetan (C_2F_6) i nepolimerizujući reaktivni gas kiseonik¹²³. Hrapavost pamuka bila je za 12% smanjena posle obrade sa C_2F_6 i 10% povećana kada je korišćen O_2 . Vidljive rupice na SEM slikama pripisane su efektu nagrizanja usled bombardovanja površine vlakna česticama kiseonične plazme. Vlakna obrađena sa C_2F_6 imala su glatkiju površinu zbog taloženja polimerizujućeg polimera na površini.

Korona pražnjenje (CD) (slika 26) korišćeno je za površinsku modifikaciju pamučne pređe¹²⁴. Predočeni efekat plazme bio je povećanje površinske energije obrađenog materijala, koje dovodi do boljeg kapilarnog upijanja već posle 15 s, a koja se posle 5 h starenja stabilizuje na vrlo visoke vredosti.



Slika 26. Fotografija korona pražnjenja

Studija bojivosti pamučnih tkanina direktnim bojama tretiranih koronom, utvrdila je da broj prolaza u reaktoru utiče na hidrofilitnost sirovih i iskuvanih tkanina¹²⁵. Povećanje kvašljivosti kod sirove tkanine primećeno je nakon četiri prolaza, dok je kod iskuvane tkanine slična kvašljivost postignuta posle dva prolaza. Poboljšana kvašljivost objašnjena je oksidacijom kutikule i morfološkim promenama na površini.

Modifikacija površine celuloznih vlakana nakon obrade dielektričnim barijernim pražnjenjem (DBD) pri atmosferskom pritisku proučavana je od strane Wielen-a i saradnika¹²⁶. U obradi su korišćena dva nivoa snage (1 i 5 kWm⁻²min), a na obrađenim uzorcima određeni su ugao kvašenja θ , površinska energija i hemijske promene. Kod oba nivoa obrade sadržaj kiseonika je povećan (O1s) a sadržaj ugljenika (C1s) smanjen. Povećanje odnosa O/C ukazuje da je tokom obrade došlo do uklanjanja zaprljanja i delimične oksidacije u površinskom sloju. Kvašljivost vlakana vodom povećana je pri upotrebljenoj snazi obrade 1 kW, dok je pri snazi 5 kW kvašljivost smanjena. Promene u kvašljivosti povezane su sa promenama u polarnoj i disperznoj komponenti površinske energije.

Nedavno su objavljeni rezultati poboljšane hidrofilitnosti sirovih pamučnih tkanina nakon obrade CD plazmom¹²⁷. Već nakon 6 min. obrade ugao kvašenja vodom sa prvobitnih 132° smanjen je na 52°, što je rezultiralo većom brzinom kapilarnog upijanja. Sa povećanjem pritiska i vremena obrade povećava se površinska energija, i to mnogo više polarna nego disperzna komponenta. Za različite eksperimentalne uslove autori su izračunali povećanje poluprečnika pora i koeficijenta kapilarne difuzije.

Modifikovanjem površinskog hidrofobnog sloja vlakana povećava se interakcija vlakna i boje i difuzija molekula boje u unutrašnjost vlakana. Poboljšane karakteristike bojenja tekstilnog materijala obrađenog plazmom mogu se opisati kao: povećanje brzine bojenja i ravnotežnog iscrpljenja i poboljšanje ravnomernosti obojenja. Ozdogan i saradnici su proučavali bojivost

pamuka nakon RF plazma polimerizacije obrade sa etilen diaminom (EDA) i trietilen tetraaminom (TETA)¹²⁸. Uvođenje i protonizacija amino funkcionalnih grupa na površini vlakna povećavaju afinitet anjonskih molekula reaktivnih boja za pamk, tako da je intenzitet Remazol black B boje povećan 6,6 – 29% za obradu sa EDA i 0,3 – 33,9 % za obradu sa TETA.

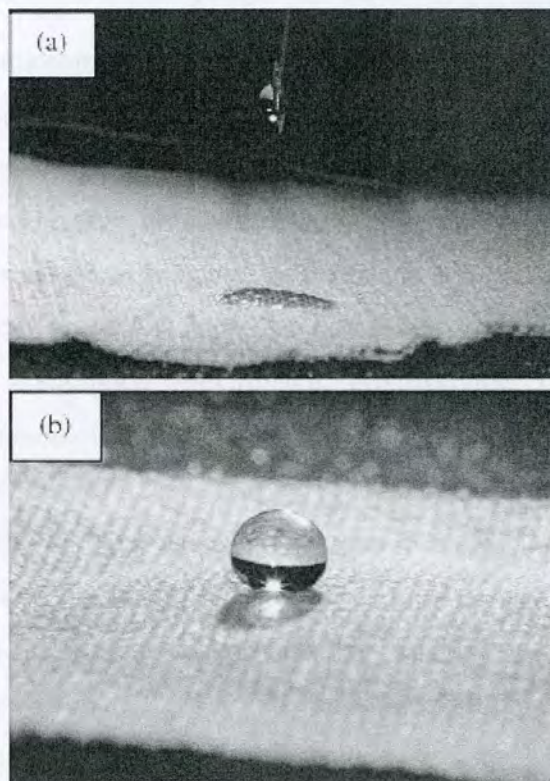
Hibridni tretman koji obuhvata obradu korona pražnjenjem i katjonizaciju pamuka pokazao se kao efikasan način za povećanje dubine vinilsulfonskih reaktivnih boja na pamuku¹²⁹. Nedavno su proučavani efekti korona pražnjenja na bojivost pamuka indigom¹³⁰. Prema dobijenim rezultatima, tretman korona pražnjenjem hemijski modifikuje površinu pamuka tako što ugrađuje karbonilne i karboksilne grupe. Uzorci pamučne tkanine tretirani su koronom pri snazi pražnjenja od 660 i 880 W i broju prolaza 15, 30 i 45, a zatim bojeni indigom sa koncentracijom boje u rastvoru 5, 10 i 15 g/dm³. Intenzitet boje tretiranih uzoraka bio je manji u odnosu na prvobitni uzorak. U zavisnosti od koncentracije boje i broja prolaza K/S vrednosti bile su manje od 1,3 do 24%. Interesantno je da su K/S vrednosti bile sve manje sa povećanjem broja prolaza i snagom pražnjenja.

U poslednje vreme tehnika plazma obrade sve više se primenjuje i za poboljšanje efekata završne obrade. Obrada plazmom svilenih i pamučnih tkanina u atmosferi heksafluoropropena (C₃F₆) dramatično menja hidrofobne osobine tkanina i površinski hemijski sastav¹³¹. Obrada u toku 1 min. povećava ugao kvašenja sa 0° (netretirani uzorak) na 120°. Vreme obrade i pritisak gasa nisu bili od značaja za hidrofobne karakteristike tkanina. Analizom hemijskog sastava pomoću XPS metode utvrđeno je prisustvo 50 at.% fluorovih atoma, koji su u površinu ugrađeni u -CF, -CF₂, i -CF₃ grupe. Zhang i saradnici su izvestili da oblaganjem pamuka nanočesticama fluorokarbonskog jedinjenja korišćenjem audio frekventne plazme postiže se ugao kvašenja od 164° za obradu u trajanju od 30 s¹³². Istovremeno tom obradom smanjuje se upijanje vlage i količina zadržane vode za 7 – 8%.

Kalem-kopolimerizacijom akrilnih fosfata i fosfonata u CF₄ plazmi dobijena je multifunkcionalna površina pamučne tkanine, tako da ima smanjenu kvašljivost i izrazitu hidrofobnost¹³³. Slika 27 prikazuje odbijanje vode pamučne tkanine tretirane sa dietil(akrilooksietil)fosfata (DEAEPN) pre i posle kalemljenja AC8 (1,1,2,2, tetrahidroperfluorodecilakrilata). Korišćena sredstva – fosfati i fosfonati su retarderi zapaljivosti, tako da je vrednost graničnog kiseoničnog indeksa (LOI) netretiranog uzorka od 19,0 povećana na 27, kao dokaz smanjene zapaljivosti nakon obrade.

Tsafack i Grucmaher su takođe proučavali efekte kalem-kopolimerizacije upotrebom monomernih retardera zapaljivosti (derivata akrilnih fosfata i fosfonata) u argonskoj plazmi. Efekti obrade

karakterisani su pomoću termogravimetrijske analize i merenjem LOI vrednosti¹³⁴. Kod svih obrada dobivene su veće vrednosti za LOI indeks, i isti je bio veći sa povećanjem koncentracije monomera. Najveća vrednost za LOI (29,5) dobivena je upotrebom 200 g/dm³ akrilooksi-1,3-bis(diethylfosforamidat)propana. Modifikovane pamučne tkanine sadrže oko 3,3% fosfora zbog čega je ugljenisani ostatak termičkog tretmana (1060 °C) 16 – 25%, i rapidno je veći u odnosu na 0,72% za netretirani uzorak.



Slika 27. Odbijanje vode pamučne tkanine obrađene sa DEAEPN (a) pre i (b) posle kalemljenja i polimerizacije AC8

3.2.3. UTICAJ OBRADJE PLAZMOM NA SVOJSTVA VUNE

Obrada vune plazmom je postupak koji bi u bliskoj budućnosti mogao postati dominantan u obradi vune, zahvaljujući ekonomičnosti i ekološkoj opravdanosti. Posebna pogodnost ovog postupka ogleda se da on predstavlja suhu, čistu, jednostavnu i višefunkcionalnu obradu, kojom se modifikuje samo površina vlakna debljine nekoliko desetina nanometara, dok svojstva u unutrašnjosti ostaju nepromenjena^{135,136}. Na taj način se postiže selektivno modifikovanje svojstva vunenih vlakana, što se teško može ostvariti konvencionalnim hemijskim metodama. Pažljivim

odabirom tipa plazme i uslova obrade mogu se postići višestruki efekti na vuni: povećanje otpornosti na abraziju i skupljanje uzrokovano filcanjem, smanjenje tendencije pojave pilinga, poboljšanje kvašljivosti i svojstva bojenja i štampanja. Za bojenje i štampanje izuzetno je važno da materijal ima dobru sposobnost kvašenja i stepen beline, naročito kada se radi u svetlim tonovima. Vuna je prirodno proteinsko vlakno koje se koristi za izradu tkanina koje su cenjene zbog svoje udobnosti. Međutim, vunene tkanine trpe neželjenu pojavu skupljanja filcanjem kao rezultat malih pomeranja pojedinačnih vlakana za vreme pranja uz mehanički rad.

Obrada vune nisko-temperaturnom plazmom (LTP) može da poboljša njene karakteristike prerade i osobine kao što je smanjenje tendencije ka filcanju. Vunena pletenina obrađivana je LTP plazmom vazduha pri različitim procesnim uslovima snage i vremena obrade, radi poboljšanja upijanja vode i kapilarnosti¹³⁷. Upijanje vode nakon obrade plazmom povećano je najmanje pet puta, i imalo je linearno povećanje sa povećanjem snage i vremena obrade. Kapilarnost obrađenih uzoraka dramatično je povećana, kao posledica fizičkih i hemijskih promena u površinskom sloju vune identifikovanih pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i infracrvene (IR) spektroskopije. Molina i saradnici su utvrdili da obradom vune plazmom vodene pare dolazi do poboljšanja kvašljivosti i otpornosti na skupljanje čak i sa kratkim vremenima obrade, jer je vreme izlaganja plazmi od 10 s bilo dovoljno da se smanji ugao kvašenja sa 103° na 60° i da se značajno smanji površinsko skupljanje¹³⁸. Poboljšane performanse kvašenja i skupljanja pripisane su hemijskim i morfološkim promenama stvorenim na površini vune. Korišćenjem rentgenske fotoelektronske spektroskopije sa X zracima (XPS) oni su utvrdili povećanje atomskog odnosa O/C, što ukazuje na porast funkcionalnih grupa sa kiseonikom. Istovremeno sa produženjem vremena obrade značajno se smanjuje atomski odnos C/N, kao svojevrsan indikator uklanjanja površinskog sloja vunenog vlakna i povećanja hidrofилnosti.

Efekti obrade argonove, kiseonične i vazdušne nisko-temperaturne plazme na površinsku modifikaciju vunenog vlakna proučeni su SEM analizom¹³⁹ i mikroskopijom atomskih sila (AFM)¹⁴⁰. Nakon tretmana argonovom i vazdušnom plazmom SEM analizom je utvrđeno da je vuneno vlakno hrapavije i da je zbog toga njegova specifična površina veća. AFM analizom je utvrđeno da obrada kiseonikom rezultira pojavom sitnih rupica i strija na površini, dok je kod uzorka obrađenog plazmom argona očigledna pojava "erozije". Primenom KES-F analize Kan je odredio promenu koeficijenta trenja i hrapavosti vunenih tkanina tretiranih RF plazmom u vremenu

5 do 30 minuta. Hrapavost prvobitnog uzorka bila je 3,88 i posle 5 minuta obrade iznosila je 4,20 da bi dostigla maksimum 4,53 za obradu od pola časa¹⁴¹. Istovremeno je koeficijent trenja sa početnih 0,213 dostigao vrednost 0,380 za 30 minuta obrade. Ovi rezultati su kompatibilni ranijim rezultatima Rakowskog, koji je ukazao da se obradom plazmom zbog modifikovanja krljušti koeficijenti trenja u oba pravca povećavaju ali da se vrednost DFE značajno smanjuje (tabela 12), što ishoduje smanjenjem skupljanja usled filcanja¹⁴².

Tabela 12. Vrednosti DFE pre i posle obrade plazmom

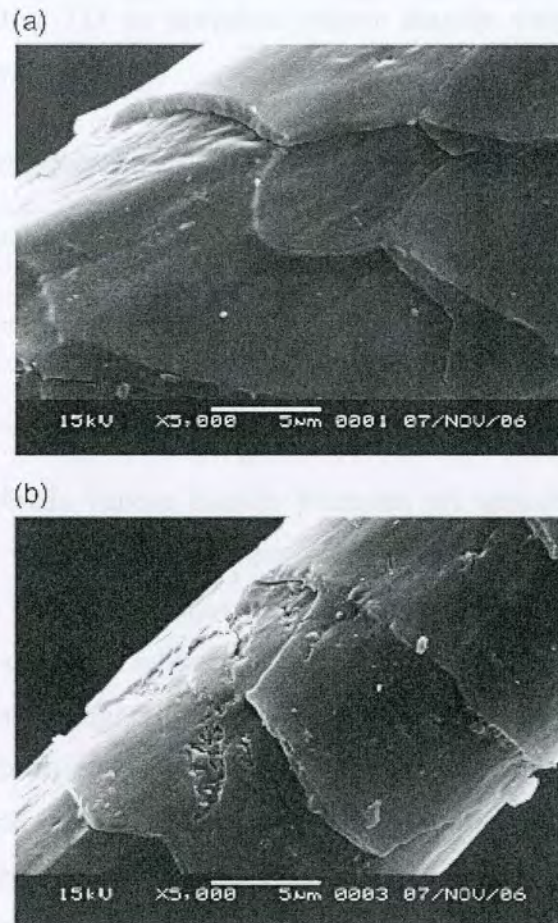
| Obrada | DFE (Mercer) | | DFE (Lindbergh) | |
|---------------|--------------|-------|-----------------|-------|
| | Suvi | Mokri | Suvi | Mokri |
| Neobrađen | 0,325 | 0,325 | 2,125 | 2,143 |
| Plazma, 5 min | 0,205 | 0,252 | 0,931 | 0,828 |

Površinske karakteristike i dimenzionalna stabilnost vunelih tkanina obrađenih kiseoničnom nisko-temperaturnom plazmom i silikonskim polimerima proučavana je od strane Kima i Kanga¹⁴³. XPS metodom oni su utvrdili da kiseonična plazma proizvodi hidrofiličnu površinu vune sa sadržajem kiseoničnih funkcionalnih grupa i oksidacionih produkata cistina. Površinska hrapavost i koeficijent trenja povećavaju se plazma obradom, i to više ukoliko je veća snaga obrade. Posttretman silikonskim polimerom površinu vlakna oblaže lubrikacionim sredstvom, zbog čega površinska hrapavost i koeficijent trenja padaju na vrednosti koje su manje od prvobitnog – netretiranog uzorka.

Obrada niskotemperaturnom plazmom (He/O₂) menja morfologiju površine vunelog vlakna sa povećanjem intenziteta obrade, tako da se na glatkoj površini na delu između krljušti vide mikrošupljine i brazde, kao posledica efekta graviranja izazvanog bombardovanjem aktivnim česticama mlaza plazme (slika 28)¹⁴⁴.

Korona pražnjenjem kao vrsta nisko-temperaturne plazme izvodi se na atmosferskom pritisku ima prednosti nad plazmama koje rade pri sniženom pritisku, i zbog toga je široko prisutna u obradi vune. Na uzorcima vunene tkanine tretirane korona pražnjenjem sadržaj lipidnog sloja je značajno smanjen, pri čemu se sadržaj 18-MEA smanjuje za 40%, a kada se korona pražnjenje kombinuje sa hlorovanjem onda je procenat uklonjene 18-MEA 90%, što menja karakter vunelog vlakna u pogledu hidrofilitnosti i svojstvima bojenja¹⁴⁵. Vunenoj tkanini obrađenoj korona pražnjenjem

određena je količina pozitivnih funkcionalnih grupa i elektrokinetički potencijal, pri različitim pH vrednostima¹⁴⁶. Uzorci obrađeni koronom imaju veće pozitivno naelektrisanje u opsegu pH 2–6, što može da ima pozitivan efekat na privlačenje anjona boja.



Slika 28. SEM mikrografi neobrađenog (a) i mlazom plazme (2s,30W) obrađenog vunelog vlakna (b)¹⁴⁴

Promene u površinskoj hemiji vune nakon korona pražnjenja identifikovane pomoću XPS metode sugerišu na kompleksne promene koje se ogledaju u smanjenoj koncentraciji ugljenika i sumpora i povećanoj koncentraciji kiseonika, tako da su poboljšane osobine hidrofилности, što je dokazano merenjem ugla kvašenja i brzine sorpcije prirodne boje *Rhizoma coptidis*¹⁴⁷. Ryu, Wakida i Takagishi su ispitivali uticaj korone i obrade plazmom na intenzitet boje posle štampanja kiselim bojama C.I. Acid Blue 113 i C.I. Acid Red 35¹⁴⁸. Predhodna obrada korona pražnjenjem značajno poboljšava intenzitet boje, na osnovu čega je zaključeno da male promene u hidrofилnim osobinama na površini vlakna igraju važnu ulogu u poboljšanju intenziteta boje vunene tkanine kod štampanja.

Istraživanja pokazuju da se predhodnom obradom plazmom postiže veći intenzitet boje kao i veća brzina bojenja vune kiselim bojama, pri čemu su razlike kod upotrebe različitih plazmi marginalne^{149,150}. U tabeli 13 prikazane su vrednosti za kvašljivost, poluvreme bojenja i ravnotežno iscrpljenje za C.I. Acid Blue 113 na uzorcima vunene tkanine tretirane različitim plazmama 3 minuta na atmosferskom pritisku¹⁵⁰.

Tabela 13. Kvašljivost i iscrpljenje boje C.I. Acid Blue 113 na vunenoj tkanini obrađenoj plazmom

| Tretman | Ugao kvašenja (°) | Kvašljivost (s) | $t_{1/2}$ (min) | Ravnot. isc. (%) |
|--------------------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Netretirani | 132 | > 2000 | 10,06 | 92,89 |
| Vazduh/He | 0 | 2 | 5,19 | 93,03 |
| O ₂ /He | 0 | < 1 | 4,83 | 92,78 |

Može se zapaziti da je obrada vunene tkanine plazmom pri atmosferskom pritisku dramatično izmenila njena hidrofilna svojstva, jer je vreme upijanja vodene kapi tretiranih uzoraka skoro trenutno. Povećana brzina bojenja objašnjava se modifikacijom površine vlakna koja se ogleda u oksidaciji masnog sloja, stvaranju mikropukotina i ugradnji polarnih kiseoničnih grupa. Mala kolebanja u ravnotežnom iscrpljenju pripisana su činjenici da je dejstvo plazme ograničeno na tanak površinski sloj, zbog čega broj aktivnih grupa nije bitnije promenjen.

Kan je nedavno objavio rad u kome je sa više kvantitativnih parametara opisao kinetiku bojenja vune različitim klasama boja nakon obrade nisko-temperaturnom plazmom¹⁵¹. Vunena vlakna obrađivana su nisko-temperaturnom kiseoničnom plazmom snage 80W u toku 5 minuta, a zatim bojena kiselim, hromnom i reaktivnom bojom. Kod svih sistema bojenja vune nakon tretmana plazmom došlo je do povećanja brzine bojenja, ravnotežnog iscrpljenja i supstantivnosti boja. Vreme polubojenja za kiselu boju kod obrađenog uzorka bilo je za 70% manje u odnosu na neobrađeni, dok su ravnotežno iscrpljenje i supstantivnost marginalno veći. Izrazito povećanje ravnotežnog iscrpljenja (↑ 23,68%) i supstantivnosti (↑ 490%) primećeno je kod reaktivnih boja. Poboljšanja u kinetici bojenja vune pripisana su hemijskim promenama u površinskom sloju koji se modifikuje plazmom kada se ugrađuju kiseonične funkcionalne grupe koje ubrzavaju interakciju između vlakna i boje.

Prema rezultatima nedavno objavljenog rada, nisko-temperaturna azotna plazma osim što fizički i hemijski modifikuje površinski sloj vune utiče i na njegovu nadmolekularnu strukturu tako što smanjuje kristalnost¹⁵². Ugradnjom amino grupa i amorfizacijom površinskog sloja stvaraju se povoljniji uslovi za bojivost vune, i ista je procenjena bojenjem netretiranih i tretiranih uzoraka azo i antrahinonskim kiselim bojama. Povećanje iscrpljenja azo kiselih boja bilo je od 3,66 do 22,4% a antrahinonskih od 3,98 do 15,42%. Procenat povećanja iscrpljenja boja zavisi od molekulske mase (glomaznosti) boje i za boje manjih molekulskih masa on iznosi od 15 do 20%. Za boje sa molekulima veće molekulske mase i glomaznosti koje teže penetriraju u unutrašnjost vlakna procenat povećanja iskorišćenja bio je manji od 5%.

3.2.4. UTICAJ OBRADJE PLAZMOM NA SVOJSTVA POLIESTRA

U tekstilnoj industriji poliestarsko vlakno široko se koristi za izradu tkanina, iako njegova hidrofobna priroda stvara poteškoće u završnoj doradi i nepovoljno utiče na upotrebne karakteristike. Povećanjem upijanja vlage poliestra poboljšava se udobnost tkanine i druga svojstva kao što su adhezija, antielektrostatičke osobine, sposobnost bojenja, biokompatibilnost i drugo. Tradicionalni hemijski postupci za modifikovanje površine radi povećanja slobodne površinske energije i kvašljivosti su sve manje bezbedni i zbog toga se obrada plazmom promovise kao efikasan način za obezbeđivanje hidrofilnosti polimernim površinama^{153,154}.

Iwanishi i saradnici proučavali su efekte nagrizanja poliestarske folije RF plazmom vodonika, pomoću SPM i XPS metode¹⁵⁵. U slučaju vodonične plazme zapaženo je da su površine pre i posle obrade iste po strukturi, dok u slučaju bombardovanja Ar jona izražena je hrapavost. Količine ugljenika i kiseonika posle obrade vodoničnom plazmom nisu bile primetno različite od onih pre nagrizanja, ukazujući da nema promene u hemijskim vezama. Nedavno je objavljeno da obrada poliestra H₂/O₂ plazmom na atmosferskom pritisku hemijski i morfološki modifikuje površinu vlakna, što je okarakterisano pomoću fotoelektronske spektroskopije sa X zracima (XPS) i AFM analize¹⁵⁶. AFM analizom je utvrđena pojava mikrohrapavosti na površini kao posledica efekta nagrizanja plazmom. Takođe je primećen gubitak mase od 0,1–0,25% i lenearno se povećavao sa vremenom obrade. Ogrublјivanje površine je prema Poletiju primarni efekat plazma obrada, kada se na površini poliestra stvaraju rupice i mikropore, pri čemu gustine, dubine i broja pora zavise od vrste i pritiska gasa. U tabeli 14 prikazane su vrednosti za površinsku hrapavost poliestra tretiranog

vazdušnom plazmom za različita vremena izlaganja¹⁵⁷. Hrapavost pomoću AFM tehnike određena je skeniranjem površine $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$.

Tabela 14. Površinska hrapavost (rms) poliestra obrađenog vazdušnom plazmom¹⁵⁷

| Uzorak | rms (nm) | Aktivna površina (μm^2) |
|-------------|----------|--------------------------------------|
| Netretirani | 20,8 | 1,39 |
| 5 s | 19,5 | 1,28 |
| 10 s | 19,9 | 1,76 |
| 30 s | 39,2 | 2,56 |
| 60 s | 42,9 | 6,04 |
| 90 s | 43,2 | 5,78 |
| 120 s | 43,9 | 4,43 |

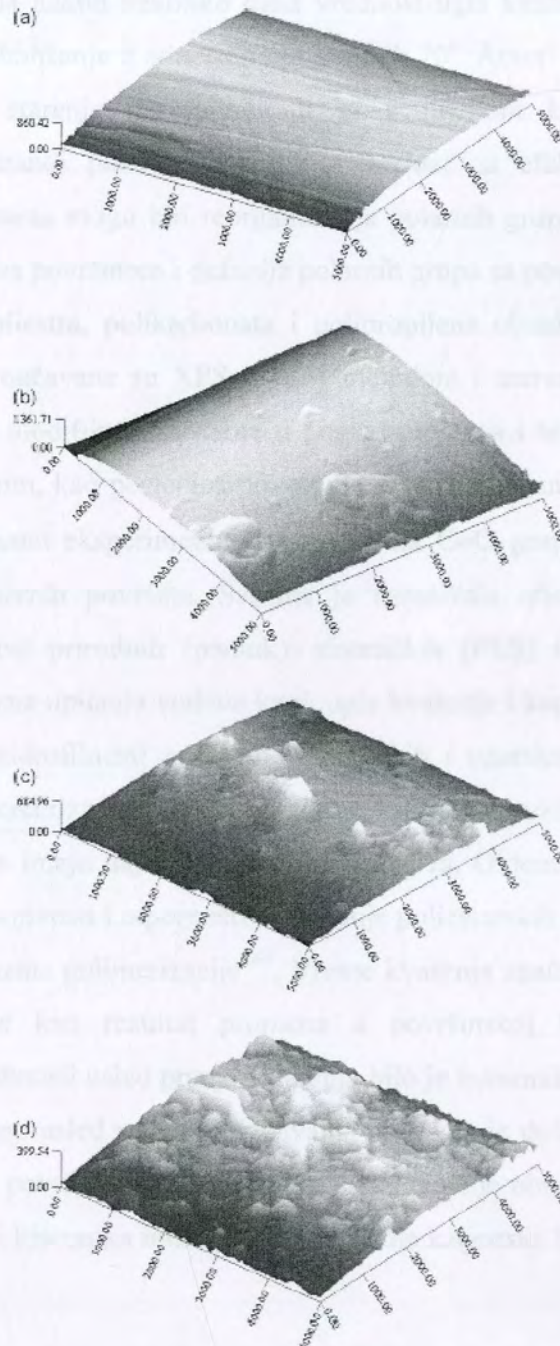
Hrapavljenje površine poliestra povećava se produženjem vremen obrade, tako da je posle 2 minuta obrade hrapavost bila duplirana a ukupni površinski prostor utrostručen.

Istraživanje Weija i saradnika pokazuje da hrapavljenje površine poliestarskih vlakana tretiranih kiseoničnom plazmom značajno povećava kvašljivost, jer je tretman od 90 s uslovio da se ugao kvašenja sa 85° smanji na 38° ¹⁵⁸. Na slici 29 prikazana je AFM slika ($5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$) poliestra tretiranog kiseoničnom plazmom (50 W, 15 Pa). Površina netretiranog poliestarskog karakteriše se fibrilnom strukturom sa orijentacijom fibrila u pravcu osovine vlakna (slika 29a). Efekat kiseonične plazme (slika 29b-d), bio je graviranje površine i nestanak fibrilne strukture.

Singh je sa saradnicima proučavao uticaj azotne plazme različite jonske gustine na mikrotvrdoću i toplotne osobine poliestarskog filma¹⁵⁹. Otkriveno je da se tvrdoća povećava sa povećanjem jonske gustine azotne plazme. Na osnovu toplotnih transformacija izveden je zaključak da kod male i srednje jonske gustine promene u kristalnosti nisu značajne. Kod visoke jonske gustine tj. energije obrade sistem postaje neorganizovan jer je entalpija topljenja smanjena sa 14,32 J/g na 3,53 J/g.

Obrada sintetizovanih polimera radi povećanja hidrofilnosti i stabilnosti postignutih efekata veoma često je proučavana od strane različitih istraživačkih grupa. Cheng i saradnici obrađivali su poliestarska i polipropilenska vlakna mlazom hladne plazme pod atmosferskim pritiskom i ustanovili da već posle obrade od 30 s ugao kvašenja na poliestru dramatično se smanjuje sa 150° na

vrednosti manje od 10^0 . Glavni razlog za rapidno poboljšanje hidrofilitnosti poliestra je hemijska modifikacija površine usled stvaranja hidrofilnih grupa sa kiseonikom, tako da je početni odnos O/C numeričke vrednosti 0,31 povećan na 0,47¹⁶⁰.

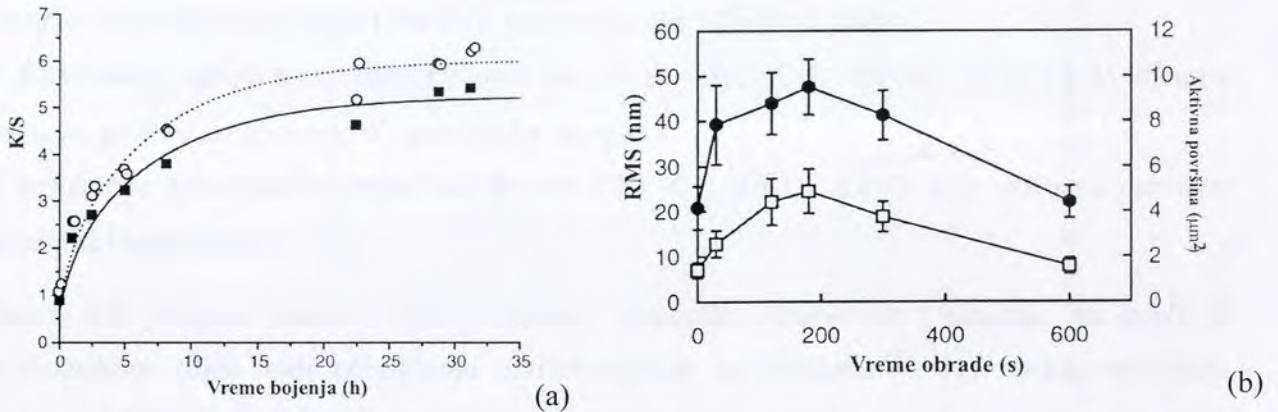


Slika 29. AFM slika PES vlakana: a-netretirani; b- plazma tretman 30 s; c- plazma tretman 60 s; d- plazma tretman 90 s¹⁵⁸

Obrađeno poliestarsko vlakno, prema rezultatima skoro objavljenog rada, može da sačuva odličnu hidrofilnu modifikaciju u toku 60 dana kada je obrada duža od 5 s kiseoničnom RF plazmom¹⁶¹. Takođe, stabilni ugao kvašenja postiže se kada se obrada poliestra izvede pri maksimalnoj gustini jona i neutralnih atoma, tako da nakon nekoliko dana vrednost ugla kvašenja ostaje stabilna na vrednost 40°, što je značajno poboljšanje u odnosu na prvobitnih 70°. Autori su utvrdili da promene u kvašljivosti sa vremenom starenja korespondiraju sa evolucijom koncentracije različitih funkcionalnih grupa na aktiviranoj poliestarskoj foliji. Razlozi za efekat starenja plazmom obrađenih površina u toku vremena mogu biti reorganizacija polarnih grupa na površini, reakcija slobodnih radikala iz atmosfere sa površinom i dufuzija polarnih grupa sa površine ka unutrašnjosti. Površinske osobine uzoraka poliestra, polikarbonata i polipropilena obrađenih plazmom argona indukovanom mikrotalasima proučavane su XPS i SEM metodom i merenjem ugla kvašenja¹⁶². Nađeno je da obrada plazmom modifikuje površine u pogledu sastava i hrapavosti. Modifikacija površine čini polimere hidrofilnim, kao posledica povećanja odnosa kiseonik-ugljenik i povećanja grupa koje sadrže kiseonik. Prema eksperimentalnim podacima C=O grupa je ključni faktor za poboljšanje hidrofilnosti polimernih površina. Šarnina je istraživala uticaj nisko-temperature vazdušne plazme na hidrofilnost prirodnih (pamuk), sintetičkih (PES) i tkanina iz mešavine PES/pamuk¹⁶³. Merenjem vremena upijanja vodene kapi, ugla kvašenja i kapilarnosti primećena su značajna poboljšanja svojstva hidrofilnosti prirodnih, sintetičkih i uzoraka iz mešavine. Procesi predhodne obrade (beljenje i mercerizacija) imaju uticaja na kapilarnost uzoraka, i pokazalo se da beljeni uzorci tretirani plazmom imaju najbolja hidrofilna svojstva. Oktem i saradnici su utvrdili vidno poboljšanje kvašljivosti, bojivosti i otpornosti na prljanje poliestarskih tkanina modifikovanih pomoću različitih postupaka plazma polimerizacije¹⁶⁴. Vreme kvašenja značajno je smanjeno čak i za jedan minut polimerizacije kao rezultat promena u površinskoj hemiji i površinskim neravninama. Povećanje hidrofobnosti usled pranja i starenja bilo je minimalno kod uzoraka koji su obrađivani duže vreme, verovatno usled većeg umrežavanja do kojeg je došlo u dužim periodima, što je dovelo do jače povezanih površinskih grupa. Poliestarske tkanine obrađene plazmom akrilne kiseline, vode, argona, vazduha i kiseonika imale su veće upijanje katjonske boje od 54% (kiseonik) do 267% (akrilna kiselina).

Nedavno je Rafaele-Adamo primenio vazdušnu i argonsku RF plazmu za poboljšanje bojenja poliestarske tkanine disperznim bojama¹⁶⁵. Uzorci obrađeni vazdušnom plazmom imali su veći

intenzitet boje (K/S) u odnosu na netretirane uzorke (slika 30a), a povećani intenzitet boje doveden je u vezu sa povećanjem hrapavosti (RMS) i aktivne površine (slika 30b).



Slika 30. Intenzitet disperzne boje na netretiranoj (■) i vazdušnom plazmom tretiranoj (○) PES tkanini (a); i površinska hrapavost rms (●) i aktivna površina (□) vazdušnom plazmom tretirane PES tkanine (b)¹⁶⁵

Pažljivom analizom informacija o površinskim topografskim modifikacijama pomoću AFM metode, plazmom obrađenih PES tkanina i zatim bojenih, utvrđeno je da su bojeni uzorci zadržali istu površinsku hrapavost kao i pre bojenja, tako da stvorena mikrohrapavost smanjuje refleksiju upadne svetlosti i doprinosi povećanju dubine boje izmerene posle bojenja¹⁶⁶.

Modifikaciju poliestarskog korda (strukturnih slojeva radijalnih guma) plazma polimerizacijom u smeši butadiena i azota Jašo i saradnici su primenili u cilju poboljšanja adhezije korda i gume, kao zamenu za ekološki nepovoljan postupak sa rezorcinolformaldehidnim lateksom (RFL)¹⁶⁷. Autori su pomoću porozimetrije sa živom utvrdili da poliestarski kord obrađen plazmom butadiena ima 2,5 puta manju specifičnu poroznost i relativno malo smanjenje ukupne poroznosti, tj. nataloženi sloj plazmom ispunio je pore unutar strukture individualnih filamenata što je nepovoljnost ove obrade. Međutim, kombinovanjem parametara plazme parametara plazme može se obezbediti veća debljina istaloženog sloja kao pogodnost za jačinu adhezije u auto gumi kao kompozitnom materijalu. Vrednosti poboljšane adhezije između obloženog poliestarskog korda i gume bile su manje ali uporedive sa standardnom metodom obrade sa RFL.

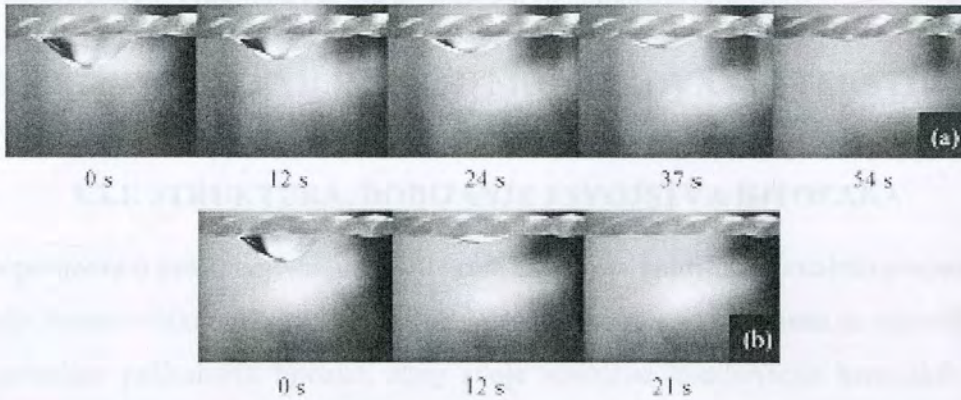
Plazma-hemijski model koji opisuje promene adhezionog rada i ugla kvašenja poliestarskog materijala tretiranog RF plazmom nedavno su objavili Tabaliov i Svirachev¹⁶⁸. Kao osnovu za razvoj modela koji opisuje plazma-hemijsku kinetiku tretiranog materijala oni su uzeli kvalitativnu pretpostavku da se pri modifikaciji plazmom uglavnom promene dešavaju u gornjem sloju polimera

gde neke funkcionalne grupe zamenjuju druge. Ukupna površinska energija je zbir disperzne σ^d i polarne komponente σ^p , i određene grupe imaju uticaj na komponente površinske energije, koje se menjaju tokom tretmana. Model predlaže izučavanje dve uobičajne grupe:

- funkcionalnu grupu koja sadrži kiseonik kao što su -OH, =CO, -COOH, -OOH, koje utiču na promenu polarne komponente σ^p površinske energije i
- ugljeničnu funkcionalnu grupu kao što su -CH, -CF, -CCl i -CFCl, koje utiču na promenu disperzne komponente σ^d .

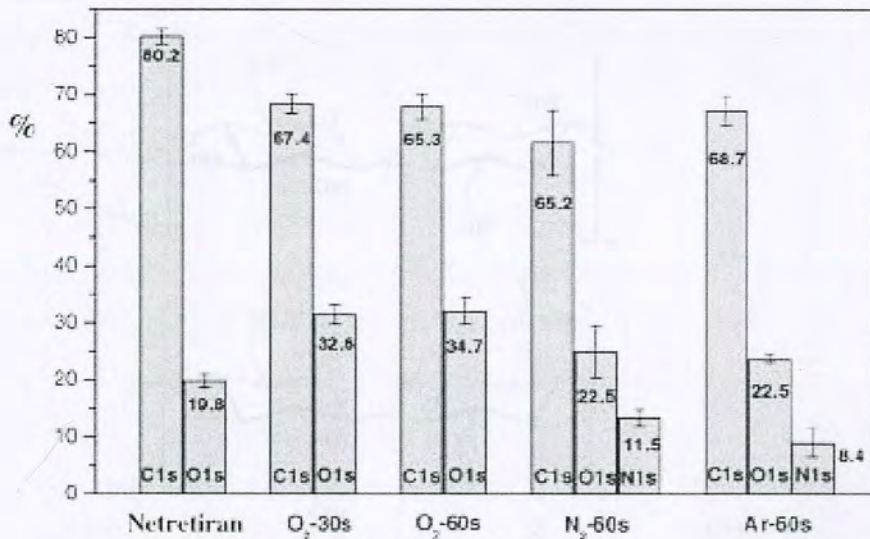
Obradu RF plazmom mešavine gasa helijuma i kiseonika Amanatides i saradnici su izveli na poliestarskom filmu radi poboljšanja antibakterijskih karakteristika¹⁶⁹. Na obrađenom filmu pomoću AFM tehnike identifikovan je anizotropni efekat nagrizanja površine filma, tako da je izmerena hrapavost obrađenog uzorka u odnosu na netretirani uzorak bila 2–7 puta veća. Obrada plazmom povećala je hidrofilnost poliestra što je uticalo da se broj bakterija *Staphylococcus epidermiis* smanji za oko 3–4 puta, nakon obrade.

Korona pražnjenje nalazi primenu u obradi poliestarskih materijala radi poboljšanja svojstva kvašenja, bojenja i adhezije. Prema istraživanjima Xua i Liua poliestarska tkanina obrađena korona pražnjenjem pokazuje povećanje kapilarnog upijanja vode i afiniteta za disperzne boje i modifikovani skrob¹⁷⁰. Osobine kapilarnog upijanja poboljšavaju se proporcionalno povećanju napona pražnjenja, i mogu se skoro trajno očuvati, što je veoma važno za tkanine koje se koriste za odeću. Bojivost disperznom bojom Disperse blue HGL na 98°C je jako poboljšana, tj, brzina bojenja je veća što znači da se vreme bojenja može skratiti a temperatura bojenja sniziti što je posebno važno, jer se poliestar obično boji na visokoj temperaturi pod visokim pritiskom. Korona pražnjenje je takođe primenjeno za površinsku kalem-kopolimerizaciju vodonik silikonskog fluida na poliestarskoj tkanini radi poboljšanja vodoodbojnosti¹⁷¹. Rezultati pokazuju da sa povećanjem vremena obrade korona pražnjenjem povećava se stepen kalemljenja, što je potkrepljeno vrednostima za ugao kvašenja. Posle 0,5 minuta obrade ugao kvašenja sa prvobitnih 71° povećava se na 127°. Kalemljena poliestarska tkanina ima manje vrednosti za prodiranje vode kao dokaz za poboljšanu hidrofobnost u poređenju sa neobrađenom tkaninom. Krump i saradnici izvestili su da obrada korona pražnjenjem sa azotom kao gasom nema uticaja na entalpiju topljenja jer menja samo veoma tanak sloj na površini uzorka, ali da povećava površinsku energiju tako da je difuzija destilovane vode brža na obrađenom uzorku (slika 31)¹⁷².



Slika 31. Difuzija destilovane vode u PES vlakna. (a) netretirano vlakno, (b) vlakno aktivirano N₂ plazmom¹⁷²

Poboljšana kvašljivost nakon plazma obrada posledica je promena u hemijskoj kompoziciji vlakna, koja zavisi od vrste gasa i vremena obrade (slika 32).



Slika 32. Hemijski sastav poliestra u zavisnosti od gasa i vremena obrade plazmom¹⁷³

Pri tretmanu kiseoničnim korona pražnjenjem smanjuje se koncentracija ugljeničnih atoma a povećava koncentracija kiseonikovih atoma. Kod primene azotne plazme u strukturu poliestra

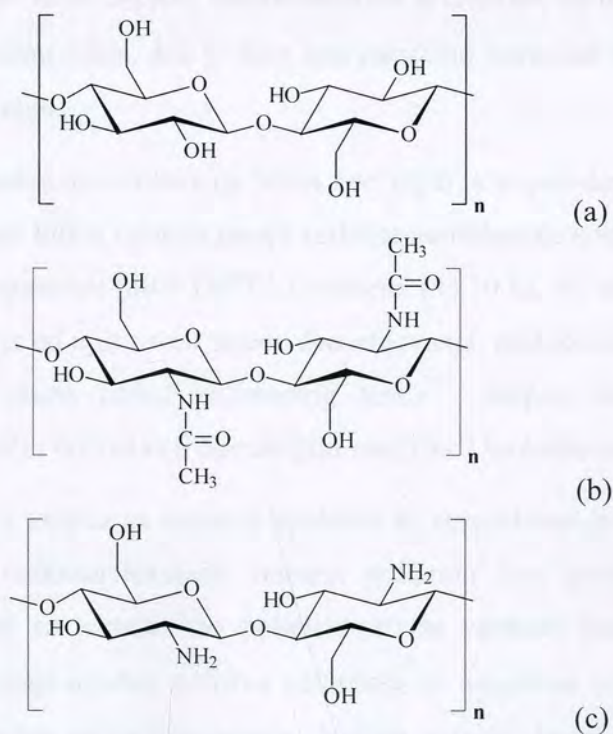
ugrađuju se atomi azota, koji su primećeni i nakon obrade argonskom plazmom, verovatno kao rezultat reakcije stvorenih radikala i azota iz vazduha (postplazma reakcija).

3.3. PRIMENA BIOPOLIMERA U MODIFIKOVANJU TEKSTILNIH MATERIJALA

3.3.1. STRUKTURA, DOBIJANJE I SVOJSTVA HITOZANA

Primena biopolimera u oplemenjivanju tekstila radi dobijanja multifunkcionalnih svojstava privukla je u poslednje vreme veliki naučni i industrijski interes. Kao efikasna zamena za sintetičke polimere pažnju je privukao polisaharid hitozan, zbog svoje neobične kombinacije hemijskih i bioloških osobina. Najvažnija hemijska osobina hitozana pripisuje se njegovom karakteru poliamina, što čini da je polimer rastvorljiv u vodi (pri kiselom pH), pozitivno naelektrisan i ima bio-adhezivne osobine. Biološke osobine hitozana obuhvataju biokompatibilnost, biorazgradljivost, netoksičnost i antimikrobne osobine^{173,174}.

Hitozan je derivat hitina, koji je posle celuloze najprisutnije organsko jedinjenje u prirodi. Hitin je polisaharid, sastavljen iz 2-acetamino-2-deoksi- β -D-glukoze, međusobno povezanih β -1-4-gukozidnom vezom (slika 33).



Slika 33. Hemijska struktura celuloze (a) hitina (b) i hitozana (c)

U prirodi se hitin javlja u nižim višecelijskim organizmima. Iako se relativno malo zna o metabolizmu hitina u živim organizmima, danas se smatra da je osnovna funkcija hitina da deluje kao skladište ugljenih hidrata i azota, a da je njegova gradivna uloga, tj. funkcionalno svojstvo zaštita i davanje čvrstine organizmu od manjeg značaja. Dok se u biljnim organizmima (gljive) hitin nalazi u ćelijskom zidu, u životinjskim organizmima (bezkičmenjaci i ljuškari) se nalazi u egzoskeletu i kutikuli. U biljnom svetu hitin se javlja samo u gljivama i zelenim algama. Sve gljive sadrže hitin u ćelijskom zidu, u obliku asocijata sa ostalim jedinjenjima uglavnom proteinima, sa osnovnom funkcijom zaštite ćelije od mehaničkog oštećenja. U životinjskim vrstama hitin se skoro uvek nalazi u obliku neke vrste asocijata sa proteinima, tako da se nalazi u obliku glukoproteina.

Hitin se dobija iz hitinoznog otpadnog materijala (npr. ljuštire rakova) putem komercijalnog postupka ekstrakcije. Jestivi rakovi, koji sadrže proporcionalno mnogo hitina u svojoj ljušturi, se danas gaje u odgajalištima radi prerade u konzervisanu ili smrznutu hranu. Prilikom ove prerade nastaju velike količine hitinoznog otpadnog materijala. Makromolekule hitina iz rakova u proseku imaju 5000–8000 monomernih jedinica N-acetil-D-glukozidnog amina, dok iz gljiva oko 100¹⁷⁵. Makromolekule se međusobno povezuju vodoničnim vezama obrazujući fibrilnu strukturu i dva polimorfna oblika α - i β - hitin. Slojevi makromolekula u α -hitinu su raspoređeni antiparalelno i grade ortorombičnu kristalnu ćeliju, dok β - hitin ima paralelno povezane makromolekule koji grade monoklaničnu kristalnu ćeliju.

Hitozan je naziv za produkte deacetilovanja hitina kod kojih je stepen deacetilovanja veći od 70%. Danas se za deacetilovanje hitina upotrebljavaju različite kombinacije koncentracije rastvora NaOH ili KOH (30 – 60%), temperature (80 – 140°C) i vremena (do 10 h). Svi navedeni parametri moraju biti strogo kontrolisani, jer od njih zavisi stepen deacetilovanja, molekulska masa, njena raspodela i raspored deacetiliranih grupa uzduž polimernog lanca¹⁷⁵. Stepen deacetilovanja i raspodela molekulskih masa su ključni faktori koji opredeljuju hemijske i biološke osobine hitozana.

Svojstva hitozana koja su vezana za njegovu upotrebu se prvenstveno zasnivaju na tome da je po hemijskom sastavu to makromolekularni linearni poliamin koji poseduje reaktivne amino i hidroksilne grupe, i koji se ponaša kao polielektrolit sa velikom gustom naelektrisanja pri pH < 6,5, što mu omogućuje odlična svojstva adsorpcije na negativno naelektrisanim površinama, kao i formiranje kompleksa sa jonima metala. Većina reakcija hitozana se odvija na amino i

hidroksilnim grupama, pri čemu je hidroksilna grupa na C6–atomu reaktivnija od one na C3–atomu. Na rastvorljivost hitozana utiče i stepen deacetilovanja, tako da hitozan sa stepenom deacetilovanja 40% rastvoran je u vodi do pH 9, a ukoliko je stepen deacetilovanja 85% rasvara se do pH 6,5. Za rastvaranje hitozana pogodno je nekoliko razblaženih neorganskih kiselina, kao što su: azotna, hlorovodonična, perhlorna i fosforna kiselina, ali i organska – sirćetna. Na viskozitet rastvora hitozana utiče više faktora kao što je stepen deacetilovanja i molekulska masa polimera, koncentracija, gustina naelektrisanja, pH vrednost i temperatura. Viskozitet u sirćetnoj kiselini povećava se sa povećanjem koncentracije kiseline (tj. smanjenjem pH). Takođe, viskozitet rastvora hitozana smanjuje se sa povećanjem temperature, ali se ponovnim hlađenjem viskozitet vraća na početnu vrednost. Viskozitet rastvora hitozana se smanjuje dodatkom oksidacionih sredstava kao npr. vodonik-peroksida, hipohlorita i slično. Tako dodatak od svega 20 ppm 30%-nog vodonik-peroksida snižava viskozitet od 0,568 na 0,213 Pa·s u toku jednog časa¹⁷⁶. Zahvaljujući jedinstvenim karakteristikama, kao što su biorazgradljivost, netoksičnost, katjonska priroda i antimikrobna aktivnost hitozan je pogodan za brojne aplikacije na tekstilu. Upotreba hitozana u tekstilu može se podeliti u dve velike grupe i to kao sredstvo za obradu vlaknastih materijala i kao sirovina za dobijanje vlakana.

3.3.2. PRIMENA HITOZANA U OPLEMENJIVANJU PAMUKA

U oplemenjivanju pamuka hitozan se koristi za poboljšanje sposobnosti bojenja pamuka, kao adsorbent za uklanjanje boja i metalnih jona iz otpadnih voda i kao sredstvo za antimikrobnu doradu. Ustanovljeno je da se adsorpcija hitozana na celulozna vlakna poboljšava sa smanjenjem molekulske mase i stepena deacetilovanja¹⁷⁵. Povećana adsorpcija postiže se pri obradi na većoj temperaturi, a veliki uticaj na adsorpciju ima i pH i koncentracija rastvora hitozana. Afinitet hitozana za pamuk je posledica slične strukture pamuka i hitozana, koje se međusobno povezuju Van der Walsovim interakcijama. Druga mogućnost povezivanja hitozana i celuloze je umrežavanje uspostavljanjem vodonične veze između OH grupe celuloze i NH₂ grupe hitozana.

Hitozan i hitin adsorbuju anjonske boje za pamuk kao što su direktne i reaktivne zahvaljujući prisutnim hidroksilnim i amino grupama, za koje boje mogu da se vežu elektrostatičkim vezama i niskoenergetskim interakcijama¹⁷⁷⁻¹⁸⁰. Nedavno je pokazano da se hitozan može uspešno koristiti i kao sredstvo za poboljšanje iscrpljenja kod lak bojenja pamuka u kiseljoj sredini¹⁸¹. Predtretman hitozanom višestruko poboljšava iskorišćenost lak boje tako što se tokom bojenja na 30°C za

tretirani pamuk veže oko 12 mg/g lak boje, što je četiri puta više u odnosu na netretirani pamuk, pod istim uslovima bojenja. Kada se netretirani pamuk boji u prisustvu 0,5 M NaCl (bez tretmana hitozanom) količina vezane boje je 6 mg/g, što ukazuje da obarada hitozanom omogućava uštede u boji i elektrolitu. Povećano upijanje lak boje na hitozanom obrađenom pamuku pripisano je sposobnosti nataloženog hitozana da sa lak bojama u kiselj sredini izgradi jonske i vodonične veze, tako da deluje kao organsko močilo koje povećavajući površinsku adsorpciju boje povećava sorpciju lak boje u pamuku.

Mehta i Combs koristili su hitozan kao sredstvo za naknadnu obradu pamučnih tkanina bojjenih direktnim bojama radi pokrivanja neobojenih mesta koja su posledica prisustva nezrelih pamučnih vlakana¹⁸². Oni su prvo pamučnu tkaninu bojili asortimanom direktnih boja (1-2% boje) standardnim postupkom bojenja na 90°C, a zatim nakon ispiranja, bojene tkanine obradili u rastvoru hitozana (0,6 i 0,8%) i bez sušenja ponovili bojenje istim bojama u koncentraciji boja 0,1–0,2% na masu materijala radi pokrivanja neobojenih mesta od nezrelih vlakana. Pre naknadne obrade hitozanom obojene tkanine su pokazivale vrednosti pokrivanja neobojenih mesta od 1 do 2. Međutim, posle obrade hitozanom i naknadnog bojenja nebojena mesta su bila više ili manje potpuno pokrivena, jer su se vrednosti pokrivanja povećale na 4 do 5. Naknadna obrada hitozanom i ponovno bojenje malom količinom boje izazvalo je vrlo malu promenu ukupne razlike u boji i jačinu boje.

