



UNIVERZITET U NIŠU

TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



Mr Suzana P. Đorđević, Dipl. inž. tehnol.

**SINTEZA DERIVATA NA BAZI SKROBA
I NJIHOVA PRIMENA U PROCESIMA
SKROBLJENJA PREĐE**

Doktorska disertacija

Leskovac, 2014.



UNIVERSITY OF NIS

FACULTY OF TECHNOLOGY, LESKOVAC



M.Sc. Suzana P. Djordjevic, B.Sc.(Eng)

**SYNTHESIS OF STARCH-BASED
DERIVATIVES AND THEIR APPLICATION
IN PROCESSES OF YARN SIZING**

Doctoral Dissertation

Leskovac, 2014.

MENTOR:

Prof. dr Ljubiša Nikolić
Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

ČLANOVI KOMISIJE:

Prof. dr Dragan Jocić
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Prof. dr. sc. Stana Kovačević
Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb

Datum odbrane:

SINTEZA DERIVATA NA BAZI SKROBA I NJIHOVA PRIMENA U PROCESIMA SKROBLJENJA PREĐE

REZIME

Namera istraživanja sastojala se u proveru izvodljivosti primene novo-sintetisanih biopolimernih materijala za proces skrobljenja pamučnih pređa, na bazi osnovnih principa hemijske modifikacije i praktičnih provera u industrijskim uslovima.

U radu je uključena kisela hidroliza kukuruznog i krompirovog skroba do kontrolisanih molarnih masa zajedno s kalem-polimerizacijom akrilamida, akrilne kiseline, 2-hidroksietil metakrilata i metakrilne kiseline na hidrolizovani skrob radi popravljavanja hidrofilnosti i rastvorljivosti, poboljšanja sposobnosti obrazovanja filma, povećanja adhezivnog potencijala, izbegavanja pojave retrogradacije i sl.. Ciljevi istraživanja su se prvenstveno odnosili na formiranje adekvatnih, ekološko-prihvatljivih i produktivnih sistema za skrobljenje pamučnih pređa preko analize i sistematizacije velikog broja postupaka sinteze u sprezi sa karakterizacijom i svojstvima kalem kopolimera.

Rezultati istraživanja pokazali su sledeće: **(a)** inicijator benzoil peroksid je bio vrlo uspešan u kalemljenju akrilamida, inicijator azobisisobutironitril u kalemljenju akrilne kiseline i 2-hidroksietil metakrilata dok je inicijator kalijum persulfat bio najbolji u kalemljenju metakrilne kiseline na skrob; **(b)** prinos hidrolize i kalemljenja, procenat kalemljenja i efikasnost kalemljenja, konverzija monomera u polimer, molarne mase kao i FTIR analiza potvrdili su da se radi o novim proizvodima od skroba i vinilnih monomera; **(c)** posle impregnacije jednožičnih i dvožičnih pređa utvrđeno je da grublja jednožična kao i dvožična pređa vezuju za sebe više sredstva za skrobljenje u svim slučajevima u odnosu na finije pređe, što se tumači većom zapreminom po obimu, rastresitijom strukturom kao i manjim brojem zavoja; **(d)** posle skrobljenja osnova postaje ravnomernija po debljini, što je posledica uticaja nanosa skrobne mase na pređu kada se "popravljaju" različiti deformiteti po dužini pređe; **(e)** mehanička svojstava se menjaju tokom impregnacije različitim sredstvima za skrobljenje, raste prekidna jačina analiziranih pređa dok prekidno izduženje delimično opada; **(f)** vrednosti za habanje u ciklusima prevazilaze neskrobljenu pređu u svim slučajevima; **(g)** maljavost pređe opada skrobljenjem, čime je povećana glatkoća i smanjeno trenje; **(h)** mikrografi pređa obrađenih novim sredstvima za skrobljenje imaju kompaktniju strukturu sa vlaknima spletenim međusobno, kao i veliku paralelnost u pravcu uzdužne ose pređe; **(i)** kod odskrobljavanja klasičnim pranjem dolazi do značajnog uklanjanja nanetog skrobnog kopolimera, dok je

upotreba ultrazvuka kod pranja uzrokovala najveći stepen uklanjanja sredstva za skrobljenje sa pređa; **(j)** reciklaža primenjenih sredstava za skrobljenje je moguća jer se radi o vodorastvornim jedinjenjima, slični proizvodi za skrobljenje moraju se razgraditi kako bi se izvršilo odskrobljavanje i zato se ne mogu reciklirati; **(k)** korišćenjem jednosmerne statističke *Anova* analize kao i višestruke linearne regresije potvrđena je prednost primenjenih novih derivata skroba kao potencijalnih sredstava za skrobljenje pamučnih pređa različitih finoća i žičnosti, izdvaja se kopolimer skroba i 2-hidroksietil metakrilata kao potencijalno visoko efikasno sredstvo za skrobljenje; **(l)** praktična provera skrobljenih osnova pri tkanju dokazala je upotrebljivost i potencijal novih sredstava za skrobljenje.

Ključne reči: skrob, hidroliza, kalemljenje, akrilamid, akrilna kiselina, 2-hidroksietil metakrilat, metakrilna kiselina, pamuk, pređa, sredstvo za skrobljenje, skrobljenje, tkanje, odskrobljavanje, otpadna voda.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijska tehnologija tekstila, Mehanička tehnologija tekstila.

UDK broj: 677.023.75

SYNTHESIS OF STARCH-BASED DERIVATIVES AND THEIR APPLICATION IN PROCESSES OF YARN SIZING

SUMMARY

The intention of this study was to check the feasibility of the implementation of the newly synthesized biopolymeric materials for sizing of cotton yarn, based on the basic principles of chemical modification and practical verification in industrial conditions.

The paper includes acid hydrolysis of corn and potato starch up to the controlled molecular weight with graft-polymerization of acrylamide, acrylic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate and methacrylic acid on hydrolyzed starch for improving the hydrophilicity and solubility, capability of forming the film, increasing the potential of the adhesive potential, avoidance of retrogradation phenomena, etc. The objectives of the research were primarily related to the establishment of appropriate, environmentally-friendly and productive systems for sizing cotton yarns through the analysis and systematization of a large number of synthesis methods in conjunction with the characterization and properties of the graft copolymer.

The results showed the following: **(a)** benzoyl peroxide initiator was very successful in grafting of acrylamide, azobisisobutyronitrile initiator in grafting of acrylic acid and 2-hydroxyethyl methacrylate, while the initiator potassium persulfate was the best in the grafting of methacrylic acid on size; **(b)** contribution of hydrolysis and grafting, the percentage of grafting and grafting efficiency, the conversion of monomers to polymer, molar mass as well as FTIR analysis confirmed that this is a new product made of starch and vinyl monomers; **(c)** after impregnation of single yarn and double yarn (type of yarn), it was found that coarse single yarn as well as double yarn absorb or bind to themselves more size in all cases compared to the finer yarns, which is associated with a higher volume in scope, looser structure, as well as a smaller number of turns; **(d)** after sizing, warp becomes more uniform in thickness, which is the effect of size deposit mass to yarn when different types of deformity along the length of the yarn are "fixed"; **(e)** mechanical properties change during the impregnation with various sizes, tensile strength of analyzed yarns is increased and partial elongation is decreased; **(f)** values for the abrasion in cycles go beyond the raw yarn in all cases; **(g)** yarn hairiness decreases with sizing, which increases the smoothness and reduces friction; **(h)** micrographs of yarn processed with new sizes have smoother structure with fibers stuck together to each other, and a large degree of parallelism in the direction of the longitudinal axis of the yarn; **(i)** with desizing in conventional washing there is a significant removal of the applied starch copolymer, while the use of

ultrasound in washing caused the greatest degree of size removal from yarns; **(j)** recycling of applied sizes after desizing is possible because those are water-soluble compounds, similar products for sizing must first be decomposed in order to perform the desizing and therefore they cannot be recycled; **(k)** using a statistical one-way *Anova* analysis and multiple linear regression, the advantage of the new derivatives of starch as potential means for the sizing of cotton yarn of different fineness and string was confirmed, what stands out is the copolymer of starch and 2-hydroxyethyl methacrylate as a potential and highly efficient size; **(l)** practical assessment of sized warp in weaving proved usability and potential of new size.

Key words: starch, hydrolysis, grafting, acrylamide, acrylic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate, methacrylic acid, cotton, yarn, size, sizing, weaving, desizing, wastewater.

Scientific field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Chemical technology of textile, Mechanical technology of textile.

UDK number: 677.023.75

S A D R Ź A J

UVOD	1
1. TEORIJSKI DEO	4
1.1. Skrobljenje tekstilnih materijala	4
1.1.1. Tehnološki aspekti skrobljenja	5
1.1.2. Važnost recepture za skrobljenje	8
1.1.3. Vrste sredstva za skrobljenje	10
1.1.3.1. Priprema sredstva za skrobljenje na bazi skroba	13
1.1.3.2. Modifikovanje nativnog skroba	16
1.1.4. Uticaj važnijih faktora na kvalitet skrobljenja	22
1.1.4.1. Snovanje	23
1.1.4.2. Nanošenje sredstava za skrobljenje	24
1.1.4.3. Sušenje	25
1.2. Skrobljenje sa aspekta zaštite okoline	28
1.2.1. Recikliranje sredstva za skrobljenje	29
1.3. Predviđanje budućeg razvoja procesa skrobljenja	31
2. CILJEVI ISTRAŽIVANJA	34
3. EKSPERIMENTALNI DEO	36
3.1. Materijali i metode	36
3.2. Postupak sinteze kopolimera od skroba i vinilnih monomera	36
3.3. Karakterizacija kopolimera	39
3.4. Proces skrobljenja pređe – osnove	42
3.5. Proces odskrobljavanja – uklanjanje sredstava za skrobljenje	48
3.6. Provera efekata procesa skrobljenja i odskrobljavanja	48
3.7. Praktična provera skrobljenih pređa na tkačkom razboju	50
4. REZULTATI I DISKUSIJA	52
4.1. Modifikacija skroba	52
4.1.1. Karakterizacija kopolimera od hidrolizovanog skroba i akrilamida	56

4.1.2. Karakterizacija kopolimera od hidrolizovanog skroba i akrilne kiseline _____	64
4.1.3. Karakterizacija kopolimera od hidrolizovanog skroba i 2-hidroksietil metakrilata _____	72
4.1.4. Karakterizacija kopolimera od hidrolizovanog skroba i metakrilne kiseline _____	80
4.1.5. Reološka svojstva kopolimera _____	87
4.1.6. Mikroskopija kopolimernih rastvora _____	98
4.2. Skrobljenje pamučnih pređa kopolimernim sredstvima za skrobljenje _____	101
4.2.1. Step en skrobljenja pređa _____	102
4.2.2. Fizičko–mehanička svojstva pređa _____	117
4.2.2.1. Neravnomernost _____	118
4.2.2.2. Prekidna jačina i prekidno izduženje _____	125
4.2.2.3. Otpornost na habanje _____	135
4.2.2.4. Indeks maljavosti _____	140
4.2.3. Optička i elektronska mikroskopija pređa _____	147
4.3. Odkrobljavanje _____	151
4.4. Izvod iz rezultata ispitivanja skrobljenja i odkrobljavanja _____	160
4.5. Otpadna voda posle odkrobljavanja _____	163
4.6. Industrijska provera pređa skrobljenih _____	165
derivatima na bazi skroba _____	165
5. ZAKLJUČAK _____	168
Literatura _____	173