U novije vreme intenzivno se proučavaju kinetički modeli koji opisuju primenu hitozana kao efikasnog adsorbenta za reaktivne boje za pamuk i metalne jone, iz otpadnih voda. Chiou i Li su proučavali adsorpciju MCT reaktivne boje (RR 189) na kuglicama umreženog hitozana korišćenjem Lengmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcije za opisivanje ravnotežnih izoterma. Dokazali su da je mehanizam adsorpcije između boje i kuglica hitozana elektrostatička interakcija jer se kapacitet adsorpcije povećava sa smanjenjem pH^{183,184}. Za opisivanje kinetičkih podataka oni su koristili kinetičke modele pseudo-prvog reda, drugog reda i model difuzije unutar čestica. Eksperimentalni podaci su se dobro slagali sa kinetičkim modelom drugog reda što je opredelilo autore na zaključak da je faza koja određuje brzinu adsorpcije hemijska sorpcija, a ne prenos mase.

Cestari i saradnici su takođe koristili umrežene kuglice hitozana za proučavanje kinetike adsorpcije vinil-sulfonskih boja iz vodenih rastvora na pH 2 i pri temperaturama od 25–50°C¹⁸⁵. Nađeno je da adsorpciono ponašanje reaktivnih boja je direktno povezano sa eksperimentalnim faktorima kao što su pH rastvora, dimenzije molekula boje, položaj sulfo grupa boje i temperature adsorpcije.

Nedavno je objavljeno ispitivanje uticaja početne koncentracije, temperature i brzine mućkanja na adsorpciju Reactive Yellow 2 i Reactive Black 5¹⁸⁶. Na osnovu grafike adsorpcije smatra se da brzina adsorpcije obuhvata dva mehanizma difuzije unutar čestica: (a) difuzija unutar zapremine pora, poznata kao difuzija u porama i (b) difuzija uzduž površine pora, poznata kao površinska difuzija. Na osnovu male BET površine korišćenog hitozana zaključeno je da kinetiku adsorpcije kontroliše površinska difuzija, naročito na niskim temperaturama. Kinetiku adsorpcije reaktivnih boja i Cu(II) jona hitozanom bez i u prisustvu sredstva za kompleksiranje, Wu i saradnici proučavali su korišćenjem uprošćenih kinetičkih modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i difuzije unutar čestica¹⁸⁷. Pokazano je da se adsorpcija reaktivnih boja i Cu(II) jona u odsustvu sredstava za kompleksiranje najbolje opisuje modelom difuzije unutar čestica, i da mehanizam reakcije adsorpcije Cu(II) jona u prisustvu sredstava za kompleksiranje može da potiče od elektrostatičkih interakcija koje se dešavaju između kompleksiranih Cu(II) anjona i protonizovanih amino grupa hitozana unutar pora.

Hitozan se može koristiti i u završnoj doradi pamuka radi poboljšanja otpornosti na gužvanje i dobijanja antibakterijske aktivnosti. Ispitivana je mogućnost korišćenja hitozana kao dodatka predkondenzatima za povećanje otpornosti na gužvanje, kao zamena za tradicionalnu trofaznu obradu¹⁸⁸. Dodavanjem hitozana predkondenzatu DMEU ugao gužvanja u suvom i mokrom stanju obrađenih tkanina povećava se povećanjem temperature i vremena obrade. Takođe, povećana koncentracija hitozana, pri svim temperaturama povećava ugao gužvanja za oko 20%, i prekidno izduženje za oko 10%. Autori u zaključku rada generalno preporučuju obradu sa 8% DMEU uz dodatak 0,5 – 0,75% hitozana na 200°C u toku 20 s radi postizanja optimalnih fizičkih osobina pamučnih tkanina.

Shin, Yu i Jang ispitivali su uticaj molekulske mase hitozana na antibakterijsku aktivnost pamučnih tkanina¹⁸⁹. Oni su u eksperimentu koristili hitozane molekulske mase 1800, 100000 i 210000 sa različitim stepenom deacetilovanja. Dobijena je jasna zavisnost između molekulske mase hitozana i antibakterijske aktivnosti pamučnih tkanina. Hitozani molekulske mase 100000 i 210000 uspešno inhibiraju rast *Staphylococcus aureus* pri koncentraciji 0,5%, i 1% za hitozan molekulske mase 1800. *Escherichia coli* uspešno je inhibirana na uzorcima obrađenim sa 0,3% hitozana molekularne mase 210000, i 1% kada se koriste hitozani molekulske mase 1800 i 100 000. I kod drugih bakterija pokazalo se da su hitozani veće molekulske mase više efikasni u inhibiranju rasta bakterija od hitozana manje molekulske mase. Antibakterijska aktivnost hitozana bazira na ometanju sinteze

DNK i RNK od strane amino grupa. Hitozan veće molekulske mase ima tendenciju većeg deponovanja na površinu tkanina što rezultira da su amino grupe lako dostupne bakterijama.

3.3.3. PRIMENA HITOZANA U OPLEMENJIVANJU VUNE

U oblasti oplemenjivanja vune hitozan je najčešće proučavan kao sredstvo za povećanje otpornosti vune na skupljanje usled filcanja i za poboljšanje kvašenja i bojenja.

Uticaj hitozana na otpornost vunene tkanine prema filcanju pri pranju ispitivan je koristeći devet različitih uzoraka hitozana¹⁹⁰. Ispitivane strukturne razlike obuhvataju molekulsku masu, nivo deacetilovanja i prirodu i koncentraciju homolognih N-acil grupa. Na osnovu dobijenih rezultata zaključak je da se hitozan može koristiti za završnu obradu vune radi otpornosti na skupljanje omogućujući izradu odeće koja se može mašinski prati. Nema definisane korelacije između postignutih performansi i strukturnih karakteristika kao što su molekulska masa ili stepen deacetilovanja. Međutim, povećanje hidrofobnog karaktera hitozana ugradnjom dela dugo-lančanih N-acil grupa uzduž lanca poboljšava efekat antifilcanja. Moguće objašnjenje je da veći hidrofobni karakter čini hitozan kompatibilnijim sa površinom vunениh vlakana, čime se obezbeđuje ravnomernija obrada površine.

Radi ravnomernije raspodele hitozana na površini i povećanja supstantivnosti prema vuni, često se koriste hibridne obrade vune hitozanom sa još jednim sredstvom, npr. enzimom¹⁹¹. Da bi pojačali sorpciju hitozana na površini vunenog vlakna, vuna je predhodno podvrgnuta obradi sa nisko-temperaturnom plazmom vodene pare. Na osnovu gubitaka mase zapaženo je da efekat enzima se povećava sa povećanjem hitozana nanešenog na neobrađenu vunu, što nije slučaj kada je vuna predhodno obrađena plazmom. Dobiveni rezultati pokazuju da je glavni doprinos hitozana na hidrofobnoj površini što on daje hidrofilnost vuni. Takođe, hitozan teži da obloži vunena vlakna filmom koji prividno smanjuje oštećenja vlakna ubrzana enzimskom obradom i takođe smanjuje skupljanje vune. Novi ekološki proces uspostavljanja otpornosti na skupljanje predložen od strane P. Ere i saradnika obuhvata hibridnu obradu vune nisko-temperaturnom plazmom a zatim postaplikaciju hitozana¹⁹². Dodatna primena hitozana jasno uzrokuje efekat otpornosti na skupljanje kod uzoraka tretiranih vazдушnom plazmom. Stepен skupljanja je manji od 8 % i smanjuje se ukoliko se koncentracija hitozana povećava.

Osobine skupljanja vune ispitivane su nakon kombinovane obrade koja je obuhvatila tretman peroksidom, enzimom i hitozanom¹⁹³. U poređenju sa netretiranom vunom, tretirana vuna sa peroksidom ima manju tendenciju filcanja nakon 5A ciklusa pranja, zahvaljujući povećanju odbijanja unutar vlakana što je posledica stvaranja cisteinske kiseline. Efektu otpornosti na skupljanje doprinosi naknadna aplikacija hitozana, koji formira tanki čvrsti sloj na površini vune, na bazi stvaranja jonskih veza između protonizovanih amino grupa hitozana i sulfo grupa generisanih na površini vune. Da bi bio postignut maksimalni efekat korisnog dejstva obradom sa vodonik peroksidom, ispitivan je proces obrade vodonik peroksidom u prisustvu enzima. Pozitivno dejstvo enzima u obradi vune vodonik peroksidom bilo je veće sa povećanjem koncentracije. Ovo dejstvo je bilo još više naglašeno posle naknadne aplikacije hitozanom, čak i pri najmanjoj koncentraciji vodonik peroksida na temperaturi od 55°C. Na osnovu osobina skupljanja i kvašenja i stepena beline, zaključak je da postoji izvestan stepen sinergije između obrada peroksidom, enzimom i hitozanom.

Nedavno je objavljena studija frikcionog ponašanja vunениh tkanina obloženih hitozanom¹⁹⁴. Vunene tkanine obrađivane su rastvorom hitozana koncentracije 0,5%, 1% i 1,5%, posle čega su ceđene sa upijanjem rastvora 100% i završno sušene na 100°C 3 minuta. Nađeno je da sa povećanjem koncentracije hitozana konstanta trenja opada.

Efekti poboljšane sposobnosti bojenja vune obrađene hitozanom, bez ili u prisustvu dodataka proučavani su od strane više autora. M.R. Julia i saradnici proučavali su uticaj molekulske mase hitozana na svojstva bojenja vune reaktivnim bojama¹⁹⁵. Neki uzorci su predhodno obrađivani sa PMS (permonosumpornom kiselinom) i vodonik peroksidom sa 3 g/dm³. Nakon obrade samo hitozanom (3 g/dm³) ili kombinovane obrade sprovedeno je bojenje uzoraka Lanazol bojom na 60 i 95°C. Bez obzira na predhodnu obradu zapažena je primetna razlika u primanju boje između vune neobrađene hitozanom i vune obrađene hitozanom. Na vuni obrađenoj hitozanom iscrpljenje boje na kraju procesa je skoro potpuno (92–100%), dok na uzorcima bez predhodne obrade i samo sa predhodnom obradom, iscrpljenje boje je manje od 42%, za temperaturu 60°C. Kada se bojenje sprovede na 95°C pod uslovima kao bojenje na 60°C, brzina bojenja je pokazala slično ponašanje za vunu obrađenu hitozanom, osim činjenice da je po dostizanju temeperature od 95°C postignuto potpuno iscrpljenje boje. Vuna predhodno obrađena hitozanom dostigla je potpuno iscrpljenje bez obzira na temperaturu i molekulsku masu hitozana, čime se stvaraju mogućnosti za smanjenje

vremena bojenja na visokim temperaturama, što bi moglo da spreči oštećenje vune i da uštedi energiju.

Pascual i Julia su dokazali da je kvašljivost vune značajno poboljšana nakon obrade hitozanom, naročito ako se pre obrade hitozanom vuna obradi vodonik peroksidom u alkalnim uslovima¹⁹⁶. Pozitivan efekat obrade vune peroksidom pod alkalnim uslovima na posttretman hitozanom, određen je selektivnim bojenjem kada je na osnovu slika poprečnih preseka vlakana dokazano da se dešava difuzija nekih frakcija hitozana u vuneno vlakno, što omogućuje brže upijanje boje C.I. Reactive Red 116 u odnosu na netretiranu i vunu tretiranu vodonik peroksidom¹⁹⁷. Iscrpljenje boje na netretiranoj vuni iznosilo je 40% a na vuni obrađenoj peroksidom 40 – 46%, u zavisnosti od pH obrade. Kod uzoraka koji su obrađivani hitozanom nezavisno od tretmana sa peroksidom, iscrpljenje boje bilo je od 96–100% i pripisano je dodatnom vezivanju između boje i hitozana.

Za poboljšanu primenu hitozana na vuni radi većeg iskorišćenja reaktivnih boja predlaže se obrada vune smešom hitozana i nejonogenog tenzida^{198,199}. Uzorci vune koji su obrađeni rastvorima koji su sadržali veće koncentracije tenzida i hitozana upijali su boju u mnogo višem stepenu i imali su mnogo veće vrednosti ravnotežnog iscrpljenja nego neobrađena vuna ili vuna obrađena razblaženim rastvorima. Ove razlike su više izražene na nižim temperaturama bojenja (50–60°C) nego na višim temperaturama (80–95°C). Primećeno ponašanje pri bojenju može se pripisati podjednako prodiranju tenzida u vuneno vlakno i prisustvu hitozan/tenzid u rastvoru tokom obrade¹⁹⁸.

Ušteda sredstava i troškova bio je cilj bojenja vune različitim klasama boja nakon što je tretirana enzimima (proteazama) i hitozanom²⁰⁰. Vrsta boja, vrsta tretmana i njihovo međusobno delovanje imali su značajan uticaj na intenzitet boje (K/S) uzorka koji su obrađivani sa četiri različite proteaze i hitozanom a zatim bojani reaktivnom bojom Lanazol Red 2G, modifikovanom 2:1 metalkompleksnom bojom Lanaset Red 2B i kiselom bojom Eryonil Red A3G. Efekat proteolitičke obrade sa hitozanom u principu povećava jačinu boje, i zavisi od vrste boje. Pri bojenju reaktivnom bojom kombinovana obrada je obezbedila najveću porast u intenzitetu boje (↑ 240%), dok je kod ostalih boja jačina bila veća ne više od 10%.

3.3.4. PRIMENA HITOZANA U OPLEMENJIVANJU POLIESTRA

Pored klasičnih primena u tekstilnoj industriji, učinjen je pokušaj primene hitozana u oplemenjivanju poliestarskog materijala radi poboljšanja antimikrobne aktivnosti. Korišćenje

hitozana u biomedicini temelji se na biocidnom dejstvu hitozana prema različitim sojevima bakterija i činjenici da se poliestar koristi kao važan biomedicinski materijal.

Za kliničku primenu biomedicinskih materijala neophodno je postupcima površinskog inženjeringa poboljšati njihova površinska svojstva implantacijom jona ili supstanci koje ispoljavaju antimikrobnu aktivnost. Da bi došlo do vezivanja biocida za hidrofobni poliestarski materijal mora se najpre izvršiti modifikacija hidrofobne površine u hidrofilnu. Modifikacija se izvodi da bi se povećao broj hidrofilnih grupa na površini kao što su karboksilne i hidroksilne grupe, koje omogućavaju vezivanje sa biocidima. Obrada plazmom smatra se za jednu od najefikasnijih metoda za modifikovanje polimera zbog njenog brzog i ravnomernog stvaranja funkcionalne površine.

Sa ciljem postizanja antimikrobne aktivnosti netkanog poliestarskog materijala Yang i saradnici najpre su vršili obradu RF plazmom argona (40 W, 3 min.), a zatim je sprovedena polimerizacija kalemljenjem akrilamida ili itakonske kiseline ozračivanjem podloge sa 500 W UV svetlosti ($\lambda=365$ nm) za 30 minuta²⁰¹. Posle aktivacije plazmom i kalemljenja, hidrofobna površina netkanog tekstila je bila modifikovana u hidrofilnu površinu jer je izmereno upijanje vode bilo povećano za oko 90% a vreme kvašenja sa prvobitnih 6900 s je smanjeno na manje od 2 s. Antibakterijski efekat hitozanom postignut je tako što je na kalemljenoj PES podlozi akrilamidom deponovan hitozan pomoću sredstva za umrežavanje glutaralaldehida (GA) pri različitom molskom odnosu GA/hitozan. Biocidne osobine netkanog poliestra određene su ispitivanjem aktivnost prema bakterijskoj populaciji *Candida albicans* nakon inkubacije od 24 h. Biocidni efekat bio je najizraženiji kod uzorka koji je obrađen smešom GA/hitozan sa molskim odnosom 1:1, i on je bio postojan čak i posle više od 7 pranja, što jasno ukazuje na jaku adheziju između poliestarske podloge i hitozana, jer hitozan formira tanak sloj na površini poliestarskog vlakna koji je identifikovan pomoću SEM i XPS tehnike²⁰².

Sličan pristup u razvijanju antibakterijske aktivnosti poliestarskih tkanina prezentovan je od strane M. W. Huna i saradnika, koji su modifikovali poliestarsku tkaninu nisko-temperaturnom plazmom radi stvaranja peroksida na površini²⁰³. Stvoreni peroksidi korišćeni su kao katalizatori za polimerizaciju akrilne kiseline da bi se dobio poliestar sa uvedenom karboksilnom grupom. Zatim su hitozan i kvaternizovani hitozan spajali sa karboksilnim grupama poliestra, tako da je dobijen hitozanom kalemljeni poliestar. Navedene površinske modifikacije poliestra autori su okarakterisali

FTIR spektroskopijom sa prigušenom talasnom refleksijom, elektronskom spektroskopijom za hemijsku analizu (XPS) i uglom kvašenja. Količine akrilne kiseline, hitozana i kvaternizovanog hitozana određivane su gravimetrijskom metodom i imale su vrednosti 6, 8 i 9 mg/cm², respektivno. Antibakterijska aktivnost prema bakteriji *Staphylococcus aureus* pre i posle pranja utvrđena je primenom metode sa mućkanjem boce. Nakon 6 h mućkanja rast bakterija je sprečen za maksimalno 86% za uzorke sa jonski kalemljenim hitozanom i 83% za uzorke sa kovalentnim kalemljenim kvaternizovanim hitozanom. Posle pranja inhibicija rasta ćelija smanjena je sa 86 na 50% i sa 83 na 58%, što pokazuje da su delovi hitozana koji su vezani jonski ili kovalentno za površine poliestra za vreme pranja oslobođani u rastvor za pranje.

EKSPERIMENTALNI DEO

4. MATERIJALI, METODE I IZVOĐENJE EKSPERIMENTA

4.1. MATERIJALI I METODE

U eksperimentalnim proučavanjima korišćene su tkanine od prirodnih vlakana (pamuk, vuna) poliestarskog vlakna i tkanica mešavina poliestar/pamuk. Sve tkanine su izložene ultrazvučnom obradi za bojenje. Karakteristike korišćenih tkanina date su u tabeli 13.

Tabela 13: Karakteristike korišćenih tkanina

| Tip tkanine | Materijal | Propisatelj | Prirodna masa (g) | Čistoća tkanine (%) | Površina tkanine (cm ²) | | Ukupni broj ćelija |
|-------------|------------|-------------|-------------------|---------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------|
| Pamuk | 100% Pamuk | Z | 1745 | 96,9 | 28 | (17x28) i (17x28) | 111 |
| Vuna | 100% Vuna | Novo 21 | 104 | 19 | 17 | 28x28 i 28x28 | 513 |

EKSPERIMENTALNI DEO

U radu su korišćene komercijalne boje bez prirodnog prirodnosti i to: direktna boja Sirius Red F3B (Bayer – Nemačka, C.I. Direct Red 80; C. 135780; Mg 137.1), reaktivna boja Oracur Red H3B (Chemapol – Češka, C.I. Reactive Red 3; C.I.18139; Mg 734048) i kisela boja Supramin Red GG (Bayer – Nemačka, C.I. Acid Orange 19; C.I. 14690; Mg 318). Strukturne formule ovih boja prikazane su na slici 39. Direktna boja je polarno boja sa šest sulfo grupa, mala glomazna molekula teražene linearne strukture koji dobro nalaze na ionkomolekul vlakana na bazi Van der Waalovih (hidrofobnih) interakcija. U strukturi reaktivne boje nalazi se MCT reaktivna grupa (niska reaktivnost) zbog čega se ove boje koriste na temperaturi ključanja. Na većim temperaturama vuna više bubri i nalaze se u termoplastičnom stanju, što otežava podnošenje boje u strukturu vlakana. Molekul reaktivne boje manje je glomazan u poređenju sa direktnom bojom. Kisela boja je monosulfid boja sa najmanjom molekulskom masom u izučavanim bojom. Principijelno boje manjih molekula lakše i brže difunduju u strukturu vlakana.

Hitozan je dobijen od firme Primex – Norveška ima sledeće karakteristike: stepen deacetilovanja 96%, viskozitet 102 cP, rastvorljivost 99,9%, sadržaj sive materije 0,5% i sadržaj pepela 0,1%. Hitozan je korišćen bez daljeg prečišćavanja. Za tkanine iz oblasti poliestarskih tkanina korišćen je NaOH u obliku granulata (Kemika – Hrvatska). Natrijum-hidroksid koji je dodavan kod bojenja

4. MATERIJALI, METODE I IZVOĐENJE EKSPERIMENTA

4.1. MATERIJALI I HEMIKALIJE

U eksperimentalnim proučavanjima korišćene su tkanine od prirodnih vlakana (pamuk, vuna) poliestarskog vlakna i fabrička mešavina poliestar/pamuk. Sve tkanine su industrijski pripremljene za bojenje. Karakteristike korišćenih tkanina date su u tabeli 15.

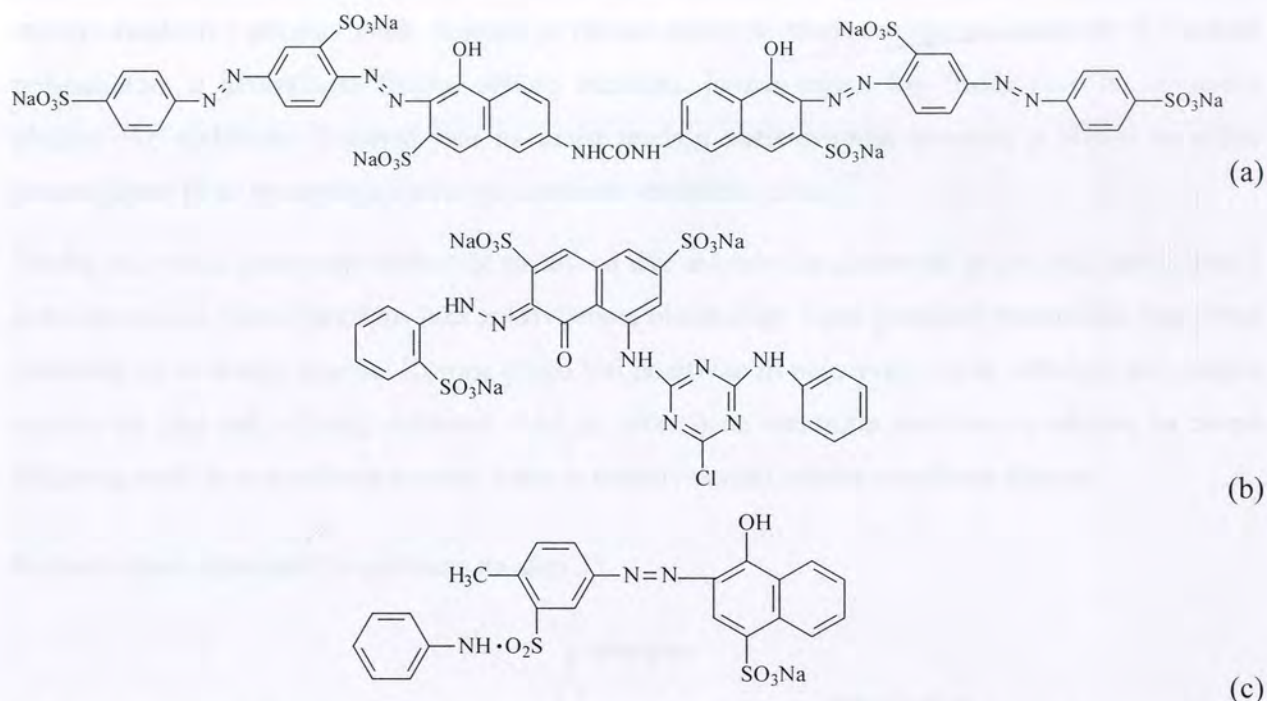
Tabela 15. Karakteristike korišćenih tkanina

| Tkanina | Materijal | Prepletaj | Površinska masa, g m^{-2} | Gustina tkanine cm^{-1} | | Podužna masa pređe, tex | | Stepen beline, Stensbi |
|-----------|-----------------------|-------------|------------------------------------|----------------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| | | | | Osnova | Potka | Osnova | Potka | |
| PES | 100% PES | platno | 149,5 | 23,6 | 18 | 17,8 x 2 | 17,8 x 2 | 134 |
| Pamuk | 100% pamuk | keper 2/1 S | 206,7 | 43 | 22 | 15 x 2 | 15 x 2 | 140 |
| PES/pamuk | 50% PES/ 50% pamuk | keper 2/1 Z | 172,5 | 36,9 | 26 | 15 x 2 (PES/pamuk 50/50) | 20 x 1 (PES/pamuk 50/50) | 111 |
| Vuna | 100% Vuna | keper 2/1 Z | 208 | 19 | 17 | 23 x 2 | 23 x 2 | 51,5 |

U radu su korišćene komercijalne boje bez predhodnog prečišćavanja i to: direktna boja Sirius Red F3B (Bayer – Nemačka, C.I. Directed Red 80; C. I. 35780; M_R 1371, 1), reaktivna boja Ostazin Red H3B (Chemapol – Češka, C.I. Reactive Red 3; C. I. 18159; M_R 774,048) i kisela boja Supramin Red GG (Bayer – Nemačka, C. I. Acid Orange 19, C. I. 14690; M_R 519). Strukturne formule ovih boja prikazane su na slici 39. Direktna boja je poliazobojna sa šest sulfidnih grupa, ima glomazan molekul izražene linearne strukture koji dobro naleže na makromolekul vlakana na bazi Van der Waalsovih (hidrofobnih) interakcija. U strukturi reaktivne boje nalazi se MCT reaktivna grupa (niska reaktivnost) zbog čega se ove boje koriste na temperaturi ključanja. Na većim temperaturama vlakna više bubre i nalaze se u termoplastičnom stanju, što olakšava prodor boje u strukturu vlakana. Molekul reaktivne boje manje je glomazan u poređenju sa direktnom bojom. Kisela boja je monosulfidna boja sa najmanjom molekulskom masom u asortimanu proučavanih boja. Principijelno boje manjih molekula lakše i brže difunduju u strukturu vlakana.

Hitozan je dobijen od firme Primex – Norveška ima sledeće karakteristike: stepen deacetilovanja 96%, viskozitet 102 cP, rastvorljivost 99,9%, sadržaj suve materije 85% i sadržaj pepela 0,1%. Hitozan je korišćen bez daljeg prečišćavanja. Za alkalnu hidrolizu poliestarskih tkanina korišćen je NaOH u obliku granulata (Kemika – Hrvatska). Natrijum-hlorid koji je dodavan kod bojenja

direktnom i reaktivnom bojom proizvodi Zorka – Srbija. Za regulaciju alkalnosti kod fiksiranja reaktivne boje dodavan je Na_2CO_3 (Kemika – Hrvatska), dok je kod primene kisele boje za zakišeljavanje rastvora i za rastvaranje hitozana dodavana CH_3COOH (Zorka – Srbija).



Slika 34. Strukturne formule C. I. Direct Red 80 (a), C. I. Reactive Red 3 (b) i C.I. Acid Orange 19 (c)

4.2. METODE MODIFIKOVANJA POVRŠINE

4.2.1. ALKALNA HIDROLIZA POLIESTRA

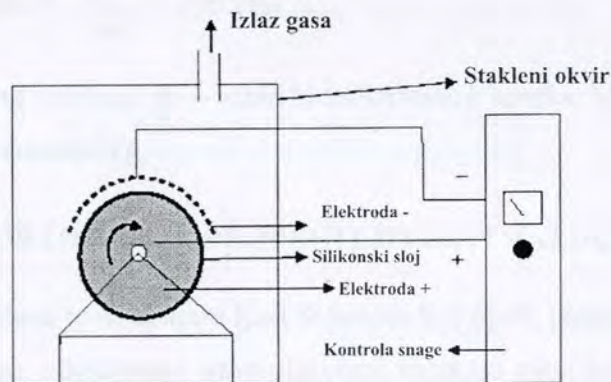
Alkalna hidroliza poliestarskih tkanina (zasebno i u kombinaciji sa pamučnim tkaninama) i tkanina mešovitog sastava izvedena je u vodenom rastvoru NaOH u Ahiba aparatu (TYP G7B) sa vertikalnim pokretanjem materijala u zatvorenim metalnim kivetama, pri temperaturama 80 i 100°C, koncentracijama alkalije 15, 50 i 80 g/dm^3 i vremenima obrade 20, 40, 60, 75 i 90 minuta. Masa uzoraka za obradu iznosila je 5g, a zapremina rastvora 200 cm^3 . Posle alkalizacije uzorci su neutralisani razblaženom sirćetnom kiselinom, obilno isprani destilovanom vodom i osušeni na vazduhu.

4.2.2. OBRADA KORONA PRAŽNENJEM

Korona pražnjenje je električno pražnjenje izazvano jonizacijom fluida koji okružuje provodnik, koje se dešava kada gradijent potencijala pređe izvesnu vrednost, a uslovi su nedovoljni da izazovu potpuno električno pražnjenje ili stvaranje električnog luka²⁰⁴. Makroskopski uočljive pojave su emisija svetlosti i praskav zvuk. Korona je proces kojim se struja razvija na elektrodi sa visokim potencijalom u neutralnom fluidu, obično vazduhu, jonizovanjem tog fluida tako da se stvara plazma oko elektrode. Stvoreni joni na kraju predaju naelektrisanje prostoru u blizini sa nižim potencijalom ili se preuređuju i stvaraju neutralne molekule gasa.

Uređaj za korona pražnjenje obično se sastoji od dve asimetrične elektrode: jedne jako zakrivljene i jedne sa malom zakrivljenošću. Jaka zakrivljenost obezbeđuje visok gradijent potencijala oko jedne elektrode za stvaranje plazme. Korone mogu biti pozitivne ili negativne. To se određuje polarnošću napona na jako zakrivljenoj elektrodi. Ako je zakrivljena elektroda pozitivna u odnosu na ravnu elektrodu onda je to pozitivna korona, i ako je negativna tada imamo negativnu koronu.

Korona sistem shematski je prikazan na slici 35.



Slika 35 . Shematski prikaz korona pražnjenja

U eksperimentu su uzorci tkanina veličine 55x35 cm obrađivani u uređaju za korona pražnjenje Corona-Plus TF-415 (Vetaphone, Danska) koji ima keramičku elektrodu PF9. Snaga obrade bila je konstantna i iznosila je 800 W. Razmak između elektrode i silikonskog valjka bio je 3-4 mm. Uzorci su obrađivani sa 3 i 5 prolaza na licu i naličju pri brzinama obrtanja valjka 4 i 10 min⁻¹, tako da su rezidentna vremena iznosila 40, 60, 80 i 130 sekunde.

4.2.3. OBRADA BIOPOLIMEROM HITOZANOM

Obrada hitozanom izvedena je u sveže pripremljenim rastvorima koncentracije 1, 5 i 10 g/dm³. Rastvaranje hitozana izvedeno je na sledeći način: Izmeri se 5 g hitozana u čaši od 250 cm³ a zatim prelije istom količinom glacijalne sirćetne kiseline. Zatim se šest puta uzastopno dodaje po 10 cm³ destilovane vode i snažno meša između dva dodavanja. Pasta se ostavi da nabubri u toku noći i zatim se doda voda do 500 cm³, čime se pripremi 1%-ni rastvor. Merenje neophodne količine hitozana za pripremu rastvora izvedeno je na digitalnoj vagi sa tariranjem i tačnošću 0,01 g. Odnos kupatila kod obrade hitozanom bio je 1:20, temperatura obrade 25°C i vreme 20 minuta uz stalno mešanje. Nakon obrade uzorci su ceđeni na fulardu pri istovetnim uslovima i sušeni na vazduhu na sobnoj temperaturi, isprani destilovanom vodom i ponovo sušeni.

4.3. KARAKTERIZACIJA FIZIČKIH PROMENA

4.3.1. ODREĐIVANJE GUBITKA MASE

Gubitak mase (GM) alkalno hidrolizovanih tkanina određivan je korišćenjem jednačine 6:

$$GM = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 [\%] \dots\dots\dots (6)$$

gde je: m_1 - masa netretiranog uzorka a m_2 – masa hidrolizovanog uzorka. Masa uzoraka merena je na analitičkoj vagi sa tačnošću 0,0001g.

4.3.2. ODREĐIVANJE PROPUS TLJIVOSTI VAZDUHA

Propustljivost vazduha određena je na aparatu Karl Schröder KG 6940, prema nemačkom standardu DIN 53887. Aparat služi za određivanje propustljivosti vazduha tekstilnih površina pri malim razlikama u pritisku. Meri se količina propuštenog vazduha u jedinici vremena kroz tačno definisanu površinu.

Jednačina za izračunavanje propustljivosti vazduha (PV):

$$PV = \frac{q}{p} \left[\frac{m^3}{\text{min} \cdot m^2} \right] \dots\dots\dots (7)$$

Gde je: q- količina propuštenog vazduha, m³ min⁻¹,

p- površina koja se ispituje, m².

Za svaki uzorak izvršena su tri merenja, i na bazi odnosa vrednosti propustljivosti vazduha alkalizovanih i prvobitnog uzorka uspostavljena je grafička zavisnost relativnog povećanja propustljivosti vazduha i gubitka mase uzoraka poliestraske tkanine.

4.3.3. KARAKTERIZACIJA POVRŠINE VLAKANA SKENIRAJUĆOM ELEKTRONSKOM MIKROSKOPIJOM

Skenirajući elektronski mikroskop daje sliku posmatrane površine objekta postupkom odbijanja elektrona, pri čemu fokusirani zrak elektrona dodiruje površinu tačku po tačku, redom. Primarni upadni elektroni stvaraju na svakom mestu susreta sekundarne elektrone, čiji intenzitet uglavnom zavisi od ispitivanog materijala, topografije površine i njihove orijentisanosti prema sklopu elektrona. Intenzitet sekundarnih elektrona predaje se pojačan u video sistem i gradi na ekranu odgovarajuću sliku ispitivane površine kao vremenski analognu procesu dodira primarnog zraka. Slike koje se dobijaju imaju veliku dubinsku oštrinu (stereo karakter).

Za karakterizaciju površinskih morfoloških promena korišćen je skenirajući elektronski mikroskop marke JEOL JCM 5300 (Jeol-Japan). Uzorci za snimanje pripremljeni su standardnom preparativnom tehnikom neparivanja zlatom kojom se stvara provodna površina, na uređaju za katodno neparivanje zlatom u toku 5 minuta.

4.3.4. KARAKTERIZACIJA STRUKTURE VLAKANA POMOĆU DIFERENCIJALNE SKANIRAJUĆE KALORIMETRIJE

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) spada u grupu metoda termičke analize kod kojih se meri zavisnost fizičke osobine neke materije od temperature. U grupu fizičkih fenomena koji se odigravaju pri promeni temperature spadaju: polimorfna pretvaranja kristala, fazna pretvaranja, topljenje, isparavanje, sublimacija, apsorpcija, adsorpcija, desorpcija i kristalisanje. Kod DSC metode meri se diferencijalna energija potrebna za održavanje uzorka i referentne supstance na istoj temperaturi za čitavo vreme analize. Instrument za DSC analizu direktno meri energiju prelaza analiziranog uzorka, tj. daje informacije o promeni entalpije i specifičnog toplotnog kapaciteta kao funkcije temperature. Kod pojave endotermnog prelaza, energija koju apsorbuje uzorak nadoknađuje se povećanim dotokom energije, radi održavanja temperaturne ravnoteže. Budući da je dodatno dovedena energija po količini ekvivalentna apsorbovanoj energiji prelaza, registrovanje ove kompenzacione energije omogućuje direktno kalorimetrijsko merenje energije prelaza. Prema tome registruje se razlika u količini toplote u zavisnosti od temperature, a sredina u kome se ispituje

uzorak je obično azot, koji sprečava oksidacione procese. Rezultati se prezentuju termogramima iz kojih se vide podaci o ostakljivanju, topljenju i naknadnom umrežavanju polimera. Na DSC termogramima apcisa predstavlja temperaturu, a prava bazna linija indikuje područja u kojima se ne događa prelaz, dok vrhovi krive ("pikovi") iznad i ispod osnovne linije predstavljaju endotermne i egzotermne procese. Kod DSC analize površina ispod pika srazmerna je energiji prelaza. DSC termogram daje odnos dovedene ili odvedene toplote u jedinici vremena, tj. dH/dT , u odnosu na temperaturu. Dovedena toplota daje povećanje toplotnog kapaciteta, i zbog toga su maksimumi krive egzotermne reakcije, dok su minimumi endotermne reakcije. Praksa je da vrh endoterma predstavlja temperaturu topljenja T_m , dok entalpija topljenja se dobija integraljenjem površine endotermnog pika, pri čemu polimerni materijali pokazuju uglavnom široke pikove, najverovatnije usled različite raspodele kristala u makromolekulima²⁰⁵.

DSC analiza korišćena je za određivanje stepena kristalnosti alkalno hidrolizovanih uzorka poliestra. Merenje je vršeno na aparatu tipa Perkin Elmer DSC 7 (SAD) pri sledećim uslovima: masa uzorka 2,9 do 3,3 mg; početna temperatura 50°C; završna temperatura 300°C; brzina zagrevanja 5 °C/min. Ispitivanja su sprovedena u atmosferi azota (20 cm³/min).

Iz entalpije topljenja ispitnog supstrata (ΔH_m) i entalpije topljenja 100% kristalnog poliestra (ΔH_c^o , 117,6 J/g)²⁰⁶ izračunat je stepen kristalnosti uzorka korišćenjem sledeće jednačine²⁰⁷:

$$\text{Stepen kristalnosti [\%]} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_c^o} \cdot 100 \dots\dots\dots (8)$$

4.4. KARAKTERIZACIJA HEMIJSKIH PROMENA

4.4.1. ODREĐIVANJE SADRŽAJA KRAJNJIH KARBOKSILNIH GRUPA

Na netretiranom i alkalizovanom poliestru određivan je sadržaj krajnjih karboksilnih grupa. Sadržaj krajnjih karboksilnih grupa je u direktnoj vezi sa statičkim jonoizmenjivačkim kapacitetom (SJK), koji se određuje volumetrijskom metodom na sledeći način: U kolben sa 100 cm³ 0,01 M rastvora NaOH stavi se 0,1 g suvog vlakna (izmereno sa tačnošću 0,0001 g). Kolben se zatvori da ne dođe do reakcije NaOH sa CO₂ iz vazduha. Tretiranje se vrši 1 čas uz mućkanje, a zatim se otpipetira 20 cm³ rastvora i titriše 0,01 M rastvorom HCl uz fenolftalein kao indikator. Rade se tri probe i odredi srednja vrednost utroška kiseline. SJK se izračunava prema sledećoj formuli²⁰⁸:

$$SJK = 5 \frac{(V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} - V_{HCl} \cdot c_{HCl})}{m(1-w)} [mmol/g] \dots\dots\dots (9)$$

gde je: V_{NaOH} – zapremina NaOH uzeta za titraciju, cm^3

V_{HCl} – zapremina HCl utrošena za titraciju, cm^3

c_{NaOH} – molarna koncentracija rastvora NaOH, mol/dm^3

c_{HCl} – molarna koncentracija rastvora HCl, mol/dm^3

m – masa vlakana, g ; w – sadržaj vlage, %

Na bazi dobivenih vrednosti i odnosa koncentracije COOH grupa alkalizovanih i neobrađenog uzorka, urađen je grafik relativnog povećanja koncentracije karboksilnih grupa modifikovanih poliestarskih tkanina u odnosu na neobrađenu tkaninu.

4.4.2. HEMIJSKA ANALIZA POVRŠINE VLAKANA METODOM FOTOELEKTRONSKE SPEKTROSKOPIJE SA X-ZRACIMA

Fotoelektronska spektroskopija sa X-zracima (XPS) je korišćena da bi se ispitale površinske hemijske promene na vlaknima nakon obrade tkanina korona pražnjenjem. Ova metoda je pouzdan alat za analizu efekata plazma obrada na tekstilu jer su domašaji efekata plazma obrade i XPS analize potpuno kompatibilni i obuhvataju debljinu vlakna od nekoliko nm od površine.

Fotoelektronska mikroskopija je površinski analitički postupak, koji se zasniva na fotoelektričnom efektu²⁰⁹. Svaki atom u omotaču ima elektrone sa karakterističnom energijom veze koja je pojmovno, a ne striktno, jednaka energiji jonizacije tog elektrona. Kada se snop X-zraka usmeri na površinu uzorka, energija fotona X-zraka se potpuno adsorbuje od strane elektrona atoma. Ako je energija fotona, $h\nu$, dovoljno velika, elektron će biti izbačen iz atoma i biće emitovan sa površine.

Emitovan elektron sa kinetičkom energijom E_k naziva se fotoelektron. Energija veze elektrona data je Ajnštajnovom relacijom:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \dots\dots\dots (10)$$

gde je $h\nu$ energija fotona X-zraka (za monohromatski Al $K\alpha$, $h\nu = 1486,6eV$); E_k je kinetička energija fotoelektrona, koja se može meriti energetske analizatorom; a Φ je radna funkcija koju indukuje analizator, oko 4~5 eV. Pošto se radna funkcija Φ može veštački kompenzovati, ona se eliminiše dajući energiju veze kao:

$$E_b = h\nu - E_k \dots\dots\dots(11)$$

Kod izolacionih uzoraka, kada se jednom emituju fotoelektroni sa površine uzorka, brzo se stvara pozitivna zona naelektrisanja na površini uzorka. Kao rezultat toga površina uzorka dobija pozitivan potencijal (koji se obično kreće od nekoliko volti do nekoliko desetina volti) a kinetička energija elektrona jezgra se smanjuje za isti iznos, C .

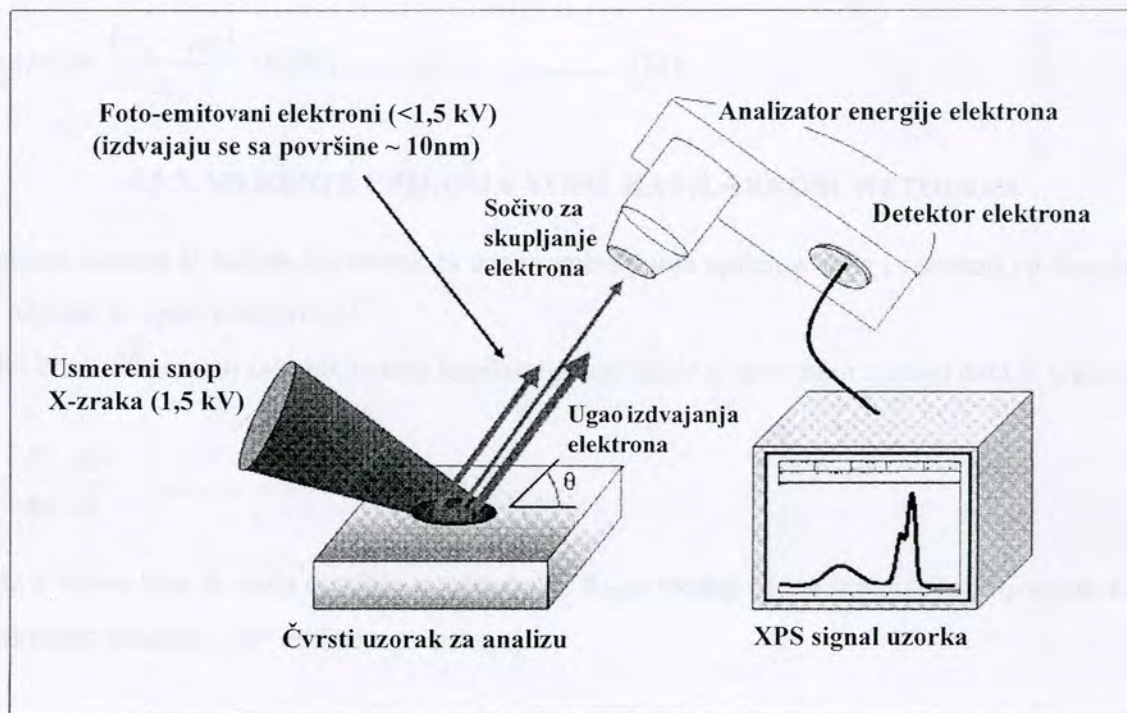
$$E_b = h\nu - (E_k - C) \dots\dots\dots(12)$$

Može se videti da naelektrisanje površine pomera pikove XPS ka višoj energiji veze. U ovom slučaju energija veze mora da se kalibriše sa internim referentnim pikom. Pik C 1s od slučajnog zaprljanja na bazi ugljenika, sa energijom veze od 285 eV, obično se koristi kao referenca za kalibrisanje. Da bi neutralisali površinsko naelektrisanje za vreme prikupljanja podataka, koristi se elektronski snop sa niskom energijom koji šalje elektrone do površine uzorka. Elektronski stop može da se podesi da daje tačnu struju za pomeranje XPS pikova u stvarni položaj.

Elektron u elektronskom omotaču jezgra nekog elementa ima jedinstvenu energiju veze, koja izgleda kao "otisak prsta". Stoga skoro svi elementi osim vodonika i helijuma mogu da se identifikuju merenjem energije veze njihovog elektrona. Pored toga, energija veze elektrona je vrlo osetljiva na hemijsko okruženje elementa. Isti atom je povezan sa različitim hemijskim vrstama što dovodi do promene energije veze njegovog elektrona u elektronskom omotaču jezgra. Promena energije veze dovodi do pomaka odgovarajućeg XPS pika, koji se kreće od 0,1 do 10 eV. Ovaj efekat se naziva "hemijski pomak", koji se može koristiti za ispitivanje hemijskog statusa elementa na površini. Zbog toga, XPS je poznata i kao elektronska spektroskopija za hemijsku analizu (ESCA) (slika 41)²¹⁰.

Uzorci poliestarske, pamučne i vunene tkanine su analizirani upotrebom spektrometra ESCA-LAB MKII (VG scientific) sa MgK α monohromatskim izvorom zračenja (1253,6 eV) i primenjujući snagu od 300 W. Dobiveni su spektri sa monohromatorom i uglom detekcije od 0°, radeći sa zaostalim vakuumom od 10⁻⁶ Pa. Pregledni spektri, za utvrđivanje elementarnog hemijskog sastava površinskog sloja su snimani u opsegu 0–1100 eV (sa korakom od 0,3 eV). Ugljenikovi spektri (C 1s) visoke rezolucije snimani su u oblasti od 280–300 eV (sa korakom od 0,1 eV) iz kojih su

određena hemijska stanja ugljenika (C1 do C4). Uklapanje spektara je vršeno softverom Spectrum NT. Sve energije veza su izračunate u odnosu na ugljenikov (C 1s) fotoelektron na 285eV ^{211,212}. Položaji pikova krivih na C 1s dekonvulisanim spektrima fiksirani su na $284,6\text{ eV}$ za C1 (C-H ili C-C), $286,4\text{ eV}$ za C2 (C-O), $288,1\text{ eV}$ za C3 (C=O ili O-C-O) i na $288,9\text{ eV}$ za C4 (COOH)²¹³⁻²¹⁶. Hemijski pomaci pikova iznosili su od $1,60$ do $4,68\text{ eV}$.



Slika 36. Princip rada fotoelektronske spektroskopije sa X-zracima (XPS)

4.5. KARAKTERIZACIJA HIDROFILNIH SVOJSTAVA TKANINA

4.5.1. TEST SA KAPLJICOM VODE

Radi procene kvašljivosti tkanina korišćen je test sa kapljicom vode prema AATCC standardu²¹⁷. Prema AATCC 39-1980 test metodu vreme kvašenja određeno je stavljanjem jedne kapi vode na zategnuti uzorak tkanine iz birete sa odstojanja od 1 cm od tkanine. Vreme potrebno za nestajanje vodenog ogledala sa površine uzorka (tj. vreme koje je potrebno da kapljica vode izgubi snagu refleksije) izmereno je kao vreme kvašenja (u sekundama). Rezultati su prosek od najmanje 5 merenja.

4.5.2. ISPITIVANJE MOĆI UPIJANJA VODE APSORPCIJOM

Ispitivanje moći upijanja vode tekstilnih proizvoda apsorpcijom određena je prema standardu JUS F.S2.041. Prema ovoj metodi izmeri se masa uzorka (10x10 cm) pre potapanja u vodu (m_s), a zatim se uzorak potopi u destilovanu vodu u vremenu 60 s. Nakon ceđenja uzorka u toku 120 s u kosom položaju, izmeri se masa mokrog uzorka (m_m) i na osnovu mase uzorka pre i posle potapanja u vodu izračunava se moć upijanja vode apsorpcijom, prema sledećoj jednačini:

$$\text{Apsorpcija} = \frac{(m_m - m_s)}{m_s} \cdot 100[\%] \dots\dots\dots (13)$$

4.5.3. MERENJE UPIJANJA VODE KAPILARNOM METODOM

Kapilarna metoda je takođe korišćena za ocenu poboljšanja upijanja vode i rezultati su obrađeni na bazi odnosa za opštu kvašljivost²¹⁸.

Prema Poiseuille-ovom zakonu, brzina kapilarnog podizanja u poroznom mediju data je pomoću:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{R_D^2}{8\eta} \frac{\Delta P}{h} \dots\dots\dots (14)$$

gde je h visina koju je voda dostigla u vremenu t ; R_D je srednji hidrodinamički poluprečnik pora, η je viskozitet tečnosti, i ΔP razlika u pritisku, tj.

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{R_S} - \rho gh \dots\dots\dots (15)$$

gde su γ i ρ površinski napon i gustina tečnosti, θ ugao kontakta tečnosti sa čvrstim materijalom, R_S je srednji statički poluprečnik pora, a g je ubrzanje usled sile teže. Statički poluprečnik je jednak geometrijskom poluprečniku pora, dok hidrodinamički poluprečnik zavisi i od iskrivljenosti tih pora²¹⁹.

U stanju ravnoteže ($\Delta P = 0$), maksimalna visina h_{eq} koju je postigla tečnost data je kao :

$$h_{eq} = \frac{2\gamma \cos\theta_{eq}}{\rho g R_S} \dots\dots\dots (16)$$

gde je θ_{eq} ravnotežni, statički, ugao kontakta, obično manji od dinamičkog.

U ranim fazama procesa hidrostatički pritisak u Jednačini (11) može se zanemariti, a Jednačina (10) daje integriranjem Washburn-ovu jednačinu:

$$h^2 = \frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta} t \dots\dots\dots (17)$$

sa $r = R_D^2/R_S$; ovaj izraz kod mreže vlakna označava ekvivalentni poluprečnik kapilarne porozne strukture²²⁰.

Otuda, vrednosti h^2 moraju biti linearno promenljive sa vremenom:

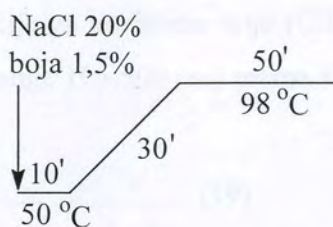
$$h^2 = Dt \dots\dots\dots (18)$$

gde je nagib D koeficijent kapilarne difuzije u odnosu na veličinu kapilara r i fizičko-hemijske karakteristike tečnosti²²⁰. Zbog toga, površinska obrada tkanine koja menja r i ugao kontakta uzrokuje izvesne promene ovog koeficijenta difuzije. Rezultati su prosek tri merenja u pravcu osnovne i tri merenje u pravcu potke. Trake dimenzije 30x3 cm donjim krajem dodirivale su razblažen rastvor kalijum dihromata (1 g/dm³), radi lakšeg merenja visine kapilarnog podizanja. U toku eksperimenta meri se visina kapilarnog podizanja tečnosti u zavisnosti od vremena (10, 20, 30, 45, 60, 100, 200, 300, 450 i 600 sekunde).

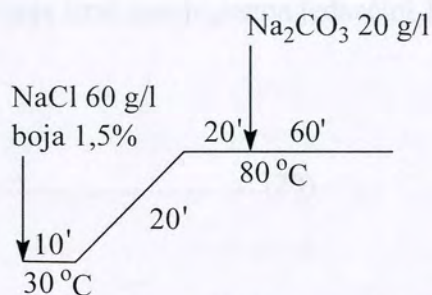
4.6. POSTUPCI BOJENJA

U eksperimentu su bojene predhodno obrađeni uzorci tkanina od pamuka, vune i poliestra kao i fabrička mešavina PES/pamuk 50/50. Takođe je sprovedeno simultano bojenje poliestarske i pamučne tkanine direktnom i reaktivnom bojom, kao i poliestarske i vunene tkanine kiselom bojom. Kod simultanog bojenja maseni odnos komponenata bio je 50:50. Masa uzoraka iznosila je 4 g a odnos kupatila 1:45.

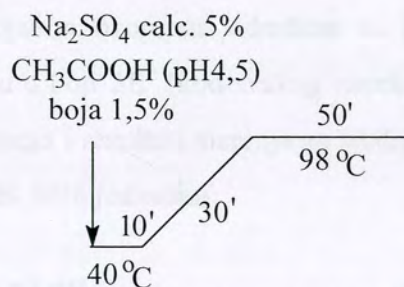
Bojenje je izvedeno u laboratorijskom aparatu Ahiba typ G7B (Ahiba, Švajcarska) sa vertikalnim pokretanjem materijala prema dijagramima prikazanim na slikama 37-39.



Slika 37. Dijagram bojenja C. I. Directed Red 80



Slika 38. Dijagram bojenja C. I. Reactive Red 3



Slika 39. Dijagram bojenja C. I. Acid Orange 19

Posle bojenja tkanine su isprane toplom i hladnom destilovanom vodom. Pošto su izmerene vrednosti za boju uzorci koji su obojeni reaktivnom bojom obrađeni su u sapunskom rastvoru (95°C, 10 min) i nakon ispiranja, ponovljeno je merenje boje radi određivanja stepena fiksiranja F.

4.7. MERENJE BOJA

Sve vrednosti za boje izmerene su na refleksionom spektrofotometru Spectraflash SF600X (Datacolor – SAD). Pre merenja uzorci su dva puta presavijeni da bi se dobila četiri sloja tkanine, a refleksije su izmerene na četiri različita mesta na površini uzoraka. Za refleksiju svakog uzorka uzeta je prosečna vrednost 4 merenja i izražena u koordinatama L^* , a^* , b^* , C^* i h^* CIELab sistema boja, na osnovu kojih su određene razlike u boji. Intenziteti boja (K/S) određeni su na talasnim

dužinama maksimuma apsorpcije za korišćene boje (C.I. Direct Red 80 - 540 nm, C.I. Reactive Red 3 - 550 nm i C.I. Acid Orange 19 - 500 nm) prema Kubelka-Munk jednačini:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \dots\dots\dots (19)$$

Gde je: K – koeficijent apsorpcije, S – koeficijent rasipanja, R – refleksija za svetlost D65/10.

Stepen fiksiranja reaktivne boje izračunat je prema jednačini 17:

$$F = \frac{\left(\frac{K}{S}\right)_T}{\left(\frac{K}{S}\right)_0} \cdot 100 \dots\dots\dots (20)$$

gde se subskript T odnosi na tkaninu obrađenu u sapunskom rastvoru, a subskript 0 na neobrađenu tkaninu, odmah posle bojenja.

Pored refleksije R na obojenim uzorcima određene su koordinate boja kao i razlike u boji, uključujući i ukupnu razliku u boji ΔE^* (kod svakog uzorka urađena su 4 merenja sa pomeranjem pozicije uzorka između merenja i rezultati merenja su srednja vrednost). Ukupna razlika u boji ΔE^* definisana je prema CIELAB 1976 jednačini:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \dots\dots\dots (21)$$

Gde su ΔL^* , Δa^* , Δb^* razlike između odgovarajućih parametara proba (p) i standarda (s). Standard je uzorak nemodifikovane (neobrađene) tkanine, a probe su uzorci modifikovane tkanine.

Procenat povećanja intenziteta boje (I) na modifikovanim uzorcima u odnosu na prvobitni uzorak određen je pomoću sledeće jednačine:

$$I = \frac{(K/S)_m - (K/S)_o}{(K/S)_o} \cdot 100[\%] \dots\dots\dots (22)$$

Gde se subskript m odnosi na uzorke modifikovane tkanine, a subskript o na uzorke neobrađene tkanine.

4.8. ISPITIVANJE POSTOJANOSTI OBOJENJA

4.8.1. ISPITIVANJE POSTOJANOSTI OBOJENJA NA PRANJE

Za ispitivanje postojanosti obojenja na pranje primenjen je standard JUS F.S3.218. Ovim standardom propisano je ispitivanje postojanosti obojenja tekstilnih proizvoda pri pranju na 60°C, i isti se koristi za ispitivanje pamučnih tkanina. Za ispitivanje vunениh i poliestarskih tkanina primenjen je standard JUS F.S3.013, prema kome se postojanosti obojenja ispituju na 40°C.

Epruveta za ispitivanje veličine 10x4 cm sastoji se iz uzoraka kome se određuje postojanost obojenja (nalazi se u sredini) i dva komada belih tkanina od kojih je jedan istog sastava a drugi je različitog sastava (komplementaran uzorak). U slučaju pamuka i PES-a, kao uzoraka koji se ocenjuju, komplementaran je uzorak vunene tkanine, dok kod vune komplementaran uzorak je pamučna tkanina. Epruveta je ušivena sa svih strana, i obrađuje se sapunskim rastvorom koji sadrži 5 g/dm³ sapuna, pri odnosu kupatila R 1:50. Na temperaturi pranja uzorak se obrađuje 30 minuta. Nakon pranja eprevute se ispiraju hladnom destilovanom vodom, zatim 10 minuta tekućom vodom, dobro ocede, rašiju sa tri strane i suše na 60°C. Postojanost obojenja ocenjuje se sivom skalom.

4.8.2. ISPITIVANJE POSTOJANOSTI OBOJENJA NA TRENJE

Postojanost obojenja na suvo i mokro trenje ispitana je prema standardu JUS F.S3.021 primenom aparata Staining tester (Computext – Mađarska). Na ravnu podlogu aparata postavi se uzorak. Na zaobljeni deo (teg 1 kg) postavi se uzorak pamučne tkanine isečen prema šablonu, suv za suvo trenje i nakvašen destilovanom vodom za mokro trenje. Uključi se aparat tako da teg sa belom pamučnom tkaninom tare po površini obojenog uzorka (broj prolaza 20). Postojanost obojenja ocenjuje se sivom skalom.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. EFEKTI ALKALNE HIDROLIZE POLIESTARSKIH TKANINA

5.1.1. KINETIKA GUBITKA MASE

Alkalna hidroliza poliestarskih tkanina jesta je od mnogih načina modifikovanja poliestra radi poboljšanja svojstva korozija. Alkalna obrada tkanina ima poboljšan pad, opip i naprski izgled, tako da su otkriva taština svojstva slobodovanih tkanina od čistog poliestra vrlo sišne svobine tkanina. Osim toga, alkalna hidroliza poliestarskih tkanina može se koristiti i za dobivanje vode i boje, manje su skrovi i drugi proizvodi koji se mogu koristiti za poboljšanje i takva svojstva tkanina.

REZULTATI I DISKUSIJA

Effekt koji se za alkalnu hidrolizu poliestarskih tkanina koristi, koji zavisi od aparata, vremena obrade, temperature, koncentracije alkalije i prisustva pomoćnih sredstava (tzv. akceleratora). Da bi se dobila željena dvojnava tkanina neophodno je optimizovati uslove pod kojima se dešava hidroliza, pri čemu su pored promena izgleda prvja i značajni gubitak mase i smanjenje jačine hidrolizovanih tkanina. Postupak treba voditi tako da se za određeni gubitak mase smanjenje jačine svode na minimum, a da se postignu željene konstante osobine u pogledu opipe i korozija i da im bude jednaka. Ujednaženi postupak u praksi ne omogućuje izborom postupka obrade tako da se primenjuju postupci ispuštanja, impregnacije i kontinuirani postupci. Povećano ispuštanje materijala tokom obrade usled smanjenja gustine gustine vlakana može da stvori uslove da hidrolizni jon difuzijom unutar vlakna izazivaju određene određene vlakna po dubini. Intenzitet hidrolize može se proceniti preko nekoliko pokazatelja kvaliteta tkanine, ali se najčešće koristi gubitak mase.

U tabeli 16 date su oznake uzorka poliestarske tkanine koji su obradivani u vodenom rastvoru NaOH, i svaki gubitak mase u zavisnosti od režima obrade. Analizom dobijenih rezultata uočljivo je da su veće koncentracije alkalije, duža vremena i veća temperatura obrade prouzročili veći gubitak mase.

Na slikama 42 i 43 grafički su ilustrovane zavisnosti gubitka mase od vremena obrade i koncentracije NaOH za temperature rastvora 50 i 100 °C, respektivno, dok je na slikama 42-44 prikazana uticaj temperature na brzinu hidrolize poliestarske tkanine za različite koncentracije alkalije. Produženom vremenom reakcije proporcionalno se povećava gubitak mase i veći je ukoliko

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. EFEKTI ALKALNE HIDROLIZE POLIESTARSKIH TKANINA

5.1.1. KINETIKA GUBITKA MASE

Alkalna hidroliza poliestarskih tkanina jedan je od mogućih načina modifikovanja poliembra radi poboljšanja svojstva komfora. Alkalno obrađena tkanina ima poboljšan pad, opip i estetski izgled, tako da su ukupna taktilna svojstva alkalizovanih tkanina od čistog poliembra vrlo slične svilenim tkaninama. Osim ovih primarnih efekata, obrađeni materijali pokazuju bolje upijanje vode i boje, manje su skloni pilingu, a u zavisnosti od primenjene alkalije i uslova reakcije mogu se poboljšati i takva svojstva kao što su smanjenje tendencije ka statičkom naelektrisanju i zaprljanju.

Efekti koji se zapažaju kod alkalizovane poliestarske tkanine jako zavise od stepena hidrolize, koji zavisi od supstrata, vremena obrade, temperature, koncentracije alkalije i prisustva pomoćnih sredstava (tzv. akceleratora). Da bi se dobila željena svojstva tkanina neophodno je optimizovati uslove pod kojima se dešava hidroliza, pri čemu su pored promena izgleda javlja i značajni gubitak mase i smanjenje jačine hidrolizovanih uzoraka. Postupak treba voditi tako da se za određeni gubitak mase smanjenje jačine svede na minimum, a da se postignu željene konačne osobine u pogledu opipa i komfora i da iste budu ujednačene. Ujednačenost obrade u praksi se obezbeđuje izborom postupka obrade tako da se primenjuju postupci iscrpljenja, impregnacije i kontinuirani postupci. Povećano istezanje materijala tokom obrade usled smanjenja linearne gustine vlakana može da stvori uslove da hidroksilni joni difunduju unutar vlakna izazivajući dodatno oštećenje vlakna po dubini. Intenzitet hidrolize može se proceniti preko nekoliko pokazatelja kvaliteta tkanine, ali se najčešće koristi gubitak mase.

U tabeli 16 date su oznake uzoraka poliestarske tkanine koji su obrađivani u vodenom rastvoru NaOH, i stvarni gubici mase u zavisnosti od režima obrade. Analizom dobijenih rezultata uočljivo je da su veće koncentracije alkalije, duža vremena i veća temperatura obrade proizveli veći gubitak mase.

Na slikama 40 i 41 grafički su ilustrovane zavisnosti gubitka mase od vremena obrade i koncentracije NaOH za temperature rastvora 80 i 100 °C, respektivno, dok je na slikama 42-44 prikazan uticaj temperature na brzinu hidrolize poliestarske tkanine za različite koncentracije alkalije. Produženjem vremena reakcije proporcionalno se povećava gubitak mase i veći je ukoliko

je veća koncentracija alkalije. U svim slučajevima zavisnost je linearna, tj. gubitak mase sa vremenom se monotono povećava i dobro se slaže sa jednačinama prave, prikazanim u tabeli 18. Linearna zavisnost se dobija i kada se gubitak mase sa vremenom predstavi u zavisnosti od temperature obrade (slike 42-44).

Tabela 16. Oznake uzorka i gubitak mase alkalno hidrolizovanih PES tkanina

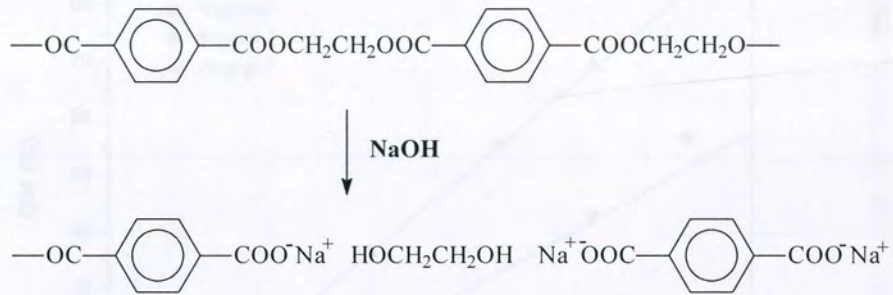
| USLOVI OBRADE | | | | GUBITAK MASE % |
|---------------|-------|---------------------------------------|------------|----------------|
| Oznaka | t, °C | C _{NaOH} , g/dm ³ | vreme, min | |
| A1 | 80 | 15 | 20 | 0,66 |
| A2 | 80 | 15 | 40 | 1,21 |
| A3 | 80 | 15 | 60 | 1,98 |
| A4 | 80 | 15 | 75 | 2,18 |
| A5 | 80 | 15 | 90 | 2,45 |
| A6 | 80 | 50 | 20 | 2,27 |
| A7 | 80 | 50 | 40 | 6,62 |
| A8 | 80 | 50 | 60 | 9,74 |
| A9 | 80 | 50 | 75 | 13,01 |
| A10 | 80 | 50 | 90 | 16,23 |
| A11 | 80 | 80 | 20 | 2,84 |
| A12 | 80 | 80 | 40 | 12,22 |
| A13 | 80 | 80 | 60 | 16,51 |
| A14 | 80 | 80 | 75 | 25,18 |
| A15 | 80 | 80 | 90 | 33,27 |
| A16 | 100 | 15 | 20 | 1,29 |
| A17 | 100 | 15 | 40 | 3,80 |
| A18 | 100 | 15 | 60 | 5,76 |
| A19 | 100 | 15 | 75 | 7,51 |
| A20 | 100 | 15 | 90 | 9,41 |
| A21 | 100 | 50 | 20 | 5,61 |
| A22 | 100 | 50 | 40 | 19,12 |
| A23 | 100 | 50 | 60 | 25,76 |
| A24 | 100 | 50 | 75 | 43,12 |
| A25 | 100 | 50 | 90 | 56,77 |
| A26 | 100 | 80 | 20 | 15,85 |
| A27 | 100 | 80 | 40 | 36,81 |
| A28 | 100 | 80 | 60 | 55,71 |
| A29 | 100 | 80 | 75 | 69,60 |
| A30 | 100 | 80 | 90 | 82,21 |

Osim grafički određena je i stvarna brzina hidrolize, tako što je ukupan gubitak mase (%) podeljen sa ukupnim vremenom obrade (min). Vrednosti stvarnih (V_S) i grafički (V_G) dobijenih brzina hidrolize i odnosi stvarnih brzina hidroliza na različitim temperaturama prikazane su u tabeli 17.

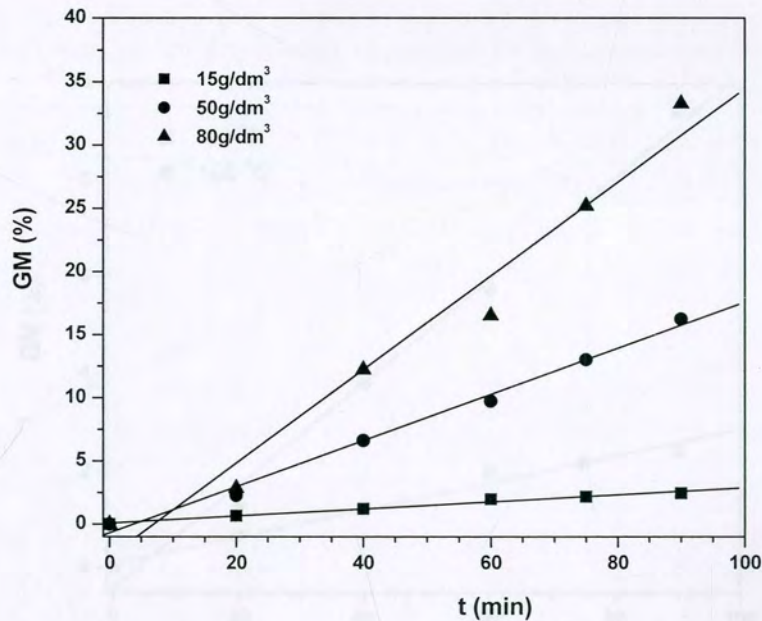
U tabeli 18 nalaze se matematički oblici za linearne jednačine prave za gubitak mase sa vremenom i vrednosti koeficijenta korelacije. Visoke vrednosti koeficijenta korelacije, u svim kombinacijama temperature rastvora i koncentracije NaOH, i marginalne razlike u vrednostima stvarnih i grafički dobivenih brzina uverljivo navode na zaključak da je gubitak mase sa vremenom linearan. Kada se uporede uticaj temperature rastvora i uticaj koncentracije NaOH na relativno povećanje brzine hidrolize, može se konstatovati da je uticaj temperature na brzinu hidrolize poliestra veći od uticaja alkalije, zato što se sa povećanjem temperature povećava sposobnost difuzije alkalije u poliestarsko vlakno²²¹. Na višim temperaturama, naročito iznad temperature ostakljivanja poliestra, kada se vlakno nalazi u termoplastičnom stanju difuzija hidroksilnih jona je veća tako da je i gubitak mase veći.

Reakcija alkalija sa poliestrom je tipična površinska reakcija, koja se odvija tako što alkalije deluju na periferne slojeve vlakna. Kada se poliestarski materijal obrađuje u vodenom rastvoru natrijum hidroksida, dolazi do gubitka u masi jer poliestar podleže nukleofilnoj supstituciji i hidrolizuje se vodenim rastvorom alkalije. Hidroksilni joni napadaju ugljenikove atome iz karbonilne grupe koji su deficitarni elektronima tj. estarsku grupu, kao slabu tačku u lancu polimera tako da dolazi do stvaranja vodorastvornih produkata koji sa vlakna prelaze u rastvor za obradu. Ova reakcija se dešava na površini vlakna i u zavisnosti od radnih uslova, nadmolekulske strukture poliestra i strukturnih parametara materijala koji se obrađuje dolazi ili do nasumičnog kidanja unutar polimernih lanaca, ili na kraju lanaca uz izdvajanje dinatrijum tereftalata i etilen glikola. Takođe, može da dođe do simultanog dejstva dva hidroksilna jona na izvesnoj udaljenosti jedan od drugog na strukturu jednog polimernog lanca. U tom slučaju, segment lanca sa malom molekulskom masom uklanja se kao jedna jedinica, što dovodi do gubitka mase kod polimera. Postojanje gubitka mase ukazuje na hidrolizu pre na krajnjim nego na "unutrašnjim" estarskim grupama dovodeći do formiranja produkata manje molekulske mase rastvorljivih u vodi. Molekulska razgradnja dovodi do gubitka u masi ali i do smanjenja molekulske mase poliestarskog polimera, što utiče i na eksploataciona i higijenska svojstva poliestarskog materijala kao posledica hemijskih promena, tj.

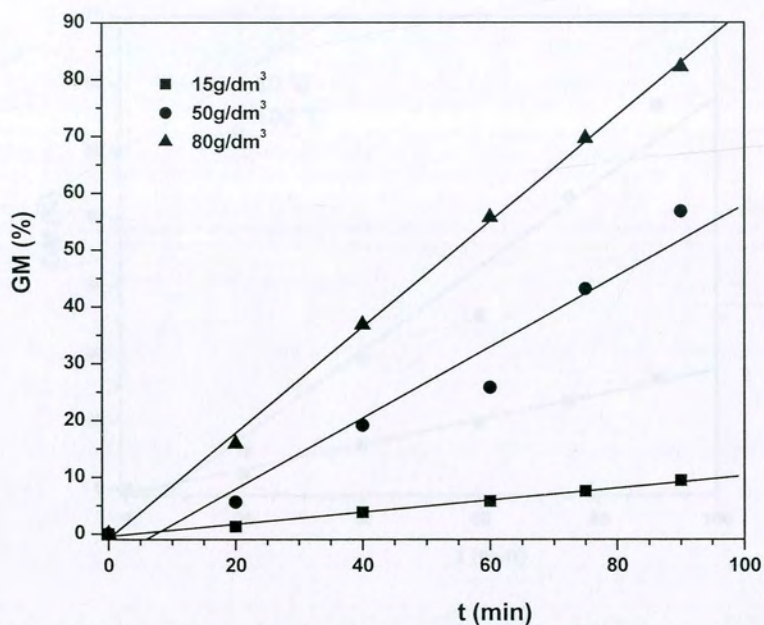
stvaranja većeg broja hidroksilnih i karboksilnih krajnjih grupa u površinskom sloju vlakna, što se može ilustrovati na sledeći način:



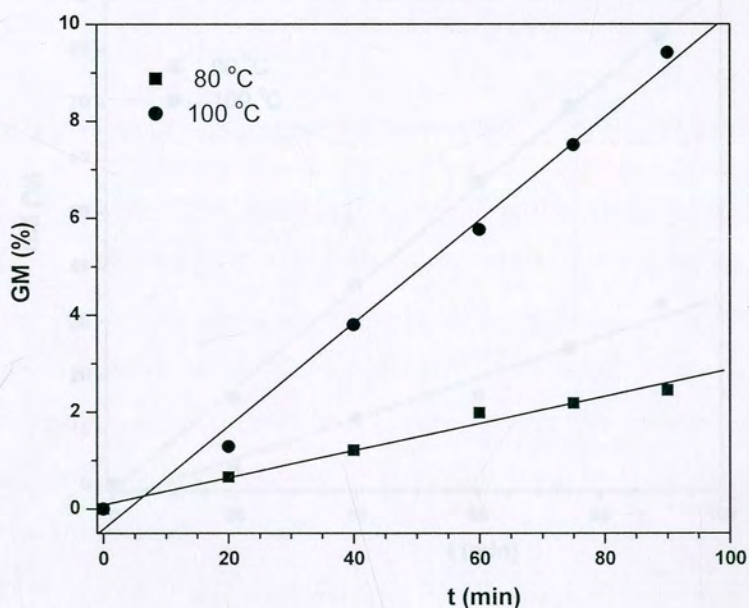
Povećani sadržaj OH i COOH grupa očekuje se da poveća slobodnu površinsku energiju, hidrofилnost i hemisorpciona svojstva za vodorastvorne materije koje mogu da nagrađe vezu sa novostvorenim funkcionalnim grupama modifikovanog poliestra.

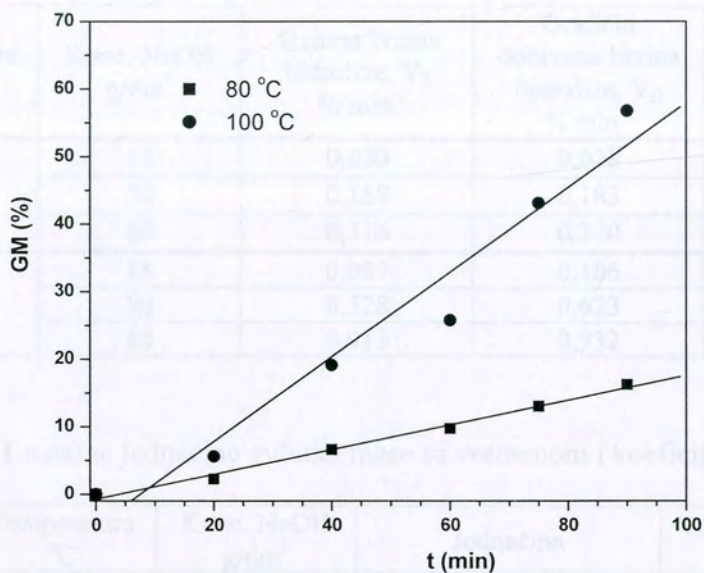


Slika 40. Gubitak mase poliestarke tkanine na 80 °C u zavisnosti od koncentracije NaOH

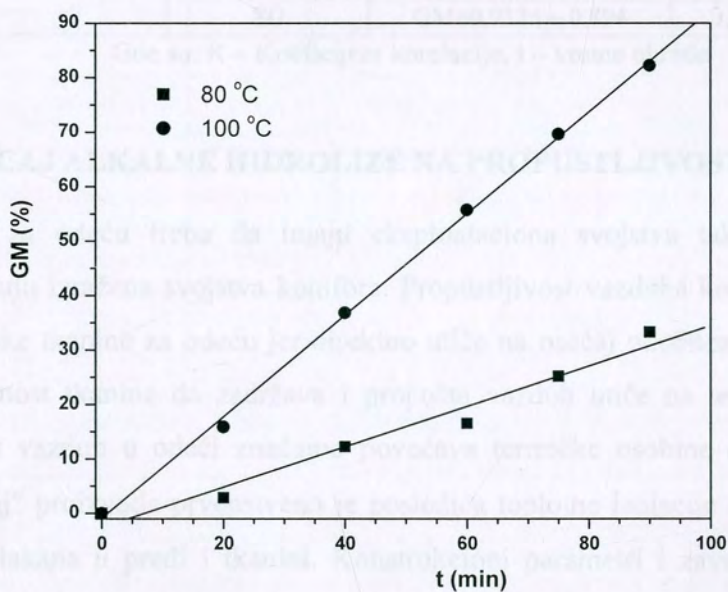


Slika 41. Gubitak mase poliestarke tkanine na 100 °C u zavisnosti od koncentracije NaOH

Slika 42. Gubitak mase poliestarke tkanine u zavisnosti od temperature pri koncentraciji NaOH 15 g/dm³



Slika 43. Gubitak mase poliestarke tkanine u zavisnosti od temperature pri koncentraciji NaOH 50 g/dm³



Slika 44. Gubitak mase poliestarke tkanine u zavisnosti od temperature pri koncentraciji NaOH 80 g/dm³

Tabela 17. Stvarna i grafički dobivena brzina hidrolize PES tkanine

| Temperatura °C | Konc. NaOH g/dm ³ | Stvarna brzina hidrolize, V _S % min ⁻¹ | Grafički dobivena brzina hidrolize, V _G % min ⁻¹ | Odnos brzina V _{S100} /V _{S80} |
|-------------------|---------------------------------|--|---|---|
| 80 | 15 | 0,030 | 0,028 | 3,23 |
| | 50 | 0,168 | 0,183 | 3,14 |
| | 80 | 0,316 | 0,370 | 2,89 |
| 100 | 15 | 0,097 | 0,106 | - |
| | 50 | 0,528 | 0,623 | - |
| | 80 | 0,913 | 0,932 | - |

Tabela 18. Linearne jednačine gubitka mase sa vremenom i koeficijenti korelacije

| Temperatura °C | Konc. NaOH g/dm ³ | Jednačina | R |
|-------------------|---------------------------------|--------------------|-------|
| 80 | 15 | GM=0,028·t + 0,087 | 0,992 |
| | 50 | GM=0,183·t - 0,699 | 0,996 |
| | 80 | GM=0,370·t - 2,585 | 0,984 |
| 100 | 15 | GM=0,106·t - 0,415 | 0,996 |
| | 50 | GM=0,626·t - 4,671 | 0,977 |
| | 80 | GM=0,932·t - 0,894 | 0,999 |

Gde su: R – Koeficijent korelacije, t – vreme obrade

5.1.2. UTICAJ ALKALNE HIDROLIZE NA PROPUSTLJIVOST VAZDUHA

Tekstilne tkanine za odeću treba da imaju eksploataciona svojstva tako da pored estetske komponente poseduju izražena svojstva komfora. Propustljivost vazduha kroz tkaninu ubraja se u važnije karakteristike tkanine za odeću jer direktno utiče na osećaj udobnosti korisnika tekstilnog proizvoda. Sposobnost tkanine da zadržava i propušta vazduh utiče na termoizolaciona svojstva odeće, jer prisutan vazduh u odeći značajno povećava termičke osobine odevnog predmeta. U suštini "topli osećaj" proizvoda prvenstveno je posledica toplotne izolacije nastale zbog prisustva vazduha između vlakana u pređi i tkanini. Konstrukcioni parametri i završna dorada tekstilnog materijala imaju uticaj na propustljivost vazduha, i mogu da prouzrokuju promene u dužini putanje vazduha kroz tkaninu. Za povećanje propustljivosti vazduha u procesu dorade mogu se primeniti obrade kojima se menja debljina, poroznost i površinska struktura tkanine. U tom pogledu alkalna

hidroliza poliestarskih tkanina na bazi površinskog rastvaranja vlakana može da fizički modifikuje tkaninu tako što povećava poroznost tkanine.

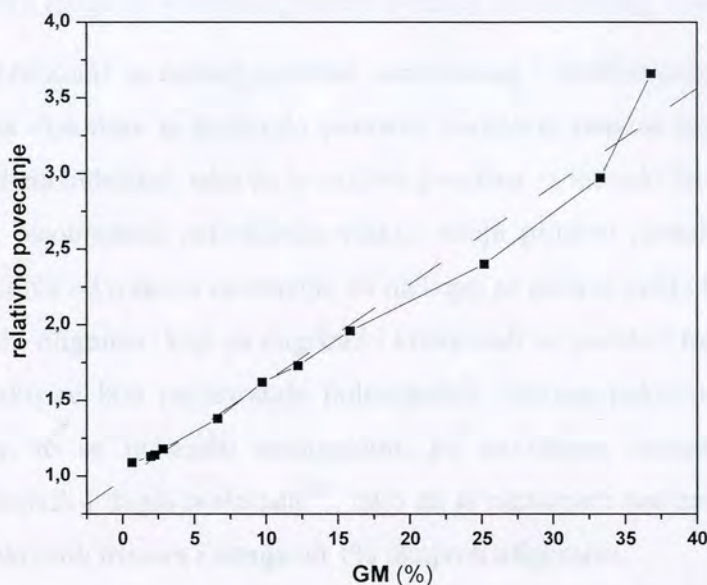
Propustljivost vazduha tekstilnog materijala predstavlja kapacitet tj. sposobnost materijala da propusti vazduh i direktno je zavistan od poroznosti i debljine tekstilnog materijala. U tabeli 19 prikazane su brojčane vrednosti količine vazduha koja prođe u jedinici vremena kroz jedinicu površine tekstilnog materijala za seriju alkalizovanih uzoraka poliestarske tkanine. Kao što se iz dobijenih rezultata zapaža najmanju propustljivost ima netretirani uzorak kao rezultat najmanje poroznosti, u asortimanu ispitivanih uzoraka. Alkalizovani uzorci redovno imaju redovno veću propustljivost vazduha, pri čemu se propustljivost vazduha progresivno povećava sa povećanjem gubitka mase. Očigledno da je vruća alkalna obrada povećala poroznost tkanina menjajući time njihove opšte fizičke karakteristike, jer omogućava povećanu pokretljivost niti u tačkama preplitanja osnove i potke što poboljšava pad i gipkost.

Tabela 19. Propustljivost vazduha alkalno hidrolizovanih PES tkanina

| GUBITAK MASE, % | OZNAKA UZORKA | PROPUSTLJIVOST VAZDUHA $\text{m}^3/\text{min}\cdot\text{m}^2$ |
|-----------------|---------------|--|
| 0 | 0 | 8,10 |
| 0,66 | A1 | 8,85 |
| 1,98 | A3 | 9,15 |
| 2,27 | A6 | 9,25 |
| 2,84 | A11 | 9,53 |
| 6,62 | A7 | 11,15 |
| 9,74 | A8 | 13,12 |
| 12,22 | A12 | 14,05 |
| 15,85 | A26 | 15,92 |
| 25,18 | A14 | 19,45 |
| 33,27 | A15 | 24,10 |
| 36,81 | A27 | 29,65 |

Na slici 45 prikazana je zavisnost relativnog povećanja propustljivosti vazduha od gubitka mase modifikovanih poliestarskih tkanina. Propustljivost vazduha linearno se povećava sa gubitkom mase do 20% i može se uzeti kao mera za ukupnu zapreminu "oslobođenog " prostora između vlakana i niti pređe. Već pri gubicima mase do 10% propustljivost se poveća preko 60%, da bi gubici od oko 20% prouzrokovali povećanje propustljivosti za više od 100%. Povećanjem gubitka mase više od 25% propustljivost vazduha eksponencijalno se povećava, i pri gubitku mase od oko 35% propustljivost vazduha je 3 puta veća, u odnosu na netretirani uzorak. Sa povećanjem gubitka

mase smanjuje se prečnik vlakana i pređa a povećava veličina pora što se manifestuje kao veća propustljivost vazduha. Pokazalo se da obrada alkalnim rastvorima poboljšava neke fizičke karakteristike poliestarskih tkanina, što povoljno utiče na fiziološku udobnost odeće dobivene iz takvih tkanina.



Slika 45. Relativno povećanje propustljivosti vazduha alkalno hidrolizovanih PES tkanina

5.1.3. UTICAJ ALKALIJA NA STRUKTURU POVRŠINE POLIESTARSKIH VLAKANA

Struktura površine tekstilnih vlakana ima veliki uticaj na svojstva prerade vlakana, kao i eksploataciona svojstva tekstilnih proizvoda. Karakter površine vlakana utiče na fizičke i hemijske karakteristike vlakana, tako da određuje npr. predivost vlakana ili reaktivnost njihove površine. Poznato je da je površina sintetičkih vlakana glatka zbog čega ova vlakna imaju veći sjaj i hladniji opip u odnosu na prirodna vlakna. Nerazvijena spoljna površina uzrok je smanjenog trenja između vlakana u pređi, tako da je kod sintetičkih proizvoda izražena osobina formiranja grudvica (piling efekat) koje vremenom otpadnu sa površine smanjujući jačinu proizvoda. Takođe tkanine iz glatkih vlakana imaju nedovoljnu gipkost i kapilarnost, kao posledicu kompaktne strukture. Povećanje spoljašnje specifične površine vlakana hemijskim putem može da poboljša neke fizičke karakteristike ali i sposobnost upijanja vlage i hemijskih agenasa, kako zbog veće dodirne površine

u sistemu vlakno/rastvor, tako i zbog eventualno novoformiranih polarnih grupa na površini vlakana. Kao što je predhodno napomenuto pod dejstvom alkalija odigrava se postepena hidroliza poliestarskog vlakna koja se intenzivira povećanjem temperature i koncentracije alkalije. Istraživanja različitih istraživačkih grupa sugerišu da se reakcija alkalija sa poliestrom odvija na površini, sa mogućnošću identifikacije fizičkih i hemijskih promena. Potvrda promena u površinskoj topografiji mogu se svestrano proučiti pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

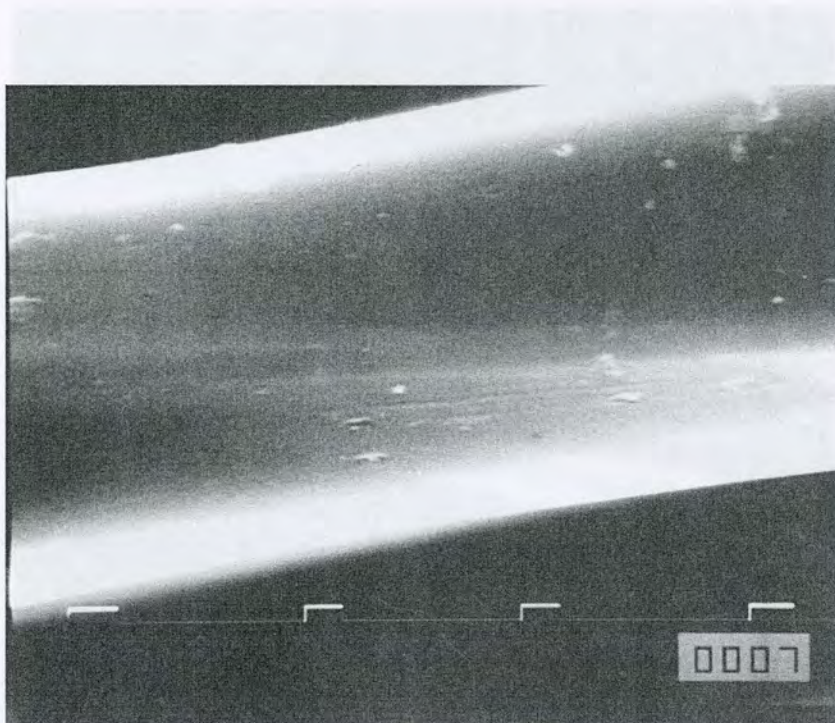
Na slikama 46-57 prikazani su snimci površine netretiranog i alkalizovanog poliestarskog vlakna. Alkalna hidroliza na vlaknima je proizvela površinu različitog stepena hrapavosti i poroznosti u zavisnosti od intenziteta hidrolize, tako da je aktivna površina za interakciju sa hemijskim agensima značajno povećana. Neobrađena poliestarska vlakna imaju prilično glatku površinu sa prisutnim manjim nesavršenostima od tragova ekstruzije, ali na kojoj se uočava veliki broj malih belih čestica. Ove čestice mogu biti oligomeri koji su migrirali i kristalisali na površini tokom istezanja vlakana i termičke obrade. Iako se kod proizvodnje poliestarskih vlakana pokušalo uticati na smanjenje nastanka oligomera, to se pokazalo nemogućim, jer se tokom sinteze polimera uspostavlja ravnoteža između kratkih i dugih molekula²²², tako da je nemoguće proizvesti poliestarska vlakna sa manje od 0,5% cikličnih trimeri i manje od 1% ukupnih oligomera.

Pri najnižem nivou hidrolize (slike 47-49) na površini vlakna dolazi do blagih promena tako što se stvaraju risevi, pukotine i elipsoidne rupice u podužnom smeru vlakana, koje mogu biti prouzrokovane dejstvom alkalije na površinama gde su se nalazili ostaci sredstava za matiranje ili katalizatora iz proizvodnje polimera. Umereni nivoi hidrolize (slike 50 i 51) imali su za rezultat dalje produbljivanje i širenje stvorenih jamica i hrapavljenje površine vlakana. Veći nivoi hidrolize (slike 52-54) na površini vlakana stvaraju jame većih dimenzija koje su gusto raspoređene po površini kao rezultat opšte površinske erozije. Kao i kod nižih nivoa hidrolize nastala udubljenja pružaju se pretežno u aksijalnom smeru vlakana. Kod visokih nivoa hidrolize (GM>25%, slike 55-57) najpre se stvaraju duboke jame i useci različite orijentacije da bi zatim došlo do potpunog ljuštenja površinskog sloja poliestarskog vlakna, tako da su stvorena vlakna sa nepravilnim presekom i promenljivim prečnikom, i na njihovoj površini vide se grebeni i udubljenja koja površinu čine izrazito hrapavom.

Na osnovu promena u površinskoj morfologiji može se uočiti da reakcija poliestra sa alkalijama počinje na površini vlakna i da prouzrokuje hidrolitičku razgradnju makromolekula na mestima gde NaOH ima pristup, zbog čega je proces hidrolize određen transportom hidroksilnih jona do površine vlakna, tj. brzina reakcije proporcionalna je koncentraciji hidroksilnih jona i dostupnoj površini. Obzirom da je reč o heteroganoj hemijskoj reakciji koja se dešava na granici faza, treba uzeti u obzir da dielektrična svojstva poliestra i visok negativni zeta potencijal deluju kao barijera koja smanjuje prodiranje hidroksilnih jona kroz jezgro vlakna³⁰. To dovodi do povećanja intenziteta hidrolize na površini vlakna. Kraći lanci, stvoreni kao rezultat reakcije, uklanjaju se u rastvor dovodeći do gubitka mase i smanjenja prečnika vlakna. Verovatno da useci i brazde najpre nastaju na mestima gde alkalija najlakše difunduje. Kada se pojavi brazda reakcija se nastavlja njenim širenjem i produblivanjem, pri čemu se risevi pojavljuju kvaziperiodično, u smeru gde se nižu oblasti smanjene strukturne sredenosti u kojima je gustina vlakna manja za 5-10% i energija bočnih veza za 20-50%²⁶. Može se reći da je različit intenzitet izbrazdanosti posledica energetske anizotropije amorfni i kristalnih područja i karakteristična ponovljiva pojava. Sa druge strane u vodenom rastvoru NaOH stvara hidrate sa vodom na taj način što veći broj molekula okružuje molekul NaOH, pri čemu se veličina hidrata smanjuje sa povećanjem koncentracije alkalije. Na primer kod 10%-ne koncentracije NaOH u vodi 20-ak molekula vode je asocirano sa jednim molekulom NaOH koji ima hidrodinamički prečnik jonskog para oko 1-1,5 nm¹¹⁰. Usled elektrostatickog odbijanja između negativne površine poliestra i negativnih hidrata NaOH sa vodom, reakcija je pretežno površinska, zbog čega se u literaturi referiše kao topohemijska. Razgradnjom makromolekula na površini i daljim fragmentisanjem izdvajaju se proizvodi u vodi otkrivajući površinu koja je ponovo izložena dejstvu alkalije, zbog čega se menja profil vlakna a prečnik postaje sve manji.



Slika 46. Skenirajući mikrograf netretiranog PES-a (uvećanje 7500)



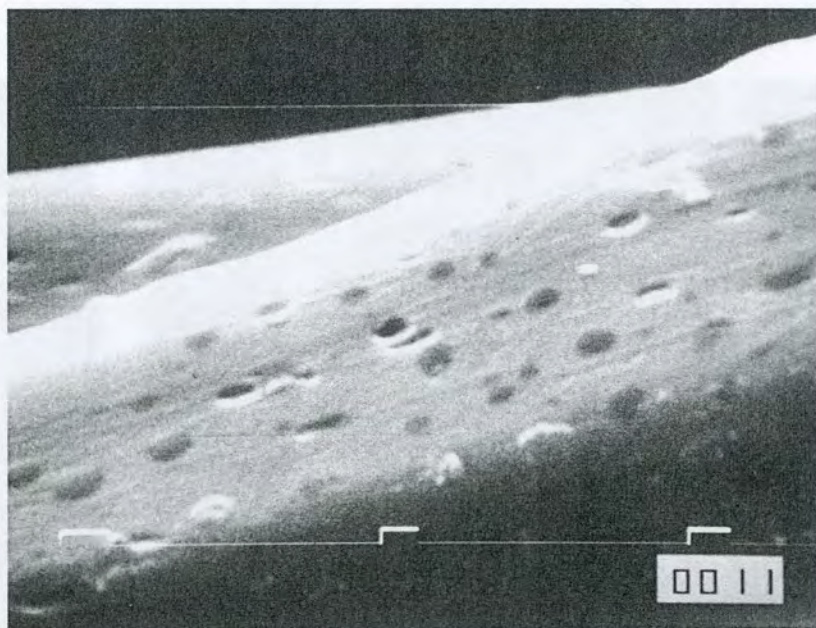
Slika 47. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A3, GM=1,98%, uvećanje 3500)



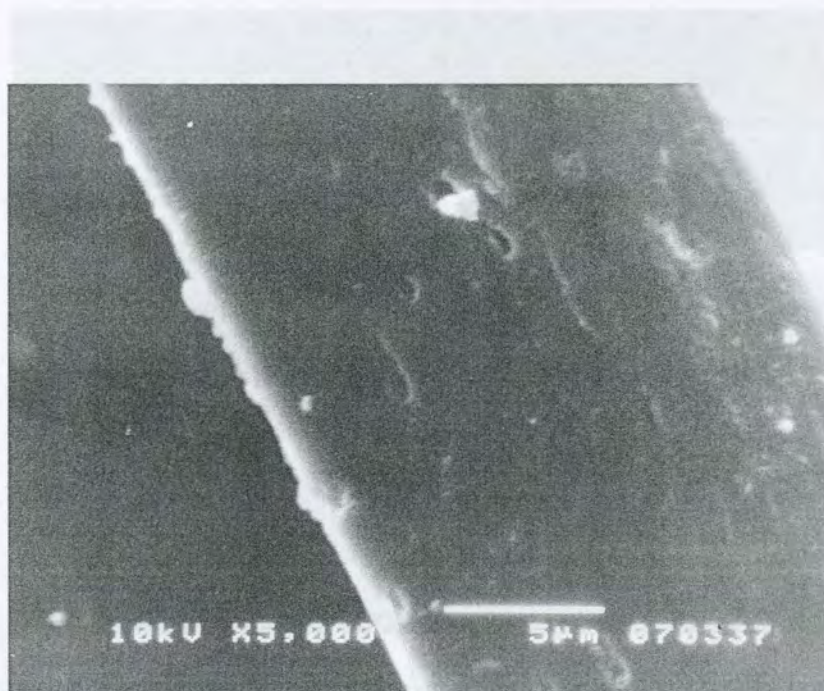
Slika 48. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A5, GM=2,45%, uvećanje 5000)



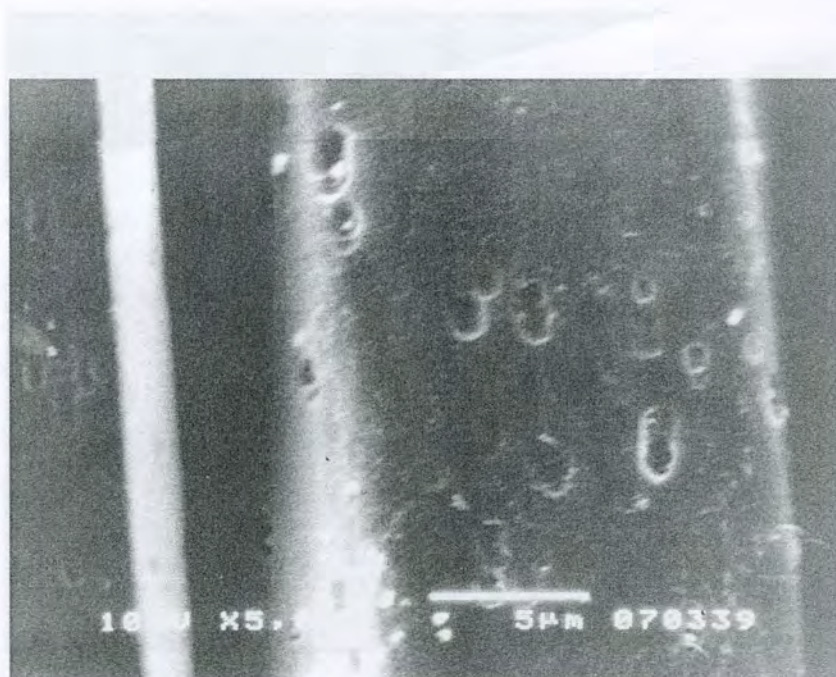
Slika 49. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A6, GM=2,27%, uvećanje 5000)



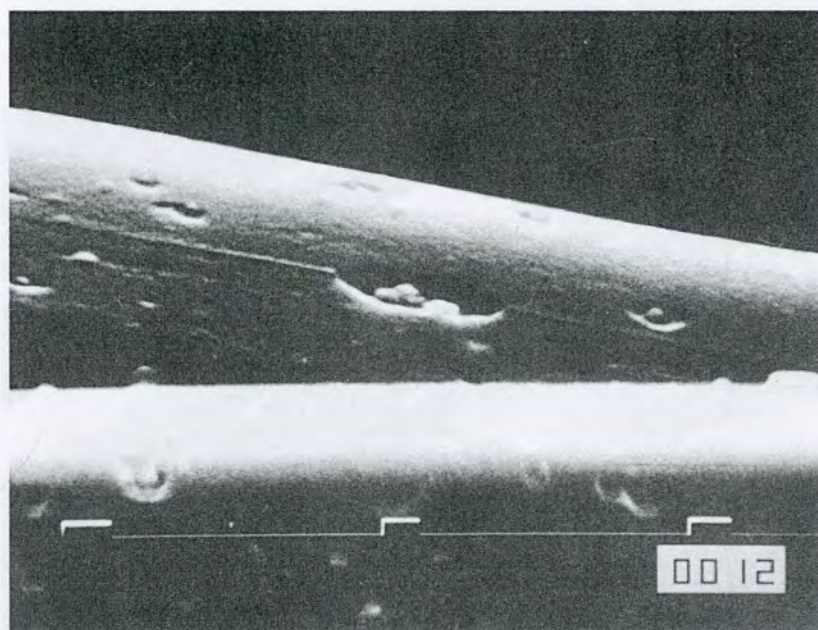
Slika 50. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A8, GM=9,74%, uvećanje 5000)



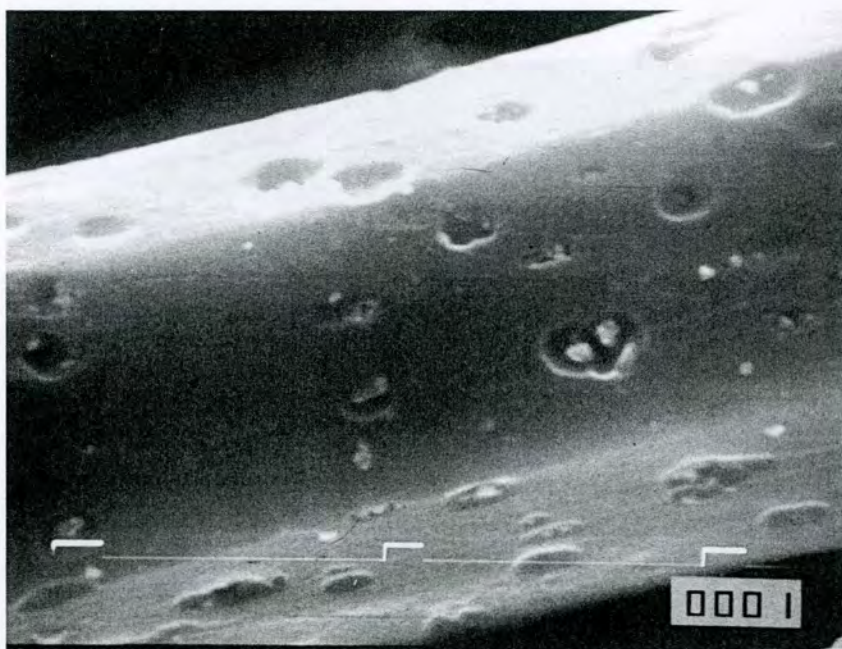
Slika 51. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A7, GM=6,62%, uvećanje 5000)



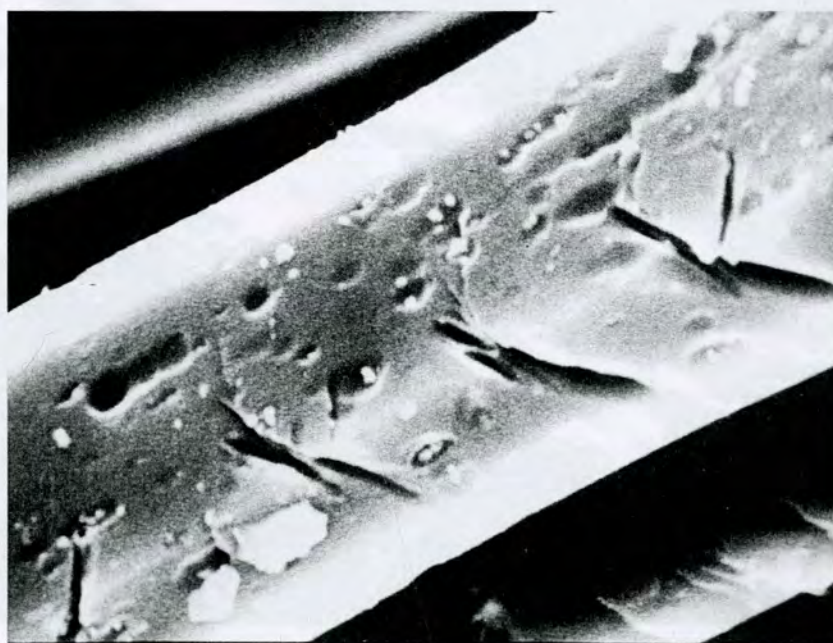
Slika 52. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A9, GM=13,01%, uvećanje 5000)



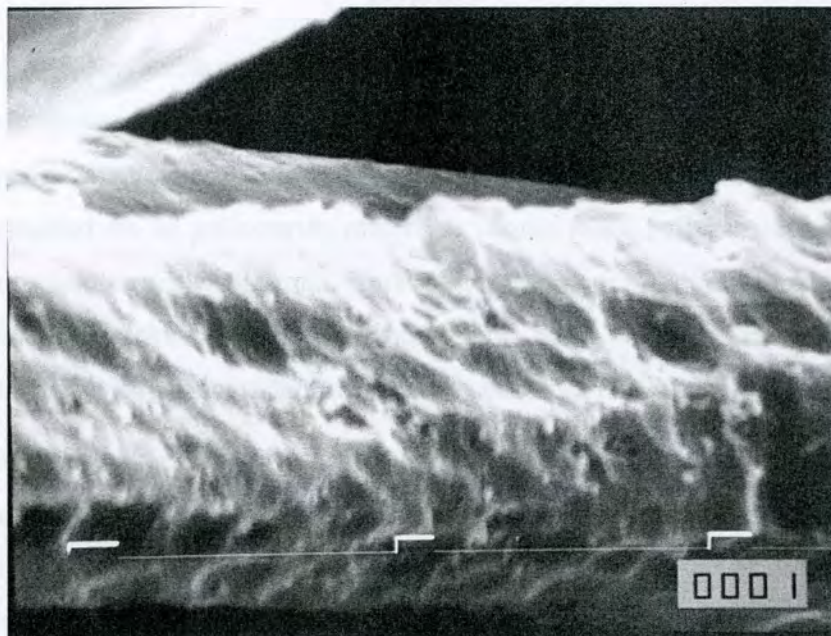
Slika 53. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A10, GM=16,23%, uvećanje 5000)



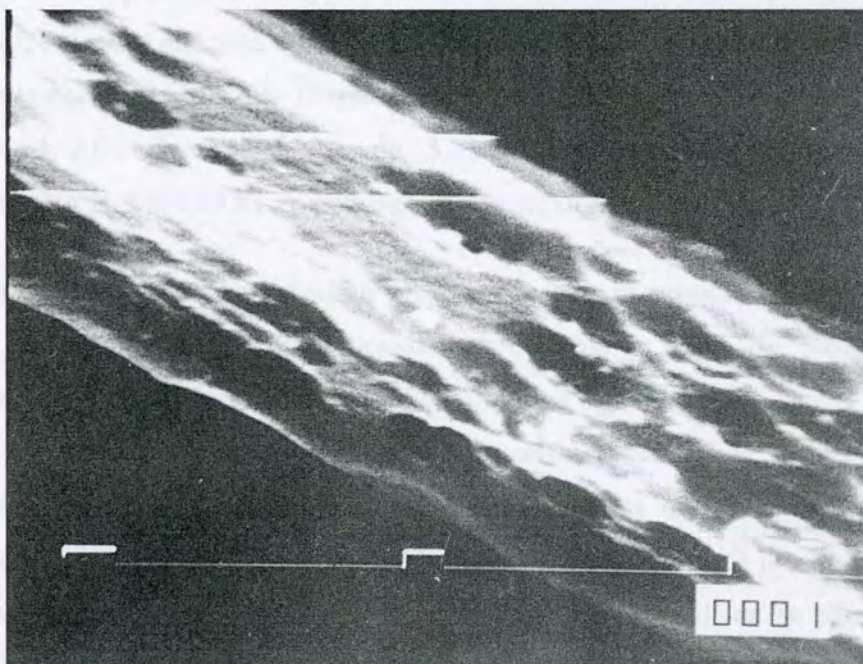
Slika 54. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A23, GM= 25,76%, uvećanje 5000)



Slika 55. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A15, GM= 33,27%, uvećanje 3500)



Slika 56. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A28, GM=55,71%, uvećanje 5000)



Slika 57. Skenirajući mikrograf alkalizovanog PES-a (A25, GM=56,77%, uvećanje 5000)

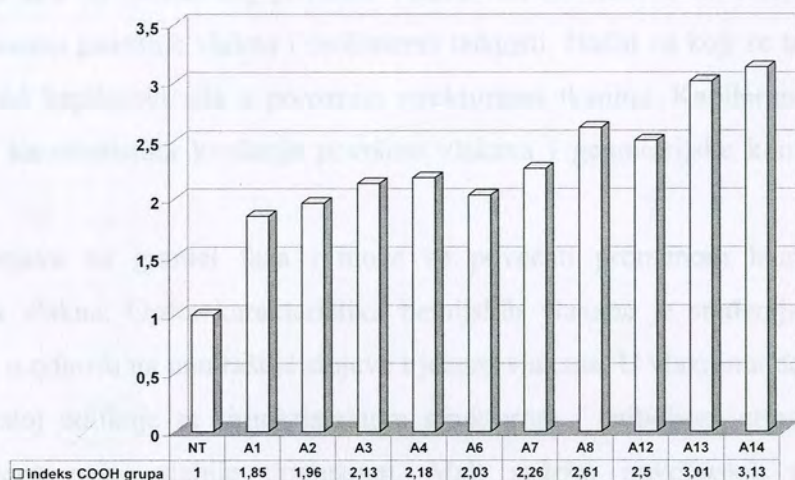
5.1.4. UTICAJ OBRADJE ALKALIJAMA NA SADRŽAJ KRAJNJIH KARBOKSILNIH GRUPA

Promena hemijskog sastava vlakna u tekstilnom materijalu uopšteno može da donese niz dobrobiti koje olakšavaju procese prerade vlakana, ali i performanse gotovog proizvoda tokom upotrebe i nege. Visok stepen aksijalne orijentacije makromolekula u poliestarskom vlaknu i odsustvo polarnih grupa glavni su razlozi što se poliestarski materijali veoma teško boje na atmosferskom pritisku i što su njihova sorpciona svojstva skromna. Upravo hidrofobna priroda poliestarskih vlakana, visoka sklonost ka statičkom naelektrisanju, brzo prljanje i slabo odvođenje vlage navodi većinu potrošača na uopšteni konstataciju da su sintetički proizvodi neudobni za nošenje.