SPISAK SIMBOLA

n	Stepen polimerizacije
w ₀ (mg)	Masa nativnog skroba
w ₁ (mg)	Masa hidrolizovanog skroba
w ₂ (mg)	Masa kalemljenog skroba
w ₃ (mg)	Masa upotrebljenog monomera
w ₄ (mg)	Masa rezidualnog monomera
t _R (min)	Retenciono vreme
V _s (%)	Stabilnost viskoziteta
V (mPa·s)	Prividni viskozitet rastvora
V _{max} (mPa·s)	Maksimum merenog viskoziteta u toku 7 h
V _{min} (mPa·s)	Minimum merenog viskoziteta u toku 7 h
M	Molarnost
R (%)	Izmerena remisiona vrednost za određenu talasnu dužinu
p	Greška, nivo rizika
P (%)	Sigurnost, pouzdanost
t	Studentov test
CV	Koeficijent varijacije
M _n (g/mol)	Srednja brojna vrednost molarne mase
M _w (g/mol)	Srednja masena vrednost molarne mase
M _z (g/mol)	Srednja z-vrednost molarne mase
D	Indeks polidisperznosti
R _t (min)	Retenciono vreme
η (mPa·s)	Viskozitet
K/S	Jačina obojenja
BOD, BPK	Biohemijska potrošnja kiseonika
COD, HPK	Hemijska potrošnja kiseonika
TOC	Ukupni organski ugljenik
MDK	Maksimalno dozvoljena koncentracija
S _d (%)	Stepen skrobljenja

D_a (%)	Stepen odskrobljavanja
DF	Broj stepena slobode
H_0	Nulta hipoteza
H_1	Alternativna hipoteza
Prob>F	Nivo značajnosti
Prob> t	Verovatnoća da je nulta hipoteza u t testu istinita.
R	Koeficijent multiple korelacije
F	F broj, služi za objašnjenje nulte hipoteze

SPISAK GRČKIH SIMBOLA

α -(1→4) α -(1→6)	Glikozidna veza
α	Stepen značajnosti
φ, ψ	Ose rotacije glikozidne veze kod skroba
ν_s	Simetrična valenciona vibracija
ν_{as}	Asimetrična valenciona vibracija
δ	Deformaciona vibracija u ravni

SPISAK SKRAĆENICA

PES	Poliestar
PVA	Polivinil alkohol
M	Monomer
R [•]	Slobodni radikal
St	Skrob
CMC	Karboksimetil celuloza
CAD	Computer Aided Design
CAM	Computer–Aided Manufacturing
PC	Personalni računar
AA	Akrlamid
AK	Akrlna kiselina
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
MK	Metakrilna kiselina
AIBN	Azobisizobutironitril
KP	Kalijum–persulfat
BP	Benzoil–peroksid
HS	Hidrolizovani skrob
PAA	Poliakrilamid
PAK	Poliakrilna kiselina
PHEMA	Polihidroksietil metakrilat
PMK	Polimetakrilna kiselina
GPC	Gel propusna hromatografija
RID	Diferencijalni refraktometar
HPLC	Tečna hromatografija pod visokim pritiskom
SEM	Skening elektronska mikroskopija
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa <i>Fourier</i> transformacijom

UVOD

Skrobljenje je tehnološki proces dopunske obrade osnove u toku koje se osnovnim pređama daju neophodna dodatna svojstva značajna za proces tkanja. Primenom odgovarajućih polimera sposobnih za formiranje filma na pređi, u procesu skrobljenja nastaju promene fizičkih karakteristika osnovine pređe koje joj omogućavaju da izdrži naprezanja na razboju u toku tkanja [1–4].

Najnoviji period u razvoju skrobljenja karakteriše posebna pažnja usmerena na usavršavanje procesa. S obzirom da se osnova danas tka na brzim razbojima, mora biti dobro pripremljena. Broj prekida, kao i izgubljeno vreme, predstavljaju značajno područje istraživanja, pri čemu se teži što većem smanjenju zastoja. Usavršavanje ove faze ogleđa se i u uvođenju novih sredstava za skrobljenje, pored primene novih rešenja na mašinama za skrobljenje, s ciljem postizanja što boljih uslova obrade pređe. Upotrebom sintetičkih polimernih sredstava, skrobljenje dobija na značaju kao faza u kojoj se mogu u znatnoj meri optimizovati svojstva pređe, što nadalje omogućava osetno povećanje produktivnosti tkačnice [5–7].

Efikasnost skrobljenja ne zavisi samo od adhezije između nanetog sredstva za skrobljenje i pređe, već i od sposobnosti obrazovanja filma, reoloških svojstava mase za skrobljenje, fizičko hemijskih svojstava pređe, kao i od tehnoloških parametara uređaja za skrobljenje. Osim toga neophodno je da postoji mogućnost da se po završenom tkanju sredstvo za skrobljenje lako ukloni sa sirove tkanine.

U proizvodnim uslovima rada veoma često se za skrobljenje osnove primenjuju neodgovarajući nanosi sredstva za skrobljenje, pri čemu su oni određeni na osnovu nekih iskustvenih pokazatelja. Tako se, zbog nedovoljnog nanosa, povećava broj prekida pređa, zbog njihove nedovoljne jačine i veće maljavosti. Nasuprot tome, ako se primene preveliki nanosi na osnovu, povećava se krutost pređe, što nije povoljno za proces tkanja, nepotrebno se troše sredstva za skrobljenje i sve to negativno utiče na ekonomičnost izrade tkanina. Zato je neophodno odrediti optimalne nanose sredstva za skrobljenje na osnovu, kada će se proces tkanja odvijati sa maksimalnim iskorišćenjem [8–11].

Primarna svrha skrobljenja je dobijanje osnove koju je moguće uspešno tkati bez velikih oštećenja do kojih dolazi prilikom prolaska pređe kroz pokretne delove tkačkog razboja. Prvenstveno se misli na poboljšanje fizičko–mehaničkih parametara osnovinih žica, pre svega na povećanje jačine i otpornosti na habanje, a time i na značajno smanjenje broja prekida osnovinih žica, postizanje maksimalnog stepena iskorišćenja tkačkih razboja i uštedu energije.

Uspešnost procesa tkanja zavisi od mnogo činilaca, od kojih su najvažniji karakteristike željenog materijala, proces skrobljenja, sredstva za skrobljenje i svojstva pređe. Od izuzetne važnosti je izbor sredstva za skrobljenje, te optimizovanje i održavanje uslova skrobljenja i skrobnog nanosa tokom celog procesa. Optimizovanje skrobnog nanosa na pređi, uprkos visokom stepenu automatizacije i primene sredstva za skrobljenje visokog kvaliteta, i danas predstavlja najveći problem u skrobljenju. Uticajni parametri u optimizovanju skrobnog nanosa definišu se bilansom materija koje ulaze i koje izlaze iz korita za skrobljenje. Kontinuiranim merenjem izlazne vlažnosti osnove nakon skrobljenja, koncentracije sredstva za skrobljenje u koritu i automatskom regulacijom sile istiskivanja, moguće je odrediti i održavati skrobni nanos konstantnim. Takođe, skrobljenje mokre osnove, odnosno celokupni proces skrobljenja s predkvašenjem, predstavlja još nepoznato i nedovoljno istraženo područje [12–15].

Skrob se široko komercijalno primenjuje u skrobljenju tekstilnih osnova, naročito u pamučarskoj industriji, mada je to praćeno ozbiljnim nedostacima [16–18]:

- a) velika veličina molekula koja limitira prodiranje u telo pređe,
- b) nestabilnost viskoznog rastvora od temperaturnog kolebanja za vreme kuvanja – pripremanja i procesa skrobljenja,
- c) krutost filma naročito u odsustvu dobrog lubrikanta i
- d) osetljivost na truljenje i degradaciju mikroorganizmima.

Modifikacija skroba se vrši da bi se prevazišli nedostaci nativnih skrobova i povećala upotrebljivost skroba za industrijske primene. Nativni skrobovi, kada se kuvaju, mogu lako da retrogradiraju i postoji tendencija pasti da želiraju pored česte pojave sinereze (istiskivanje vode iz polimerne mreže). Zbog toga modifikacija skroba ne samo da smanjuje retrogradaciju, tendenciju želiranja pasti i sinerezu gela, već poboljšava bistrinu i sjaj paste, teksturu paste i gela, stvaranje filma i adheziju. Modifikacija skroba izazvala je revoluciju novih procesnih tehnologija i tržišnih trendova. Ovi visoko funkcionalni derivati dizajnirani su da stvore konkurentnu prednost novog proizvoda, poboljšaju estetiku proizvoda, snize troškove proizvodnje, povećaju produktivnost, elimišu odbacivanje šarži, obezbede konzistentnost proizvoda i produže rok trajanja. U osnovi postoje četiri široke vrste modifikacije – hemijska, fizička, enzimaska i genetska [19–29].

Hemijska modifikacija skroba obuhvata molekule skroba u svom nativnom obliku. Modifikacija se u principu postiže derivatizacijom kao što je eterifikacija, esterifikacija i umrežavanje, oksidacija, katjonizacija i kalemljenje skroba. Međutim, postoji nedostatak novih metoda hemijskih modifikacija jer nastaju problemi koji se tiču potrošača i ekologije. Postoji

trend kombinovanja različitih vrsta hemijskih obrada radi stvaranja novih vrsta modifikacije. Slično tome, hemijske metode su često kombinovane sa fizičkim metodama modifikacije kao što su mikrotalasi, zračenje i ekstruzija radi dobijanja modifikovanog skroba sa specifičnim funkcionalnim svojstvima. Ukupne prednosti ovih modifikacija su skraćanje vremena modifikacije i povećanje produktivnosti [30–37].

Istraživanje u ovom radu preduzeto je s namerom provere izvodljivosti primene novih biopolimernih materijala za proces skrobljenja pamučnih pređa, koristeći osnovne principe hemijske modifikacije. Naime, u radu je uključena kiselna hidroliza kukuruznog i krompirovog skroba do kontrolisanih molarnih masa zajedno s kalem–polimerizacijom akrilamida, akrilne kiseline, 2-hidroksietil metakrilata i metakrilne kiseline radi popravljavanja hidrofилности i rastvorljivosti, poboljšanja sposobnosti obrazovanja filma, povećanja adhezionog potencijala, izbegavanja pojave retrogradacije i sl.. Tako dobijeni proizvodi su korišćeni u procesu skrobljenja pamučne pređe uz procenu njihove prikladnosti kao potencijalnih agenasa za skrobljenje uz kasnije lako odskrobljavanje. Kao važnija tehnološka prednost primene ovih derivata skroba, sagledana je i mogućnost njihovog uklanjanja sa tkanine jednostavnim pranjem bez potrebe za drugim načinom odskrobljavanja (hidroliza, oksidacija, enzimi i dr.).

Svaka novost u oblasti skrobljenja, koja donosi novi pristup, nove metode ili optimizuje postojeće, predstavlja doprinos u ovoj sferi, pa tako i ovo istraživanje svojim sadržajem pokušaće da učini slično, tj. pokušaće da u laboratorijskim uslovima formira sredstva za skrobljenje, odabere optimalne postupke skrobljenja upotrebom različitih biopolimernih sredstava za skrobljenje i proveri njihovu efikasnost pri praktičnom tkanju.

Istraživanje obuhvata dve poluceline, jedna se odnosi na sintezu potencijalnih sredstava za skrobljenje, a druga na njihovu primenu, tj. impregniranje pamučnih pređa, kao i njihovo učešće u proizvodnji tkanina u industrijskim uslovima. Korišćena su nemerljiva iskustva tkača i tehnologa zaduženih za pogon tkanja, koji su osposobljeni da procene efikasnost primenjenih komercijalnih sredstava za skrobljenje. Ovo istraživanje doneće nove momente u teoriji i praksi kada se radi o sposobnostima učestvovanja u manipulacijama sa potencijalnim sredstvima za skrobljenje, bilo da se radi o pripremi različitih mešavina, bilo da se radi o modifikaciji pojedinim hemijskim agensima. S obzirom da istraživanje obilato koristi novosti i praktična saznanja u hemijskoj sintezi pojedinih jedinjenja kao i ponašanju tekstilnih materijala, očekuje se da donese poboljšanja u efikasnosti i produktivnosti, posebno u delu procesa skrobljenja tekstila, oslanjajući se na nova sredstva za skrobljenje od pojedinačnih proizvoda ili njihovih smeša.