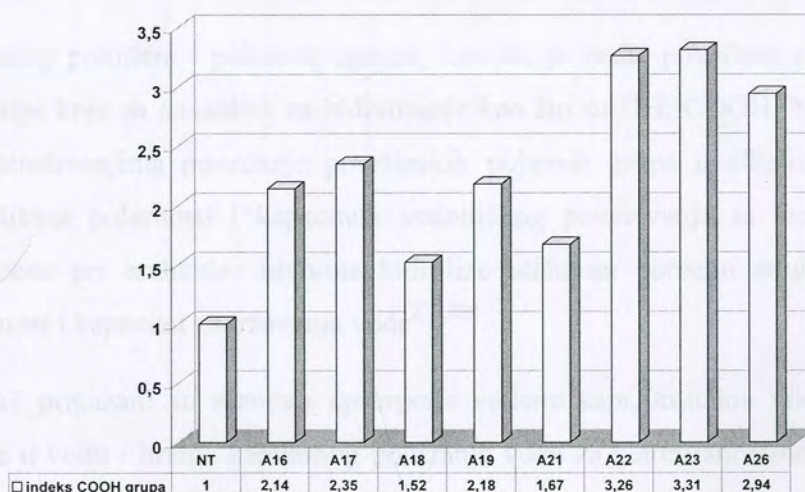
Kao što je predhodno prikazano u vodenom rastvoru alkalija dolazi do hidrolitičke razgradnje poliestarskog lanca izazivajući njegov prekid, tako da se stvaraju modifikovana degradaciona jedinjenja na čijim krajevima se nalazi karboksilna ili hidroksilna grupa. Na slikama 58 i 59 prikazana su relativna povećanja broja krajnjih karboksilnih grupa u modifikovanim poliestarskim vlaknima za temperature rastvora 80 i 100°C, respektivno. Kao što se vidi na histogramima kod svih uzoraka nađeno je povećanje broja karboksilnih grupa u odnosu na netretirani uzorak, nezavisno od procesnih parametara, što je u skladu sa rezultatima drugih autora^{98,112}. Broj krajnjih karboksilnih grupa u uzorcima alkalno hidrolizovanih tkanina na temperaturi 80°C veći je od 1,85 do 2,18 puta za koncentraciju alkalije 15 g/dm³. Za koncentracije alkalije od 50 i 80 g/dm³ relativna povećanja su od 2,03 do 2,61 i 2,5 do 3,13 puta, respektivno. Principijelno pri svim koncentracijama NaOH broj COOH grupa blago se povećava sa vremenom.

Na temperaturi od 100°C broj karboksilnih grupa najveći je za proučavani asortiman uzoraka, i uopšteno na većoj temperaturi broj karboksilnih grupa bio je veći. Ne može se uspostaviti jednostavni odnos između broja krajnjih karboksilnih grupa i gubitka mase, niti se može pouzdano locirati mesto napada alkalije u polimernom lancu poliestra. Ovo zbog toga što se na osnovu gubitka mase može pretpostaviti da se napad dešava na krajevima lanca kada se izdvajaju tereftalni dianjon i etilen glikol. Sa druge strane broj krajnjih karboksilnih grupa se povećava kada se napad dešava na sredini polimernog lanca. Zbog toga se nameće zaključak da se alkalna hidrolitička razgradnja poliestra odvija i na krajnjim estarskim grupama i u sredini lanca, tj. proces razgradnje teče statistički-nasumično, što je saglasno sa ranije objavljenim rezultatima, do kojih je C. Samon sa saradnicima došao primenom FTIR analize²²³. Ovako modifikovan poliestar može biti dobar

supstrat za dalju obradu jer može da reaguje sa hemijskim supstancama formirajući hemijsku interakciju između površine i reagensa. Takva interakcija može biti bojenje poliestra katjonskim bojama i "oblaganje" poliestra jonima srebra na račun zamene atoma vodonika kada se imobilise srebro u količini da poliestarske tkanine ispoljavaju antimikrobna svojstva²²⁴.



Slika 58. Relativno povećanje broja COOH na uzorcima alkalno hidrolizovanih PES tkanina na 80 °C



Slika 59. Relativno povećanje broja COOH na uzorcima alkalno hidrolizovanih PES tkanina na 100 °C

5.1.5. UTICAJ OBRADJE ALKALIJAMA NA HIDROFILNA SVOJSTVA POLIESTARSKIH TKANINA

Kvašenje i upijanje tečnosti su suštinski važni u mnogim industrijskim procesima kao i za funkcionalne osobine vlaknastih materijala. Da bi se kretala u vlaknastoj sredini, tečnost mora da nakvasi površinu vlakana pre nego što se transportuje kroz međuvlaknaste pore pomoću kapilarnog dejstva. Privlačna sila na kontaktnoj površini vlakno-tečnost izaziva da tečnost kvasi vlakna i određena je osobinama površine vlakna i osobinama tečnosti. Način na koji se tečnost transportuje kroz pore zavisi od kapilarnih sila u poroznim strukturama tkanine. Kapilarno dejstvo zavisi od osobina tečnosti, karakteristika kvašenja površine vlakana i geometrijske konfiguracije porozne strukture.

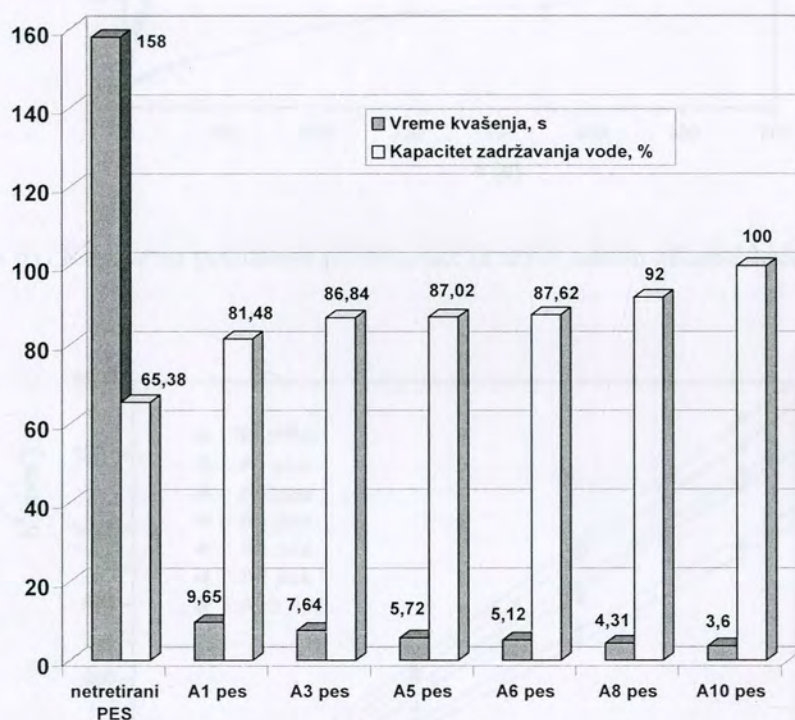
Kvašljivost je pojava na granici faza i može se povećati promenom hemije i morfologije površinskog sloja vlakna. Opšta karakteristika hemijskih vlakana je središnja struktura tankog površinskog sloja u odnosu na unutrašnje slojeve i jezgro vlakana. U vlaknima dobijenim iz rastopa tanki površinski sloj odlikuje se sitnokristalnom strukturom i najboljom orjentisanošću, dok su slojevi ispod njega nešto slabije orjentisani. Mali sadržaj površinskih polarnih grupa u nemodifikovanom poliestru i znatne razlike u površinskom naponu poliestra (43 mN/m) i vode (72 mN/m) bitno doprinose slaboj kvašljivosti poliestarskih materijala vodom, jer principijelno do brzog kvašenja dolazi kada je površinski napon materijala veći od površinskog napona tečnosti^{225,226}.

Sadejstvo vlaknastog polimera i polarnog agensa, kao što je voda, povećava se ukoliko polimer sadrži polarne grupe koje su sposobne za hidratisanje kao što su OH, COOH, NH₂ i druge grupe. Prema ranijim istraživanjima povećanje površinskih polarnih grupa u alkalizovanom poliestru dovodi do poboljšane polarnosti i kapaciteta vodoničnog povezivanja sa molekulima vode, a morfološke promene pri različitim nivoima hidrolize utiču na poroznu strukturu tkanine, što povećava kapilarnost i kapacitet zadržavanja vode^{227,228}.

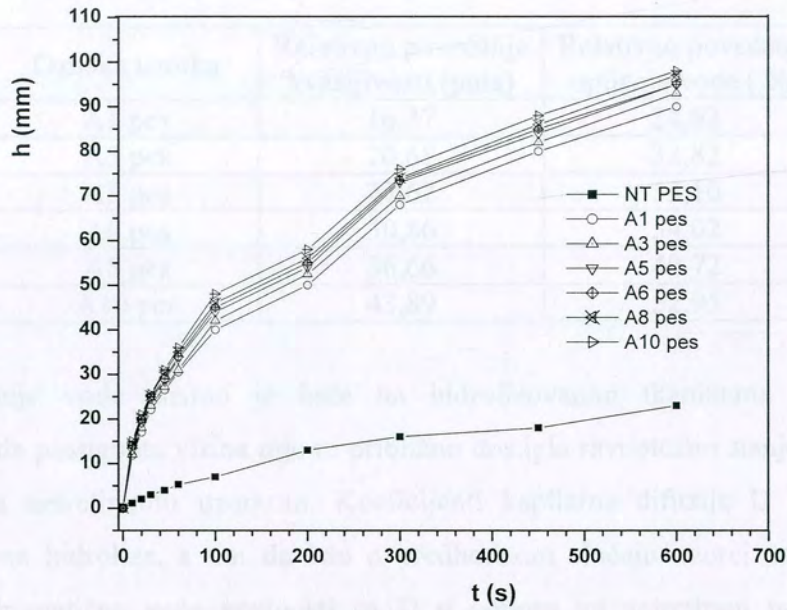
Na slikama 60-62 prikazani su rezultati apsorpcije vodene kapi, količine vode zadržane posle potapanja tkanine u vodu i brzina kapilarnog podizanja vode za netretirani uzorak i seriju alkalno hidrolizovanih uzoraka.

Kvašljivost, apsorpcija i kapilarno podizanje vode netretirane tkanine su znatno slabije izraženi u poređenju sa uzorcima obrađenim u rastvoru NaOH. Vreme apsorpcije vodene kapi se jako

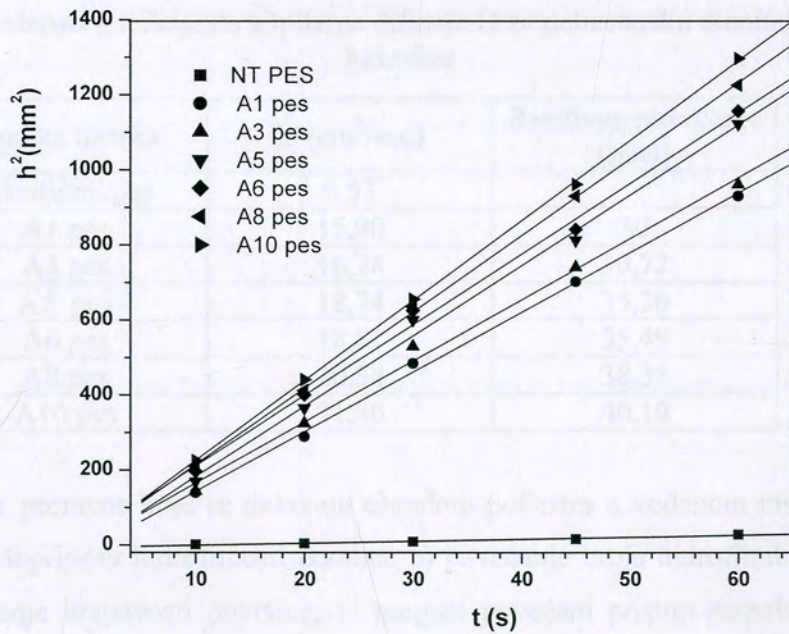
smanjuje već kod najmanjeg nivoa hidrolize, dok se povećava količina zadržane vode posle potapanja tkanine u vodu. Relativno povećanje kvašljivosti i upijanje vode nakon alkalne hidrolize prikazani su u tabeli 20. I kvašljivost i upijanje pogresivno se povećavaju sa povećanjem intenziteta hidrolize, ali je značajno da su mali nivoi hidrolize u znatnom obimu poboljšali hidrofilna svojstva tkanina što omogućuje da se u praktičnim sistemima regulacijom intenziteta hidrolize postigne poboljšana površinska kvašljivost poliestarskih tkanina uz minimalno oštećenje fizičkih osobina tkanine.



Slika 60. Upijanje vode poliestarske tkanine nakon alkalne hidrolize



Slika 61. Kapilarno podizanje poliestarske tkanine nakon alkalne hidrolize



Slika 62. Washburnovi dijagrami za kapilarno podizanje poliestarske tkanine nakon alkalne hidrolize

Tabela 20. Poboljšanje sorpcionih karakteristika za poliestarsku tkaninu nakon alkalne hidrolize

| Oznaka uzorka | Relativno povećanje kvašljivosti (puta) | Relativno povećanje upijanja vode (%) |
|---------------|---|---------------------------------------|
| A1 pes | 16,37 | 24,62 |
| A3 pes | 20,68 | 32,82 |
| A5 pes | 27,62 | 33,10 |
| A6 pes | 30,86 | 34,02 |
| A8 pes | 36,66 | 40,72 |
| A10 pes | 43,89 | 52,95 |

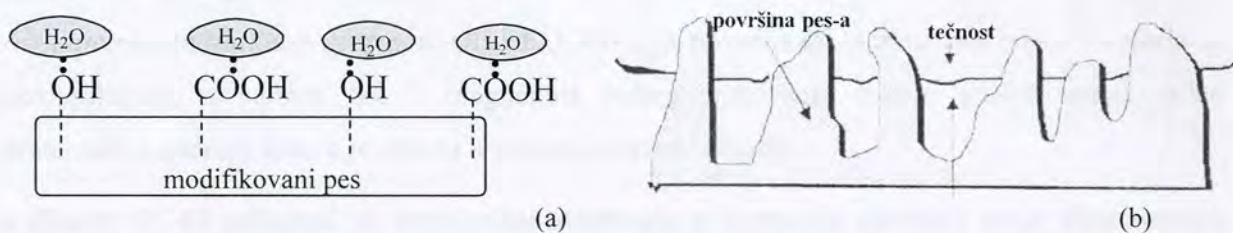
Kapilarno podizanje vode znatno je brže na hidrolizovanim tkaninama usled poboljšane kvašljivosti, tako da postignuta visina nije ni približno dostigla ravnotežno stanje posle 10 minuta, što nije slučaj sa netretiranim uzorkom. Koeficijenti kapilarne difuzije D povećavaju se sa povećanjem stepena hidrolize, s tim da kao u predhodnom slučaju uzorci sa malim stepenom hidrolize imaju dramatično veće vrednosti za D u odnosu na netretirani uzorak (tabela 21). Sposobnost kapilarnog odvođenja vode veoma je bitna za fiziološku udobnost odeće tokom nošenja kao i za brzinu sušenja, jer tkanine sa većim kapilarnim odvođenjem vlage brže se suše.

Tabela 21. Vrednosti koeficijenta kapilarne difuzije D za poliestarsku tkaninu nakon alkalne hidrolize

| Oznaka uzorka | D (cm ² /sec) | Relativno povećanje (puta) |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| netretirani pes | 0,53 | - |
| A1 pes | 15,90 | 30 |
| A3 pes | 16,28 | 30,72 |
| A5 pes | 18,74 | 35,36 |
| A6 pes | 18,81 | 35,49 |
| A8 pes | 20,34 | 38,38 |
| A10 pes | 21,30 | 40,19 |

Uzimajući u obzir promene koje se dešavaju obradom poliestra u vodenom rastvoru alkalija više faktora mogu da doprinesu hidrofилnosti tkanina: a) povećanje broja hidrofилnih grupa na površini vlakna; b) povećanje hrapavosti površine; c) mogući povećani pristup raspoloživim hidrofилnim grupama na površini vlakna i d) povećanje poroznosti hidrolizovane tkanine. Verovatno doprinos pojedinih faktora poboljšanju hidrofилnih osobina zavisi od stepena hidrolize. Pri malom stepenu hidrolize, hrapavost površine minimalno je izražena i verovatno da su hidrofилne osobine

prevashodno funkcija hemijskih promena na površini vlakna. U tom smislu nemoguće je dati prednost bilo kojoj od prisutnih hidroksilnih ili karboksilnih grupa, pogotovu kada se uzme u obzir da imaju približne vrednosti za hidratacione brojeve (~ 4), kao i da se u literaturi nalaze oprečni stavovi u pogledu izbora grupe koja dominantno doprinosi sorpciji vlage⁹⁷. Pri većem stepenu hidrolize može se smatrati da povećanoj hidrofilnosti, osim hidrofilnih grupa, izraženije doprinosi povećana hrapavost prikazana na slici 63.



Slika 63. Uticaj površinskih hidrofilnih grupa (a) i hrapavosti (b) na kvašljivost hidrolizovanih poliestarskih tkanina

5.1.6. ISPITIVANJE UTICAJA ALKALNE HIDROLIZE NA STRUKTURU PES VLAKANA POMOĆU DSC

Tekstilni materijali prolaze kroz drugi proizvodni proces uključujući i termičke i hidrotermičke obrade. Pod dejstvom toplote i vlage tokom proizvodnog procesa dolazi do promena u mikrostrukturi termoplastičnih vlakana, koje su intenzivnije na temperaturama većim od temperature ostakljivanja T_g . U zavisnosti od uslova obrade promene mogu biti fizičke – kada se modifikuje kompaktnost polimera, tj. stepen kristalnosti i/ili orijantisanost makromolekula, i hemijske – kada se menja hemijski sastav polimera tako što se npr. uvode nove funkcionalne grupe. Strukturne i hemijske modifikacije vlaknastog polimera uzrokuju promene u ponašanju tokom prerade i upotrebe tekstilnih proizvoda, kao što su sposobnost bojenja, mehanička svojstva, sklonost ka gužvanju i drugo. Kada su termičke i hidrotermičke obrade dovoljno intenzivne procesi reorganizacije praćeni sekundarnom kristalizacijom mogu se proučavati diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC).

Različiti režimi termičke i hidrotermičke obrade poliestra modifikuju mikrostrukturu vlakna tako da se na termogramima pojavljuju endotermni pikovi, koji daju informaciju o "termičkoj" prošlosti uzorka, jer čak i jednočasovno kuvanje poliestra u destilovanoj vodi povećava stepen kristalnosti za više od 5%²²⁹. U vodenom rastvoru alkalije na povišenoj temperaturi poliestarsko vlakno nalazi se u

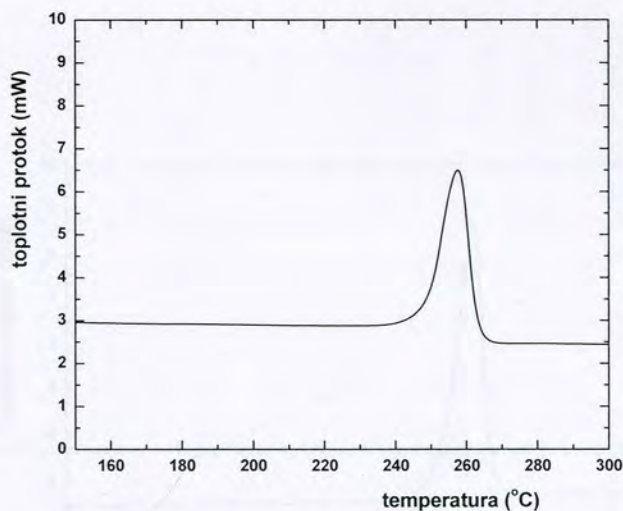
viskoelastičnom stanju kada se povećava energetska stanje makromolekula zbog čega se delimično prekidaju intermolekulske veze, tako da segmenti makromolekula menjaju konformacioni položaj. Paralelno sa premeštanjem segmenata odvija se destrukcija polimera, najverovatnije u područjima u kojima voda može da difunduje, tj. u amorfim područjima. U tom pogledu u zavisnosti od morfologije vlakana i procesnih parametara moguće je da osim uklanjanja niskomolekularnih derivata hidrolize, odigra se i preuređenje segmenata sa kratkim lancima koji imaju dovoljnu pokretljivost tako da se obrazuje nova kristalna struktura. Ovaj proces je dodatno afirmisan novostvorenim hidrofilnim grupama (OH i COOH) koje povećavaju hidratacioni efekat i mobilnost makromolekula, a samim tim i mogućnost boljeg pakovanja tokom plastificiranja usled hidrotermičke obrade kakva je obrada u vrućem rastvoru alkalije.

Na slikama 64–69 prikazani su termogrami netretirane poliestarske tkanine i serije alkalizovanih tkanina obrađenih u rastvoru NaOH na 80 i 100°C. Entalpija topljenja, temperaturni interval topljenja i maksimalni endotermni pik referentnog i probnih uzoraka se značajno razlikuju. Entalpija topljenja je mera za energiju povezanosti unutar morfološkog sistema vlakna ili jednostavnije mera kohezione energije (energija međumolekulskih interakcija). Ukoliko je kohezioni energija veća, smanjuje se unutrašnja pokretljivost makromolekula i entalpija topljenja je veća. Niske vrednosti entalpije sugerišu na veliku fleksibilnost lanaca i mogućem velikom broju konformacija. Polimeri se razlikuju od nepolimera i po tome što nemaju izraženu tačku topljenja, već se tope u određenom temperaturnom intervalu. Razlog za ovakvo ponašanje pri topljenju je polidisperznost veličine makromolekula i veličine kristala, i zbog toga se interval topljenja može uzeti kao indikator polidisperznosti kristalne faze.

Entalpije topljenja većine analiziranih uzoraka imaju vrednosti koje su veće od 0,4 do 11% u odnosu na netretirani uzorak, kao rezultat mikrostrukturnih promena tokom obrade u rastvoru alkalije. Povećanje entalpije nije uvek praćeno i većim temperaturnim vrhom topljenja, što je u skladu sa ranijim tvrdnjama da ne postoji korelacija između temperature i entalpije topljenja, što znači da polimeri mogu imati visoke entalpije topljenja i niske temperature topljenja^{230,231}. Na osnovu povećanih vrednosti entalpije topljenja obrađivanih uzoraka može se konstatovati da je strukturalna reorganizacija alkalizovanih uzoraka, na bazi hemijskih i konformacionih promena povećala kompaktnost i stepen reda i orijentacije, što konačno dovodi do povećanja kristalnosti.

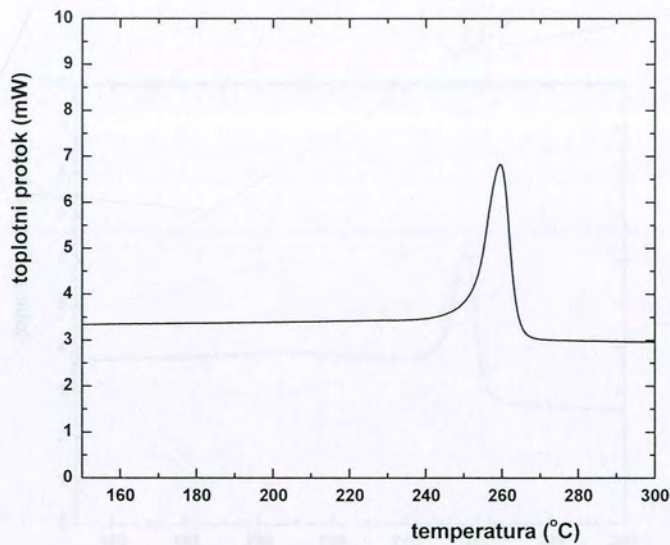
Promene u stepenu kristalnosti i temperaturni interval topljenja prikazani su u tabeli 22. Povećanje stepena kristalnosti iznosi od 1-27,5%, i interesantno da je kod uzoraka sa minimalnim povećanjem kristalnosti interval topljenja veći u odnosu na većinu ostalih alkalizovanih uzoraka, dok je kod uzorka sa najvećim povećanjem stepena kristalnosti interval topljenja najmanji. Najveći interval topljenja ima netretirani uzorak kao znak za najveću polidisperznost kristala. Manji interval topljenja za alkalizovane uzorke dokazuje da oni imaju veću homogenost u strukturi kristalne faze.

Povećanje kristalnosti za vreme procesa hidrolitičke razgradnje poliestra pod uticajem alkalija može se pripisati i tzv. procesu "hemikristalizacije", tako da povećanje kristalnosti može biti uzrokovano rastvaranjem jedinjenja niske molekulske mase i/ili hemikristalizacijom. Sređivanje strukture poliestra na račun relaksacije staklastog stanja za vreme zagrevanja obuhvata tri faktora sređivanja: konformaciono sređivanje, poziciono sređivanje molekulskih lanaca i orijentaciju molekulskih lanaca²³².



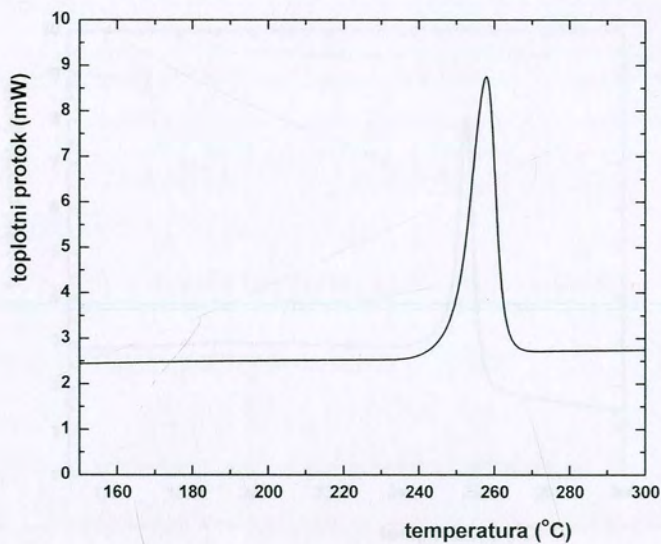
$x_1 = 249,39 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_1 = 2,88\text{mW}$
 $x_2 = 263,11 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_2 = 2,44\text{mW}$
Vrh = $258,17 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{\text{vrh}} = 7,25\text{mW}$
Entalpija topljenja = $57,74 \text{ J/g}$
 x_1 - početna temperatura topljenja
 x_2 - završna temperatura topljenja

Slika 64. Termogram netretirane PES tkanine



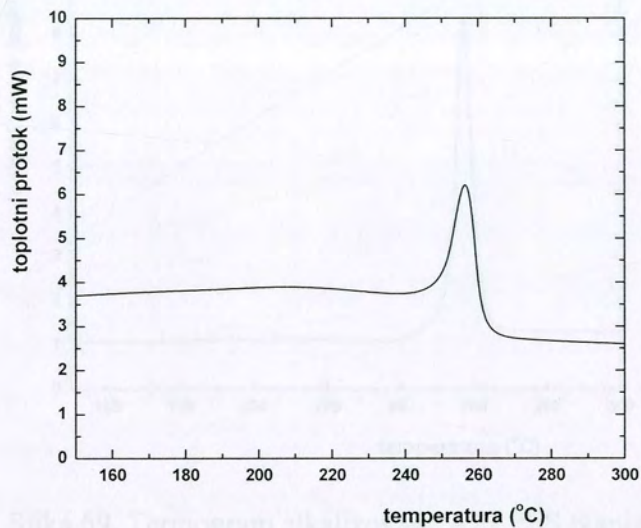
$x_1 = 253,06 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_1 = 3,44 \text{ mW}$
 $x_2 = 264,05 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_2 = 3,05 \text{ mW}$
 $V_{\text{vrh}} = 259,97 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{\text{vrh}} = 7,53 \text{ mW}$
Entalpija topljenja = 57,95 J/g

Slika 65. Termogram alkalizovane A8 PES tkanine



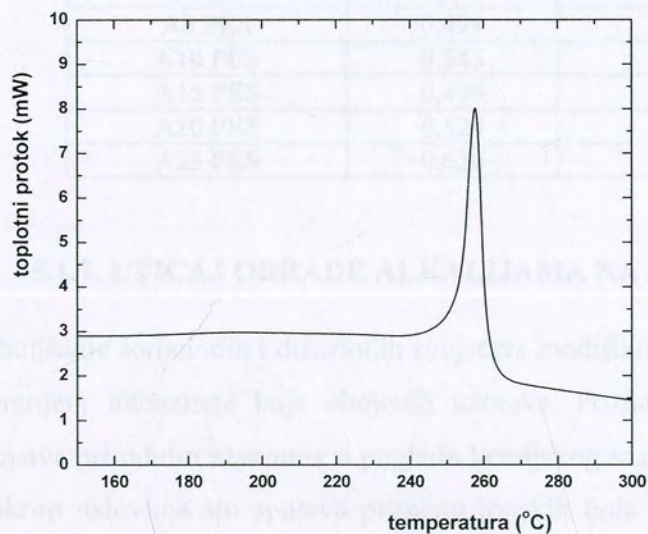
$x_1 = 249,50 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_1 = 2,53 \text{ mW}$
 $x_2 = 262,50 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_2 = 2,68 \text{ mW}$
 $V_{\text{vrh}} = 258,22 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{\text{vrh}} = 9,95 \text{ mW}$
Entalpija topljenja = 64,14 J/g

Slika 66. Termogram alkalizovane A10 PES tkanine



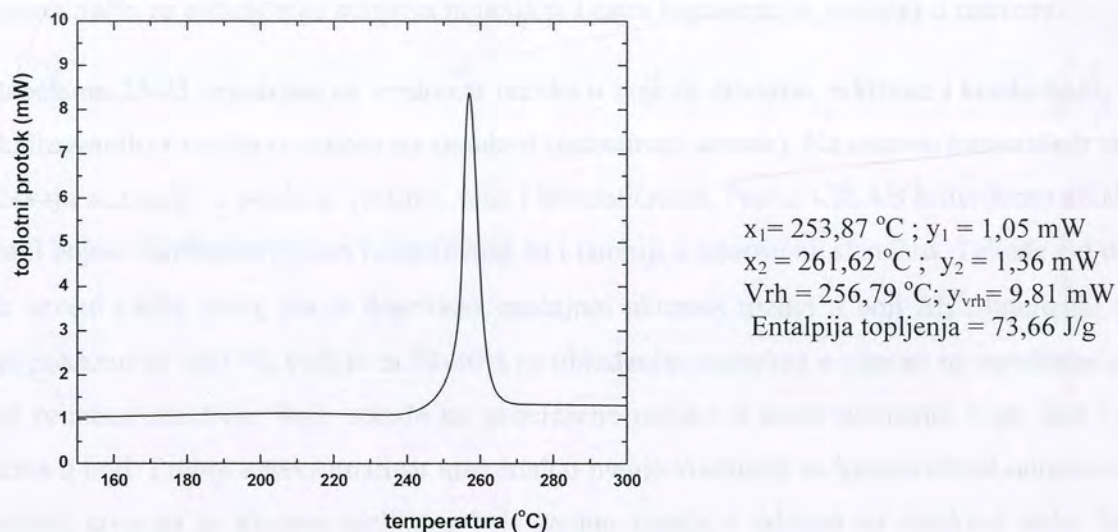
$x_1 = 249,99 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_1 = 3,64 \text{ mW}$
 $x_2 = 261,02 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_2 = 2,84 \text{ mW}$
 $V_{rh} = 256,80 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{vrh} = 6,79 \text{ mW}$
 Entalpija topljenja = $57,80 \text{ J/g}$

Slika 67. Termogram alkalizovane A15 PES tkanine



$x_1 = 253,27 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_1 = 2,78 \text{ mW}$
 $x_2 = 261,02 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_2 = 1,97 \text{ mW}$
 $V_{rh} = 257,90 \text{ }^\circ\text{C}$; $y_{vrh} = 9,14 \text{ mW}$
 Entalpija topljenja = $61,69 \text{ J/g}$

Slika 68. Termogram alkalizovane A20 PES tkanine



Slika 69. Termogram alkalizovane A23 PES tkanine

Tabela 22. Promene u nadmolekularnoj strukturi alkalizovanih uzoraka

| Oznaka uzorka | Stepen kristalnosti | Promena stepena kristalnosti, % | Interval topljenja $x_2 - x_1$, $^\circ\text{C}$ |
|---------------|---------------------|---------------------------------|---|
| 0 PES | 0,491 | - | 13,72 |
| A8 PES | 0,491 | ↑ 6,11 | 10,99 |
| A10 PES | 0,545 | ↑ 11 | 13,00 |
| A15 PES | 0,496 | ↑ 1 | 11,03 |
| A20 PES | 0,524 | ↑ 6,72 | 9,14 |
| A23 PES | 0,626 | ↑ 27,5 | 9,81 |

5.1.7. UTICAJ OBRADJE ALKALIJAMA NA SVOJSTVA BOJENJA POLIESTRA

Poboljšanje sorpcionih i difuzionih svojstava modifikovanih poliestarskih tkanina može se proveriti merenjem intenziteta boje obojenih uzoraka. Poznato je da poliestarsko vlakno ima oprečna svojstva prirodnim vlaknima u pogledu hemijskog sastava, nadmolekularne strukture i ponašanja u mokrim uslovima što sputava primenu jonskih boja za bojenje poliestarskih materijala. Takođe, nepovoljnost u primeni jonskih boja predstavlja i mali broj funkcionalnih grupa vlakna sposobnih za jonsko ili kovalentno povezivanje sa bojama. Površinska hidroliza vlakana u vodenom rastvoru

alkalija, sa efektima stvaranja hemijskih grupa sličnim u prirodnim vlaknima, mogla bi da bude koristan način za poboljšanje svojstva bojenja poliestra bojama koje jonizuju u rastvoru.

U tabelama 23-25 prikazane su vrednosti razlike u boji za direktnu, reaktivnu i kiselu boju, probnih (alkalizovanih) uzoraka u odnosu na standard (netretirani uzorak). Na osnovu numeričkih vrednosti uočavaju se razlike u pogledu svetline, tona i hromatičnosti. Prema CILAB kriterijumu alkalizovani uzorci bojeni direktnom bojom hromatičniji su i tamniji u odnosu na standard. Takođe svi uzorci su više crveni i više plavi, što je doprinelo značajnoj ukupnoj razlici u boji ΔE^* . Intenzitet direktne boje prikazan na slici 70, veći je za 30-80% na obrađenim uzorcima u odnosu na netretirani uzorak. Kod primene reaktivne boje takođe su zabeležene razlike u komponentama boje, kao i ukupna razlika u boji. Probni uzorci imali su marginalno manje vrednosti za hromatičnost odnosno veće za svetlinu, tako da je ukupna razlika u boji znatno manja u odnosu na direktnu boju. Intenzitet reaktivne boje prikazan na slici 71 u najboljem slučaju veći je za 50%.

Alkalizovani uzorci bojeni kiselom bojom su hromatičniji i imaju manju svetlinu u odnosu na netretirani uzorak. Razlike u tonu su minimalne što je prouzrokovalo male vrednosti za ΔE^* , koja je uglavnom posledica povećanja hromatičnosti boje. Intenziteti boje prikazani na slici 72 sugerišu na poboljšanu sposobnost apsorpcije kisele boje modifikovanih tkanina, jer je intenzitet veći do maksimalno 35% na uzorku označenom A6. Interesantno je da su na istom uzorku postignuti najveći intenziteti boja i direktne i reaktivne boje, uprkos što u asortimanu bojenih uzoraka nije imao najveći stepen površinske hidrolize, što ukazuje da veći stepen hidrolize ne znači i bolju sposobnost bojenja bojama za prirodna vlakna.

Povećana apsorpcija korišćenih boja od strane alkalizovanih poliestarskih tkanina posledica je hemijskih i morfoloških promena u površinskom sloju poliestarskog vlakna. Novoformirane hidrofилne grupe odgovorne su za povećani afinitet anjonskih boja prema modifikovanoj površini alkalizovanog poliestra. Međutim, pošto je hidrolizovan tanak sloj, poboljšanja u bojenju iako na prvi pogled značajna, nisu dovoljna da bi omogućila bojenje u srednjim ili tamnim nijansama. Većem intenzitetu boje, osim hemijskih promena doprinosi i veća hrapavost površine, jer na hrapavoj površini svetlost se difuzno (u svim pravcima) raspršuje, što smanjuje refleksiju, tj. povećava intenzitet boje. Kod vrednovanja efekata alkalizacije na bojivost modifikovanih uzoraka, treba uzeti u razmatranje i nepovoljnost zbog smanjenog učešća amorfnoг područja i povećanja

kompaktnosti vlakna usled konformacionih ralaksacija što značajno otežava prodor boja u strukturu vlakna. Iako je kisela boja sa najmanjom veličinom molekula i sa jednom sulfo grupom, ona se najmanje iscrpljuje na supstratu, dok nasuprot tome direktna boja sa šest sulfogrupa i glomaznijom strukturom molekula ima naveći afinitet za poliestar. Ovi rezultati upućuju na konstataciju da hidrofobne interakcije boja-vlakno određuju iskorišćenost boje u proučavanom sistemu bojenja.

Tabela 23. Razlika u boji alkalizovanih poliestarskih uzoraka bojenih sa C.I. Direct Red 80

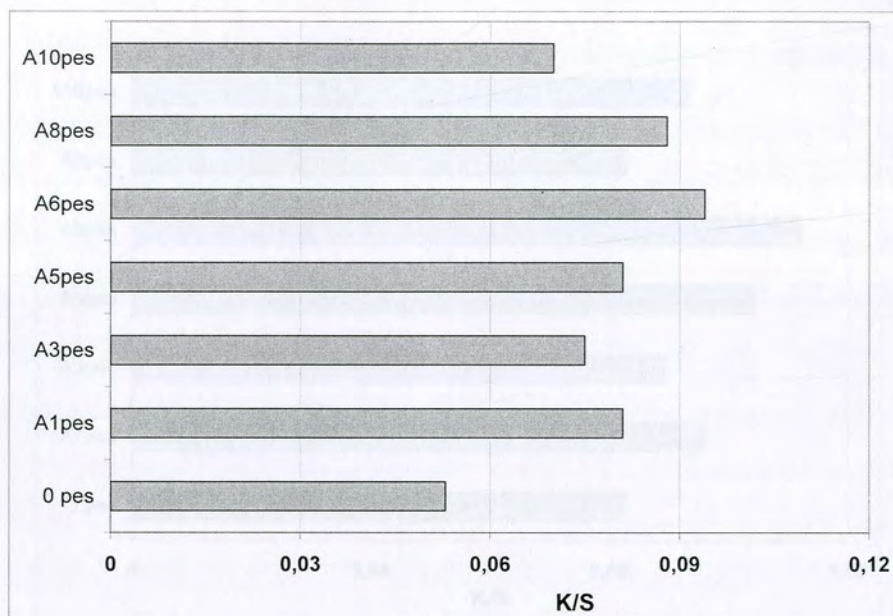
| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| A1pes | -1,70 | 2,13 | -0,15 | 1,25 | 1,73 | 2,73 |
| A3pes | -1,51 | 0,94 | -0,23 | 0,67 | 0,69 | 1,79 |
| A5pes | -2,02 | 0,37 | 0,12 | 0,09 | 0,38 | 2,06 |
| A6pes | -2,68 | 3,10 | -1,73 | 3,11 | 1,71 | 4,45 |
| A8pes | -2,07 | 3,11 | -0,50 | 2,11 | 2,33 | 3,77 |
| A10pes | -1,35 | 1,05 | -0,19 | 0,70 | 0,81 | 1,72 |

Tabela 24. Razlika u boji alkalizovanih poliestarskih uzoraka bojenih sa C.I. Reactive Red 3

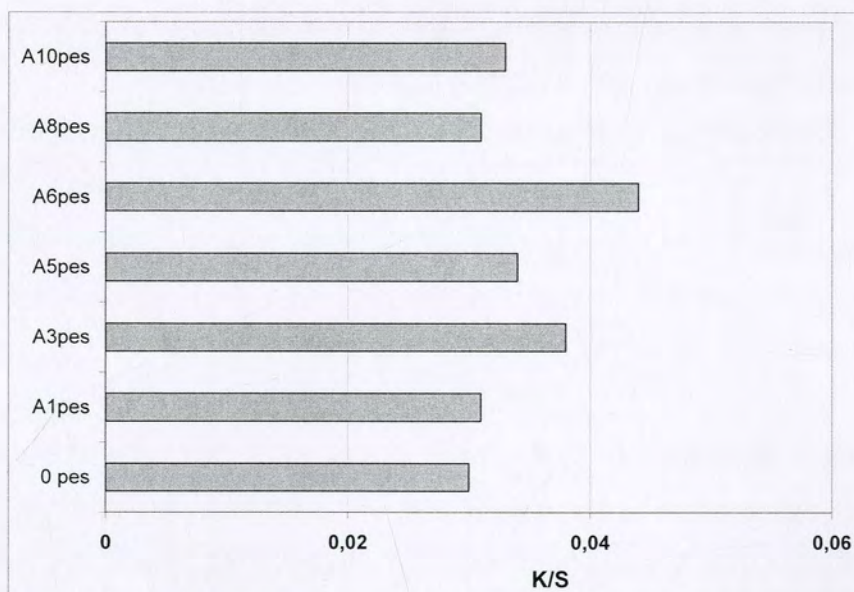
| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| A1pes | -0,25 | -0,04 | 0,40 | -0,38 | 0,11 | 0,47 |
| A3pes | -0,49 | 0,91 | -0,33 | 0,64 | 0,72 | 1,08 |
| A5pes | -0,27 | 0,64 | 0,16 | 0,09 | 0,65 | 0,71 |
| A6pes | -1,27 | 1,14 | 0,57 | -0,08 | 1,27 | 1,80 |
| A8pes | -0,09 | 0,51 | -0,38 | 0,54 | 0,34 | 0,64 |
| A10pes | -0,40 | -0,07 | 0,29 | -0,29 | 0,03 | 0,49 |

Tabela 25. Razlika u boji alkalizovanih poliestarskih uzoraka bojenih sa C.I. Acid Orange 19

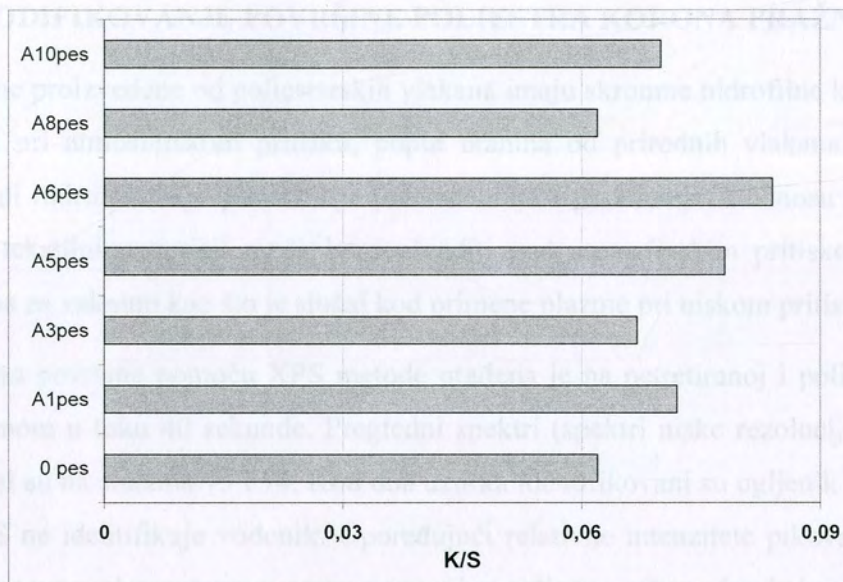
| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| A1pes | -0,25 | 1,18 | -0,18 | 0,96 | 0,71 | 1,22 |
| A3pes | 0,03 | 1,14 | -0,08 | 0,87 | 0,75 | 1,15 |
| A5pes | -0,50 | 1,57 | 0,74 | 0,64 | 1,62 | 1,81 |
| A6pes | -0,59 | 2,17 | 1,51 | 0,63 | 2,57 | 2,71 |
| A8pes | 0,52 | 1,30 | -1,25 | 1,80 | 0,08 | 1,87 |
| A10pes | 0,17 | 1,30 | 1,01 | 0,25 | 1,62 | 1,65 |



Slika 70. Intenzitet C.I. Direct Red 80 na alkalizovanom poliustru



Slika 71. Intenzitet C.I. Reactive Red 3 na alkalizovanom poliustru



Slika 72. Intenzitet C.I. Acid Orange 19 na alkalizovanom poliesteru

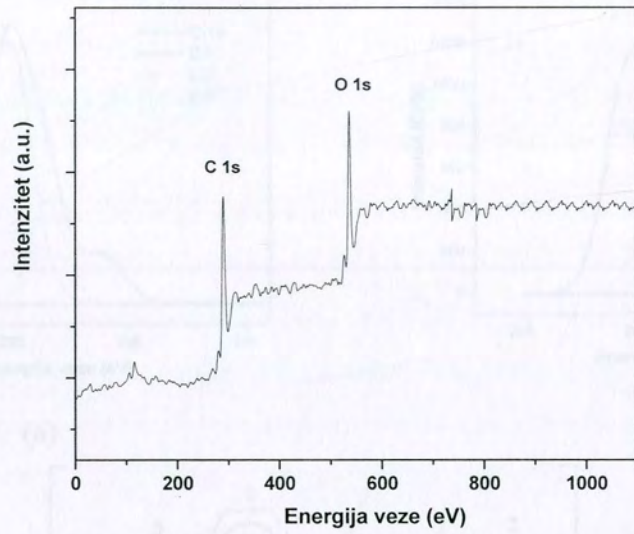
5.2. EFEKTI OBRADE KORONA PRAŽNJENJEM

5.2.1. MODIFIKOVANJE POVRŠINE POLIESTRA KORONA PRAŽNJENJEM

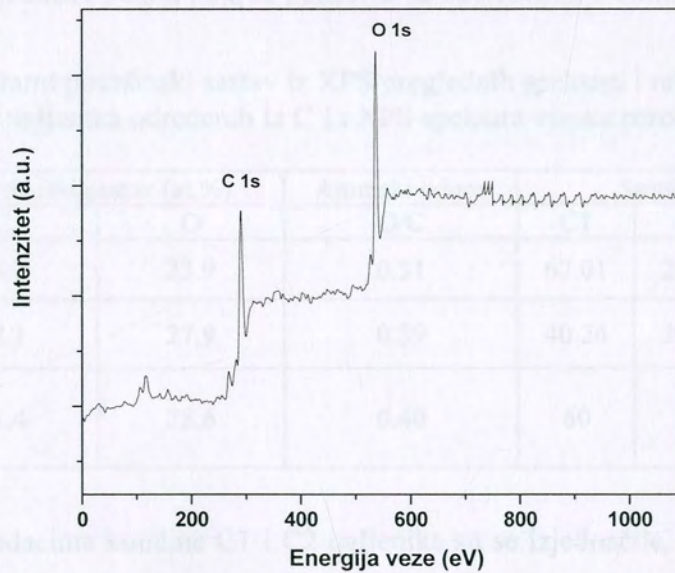
Tekstilne tkanine proizvedene od poliestarskih vlakana imaju skromne hidrofilne karakteristike i ne mogu se bojiti pri atmosferskom pritisku, poput tkanina od prirodnih vlakana. Obrada korona pražnjenjem radi hidrofilizacije poliestra je jednostavnija i praktičnija u odnosu na druge fizičke metode jer se tekstilni materijal može brzo obraditi pod atmosferskim pritiskom, tako da nije potrebna oprema za vakuum kao što je slučaj kod primene plazme pri niskom pritisku.

Hemijska analiza površine pomoću XPS metode urađena je na netretiranoj i poliestarskoj tkanini obrađenoj koronom u toku 40 sekunde. Pregledni spektri (spektri niske rezolucije) za analizirane uzorke prikazani su na slikama 73 i 74. Kod oba uzorka identifikovani su ugljenik (C 1s) i kiseonik (O 1s), jer XPS ne identifikuje vodonik. Upoređujući relativne intenzitete pikova ovih elemenata zapažaju se promene u elementarnom sastavu površine poliestra nakon obrade korona pražnjenjem. Na obrađenom uzorku intenzitet kiseoničnog pika se povećao, dok se intenzitet ugljeničnog pika smanjio. Procenti kiseonika i ugljenika izračunati iz preglednih spektara, odnos O/C kao i procentni sadržaji ugljenika sa različitim brojem veza sa kiseonikom prikazani su u tabeli 26. Rezultati za elementarni površinski sastav odudaraju od teorijske vrednosti zbog ugljovodoničnih nečistoća na tkanini, ali se slažu sa vrednostima iz literature²³³. Korona pražnjenje značajno hemijski modifikuje površinu poliestra tako da se količina ugljenikovih atoma smanjuje za 5,25%, dok se količina kiseonikovih atoma povećava za 16,78%. Na obrađenoj tkanini O/C odnos veći je za četvrtinu u odnosu na neobrađenu tkaninu, i dostiže skoro teoretsku vrednost za poliestar. Dalji uvid u uticaj koji obrada korona pražnjenjem ima na hemijski sastav površine poliestra procenjen je dekonvolucijom C 1s spektra, tj. uklapanjem pikova ugljenika sa različitim brojem veza sa kiseonikom u spektru visoke rezolucije za C 1s (Slika 75).

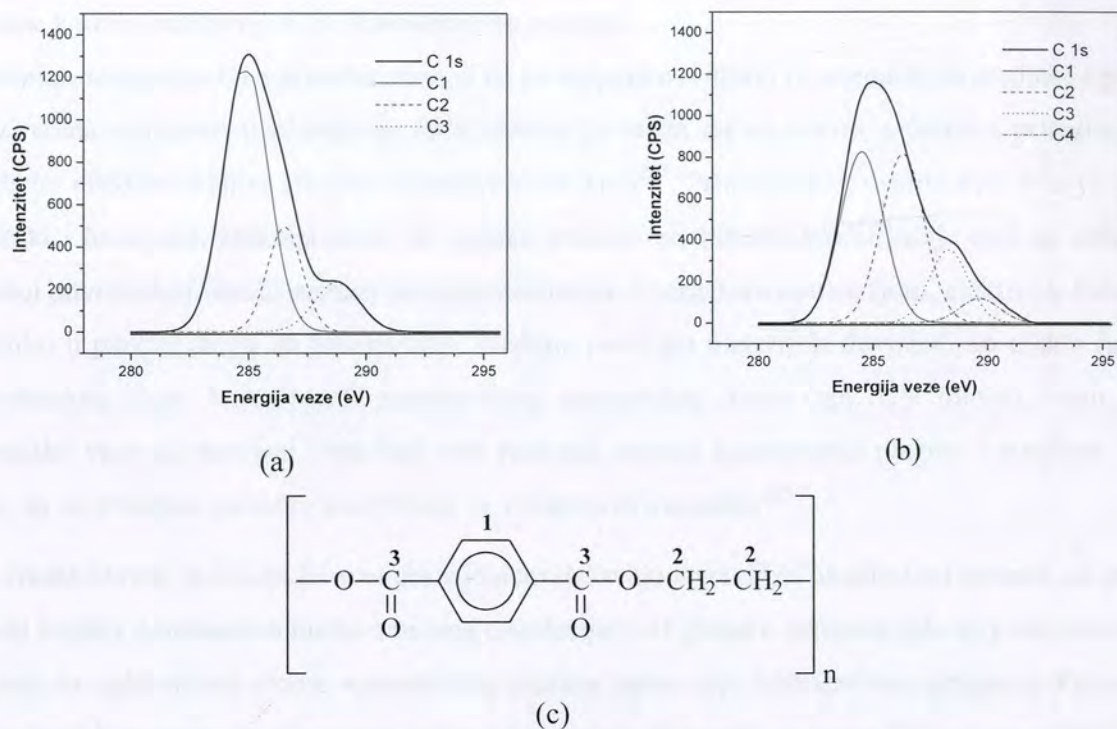
Sadržaj različitih ugljenika i njihov međusobni odnos takođe su promenjeni nakon obrade, što se uočava i prema promeni intenziteta pikova na slici 75, tako što su velike razlike između pikova za C1 i C2 ugljenik pre obrade, posle obrade postale marginalne. Na uzorku obrađenom koronom formira se novi pik koji označava prisustvo ugljenika sa novom kiseoničnom funkcionalnom grupom.



Slika 73. Pregledni XPS spektar za neobrađeni PES



Slika 74. Pregledni XPS spektar za PES obrađeni korona pražnjenjem



Slika 75. Dekonvoluisani XPS C 1s spektar za netretiranu (a) i koronom tretiranu PES tkaninu (b), i struktura jedinice PES-a koja se ponavlja sa obeleženim atomima ugljenika (c)

Tabela 26. Elementarni površinski sastav iz XPS preglednih spektara i relativne količine različito vezanih ugljenika određenih iz C 1s XPS spektara visoke rezolucije za PES

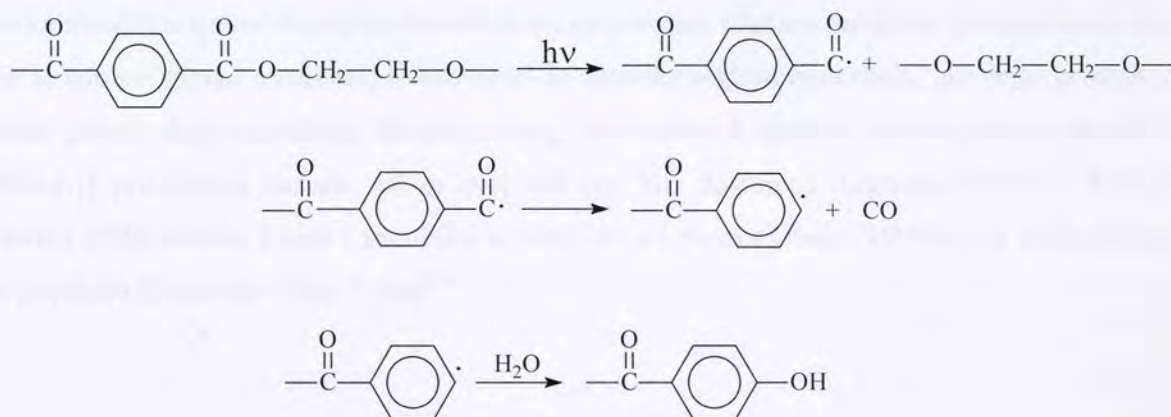
| Uzorak | Površinski sastav (at.%) | | Atomski odnos | Sastav ugljenika (at.%) | | | |
|----------------------------|--------------------------|------|---------------|-------------------------|-------|-------|------|
| | C | O | | O/C | C1 | C2 | C3 |
| Neobrađeni | 76.1 | 23.9 | 0.31 | 67.01 | 20.35 | 12.64 | 0 |
| Korona | 72.1 | 27.9 | 0.39 | 40.24 | 39.22 | 15.34 | 5.20 |
| Teoretske vrednosti za PES | 71.4 | 28.6 | 0.40 | 60 | 20 | 20 | 0 |

Prema brojčanim podacima količine C1 i C2 ugljenika su se izjednačile, iako je prvobitno sadržaj C1 ugljenika bio više od 3 puta veći u odnosu na C2 ugljenik. Udeo neoksidisanog aromatičnog ugljenika (C1) u obrađenom uzorku manji je za 40%, dok je sadržaj ugljenika sa jednom (C2) i dve kiseonične veze (C3) dramatično povećan za 100 i 24%, respektivno. Zbirno povećanje C2 i C3 ugljenika prema ukupnom ugljeniku iznosi 70% posle obrade, i to zajedno sa količinom ugljenika

tri kiseonične veze (C4) sugerise na progresivne hemijske promene na površini poliestra tokom obrade korona pražnjenjem na atmosferskom pritisku.

Značajno smanjenje C1 ugljenika znak je da su ugljenikovi atomi iz aromatičnih prstenova poliestra bili veoma uključeni u oksidaciji. Ova oksidacija može da se inicira a zatim i primetno ubrza fizičkim efektima koji se stvaraju u korona pražnjenju²³⁴. Principijelno, međusobno dejstvo fizičkih efekata i hemijskih reakcija može da pojača procese površinske modifikacije koji se dešavaju u svakoj površinskoj obradi na bazi plazma pražnjenja. Energetske čestice (joni, elektroni, fotoni i sl.) prisutni u plazmi mogu da bombarduju izloženu površinu materijala dovodeći do efekta razaranja površinskog sloja. Konstituenti plazme višeg energetskog nivoa (npr. UV fotoni) mogu razoriti hemijske veze na površini i inicirati više reakcija između konstituenata plazme i površine uzorka, tako da se površina poliestra modifikuje sa visokom efikasnošću²³⁵.

Za vreme obrade poliestra korona pražnjenjem dešavaju se različiti oksidacioni procesi na površini, među kojima dominantno mesto zauzima oksidacija C-H grupa u alkohole gde se vodonikovi atomi vezani za ugljenikove atome aromatičnog prstena zamenjuju hidroksilnim grupama. Prema tome smanjenje koncentracije C1 atoma potiče od ugradnje kiseonika u aromatični prsten polimera kada se stvaraju fenolne OH grupe, prema predloženom mehanizmu razgradnje poliestarskog lanca prikazanom na slici 76²³⁶.



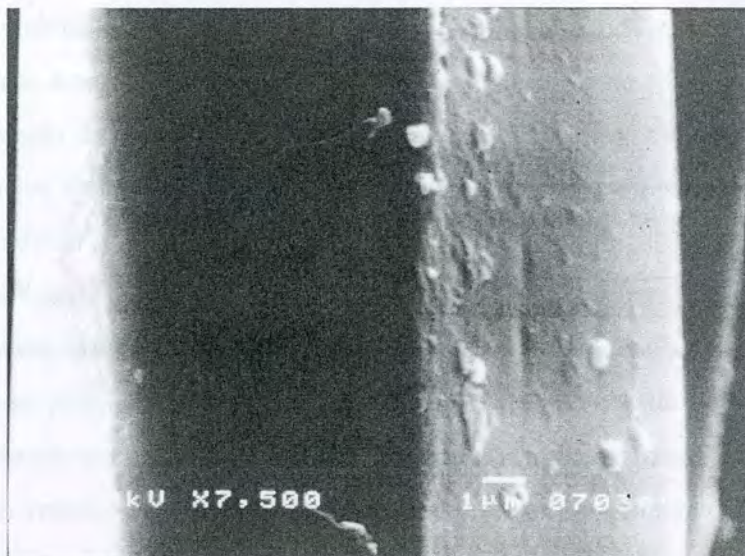
Slika 76. Mehanizam stvaranja fenolne OH grupe u poliestru obrađenom korona pražnjenjem

Osim oksidacije H atoma u fenolnu OH grupu, dešavaju se i drugi oksidacioni procesi koji -O-CH₂- segmente pretvaraju u -O-(CHOH)- grupe ili -O-(CHOOH)- grupe, tako da povećava učešće ugljenika C2 i C3, formira C4 ugljenik i povećava koncentraciju kiseonika u površinskom sloju.

Fizičko bombardovanje može da prekine polimerne lance stvarajući kraće polimerne fragmente što dovodi do razgradnje polimernog materijala koji se obrađuje. Kidanje lanca izazvano na ovaj način verovatno se dešava na mestima segmenta molekula $-O-CH_2-$ i $-O-(C=O)-$ jer se estarska grupa smatra kao slaba tačka u strukturi polimera, dok je razgradnja aromatskih prstenova malo verovatna²³⁷. Molekulski fragmenti koji nastaju iz kidanja lanaca su jako reaktivni i mogu da reaguju sa atmosferskim gasovima i doprinosiće takođe povećanju količine polarnih grupa na površini polimera (tzv. postplazma reakcije)¹¹⁴.

Uticao obrade korona pražnjenjem na strukturu površine poliestarskog vlakna prikazan je na slici 77. Iako SEM tehnika ima ograničenu dubinsku rezoluciju, koja ne omogućuje otkrivanje morfoloških karakteristika mnogo manjih od jednog mikrometra, na slici se mogu jasno videti risevi po površini poliestarskog vlakna koji ukazuju na nagrizanje površine pod uticajem lavine elektrona i drugih energetskih čestica korona pražnjenja, što je vidljiva promena u odnosu na površinu neobrađenog poliestarskog vlakna koja je prilično glatka i bez udubljenja (slika 46). Uklanjanje polimernog materijala se verovatno dešava preko stvaranja niskomolekularnih jedinjenja, usled potpune ili delimične oksidacije fragmenata polimera.

Stvaranje oksidacionih polimernih fragmenata, koji su slabo vezani za površinu vlakna i lako rastvorni u vodi, površina obrađenog poliestra se modifikuje u grublje i poroznije strukture. Stepem fizičke modifikacije usled plazma bombardovanja površine vlakana zavisi od kompaktnosti regiona koji je izložen obradi plazmom, i verovatno da amorfni regioni materijala, pre nego kristalni, trpe proces površinskog nagrizanja. Za proučavanje površinske hrapavosti nakon plazma obrade AFM tehnika je prikladnija metoda, ali za ovaj rad nije bila dostupna. Analizom površine PET filma pomoću AFM tehnike Esena i saradnici su dokazali da plazma obrada (DBD) već posle obrade od 7 s povećava hrapavost skoro 7 puta²³⁸.



Slika 77. Skenirajući mikrograf PES-a obrađenog korona pražnjenjem (130 s, uvećanje 7500)

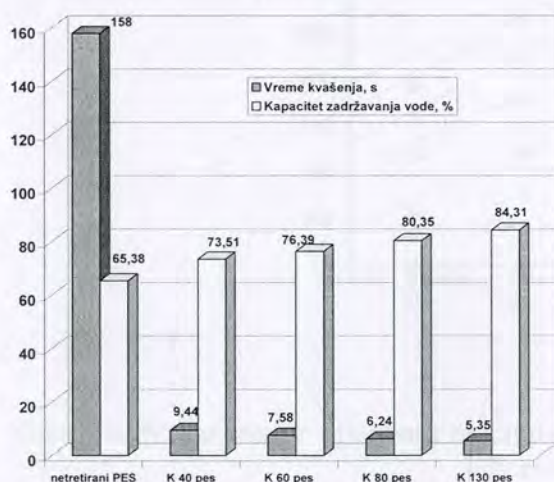
5.2.2. UTICAJ OBRADJE KORONA PRAŽNJENJEM NA HIDROFILNA SVOJSTVA POLIESTARSKIH TKANINA

Kvašenje tečnostima, transport i zadržavanje u poroznim materijalima su složene pojave koje određuju nekoliko promenljivih veličina materijala i tečnosti uključujući svojstva površine materijala, geometrijsku konfiguraciju strukture pora materijala i svojstva tečnosti. U slučaju vlaknastog materijala, kao što su tkani i netkani tekstil, svojstva površine vlakana i struktura pora materijala su odlučujući faktori koji utiču na kvašenje tečnošću i kapilarno upijanje. Promene u hemijskom sastavu i strukturi površine vlakna mogu da modifikuju hidrofilna svojstva tekstilnih vlakana.

Površinska modifikacija hidrofobnih poliestarskih vlakana primenom inovativnog ekološkog postupka obrade plazmom, naročito je perspektivan način jer se jednostavnom i jednokratnom obradom u kratkom vremenskom periodu površinska svojstva vlakna ekskluzivno menjaju tako što se poboljšavaju kvašljivost, sposobnost bojenja, antielektrostatička svojstva, biokompatibilnost i adhezijska svojstva. Povećanje hidrofilnosti na bazi veće površinske energije kod tkanina od čistog poliestra olakšava mokru doradu i poboljšava fiziološku udobnost odevnih predmeta. Prema literaturnim podacima sa povećanjem sadržaja vlage u poliestarskom vlaknu progresivno se povećava elastičnost vlakna a smanjuje energija aktivacije bojenja zato što se temperatura ostakljivanja smanjuje za $15\text{ }^{\circ}\text{C}^{239}$.

Rezultati upijanja vodene kapi, zadržavanja vode i kapilarnog podizanja vode za poliestraske tkanine nakon obrade korona pražnjenjem prikazani su na slikama 78-80. Uzorci PES tkanine obrađeni koronom imaju istaknuto povećanje hidrofilnosti, jer je vreme apsorpcije vodene kapi već pri najkraćem vremenu obrade manje od 10 s, i progresivno se smanjuje sa produženjem vremena obrade. Kapacitet zadržavanja vode obrađenih tkanina veći je u odnosu na netretirani uzorak, i sa produženjem obrade kapacitet zadržavanja vode se povećava. Procenat povećanja upijanja vode i poboljšanja kvašljivosti dati su u tabeli 27. Vremena apsorpcije vodene kapi na različitim tačkama jednog uzorka bila su približna, što ukazuje da je ravnomernost obrade velika. Snaga obrade pri kojoj su uzorci obrađivani glavni je razlog postignute ravnomernosti obrade, a poboljšana kvašljivost za kratko vreme obrade daje dokaz o novim hidrofilnim grupama na površini vlakna, što je u skladu sa rezultatima iz literature kada je nađeno da mala rezidentna vremena obrade mogu da smanje ugao kvašenja za više od 20^{0235} , kao i da duža vremena obrade i velika snaga plazme obezbeđuju permanentno poboljšano kvašenje²¹³.

Prema rezultatima prikazanim na slici 79 sposobnost kapilarnog podizanja vode PES tkanine dramatično je povećana, tako da visina vodenog stuba h nije ni približno dostigla ravnotežnu vrednost za prvih 10 minuta upijanja, što nije slučaj sa neobrađenom tkaninom. S druge strane u početnoj fazi kapilarnog upijanja podaci za h^2 u odnosu na vreme (slika 80) podudaraju se sa pravim linijama u skladu sa jednačinom 18. Pri fiksnoj snazi (800 W) koeficijent kapilarne difuzije D (tabela 28) se povećava sa povećanjem vremena izlaganja plazmi. Ovi rezultati kompatibilni su sa povećanjem kvašljivosti i kapaciteta upijanja vode, koje je zapaženo nakon kratke obrade korona pražnjenjem.



Slika 78. Upijanje vode poliestarske tkanine nakon obrade koronom

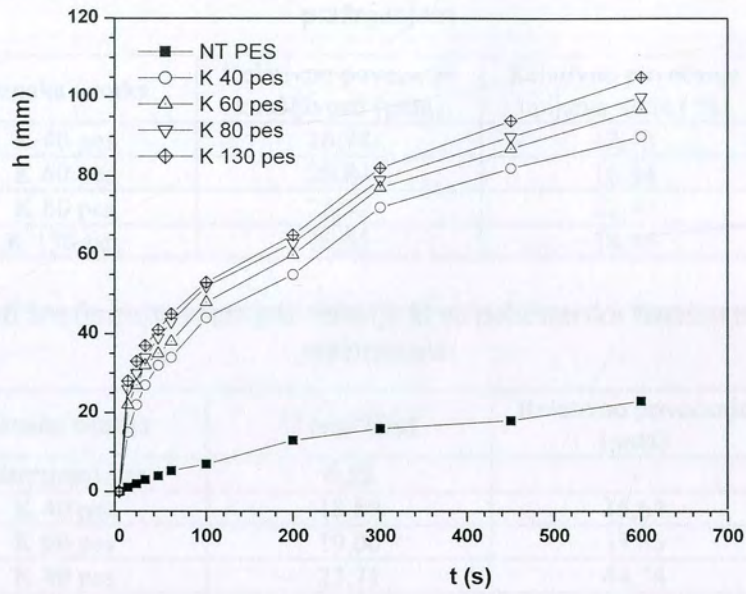
Značenje oznaka na slikama i tabelama :

K 40 - uzorak tkanine obrađen korona pražnjenjem u toku 40 s

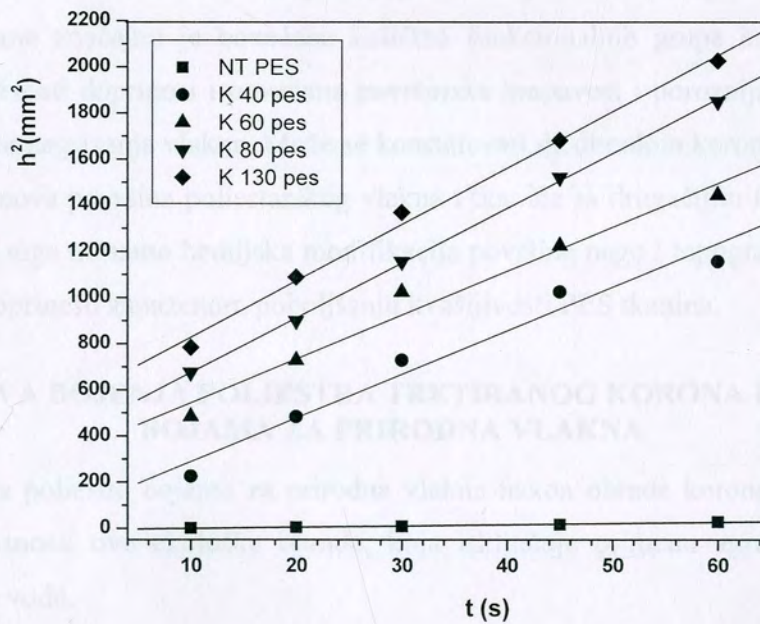
K 60 - uzorak tkanine obrađen korona pražnjenjem u toku 60 s

K 80 - uzorak tkanine obrađen korona pražnjenjem u toku 80 s

K 130-uzorak tkanine obrađen korona pražnjenjem u toku 130s



Slika 79. Kapilarno podizanje kod PES tkanine nakon obrade korona pražnjenjem za različita vremena izlaganja



Slika 80. Washburnovi dijagrami za kapilarno podizanje kod poliestarske tkanine nakon obrade korona pražnjenjem

Tabela 27. Poboljšanje sorpcionih karakteristika za poliestarsku tkaninu nakon obrade korona pražnjenjem

| Oznaka uzorka | Relativno povećanje kvašljivosti (puta) | Relativno povećanje upijanja vode (%) |
|---------------|---|---------------------------------------|
| K 40 pes | 16,74 | 12,43 |
| K 60 pes | 20,84 | 16,84 |
| K 80 pes | 25,32 | 22,90 |
| K 130 pes | 29,53 | 28,95 |

Tabela 28. Vrednosti koeficijenta kapilarne difuzije D za poliestarsku tkaninu nakon obrade korona pražnjenjem

| Oznaka uzorka | D (cm ² /sec) | Relativno povećanje (puta) |
|-----------------|--------------------------|----------------------------|
| netretirani pes | 0,53 | - |
| K 40 pes | 18,89 | 35,64 |
| K 60 pes | 19,00 | 35,85 |
| K 80 pes | 23,71 | 44,74 |
| K 130 pes | 24,40 | 46,04 |

Dramatično povećanje hidrofilnosti plazmom obrađenih poliestarskih tkanina može se pripisati povećanoj površinskoj slobodnoj energiji usled stvaranja novih hidrofilnih grupa. Kao što je predhodno opisano oksidacionim reakcijama, pod uticajem korona pražnjenja, na površini poliestarskih vlakana značajno je povećana količina funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik. Poboljšanoj kvašljivosti doprinosi i povećana površinska hrapavost i poroznija struktura obrađene tkanine usled efekta nagrizanja vlakna. Može se konstatovati da obradom korona pražnjenjem može se dobiti potpuno nova površina poliestarskog vlakna i tkanine sa drugačijim fizičkim i hemijskim osobinama, i zbog toga ne samo hemijska modifikacija površine nego i topografske promene mogu kooperativno da doprinesu zapaženom poboljšanju kvašljivosti PES tkanina.

5.2.3. SVOJSTVA BOJENJA POLIESTRA TRETIRANOG KORONA PRAŽNENJEM BOJAMA ZA PRIRODNA VLAKNA

Mogućnost bojenja poliestra bojama za prirodna vlakna nakon obrade korona pražnjenjem pruža širu sliku o efikasnosti ove ekološke obrade, koja isključuje primenu agresivnih hemikalija i zagađenje otpadne vode.

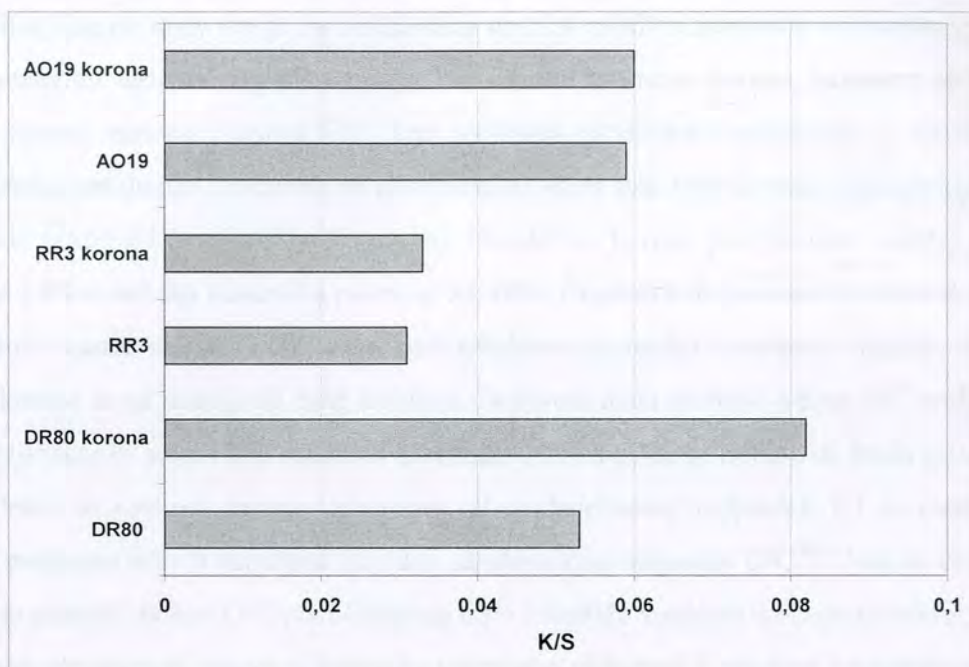
Promene u boji i intenzitet boja na poliestarskim tkaninama bojenim direktnom, reaktivnom i kiselom bojom prikazani su u tabeli 29 i na slici 81. Uzorci bojeni direktnom i reaktivnom bojom tamniji su i hromatičniji u odnosu na standard. Primenom direktne boje postignuta je najveća

razlika u boji, i ista najvećim delom potiče od razlike u hromatičnosti i svetlini, dok je razlika u nijansi marginalna. Kod reaktivne boje izmerene su minimalne razlike u svim koordinatama boje, tako da je i ukupna razlika u boji minimalna. Manja svetlina i veća hromatičnost sugerišu da su nakon obrade korona pražnjenjem postignuta intenzivnija obojenja, što je potvrđeno i izračunavanjem K/S vrednosti. Na uzorku tkanine bojene direktnom bojom procenat povećanja intenziteta boje iznosi 55% a na uzorku tkanine bojene reaktivnom bojom 6,45%. Sagledavajući strukturu boje i karakter poliestarskog vlakna može se konstatovati da hidrofobne interakcije boja-vlakno imaju dominantan uticaj za isorišćenje boje jer, smanjenjem molekulske mase povećanje intenziteta boje sve je manje, tako da je kod kisele boje intenzitet boje posle obrade koronom minimalno veći u odnosu na referentni-netretirani uzorak. Dobijeni trend u promeni intenziteta boja korenspondira sa promenama u iskorišćenju boja na alkalizovanom poliestru.

Može se konstatovati da aktivacija tankog površinskog sloja poliestra korona pražnjenjem putem procesa oksidacije, može u minimalnom iznosu da poveća sposobnost bojenja poliestra sa aspekta konkurentnog bojenja sa prirodnim vlaknima, tj. primarni učinak tretmana plazmom je fizička i hemijska modifikacija površine poliestra i dramatično povećanje hidrofilnosti tkanina.

Tabela 29. Razlika u boji poliestarskih uzoraka obrađenih korona pražnjenjem

| BOJA | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* |
|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Direct Red 80 | -2,14 | 1,99 | -1,50 | 2,30 | 0,94 | 3,28 |
| Reactive Red 3 | -0,16 | 0,27 | -0,18 | 0,26 | 0,18 | 0,36 |
| Acid Orange 19 | 0,33 | -0,49 | 1,46 | -1,38 | 0,69 | 1,58 |



Slika 81. Intenziteti boja (DR80-direktna boja, RR3-reaktivna boja, A-19-kisela boja, korona-obraden korona pražnjenjem) na poliestru tretiranom korona pražnjenjem

5.2.4. MODIFIKOVANJE POVRŠINE PAMUKA KORONA PRAŽNENJEM

Pamučna vlakna sadrže slojeve voskova, proteina i pektina, koji su smešteni u spoljnim delovima vlakna i pasiviraju hidrofilna svojstva celuloze. Konvencionalni pristup za oksidaciju nečistoća i obojenih materija koje sadrži vlakno podrazumeva obradu pamučnih materijala u prisustvu agresivnih materija koje mogu da izazovu oštećenje vlakna i zagađenje opadne vode. Hemijskom površinskom analizom sirovog, iskuvanog i beljenog pamuka pomoću XPS utvrđeno je prisustvo neceluloznih primesa na površini vlakana i određen sastav kao složena smeša masnih kiselina, alkohola, alkana, estara i glicerida²⁴⁰. Pranjem i beljenjem smanjuju se površinske koncentracije ovih primesa. Međutim, čak i posle tih obrada necelulozni ostaci su detektovani na površini vlakana. U poređenju sa tradicionalnim načinom, obrada plazmom predstavlja ekonomičnu i ekološku alternativu. Plazma sistemi, poput korona pražnjenja, koji rade pod atmosferskim pritiskom na vazduhu pogodniji su za industrijske svrhe i stižu sve veću popularnost zbog lakoće ugradnje u kontinuiranu obradu tekstila.

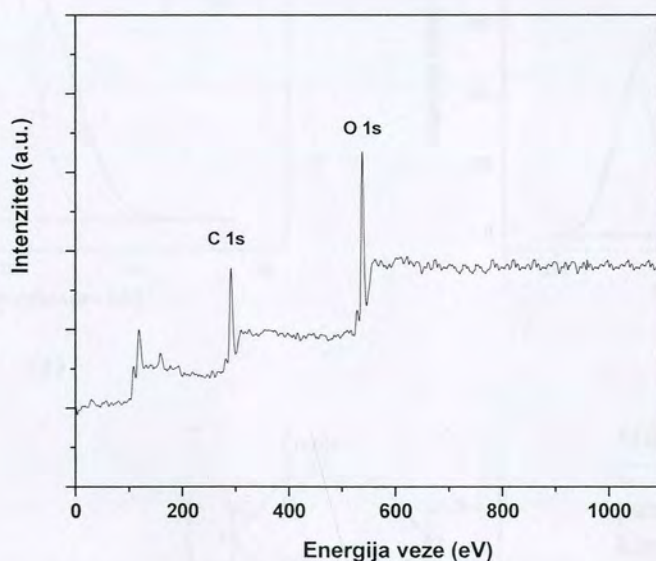
Spektri XPS niske rezolucije prikazani su na slikama 82 i 83 i na njima se zapažaju pikovi za ugljenik (C 1s) i kiseonik (O 1s). Intenziteti pikova netretirane tkanine i tkanine obrađene koronom

(40 s) razlikuju se po tome što je na obrađenom uzorku relativni intenzitet kiseoničnog pika veći a relativni intenzitet ugljeničnog pika manji. Na osnovu površine pikova izračunat je elementarni površinski sastav uzorka i odnos O/C kao indikator površinske oksidacije, a na osnovu XPS spektara visoke rezolucije izračunati su procentualni udeli svih tipova veza ugljenik-kiseonik, pre i posle obrade plazmom (tabela 30). Na uzorku obrađenim korona pražnjenjem sadržaj ugljenika je smanjen za 19% a sadržaj kiseonika povećan za 38%. Činjenica da je dobiveni atomski odnos O/C za prvobitni uzorak mnogo niži nego kod celuloze (teoretska vrednost) ukazuje da površina pamučne tkanine se ne sastoji od čiste celuloze. Dobiveni niski atomski odnos O/C potiče u znatnoj meri od ugljenikovih atoma bez susednih kiseonika (C1) koji ne bi trebalo da budu prisutni u čistoj celulozi. Pošto se voskovi sastoje uglavnom od neoksidisanog ugljenika, C1 se može uzeti kao marker za prisustvo takvih supstanci zajedno sa atomskim odnosom O/C²⁴¹. Nakon obrade korona pražnjenjem atomski odnos O/C povećan je za 68% i dostiže vrednost za čistu celulozu, što ukazuje na intenzivni oksidacioni proces u kome su verovatno uključeni i celuloza i necelulozne materije. Detaljnije informacije o hemijskom stanju ugljenika dobivene su snimanjem spektra visoke rezolucije slika 84. Uprkos činjenici da celuloza u sastavu nema ugljenikovih atoma bez susednih kiseonika i očekivanju da pokaže dvokomponentni C 1s XPS spektar od C2 i C3 komponente ugljenika u odnosu 5:1 (slika 84c), kod prvobitnog uzorka detektovana je značajna količina C1 ugljenika. Rezultati za komponente ugljenika netretiranog uzorka C1:C2=64,32:35,68, i atomski odnos O/C slažu se sa predhodnim rezultatima²⁴², jer čak i u "čistom" celuloznom materijalu postoji spektralni intenzitet za C1 komponentu ugljenika koji tipično doprinosi 10-20at.% u intenzitetu C 1s XPS²⁴¹, ukazujući na ugljovodonično zaprljanje ili modifikaciju polimera. Kod uzorka obrađenog korona pražnjenjem sadržaj C1 ugljenika se smanjuje na polovinu prvobitne vrednosti, a sadržaj ugljenika C2 se povećava za 36%, što se na slici 84 zapaža kao promena u odnosu površina pikova za C1 i C2 ugljenik, pre i posle obrade. Takođe pojavljuju se C3 i C4 ugljenici kao indikatori novonastalih funkcionalnih grupa sa kiseonikom, čiji pikovi su očigledni na slici 84b. Hemijska kompozicija tretiranog uzorka ukazuje da se glavna hemijska promena odvija na C1 ugljeniku tako što se uklanja znatna količina preostalih voskova i ugrađuje velika količina atoma kiseonika. Novougrađeni kiseonik povećava broj hidroksilnih grupa za trećinu i istovremeno se ugrađuju i karbonilne i karboksilne grupe, povećavajući slobodnu površinsku energiju obrađenih uzoraka.

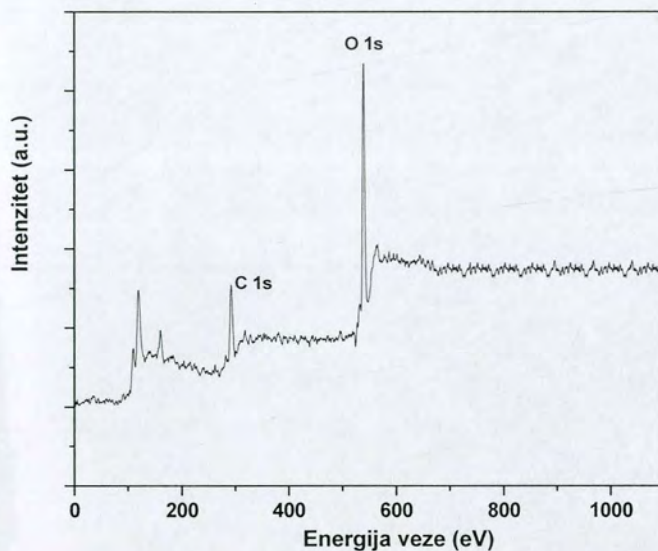
Osim hemijskih promena tokom obrade plazmom pamučno vlakno trpi i promene u strukturi površine, koje su vidljive na slikama 85-87. Izlaganjem pamučne tkanine plazmi dolazi do promene u morfologiji površine vlakna. Na površini netretiranog vlakna zapaža se sistem plitkih paralelnih brazdi. Kod vlakana obrađenih koronom dubina brazdi se povećava pri kratkotrajnoj obradi, da bi sa produženjem obrade nastali uočljivi žljebovi i fizička oštećenja vlakna koja dovode do hrapavljenja površine vlakana. Hrapavija površina odražava proces delimičnog razaranja površine vlakna tokom bombardovanja površine nepolimerizujućom plazmom.

Tabela 30. Elementarni površinski sastav iz XPS preglednih spektara i relativne količine različito vezanih ugljenika određenih iz C 1s XPS spektara visoke rezolucije za pamuk

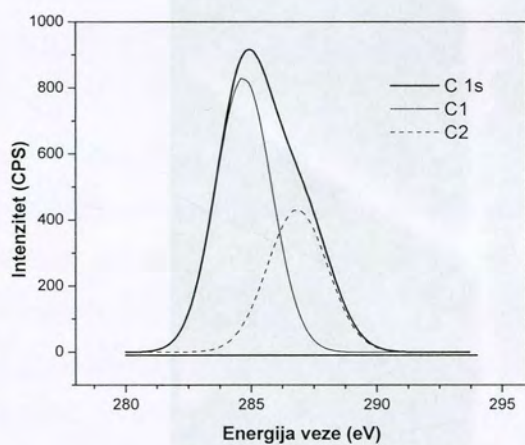
| Uzorak | Površinski sastav (at.%) | | Atomski odnos O/C | Sastav ugljenika (at.%) | | | |
|---------------------------------|--------------------------|------|----------------------|-------------------------|-------|-------|------|
| | C | O | | C1 | C2 | C3 | C4 |
| Neobrađeni | 66.6 | 33.4 | 0.50 | 64.32 | 35.68 | 0 | 0 |
| Korona | 54.0 | 46.0 | 0.84 | 32.66 | 48.49 | 14.40 | 4.45 |
| Teoretske vrednosti za celulozu | 54.5 | 45.5 | 0.83 | 0 | 83 | 17 | 0 |



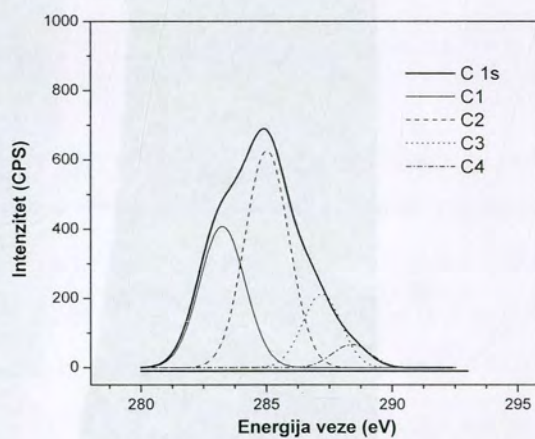
Slika 82. Pregledni XPS spektar za neobrađeni pamuk



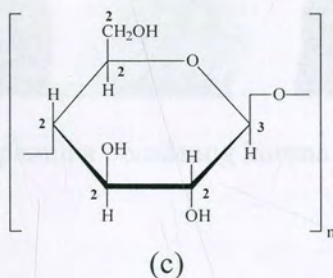
Slika 83. Pregledni XPS spektar za obrađeni pamuk korona pražnjenjem



(a)



(b)

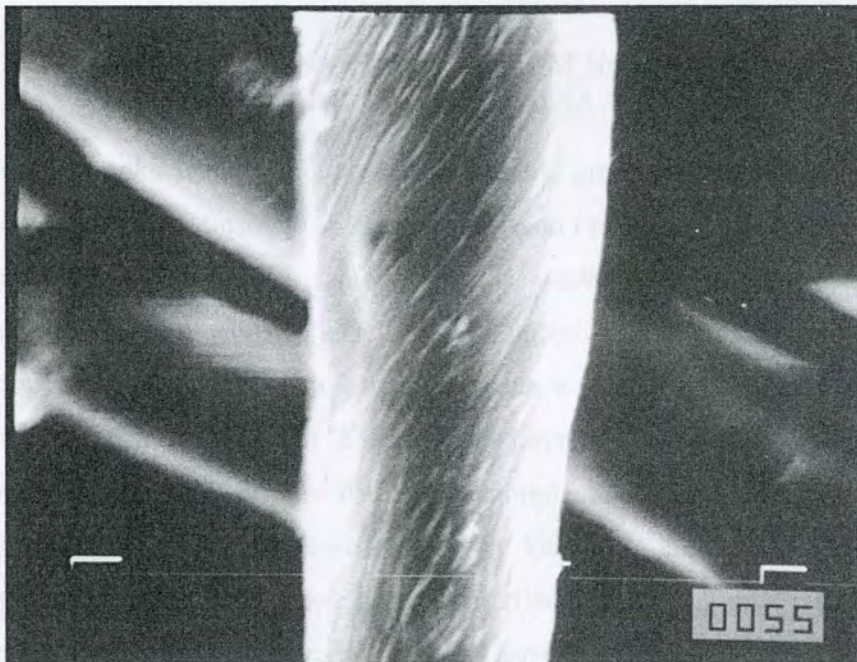


(c)

Slika 84. Dekonvolisani XPS C 1s spektar za neobrađeni pamuk (a), obrađeni pamuk korona pražnjenjem (b) i struktura jedinice celuloze koja se ponavlja sa obeleženim atomima ugljenika (c)



Slika 85. Skenirajući mikrograf netretiranog pamuka (uvećanje 7500)



Slika 86. Skenirajući mikrograf pamuka obrađenog korona pražnjenjem (40 s, uvećanje 2000)



Slika 87. Skenirajući mikrograf pamuka obrađenog korona pražnjenjem (130 s, uvećanje 3500)

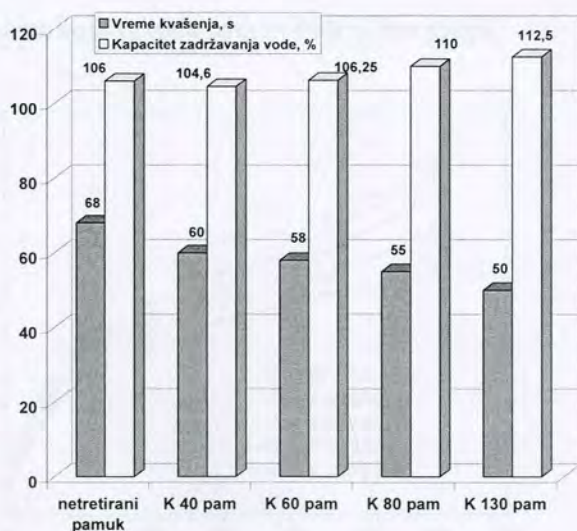
5.2.5. UTICAJ OBRADJE KORONA PRAŽNENJEM NA HIDROFILNA SVOJSTVA PAMUČNIH TKANINA

Za efikasnu preradu pamuka i održavanje pamučnih odevnih predmeta koji podrazumevaju primenu vodene procesne sredine od suštinske je važnosti poboljšano i ravnomerno kvašenje vodom, jer ono olakšava transport aktivnih reagenasa između i unutar vlakana. U strukturama tkanina prenos tečnosti ostvaruje se kroz mikroporozni sistem koji se nalazi u unutrašnjosti vlakana, duž njihove površine i makroporozni sistem kapilara između vlakana u pređi i između niti u tkanini. Prenos tečnosti se može pojačati povećanjem hidrofilitnosti površine vlakana i smanjenjem prečnika kapilara. Dimenzije i oblik vlakana kao i njihov raspored utiču na geometrijsku konfiguraciju i topologiju međuvlaknastog prostora, koji predstavlja kanale sa širokom raspodelom oblika i dimenzija i mogućnošću međusobnog povezivanja. Varijacije pora i njihova raspodela dovode do prioriternijeg kretanja tečnosti ka manjim porama, što dovodi do delimičnog pražnjenja predhodno napunjenih pora u strukturi tkanine. Dinamičko kretanje tečnosti može da izazove pomeranje vlakana i promene u fleksibilnoj vlaknastoj strukturi. Promene osobina vlakna kada je nakvašeno tečnošću mogu značajno da utiču na kretanje i zadržavanje tečnosti. Bubrenje vlakana ne samo da

povećava zadržavanje tečnosti u vlaknima na račun kapilarnog kapaciteta tečnosti u međuvlaknastim porama već takođe komplikuje poroznu strukturu.

Na osnovu kinetike sorpcije vode u celuloznim vlaknima predložen je dualni mehanizam sorpcije, prema kome se neki molekuli vode apsorbuju nasumično u polimeru bez specifične interakcije a drugi se apsorbuju na specifičnim mestima²⁴³. Prva sorpcija dešava se na periferiji snopa vlakana gde su glavne komponente pektini bogati galakturonskom kiselinom i zato imaju negativno naelektrisanje. Druga sorpcija uglavnom se dešava u matrici sekundarnog zida gde su takođe prisutni polianjoni pektina koji određuju Donan-ov slobodan prostor, koji se u literaturi označava kao struktura sa mikroporama.

Na slici 88 grafički su prikazane vrednosti za brzinu upijanja vodene kapi i kapacitet zadržavanja vode pamučne tkanine za različita vremena izlaganja korona pražnjenju. Neobrađena pamučna ima najmanju hidrofilnost jer najsporije upija vodenu kap. Na uzorcima koji su obrađivani koronom poboljšava se kvašljivost, tako da vreme upijanja vodene kapi linearno se smanjuje sa dužinom obrade plazmom. Relativna povećanja kvašljivosti i upijanja vode prikazana su u tabeli 31. Iz podataka u tabeli vidi se da se kvašljivost višestruko poboljšava u odnosu na kapacitet zadržavanja vode, što je verovatno posledica činjenice da je kvašljivost dominantno zavisna od svojstva površine materijala, koje su inače modifikovane korona pražnjenjem.



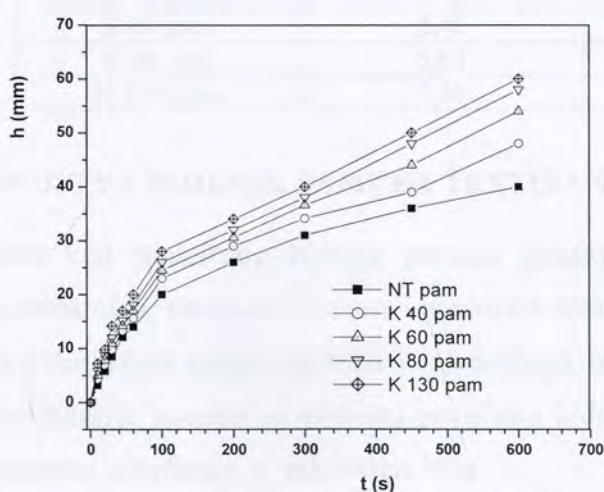
Slika 88. Upijanje vode pamučne tkanine nakon obrade korona pražnjenjem
pam u tabelama i slikama - označava **pamuk**

Tabela 31. Poboľšanje sorpcionih karakteristika za pamučnu tkaninu nakon obrade korona pražnjenjem

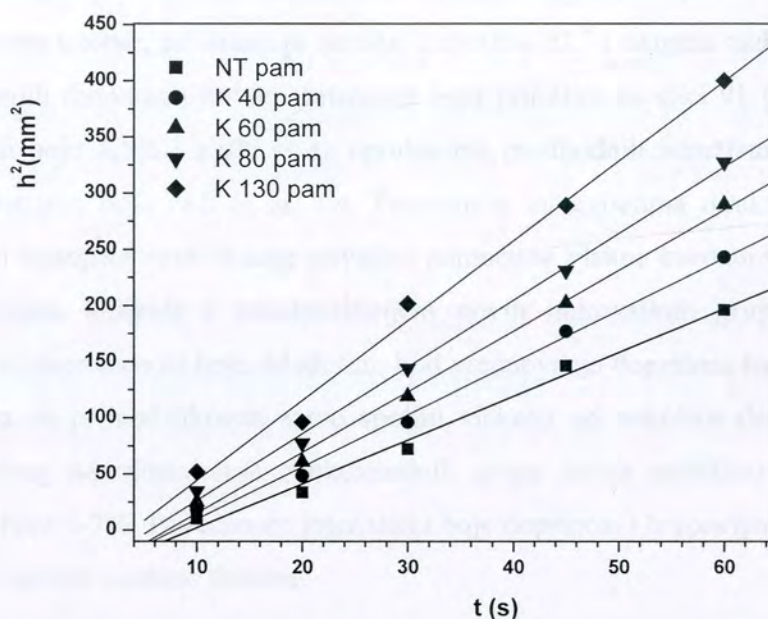
| Oznaka uzorka | Relativno povećanje kvašljivosti (puta) | Relativno povećanje upijanja vode (%) |
|---------------|---|---------------------------------------|
| K 40 pam | 1,13 | - 1,32 |
| K 60 pam | 1,17 | 0,24 |
| K 80 pam | 1,24 | 3,77 |
| K 130 pam | 1,36 | 6,13 |

Sposobnost kapilarnog transporta vode (slike 89 i 90) povećava se sve više sa vremenom obrade, tako da je koeficijent kapilarne difuzije veći za 20-80% (tabela 32), što je u skladu sa povećanjem kvašljivosti, zato što su kvašenje i kapilarno upijanje dva srodna procesa jer tečnost koja ne kvasi vlakna ne može da prođe u tkaninu.

Povećanje kvašljivosti i kapilarnog transporta vode mogu se objasniti smanjenjem koncentracije komponente C1 usled oksidacije neceluloznih jedinjenja. Smanjenje koncentracije komponente C1 praćeno je povećanjem koncentracije komponente C2, i pojavom novih komponenti (C3 i C4) koje takođe doprinose povećanju koeficijenta kapilarne difuzije. Prema tome može se konstatovati da se obradom koronom na površini pamuka generišu znatne količine polarnih grupa sa kiseonikom i vrši hrapavljenje površine vlakna, što sve zajedno doprinosi povećanom kapacitetu vezivanja vode i drugih materija rastvornih u vodi. Molekuli vode se adsorbuju na spoljnoj površini vlakna za hidroksilne, karbonilne i karboksilne grupe a zatim, prema modelu Okubayashi-ja²⁴⁴ difunduju u unutrašnje zone vlakna koja takođe sadrže hidrofilne grupe.



Slika 89. Kapilarno podizanje kod pamučne tkanine nakon obrade korona pražnjenjem



Slika 90. Washburnovi dijagrami za kapilarno podizanje kod pamučne tkanine nakon obrade korona pražnjenjem

Tabela 32. Vrednosti koeficijenta kapilarne difuzije D za pamučnu tkaninu nakon obrade korona pražnjenjem

| Oznaka uzorka | D (cm ² /sec) | Relativno povećanje, % |
|---------------|----------------------------|------------------------|
| Neobrađeni Co | 3,90 | - |
| K 40 pam | 4,60 | 17,95 |
| K 60 pam | 5,40 | 38,46 |
| K 80 pam | 5,94 | 52,31 |
| K 130 pam | 7,10 | 82,05 |

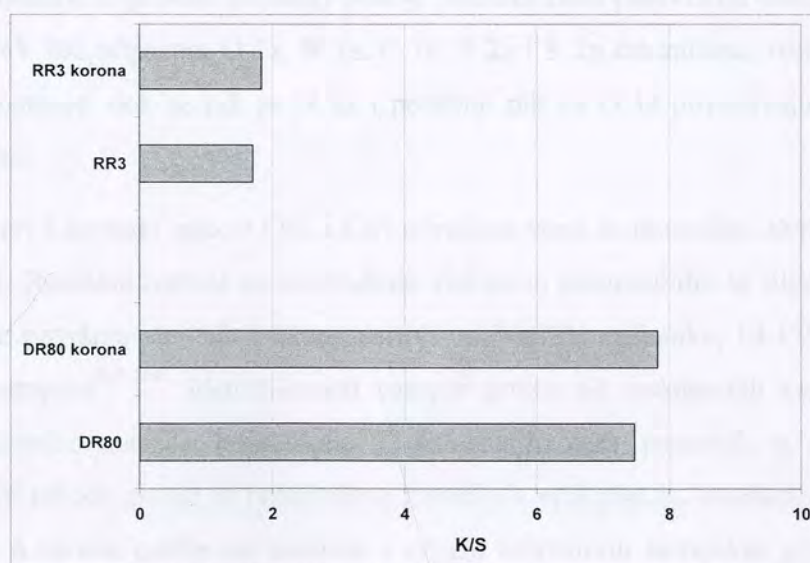
5.2.6. SVOJSTVA BOJENJA PAMUKA TRETIRANOG KORONA PRAŽNJENJEM

Opšte iskustvo kod praktičnog bojenja pamuka pokazuje da iskorišćenost boja zavisi od koncentracije elektrolita, alkalnosti rastvora i pomoćnih sredstava za kvašenje i egalizovanje. Broj i pristupačnost hidroksilnih grupa supstrata i rasvorljivost boje u vodi značajno utiču na kinetiku bojenja, i modifikacija pamuka sa efektom povećanja hidroksilnih grupa mogla bi da doprinese većem ravnotežnom iscrpljenju, tj. intenzitetu boje.

Prema brojeanim vrednostima za boje (tabela 33), modifikovani uzorci pamuka (40 s) tamniji su u odnosu na netretirane uzorke, pri čemu je razlika u svetlini ΔL^* i ukupna razlika u boji ΔE^* veća kod uzoraka obojenih direktnom bojom. Intenzitet boja prikazan na slici 91 (K/S) veći su nakon obrade za direktnu boju 4,5% i slaže se sa rezultatima predhodnih istraživanja¹²⁶. Kod primene reaktivne boje intenzitet boje veći je za 7%. Povećanim intenzitetima direktne i reaktivne boje doprinose fizičke i hemijske modifikacije površine pamučnog vlakna koronom, jer se uklanjanjem neceluloznih sastojaka kutikule i inkorporiranjem novih hidroksilnih grupa stvaraju dodatne pogodnosti za veću iskorišćenost boja. Međutim, kod vrednovanja doprinosa hemijske modifikacije treba imati u vidu da je modifikovan samo spoljni vlakana od nekoliko desetina nanometara i ukupno gledano broj novoformiranih funkcionalnih grupa ostaje približno isti, zbog čega je povećanje dubine boje 5-7%. Povećanom intenzitetu boje doprinosi i hrapavljenje površine vlakana jer su promenjene optičke osobine tkanina.

Tabela 33. Razlika u boji pamučnih uzoraka tretiranih korona pražnjenjem

| BOJA | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* |
|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Direct Red 80 | -2,39 | -7,45 | -5,60 | 5,02 | 4,74 | 9,62 |
| Reactive Red 3 | -0,39 | -2,43 | 1,30 | -1,03 | 0,31 | 2,78 |



Slika 91. Intenziteti boja na pamuku tretiranom korona pražnjenjem

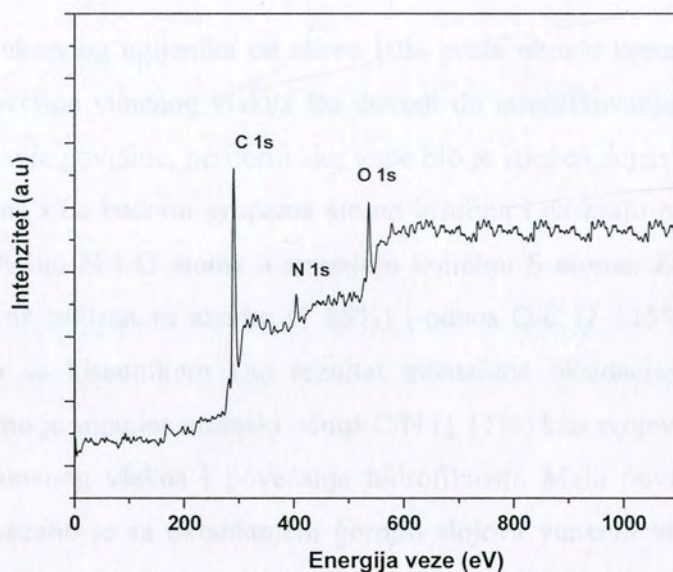
5.2.7. MODIFIKOVANJE POVRŠINE VUNE KORONA PRAŽNJENJEM

Vuna je prirodno proteinsko vlakno i koristi se izradu tkanina za gornju odeću, koje su cenjene zbog svoje udobnosti. Površinske karakteristike vunenog vlakna odgovorne su za ponašanje vune tokom prerade i eksploatacije. Usled prisustva tankog masnog sloja na spoljnjem delu vlakna, vuna ispoljava hidrofobne osobine. Krljušti na površini vune poredani kao crepovi na krovu omogućuju filcanje vune radi dobijanja izuzetnih toplotno-izolacionih osobina. Međutim, tokom pranja skupljanje usled filcanja je nepoželjna pojava i neophodno je primeniti predhodnu obradu protiv skupljanja. Tradicionalne obrade protiv skupljanja izazivaju potrošnju hemijskih proizvoda koji stvaraju adsorbujuća organska jedinjenja hlora (AOX), čiji sadržaj u otpadnim vodama je regulisan ekološkim propisima, sa predviđanjima da će ova jedinjenja u otpadnim vodama biti potpuno zabranjena.

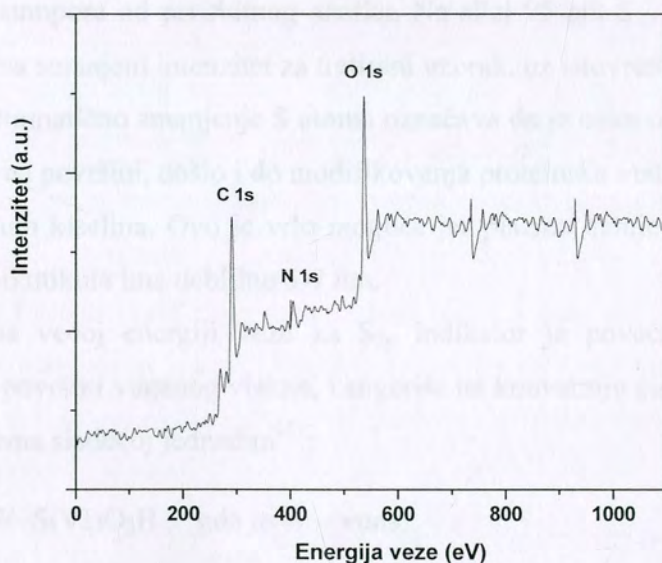
Mnoga istraživanja o uticaju obrade plazmom na vunu potvrdila su da ova obrada može da poboljša njene karakteristike prerade i upotrebe^{245,246}. Obrada plazmom isključivo modifikuje spoljni sloj vunenog vlakna dubine 30-50 nm, poboljšavajući kvašljivost, bojivost i otpornost na skupljanje.

Hemijski sastav spoljne površine vunenog vlakna neobrađenog i uzorka obrađenog korona pražnjenjem za vreme od 40 sekundi analiziran je pomoću XPS metode. Na slikama 92 i 93 prikazani su pregledni XPS spektri za neobrađenu i vunu obrađenu koronom, respektivno. Kao što je očekivano u spektru za protein (keratin) postoje fotoelektrični pikovi kod energija veze 532, 400, 285, 230 i 164 eV što odgovara O 1s, N 1s, C 1s, S 2s i S 2p orbitalama, respektivno. Intenzitet pika C 1s se smanjuje, dok se pik za N 1s i posebno pik za O 1s povećavaju na uzorku koji je obrađen plazmom.

Elementarni sastav i atomski odnosi O/C i C/N obrađene vune su upoređeni sa onim iz neobrađene vune u tabeli 34. Rezultati nađeni za neobrađena vlakna su kompatibilni sa literaturnim podacima, prema kojima se površina vunenih vlakana sastoji od 75-80% ugljenika, 10-12% kiseonika, 6-9% azota i 2-3% sumpora²⁴⁷⁻²⁴⁹. Identifikovani sumpor potiče od tioestarskih veza između masnih kiselina i proteinske matrice epikutikule i disulfidnih veza prisutnih u proteinskom sloju epikutikule. Azot takođe potiče iz proteinskog materijala epikutikule, smeštenog ispod monosloja masne kiseline. Kiseonik potiče od amidnih i drugih hidrofilnih hemijskih grupa koje postoje u neobrađenim vlaknima, dok ugljenik potiče od proteina vune i površinskog masnog sloja.



Slika 92. Pregledni XPS spektar za neobrađenu vunu



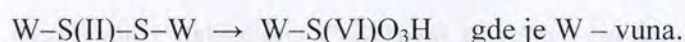
Slika 93. Pregledni XPS spektar za obrađenu vunu korona pražnjenjem

Obrada plazmom hemijski modifikuje površinu vune, jer rezultati pokazuju da se količina C i S atoma smanjuje, dok se količina O i N atoma povećava na uzorku obrađenom korona pražnjenjem.