1. TEORIJSKI DEO

1.1. Skrobljenje tekstilnih materijala

Skrobljenje je jedan od najznačajnijih procesa prethodne pripreme osnove za tkanje. Zadatak skrobljenja je da, primenom sredstva za skrobljenje sposobnog za obrazovanje filma, obezbedi one karakteristike osnove koje se zahtevaju u tkanju, u cilju optimalnog iskorišćenja razboja i izrade kvalitetne tkanine (sl. 1). Svaki zastoj tkačkog razboja je verovatnoća da će to mesto biti prepoznatljivo na tkanini kao potencijalno mesto greške. Glavni zadaci skrobljenja su: povećati jačinu pređe, smanjiti površinsku maljavost, smanjiti statički elektricitet, povećati ravnomernost pređe i zadržati što veću elastičnost [38–40].



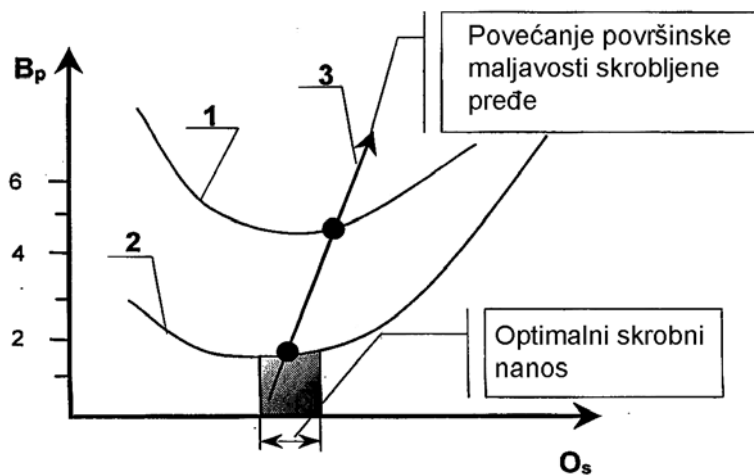
Slika 1. Vizuelni prikaz procesa skrobljenja [39]

Termin "skrobljenje" možda danas, sa pojavom i primenom sintetičkih polimernih sredstava, nije sasvim ispravan, ali je teško naći drugi odgovarajući u srpskom jeziku, pa se zato često u praksi koristi i termin "šlihtanje". Sredstva za skrobljenje primenjena na pređi menjaju njene fizičke karakteristike omogućavajući da izdrži naprezanje, savijanje i abraziju kojima je izložena u toku tkanja.

Zbog stalnog modernizovanja tehnologije formiranja tkanina, dolazi do naglog porasta produktivnosti, tako da skrobljenje postaje kritična obrada u smislu postizanja optimalnih svojstava osnove. Efikasnost skrobljenja ne zavisi samo od adhezije između nanetog sredstva

za skrobljenje i pređe, već i od sposobnosti obrazovanja filma, reoloških svojstava mase za skrobljenje, fizičko–hemijskih svojstava pređe, kao i od tehnoloških parametara uređaja za skrobljenje. Optimizovanje nanosa predstavlja i danas problem u procesu skrobljenja, posebno kada se radi o skrobljenju pamučnih tipova pređa (sl. 2). Pored toga, sredstvo za skrobljenje treba da se lako i potpuno ukloni s tkanine po završenom tkanju, ne ispoljavajući uticaj na životnu okolinu, s ekološkog aspekta [41, 42].

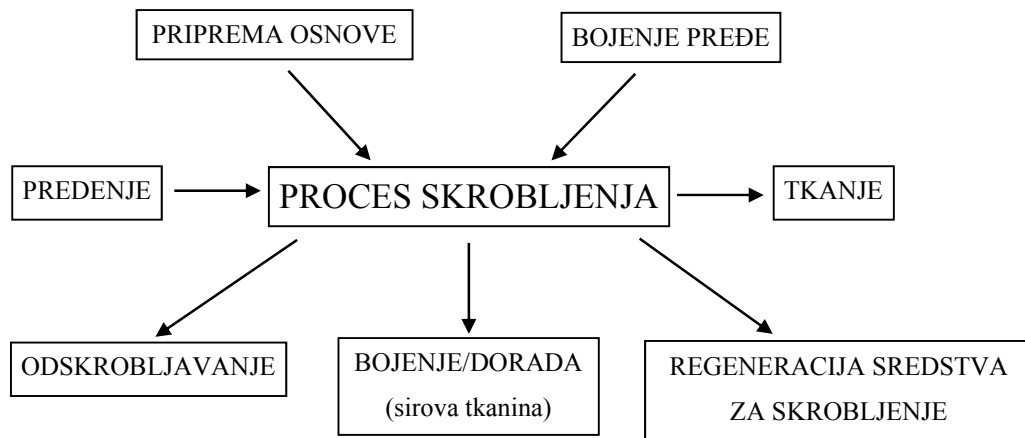
Iako na izgled jednostavan, proces skrobljenja je u suštini veoma složen ako se imaju u vidu brojni parametri koji su u relaciji sastava mase za skrobljenje, karakteristika materijala, karakteristika uređaja za skrobljenje kao i eventualne naknadne obrade voskovima.



Slika 2. Optimalni skrobni nanos za minimalni broj prekida osnovinih žica u tkanju
 B_p –broj prekida, O_s –nanos, 1–maljava površina pređe, 2–glatka površina pređe,
3–položaj optimalne veličine nanosa [41]

1.1.1. Tehnološki aspekti skrobljenja

Kod izrade finih tkanina mora se svim fazama proizvodnje posvetiti posebna pažnja i nijedan pojedinačan proces se ne sme izolovano posmatrati. Pri tome proces skrobljenja zauzima centralno mesto (sl. 3). Na njega s jedne strane utiču predfaze, pa se moraju u obzir uzeti nastale posebne okolnosti, s druge strane, on se mora uskladiti sa zahtevima sledećih faza oplemenjivanja do problematike otpadne vode [43–46].



Slika 3. Mesto skrobljenja u proizvodnji tkanina [46]

Pojedine funkcije i karakteristike skrobljenja se mogu jasno razdvojiti i po pravilu obezbediti tehnički jednostavnim sredstvima. Problemi u skrobljenju javljaju se zbog velikog broja parametara koji imaju uticaj na proces i zbog nemogućnosti da se utvrdi efekat ove obrade bez probe u tkačnici, naročito ako se zahteva objektivna i reproduktivna ocena.

U današnjim modernim pogonima nije dovoljno da se pređa za osnovu tretira zadovoljavajuće ili dobro, već se postavlja zahtev da mora biti optimalno skrobljena. Ovim se podrazumeva sveobuhvatna optimizacija, koja uzima u obzir tehničke i ekonomske aspekte svih proizvodnih odeljenja koja su na bilo koji način u zavisnosti od efekata skrobljenja. Prema tome, ne smeju se uzimati u obzir samo interesi odeljenja za skrobljenje i tkačnice, već i zahtevi naknadne obrade tkanina, kao i zakonske odredbe o preradi otpadnih voda. Potreba za sveobuhvatnom optimizacijom skrobljenja neophodno nalaže sadržajna i sistematska ispitivanja.

Danas se u ispitivanjima posebna pažnja poklanja izboru pogonskih parametara i ekonomičnih sredstava za skrobljenje, čija se primena mora posmatrati u međudejstvu s drugim brojnim karakteristikama skrobljenja, kao što su [46–48]:

a. Karakteristike mase za skrobljenje, koje obuhvataju:

- vrstu sredstava za skrobljenje,
- odnos komponenata u sastavu mase za skrobljenje,
- kompatibilnost komponenata u sastavu mase za skrobljenje,
- pomoćna sredstva,
- način pripreme,
- ostale parametre (koncentracija, temperatura, viskozitet itd.).

b. Karakteristike pređe – osnove koje uključuju:

Pređa od kratkih vlakana:

- mešavina i odnos u mešavini,
- tehnika pređenja (konvencionalno ili rotorsko),
- finoća pređe,
- broj uvoja,
- vrsta i količina pratećih materijala u vlaknu.

Filamentna pređa:

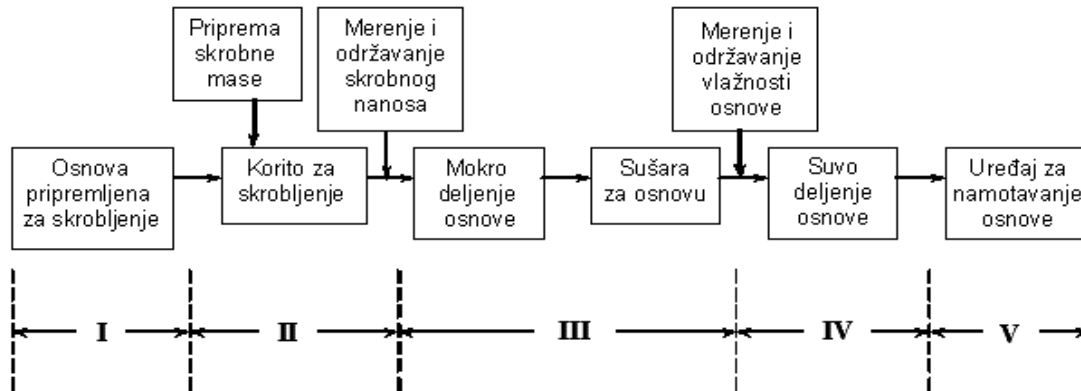
- hemijski sastav,
- tip pređe, glatka, teksturirana,
- finoća filamenata u multifilamentnoj pređi,
- upredenost,
- vrsta i količina preparacije.

Tkanina:

- gustina po osnovi,
- naprezanje osnove.

c. Karakteristike uređaja za skrobljenje (sl. 4) koje obuhvataju:

- broj i poredak valjaka za ceđenje i uranjanje,
- broj korita,
- vrstu korita (sa ili bez predkorita, način cirkulacije skrobne mase),
- sistem za održavanje konstantne temperature skrobne mase,
- viskozimetar za kontinuirano merenje viskoznosti,
- refraktometar u cevi za transport skrobne mase iz predkorita u radno korito,
- sistem za održavanje konstantnog nanosa na bazi vlažnosti osnove nakon izlaska iz korita i koncentracije skrobne mase,
- strukturu, tvrdoću i debljinu obloge valjaka za ceđenje,
- pritisak ceđenja pri laganom i brzom hodu,
- broj, poredak i pogon cilindara za sušenje,
- stepen istezanja osnove u pojedinim zonama uređaja,
- broj i poredak štapova za deljenje vlažne osnove,
- brzinu kretanja osnove.



Slika 4. Glavna područja uređaja za skrobljenje

d. Karakteristike naknadne obrade voskom, kao što su:

- vrsta voska,
- temperatura kupatila za prevoštavanje,
- odnos brzine kretanja osnove i obimne brzine valjaka za nanošenje voska.

1.1.2. Važnost recepture za skrobljenje

Savršena receptura sredstva za skrobljenje štiti osnovu, povećava jačinu i treba da bude stabilna, ravnomerna i ekonomična.