Na slikama 94–97 prikazani su spektri visoke rezolucije za ugljenik, sumpor, azot i kiseonik, respektivno

Smanjenje sadržaja ukupnog ugljenika od skoro 10% posle obrade korona pražnjenjem potiče od efekta nagrizanja površine vunenog vlakna što dovodi do modifikovanja i uklanjanja površinskih lipida. Nakon nagrizanja površine, periferni sloj vune bio je izložen dejstvu plazme tako da je došlo do hemijskih promena i na bočnim grupama amino kiselina i na kraju polipeptidnih lanaca vune, koje povećavaju količinu N i O atoma a smanjuju količinu S atoma. Značajno povećani sadržaj kiseonikovih atoma na tretiranom uzorku (\uparrow 88%) i odnos O/C (\uparrow 115%), ukazuju na povećanje funkcionalnih grupa sa kiseonikom kao rezultat intenzivne oksidacije ugljovodoničnih lanaca F-sloja²⁵⁰. Istovremeno je smanjen atomski odnos C/N (\downarrow 11%) kao svojevrsan indikator uklanjanja površinskog sloja vunenog vlakna i povećanja hidrofilitnosti. Malo povećanje intenziteta signala azota (slika 96) povezano je sa uklanjanjem gornjih slojeva vunenih vlakana, tako da je postao dostupan proteinski sloj epikutikule smešten ispod F-sloja. Povećanje udela atoma azota u vuni može da poveća pozitivno naelektrisanje vune usled protonovanja amino i imino grupa na bočnim lancima amino kiselina, tako da se stvaraju nova mesta za adsorpciju negativno naelektrisanih jona. Sadržaj sumpora posle obrade korona pražnjenjem značajno se smanjuje, jer tretirani uzorak ima samo trećinu atoma sumpora od prvobitnog uzorka. Na slici 95 pik S_{2p} na 164 eV koji odgovara grupama S-S i S-C ima smanjeni intenzitet za tretirani uzorak, uz istovremeno povećanje intenziteta signala na 168 eV. Dramatično smanjenje S atoma označava da je osim oksidacije ugljovodoničnih lanaca lipidnog sloja na površini, došlo i do modifikovanja proteinske matrice epikutikule za koju je vezan monosloj masnih kiselina. Ovo je vrlo moguće jer plazma deluje na dubini oko 10 nm od površine vlakna, a epikutikula ima debljinu 5-7 nm.

Povećanje signala na većoj energiji veze za S_{2p} indikator je povećanja oksidacionog stanja sumpornih atoma na površini vunenog vlakna, i sugerise na konverziju cistinskih ostataka u ostatke cisti^enske kiseline, prema sledećoj jednačini²⁵¹:



Pošto je pik na 168 eV širok i signal nije srazmerno povećan prema smanjenju S atoma (na 164 eV), verovatno da nije došlo do potpune konverzije cistina u cisti^ensku kiselinu tj. u obrađenom uzorku vune deo sumpora se nalazi u intermedijarnim proizvodima oksidacije cistina (cistin-monoksid i cistin-dioksid). Cistin-monoksid i cistin-dioksid su reaktivnija jedinjenja od polaznog disulfida,

zbog čega vuneno vlakno postaje reaktivniji supstrat za jedinjenja sa nukleofilnim grupama, kao što su anjonske boje.

Tabela 34. Elementarni površinski sastav iz XPS preglednih spektara

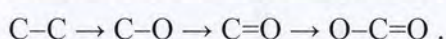
| Uzorak | %C | %O | %N | %S | O/C | C/N |
|------------|------|------|-----|-----|------|-------|
| Neobrađeni | 79.3 | 10.7 | 7.3 | 2.7 | 0,13 | 10,86 |
| Korona | 71.5 | 20.1 | 7.4 | 0.9 | 0,28 | 9,66 |

Dekonvolucija C 1s XPS spektra (slika 94) omogućila je procenu funkcionalizacije površine vune plazmom inkorporiranjem grupa koje sadrže kiseonik. Relativne količine ugljenika sa različitim brojem veza sa kiseonikom prikazane su u tabeli 35.

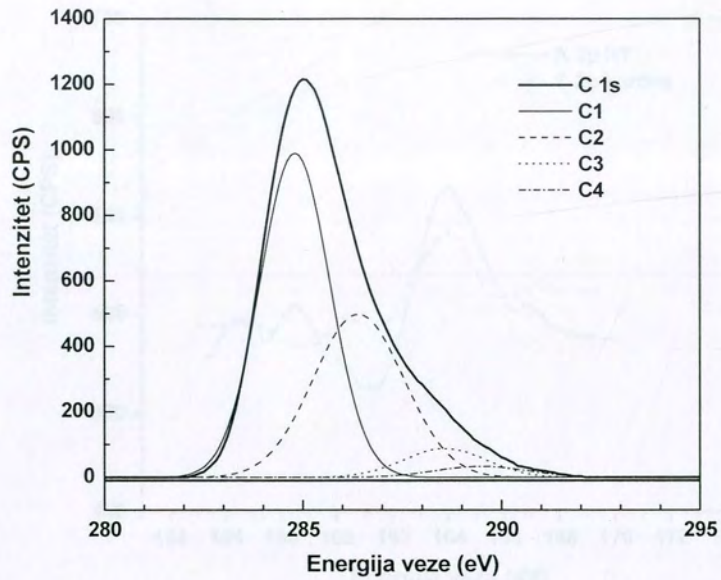
Tabela 35. Relativne količine različito vezanih ugljenika iz C1s XPS spektara visoke rezolucije

| Uzorak | %C1 | %C2 | %C3 | %C4 |
|------------|-------|-------|-------|------|
| Neobrađeni | 55.57 | 36.28 | 5.76 | 2.40 |
| Korona | 47.87 | 29.49 | 19.65 | 2.99 |

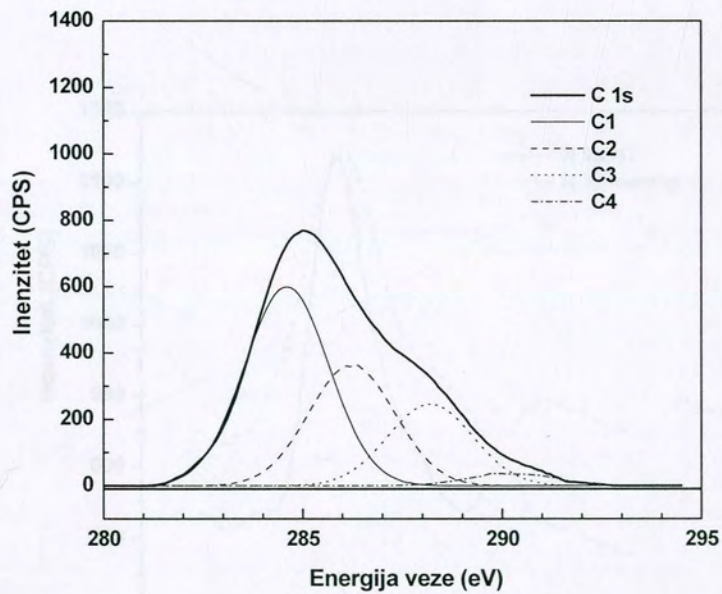
Obrada koronom proizvodi smanjenje alifatičnog ugljenika C1 (C-C, C-H) kao dokaz oksidacije površinskih lipida i povećanja funkcionalnih grupa sa kiseonikom. Takođe, obrada plazmom dovodi do pomeranja krive iz oblasti koja odgovara grupama sličnim hidroksilnim C-O (C2) prema oblasti koja odgovara prvenstveno C=O (C3) grupama i manjim delom COOH (C4) grupama, što je saglasno nedavno objavljenoj šemi za oksidaciju vunениh vlakana plazmom²⁵⁰:



Sadržaj polarnih C=O grupa je na tretiranom uzorku oko 3,5 puta veći a sadržaj COO⁻ grupa za četvrtinu u odnosu na prvobitni uzorak, i može se reći da su C=O grupe većinska oksidaciona komponenta u vuni nakon obrade plazmom. S obzirom da detektovane C=O grupe odgovaraju proteinskom materijalu lociranom ispod F-sloja, mogu se smatrati indikatorom progresivne oksidacije i uklanjanja F-sloja sa površine vunenog vlakna. Detektovane hemijske promene na površini vunenog vlakna tretiranog plazmom očekuje se da povećaju slobodnu površinsku energiju, kvašljivost, afinitet za boje i druge hidrofilne supstance.

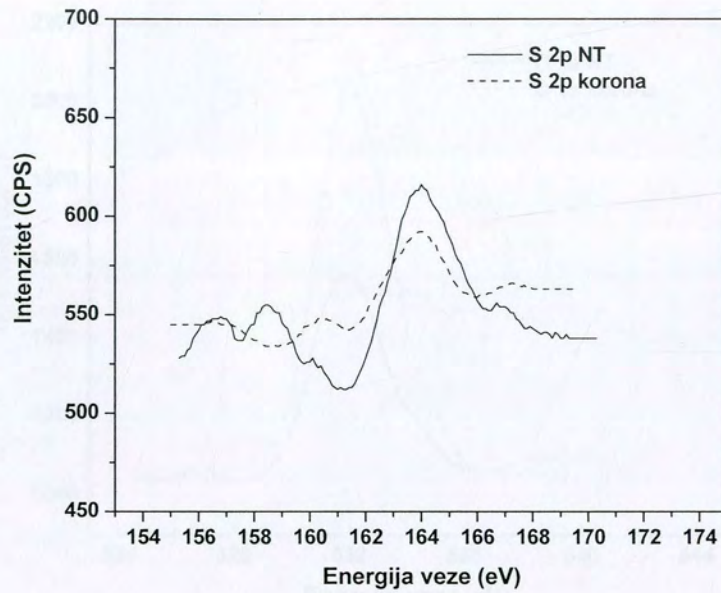


(a)

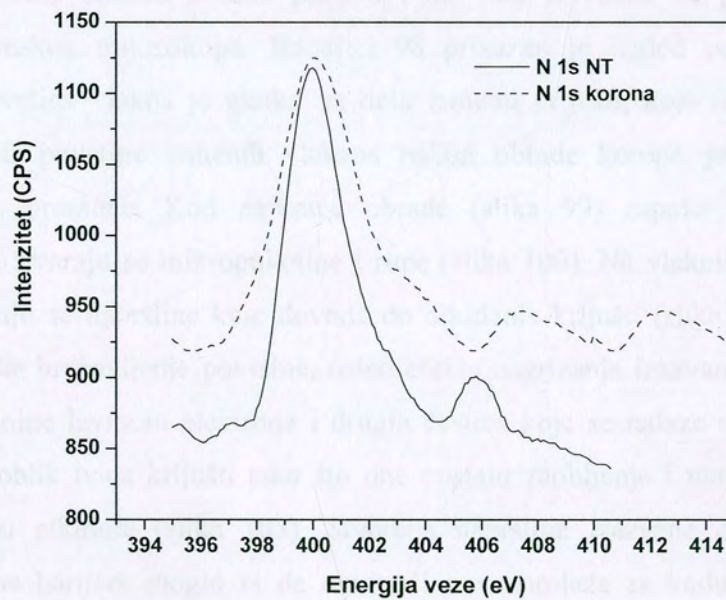


(b)

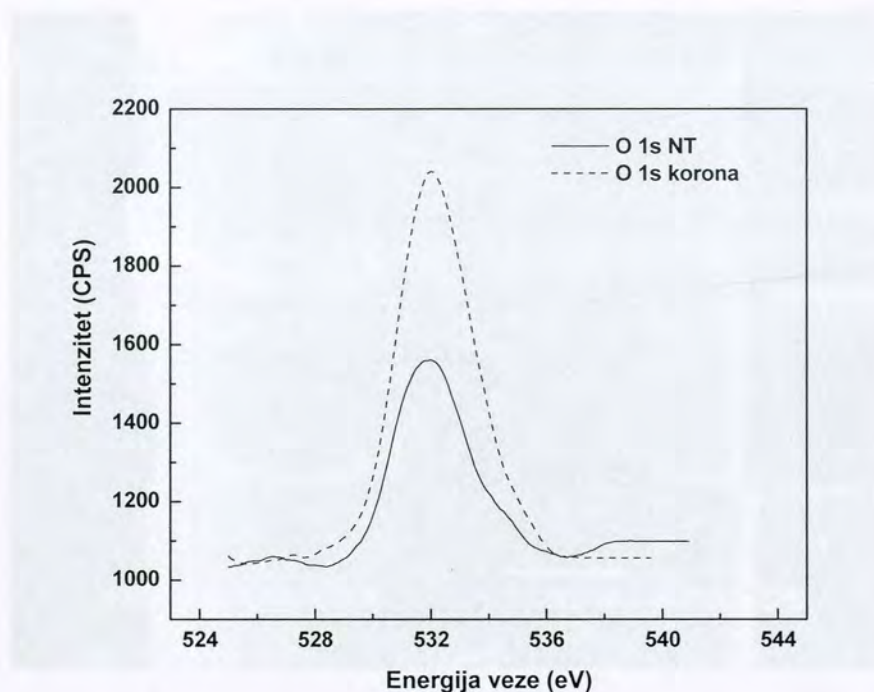
Slika 94. Dekonvulisani XPS C 1s spektar za neobrađenu vunu(a) i vunu obrađenu korona pražnjenjem (b)



Slika 95. XPS S 2p spektri visoke rezolucije za neobrađenu (NT) i vunu obrađenu korona pražnjenjem

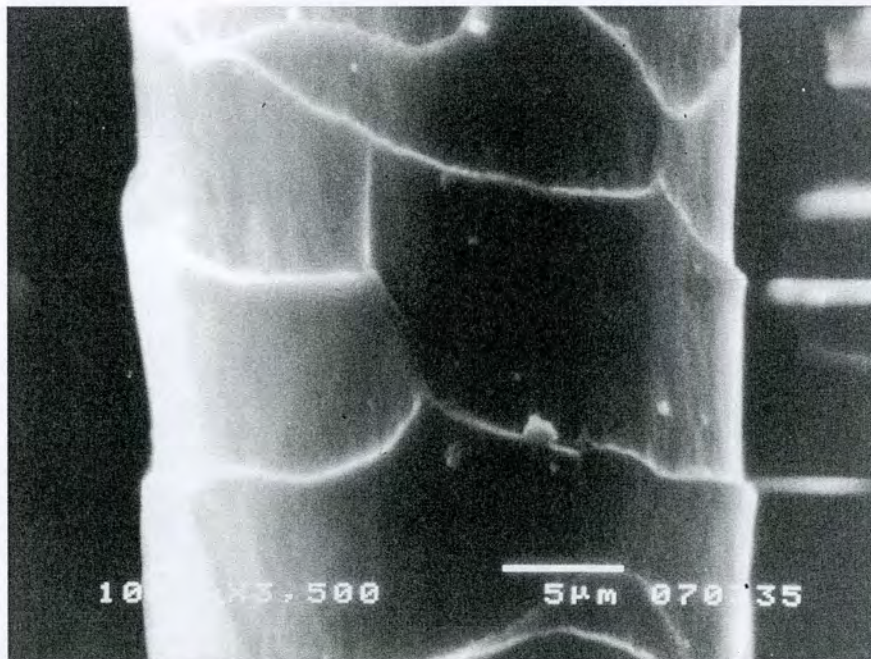


Slika 96. XPS N 1s spektri visoke rezolucije za neobrađenu i vunu obrađenu korona pražnjenjem

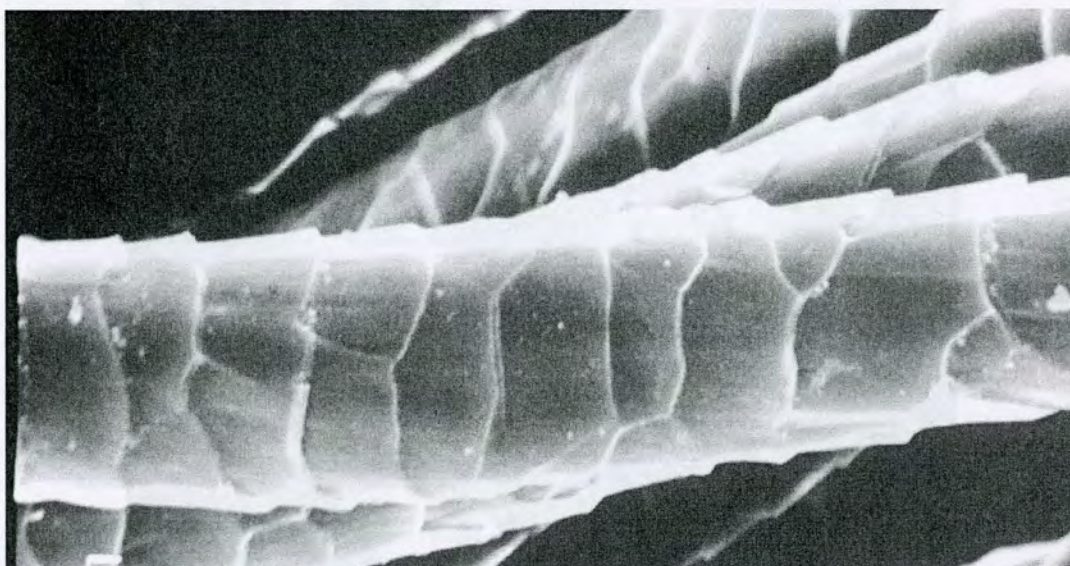


Slika 97. XPS O1s spektri visoke rezolucije za neobrađenu i vunu obrađenu korona pražnjenjem

U cilju provjere fizičkih efekata obrade plazmom na vuni izvedena su posmatranja pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Na slici 98 prikazan je izgled površine neobrađenog vunenog vlakna. Površina vlakna je glatka na delu između krljušti, koje imaju oštre ivice bez oštećenja. Mikrografi površine vunenih vlakana nakon obrade korona pražnjenjem pokazuju uočljive morfološke promene. Kod najkraće obrade (slika 99) zapaža se pojava pruga, i produžetkom obrade stvaraju se mikropukotine i rupe (slika 100). Na vlaknima uzorka tretiranog plazmom 80 s stvaraju se naprsline koje dovode do otkidanja krljušti (slika 101). Kod najdužeg tretmana nastaje opšte hrapavljenje površine, usled efekta nagrizanja izazvanog bombardovanjem površine vunene tkanine lavinom elektrona i drugih čestica koje se nalaze u plazmi (slika 102). Takođe menja se i oblik ivica krljušti tako što one postaju zaobljenije i manje oštre, a u nekim slučajevima ivice su otkinute (slika 103). Stvorene naprsline izazvane efektom graviranja i uklanjanje hidrofobne barijere moglo bi da omogući nove prolaze za vodu i boju za ulazak u vlakno, što se praktično manifestuje kao povećanje brzine kvašenja i bojenja.



Slika 98. Skenirajući mikrograf netretirane vune (uvećanje 3500)



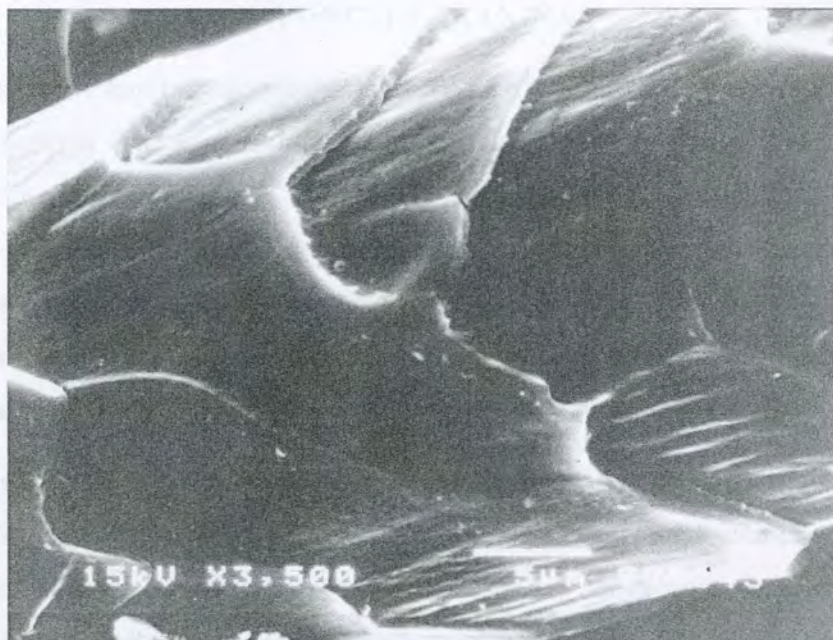
Slika 99. Skenirajući mikrograf vune obrađene korona pražnjenjem (40 s, uvećanje 2000)



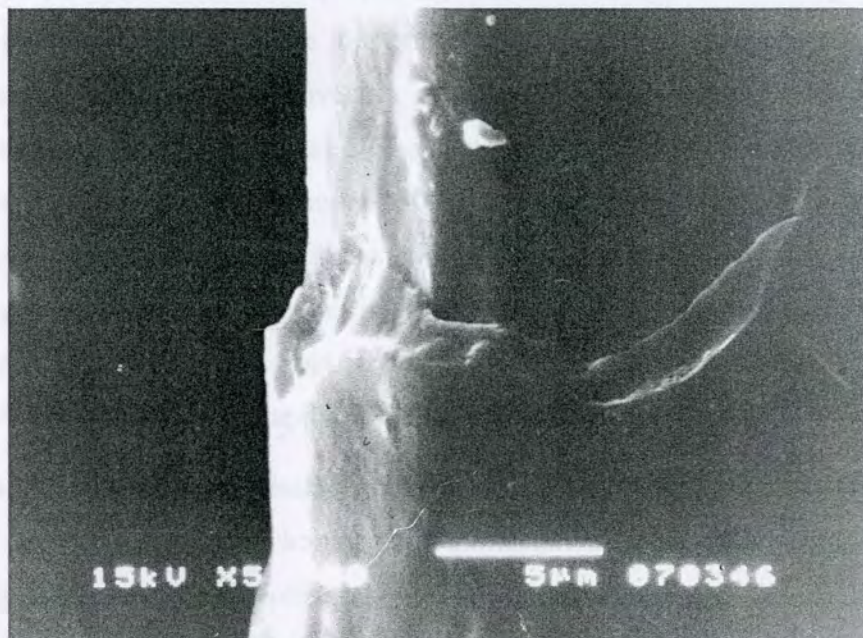
Slika 100. Skenirajući mikrograf vune obrađene korona pražnjenjem (60 s, uvećanje 3500)



Slika 101. Skenirajući mikrograf vune obrađene korona pražnjenjem (80 s, uvećanje 3500)



Slika 102. Skenirajući mikrograf vune obrađene korona pražnjenjem (130 s, uvećanje 3500)



Slika 103. Skenirajući mikrograf vune obrađene korona pražnjenjem (130 s, uvećanje 5000)

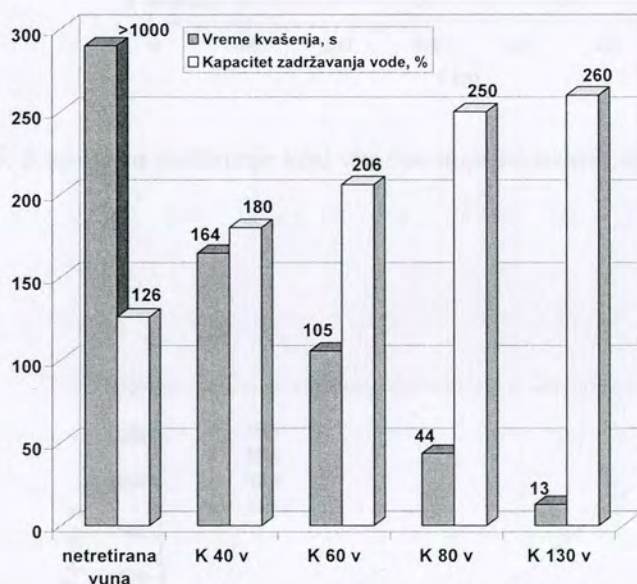
5.2.8. UTICAJ OBRADJE KORONA PRAŽNJENJEM NA HIDROFILNA SVOJSTVA VUNENIH TKANINA

Sposobnost kvašenja i kapilarnog transporta tečnosti u velikoj meri utiču na kinetiku bojenja, komfor tokom nošenja i negu tekstilnih proizvoda. Iako vuneno vlakno sadrži veliku količinu različitih polarnih grupa, hidrofobna površina vlakna smanjuje očekivanu kvašljivost i usporava procese bojenja i štampanja. Obrada vunene tkanine korona pražnjenjem značajno poboljšava hidrofилna svojstva vune, jer merenjem vremena upijanja vodene kapi, kapaciteta upijanja vode i brzine kapilarnog transporta vlage utvrđena je dramatična promena od hidrofobne površine neobrađenog vlakna do hidrofилne površine vunenog vlakna tretiranog plazmom.

Neobrađena vuna je jako hidrofobna i upošte ne pokazuje sposobnost upijanja vodene kapi (kvašljivost), niti sposobnost kapilarnog podizanja tečnosti. Uzorak vunene tkanine već pri najkraćoj obradi korona pražnjenjem pokazuje snažno povećanje kvašljivosti, kapaciteta zadržavanja vode i sposobnosti kapilarnog podizanja vode (slike 104 i 105). Hidrofилne osobine tkanine progresivno se povećavaju sa povećanjem vremena obrade plazmom, tako da je kapacitet zadržavanja vode povećan za 40-106% (tabela 36). Vreme kvašenja monotono opada sa vremenom obrade, pri čemu i kod najduže obrade nije približno nuli, tj. kvašljivost nije trenutna. Kapilarno podizanje tečnosti pri fiksnoj snazi povećava se više ukoliko je vreme obrade duže (slika 105). Nakon 100 s tečnost kod uzorka tretiranog 40 s dostigla je visinu kapilarnog podizanja od 20 mm, dok kod uzorka koji je obrađivan plazmom 130 s dostignuta visina tečnosti iznosila je 50 mm. U početnoj fazi kapilarnog upijanja podaci h^2 uneti u grafikon u odnosu na vreme (slika 106) dobro se podudaraju sa pravim linijama proisteklim iz Washburn-ove jednačine (jedn. 18). Ovi rezultati su u skladu sa povećanjem kvašljivosti, koja je predhodno zapažena kod svih uzoraka nakon obrade plazmom. Vrednosti za koeficijent kapilarne difuzije prikazani su u tabeli 37.

Povećana kvašljivost može se pripisati oksidaciji F-sloja i novostvorenim polarnim grupama sa kiseonikom. Promene u hemijskoj kompoziciji obrađenih uzoraka inkorporiranjem na površini vlakana funkcionalnih grupa sa kiseonikom, povećale su površinsku slobodnu energiju i interakciju vlakno-voda, što se manifestuje upijanjem vode u veoma kratkom roku i sposobnošću tkanine da transportuje tečnost kroz sistem pora, kao neophodni uslov za efikasno bojenje tekstilnog materijala. Da bi se kretala u vlaknastoj sredini tečnost mora da nakvasi površinu vlakna pre nego što se transportuje kroz umreženi sistem pora kapilarnim silama. Međuvlaknaste pore moraju imati pogodne prečnike da bi proizvele dovoljan kapilarni pritisak za transport tečnosti, pri čemu

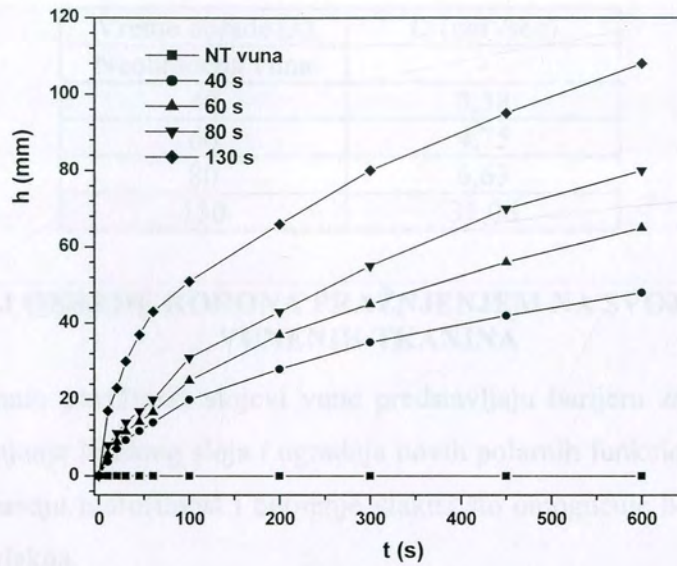
kapacitet tkanine da zadržava tečnost nije određena samo veličinom pora već i ukupnom poroznošću. Može se konstatovati da je efekat modifikovanja hemijskog sastava na površini vunениh vlakana izazvan bobmardovanjem česticama korona pražnjenja, prevashodno odgovoran za povećanu kvašljivost i sposobnost transportovanja tečnosti, iako je objavljeno da i efektivna veličina pora prisutna u strukturi tkanine obrađene plazmom može se povećati tako da utiče na kapilarni pritisak povećavajući kapilarno upijanje²⁵². Na osnovu brojčanih vrednosti zapaža se da što je manje vreme kvašenja veći je koeficijent kapilarne difuzije, što ukazuje da su kvašenje i kapilarno upijanje dva srodna procesa, jer tečnost koja ne kvasi vlakna ne može da prođe u tkaninu.



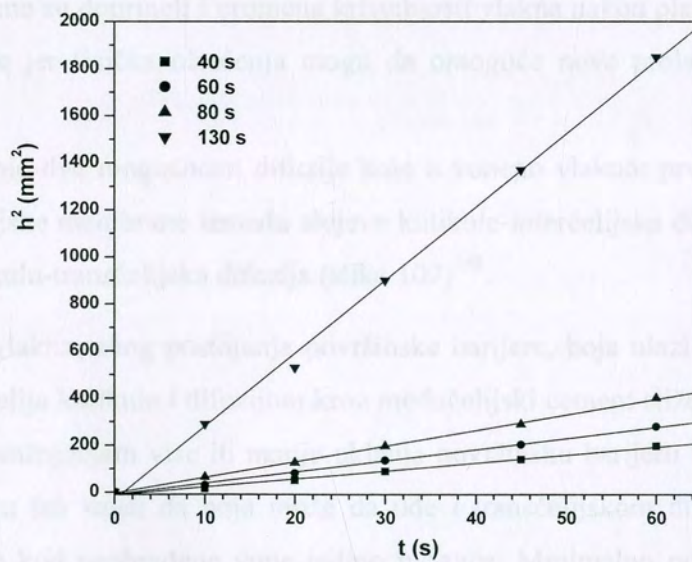
Slika 104. Upijanje vode vunene tkanine nakon obrade korona pražnjenjem

Tabela 36. Poboljšanje sorpcionih karakteristika za vunenu tkaninu nakon obrade korona pražnjenjem

| Vreme obrade, s | Relativno povećanje upijanja vode (%) |
|-----------------|---------------------------------------|
| 40 | 42,86 |
| 60 | 63,49 |
| 80 | 98,41 |
| 130 | 106,35 |



Slika 105. Kapilarno podizanje kod vunene tkanine nakon obrade korona pražnjenjem



Slika 106. Washburnovi dijagrami za kapilarno podizanje kod vunene tkanine nakon obrade korona pražnjenjem

Tabela 37. Vrednosti koeficijenta kapilarne difuzije vunene tkanine obrađene korona pražnjenjem

| Vreme obrade (s) | D (cm ² /sec) |
|------------------|--------------------------|
| Neobrađena vuna | - |
| 40 | 3,38 |
| 60 | 4,75 |
| 80 | 6,63 |
| 130 | 31,06 |

5.2.9. UTICAJ OBRADNE KORONA PRAŽNJENJEM NA SVOJSTVA BOJENJA VUNENIH TKANINA

Kao što je napomenuto površinski slojevi vune predstavljaju barijeru za difuziju molekula boja unutar vlakna. Uklanjanje lipidnog sloja i ugradnja novih polarnih funkcionalnih grupa na površini vune dodatno povećavaju hidrofilnost i bubrenje vlakna što omogućuje bolju adsorpciju i difuziju boje u unutrašnjost vlakna.

Promene u nijansi i intenzitetu kisele boje nakon obrade korona pražnjenjem (40 s) prikazane su u tabeli 38. Tretirani uzorak je manje crven ($-\Delta a^*$), manje žut ($-\Delta b^*$) i tamniji ($-\Delta L^*$) u odnosu na neobrađeni uzorak. Intenzitet boje (K/S) povećan je za 2,08% i može se konstatovati da modifikovanje i delimično uklanjanje epikutikule imaju za posledicu veću difuziju i ravnotežno iscrpljenje boje. Tome su doprineli i promena kristalnosti vlakna nakon plazma obrade¹⁵³ i promene u strukturi površine jer fizička oštećenja mogu da omoguće nove prolaze za boju za ulazak u vlakno.

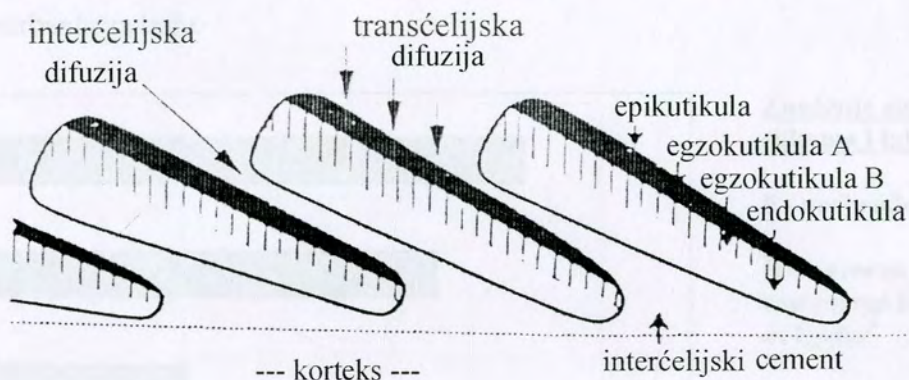
Poznato je da postoje dve mogućnosti difuzije boje u vuneno vlakno: prva mogućnost je difuzija duž kompleksa ćelijske membrane između slojeva kutikule-interćelijska difuzija i druga je difuzija frontalno kroz kutikulu-transćelijska difuzija (slika 107)²⁵³.

Kod neobrađenog vlakna, zbog postojanja površinske barijere, boja ulazi u vlakna interćelijskom difuzijom između ćelija kutikule i difuzijom kroz međućelijski cement stiže do korteksa. Predhodna obrada sa korona pražnjenjem više ili manje uklanja površinsku barijeru vunenog vlakna i fizički modifikuje strukturu što znači da boja može da uđe i transćelijskom difuzijom i interćelijskom difuzijom – koja je kod neobrađene vune jedino moguća. Minimalno povećanje intenziteta boje nakon modifikovanja vune plazmom može se objasniti ograničenim modifikovanjem spoljnog sloja što se odrazilo na dramatično povećanje hidrofilnosti vlakna, ali korteks ostaje nepromenjen kao

deo vlakna u kome se boja nalazi po uspostavljanju ravnotežnog stanja, tako da je i broj aktivnih grupa za fiksiranje boje približno isti kao kod nemodifikovanog vlakna.

Tabela 38. Razlika u boji vunениh uzoraka tretiranih korona pražnjenjem

| BOJA | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* |
|--------------------------------|--------------|--------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Acid Orange 19 | -0,33 | 0,14 | 0,10 | -0,17 | -0,02 | 0,38 |
| Vuna – netretirana, K/S =18,70 | | | Vuna – tretirana, K/S =19,09 | | | |



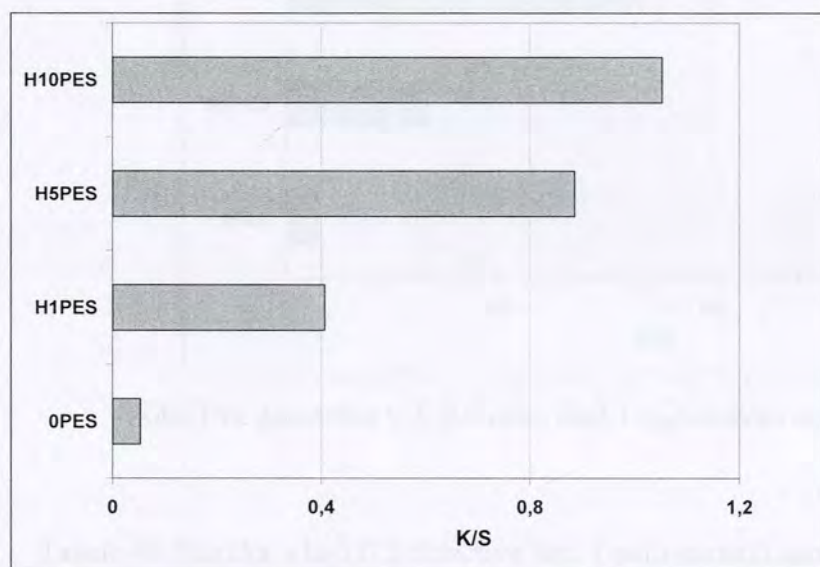
Slika 107. Difuzija boje u vuneno vlakno

5.3. SVOJSTVA BOJENJA UZORAKA OBRAĐENIH HITOZANOM

5.3.1. BOJENJE POLIESTRA

Biopolimer hitozan sa svojom jedinstvenom strukturom je komercijalno interesantan proizvod za obradu tekstila radi poboljšanja osobina bojenja.

Promene u boji poliestarske tkanine obrađene hitozanom i bojene direktnom bojom prikazane su u tabeli 39 dok su na 108 prikazani intenziteti boje uzoraka. Uzorci obrađeni hitozanom tamniji su od standarda, i razlika u komponentama boje monotono se povećava sa povećanjem koncentracije hitozana. Povećanje intenziteta direktne boje na uzorcima obrađenim hitozanom od 7,7 do 19,9 puta, može se pripisati interakciji boje sa stvorenim naslagama hitozana na površini poliestra, koji ima ulogu adsorbenta za boju.



Značenje oznaka na slikama i tabelama :

0 - neobrađeni uzorak

H1 - uzorak obrađen rastvorom hitozana $c=1\text{g/dm}^3$

H5 - uzorak obrađen rastvorom hitozana $c=5\text{g/dm}^3$

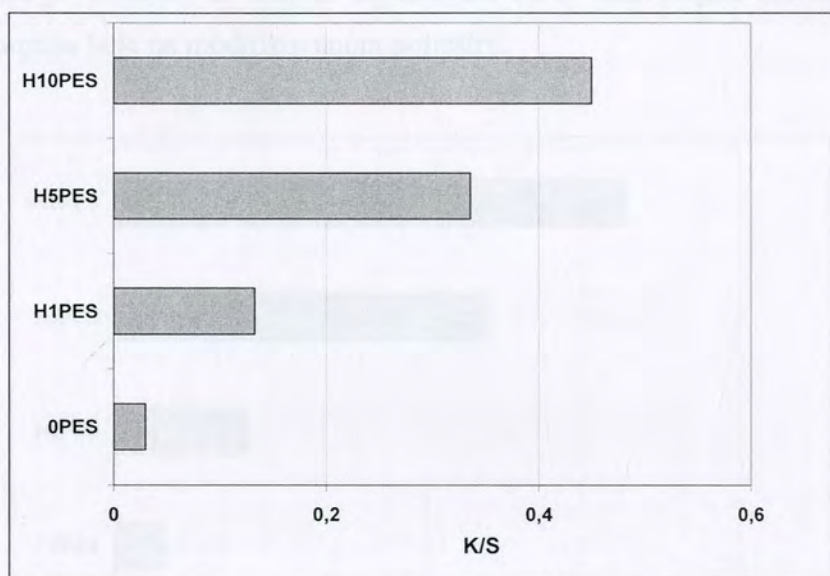
H10 - uzorak obrađen rastvorom hitozana $c=10\text{g/dm}^3$

Slika 108. Intenzitet C.I. Direct Red 80 na poliestru obrađenom hitozanom

Tabela 39. Razlika u boji C.I. Direct Red 80 poliestarskih uzoraka obrađenih hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H1 pes | -12,23 | 16,85 | 1,75 | 11,09 | 12,80 | 20,90 |
| H5 pes | -19,32 | 24,88 | 6,80 | 16,60 | 19,74 | 32,23 |
| H10 pes | -21,48 | 25,74 | 7,19 | 17,33 | 20,35 | 34,29 |

Na uzorcima poliestarske tkanine koji su nakon obrade hitozanom bojeni reaktivnom bojom takođe su primećene promene u komponentama i intenzitetu boje (tabela 40 i slika 109). Na svim uzorcima monotono se smanjuje svetlina i povećava ukupna razlika u boji sa povećanjem koncentracije hitozana. Intenzitet boje veći je od 4,4 do 15 puta, i u poređenju sa direktnom bojom manji je, verovatno kao posledica različite veličine molekula boja tj. interakcija boja/hitozan, kao i veće izdašnosti direktnih boja. Obrada hitozanom nije uticala negativno na stepen fiksiranja (F) reaktivne boje.

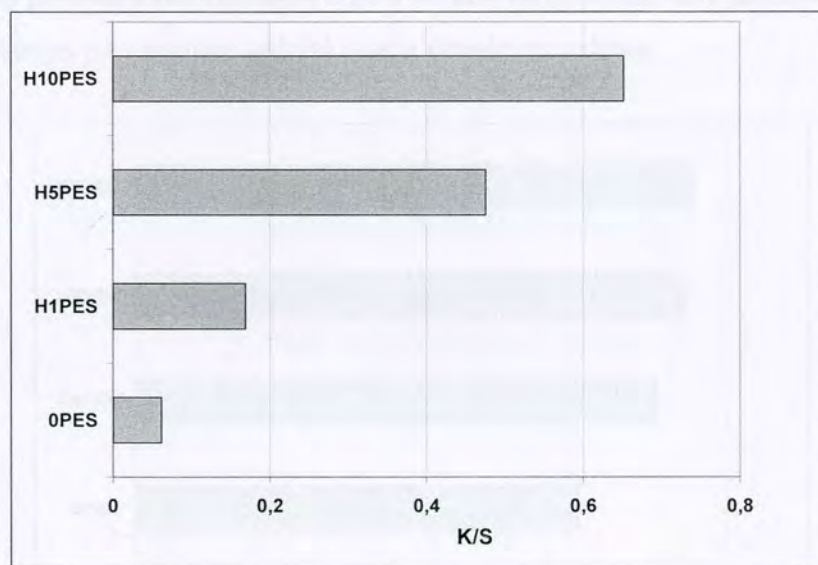


Slika 109. Intenzitet C.I. Reactive Red 3 na poliestru obrađenom hitozanom

Tabela 40. Razlika u boji C.I. Reactive Red 3 poliestarskih uzoraka obrađenih hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | Stepen fiksiranja F |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| H1 pes | -6,67 | 9,05 | -4,08 | 7,98 | 5,90 | 11,96 | 0,78 |
| H5 pes | -13,55 | 16,78 | -5,10 | 13,85 | 10,76 | 22,17 | 0,77 |
| H10 pes | -16,22 | 20,24 | -6,28 | 17,19 | 12,39 | 26,69 | 0,76 |
| 0 PES | | | | | | | 0,78 |

Kada se za bojenje poliestra primeni kisela boja, kao i kod direktne i reaktivne boje dolazi do naglog povećanja koncentracije boje na vlaknu, kao rezultat interakcije hitozana i kisele boje (tabela 41, slika 110). Protonizovane amino grupe duž lanca hitozana deluju kao mesta za adsorpciju kisele boje jonskom interakcijom. Ova interakcija može da bude potpomognuta Van der Walsovim privlačenjem aromatskih jezgara boje i glukozidnih ostataka molekulskog lanca hitozana. Nakon obrade biopolimerom intenzitet boje veći je za 2,7 do 10,5 puta, i sve probe su tamnije i hromatičnije u odnosu na standard. U poređenju sa direktnom bojom povećanje intenziteta kisele boje je manje, što je u skladu sa ranijim zapažanjem da sa smanjenjem molekulske mase boje smanjuje se adsorpcija boje na modifikovanom poliustru.



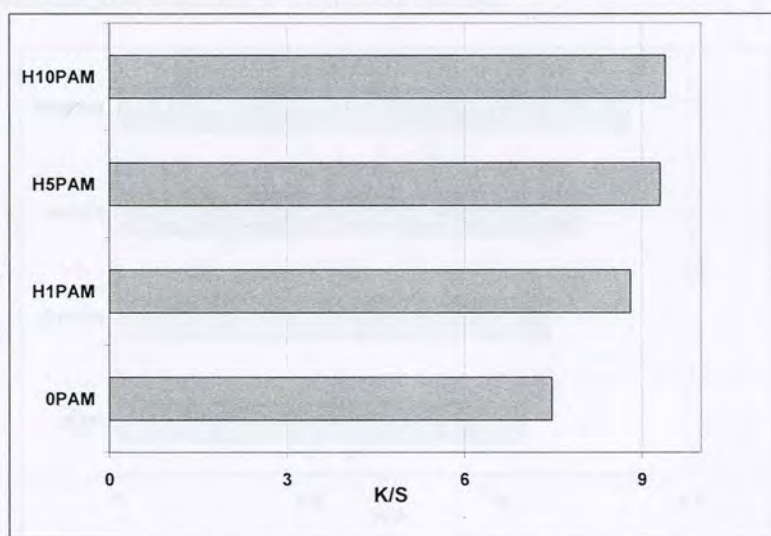
Slika 110. Intenzitet C.I. Acid Orange 19 na poliustru obrađenom hitozanom

Tabela 41. Razlika u boji C.I. Acid Orange 19 poliestarskih uzoraka obrađenih hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H1 pes | -8,73 | 8,90 | 10,27 | 4,41 | 12,86 | 16,15 |
| H5 pes | -13,83 | 17,42 | 12,02 | 12,97 | 16,73 | 25,28 |
| H10 pes | -21,84 | 25,41 | 17,09 | 21,53 | 21,77 | 37,61 |

5.3.2. BOJENJE PAMUKA

Uticaj pretretmana hitozanom na bojenje pamučnih tkanina direktnom bojom procenjen je na osnovu rezultata za promenu nijanse (tabela 42) i intenziteta boje (slika 111). Uzorak koji je obrađivan rastvorom hitozana najmanje koncentracije ima najveću promenu na žuto-plavoj koordinati i ukupnoj razlici u boji, uprkos minimalnoj razlici u svetlini. Promene u komponentama boje nisu monotone sa povećanjem koncentracije rastvora hitozana za obradu. Ispoljene razlike u intenzitetu boje sugerišu na povećani prinos boje za približno 20% u odnosu na standardni uzorak već pri obradi rastvorom hitozana 1 g/dm^3 . Obrada rastvorima veće koncentracije dodatno povećava intenzitet boje na pamuku, ali promene nisu signifikantne u odnosu na primenjenu koncentraciju biopolimera. Ipak povećana iskorišćenost boje u odnosu na prvobitni uzorak, značajna je sa aspekta ekologije i ekonomije, jer smanjuje sadržaj boje u otpadnim vodama.

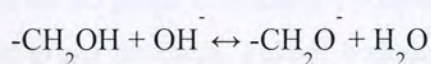


Slika 111. Intenzitet C.I. Direct Red 80 na pamuku obrađenom hitozanom

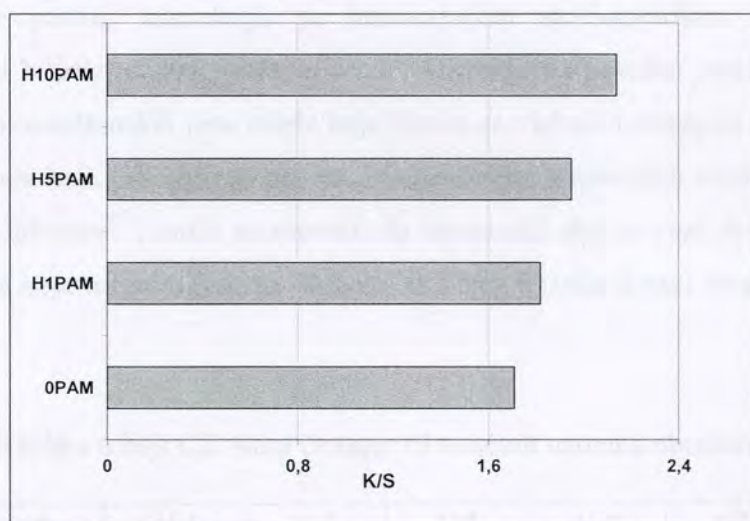
Tabela 42. Razlika u boji C.I. Direct Red 80 pamučnih uzoraka obrađenih hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H1 pam | -0,96 | 0,09 | 3,73 | 0,78 | 3,65 | 3,85 |
| H5 pam | -1,45 | -0,74 | 1,18 | -0,53 | 1,28 | 2,01 |
| H10 pam | -1,96 | -0,66 | 2,47 | -0,21 | 2,55 | 3,23 |

Na uzorcima pamučne tkanine nakon obrade biopolimerom i bojenja reaktivnom bojom takođe su zapažene promene u pogledu tona i intenziteta boje (tabela 43 i slika 112). Najveće promene očekivano su registrovane kod uzoraka obrađenih rastvorom hitozana 10 g/dm^3 , gde je postignuto povećanje intenziteta boje od 25%. Stepen fiksiranja (F) ima standardne vrednosti kada je u pitanju bojenje pamuka rektivnim bojama sa MCT reaktivnom grupom. Veliki stepen fiksiranja znači manji sadržaj boje u vodotokove i zasniva se na reakciji hidroksilne grupe hitozana i reaktivnog centra boje sa reaktivno sposobnim atomom hlora. Poznato je da MCT reaktivna grupa reaktivnih boja može da reaguje sa hidroksilnom grupom celuloze (cel-OH) pošto se podesi alkalni pH sa Na_2CO_3 . Takođe, u alkalnim uslovima dešava se deprotonizovanje hidroksilne grupe hitozana²⁵⁴:



tako da hidroksilna grupa hitozana može da veže reaktivnu boju kovalentnom vezom pod alkalnim uslovima kao hidroksilna grupa celuloze u procesu bojenja.



Slika 112. Intenzitet C.I. Reactive Red 3 na pamuku obrađenom hitozanom

Tabela 43. Razlika u boji C.I. Reactive Red 3 pamučnih uzoraka obrađenih hitozanom

| Uzorak | DL* | Da* | Db* | DC* | DH* | DE* | F |
|---------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|
| H1 pam | -0,98 | -0,95 | 0,67 | -1,13 | 0,27 | 1,52 | 0,81 |
| H5 pam | -0,62 | -2,27 | 2,32 | -2,95 | 1,34 | 3,30 | 0,82 |
| H10 pam | -2,85 | -1,55 | 3,50 | -2,67 | 2,75 | 4,77 | 0,80 |
| | | | | | | 0 PAM | 0,82 |

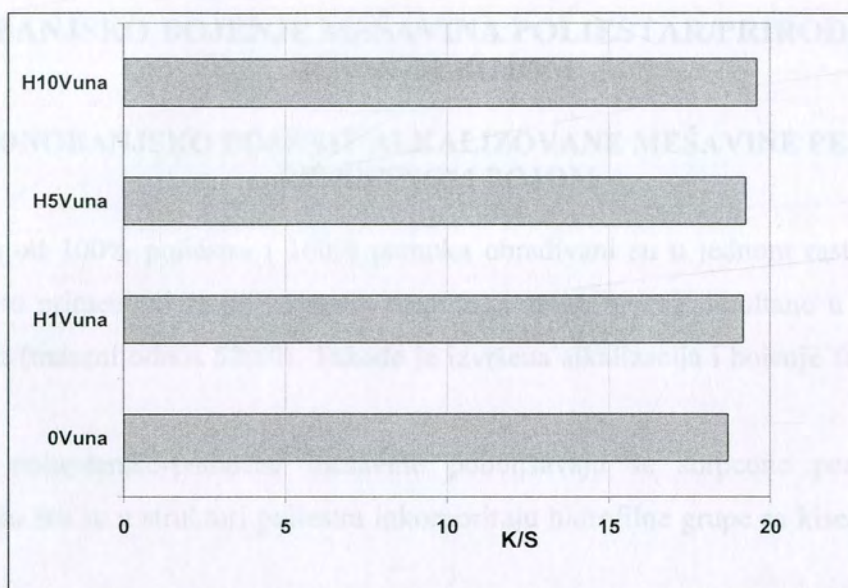
5.3.3. BOJENJE VUNE

Ušteda sredstava i troškova u bojenju vunениh matrijala cilj je površinske modifikacije vlakana i nanošenja polimera koji obezbeđuju dodatni kapacitet za anjonske boje.

Na uzorcima vune koji su obrađeni rastvorom hitozana i bojeni kiselom bojom, identifikovane su promene u komponentama boje (tabela 44) i intenzitetu boje (slika 113). Obađivani uzorci su tamniji ($-\Delta L^*$), hromatičniji ($+\Delta C^*$) i imaju veći intenzitet boje ($\uparrow 2,5-4,8\%$) koji se povećava progresivno sa nanosom hitozana. Kada se uzorak vune obrađuje rastvorom hitozana dolazi do adsorpcije polimera na vuni, usled jonskih interakcija između negativno naelektrisanih grupa u molekulu keratina i protonizovanih amino grupa u hitozanu i vodonične veze između hidroksilnih i amidnih grupa vune i hidroksilnih grupa hitozana. Tokom bojenja u kiseloj sredini, hitozan kao polielektrolit sa velikom gustinom pozitivnog naelektrisanja stvara dodatna mesta za adsorpciju negativnih jona kisele boje, jer je utvrđeno da između protonizovanih amino grupa hitozana i sulfo grupe kisele boje postoji interakcija sa limitirajućom stehiometrijom 1:1²⁵⁵. Deponovani visokodeacetilovani hitozan stvara pozitivnije naelektrisanje na površini vune i omogućuje da se dodatna količina monosulfonskih jona kisele boje fiksira za vlakno. Uzimajući u obzir pretpostavku da će se anjoni kisele boje adsorbovati pre na pristupačnijim katjonskim amino grupama hitozana nego na vunениm vlaknima²⁵⁵, može se smatrati da hitozanski sloj na vuni deluje kao dominantno mesto za adsorpciju boje u ranim fazama bojenja, sa kojeg kasnije dolazi do penetracije duboko u središte vlakna.

Tabela 44. Razlika u boji C.I. Acid Orange 19 vunениh uzoraka obrađenih hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H1 vuna | -0,07 | 0,30 | 0,19 | 0,35 | -0,07 | 0,36 |
| H5 vuna | -0,28 | 0,40 | 0,16 | 0,33 | -0,10 | 0,44 |
| H10 vuna | -0,56 | 0,52 | 0,06 | 0,43 | -0,30 | 0,76 |



Slika 113. Intenzitet C.I. Acid Orange 19 na vuni obrađenoj hitozanom

U tabelama 45-48 prikazani su rezultati bojenja uzoraka vune obrađene hitozanom. Iz tabele 45 vidljivo je da su uzorci obrađeni hitozanom imali veći intenzitet bojenja od 19-22%, od čemu uzorci uzročnog gubitka mase imaju približno povećanje intenziteta bojenja. Zapravo trend u korelaciji je sa grafitom za neovodna polarna grupa na površini hitozana, jer su njegove najbliže grupe koje proporcionalno povećaju masu.

Alkalizovani (neovodni) uzorci pamučne vlakna imaju povećanu sposobnost apsorpcije direktnih boja od 15-20%, kao rezultat prisutstva u nedovoljnoj strukturi i površinske upogrebnosti vlakna nakon veće ili manje obrade.

Rezultati bojenja alkalizovanih uzoraka pamučne vlakna za industrijsku primenu su najvažniji prikazani u tabeli 47. U poređenju sa standardnim uzorcima su uzorci (Al³⁺), više zeleni (-De²⁺) i više plavi (-Al³⁺), što je kao rezultat sa koncentracijom od 100% povećanja. Kod nekih uzoraka promene u većini bojenja zavisno od postupka bojenja su približno jednake zbog prisutstva ne pojedinačnih komponenti, struktura površinske intenziteta bojenja (slika 114) uzorci maksimalno 28% i postignuti je na uzorku sa značajnijim gubitkom mase, što navodi na konstataciju da obrada u rastvoru NaOH mešavine PES/pamuk može biti delotvorna prilikom obrade radi poboljšanja rešenja bojenja. Postojanost boja prilikom alkalizovanih uzoraka (tabela 48) imaju karakteristične vrednosti za direktnu boju, jer se boja izmenjuje sa reaktivnim vlaknima poboljšanim mehanizmom - vodotopljivom i hidrofobnim interakcijama (-OH) vlakna.

5.4. JEDNOBANJSKO BOJENJE MEŠAVINA POLIESTAR/PRIRODNO VLAKNO JEDNOM BOJOM

5.4.1. JEDNOBANJSKO BOJENJE ALKALIZOVANE MEŠAVINE PES/PAMUK DIREKTNOM BOJOM

Uzorci tkanina od 100% poliestra i 100% pamuka obrađivani su u jednom rastvoru NaOH pod uslovima koji su primenjeni za poliestarsku tkaninu, a zatim bojeni simultano u rastvoru boja za prirodna vlakna (maseni odnos 50:50). Takođe je izvršena alkalizacija i bojenje fabričke mešavine PES/pamuk.

Alkalizacijom poliestarsko-pamučne mešavine poboljšavaju se sorpcione performanse obeju komponenti tako što se u strukturi poliestra inkorporiraju hidrofilne grupe sa kiseonikom a pamuk se mercerizuje.

U tabelama 45 i 46 prikazane su razlike u boji (C.I. Direct Red 80) alkalizovanih uzoraka poliestra i pamuka, respektivno. Alkalizovani uzorci poliestra tamniji su i hromatičniji u odnosu na standardni-netretirani uzorak. Intenzitet boje na modifikovanim uzorcima ima veće vrednosti od 50-72%, pri čemu uzorci različitog gubitka mase imaju približno povećanje intenziteta boje. Zapaženi trend u korelaciji je sa analizom za novonastale polarne grupe na modifikovanim uzorcima, prema kojoj sadržaj grupa nije proporcionalan gubitku mase.

Alkalizovani (mercerizovani) uzorci pamučne tkanine imaju povećanu sposobnost apsorpcije direktne boje od 15-25%, kao rezultat promena u nadmolekularnoj strukturi i površinskoj topografiji vlakna tokom vruće alkalne obrade.

Rezultati bojenja alkalizovane fabričke mešavine za industrijsku praksu su najvažniji i prikazani su u tabeli 47. U poređenju sa standardom probni uzorci su tamniji ($-\Delta L^*$), više zeleni ($-\Delta a^*$) i više plavi ($-\Delta b^*$), što je bio trend i na tkaninama od 100% poliestra. Kod nekih uzoraka promene u svetlini tkanine mešovitog sastava brojčano su približno jednake zbiru promena na pojedinačnim komponentama. Procenat povećanja intenziteta boje (slika 114) iznosi maksimalno 28% i postignut je na uzorku sa minimalnim gubitkom mase, što navodi na konstataciju da obrada u rastvoru NaOH mešavine PES/pamuk može biti delotvoran proces obrade radi poboljšanja osobina bojenja. Postojanosti boje predhodno alkalizovanih uzoraka (tabela 48) imaju karakteristične vrednosti za direktnu boju, jer je boja fiksirana za tekstilna vlakna uobičajnim mehanizmom - vodoničnom vezom i hidrofobnim interakcijama boja-vlakno.

Tabela 45. Rezultati simultanog bojenja C.I. Direct Red 80 poliestra obrađenog rastvorom alkalije

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| A1pes | -1,67 | 2,69 | -0,79 | 1,96 | 2,00 | 3,26 | 0,058 |
| A3pes | -1,67 | 2,10 | -0,41 | 1,33 | 1,67 | 2,71 | 0,062 |
| A5pes | -2,14 | 2,29 | -0,49 | 1,51 | 1,79 | 3,17 | 0,067 |
| A6pes | -1,48 | 2,17 | -0,48 | 1,44 | 1,70 | 2,67 | 0,060 |
| A8pes | -1,54 | 2,49 | -0,59 | 1,69 | 1,92 | 2,99 | 0,061 |
| A10pes | -1,92 | 2,83 | -0,74 | 1,99 | 2,14 | 3,50 | 0,066 |
| | | | | | | 0 PES | 0,039 |

Tabela 46. Rezultati simultanog bojenja C.I. Direct Red 80 pamuka obrađenog rastvorom alkalije

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| A1pam | -5,79 | -12,16 | -8,24 | -13,38 | -6,08 | 15,79 | 10,36 |
| A3pam | -5,42 | -10,39 | -6,63 | -11,43 | -4,62 | 13,47 | 11,06 |
| A5pam | -5,17 | -10,69 | -7,65 | -11,85 | -5,69 | 14,12 | 10,24 |
| A6pam | -5,14 | -9,74 | -5,63 | -10,64 | -3,67 | 12,37 | 10,68 |
| A8pam | -6,96 | -13,60 | -9,24 | -14,90 | -6,95 | 17,86 | 10,77 |
| A10pam | -5,16 | -10,32 | -6,36 | -11,31 | -4,35 | 13,17 | 10,36 |
| | | | | | | 0 PAM | 8,88 |

Tabela 47. Rezultati bojenja C.I. Direct Red 80 fabričke mešavine PES/PAM obrađene rastvorom alkalije

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------|
| A1pes/pam | -4,46 | -10,53 | -6,69 | -8,76 | -8,89 | 13,25 | 2,62 |
| A3pes/pam | -7,72 | -9,34 | 6,16 | -7,80 | -8,02 | 13,59 | 3,00 |
| A5pes/pam | -5,96 | -11,41 | -7,84 | -9,18 | -10,36 | 15,07 | 2,75 |
| A6pes/pam | -7,61 | -10,60 | -6,53 | -8,87 | -8,73 | 14,59 | 2,92 |
| A8pes/pam | -8,11 | -10,73 | -6,20 | -9,10 | -8,41 | 14,81 | 2,97 |
| A10pes/pam | -7,89 | -12,13 | -7,12 | -10,11 | -9,78 | 16,13 | 2,86 |
| | | | | | | 0 pes/pam | 2,35 |

Tabela 48. Postojanosti C. I. Direct Red 80 uzorcima obrađenim rastvorom alkalije

| Uzorak | Postojanosti | | |
|------------|--------------|--------------|--------------|
| | Pranje | Trenje- suvo | Trenje-mokro |
| 0 pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| A1pes | 3-4 | 4-5 | 4 |
| A3pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| A5pes | 4 | 4-5 | 4-5 |
| A6pes | 4 | 4-5 | 4-5 |
| A8pes | 3-4 | 4 | 4-5 |
| A10pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| 0 pam | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| A1pam | 4 | 5 | 4-5 |
| A3pam | 4 | 5 | 4 |
| A5pam | 4 | 5 | 4-5 |
| A6pam | 4 | 5 | 4-5 |
| A8pam | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| A10pam | 4 | 5 | 4-5 |
| 0 pes/pam | 4 | 5 | 4-5 |
| A1pes/pam | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| A3pes/pam | 3 | 5 | 4-5 |
| A5pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 |
| A6pes/pam | 3 | 5 | 4-5 |
| A8pes/pam | 3 | 5 | 4 |
| A10pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 |



Slika 114. Povećanje intenziteta C. I. Direct Red 80 na fabričkoj mešavini PES/PAM obrađenoj rastvorom alkalije

5.4.2. JEDNOBANJSKO BOJENJE ALKALIZOVANE I HITOZANOM OBRADENE MEŠAVINE PES/PAMUK DIREKTNOM BOJOM

Hitozan kao biorazgradljivi polimer sa mnoštvo funkcionalnih grupa sve više se izučava kao efikasan sorbent za tekstilne boje radi boljeg iskorišćenja tehnoloških rastvora i zaštite vodotokova. Aktivacija površine tekstilnih vlakana predobradama koje stvaraju aktivne funkcionalne grupe u površinskom sloju može da pogoduje deponovanju većih količina hitozana na tekstilnim površinama, i da dodatno poveća iskorišćenost boja iz kupatila za bojenje.

U tabelama 49-51 date vrednosti za razliku u boji (C.I. Direct Red 80) uzoraka tkanina koje su nakon hidrolize rastvorom NaOH (oznake A1-A10) obrađene rastvorom hitozana koncentracije 5 g/dm^3 (oznaka uzoraka u tabelama i slikama H5).

Na uzorcima poliestarske tkanine zapaža se dramatično povećanje intenziteta boje (K/S vrednost) od 32-45 puta, kao i ukupne razlike u boji ΔE^* . Takođe se mogu primetiti pozitivne vrednosti za razliku hromatičnosti ΔC^* i negativne vrednosti za razliku u svetlini ΔL^* . Prema K/S vrednostima može se konstatovati da je kod hibridno obrađenih uzoraka sadržaj boje značajno veći u odnosu na izolovane obrade posebno na poliestru, što povećava njegovu konkurentnu moć apsorpcije direktne boje u režimu simultanog bojenja sa pamukom. Iako je učinak povećanog intenziteta kooperativan, čini se da su polarne grupe hidrolizovanog poliestra uslovile veću adsorpciju hitozana na tkaninama i samim tim i veću adsorpciju direktne boje. Pamučna tkanina nakon obrade u vrućem rastvoru NaOH i rastvoru hitozana takođe ima veću sposobnost bojenja direktnom bojom u iznosu od 27-40%. Pošto direktne boje imaju afinitet za pamuk stepen zasićenosti nemodifikovanih tkanina je relativno visok i naknadne aplikacije ne mogu multiplicirati sadržaj boje u vlaknu, kakav je slučaj sa poliestrom. Upravo "nesimetrično" povećanje intenziteta direktne boje na poliestru i pamuku značajno balansira predhodno prevelike razlike u intenzitetu boje, radi izbegavanja dvobojnoti na fabričkoj mešavini.

Na hibridno tretiranoj tkanini mešovito sastava postignuti su značajni rezultati u pogledu iskorišćenosti direktne boje (slika 115). Svi tretirani uzorci imaju minimalne razlike u tonu boje ΔH^* , ali značajne razlike u svetlini ΔL^* i intenzitetu boje K/S. Procenat povećanja intenziteta boje od 30-78% potvrđuje delotvornost kombinovane obrade na poliestarsko-pamučnim tkaninama sa mogućnošću "ton u ton" bojenja komponenata i postizanjem standarnih postojanosti (tabela 52).

Tabela 49. Rezultati simultanog bojenja C.I. Direct Red 80 poliestra obrađenog rastvorom alkalije i hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| A1H5pes | -27,23 | 23,34 | 8,05 | 13,88 | 20,42 | 36,75 | 1,27 |
| A3H5pes | -30,27 | 27,06 | 9,34 | 17,19 | 22,89 | 41,66 | 1,72 |
| A5H5pes | -29,00 | 24,13 | 9,02 | 14,4 | 21,36 | 38,79 | 1,46 |
| A6H5pes | -31,16 | 26,82 | 8,96 | 17,04 | 22,57 | 42,08 | 1,80 |
| A8H5pes | -30,30 | 26,35 | 9,64 | 16,44 | 22,74 | 41,30 | 1,69 |
| A10H5pes | -31,15 | 25,48 | 9,32 | 15,65 | 22,16 | 41,31 | 1,75 |
| | | | | | | 0 PES | 0,039 |

Tabela 50. Rezultati simultanog bojenja C.I. Direct Red 80 pamuka obrađenog rastvorom alkalije i hitozanom

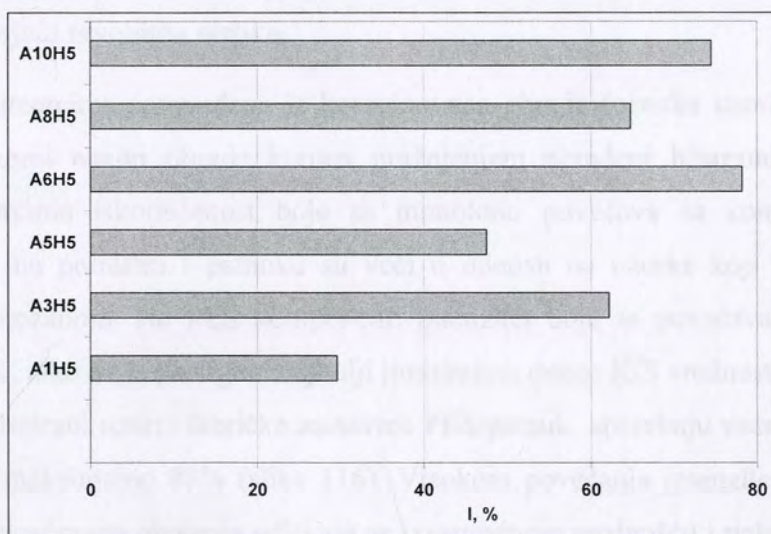
| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| A1H5pam | -2,92 | -3,46 | 1,61 | -2,96 | 2,41 | 4,80 | 11,79 |
| A3H5pam | -3,82 | -3,36 | 1,74 | -2,83 | 2,52 | 5,38 | 12,47 |
| A5H5pam | -2,80 | -3,23 | 1,40 | -2,79 | 2,14 | 4,50 | 11,25 |
| A6H5pam | -2,75 | -2,49 | -2,24 | -1,85 | 2,79 | 4,33 | 11,50 |
| A8H5pam | -2,73 | -2,29 | 2,30 | -1,65 | 2,80 | 4,24 | 11,82 |
| A10H5pam | -2,91 | -3,41 | 0,90 | -3,09 | 1,69 | 4,57 | 12,01 |
| | | | | | | 0 PAM | 8,88 |

Tabela 51. Rezultati bojenja C.I. Direct Red 80 fabričke mešavine pes/pam obrađene rastvorom alkalije i hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------|
| A1H5pes/pam | -3,78 | -1,65 | 1,34 | -1,79 | 1,14 | 4,33 | 3,04 |
| A3H5pes/pam | -7,76 | -1,94 | 2,36 | -2,17 | 2,15 | 8,34 | 3,81 |
| A5H5pes/pam | -7,11 | -3,85 | 0,52 | -3,88 | 0,03 | 8,10 | 3,47 |
| A6H5pes/pam | -8,49 | 0,07 | 3,91 | -0,27 | 3,90 | 9,34 | 4,19 |
| A8H5pes/pam | -8,48 | -2,73 | 1,52 | -2,89 | 1,19 | 9,04 | 3,87 |
| A10H5pes/pam | -8,24 | -0,50 | 3,88 | -0,80 | 3,82 | 9,12 | 4,1 |
| | | | | | | 0 PES/PAM | 2,35 |

Tabela 52. Postojanosti C. I. Direct Red 80 na tkaninama obrađenim rastvorom alkalije i hitozanom

| Uzorak | Postojanosti | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| | Pranje | Trenje- suvo | Trenje-mokro |
| 0 pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| A1H5pes | 3-4 | 4-5 | 4 |
| A3H5pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| A5H5pes | 4 | 4-5 | 4-5 |
| A6H5pes | 4 | 4-5 | 4-5 |
| A8H5pes | 3-4 | 4 | 4-5 |
| A10H5pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| 0 pam | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| A1H5pam | 4 | 5 | 4-5 |
| A3H5pam | 3-4 | 5 | 4 |
| A5H5pam | 4 | 4-5 | 4-5 |
| A6H5pam | 4 | 5 | 4-5 |
| A8H5pam | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| A10H5pam | 4 | 5 | 4-5 |
| 0 pes/pam | 4 | 5 | 4-5 |
| A1H5pes/pam | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| A3H5pes/pam | 3 | 5 | 4 |
| A5H5pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 |
| A6H5pes/pam | 3- | 4-5 | 4-5 |
| A8H5pes/pam | 3 | 4-5 | 4 |
| A10H5pes/pam | 3-4 | 5 | 4 |



Slika 115. Povećanje intenziteta direktne boje na fabričkoj mešavini PES/PAM obrađenoj rastvorom alkalije i hitozanom

5.4.3. JEDNOBANJSKO BOJENJE MEŠAVINE PES/PAMUK DIREKTNOM BOJOM NAKON OBRADJE KORONA PRAŽNENJEM I HITOZANOM

Uticao obrade korona pražnjenjem (40 s, oznaka uzorka K) i hitozanom (1, 5 i 10 g/dm³ - oznake H1, H5 i H10, u tabelama i slikama) na nijansu i intenzitet direktne boje na uzorcima poliestarske, pamučne i tkanine mešovitog sastava prikazan je u tabelama 53-55 i na slici 116. U tabeli 56 prikazane su postojanosti boje.

Uzorci poliestarske i pamučne tkanine obrađeni korona pražnjenjem a zatim simultano bojeni imaju poboljšana svojstva bojenja direktnom bojom, jer je na poliestarskom uzorku intenzitet boje veći za 67% i na pamučnoj 30%. Uprkos povećanoj apsorpciji boje poliestarske tkanine, razlike u intenzitetu boje između vlakana ostaju značajne.

Poliestarska tkanina obrađivana hitozanom rapidno više iscrpljuje direktnu boju, tako da su vrednosti K/S veće za 15-40 puta u odnosu na netretirani uzorak. U svim komponentama boje, shodno većem intenzitetu, zabeležene su velike vrednosti za razliku u boji, uključujući i ukupnu razliku u boji ΔE . Intenzitet boje povećava se sa povećanjem koncentracije hitozana rastvora za obradu, i može se pripisati stvorenim slojevima hitozana na površini poliestra. Na pamučnoj komponenti povećanje intenziteta boje iznosi 33-50%, proporcionalno sa rastućom koncentracijom hitozana. Nakon obrade hitozanom konkurentna moć poliestra u odnosu na pamuk se poboljšava, značajno smanjujući prvobitnu razliku.

Na određenim uzorcima sprovedena je kombinovana obrada (oznake uzorka KH₁, KH₅ i KH₁₀) tako što su uzorci nakon obrade korona pražnjenjem obrađeni hitozanom. Na kombinovano obrađenim uzorcima iskorišćenost boje se monotono povećava sa koncentracijom hitozana. Intenziteti boje na poliestru i pamuku su veći u odnosu na uzorke koji su tretirani isključivo plazmom ili hitozanom. Na PES komponenti intenzitet boje se povećava od 23-47 puta, a na pamuku 40-53%, tako da je postignut najbolji limitirajući odnos K/S vrednosti pamuk/PES oko 7.

Kombinovano tretirani uzorci fabričke mešavine PES/pamuk apsorbuju veće količinu boje tako da povećanje K/S maksimalno 88% (slika 116). Visokom povećanju intenziteta boje doprinose obe komponente, a postignuta obojenja odlikuju se izvanrednom egalnošću i uglavnom nepromenjenim nivoima postojanosti (tabela 56), osim kod uzoraka sa najvećom koncentracijom hitozana kao posledica njegovog nagomilavanja u površinskom sloju obrađivanog materijala, u kome je na kraju bojenja verovatno deo boje uskladišten.

Tabela 53. Razlike u boji i intenzitet C. I. Direct Red 80 na poliestarskim tkaninama obrađenim korona pražnjenjem i hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| Kpes | -1,96 | 2,30 | -0,49 | 1,50 | 1,80 | 3,06 | 0,065 |
| H1pes | -17,14 | 22,60 | 3,65 | 14,65 | 17,59 | 28,60 | 0,620 |
| H5pes | -25,18 | 29,43 | 8,79 | 19,62 | 23,63 | 39,72 | 1,328 |
| H10pes | -28,32 | 30,50 | 11,44 | 20,21 | 25,54 | 43,16 | 1,67 |
| KH1pes | -23,14 | 21,56 | 1,33 | 14,72 | 15,82 | 31,65 | 0,922 |
| KH5pes | -29,99 | 27,35 | 10,40 | 17,27 | 23,62 | 41,90 | 1,709 |
| KH10pes | -30,47 | 29,71 | 11,89 | 19,37 | 25,47 | 44,19 | 1,877 |
| | | | | | | 0 PES | 0,039 |

Tabela 54. Razlike u boji i intenzitet C. I. Direct Red 80 na pamučnim tkaninama obrađenim korona pražnjenjem i hitozanom

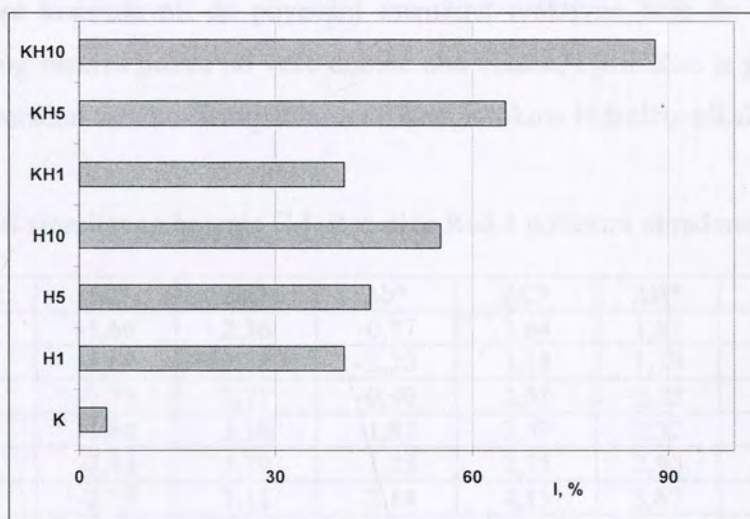
| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| Kpam | -1,99 | -3,92 | -0,25 | -3,87 | 0,65 | 4,40 | 11,55 |
| H1pam | -1,42 | -0,58 | 1,82 | -0,12 | 1,91 | 2,38 | 11,81 |
| H5pam | -1,78 | -0,45 | 4,63 | 0,78 | 4,58 | 4,98 | 12,46 |
| H10pes | -2,31 | -0,36 | 3,36 | 0,50 | 3,34 | 4,09 | 13,30 |
| KH1pam | -2,85 | -3,68 | 1,52 | -3,19 | 2,38 | 4,89 | 12,42 |
| KH5pam | -3,90 | -6,41 | -3,13 | -6,92 | -1,72 | 8,13 | 13,34 |
| KH10pam | -3,91 | -7,82 | -5,27 | -8,68 | -3,68 | 10,21 | 13,55 |
| | | | | | | 0 PAM | 8,88 |

Tabela 55. Razlike u boji C. I. Direct Red 80 na fabričkoj mešavini PES/PAM obrađenoj korona pražnjenjem i hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------|
| Kpes/pam | -3,60 | -3,12 | -3,06 | 4,12 | 3,09 | 4,71 | 2,45 |
| H1pes/pam | -3,73 | 2,50 | 5,36 | 2,13 | 5,52 | 7,00 | 3,30 |
| H5pes/pam | -4,29 | 1,34 | 3,85 | 1,01 | 3,95 | 5,92 | 3,39 |
| H10pes/pam | -4,33 | 2,95 | 6,92 | 2,59 | 7,06 | 8,68 | 3,65 |
| KH1pes/pam | -6,22 | -8,59 | -3,87 | -7,72 | -5,40 | 11,29 | 3,30 |
| KH5pes/pam | -9,03 | -4,83 | 1,65 | -4,99 | 1,08 | 10,37 | 3,88 |
| KH10pes/pam | -10,50 | -3,75 | 4,22 | -4,09 | 3,89 | 11,92 | 4,42 |
| | | | | | | 0 PES/PAM | 2,35 |

Tabela 56. Postojanosti C. I. Direct Red 80 na tkaninama obrađenim korona pražnjenjem i hitozanom

| Uzorak | Postojanosti | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| | Pranje | Trenje- suvo | Trenje-mokro |
| 0 pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| Kpes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| H1pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| H5pes | 4 | 4-5 | 4-5 |
| H10pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| KH1pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| KH5pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| KH10pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| 0 pam | 4 | 5 | 4-5 |
| Kpam | 4 | 5 | 4-5 |
| H1pam | 4 | 5 | 4-5 |
| H5pam | 4 | 5 | 4-5 |
| H10pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| KH1pam | 4 | 5 | 4-5 |
| KH5pam | 4 | 5 | 4-5 |
| KH10pam | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| 0 pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 |
| Kpes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 |
| H1pes/pam | 3 | 5 | 4-5 |
| H5pes/pam | 3 | 5 | 4-5 |
| H10pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 |
| KH1pes/pam | 3 | 5 | 4-5 |
| KH5pes/pam | 3 | 5 | 4 |
| KH10 pes/pam | 3 | 5 | 4 |



Slika 116. Povećanje intenziteta C. I. Direct Red 80 na fabričkoj mešavini PES/PAM obrađenoj korona pražnjenjem i hitozanom

5.4.4. JEDNOBANJSKO BOJENJE ALKALIZOVANE MEŠAVINE PES/PAMUK REAKTIVNOM BOJOM

Reaktivne boje su najvažnija grupa za bojenje celuloznih vlakana i njihova sposobnost hemijskog reagovanja sa vlaknima odvaja ih od ostalih klasa boja. Važnost primene jedne klase boja za bojenje pamučno-poliestarskih tkanina sa sposobnošću fiksiranja kovalentnom vezom ogleda se i u proučavanju mogućnosti sinteze i primene reaktivnih disperznih boja, i u novije vreme i disperznih boja koje sadrže reaktivnu grupu²⁵⁶.

Obrada poliestarsko-pamučnih tkanina u rastvoru NaOH može da ima dvostruko svrhu: poliestarskom vlaknu poboljšava opip i hidrofilne karakteristike i mercerizuje pamuk. Time se u oba vlakna poboljšavaju uslovi za apsorpciju reaktivnih boja sa mogućnošću kovalentnog fiksiranja preko novoformiranih hidroksilnih grupa.

U tabelama 57-59 prikazane su vrednosti za razliku u boji C.I. Reactive Red 3 alkalizovanih uzoraka poliestra, pamuka i mešavine poliestar/pamuk. Hidrolizovane poliestarske tkanine su tamnije ($-\Delta L^*$) i hromatičnije ($+\Delta C^*$) i intenzitet boje je veći od 64 do 143% u odnosu na netretirani uzorak. Kod modifikovanih uzoraka stepen fiksiranja F i postojanosti odgovaraju standardnim vrednostim za MCT reaktivnu boju (tabela 60), što ukazuje na stabilnost veze boja-vlakno.

Na alkalizovanim uzorcima pamučne tkanine zapažen je takođe trend poboljšanja osobina bojenja, jer je iscrpljenje veće od 21-28%, bez pogoršanja stepena fiksiranja ili postojanosti boje. Kao kod direktne boje i kod sistema reaktivnog bojenja sposobnost konkurentnog bojenja poliestra se povećava i može se konstatovati da povećani intenzitet reaktivne boje do 25% (slika 117) na tkaninama mešovito sastava potiče od veće dubine oba vlakna, i približan je povećanju intenziteta direktne boje, kao rezultat fizičko-hemijskih modifikacija tokom hidrolize alkalijom.

Tabela 57. Rezultati simultanog bojenja C.I. Reactive Red 3 poliestra obrađenog rastvorom alkalije

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| A1pes | -1,66 | 2,36 | -0,77 | 1,64 | 1,87 | 2,99 | 0,046 |
| A3pes | -1,69 | 2,88 | -2,20 | 3,15 | 1,79 | 4,00 | 0,048 |
| A5pes | -1,70 | 2,77 | -0,99 | 2,01 | 2,15 | 3,40 | 0,047 |
| A6pes | -1,84 | 3,36 | -1,87 | 3,07 | 2,32 | 4,26 | 0,050 |
| A8pes | -2,44 | 3,79 | -1,28 | 2,75 | 2,90 | 4,68 | 0,056 |
| A10pes | -3,15 | 5,11 | -2,14 | 4,15 | 3,67 | 6,38 | 0,068 |
| | | | | | | 0 PES | 0,028 |

Tabela 58. Rezultati simultanog bojenja C.I. Reactive Red 3 pamuka obrađenog rastvorom alkalije

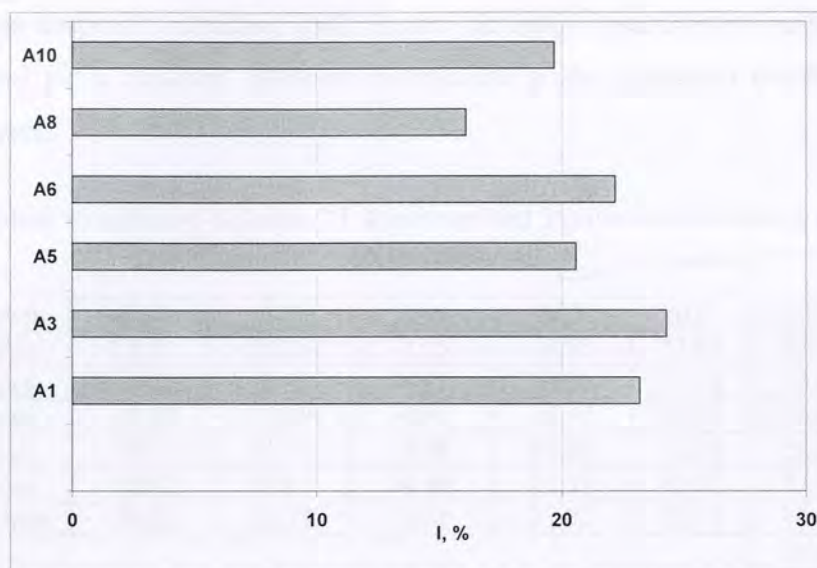
| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------|
| A1pam | -4,50 | 1,73 | 0,54 | -1,81 | 0,00 | 4,85 | 3,61 |
| A3pam | -4,38 | -3,34 | -0,49 | -3,02 | -1,51 | 5,53 | 3,45 |
| A5pam | -3,50 | -3,51 | -0,06 | -3,32 | -1,14 | 4,96 | 3,23 |
| A6pam | -3,94 | -2,57 | -0,43 | -2,31 | -1,20 | 4,72 | 3,42 |
| A8pam | -4,75 | -3,00 | -0,44 | -2,72 | -1,34 | 5,63 | 3,56 |
| A10pam | -3,88 | -2,46 | 0,54 | -2,51 | -0,22 | 4,63 | 3,2 |
| | | | | | | 0PAM | 2,81 |

Tabela 59. Rezultati bojenja C.I. Reactive Red 3 fabričke mešavine PES/PAM obrađene rastvorom alkalije

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| A1pes/pam | -2,82 | 0,81 | 0,34 | 0,53 | 0,70 | 2,95 | 0,88 |
| A3pes/pam | -3,41 | -0,03 | 0,01 | -0,02 | -0,02 | 3,41 | 0,88 |
| A5pes/pam | -2,89 | -0,38 | 0,07 | -0,36 | -0,13 | 2,92 | 0,86 |
| A6pes/pam | -2,89 | 0,23 | 0,06 | 0,16 | 0,17 | 2,90 | 0,87 |
| A8pes/pam | -2,17 | 0,32 | 1,00 | -0,23 | 1,03 | 2,42 | 0,83 |
| A10pes/pam | -2,64 | 0,31 | 0,45 | 0,04 | 0,54 | 2,70 | 0,85 |
| | | | | | | 0 PES/PAM | 0,712 |

Tabela 60. Postojanosti C. I. Reactive Red 3 na uzorcima obrađenim rastvorom alkalije

| Uzorak | Postojanosti | | | Stepen fiksiranja F |
|-----------------|--------------|-------------|--------------|---------------------|
| | Pranje | Trenje-suvo | Trenje-mokro | |
| 0 pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.78 |
| A1pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.77 |
| A3pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.78 |
| A5pes | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.77 |
| A6pes | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.81 |
| A8pes | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.79 |
| A10pes | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.76 |
| 0 pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.83 |
| A1pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| A3pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.80 |
| A5pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| A6pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.80 |
| A8pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.79 |
| A10pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.78 |
| 0pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 | 0.83 |
| A1pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| A3pes/pam | 3-4 | 5 | 4 | 0.80 |
| A5pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 | 0.80 |
| A6pes/pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| A8pes/pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.82 |
| A10pes/pam | 3-4 | 5 | 4 | 0.80 |



Slika 117. Povećanje intenziteta C.I. Reactive Red 3 na fabričkoj mešavini PES/PAM obrađenoj rastvorom alkalije

5.4.5. JEDNOBANJSKO BOJENJE ALKALIZOVANE I HITIZANOM OBRADENE MEŠAVINE PES/PAMUK REAKTIVNOM BOJOM

Povećanje intenziteta boje na tekstilnim vlaknima moguće je samo povećanjem grupa sposobnih za adsorpciju boje, što se postiže hemijskom modifikacijom vlaknastog polimera ili deponovanjem hemijskih jedinjenja sa kapacitetom vezivanja boja. Hibridni tretmani koji kombinuju dva navedena načina potencijalno su najdelotvorniji za poboljšano iskorišćenje boja iz rastvora.

Na uzorcima kombinovano obrađene poliestarske tkanine (alkalizacija i obrada rastvorom hitozana 5 g/dm^3) količina C.I. Reactive Red 3 dramatično se povećava tako da su izmerene velike razlike u komponentama boje u odnosu na prvobitni uzorak, dok je intenzitet boje povećan 18–22 puta (tabela 61). Uzorci pamučne tkanine koji su bojani u istom rastvoru sa poliestarskom tkaninom takođe imaju veći kapacitet apsorpcije i fiksiranja reaktivne boje (tabela 62 i 64), tako da je iskorišćenje veće i do 65%. Može se konstatovati da inkorporirane hidroksilne grupe u strukturu poliestra alkalizacijom i hidroksilne grupe nataloženog hitozana predstavljaju funkcionalne grupe za koje se fiksira reaktivna boja, i u tom pogledu kapaciteti poliestra su višestruko povećani i značajno "nivelišu" nijansu poliestra prema pamuku.

U tabeli 63 prikazane su razlike u boji a na slici 118 procenat povećanja intenziteta reaktivne boje na tkanini mešovito sastava. Povećanje intenziteta boje iznosi od 70-105%, i značajno je sa aspekta ekonomije i ekologije, jer se većim iskorišćenjem boje iz tehnološkog rastvora smanjuje

zaostala boja koja dospeva u otpadnoj vodi. Stepen fiksiranja i postojanosti reaktivne boje (tabela 64) nisu smanjeni jer u alkalnim uslovima hidroksilne grupe celuloze i hitozana fiksiraju boju kovalentnom vezom.

Tabela 61. Rezultati simultanog bojenja C.I. Reactive Red 3 poliestra obrađenog rastvorom alkalije i hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| A1H5pes | -18,51 | 20,18 | -4,75 | 16,13 | 13,03 | 27,79 | 0,52 |
| A3H5pes | -18,21 | 19,88 | -4,91 | 16,00 | 12,78 | 27,40 | 0,51 |
| A5H5pes | -18,55 | 20,49 | -4,91 | 16,47 | 13,14 | 28,07 | 0,53 |
| A6H5pes | -19,55 | 21,11 | -4,98 | 16,99 | 13,47 | 29,20 | 0,57 |
| A8H5pes | -18,02 | 19,63 | -4,46 | 15,52 | 12,82 | 27,02 | 0,50 |
| A10H5pes | -20,32 | 22,27 | -5,01 | 17,92 | 14,13 | 30,55 | 0,63 |
| | | | | | | 0PES | 0,028 |

Tabela 62. Rezultati simultanog bojenja C.I. Reactive Red 3 pamuka obrađenog rastvorom alkalije i hitozanom

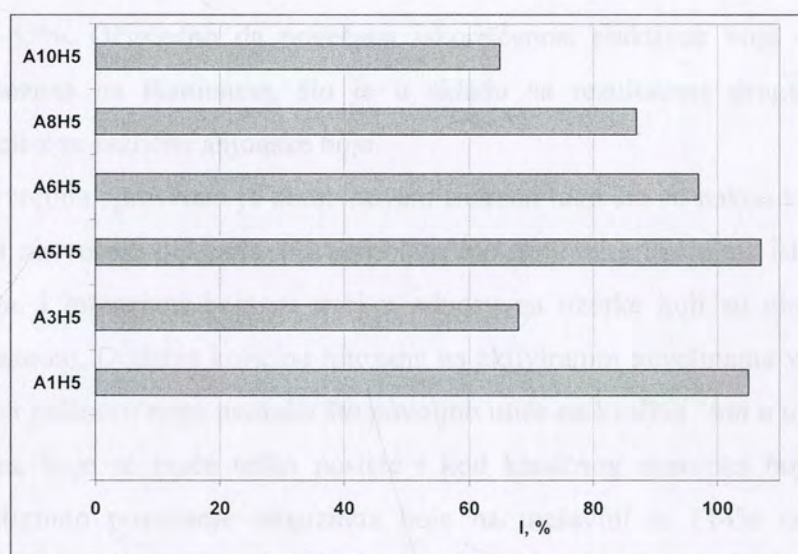
| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| A1H5pam | -4,29 | -1,38 | 2,77 | -2,09 | 2,28 | 5,29 | 3,65 |
| A3H5pam | -4,76 | 1,96 | 3,14 | 1,06 | 3,55 | 6,03 | 4,16 |
| A5H5pam | -2,61 | -1,13 | 1,77 | -1,59 | 1,38 | 3,27 | 3,34 |
| A6H5pam | -6,01 | 2,72 | 3,55 | 1,70 | 4,14 | 7,49 | 4,63 |
| A8H5pam | -3,55 | -0,83 | 1,70 | -1,28 | 1,39 | 3,89 | 3,56 |
| A10 H5pam | -2,58 | -2,05 | 1,39 | -2,36 | 0,73 | 3,47 | 3,22 |
| | | | | | | 0PAM | 2,806 |

Tabela 63. Rezultati bojenja C.I. Reactive Red 3 fabričke mešavine PES/PAM obrađene rastvorom alkalije i hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| A1H5pes/pam | -9,17 | 4,52 | 2,10 | 3,01 | 3,98 | 10,44 | 1,46 |
| A3H5pes/pam | -7,33 | 1,28 | 1,67 | 0,30 | 2,08 | 7,63 | 1,19 |
| A5H5pes/pam | -9,45 | 4,32 | 1,69 | 3,00 | 3,53 | 10,53 | 1,47 |
| A6H5pes/pam | -9,01 | 2,93 | 1,96 | 1,64 | 3,12 | 9,68 | 1,40 |
| A8H5pes/pam | -8,34 | 2,83 | 2,60 | 1,27 | 3,63 | 9,19 | 1,33 |
| A10H5 pes/pam | -7,12 | 1,24 | 1,50 | 0,35 | 1,92 | 7,38 | 1,18 |
| | | | | | | 0 PES/PAM | 0,712 |

Tabela 64. Postojanosti C. I. Reactive Red 3 na tkaninama obrađenim rastvorom alkalije i hitozanom

| Uzorak | Postojanosti | | | Stepen fiksiranja F |
|-----------------|--------------|-------------|--------------|---------------------|
| | Pranje | Trenje-suvo | Trenje-mokro | |
| 0 pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.78 |
| A1pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.77 |
| A3pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.78 |
| A5pes | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.77 |
| A6pes | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.81 |
| A8pes | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.78 |
| A10pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.77 |
| 0 pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.83 |
| A1pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| A3pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.80 |
| A5pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.79 |
| A6pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.80 |
| A8pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.80 |
| A10pam | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.79 |
| 0pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 | 0.83 |
| A1pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| A3pes/pam | 3-4 | 5 | 4 | 0.80 |
| A5pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 | 0.80 |
| A6pes/pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| A8pes/pam | 4 | 5 | 4 | 0.80 |
| A10pes/pam | 3 | 4-5 | 4 | 0.79 |



Slika 118. Povećanje intenziteta C. I. Reactive Red 3 na fabričkoj mešavini PES/PAM obrađenoj rastvorom alkalije i hitozanom

5.4.6. JEDNOBANJSKO BOJENJE MEŠAVINE PES/PAMUK REAKTIVNOM BOJOM NAKON OBRADJE KORONA PRAŽNENJEM I HITOZANOM

Kao što je ranije prikazano obrada tekstilnih vlakana korona pražnjenjem modifikuje površinu vlakana tako što stvara riseve na površini i depolimerizacione produkte koji sadrže funkcionalne grupe sa kiseonikom i afinitetom za boje za tekstil.

Promene u boji na ispitivanim tkaninama u odnosu na odgovarajuće referentne uzorke prikazane su u tabelama 65-67. Predhodno obrađeni uzorci poliestarske i pamučne tkanine korona pražnjenjem imaju poboljšana svojstva bojenja jer je na PES tkanini intenzitet reaktivne boje veći za 7,1%, a na pamučnoj za 6,3%. Poboljšana svojstva bojenja vlakana doprinela su da tkanina mešovitog sastava bude tamnija, hromatičnija i ima K/S vrednost veću za 8%. Povećano upijanje boje uzoraka koji su tretirani plazmom rezultat je ugradnje novih polarnih grupa u tankom površinskom sloju vlakana i promena u topografiji, jer je dokazano da topografija plazmom obrađenih uzoraka tokom bojenja ostaje nepromenjena¹⁶⁶.

Uzorci PES tkanine koji su obrađivani u rastvoru hitozana imaju enormno povećanje sposobnosti bojenja reaktivnom bojom jer je intenzitet boje veći za 3-18 puta i progresivno se povećava sa rastućom koncentracijom deponovanog hitozana. I na pamučnoj tkanini takođe se monotono povećava intenzitet u opsegu 9,6-16,5% kao i razlika u boji. Na isti način predhodno obrađena tkanina mešovitog sastava kada se pod identičnim uslovima oboji reaktivnom bojom promene u komponentama boje slede zapaženi trend na monokomponentnim tkaninama tako da je intenzitet boje veći za 16-55%. Očigledno da povećana iskorišćenost reaktivne boje direktno zavisi od koncentracije hitozana na tkaninama, što je u skladu sa rezultatima drugih da hitozan ima apsorpcioni kapacitet za različite anjonske boje.

Na određenim uzorcima sproveden je kombinovani tretman tako što su nakon korona pražnjenjem uzorci obrađivani rastvorom hitozana. Na kombinovano tretiranim uzorcima iskorišćenost boje se dodatno povećava, i intenziteti boja su veći u odnosu na uzorke koji su obrađivani isključivo plazmom ili hitozanom. Dodatne količine hitozana na aktiviranim površinama vlakana povećavaju prinos boje više na poliustru nego pamuku što povoljno utiče na kvalitet "ton u ton" bojenja tkanina mešovitog sastava, koje se inače teško postiže i kod klasičnog postupka bojenja sa dve boje. Maksimalno postignuto povećanje intenziteta boje na mešavini je 114% (slika 119). Stepenu fiksiranja F i postojanosti reaktivne boje (tabela 68) imaju vrednosti karakteristične za boju MCT reaktivnom grupom. Kolebanja u fiksiranju i postojanosti boje prisutna na uzorcima obrađenim sa

najvećom koncentracijom hitozana posledica je nagomilovanja hitozana pretežno u površinskom sloju obrađivanog materijala i mogućnosti da deo boje nije uspostavio kovalentnu vezu sa bojenim materijalom.

Tabela 65. Razlike u boji i intenzitet C.I. Reactive Red 3 na poliesterskim tkaninama obrađenim korona pražnjenjem i hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| Kpes | 0,11 | 0,32 | -0,99 | 1,04 | -0,04 | 1,05 | 0,030 |
| H1pes | -5,98 | 8,46 | -3,53 | 7,15 | 5,74 | 10,95 | 0,117 |
| H5pes | -16,29 | 19,93 | -4,99 | 16,08 | 12,78 | 26,22 | 0,445 |
| H10pes | -18,17 | 23,19 | -3,79 | 17,94 | 15,17 | 27,98 | 0,528 |
| KH1pes | -7,08 | 7,85 | -1,70 | 5,31 | 6,03 | 10,71 | 0,133 |
| KH5pes | -17,58 | 21,62 | -4,21 | 16,93 | 14,10 | 28,18 | 0,512 |
| KH10pes | -20,19 | 21,38 | -3,63 | 16,38 | 14,21 | 30,29 | 0,638 |
| | | | | | | 0 PES | 0,028 |

Tabela 66. Razlike u boji i intenzitet C.I. Reactive Red 3 na pamučnim tkaninama obrađenim korona pražnjenjem i hitozanom

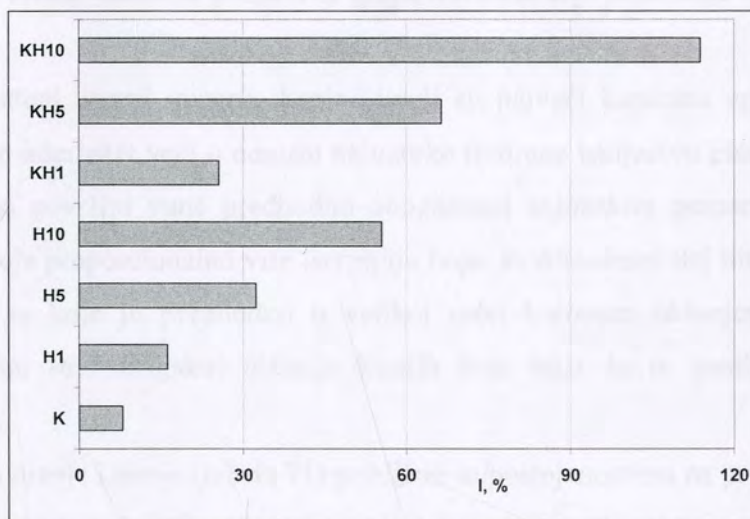
| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------|
| Kpam | 0,90 | -2,50 | 0,61 | -2,57 | -0,16 | 2,73 | 2,98 |
| H1pam | -1,71 | 1,13 | 1,33 | 0,71 | 1,60 | 2,44 | 3,07 |
| H5pam | -1,83 | -1,34 | 2,22 | -1,91 | 1,76 | 3,18 | 3,20 |
| H10pam | -2,45 | 0,39 | 2,14 | -0,22 | 2,17 | 3,28 | 3,30 |
| KH1pam | -1,77 | 0,05 | 1,14 | -0,28 | 1,10 | 2,10 | 3,37 |
| KH5pam | -4,16 | 1,57 | 3,05 | 0,70 | 3,36 | 5,39 | 3,94 |
| KH10pam | -5,92 | 2,26 | 4,00 | 1,15 | 4,44 | 7,49 | 4,53 |
| | | | | | | 0 PAM | 2,81 |

Tabela 67. Razlike u boji C. I. Reactive Red 3 na fabričkoj mešavini pes/pam obrađenoj korona pražnjenjem i hitozanom

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| K pes/pam | -0,88 | 0,50 | 0,61 | 0,13 | 0,77 | 1,18 | 0,77 |
| H1 pes/pam | -2,25 | -0,70 | 1,35 | -1,28 | 0,81 | 2,71 | 0,83 |
| H5 pes/pam | -3,79 | 0,76 | 1,58 | -0,12 | 1,75 | 4,18 | 0,94 |
| H10 pes/pam | -5,82 | 1,94 | 2,28 | 0,60 | 2,93 | 6,55 | 1,1 |
| KH1 pes/pam | -3,08 | 0,36 | 0,63 | 0,00 | 0,73 | 3,17 | 0,89 |
| KH5 pes/pam | -6,55 | 2,30 | 2,58 | 0,79 | 3,36 | 7,41 | 1,18 |
| KH10 pes/pam | -9,54 | 4,93 | 3,15 | 2,94 | 5,06 | 11,19 | 1,52 |
| | | | | | | 0 PES/PAM | 0,712 |

Tabela 68. Postojanosti C. I. Reactive Red 3 na uzorcima obrađenim korona pražnjenjem i hitozanom

| Uzorak | Postojanosti | | | Stepen fiksiranja F |
|------------------|--------------|-------------|--------------|---------------------|
| | Pranje | Trenje-suvo | Trenje-mokro | |
| 0 pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.78 |
| Kpes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.78 |
| H1pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.77 |
| H5pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.78 |
| H10pes | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.77 |
| KH1pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.80 |
| KH5pes | 3-4 | 4-5 | 4-5 | 0.81 |
| KH10pes | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.80 |
| 0 pam | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.76 |
| Kpam | 4 | 5 | 4-5 | 0.83 |
| H1pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| H5pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.82 |
| H10pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| KH1pam | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.80 |
| KH5pam | 4 | 5 | 4-5 | 0.80 |
| KH10pam | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.79 |
| 0 pes/pam | 4 | 4-5 | 4-5 | 0.78 |
| Kpes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 | 0.83 |
| H1pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| H5pes/pam | 3 | 5 | 4-5 | 0.82 |
| H10pes/pam | 3 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| KH1pes/pam | 3-4 | 5 | 4-5 | 0.80 |
| KH5pes/pam | 3 | 5 | 4-5 | 0.81 |
| KH10 pes/pam | 3 | 5 | 4 | 0.79 |



Slika 119. Povećanje intenziteta reaktivne boje na fabričkoj mešavini PES/PAM obrađenoj koronom i hitozanom

5.4.7. JEDNOBANJSKO BOJENJE MEŠAVINE PES/VUNA KISELOM BOJOM NAKON OBRADU KORONA PRAŽNENJEM I HITOZANOM

Modifikacija poliestra koronom povećava sadržaj hidrofilnih grupa u površinskom sloju, što se pozitivno odražava na adsorpciju polarnih supstanci, što je uzrokovalo povećanje iscrpljenja boje za 24% (tabela 69). Kada se poliestar tretira rastvorom hitozana stvaraju se dodatni kapaciteti za adsorpciju kisele boje na bazi jonskog privlačenja između protonizovanih grupa hitozana i anjona kisele boje. Procenat povećanja intenziteta boje linearno se povećava sa koncentracijom hitozana na poliestru i iznosi od 125-294%, i u poređenju sa direktnom i reaktivnom bojom znatno je manji. Hibridna obrada poliestarske tkanine marginalno je dodatno povećala prinos kisele boje, što odudara od postignutih rezultata sa direktnom i reaktivnom bojom i jasno sugeriše da je struktura boje faktor koji determiniše adsorpciju anjonske boje na modifikovanu poliestarku podlogu. Glomazni molekul direktne boje linearne strukture obezbeđuje najbolje "naleganje" boje na modifikovanu strukturu poliestra obloženu prirodnim polimerom. Kisela boja ima mali afinitet usled nedovoljno izraženih hidrofobnih interakcija što je uzrokovalo i nedovoljnu postojanost na pranje (tabela 71), radi praktične primene.

Na osnovu razlike u boji tretirani uzorci vunene tkanine imaju manju svetlinu L^* , i promene su minimalne na plazmom obrađenom uzorku a najveće na uzorku koji je hibridno obrađivan (tabela 70). Marginalno povećanje K/S vrednosti ($\uparrow 0,56\%$) objašnjava se hemijskim promenama tankog površinskog sloja vlakna. Na uzorcima obrađenim hitozanom intenzitet boje se povećava u iznosu 1-4,5% kao efekat dodatnih pozitivnih grupa hitozana koje adsorbuju negativne jone kisele boje.

Kombinovano obrađeni uzorci vunene tkanine imali su najveći kapacitet adsorpcije kisele boje ($\uparrow 6,9-12,1\%$), jer je intenzitet veći u odnosu na uzorke tretirane isključivo plazmom ili hitozanom. Očigledno da se na površini vune predhodno obogaćenij anjonskim grupama raspoređuje veća količina hitozana koja proporcionalno više iscrpljuju boju. Kontinuirani sloj hitozana raspoređen na vunenoj površini, sa koje je predhodno u velikoj meri koronom uklonjen hidrofobni F-sloj, omogućuje frontalnu (transcelijsku) difuziju kiselih boja tako da se postiže veće ravnotežno iscrpljenje.

Postojanost boje na pranje i trenje (tabela 71) približne su postojanostima na prvobitnom uzorku, jer je mehanizam fiksiranja osta isti, a smanjena postojanost za pola ocene na trenje kod najveće

koncentracije hitozana je posledica delimične raspoređenosti boje u površinskom i hitozanskom sloju.