Pri izboru nekog sredstva za skrobljenje naročito je važno uzeti u obzir sledeće parametre [40, 48]:

- Jačinu – sredstvo za skrobljenje treba da poveća jačinu pređe.
- Adheziju – sposobnost sredstva za skrobljenje da dobro prijanja na pređu i napravi tzv. površinski film oko pređe i time je zaštiti od habanja i deformacija.
- Elastičnost – sredstva za skrobljenje treba da budu dovoljno elastična (neophodno je zadržati je u određenim graničnim vrednostima).
- Upredenost pređe – obezbeđuje jačinu i glatku, kompaktnu pređu, što dovodi do manjeg trenja između pređe i dodirnih delova (susednih žica ili mašinskih delova).
- Otpornost na abraziju – sredstvo za skrobljenje mora da formira kontinuirani sloj koji štiti pređu od habanja o delove razboja (lamele, nite i brdo).
- Penetraciju (prodiranje) – sredstvo za skrobljenje mora da proдре u prostore među vlaknima u pređi i da ih međusobno poveže. Jedan od novijih načina skrobljenja

podrazumeva da se osnova prethodno namerno potapa u toplu vodu da se unutrašnji deo zasiti vodom, a potom skrobi u cilju ostajanja skroba na površini i stvaranja čvrstog filma koji ima zadatak da zaštiti žice od dinamičkih sila i habanja. Time efikasnost skrobljenja ostaje ista, ali sa manjim utroškom skroba, ekonomičnost se znatno povećava (do 30%).

- Viskozitet – reguliše prodiranje sredstva za skrobljenje pri datom pritisku valjaka za ceđenje i temperaturi rastvora za skrobljenje. Skrobna masa manje viskoznosti brže prodire kroz pređu, ali se lakše i istiskuje.
- Izduženje – istezanje pređe kao negativna pojava u procesu skrobljenja direktno utiče na njenu deformaciju. Najveće izduženje pojavljuje se kada je osnova u mokrom stanju i to nakon izlaska iz korita za skrobljenje do dodira s cilindrima za sušenje. Regulacijom napreznja osnove, po segmentima uređaja za skrobljenje, moguće je kontrolisati izduženje osnove. Idealno bi bilo da se položaj vlakana u pređi ne menja kroz proces skrobljenja i tkanja, što ipak nije moguće. Jedan od ciljeva skrobljenja je da se smanji izduženje pređe a time deformacija, ili u najgorem slučaju prekid.
- Elastičnost – omogućava pređi da se vrati na svoju prvobitnu dužinu kada napreznje prestane. Ona se smanjuje procesom skrobljenja, što je jedna od negativnih pojava.

Dve su bitne karakteristike koje sredstvo za skrobljenje mora da stvori kod pamučne pređe da bi se dobile dobre performanse, a odnose se na odgovarajuće veze vlakno–vlakno [38, 39]:

- (1) učiniti pređu dovoljno jakom, da se zaštite slabi delovi, i
- (2) sprečiti preteranu maljavost i lepljenje usled trenja između delova pređe i delova razboja usled statičkog naelektrisanja.

Ove karakteristike se moraju održavati kroz ceo ciklus kontinuiranog istezanja/opuštanja pređe za vreme tkanja, kao i pod različitim uslovima mikroklimе u kojima se odvija proces tkanja. Svako pojedinačno svojstvo (kao što je jačina sloja sredstva za skrobljenje) jeste relativno, i njegova vrednost, u odnosu na dobro tkanje, mora biti povezana sa drugim faktorima koji utiču na vezu vlakno–vlakno.

Očigledno je da površinska vlakna u pređi trpe maksimalno napreznje za vreme tkanja. Mesto (ili raspored) sredstva za skrobljenje unutar i na površini pređe je veoma važno. Na

primer, ako je po pređi raspoređeno sredstvo za skrobljenje tako da samo 25% površinskih vlakana prijanja, mogu se očekivati veoma slabe performanse za vreme tkanja u pogledu prijanjanja i mekih osnova. Nasuprot tome, ista količina sredstva za skrobljenje sa 75% prijanjanja bi dala veoma dobre performanse kidanja osnove [46, 48].

U poslednje vreme protežira se skrobljenje mokre osnove koja se namerno moči u prvom koritu s toplom vodom, kako bi se sredstvo za skrobljenje većim delom zadržalo na površini žica i stvorio zaštitni film. Unutrašnji deo nakon isušivanja vode ostaje neskrobljen ali ipak zaštićen.

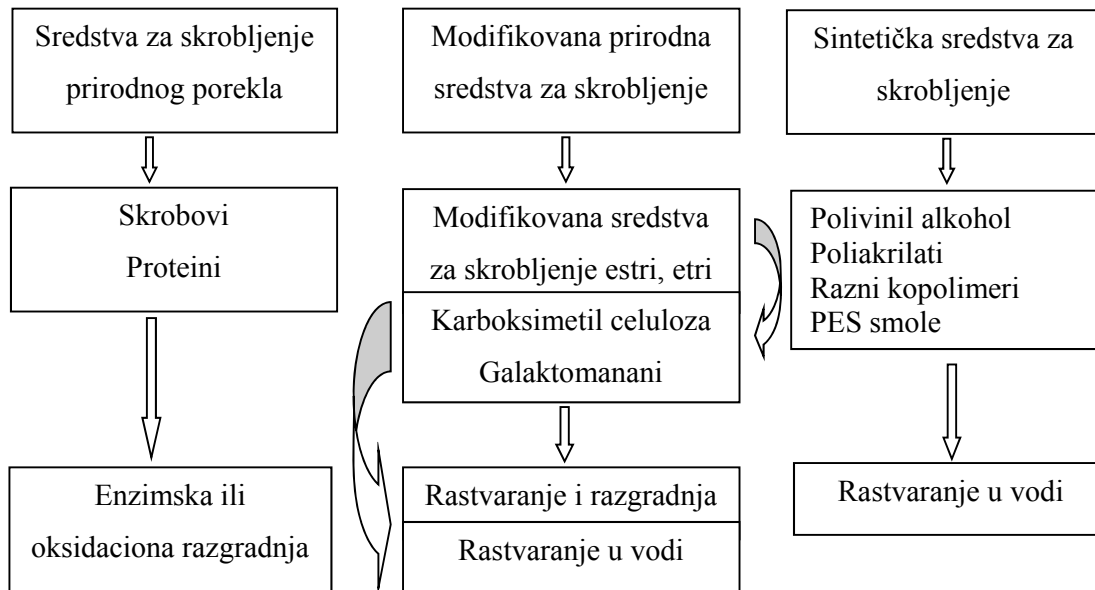
1.1.3. Vrste sredstva za skrobljenje

Danas su u upotrebi različite vrste sredstava za skrobljenje, koja se mogu grupisati na osnovu hemijskog sastava, kao što je prikazano na slici 5. Pronalazak sintetičkih i modifikovanih prirodnih sredstava za skrobljenje učinio je da se na tržištu nalazi veliki broj različitih proizvoda, pod različitim tehničkim nazivima.

Radi mogućnosti upoređenja svojstava ovih sredstava, izrađene su tabele podataka o sredstvima za skrobljenje, pri čemu su pojedini predstavnici grupa posebno kodirani i to [39, 40]:

- skrobovi (A.1–A.4),
- karboksimetil celuloza,
- polivinil alkoholi (C.1–C.3),
- poliakrilati (D.1 D.2),
- poliestarske smole (E.1.).

Skrobovi dobijeni iz krompira, pšenice, kukuruza i pirinča imaju različitu raspodelu linearnih amiloza i razgranatih amilopektina. Veoma dugo su različite vrste skroba predstavljale osnovnu komponentu za skrobljenje pamučne pređe. Čak i danas, pored sintetičkih i modifikovanih prirodnih sredstava za skrobljenje, skrob učestvuje na tržištu čak sa 80% u skrobljenju pamučnih pređa. Ovo je posledica poznate inertnosti tekstilne industrije, koja ima više poverenja u tradicionalne tehnike, iako primena novih sredstava za skrobljenje povećava efikasnost i ekonomičnost [49].



Slika 5. Sredstva za skrobljenje i način njihovog uklanjanja sa tkanine [39]

Od skrobova se uglavnom koristi krompirov i kukuruzni skrob. Najveća prednost njihove primene je niska cena, koja još uvek kompenzuje ostale brojne nedostatke. Zapaženo je da se pri malom padu temperature naglo menjaju reološka svojstva mase za skrobljenje, dolazi do očvršćavanja i pojave retrogradacije, što prouzrokuje otežanu kontrolu stepena skrobljenja. Velika je potrošnja energije prilikom pripreme zbog dugotrajnog kuvanja a usled visoke temperature nanošenja izražena je pojava isparavanja vode iz mase za skrobljenje, što vodi promeni koncentracije i neravnomernom nanošenju na pređi za osnovu.

Prilikom retrogradacije skroba kratki spoljašnji bočni lanci amilopektina (oko 15 anhidroglukozidnih jedinica) brzo se transformišu iz klupka u strukturu heliksa asocijacionom spoljašnjih kratkih lanaca, uspostavljajući kristalnu strukturu B-tipa, dok amiloza formira asocijate duplog heliksa. Na retrogradaciju skroba utiče i prisustvo fosfata, lipida i fosfolipida, temperatura, koncentracija rastvora, pH rastvora i sl. Sa porastom koncentracije i smanjenjem temperature rastvora ubrzava se retrogradacija. Sa druge strane, jako kratki lanci (stepen polimerizacije od 6–9) suzbijaju retrogradaciju skroba [22].

U tabeli 1 je prikazan uticaj stajanja na viskozitet mase za skrobljenje (na sobnoj temperaturi) na bazi različitih vrsta skroba. Vidi se da je značajna promena viskoziteta prilikom hlađenja i stajanja kod prirodnog skroba. Pojava retrogradacije zavisi od koncentracije, pa pri niskim koncentracijama (oko 5%) ne dolazi do očvršćavanja mase za skrobljenje. Karboksimetil skrob u posmatranom periodu praktično ne menja viskozitet [13, 50].

Tabela 1. Uticaj stajanja na promenu viskoziteta mase za skrobljenje [49]

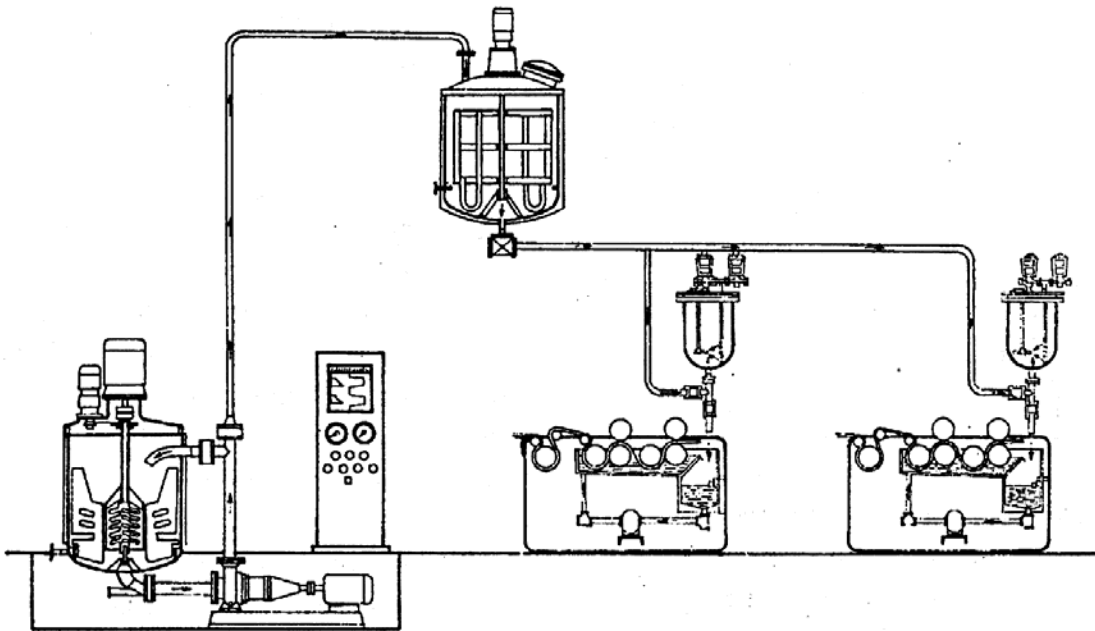
Sredstvo za skrobljenje	Koncentracija	Viskozitet (obrtaj vretena 507 s ⁻¹ , 85°C)	
		Odmah po rastvaranju	Posle 24 časa
	%	mPa·s	mPa·s
Prirodni skrob (A.1)	5,0	12	12
	9,4	40	82
	15,0	125	220
Karboksimetil skrob (A.2)	10,8	43	50
	20,0	245	258
Karboksimetiletar skroba (A.3)	5,5	20	19,5
	9,6	45	88
	13,6	110	222

Osnovni nedostatak upotrebe skroba je u tome što je nemoguće predvideti i održati konstantnim uslove pripreme i primene u skrobljenju. Takođe, skrobovi su ograničeni u primeni samo na hidrofilna vlakna, njihova sposobnost obrazovanja filma i sila adhezije su slabije izražene u odnosu na modifikovana i sintetička sredstva za skrobljenje i u procesu odskrobljavanja zahtevaju zaseban postupak enzimske, hidrolitičke ili oksidacione razgradnje, što nije slučaj kod ostalih sredstava.

Zbog svih nabrojanih nedostataka skroba, primena modifikovanih prirodnih sredstava za skrobljenje postaje sve značajnija. Skrobovi se mogu hemijski modifikovati putem esterifikovanja i eterifikovanja. Od mnogih poznatih estara skroba u skrobljenju, primenu su našli acetati, fosfati i karbamati skroba koji nastaju reakcijom kiselina i anhidrida kiselina, tj. kiselih hlorida sa hidroksilnim grupama skroba, odnosno kondenzacijom skroba sa karbamidom. Eterifikovanjem se mogu dobiti karboksimetil, hidroksialkil i katjonski skrob. Karboksimetil skrob se obrazuje u prisustvu hlorsirćetne kiseline i natrijum hidroksida, hidroksialkil skrob se dobija dejstvom etilen i propilen oksida, dok se dejstvom 1-trimetil-amonijum-2,3-epoksi propana dobijaju katjonski skrobovi [50].

Interesantan je prikaz uređaja za skrobljenje gde se skrobna masa priprema za dva korita, sl. 6. Jednostavnim merenjem koncentracije refraktometrom moguća je neprekidna

kontrola. Ako se primenjuju ista skrobna sredstva, može se skrobnom masom opskrbiti istovremeno više uređaja za skrobljenje. Ako se dva ili više uređaja za skrobljenje napajaju skrobnom masom napravljenom iz različitih sredstava za skrobljenje ili različitim udelima komponenata, posuda za kuvanje mora biti opremljena sa onoliko rezervnih posuda koliko ima uređaja za skrobljenje. Rezervne posude su obično smeštene iznad uređaja za skrobljenje.



Slika 6. Priprema skrobne mase za dva korita za skrobljenje [51]

1.1.3.1. Priprema sredstva za skrobljenje na bazi skroba

Pri izboru komponenata koje bi trebalo da sačinjavaju masu za skrobljenje i utvrđivanjem njihove kompatibilnosti, potrebno je odrediti praktične uslove za skrobljenje. Od posebnog značaja je način pripreme mase za skrobljenje. Sredstva za skrobljenje na bazi skroba, u zavisnosti od stepena modifikovanja, zahtevaju kraće ili duže kuvanje u pripremi. Ostale vrste sredstava zahtevaju uglavnom samo intenzivno mehaničko dejstvo – mešanje, koje se izvodi, zavisno od tipa primenjenog sredstva, na sobnoj temperaturi uz umereno zagrevanje, ili samo izuzetno na temperaturi ključanja. Da bi se omogućilo efikasno i ekonočno skrobljenje, osnovni zahtev je da masa za skrobljenje bude visoko koncentrovana uz istovremeno nizak viskozitet. Za pripremu mase za skrobljenje stoje na raspolaganju dva osnovna tipa uređaja: otvoreni uređaji i autoklavi [52, 53].

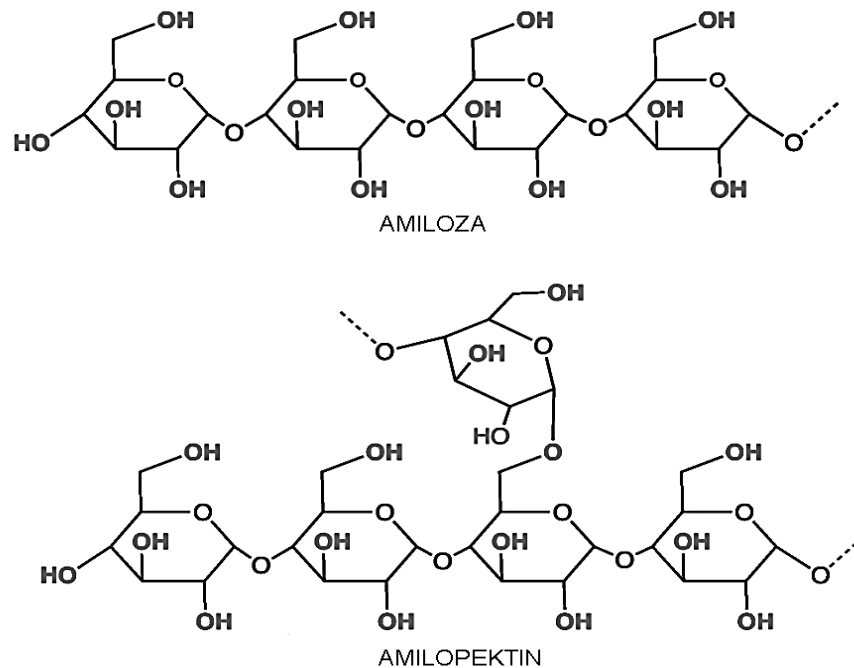
Kod otvorenih uređaja se intenzivnim mešanjem ubrzava priprema mase za skrobljenje. Osnovna karakteristika pripreme je vrsta mešača i snaga mešanja, dok temperatura ima sekundarni značaj. Najefikasniji tip otvorenih uređaja je takozvani turbo–uređaj, koji poseduje kombinaciju propelerskog i lopatičastog mešača sa velikim brojem obrtaja i turbo pumpom. Može se primeniti za sve vrste sredstava za skrobljenje, bez obzira na viskozitet.

Kod zatvorenih uređaja – autoklavi, osnovna karakteristika pripreme je uticaj vodene pare pod određenim pritiskom i na određenoj temperaturi, dok je mehaničko mešanje od sekundarnog značaja. Ovi uređaji se naročito koriste za pripremu mase za skrobljenje na bazi skroba. Skrob i njegovi derivati bubre u toku kuvanja uz povećanje zapremine od 10–20%, zavisno do koncentracije. Pošto se za zagrevanje direktno primenjuje vodena para, dolazi do određenog razblaženja početne koncentracije, što se mora uzeti u obzir prilikom proračuna.

Ispitivanjem rastvora frakcionim taloženjem, zaključeno je da se skrob uglavnom sastoji iz dve komponente: amiloze i amilopektina. Amiloza i amilopektin su bitno različiti molekuli. U prirodnom stanju, amiloza čini 20–30% od ukupne količine skroba. Razdvajanje ovih komponenata obično se izvodi tako što se vrućem vodenom rastvoru skroba doda butanol, timol, nitrobenzen ili neko drugo sredstvo za taloženje, amiloza se izdvaja u obliku nerastvornog kompleksa koji se razara pomoću etanola [54].

Amiloza je manje zastupljena komponenta u skrobu. To je linearni homoglukan koji sadrži 200–350 ostataka D-glukoze vezanih α –(1→4) vezom (sl. 7). Iako su α –(1→4) veze sposobne za relativno laku rotaciju oko ϕ i ψ ose, kratka vodonična veza između drugog i trećeg atoma kiseonika stvara relativno krutu heličnu strukturu. Amiloza se ne rastvara u hladnoj vodi, daje plavu boju sa jodom, a sa alkoholima, ketonima, masnim kiselinama gradi mikrokristalne taloge. Ovakvo ponašanje objašnjava se spiralnom strukturom amiloze u čiju šupljinu mogu da uđu neka druga jedinjenja (inkluziona jedinjenja) [54].

Amilopektin je glavna komponenta skroba (oko 75%). To je razgranati homoglukan koji se sastoji iz ostataka D-glukoze vezanih α –(1→4) i α –(1→6) glikozidnim vezama (sl. 7). Amilopektin ima stepen polimerizacije (n) iznad 10000 i sa jodom daje crvenu boju. Sastoji se iz kratkih razgranatih lanaca i ne retrogradira iz vodenih rastvora. Za razliku od amiloze, amilopektin sadrži oko 0,3% estarski vezane fosforne kiseline. Dejstvom α -amilaze na amilopektin dolazi do parcijalne hidrolize pri čemu nastaju maltoza i tzv. granični dekstrini.



Slika 7. Struktura amiloze i amilopektina

Sirovi skrob, kada se odvoji iz biljnog materijala, zbog jakih vodoničnih veza u granulama, nerastvoran je u vodi na sobnoj temperaturi. Kada se granule skroba zagrevaju sa vodom one nabubre 40–50% od svoje mase, ne gubeći svoj karakteristični oblik. Ako se ovakva suspenzija skroba zagreva do neke kritične temperature, granule bubre nekoliko puta više od svoje originalne zapremine. Uzrok ovoj pojavi je hidratacija i raskidanje vodoničnih veza između prisutnih molekula polisaharida u granulama skroba što prouzrokuje razmicanje makromolekula i sve veće prodiranje i vezivanje vode unutar agregata makromolekulskih lanaca. One međumolekulske veze, na koje voda ne može da deluje, određuju celinu makromolekulskog skeleta i obrazovanje kompaktne nabubrele mase. Sa produženjem bubrenja, hidratirani molekuli skroba se izdvajaju i difunduju u vodenu sredinu.

Tokom zagrevanja, pojačava se adsorpcija (vezivanje vode na površini granula), a može početi i prodiranje vode unutar skrobnih zrnaca. Na temperaturi između 70–90°C, dolazi do pojave apsorpcije (prodiranja vode unutar granula). Ovo se može odrediti merenjem uvećanja lepljivosti, dvojnog prelamanja, prozračnosti, difrakcije X zraka, ili na neki drugi način. Na ovoj tački, zrnca skroba su maksimalno nabubrela. Rastvor je u sol obliku, sve dok ne prestane dovođenje toplote.

Zgušnjavanje rastvora nije izazvano samo povećanjem čestica skroba, što onemogućava u izvesnom stepenu kretanje vode, već i izvlačenjem znatne količine vode iz tečne faze i njenim vezivanjem u česticama skroba. Kada se rastvor skroba, koji je nabubreo, ohladi dolazi do želiranja, sol prelazi u gel, pri čemu su molekuli amiloze uklopljeni u mrežu nabubrelih molekula amilopektina. U mrežu se uklapaju i molekuli vode. Čvrstina tako nastalog gela zavisi od više faktora: koncentracije skroba, količine oslobođene amiloze iz skrobnih zrnaca, temperature i trajanja zagrevanja, temperature do koje je rastvor ohlađen itd. Ukoliko se tako formiran gel fizički razdvoji i ostavi, zapaziće se da vremenom dolazi do izlučivanja molekula vode, odnosno do sinerezisa ili retrogradacije.

Pri postepenoj hidrolizi skroba dolazi do stepenaste depolimerizacije uz obrazovanje niza proizvoda sve manjih molarnih masa. Prvo se dobija dekstrin, a daljom hidrolizom, maltoza, iz maltoze, kao krajnji proizvod, obrazuje se D-glukoza.