Tabela 69. Razlike u boji C.I. Acid Orange 19 na poliestarskim tkaninama

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| Kpes | -0,29 | 1,49 | 0,02 | 0,76 | 1,29 | 1,52 | 0,038 |
| H1pes | -2,31 | 3,31 | 2,62 | -0,12 | 4,22 | 4,81 | 0,069 |
| H5pes | -4,06 | 6,08 | 4,98 | 0,52 | 7,85 | 8,85 | 0,113 |
| H10pes | -4,24 | 6,74 | 5,62 | 0,74 | 8,74 | 9,74 | 0,122 |
| KH1pes | -2,90 | 2,72 | 3,17 | -0,93 | 4,08 | 5,09 | 0,075 |
| KH5pes | -4,29 | 5,15 | 5,59 | -0,59 | 7,58 | 8,73 | 0,115 |
| KH10pes | -4,35 | 5,68 | 4,43 | 0,50 | 7,18 | 8,41 | 0,123 |
| | | | | | | 0 PES | 0,031 |

Tabela 70. Razlike u boji C.I. Acid Orange 19 na vunanim tkaninama

| Uzorak | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | ΔH^* | ΔE^* | K/S |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| Kvuna | -0,13 | 0,68 | 0,78 | 1,03 | 0,12 | 1,04 | 25,19 |
| H1vuna | -0,27 | -1,83 | -1,18 | 1,14 | 0,36 | 1,19 | 25,32 |
| H5vuna | -0,35 | 0,11 | -0,32 | -0,13 | -0,31 | 0,99 | 25,75 |
| H10vuna | -0,54 | 0,72 | -0,77 | 1,05 | 0,09 | 1,18 | 26,18 |
| KH1vuna | -0,74 | 0,29 | -0,09 | 0,16 | -0,26 | 0,80 | 26,77 |
| KH5vuna | -1,20 | -3,04 | -3,20 | -1,40 | -0,34 | 4,57 | 27,10 |
| KH10vuna | -1,58 | -3,88 | -3,80 | 1,43 | -0,23 | 5,66 | 28,07 |
| | | | | | | 0 Vuna | 25,05 |

Tabela 71. Postojanosti boje C.I. Acid Orange 19 na uzorcima tretiranim korona pražnjenjem i hitozanom

| Uzorak | Postojanosti | | |
|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | Pranje | Trenje- suvo | Trenje-mokro |
| 0 vuna | 4 | 5 | 5 |
| Kvuna | 4 | 5 | 5 |
| H1vuna | 4 | 5 | 5 |
| H5vuna | 4 | 5 | 5 |
| H10vuna | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| KH1vuna | 4 | 5 | 5 |
| KH5vuna | 4 | 5 | 5 |
| KH10vuna | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| 0 pes | 2 | 4-5 | 4-5 |
| Kpes | 2 | 4-5 | 4-5 |
| H1pes | 2 | 4-5 | 4-5 |
| H5pes | 2 | 4-5 | 4-5 |
| H10pes | 2 | 4-5 | 4-5 |
| KH1pes | 2 | 4-5 | 4-5 |
| KH5pes | 2 | 4 | 4 |
| KH10pes | 2 | 4 | 4 |

6. KOMPLEKSNA OCENA REZULTATA ISTRAŽIVANJA

Velika trajnost, lako održavanje i niža cena prednosti su tekstilnih proizvoda mešovitog sastava dobijenih kombinacijom prirodnog i sintetičkog vlakna, zbog čega su mešavine tržišno najzastupljenija vrsta tekstilnih proizvoda. Iako bojenje takvih materijala podleže opštim principima bojenja tekstila razlike u hemijskom sastavu i strukturi vlakana veoma često uslovljavaju primenu postupka bojenja u dva kupatila, radi bojenja svake komponente odgovarajućom klasom boja. Posebno bojenje vlakana povećava utrošak vode i energije i otežava nijansiranje zbog čega su najnovije tendencije u bojenju mešavina usredsređene na proučavanje mogućnosti modifikovanja vlakana radi simultanog bojenja komponentata u jednom rastvoru jednom klasom boja, kao postupka koji je superiorniji sa ekonomskog i ekološkog aspekta. Osnovni izazov u simultanom bojenju poliestra sa prirodnim vlaknima je ugradnja polarnih grupa u primarnu strukturu makromolekula poliestra, radi povećanja njegovog kapaciteta za jonizujuće boje za prirodna vlakna.

Obradom poliestarske tkanine u vodenom rastvoru natrijum-hidroksida poliestarsko vlakno se u površinskom sloju modifikuje fizički i hemijski (poglavlje 5.1). Hidroksilni joni alkalije reakcijom hidrolize na površini vlakna razaraju primarnu strukturu poliestarskog makromolekula na estarskim grupama tako da dolazi do rastvaranja vlakna, koje dovodi do gubitka mase i hrapavljenja površine vlakna i ugradnje novih polarnih kiseoničnih grupa u sastav vlakna. Navedeni efekti intenziviraju se sa povećanjem temperature alkalnog rastvora, koncentracije NaOH i reakcionog vremena, tako da vrednosti za brzinu hidrolize variraju u širokom rasponu (od 0,030 do 0,913 % min^{-1}), što omogućuje kontrolu nivoa hidrolize u funkciji krajnje namene proizvoda. Visoke vrednosti koeficijenta korelacije (tabela 18) u svim kombinacijama temperatura/ C_{NaOH} uverljivo upućuju na zaključak da je gubitak mase sa vremenom linearan za korišćeni supstrat.

Morfologija površine hidrolizovanog poliestra dramatično je promenjena u odnosu na prvobitni uzorak, s tim da obim fizičke modifikacije zavisi od gubitka mase. Pri minimalnom gubitku mase dolazi do blagih promena u obliku riseva i pukotina, koje se daljim povećanjem gubitka mase srazmerno povećavaju kao rezultat opšte površinske erozije, i u krajnjem slučaju pri ekstremno velikim gubicima mase dolazi do ljuštenja površinskog sloja poliestarskog vlakna. Verovatno da erozija nastaje u oblastima smanjenje strukturne središtenosti vlakna odakle se degradacioni proizvodi uklanjaju u tehnološki rastvor. Visok negativni površinski potencijal poliestra i hidratacija NaOH molekulima vode uzrokuju da je hidroliza poliestra pretežno površinska reakcija. Izdvajanje niskomolekularnih fragmenata poliestra usled razgradnje estarske veze hemijski modifikuje

poliester jer nastala modifikovana jedinjenja u strukturi vlaknastog polimera na krajevima sadrže karboksilnu i hidroksilnu grupu. Koncentracija krajnjih karboksilnih grupa povećava se ukoliko se razgradnja dešava na estarskim grupama koje se nalaze u sredini makromolekularnog lanca, dok se niskomolekularne frakcije izdvajaju pri hidrolizi estarskih grupa na krajevima makromolekula. Na osnovu dobijenih rezultata može se konstatovati da proces razgradnje korišćenog poliesteraskog materijala teče i na krajevima i u sredini makromolekula, tj. statistički – nasumično. Fizičke i hemijske površinske promene vlakana i promene u strukturi pora a time i kapilarnih sila tkanine kooperativno doprinose da se hidrofilna svojstva modifikovanih uzoraka tkanina značajno poboljšaju. Iako alkalna hidroliza poliembra ima status površinske reakcije, analizom pomoću DSC metode utvrđeno je da alkalija plastifikuje strukturu vlakana i osim površinskog rastvaranja tokom obrade simultano se odvija preuređenje segmenata lanaca u novu kristalnu strukturu vlakna. Povećanje stepena kristalnosti modifikovanih uzoraka iznosi 1-27,5% pri čemu se sa povećanjem kristalnosti smanjuje interval topljenja polimera, kao dokaz veće homogenosti novoformirane kristalne strukture. Može se konstatovati da je povećana kristalnost nakon alkalne obrade zajednički rezultat rastvaranja amorfne oblasti i rekristalizacije polimera tokom teroplastičnog stanja.

Svojstva bojenja modifikovanog poliembra poboljšavaju se jer je zabeleženo povećanje intenziteta direktne boje od 80%, reaktivne 50 i kisele 35%. Iako kisela boja ima najmanju veličinu molekula i jednu sulfo grupu, pokazalo se da su hidrofobne interakcije dominantne za iskorišćenost anjonkih boja na alkalno hidrolizovanom poliembu. Na alkalizovanoj fabričkoj mešavini PES/pamuk povećani intenzitet direktne boje za 28% i reaktivne boje za 25% rezultat je strukturnih promena na obema komponentama tokom vruće alkalne obrade. Međutim, uprkos povećanoj sorpciji boja na poliembu razlika u intenzitetu boja komponenta mešavine otežava ujednačeno bojenje, i to je utvrđeno simultanom alkalizacijom i simultanim bojenjem poliesteraskih i pamučnih tkanina.

Inovativni i ekološki bezbedan postupak obrade tkanina korona pražnjenjem dramatično menja elementarni hemijskih sastav površine vlakana. Na poliembu je pomoću XPS metode precizno utvrđeno povećanje koncentracije kiseonika (O 1s) od 16,78% i smanjenje koncentracije ugljenika (C 1s) za 5,25% (poglavlje 5.2.1). Najvažniji oksidacioni procesi su oksidacija C-H grupe aromatičnog prstena u C-OH grupe i prekid polimernih lanaca na estarskim grupama, zbog čega se koncentracija C1 ugljenika smanjuje za 40% a ugljenika C2 i C3 povećava za 100% i 24%, respektivno. Uzorci poliesteraskih tkanina nakon obrade koronom imaju dramatično kraće vreme upijanja vodene kapi i višestruko veću vrednost koeficijenta kapilarne difuzije, usled inkorporiranja

novih hidrofilnih grupa i povećanja površinske slobodne energije. Primenom anjonskih boja na modifikovanom poliestru korona pražnjenjem zapažen je veći kapacitet apsorpcije u maksimalnom iznosu od 55% za direktnu boju, dok je povećanje intenziteta reaktivne i kisele boje minimalno (slika 81), tako da se može zaključiti da je primarni učinak plazma obrade ugradnja kiseoničnih funkcionalnih grupa u strukturu poliestra i dramatično povećanje hidrofilnosti.

Obrada pamučne tkanine korona pražnjenjem hemijski modifikuje površinu vlakna (poglavlje 5.2.4.), jer je XPS metodom na modifikovanom uzorku utvrđeno povećanje koncentracije kiseonika (O 1s) za 38% i smanjenje koncentracije ugljenika (C 1s) za 19%, tako da je atomski odnos O/C povećan za 68%. Dobiveni nalazi XPS metodom indikatori su intenzivnog oksidacionog procesa kojim se uklanja znatna količina zaostalih neceluloznih sastojaka kutikule pamuka i istovremeno povećava koncentracija funkcionalnih grupa sa kiseonikom. Kiseonične polarne grupe ugrađene u strukturu celuloze odgovorne su za povećani kapacitet zadržavanja vode i povećanu brzinu kapilarnog transporta vlage, što u krajnjem slučaju doprinosi povećanom iskorišćenju primenjenih boja u obimu od 5-7%.

I vunena vlakna podležu modifikaciji kada se izlože dejstvu korona pražnjenja (poglavlje 5.2.7.). Rezultati XPS analize pokazuju da se količina C i S atoma smanjuje, a količina O i N atoma povećava, kao posledica efekta nagrizanja površine vunenog vlakna i uklanjanja površinskih lipida. Značajno povećani sadržaj kiseoničnih atoma ($\uparrow 88\%$) i odnos O/C ($\uparrow 115\%$), ukazuje na povećanje kiseoničnih funkcionalnih grupa kao rezultat oksidacije ugljovodoničnih lanaca F-sloja, sa C=O grupom kao većinskom komponentom. Osim oksidacije ugljovodoničnih lanaca F-sloja korona pražnjenje modifikuje i proteinsku matricu epikutikule, što je detektovano povećanjem oksidacionog stanja sumpora, tj. konverzijom cistinskih ostataka u reaktivnija jedinjenja: cistin-monoksid, cistin-dioksid i cistin-sku kiselinu. Takođe, pod dejstvom korona pražnjenja dešavaju se uočljive morfološke promene na krljuštima vune od pojave pruga kod najkraće obrade do stvaranja naprslina i otkidanja ivica krljušti kod dugih obrada usled bombardovanja površine lavinom elektrona i drugih čestica koje se nalaze u plazmi. Uklanjanje lipidnog sloja i inkorporiranje funkcionalnih grupa sa kiseonikom modifikuje hidrofobnu površinu vune u hidrofilnu, tako da tkanina pokazuje istaknuto svojstvo upijanja i transporta vode, kao neophodnih uslova za efikasno bojenje tekstilnih materijala. Uklanjanje hidrofobne barijere i površinske naprsline vunenih vlakna omogućuju nove prolaze za vodu i boju za ulazak u vlakno, i boja može difundovati u korteks vlakna i transećelijskom difuzijom, pored interćelijske difuzije koja je jedino moguća kod

neobrađenog vlakna (slika 107). Minimalno povećanje intenziteta kisele boje ($\uparrow 2,08\%$) objašnjava se ograničenom modifikacijom spoljnog sloja vune, dok korteks ostaje nepromenjen kao deo vlakna u kome se skladišti boja po uspostavljanju ravnotežnog stanja, zbog čega je broj aktivnih grupa za fiksiranje boje približno isti kao kod nemodifikovanog vlakna.

U eksperimentu radi poboljšanja apsorpcionog kapaciteta tkanina za anjonske boje primenjena je obrada polikatjonskim biopolimerom – hitozanom (poglavlje 5.3), koji zbog jedinstvene strukture i velikog broja funkcionalnih grupa ima veliki potencijal u obradi tekstila. Naslage hitozana na različitim tekstilnim supstratima obezbeđuju dodatni kapacitet za adsorpciju anjonskih boja u širokom rasponu pH vrednosti, i naročito je u eksperimentu ova obrada bila efikasna u primeni na poliestru, gde je dramatično povećana koncentracija svih boja. Intenzitet direktne boje pri najvećoj koncentraciji veći je do 20 puta, reaktivne 15 i kisele 10 puta i ovi rezultati dobro se slažu sa zapaženim tendencijama bojenja alkalizovanog poliestra, kada je konstatovano da je rastuće povećanje iskorišćenosti boja u direktnoj je vezi sa veličinom molekula boja usled izraženih hidrofobnih interakcija. Na pamučnim tkaninama obrada hitozanom povećava intenzitet boja 20-25% i ne utiče negativno na postojanosti reaktivne boje, jer u alkalnim uslovima dolazi do deprotonizovanja hidroksilne grupe hitozana tako da ona reaguje sa reaktivnom bojom identično kao i hidroksilna grupa celuloze. Deponovani hitozan na površini vunene tkanine stvara u toku bojenja pozitivnije naelektrisanje na vlaknu i omogućuje adsorpciju dodatne količine jona kisele boje ($\uparrow 2,5$ do $4,8\%$) putem jonske interakcije. Pošto se joni kisele boje adsorbuju najpre na pristupačnijim katjonskim grupama hitozana, može se zaključiti da hitozanski sloj deluje kao dominantno mesto za adsorpciju boje odakle dolazi do difuzije boje u središte vlakna.

Sposobnost bojenja modifikovanih mešavina proverena je simultanim bojenjem monokomponentnih tkanina u jednom rastvoru i bojenjem fabričke mešavine PES/pamuk. Kombinovane obrade zasnovane na predhodnoj aktivaciji površine vlakana inkorporiranjem kiseoničnih funkcionalnih grupa i naknadna aplikacija hitozana potencijalno su najvrednije obrade zbog sinergetičkog efekta na sposobnost adsorpcije boja. Kada se uzorci obrađeni u rastvoru NaOH naknadno obrade rastvorom hitozana koncentracije 5 g/dm^3 intenzitet direktne boje na poliestru se povećava od 32-45 puta i pamuku 27-40%, i može se smatrati da obe komponente doprinose povećanju intenziteta na fabričkoj mešavini od 30-78%. Ukoliko se za bojenje primeni reaktivna boja onda je intenzitet na poliestru veći za 18-22 puta, pamuku 15-65% i fabričkoj mešavini 70-105%, i pri tome stepen fiksiranja reaktivne boje i postojanosti obojenja nisu ugrožene.

Simultano bojenje mešavine PES/pamuk nakon obrade koronom i hitozanom direktnom bojom (poglavlje 5.4.3.) i reaktivnom bojom (poglavlje 5.4.6.) potvrdili su poboljšanja nakon pojedinačnih obrada na obema komponentama, koja su primećena i kod posebnog bojenja uzoraka. Međutim, hibridnom obradom (korona + hitozan) postiže se povećanje intenziteta boja koje je veće u odnosu na uzorke koji su tretirani isključivo plazmom ili hitozanom. Povećanje intenziteta boja linearno se povećava sa povećanjem koncentracije hitozana, tako da je postignut najbolji limitirajući odnos K/S vrednosti pamuk:PES oko 7. Na fabričkoj mešavini maksimalno povećanje intenziteta iznosi 88% za direktnu boju i 114% za reaktivnu boju, i kod svih uzoraka postignuta su ravnomerna i postojana obojenja.

Primenjene ekološke obrade na poliestru i vuni radi simultanog bojenja kiselom bojom doprinose povećanoj sorpciji boje na komponentama mešavine. Obrada koronom povećava za četvrtinu intenzitet kisele boje na poliestru i svega 0,6% na vuni. Uzorci koji su obrađivani biopolimerom hitozanom značajnije su apsorbovali kiselu boju kao rezultat izraženih jonskih interakcija, tako da je K/S vrednost i do 4 puta veća na poliestru, i 4,5% na vuni. Hibridna obrada marginalno je dodatno povećala prinos kisele boje na poliestru, dok povećanje apsorpcije kisele boje na vuni (6,9-12,1%) sugerije da predhodna aktivacija površine vune pozitivno utiče na adsorpciju hitozana na površini vune i samim tim i kisele boje. Na vunenoj tkanini predhodna obrada ne ugrožava kvalitet postojanosti obojenja, ali minimalna postojanost na pranje na poliestru usled nedovoljno izraženih hidrofobnih interakcija između kisele boje i poliestra ograničava praktičnu primenu jednobanjskog bojenja modifikovane mešavine PES/vuna kiselim egalizujućim bojama.

ZAKLJUČAK

Na osnovu procenila literaturnih podataka i dobijenih rezultata za strukturne karakteristike modifikovanih vlakana kao i uopšteno njihove funkcionalne i svojstvena bojenja azotovih poliestara/pamuk i poliestar/ovos, mogu se doneti sledeći zaključci od kojih treba da se izdvoje razmatranje i praktična bojenja tekstilnog materijala:

◆ Pod uticajem alkalije dolazi do različitog i heterogenog površinskog modifikovanja poliestarskog vlakna i tkanina, tako da se na ovaj površinski modifikacija poliestarskog vlakna i u prvom strukturni makro se izlazi ugrađuju se ključne funkcionalne grupe. Promene u strukturi vlakna i promene u strukturi tkanine doprinose rapidnom poboljšanje hidrofiličnih karakteristika poliestarske tkanine.

◆ Svojstva bojenja poliestarskih, pamučnih i poliestarsko-pamučnih tkanina direktno i indirektno zavise od njihovih površinskih i strukturnih modifikacija. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se na površini poliestarskih vlakana i tkanina, povećava i na razini povećava apsorpcija direktno i indirektno boje od strane ove tkanine.

◆ Ekološka obrada tkanina predjerenjem modifikuje i prirodna vlakna (vuna i pamuk) i sintetičke vlakna (PEN) reakcijom oksidacije, kada se uklanjaju ugljovodonično zaprte i modifikuje spoljni sloj vlakana. Dominantna reakcija u poliestru je oksidacija C-H grupe benzena u C=O grupe i degradacija polimera na vafaranim vezama uz nastajanje fragmenata koji sadrže karboksilne i karboksilne grupe, tako da se izrađuje povećavaju hidrofilične karakteristike tkanina i u direktno i indirektno kapacitet apsorpcije boje za prirodne tkanine.

◆ Otvorom katona predjerenjem se povećava sposobnost ukletanja se zadržati vodonik i drugi ne-vidljivi sastojci katkula. Koncentracija ugljenika se smanjuje i istovremeno se povećava koncentracija kiseonika zbog čega pamučna tkanina više upija vlagu i boju.

◆ Pod dejstvom katona predjerenjem se površine vune uklanjaju se lipidi (F-ole) i krijali se žilici odbojnih, zbog čega se drastično povećavaju kvalitativno i prostorno kapacitarnog i apsorpcije boje i u minimalnom iznosu se povećava kapacitet apsorpcije boje.

7. ZAKLJUČAK

Na osnovu proučenih literaturnih podataka i dobijenih rezultata za strukturne karakteristike modifikovanih vlakana kao i uspostavljenih korelacija sa hidrofilnim i svojstvima bojenja mešavine poliestar/pamuk i poliestar/vuna, mogu se doneti sledeći zaključci od bitnog značaja za teorijska razmatranja i praksu bojenja tekstilnog materijala:

◆ Pod uticajem alkalije dolazi do fizičkog i hemijskog površinskog modifikovanja poliestarskog vlakna i tkanine, tako što se menja površinska morfologija poliestarskog vlakna i u primarnu strukturu makromolekula ugrađuju se kiseonične funkcionalne grupe. Promene u strukturi vlakna i promene u strukturi tkanina doprinose rapidnom poboljšanju hidrofilnih karakteristika poliestarskih tkanina.

◆ Svojstva bojenja poliestarskih, pamučnih i poliestarsko-pamučnih tkanina direktnom i reaktivnom bojom poboljšavaju se nakon alkalne obrade. Iscrpljenje boje i povećanje K/S vrednosti na poliustru proporcionalni su veličini molekula boja, kao rezultat izraženih hidrofobnih interakcija. Može se pouzdano tvrditi da se intenzitet boje na mešavini PES/pamuk, obrađenoj vrućim alkalnim rastvorom, povećava kao rezultat povećane apsorpcije direktne i reaktivne boje od strane oba vlakna.

◆ Ekološka obrada korona pražnjenjem modifikuje i prirodna vlakna (vuna i pamuk) i sintetičko vlakno (PES) reakcijom oksidacije, kada se uklanjaju ugljovodonična zaprljanja i modifikuje spoljni sloj vlakana. Dominantna reakcija u poliustru je oksidacija C-H grupe benzena u C-OH grupe i degradacija polimera na estarskim vezama uz nastajanje fragmenata koji sadrže karbonilne i karboksilne grupe, tako da se izrazito povećavaju hidrofilne karakteristike tkanina i u izvesnoj meri kapacitet apsorpcije boja za prirodna vlakna.

◆ Obradom korona pražnjenjem sa površine pamuka uklanjaju se zaostali voskovi i druge necelulozni sastojci kutikule. Koncentracija ugljenika se smanjuje i istovremeno se povećava koncentracija kiseonika zbog čega pamučna tkanina više upija vlagu i boje.

◆ Pod dejstvom korona pražnjenja sa površine vune uklanja se lipidni F-sloj i križući se fizički oštećuju, zbog čega se dramatično povećavaju kvašljivost i sposobnost kapilarnog transporta vlage i u minimalnom iznosu se povećava kapacitet apsorpcije kisele boje.

- ◆ Deponovanje biopolimera hitozana na svim materijalima povećava apsorpcioni kapacitet za korišćene boje, posebno na poliestru i u velikoj meri balansira "ton u ton" bojenje na komponentama mešavine poliestar/prirodno vlakno.
- ◆ Hibridni tretmani zasnovani na predhodnoj aktivaciji površine vlakana konvencionalnim postupkom (alkalizacijom) ili inovativnim postupkom (korona pražnjenje) i naknadna aplikacija hitozana najdelotvorniji su u pogledu povećanja sposobnosti bojenja mešavina PES/prirodno vlakno jednom bojom. Takvim obradama na tkaninama sastava PES/pamuk prinos direktne i reaktivne boje se duplira, uz veliko balansiranje nijane na komponentama mešavine i zadržavanja prvobitnog nivoa postojanosti obojenja i stepena fiksiranja reaktivne boje. Može se definitivno zaključiti da inovativna hibridna ekološka predobrada binarne mešavine PES/pamuk omogućuje nov pristup u bojenju tekstila radi smanjenja troškova proizvodnje i zaštite životne sredine.
- ◆ Modifikovanjem mešavine PES/vuna plazmom i biopolimerom hitozanom poboljšavaju se svojstva bojenja mešavine, ali velike razlike u intenzitetu boje na komponentama mešavine i nedovoljne postojanosti na mokre obrade kisele boje na poliestru ograničavaju praktični značaj korišćenog pristupa.

LITERATURA

1. J. Vašatko, *Tekstil*, 37, 1988, 71-84
2. A. Schmidt, E. Bach, E. Schollmeyer, *Dyes Pigm.*, 56, 2003, 27-35
3. R. Čunko, E. Pezelj, M. Njegomir, *Tekstil*, 36, 1987, 307-314
4. H. Zhao, J. H. Kwak, Z. C. Zhang, H. M. Brown, B. W. Arey, J. E. Holladay, *Carbohydr. Polym.*, 68, 2007, 235-241
5. W. Chen, G. C. Lickfield, C. Q. Yang, *Polymer*, 45, 2004, 1063-1071
6. S. P. Papkov, "Polimernie voloknostie materialy", Moskva, 1986, 51
7. E. Erlač, I. Soljačić, *Tekstil*, 42, 1993, 379-393
8. H. Zahn, *Lenzinger Berichte*, 42, 1976, 19-34
9. R. Jovanović, "Prirodna i hemijska proteinska vlakna", Beograd, 1989, 5-10, 104-110
10. <http://www.csiro.au/files/p9ti.pdf>. (21. 1. 2008.)
11. D. Jakšić, R. Jovanović, *Tekstil*, 27, 1978, 398-408
12. P. A. Negri, J. H. Cornell, D. E. Rivett, *Text. Res. J.*, 63, 1993, 109-105
13. J. A. A. Crossley, G. T. Gibson, L. D. Mapledoram, M. G. Huson, S. Myhra, D. K. Pham, C. J. Sofield, P. S. Turner, G. S. Watson, *Micron*, 31, 2000, 659-667
14. J. M. Maxwell, M. G. Huson, *Micron*, 36, 2005, 127-136
15. A. P. Negri, H. J. Cornell, D. E. Rivett, *J.S.D.C.*, 109, 1993, 296-301
16. A. Bahi, J. T. Jones, C. M. Carr, R. V. Ulijin, J. Shao, *Textile Res. J.*, 77, 2007, 937-945
17. L. A. Titcombe, M. G. Huson, P. S. Turner, *Micron*, 28, 1997, 69-71
18. J. Fonollosa, L. Campos, M. Marti, A. dela Maza, J. L. Parra, L. Corerch, *CPL*, 130, 2004, 159-166
19. L. Rageliene, J. Musnickas, *Fib. Text. East. Eur.*, 9, 2001, 46-49
20. J. M. Musnickas, A. Kantautas, V. Rupainyte, R. Treigiene, *Materials Science (Medžiagotyra)* 10, 2004, 359-362
21. R. Jovanović, "Sintetizovana organska vlakna", Beograd, 1990, 171-213
22. A. Valser, *Bezema simpozijum – štampani materijal*, 23.- 24. jun 2006. god.
23. C. W. Kan, *Optics & Laser Technology*, 40, 2008, 113-119
24. D. Paul, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 12, 2nd ed., New York, Wiley; 1985, 10-11
25. V. Bukošek, *Tekstil*, 53, 2004, 292-300
26. R. Jovanović, "Osnovi nauke o vlaknima", Beograd, 1988, 123-130
27. T. Toda, H. Yoshida, K. Fukunishi, *Polymer*, 38, 1997, 5463-5469
28. J. Gacen, D. Cayuela, J. Maillou, J. M. Canal, I. Gacen, *Color. Technol.*, 119, 2003, 191-197
29. A. Welham, *J.S.D.C.*, 116, 2000, 140-143
30. A. M. Grancaric, A. Tarbuk, T. Pusic, *Color. Technol.*, 121, 2005, 221-227
31. A. R. Kumar, M. D. Teli, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 301, 2007, 462-468
32. F. Zhang, Y. Chen, H. Lin, H. Wang, B. Zhao, *Carbohydr. Polym.*, 74, 2008, 250-256
33. M. E. Jimenez, R. P. Weigand, A. O. Ortega, M. M. R. Tejada, R. P. Carpio, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 265, 2003, 227-333
34. J. Zhang, J. Chen, Y. Ikada, *Appl. Surf. Sci.*, 134, 1998, 116-124
35. A. Roessler, X. Jin, *Dyes Pigm.*, 59, 2003, 223-235
36. M. Novaković, "Teorija i tehnologija oplemenjivanja tekstila bojenjem i štampanjem", Beograd, 1996, 227-253
37. V. F. Androsov, I. N. Petrova, "Sinteticheskie krasiteli v legkoj promišlenosti", Moskva, 1989, 55-60

38. M. Saleem, T. Pirzada, R. Qadeer, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 292, 2007, 246-250
39. S. M. Burkinshaw, A. Gotsopoulos, *Dyes Pigm.*, 42, 1999, 179-195
40. V. Ignjatović, M. Novaković, M. Miljković, D. Đorđević, *Tekstilna industrija*, 45, 1997, 7-12
41. K. Y. Tam, E. R. Smith, *J. Colloid Interface Sci.*, 186, 1997, 387-398
42. N. Ristić, "Osnovna načela oplemenjivanja tekstila", Leskovac, 2005, 89-97
43. N. Pavkov, V. Vrhunc, M. Gorenšek, *Tekstilec*, 48, 2005, 245-251
44. M. Gorenšek, T. Ramovš, V. Kenda, N. Kotar, *Tekstil*, 43, 1994, 456-460
45. V. Golob, L. Tušek, Đ. Parac-Osterman, *Tekstil*, 47, 1998, 501-506
46. J. P. Luttringer, A. Tzikas, *Tekstilna industrija*, 48, 2000, 45-49
47. A. Georgieva, A. Pishev, *Vlakna a textil*, 8, 2001, 195-197
48. J. Paluszkiwicz, E. Matyjas, K. Blus, *Fib. Text. East. Eur.*, 10, 2002, 64-67
49. R. M. El-Shishtawy, Y. A. Youssef, N. S. E. Ahmed, A. A. Mousa, *Dyes Pigm.*, 72, 2007, 57-65
50. P. J. Hauser, A. H. Tappa, *Color Technol.*, 117, 2001, 282
51. D. M. Lewis, *J.S.D.C.*, 109, 1993, 357
52. M. J. Mughal, M. Naeem, A. Aleem, R. Saeed, K. Ahmed, *Colour. Technol.*, 124, 2008, 62-65
53. K. Xie, A. Hou, Y. Sun, *Carbohyd. Polym.*, 70, 2007, 285-290
54. K. Xie, A. Hou, X. Wang, *Carbohyd. Polym.*, 72, 2008, 646-651
55. E. Erlač, I. Soljačić, B. Karaman, *Tekstil*, 43 1994, 113-135
56. D. Džokić, "Teorija i tehnologija bojenja tekstilnog materijala", TMF, 1989, Beograd, 256-277
57. J. M. Cardamone, W. C. Damert, *Text. Res. J.*, 76, 2006, 78-85
58. A. Pielesz, A. Wlochowicz, W. Binias, *Spectrochim. Acta Part A*, 56, 2000, 1409-1420
59. A. Pielesz, Weselucha-Birczynska, *J. Mol. Struct.*, 555, 2000, 325-334
60. A. Pielesz, H. S. Freeman, A. Weselucha-Birczynska, M. Wysocki, A. Wlochowicz, *J. Mol. Struct.*, 651-653, 2003, 405-418
61. B. Mangovska, Đ. Petrov, *Tekstil*, 38, 1989, 193-198
62. I. S. Kim, Y. Ishikawa, K. Kono, T. Takagishi, *Text. Res. J.*, 68, 1998, 422-427
63. K. H. Park, M. Casetta, V. Koncar, *Color Technol.*, 118, 2002, 319-324
64. V. Ravichandran, S. K. Obendorf, *Text. Res. J.*, 60, 1990, 149-156
65. K. De Clerck, H. Rahier, B. Van Mele, P. Kiekens, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 2003, 3840-3849
66. K. De Clerck, H. Rahier, B. Van Mele, P. Kiekens, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 2003, 105-114
67. K. De Clerck, P. Van Oostveldt, H. Rahier, B. Van Mele, P. Westbroek, K. Kiekens, *Polymer*, 45, 2004, 4105-4112
68. U. Nahr, W. Leydel, W. Schindler, *Melliand Textilber.*, 79, 1998, 448-450
69. B. Mangovska, Lj. Georgijevski, *Tekstil*, 44, 1985, 490-495
70. N. Kuhar, M. Gorenšek, *Tekstilec*, 43, 2000, 181-187
71. T. K. Kim, Y. A. Son, Y. J. Lim, *Dyes Pigm.*, 67, 2005, 229-234
72. W. Hiebsch, *Tekstil*, 53, 2004, 645-646
73. T. Pušić, J. Macan, R. Turk, Lj. B. Konjarek, V. T. Benko, I. Soljačić, *Tekstil*, 54, 2005, 20-26
74. Bezema – Švajcarska: Simpozijum, JUN, 2000, štampani materijal
75. N. A. Ibrahim, M. A. Youssef, M. H. Helal, M. F. Shaaban, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 2003, 3563-3573
76. D. Hildebrand, J. Fiegel, *Bayern Farben Revue*, 34, 1983, 31-49
77. J. Koh, *Dyes Pigm.*, 64, 2005, 17-23
78. Y. A. Youssef, N. S. E. Ahmed, A. A. Mousa, R. M. El-Schishtawy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 2008, 342-350

79. J. J. Lee, N. K. Han, W. J. Lee, J. H. Choi, J. P. Kim, *Color. Technol.*, 119, 2003, 134-139
80. A. Walawska, B. Bilipovska, E. Rybicki, *Fib. Text. East. Eur.*, 11, 2003, 71-74
81. U. Baumgarte, *Melliand Textilber.*, 45, 1964, 1267
82. R. Cheetham, *J.S.D.C.*, 83, 1967, 320
83. Y. C. Chao, S. M. Lin, *Dyes Pigm.*, 37, 1998, 357-371
84. Y. C. Chao, S. M. Lin, *Dyes Pigm.*, 44, 2000, 209-218
85. R. Hrdina, S. Lunak, L. Burgert, *Dyes Pigm.*, 37, 1998, 71-80
86. G. L. Zhao, R. Wu, J. Curiskis, A. Deboos, *Text. Res. J.*, 74, 2004, 27-33
87. X. D. Liu, N. Nishi, S. Tokura, N. Sakairi, *Carbohydr. Polym.*, 44, 2001, 233-238
88. S. Strnad, O. Šauper, A. Jazbec, K.S. Kleinschek, *Text. Res. J.*, 78, 2008, 390-398
89. K. Xie, H. Liu, X. Wang, *Carbohydr. Polym.*, 78, 2009, 538-542
90. S. F. Sadova, *High Energy Chem.*, 40, 2006, 57-69
91. S. F. Sadova, E. V. Pankratova, *High Energy Chem.*, 43, 2009, 234-240
92. S. J. Meade, J. M. Dyer, J. P. Caldwell, W. G. Bryson, *Text. Res. J.*, 78, 2008, 943-957
93. S. J. Meade, J. P. Caldwell, A. J. Hancock, K. Koyle, J. M. Dyer, W. G. Bryson, *Text. Res. J.*, 78, 2008, 1087-1097
94. J. Verchuren, P. V. Herzele, K. De Clerk, P. Kiekens, *Text. Res. J.*, 75, 2005, 437-441
95. M. N. V. Ravi Kumar, *React. Funkc. Polym.*, 46, 2000, 1-27
96. A. M. Grancarić, I. Soljačić, I. Rukavina, T. Čavar, *Tekstil*, 37, 1988, 689-694
97. B. M. Latta, *Text. Res. J.*, 54, 1984, 766-775
98. S. Mishra, V. S. Zope, A. S. Goje, *Polym. Int.*, 51, 2002, 1310-1315
99. G. P. Karayannidis, A. P. Chatziavgoustis, D. S. Achilias, *Adv. Polym. Techn.*, 21, 2002, 250-259
100. N. Kallay, A. M. Grancarić, M. Tomić, *Text. Res. J.*, 60, 1990, 663-668
101. V. Bukošek, M. Ristić, F. Beravs, F. Kočevar, *Tekstil*, 28, 1979, 243-246
102. P. Noorpanah, M. H. Kish, *Textile Sci.*, 41, 2001, 516-523
103. S. E. Shalaby, S. M. A. El-Ola, A. M. Ramadan, N. G. Al-Balakosy, *J. Text. Assoc.*, 65, 2004, 69-75
104. M. Gorenšek, R. Pecelj, *Tekstil*, 53, 2004, 65-69
105. S. H. Zeronian, M. J. Collins, *Text. Progr.*, 20, 1989, 1-34
106. C.-Y. Kao, W.-H. Cheng, B.-Z. Wan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 1998, 1939-1945
107. V. Elias, A. Salman, D. Goulias, *Geosynthetics internacional*, 5, 1998, 459-490
108. M. Rahman, M. Alfaro, Degradation of polyester geotextiles in alkaline solutions under applied loading, *57 th canadian geotechnical conference*, GeoQuebec, 2004, session 4D
109. S. R. Shukla, M. R. Mathur, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, 2000, 1097-1102
110. X. Gu, D. Raghavan, T. Nguyen, M. R. VanLandingham, D. Yabass, *Polym. Degrad. Stab.*, 74, 2001, 139-149
111. S. E. Shalaby, N. G. Al-Balakosy, M. K. Beliakova, O. M. Abdel-Fatah, A. M. Elshafei, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 2008, 942-950
112. M. C. Almazan-Almazan, J. I. Prades, M. Perez-Mendoza, M. Doningo-Garsia, F. J. Lopez-Garzon, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 293, 2006, 353-363
113. M. C. Almazan-Almazan, J. I. Prades, M. Perez-Mendoza, M. Doningo-Garsia, F. J. Lopez-Garzon, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 287, 2005, 57-66
114. M. A. Hassouba, M. A.A.Saad, F. F. Elakshar, *Fizika B*, 13, 2004, 105-112
115. L. Tušek, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, *Tekstilec*, 45, 2002, 61-68
116. P. Krüger, *Vakuum in Forschung und Praxis*, 4, 2000, 231-234
117. M. Gorjanc, P. Recelj, M. Gorenšek, *Tekstilec*, 50, 2007, 262-266
118. T. Topalović, P. Jovančić, D. Jocić, *Tekstilna industrija*, 49, 2001, 7-18

119. M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Z. Petrović, *Tekstil*, 2005, 266-278
120. J. Larrieu, F. Clement, B. Held, N. Soulem, F. Luthon, C. Guimon, H. Martinez, *Surf. Interface Anal.*, 37, 2005, 544-554
121. N. V. Bhat, Y. N. Benjamin, *Text. Res. J.*, 69, 1999, 38-42
122. D. Sun, G. K. Stylios, *Text. Res. J.*, 74, 2004, 751-756
123. D. Sun, G. K. Stylios, *J. Mater. Process. Technol.*, 173, 2006, 172-177
124. E. Temmerman, C. Leys, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 2005, 686-689
125. N. Camiero, A. P. Souto, E. Silva, A. Marimba, B. Teha, H. Ferreira, V. Magalhães, *Color. Technol.*, 117, 2001, 298-302
126. L.C. Vander Wielen, M. Östenson, P. Gatenholm, A. J. Ragauskas, *Carbohydr. Polym.*, 65, 2006, 179-184
127. K. N. Pandiyaraj, V. Selvarajan, *J. Mater. Process. Technol.*, 199, 2008, 130-139
128. E. Özdoğan, R. Saber, H. Ayhan, N. Seventekin, *Color. Technol.*, 118, 2002, 100-103
129. S. Nourbakhsh, A. Talebian, P. Valipour, M. E. Yazdanshenas, *Autex konferencija*, 2007, Tempere, Finska, 26-28 jun, CD ROM, 1-5
130. S. Nourbakhsh, M. E. Yazdanshenas, *Color. Technol.*, 124, 2008, 43-47
131. S. Li, D. Jinjin, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2007, 5051-5055
132. J. Zhang, P. France, A. Radomyselskiy, S. Datta, J. Zhao, W. Van Ooij, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 2003, 1473-1481
133. M. J. Tsafack, J. L.-Grützmacher, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 2007, 5789-5995
134. M. J. Tsafack, J. L.-Grützmacher, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 2006, 2599-2610
135. M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, R. Trajković, Z. Petrović, *Hem. Ind.*, 53, 1999, 47-54
136. F. Osenberg, D. Theirich, A. Decker, J. Engemann, *Surf. Coat. Technol.*, 116-119, 1999, 808-811
137. D. Binias, A. Wlochowicz, W. Binias, *Fib. Text. East. Eur.*, 12, 2004, 58-62
138. R. Molina, P. Jovančić, D. Jocić, E. Bertran, P. Erra, *Surf. Interface Anal.*, 35, 2003, 128-135
139. P. Jovančić, D. Jocić, P. Erra, R. Molina, M. R. Julia, *European, Microscopy and Analysis*, 51, 1998, 15-16
140. P. Jovančić, D. Jocić, B. Tomčik, M. Radetić, Z. Petrović, M. R. Julia, P. Erra, *European Microscopy and Analysis*, 74, 2001, 5-7
141. C. W. Kan, *Fib. Text. East. Eur.*, 16, 2008, 99-102
142. R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, C. Leys, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 2008, 3427-3449
143. M. S. Kim, T. J. Kang, *Text. Res. J.*, 72, 2002, 113-120
144. C. X. Wang, Y. P. Qiu, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 2007, 6273-6277
145. T. Baba, N. Nagasawa, H. Ito, O. Yaida, T. Miyamoto, *Text. Res. J.*, 71, 2001, 885-890
146. D. Fakin, A. Ojštrek, S. Č. Benković, *Autex konferencija*, Finska, 16-18 jun, 2007, CD ROM, pdf1220_Fakin, 1-5
147. G. Ke, W. Yu, W. Xu, W. Cui, X. Shen, *J. Mater. Process. Technol.*, 207, 2008, 125-129
148. J. Ryu, T. Wakida, T. Takagishi, *Text. Res. J.*, 61, 1991, 595-601
149. M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, R. Trajković, Z. Petrović, *Tekstilna industrija*, 47, 1999, 7-15
150. Z. Cai, Y. Qiu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 2008, 1257-1261
151. C. W. Kan, *Autex. Res. J.*, 8, 2007, 255-263
152. M. M. El-Zawahry, N. A. Ibrahim, M. A. Eid, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 45, 2006, 1123-1132
153. R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, *Text. Res. J.*, 77, 2007, 471-488
154. J. Verchuren, P. Kiekens, C. Leys, *Text. Res. J.*, 77, 2007, 727-733

155. M. Iwanishi, T. Harima, Y. Iijima, *Anal. Sci.*, 17, 2001, 391-393
156. Y. Shin, D. I. Yoo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 2008, 785-790
157. G. Poletti, F. Orsini, A. R-Addamo, C. Riccardi, E. Selli, *Appl. Surf. Sci.*, 219, 2003, 311-316
158. Q. Wei, Y. Liu, D. Hou, F. Huang, *J. Mater. Process. Technol.*, 194, 2007, 89-92
159. N. L. Singh, A. Quereshi, N. Shah, A. K. Rakshit, S. Mukherjee, A. Tripathi, D. K. Avasthi, *Radiation Measurements*, 40, 2005, 746-749
160. C. Cheng, Z. Liye, R. -J. Zhan, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 206, 6659-6666
161. A. Vesel, M. Mozetic, A. Zalar, *Vacuum*, 82, 2008, 248-251
162. J. Lai, B. Sunderland, J. Xue, S. Yan, W. Zhao, M. Folkard, B. D. Michael, Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 2006, 3375-3379
163. L. V. Sharnina, *Fibre Chem.*, 36, 2004, 431-436
164. T. Öktem, N. Seventekin, H. Ayhan, E. Piskin, *Turk. J. Chem.*, 24, 2000, 275-285
165. A. Raffaele-Addamo, E. Selli, R. Barni, C. Riccardi, F. Orsini, G. Poletti, L. Meda, M. R. Massafra, B. Marcandalli, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 2006, 2265-2275
166. H. -R. Lee, K. Kim, K. -H. Lee, *Surf. Coat. Technol.*, 142-144, 2001, 468-473
167. M. Jaško, H. Krump, I. Hudec, P. Stahel, D. Kovačik, M. Šira, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 2006, 57-62
168. N. A. Tabaliov, D. M. Svirachev, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2007, 4242-4248
169. E. Amanatides, D. Mataras, M. Katsikogianni, Y. F. Missirlis, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 2006, 6331-6335
170. W. Xu, X. Liu, *Eur. Polym. J.*, 39, 2003, 199-202
171. J. Lei, M. Shi, J. Zhang, *Eur. Polym. J.*, 36, 2000, 1277-1281
172. H. Krump, I. Hudec, M. Jaško, E. Dayss, A. S. Luyt, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 2006, 4264-4278
173. D. Knittel, G. Miterne, E. Schollmeyer, *Melliand Textilber.*, 87, 2006, 654-658
174. M. H. Struszczyk, K. B. -Malczewska, M. Szyliczynska, *Fib. Text. East. Eur.*, 15, 2007, 163-166
175. S. Strnad, O. Šauperl, L. Fras, A. Jazbec, *Tekstilec*, 50, 2007, 243-261
176. D. Jocić, T. Topalović, *Hem. Ind.*, 58, 2004, 398-412
177. I. Uzun, F. Güzel, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 274, 2004, 398-412
178. G. Akkaya, I. Uzun, F. Güzel, *Dyes. Pigm.*, 73, 2007, 168-177
179. S. M. Burkinshaw, L. Kitching, *Dyes. Pigm.*, 27, 1995, 17-34
180. S. M. Burkinshaw, A. N. Jarvis, *Dyes. Pigm.*, 31, 1996, 35-52
181. S. Rattanaphani, M. Chairat, J. B. Bremner, V. Rattanaphani, *Dyes. Pigm.*, 72, 2007, 88-96
182. R. D. Mehta, R. Combs, *Am. Dyestuff Rep.*, 86, 1997, 43-44
183. M.-S. Chiou, H.-Y. Li, *Chemosphere*, 50, 2003, 1095-1105
184. M.-S. Chiou, H.-Y. Li, *J. Hazard. Mat. B93.*, 2002, 233-248
185. A. R. cestari, E. F. S. Vieira, A. G. P. dos Santos, J. A. Mota, V. P. de Almeida, *J. Colloid Interface Sci.*, 280, 2004, 380-386
186. I. Uzun, *Dyes Pigm.*, 70, 2006, 76-83
187. F. -C. Wu, R. -L. Tseng, R.-S. Juang, *Wat. Res.*, 35, 2001, 613-618
188. M. -S. Yen, K.-S. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 2000, 35-40
189. Y. Shin, D. I. Yoo, J. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 2001, 2495-2501
190. G.A.F. Roberts, F. A. Wood, *J. Biotechnol.*, 89, 2001, 297-304
191. S. Vilchez, A. M. Manich, P. Jovancic, P. Erra, *Carbohydr. Polym.*, 71, 2008, 515-523
192. P. Erra, R. Molina, D. Jocić, M. R. Julia, A. Cuesta, J. M. D. Tascon, *Text. Res. J.*, 69, 1999, 811-815
193. P. Jovančić, D. Jocić, R. Molina, M. R. Julia, P. Erra, *Text. Res. J.*, 71, 2001, 948-953

194. Bhuvana, G. Dev, Raghunathan, Subramaniam, *Autex Res. J.*, 6, 2006, 216-222
195. M. R. Julia, E. Pascual, P. Erra, *J.S.D.C.*, 116, 2000, 62-67
196. E. Pascual, M. R. Julia, *J. Biotechnol.*, 89, 2001, 289-296
197. M. R. Julia, M. Cot, P. Erra, D. Jocić, J. M. Canal, *Text. Chem. Color.*, 30, 1998, 78-83
198. D. Jocić, M. R. Julia, P. Erra, *J.S.D.C.*, 113, 1997, 25-31
199. M. -S. Yen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 2001, 2859-2864
200. N. Onar, M. Sarişik, *Fib. Text. East. Eur.*, 13, 2005, 54-59
201. M. -R. Yang, K. -S. Chen, J. -C. Tsai, C. -C. Tseng, S. -F. Lin, *Mater. Sci. Eng. C*, 20, 2002, 167-173
202. X. Zhang, R. Bai, *J. Colloid Interf. Sci.*, 264, 2003, 30-38
203. M. W. Hun, I. -K. Kang, D. H. Lee, W. S. Kim, D. H. Lee, L.S. Park, K. E. Min, K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 2001, 2769-2778
204. <http://www.answers.com/topic/corona-discharge> (29.4.2007.)
205. V. Frišćić, D. Raffaelli, *Tekstil*, 36, 1987, 315-320
206. A. M. Manich, T. Bosch, J. Carilla, M. H. Ussman, J. Maillo, J. Gacén, *Text. Res. J.*, 73, 2003, 333-338
207. J. Maillo, D. Cayuela, J. Gacén, O. Fernandez, L. Mercado, *Tekstil*, 55, 2006, 189-196
208. P. Skundric, A. Medovic, M. Kostic, *Autex Res. J.*, 2, 2002, 78-84
209. <http://www.nuance.northwestern.edu/keckii/xps1.asp>, (25.12. 2008)
210. <http://www.phl.com/techniques/xps.html>, (25.12. 2008)
211. C. Canal, R. Molina, P. Erra and A Ricard, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 36, 2006, 35- 41
212. N. Brack, R.N. Lamb, D. Pham, T. Phillips, P. Turner, *Text. Res. J.*, 71, 2001, 911-915
213. C. Riccardi, R. Barni, E Selli, G. Mazzone, M. R. Massafra, B Marcandalli, G. Poletti, *Appl. Surf. Sci.*, 211, 2003, 386-397
214. R. Molina, P. Jovančić, D. Jocić, E. Bertran , P. Erra, *Surf. Interface Anal.*, 35, 2003, 128-135
215. T. Topalovic, V. A. Nierstrasz, L. Bautista, D. Jovic, A. Navarro , M. C. G. Warmoeskerken, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 296, 2007, 76-85
216. N. K. Cuong, N. Saeki, S. Kataoka, S. Yoshikawa, *Journal of the Surface Science Society of Japan*, 23, 2002, 202-208
217. AATCC test method, 39-1980
218. F. Ferrero, *Polym Test.*, 22, 2003, 571-578
219. A. Seibold, M.Nardin, J.Schulz, A. Walliser, M. Oppliger, *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects*, 161, 2000, 81-87
220. A.Perwuelz, M. Casetta, C. Caze, *Polym. Test.*, 20, 2001, 553-561
221. V. Bukošek, M. Gorenšek, *Tekstil*, 51, 2002, 411-418
222. H. Humbrecht, *Melliand Textilber.*, 61, 1979, 450-454
223. C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, *Polym. Degrad. Stab.*, 67, 2000, 149-158
224. I. Ristić, "Hemisorpciona vlakna na bazi konvencionalnih hemijskih vlakana", Specijalistički rad, TMF, Beograd, 2008
225. S. Šoštar-Turk, S. Fijan, "Nega tekstilij in oblačil", Univerzitet u mariboru, Maribor 2000, st. 124-126
226. S. Bishof Vukušić, D. Katović, C. Schramm, *Tekstil*, 53, 2004, 103-109
227. Y.-L. Hsieh, A. Miller, J. Tompson, , *Textile Res. J.*, 66, 1996, 1-10
228. Y.-L. Hsieh, L. A. Cram, *Textile Res. J.*, 68, 1998, 311-319
229. D. Cayuela, J. Gacén, *Tekstil*, 53, 2004, 343-348
230. V. Frišćić, D. Raffaelli, *Tekstil*, 36, 1987, 315-320

231. A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers, Moscow, 1975
232. T. Yoshii, H. Yoshida, T. Kawai, *Thermochim. Acta*, 431, 2005, 177-181
233. K. Sawada, M. Sugimoto, M. Ueda, C. H. Park, *Text. Res. J.*, 73, 2003, 819-822
234. S. Guimond, M. R. Wertheimer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 2004, 1291-1303
235. S. Yang and M. C. Gupta, *Surf. Coat. Technol.*, 187, 2004, 172-176
236. L.-A. O Hare, J. A. Smith, S. R. Leadley, B. Parbhoo, A. J. Goodwin, J. A. Wats, *Surf. Interface. Anal.*, 33, 2002, 617-625
237. N.Y. Cui, D. J. Upadhyay, C. A. Anderson, B. J. Meenan, N. M. D. Brown, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2007, 3865-3871
238. P. Esena, C. Riccardi, S. Zanini, M. Tontini, G. Poletti, F. Orsini, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 2005, 664-667
239. D. Langevin, J. Grenet, J. M. Saiter, *Eur. Polym. J.*, 30, 1994, 339-345
240. R. Mitchell, C. M. Carr, M. Parfitt, J. C. Vickerman, C. Jones, *Cellulose*, 12, 2005, 629-639
241. L. Frascas, L.S. Johanson, P. Stenius, J. Laine, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 260, 2005, 101-108
242. T. Topalovic, V. A. Nierstrasz, L. Bautista, D. Jovic, A. Navarro, M. M. C. G. Warmoeskerken, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 296, 2007, 76-85
243. F. Gouanve, S. Marais, A. Bessadok, D. Langevin, M. Metayer, *Eur. Polym. J.*, 43, 2007, 586-598
244. S. Okubayashi, U. J. Griesser, T. Bechtold, *Carbohydr. Polym.*, 58, 2004, 293-299
245. C. W. Kan, K. Chan, C. W. M. Yuen, *Autex. Res. J.*, 4, 2004, 37-44
246. C. W. Kan, C. W. M. Yuen, *Textile Res. J.*, 76, 2006, 309-314
247. N. Brack, R. Lamb, D. Pham, P. Turner, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 146, 1999, 405-415
248. C. W. Kan, C. W. M. Yuen, *Plasma Process. Polym.*, 3, 2006, 627-635
249. D. Fakin, A. Ojstršek, S. Č. Benkovič, *J. Mater. Process. Technol.*, 209, 2009, 584-589
250. R. Molina, J.P. Espinos, F. Yubero, P. Erra, A.R. Gonzales-Eliphe, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 2005, 1417-1429
251. C. W. Kan, C.W.M. Yuen, *J. Mater. Process. Technol.*, 178, 2006, 52-60
252. K. K. Wong, X. M. Tao, W. M. Yuen, K. W. Yueng, *Textile Res. J.*, 71, 2001, 49-56
253. T. Hori, H. Zollinger, *Melliand Textber.*, 68, 1987, 675-677
254. N. Sakkayowong, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 286, 2005, 36-42
255. D. Jovic, S. Vilchez, T. Topalovic, A. Navarro, P. Jovancic, M.R. Julia, P. Erra, *Carbohydr. Polym.*, 60, 2005, 51-59
256. J. Koh, J. Park, *Fiber. Polym.*, 9, 2008, 128-133



PUBLIKOVANI RADOVI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

1. **Nebojša Ristić**, Petar Jovančić, Cristina Canal, Dragan Jocić, One-bath One-dye Class Dyeing of PES/Cotton Blends after Corona and Chitosan Treatment, **Fibers and Polymers**, Vol 10, No 4, **2009**, 466-475
2. **Nebojša Ristić**, Petar Jovančić, Cristina Canal, Dragan Jocić, Influence of corona discharge and chitosan surface treatment on dyeing properties of wool, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol 117, No 4, 2010, 2487-2496

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

MODIFIKOVANJE TEKSTILNOG MATERIJALA IZ BINARNE MEŠAVINE POLIESTAR/PRIRODNO VLAKNO SA CILJEM SIMULTANOG BOJENJA KOMPONENATA

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду. _____

_____ 

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

MODIFIKOVANJE TEKSTILNOG MATERIJALA IZ BINARNE MEŠAVINE POLIESTAR/PRIRODNO VLAKNO SA CILJEM SIMULTANOG BOJENJA KOMPONENATA

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис



у Београду, _____