1.1.3.2. Modifikovanje nativnog skroba

Prirodni (nativni) skrobovi su ugljeni hidrati prirodnog biljnog porekla – kukuruzni, pšenični, krompirov, pirinčani, pasuljev, kasava, sago, tapioka, papratov, lotusov i sl.. Ovo su poželjni materijali za skrobljenje, a njihova glavna prednost je što su relativno jeftini [54, 55].

Primeri fizički modifikovanih skrobova obuhvataju alfa skrob, frakcionisanu amilozu, skrob obrađen vlagom i toplotom, enzimski modifikovane skrobove kao što su hidrolizat dekstrin, dekstrin dobijen enzimskom razgradnjom, amiloza i slično. Modifikovani skrobovi nastali hemijskom razgradnjom odnose se na kiselinom obrađivani skrob, hipohloritom oksidovani skrob, dialdehidni skrob i slično.

Specifični primeri hemijski modifikovanih derivata skroba obuhvataju esterifikovane skrobove kao što su: acetat skroba, sukcinat skroba, nitrat skroba, fosfat skroba, urea fosfat skroba, ksantat skroba, aceto acetat skroba; eterifikovane skrobove kao što su: alil eterifikovani skrob, hidroksietil eterifikovani skrob, hidroksi propil eterifikovani skrob; katjonizovane skrobove kao što su: proizvodi reakcije skroba i 2-dietilaminoetil hlorida, proizvod reakcije skroba i 2,3-epoksipropiltrimetilamonijum hlorida; umrežene skrobove kao što su formaldehidom umreženi skrob, epihlorhidrinom umreženi skrob, fosfornom kiselinom umreženi skrob i slično i svaka smeša gornjih ili sličnih skrobova [56–58].

Kada se govori o hidrolizi, poznato je da je skrob vrlo podložan hidrolizi, odnosno razgradnji svojih makromolekula u reakciji s vodom. Reakcija može biti katalizovana kiselinama ili enzimima. Kod hidrolize skroba kidaju se veze između pojedinih njegovih glukoznih strukturnih jedinica uz primanje vode, tj. teče reakcija suprotna sintezi. Ako je ta reakcija samo delimična, nepotpuna, reakcijski proizvod će sadržavati mnoštvo različitih fragmenata, uglavnom u obliku monosaharida, disaharida i oligosaharida (glukoza, maltoza, maltotrioza, panoza, maltotetraoza...). Ako je, međutim, razgradnja skroba hidrolizom potpuna, krajnji proizvod je samo glukoza. Da bi se izbegla kisela reverzija, delimičnoj hidrolizi se podvrgavaju razblaženi (~1%) rastvori polisaharida.

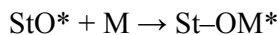
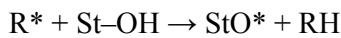
Hidroliza katalizovana sumpornom, hlorovodoničnom ili fosfornom kiselinom, uglavnom je delimična hidroliza. Vrlo blagom kiselinskom hidrolizom dobijaju se neki od proizvoda koji služe za proizvodnju niskoviskoznih skrobnih pasta. Tokom hidrolitičke razgradnje skroba, dolazi, najpre, do slabljenja, a potom i kidanja asocijativnih veza prisutnih u molekulima osnovnih sastojaka skroba, amiloze i amilopektina, narušavanja strukture skrobnih granula i obrazovanja homogene tečljive mase. Dalje, pod dejstvom prisutnog katalizatora, dolazi do kidanja valencionih α -(1→4) i α -(1→6) glikozidnih veza, uz vezivanje po jednog molekula vode na svakom mestu raskidanja makromolekula. Prilikom raskidanja α -(1→4) glikozidne veze, atom vodonika iz vode, zajedno sa glukoznim kiseoničnim mostom, obrazuje na prvom ugljenikovom atomu levog ostatka glukoze aldehidnu grupu u poluacetalnom obliku, a hidroksilna grupa iz vode se vezuje za četvrti ugljenikov atom desnog ostatka glukoze. Raskidanje α -(1→6) glikozidne veze nastaje usled vezivanja atoma vodonika iz vode na atom C1 gornjeg glukoznog ostatka kao i vezivanja hidroksilne grupe vode na C6 donji ostatak glukoze [17, 19].

Povećanje efikasnosti skrobljenja primenom skroba, rešava se postupkom kalemljenja kada se poboljšavaju svojstva skrobnih kalemljenih kopolimera. Kalemljenje je metod u kome se monomeri kovalentno vežu na polimerni lančani skelet (skrob). Postupak kalemljenja koristi se kao važan postupak za modifikovanje fizičkih i hemijskih svojstava prirodnih polisaharida [59, 60].

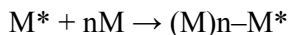
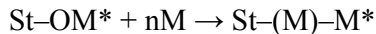
Međutim, kopolimerizacija skroba kalemljenjem vinilnih monomera uvek je praćena homopolimerizacijom vinilnih monomera kao reaktanata. Homopolimerizacija je sporedna reakcija kopolimerizacije. Nađeno je da su homopolimeri slabiji po upotrebljivosti od kopolimera [60–63].

Ako se obeležavanje aktera kopolimerizacija izvede kao: M–monomeri; R*–slobodni radikali; St–skrob, onda faze protiču sledećim redom:

- Inicijacija:



- Napredovanje:



- Prekid:



(kalemljeni kopolimer)



(kalemljeni kopolimer)



(homopolimer)

Kako se povećava sadržaj inicijatora, povećana koncentracija slobodnih radikala čini da je stepen kalemljenja viši. Međutim, kada se koncentracija slobodnih radikala poveća do određene vrednosti, stepen kalemljenja postaje konstantan. U ovom slučaju, verovatnoća kontakata između makromolekula formiranog homopolimera može postati veća. To čini da se sadržaj homopolimera poveća umesto stepena kalemljenja. Kada je sadržaj inicijatora veći od 4,5%, sadržaj homopolimera se naglo povećava sa povećanjem sadržaja inicijatora [63].

Primena kalemljenih proizvoda skroba u procesu skrobljenja predstavlja pokušaj istraživača da pronađu novo sredstvo koje bi na bolji način regulisalo zahteve koji se traže od skrobljene pređe kako bi naredni proces, tkanje, mogao da se nesmetano odvija. Interesantno je istaći par činjenica koje su bile ideja vodilja pri dizajniranju celokupnog poduhvata u vezi sinteze kopolimera i njihove primene u procesu skrobljenja različitih osnova, s obzirom da je stvaranje novih sredstava za skrobljenje bilo direktno uslovljeno procesima skrobljenja i tkanja.

Poliakrilamid (PAA) je interesantan kao kalemljeni polimerni lanac na skrobnom makromolekulu. Naime, obično ogromna molarna masa ovog materijala, čini da će biti potrebno dosta vremena da se raspusti – rastvori, dakle, slično skrobu. Zagrevanje neće pomoći rastvaranju, u stvari, poliakrilamid će se čak i taložiti u vodenom rastvoru tokom grejanja, a može se formirati i gel. Zbog ovoga se poliakrilamid najčešće koristi za povećanje viskoznosti vode ili za flokulaciju čestica prisutnih u vodi, npr. u otpadnoj vodi [64-66].

Poliakrilna kiselina (PAK) se rastvara u vodi, povećava viskoznost vodenog rastvora pa se ovaj polimer koristi kao regulator viskoznosti. U vodenom rastvoru pri neutralnom pH, PAK je anjonski polimer, odnosno mnogi od bočnih lanaca PAK će izgubiti protone i steći negativno naelektrisanje. Ovo čini PAK polielektrolitom, sa mogućnošću da apsorbuje i zadržava vodu, tj. da nabubri mnogo puta u odnosu na svoju prvobitnu zapreminu. Koristi se i kao sredstvo za dispergovanje pigmenata i pomoćno sredstvo za obradu površine vlakana a hidrogelovi se koriste pri dobijanju proizvoda lične higijene, membrana za hemodijalizu i ultrafiltraciju. U industriji deterdženata PAK se upotrebljava kao dispergujući agens koji ima ulogu u sprečavanju ponovnog taloženja nečistoća na tkanini u toku pranja [67-70].

2-hidroksietil metakrilat, (HEMA) daje polimer polihidroksietil metakrilat, (PHEMA), koji je rastvorljiv u etanolu i nešto slabije u vodi. U zavisnosti od fizičke i hemijske strukture polimera, u stanju je da apsorbuje od 10 do 600% vode u odnosu na suhu masu [71-73].

Polimetakrilna kiselina, PMK, je rastvorljiva u vodi kao posledica jonizacije bočnih -COOH grupa, formiranja vodoničnih veza i ostvarivanja hidrofobnih interakcija zbog posedovanja CH₃ grupa [74-76].

Ponašanje kopolimernog sredstva za skrobljenje u rastvoru, tokom nanošenja na pređu i, naročito posle sušenja, odlučujuće je za pojašnjenje pojedinih dešavanja koja predstavljaju pozitivna ili negativna svojstva skrobljenih pređa u primeni (tkanje). U tom smislu odlučujuću ulogu mogu imati svojstva funkcionalnih grupa kalemljenih polimera, karboksilna, amidna, amino, karbonilna, hidroksilna, metil, posebno one koje mogu jonizovati... Naime, kao posledica nastaje povećanje elektrostatičkih interakcija (privlačenje ili odbijanje) između jonizovanih grupa što može, pored ostalog, da dovede do skupljanja ili širenja polimernih lanaca, povećanja ravnotežnog stepena bubrenja i do istovremenog smanjenja energije aktivacije jer je odigravanje pojedinih procesa olakšano. Takođe, može doći do stvaranja poprečnih veza (umrežavanje) između polimernih lanaca ili stvaranja izolovanih dinamičkih sistema [77-79].

Ako se nastavi dalji proces umrežavanja i grananja polimernih lanaca, stvorile bi se molekule još većih molarnih masa, što se u ovom slučaju ne dešava s obzirom da izmerene molarne mase ne pokazuju veliki intenzitet promena. Dakle, nema većeg umrežavanja niti pojave trodimenzionalnih umreženih polimernih struktura, koje, inače, mogu da stvore polimeri od primenjenih monomera ali i upotrebljeni prirodni polimer, skrob. Moguć je slučaj, tzv. fizičkog umreženja kod kojih su polimerni lanci međusobno povezani jonskim ili vodoničnim vezama, *van-der Vals* silama, uz napomenu da se radi o reverzibilnim pojavama [80, 81].

Kalemljeni polimeri imaju u svojoj strukturi polarizovane karbonilne i hidroksilne grupe, tj. karboksilne grupe kao i amino grupu. Ove grupe dozvoljavaju obrazovanje intermolekulskih veza u tečnom ali i čvrstom stanju (veoma bitno za kopolimere deponovane na pređi). Ove grupe povećavaju rastvorljivost u vodi zbog mogućnosti obrazovanja intermolekulskih vodoničnih veza sa molekulima vode. U vodenom rastvoru nejoničovana karboksilna grupa je u ravnoteži sa karboksilatnim anjonom (RCOO^-) i protonom (H^+), odnosno, hidronijum jonom (H_3O^+). Polarizacija $\text{C}=\text{O}$ u neposrednoj blizini $-\text{OH}$ grupe olakšava disocijaciju. U molekulu, nejoničovane karboksilne grupe deluju kroz dva elektronska efekta, induktivni efekat (značajan jer destabilizuje molekul) i rezonantni efekat (elektronski par sa O se pomera duž π -veze) koji je manje značajan (ide na ruku induktivnom efektu jer omogućava lakše izdvajanje H^+). Takođe, još jedna interesantna stvar je da, kada su u blizini prisutne grupe koje se ponašaju kao akceptori elektrona (elektrofil, npr. H^+ -obiluje skrob), onda nastaje stabilizacija karboksilatnog anjona dok grupe – donori elektrona (nukleofil-grupe sa N ili O) destabilizuju ovaj anjon [78-80].

Zanimljiv je primer istraživanja polimernih sredstava za skrobljenje koja su rađena u *Southern Regional Research Center* u Nju Orleansu, Luizijana. Značajno je da je u recepturi za skrobljenje polimerom korišćeno sredstvo za umrežavanje. Obrade, primenjivane na grublje pređe (65,6tex, 49,2tex, 32,8tex), imale su posebnu prednost što su poslužile i kao obrade za trajno skrobljenje. Takođe, uobičajena sredstva za skrobljenje, karboksimetil celuloza (CMC) ili polivinil alkohol (PVA), dodavana su u rastvor za skrobljenje radi boljih mogućnosti tkanja [81]. Za vreme ovog istraživanja, pojavila se potreba za korišćenjem posebne laboratorijske metode za odabir polimera, kao eventualnih sredstava za skrobljenje. Obrada pređe na laboratorijskom uređaju za skrobljenje ukazivala je da neki poliakrilati imaju visoki potencijal za istraživanje. Ocena poliestarskog filma, maljavosti pređe i otpornosti na habanje bila su veoma korisna za dokazivanje mogućnosti tkanja. Ukupne fizičke karakteristike dobijenih tkanina od tako obrađenih pređa bile su vrlo povoljne. Tkanine su pokazale povećanu otpornost na kidanje i otpornost na habanje sa dobrim svojstvima istezanja. Krutost tkanine je povećana u odnosu na neobrađene uzorke, opip je bio prihvatljiv za tkanine srednjih masa. Kapilarno kvašenje i apsorpcija su bili smanjeni, ali nisu nepovoljno uticali na bojenje u laboratorijskim uslovima. Infracrvena spektroskopija je potvrdila da je polimer i dalje ostao prisutan u pređi osnove kod merceriziranih i obojenih uzoraka. Ovi polimeri nude mogućnosti da, kao trajna sredstva za skrobljenje, postignu kompletnu funkcionalnost [81, 82].

Zanimljiva je studija zasnovana na faktorima koji utiču na kalem kopolimerizaciju akrilamida na skrob i hidrolizovani skrob pomoću redoks sistema, KMnO_4 /limunska kiselina. Za ovu svrhu, skrob je prvo izložen kiseljoj hidrolizi korišćenjem različitih koncentracija HCl radi kontrole veličine molekula. Ovako dobijen proizvod je iskorišćen za impregniranje pamučne tkanine, u cilju poboljšanja fizičko-mehaničkih svojstava. Rezultati otkrivaju da uzorci obrađenih tkanina, tretirani hidroliziranim skrobom pokazuju veću jačinu, istezanje do kidanja i otpornost na habanje nego uzorak obrađen samo nativnim skrobom. Uzorci tkanine tretirani kalemljenim skrobom daju veći otpor na istezanje i habanje nego oni tretirani hidrolizovanim i nativnim skrobom, dok je izduženje do kidanja praktično nepromenjeno [83].

Interesantan je rad izvršen sa ciljem da se dobije polimerni materijal zasnovan na pirinčanom skrobu. Pirinčani skrob je prvo podvrgnut kiseljoj hidrolizi radi smanjenja molarne mase. Onda je od hidrolizovanog skroba, sa različitim veličinama molekula, dobijen karbamat skroba koji je na kraju kalemljen sa tri različita monomera: akrilamid, akrilonitril i akrilna kiselina. Na ovaj način, karbamatne grupe i molekuli lanca sintetičkih vinilnih polimera modifikuju strukturu molekula skroba putem smanjenja veličine molekula i supstitucije hidroksilnih grupa. Novi polimerni skrobni proizvodi su upotrebljeni za impregniranje pamučnog tekstila. Poboljšanja glavnih mehaničkih svojstava (istezanje, kidanje, otpornost na abraziju) registrovana su kod pamučnih tkanina impregniranih kalemljenim kopolimerima [84].

Malo je primera primene 2-hidroksietil metakrilata (HEMA) na tekstilu. Istraživači ovo jedinjenje uglavnom koriste za obradu tkanina u cilju postizanja boljih svojstava gužvanja, hidrofobnosti i sl.. Poznato je da su polikarboksilne kiseline efikasni reagensi za obradu pamuka za lako održavanje. Najaktivnije sredstvo je 1,2,3,4-butantetrakarbonsilna kiselina, ali visoka cena za sada sprečava njenu upotrebu u tekstilnoj industriji. Limunska kiselina se takođe može koristiti ali nije tako efikasna kao butantetrakarbonsilna kiselina. Hidroksietil metakrilat sadrži potrebnu hidroksilnu grupu (-OH) i funkcionalnu grupu $-\text{C}=\text{C}-$ koja omogućuje kalemljenje na pamučnoj celulozi. Kopolimerizacija je postignuta kalemljenjem HEMA na pamučnim tkaninama uz pomoć mikrotalasnih zraka. Ovakva kopolimerizacija može da uvede više hidroksilnih -OH grupa na vlaknima. Pošto homopolimer HEMA ima delom hidrofoban karakter, kopolimerizacija kalemljenjem smanjuje raspoloživost celuloznih -OH grupa, smanjujući sadržaj vlage usled sternih smetnji izazvanih glomaznim molekulima HEMA. Uvođenje hidroksila (-OH) iz kalema HEMA može poboljšati obradu protiv gužvanja do izvesnog stepena, kada je priraštaj HEMA veći od 13%, tkanina postaje kruta. Gubitak prekidne jačine za vreme obrade ne može se izbeći u svim slučajevima [85].

Primena metakrilne kiseline u obradi tekstila je registrovana u malom broju istraživanja. Tako, na primer razvijeni su novi agensi za doradu na osnovu kisele hidrolize, karbamoiletilacije i kalemljenja na skrob. Cilj je bio formiranje novog polimernog materijala zasnovanog na skrobu, kao početnom suspratu. Prvo je skrob podvrgnut kiseloj hidrolizi, zatim je karbamoiletilovan što je praćeno kalemljenjem upotrebom različitih monomera, metakrilamida, metakrilonitrila i metakrilne kiseline. Na ovaj način, karbamoiletilovane grupe kao i lančani molekuli sintetičkih vinil polimera modifikuju strukturu molekula skroba. Zaključeno je da se obim karbamoiletilacije povećava sa povećanjem obima hidrolize i vremena trajanja, prinos kalemljenja na karbamoiletilovani skrob raste sa porastom obima karbamoiletilovanja i stepenom hidrolize. Pamučna tkanina impregnirana kalemljenim karbamoiletilovanim skrobom ima bolja mehanička svojstva od obrada hidrolizovanim, karbamoiletilovanim i karbamoiletilovanim hidrolizovanim skrobovima [86].

1.1.4. Uticaj važnijih faktora na kvalitet skrobljenja

Performanse mašine za tkanje direktno su povezane sa zahtevima u pogledu kvaliteta osnove – što su veće performanse razboja, potreban je bolji kvalitet osnove.

Optimalni kvalitet osnove može se izraziti kroz uzroke opterećenja pređe i smetnji za vreme tkanja [51, 53]:

- habanje usled naprezanja na osnovinom mostu, brdu, čuvarima osnove i kotalcima nita, kao i habanje trenjem pređe o pređu,
- dinamičko opterećenje na istežanje usled formiranja zeva i pribijanja brda,
- slepljivanje krajeva osnove za vreme formiranja zeva usled maljavosti pređe,
- smetnje izazvane prašinom i slepljenim krajevima.

Osnova, koja u potpunosti savlada ove uslove, može se smatrati da ima dobar ili optimalan kvalitet. Neki od najvažnijih uticaja na kvalitet osnove su: nanošenje sredstva za skrobljenje, dinamičko vraćanje na prvobitnu dužinu posle istežanja, maljavost pređe, konfiguracija odeljka za sušenje i raspodela temperature.

1.1.4.1. Snovanje

Snovanje je prva faza pripreme osnove, u kojoj se po prvi put nazire ravni proizvod. To je namotavanje više stotina žica na snovači valjak, snovači bubanj ili direktno na osnovin valjak.

Za namotavanje žica na osnovin valjak potrebni su odgovarajući oblik i veličina kalema, sa što manje grešaka. Iz ekonomskih razloga potrebno je već tokom premotavanja osnovinih žica pronaći i odstraniti mesta na pređi definisana kao greške. Zbog greške na pređi kod premotavanja zaustaviće se samo jedno vreteno, dok će ostala vretena raditi neometano. U snovanju kod prekida jedne žice staje više stotina žica, pa je isplativije takvu grešku otkloniti na premotavanju. Nosač kalema u snovanju je stalak za kalemove i on predstavlja bitan deo snovaljke. U svrhu zajedničkog vođenja, napinjanja i paralelizovanja žica koriste se dogradni uređaji na stalku. Kod malog broja žica u krajnjoj osnovi namotavanje na osnovin valjak može se izvoditi direktnim odmotavanjem s kalema.

Za kvalitetnu pripremu osnove potrebno je izvršiti optimalan izbor uređaja za snovanje, na što bitno utiču sledeći kriterijumi:

- racionalno korišćenje vremena snovanja i korisna površinska produkcija,
- uticaj kvaliteta snovanja u sledeće faze prerade (postoji stara tkačka izreka: "Dobro pripremljeno je pola otkano!"), minimalan otpad tekstilnog materijala u svim stepenima prerade.

Razlikuju se sledeći načini snovanja i to:

1. sekcijsko snovanje,
2. englesko snovanje,
3. snovanje direktno na osnovin valjak,
4. usko snovanje ili snovanje na koture,
5. ručno snovanje.

Velika odstupanja u zategnutosti žica kod pripreme osnove imaju za posledicu veći broj slabih mesta u pređi, a time i veći broj prekida u tkanju. Ova pojava dovodi do smanjenja iskorišćenja uređaja i kvaliteta gotovog proizvoda. Zategnutost žica i njihove varijacije nastaju zbog trenja u dodiru žica s različitim elementima uređaja, u međusobnim dodirima žica, u otporu vazduha, u promeni smera toka osnovinih žica zbog zategnutosti, dugačkog puta vođenja žica od tačke odmotavanja do tačke namotavanja i dr.. Kvalitetno nasnovana osnova

zahteva paralelno i ravnomerno namotavanje žica s ravnomernom zategnutošću. Prilikom snovanja potrebno je izbeći namotavanje nepovezanih žica, optimizovati brzinu snovanja s brojem prekida žica, kao i zategnutost žica s tvrdoćom namotaja, što je posebno važno ako je sledeća faza bojenje osnove na snovaćim valjcima.

1.1.4.2. Nanošenje sredstava za skrobljenje

Previše ili premalo sredstva za skrobljenje doprinosi povećanom kidanju osnove na razboju. Premalo sredstva za skrobljenje ne daje pređi dovoljnu otpornost na habanje da bi mogla da izdrži trenje za vreme tkanja. Previše sredstva za skrobljenje stvara krutu, neelastičnu pređu koja se brzo zamara, preterano haba i kida što ima za posledicu smanjenje iskorišćenja tkačkog razboja i smanjenje kvaliteta tkanine. Sredstvo za skrobljenje mora ravnomerno da prodre u pređu i da je dobro pokriva. Kvalitet nanošenja sredstva za skrobljenje može se oceniti prema stepenu njegovog prodiranja i enkapsulacije. Prodiranje sredstva za skrobljenje ima optimalni nivo između 20 i 30%, ako je preko 40% dolazi do značajnog gubitka elastičnosti pređe. Enkapsulacija sredstva za skrobljenje pokazuje količinu sredstva koje pokriva površinu vlakna [49, 55].

Kidanje osnove zavisi od izduženja skrobljene pređe za vreme tkanja. Previše sredstva za skrobljenje čini pređu krutom i krtom. To sprečava izduženje (istezanje) pređe i prouzrokuje prevremeno kidanje. S druge strane, pređa koja se isteže više nego što je njen prirodni kapacitet, takođe će se prekinuti.

Izduženje skrobljene pređe zavisi od [45]:

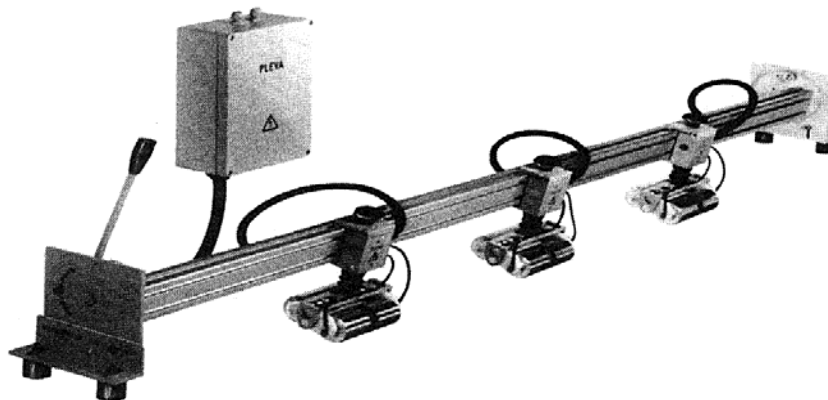
- elastičnosti pređe,
- skrobnih sredstava i njihove koncentracije,
- uslova za vreme kuvanja skrobne mase,
- podešene zategnutosti ili istezanja osnove,
- sadržaja vlage u pređi za vreme tkanja.

Da bi se postiglo dobro vraćanje elastičnosti kod skrobljene pređe, uređaj za skrobljenje mora da obuhvati sledeće:

- da prati i podešava zategnutost pređe ili istezanje po celoj dužini koja treba da se skrobi,
- da reprodukuje podešavanja kada dođe do novog naloga.

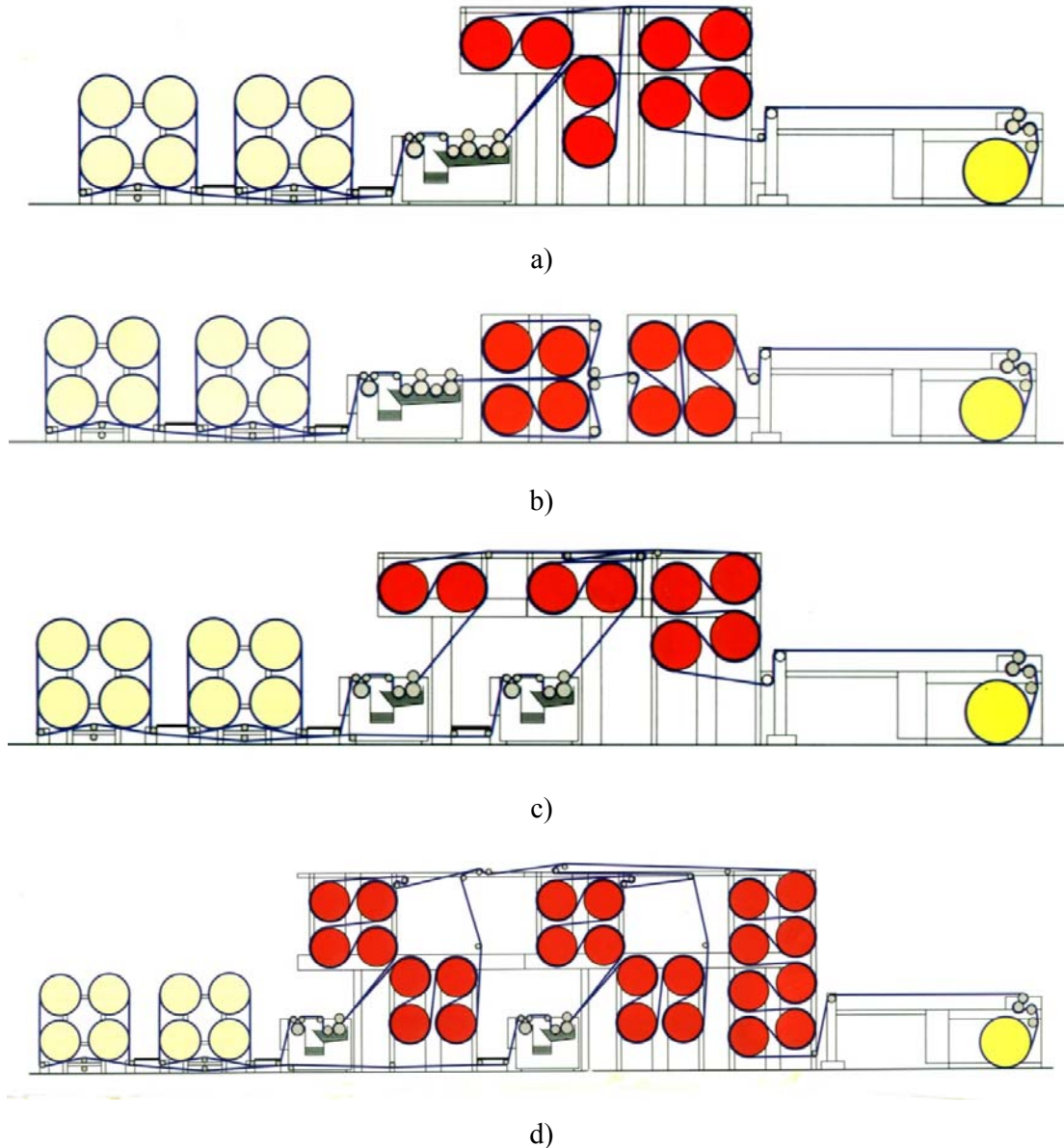
1.1.4.3. Sušenje

Konfiguracija sekcije za sušenje takođe igra važnu ulogu u postizanju odgovarajućeg kvaliteta skrobljene pređe. Kada se pređa podeli u dva ili više slojeva kroz više komora za skrobljenje, važno je da ona bude površinski suva da bi se na minimum smanjila adhezija vlažnog sloja sredstva za skrobljenje kada se sve žice vrte u jednu ravan. Ako svaki sloj pređe nije pravilno prethodno osušen formiraju se mostovi od sredstva za skrobljenje. Zbog toga je od kritične važnosti da se imaju pogodni (površinski teflonizirani) cilindri zagrejani vodenom parom koja cirkuliše cevima unutar cilindra temperature od 130 do 140°C. Od izuzetne važnosti je sadržaj vlage u osnovi na izlasku iz sušare, koja je nekoliko procenata manja od reprizne. Dodatnim kontaktnim vlagomerima spojenim s higrostatom održava se konstantna vlažnost na izlasku osnove iz sušare i to automatskim korigovanjem brzine skrobljenja (sl. 8) [51, 53].



Slika 8. Kontaktni vlagomeri na izlasku osnove iz sušare

Slika 9 predstavlja šematski prikaz uređaja za skrobljenje s kontaktnim sušenjem i različitim položajem cilindra za sušenje. Mogu se videti uređaji za skrobljenje s dijagonalnim i standardnim položajem cilindra za sušenje, kao i uređaji s dva korita za skrobljenje i deljenjem osnove na dva odnosno četiri dela na početku sušenja [51, 53].

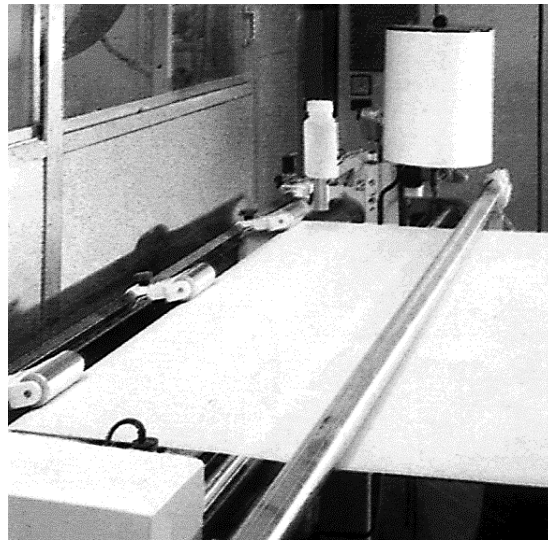


Slika 9. Šema uređaja za skrobljenje s kontaktnim sušenjem i različitim položajem cilindara za sušenje [51]

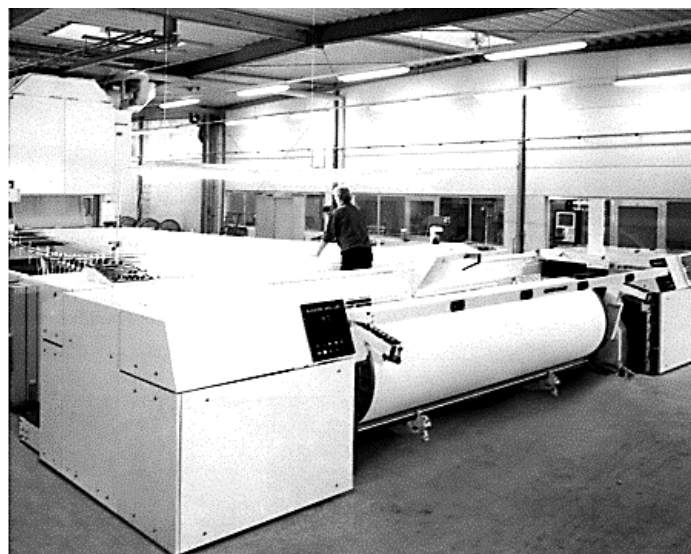
- a) dijagonalni položaj cilindara na početku sušenja i deljenje osnove na dva dela na početku sušenja, b) standardni položaj cilindara za sušenje i deljenje osnove na dva dela na početku sušenja, c) dva korita za skrobljenje i deljenje osnove na dva dela na početku sušenja, d) dva korita za skrobljenje i deljenje osnove na četiri dela na početku sušenja;

Kontaktno sušenje cilindrima ima određene prednosti u odnosu na konvektivni i mikrotalasni način sušenja. Deljenje osnove u dva ili više dela ima prednost u ekonomičnijem, bržem i kvalitetnijem sušenju. To omogućava da se poveća razmak između osnova i smanji formiranje "mostova" od sredstva za skrobljenje. Posle površinskog sušenja, delovi osnove se ponovo spoje i suše do deklarisanе vlažnosti na izlasku iz sušare. Neposredno nakon izlaska iz sušare osnova se površinski prevoštava kako bi se smanjila krutost žica (sl. 10).

Osnovine žice se zatim razdvajaju u suvom deljenju u onoliko delova koliko je i snovaćih valjaka s kojih se osnova odmotava (sl. 11).



Slika 10. Korito i valjak za prevoštavanje osnove tečnim voskom na izlasku iz sušare [51]



Slika 11. Suvo deljenje osnove [53]

1.2. Skrobljenje sa aspekta zaštite okoline

Inovativna dostignuća, kao što je skrobljenje penom i skrobljenje vrućim rastvorom, učinila su korak ka smanjenju zagađivanja čovekove okoline od sredstava za skrobljenje [87]. Mada je dokazano da te metode smanjuju količinu opasnih otpadnih materija koje ispuštaju fabrike za završnu obradu tekstila, one nisu bile potpuno uspešne. Danas je pažnja industrije usmerena na reciklažu ili rekuperaciju sredstva za skrobljenje, pa čak i na moguću eliminaciju procesa odskrobljavanja. Reciklaža PVA se praktikuje već više od 20 godina, i u nekim slučajevima, 90% sredstva za skrobljenje se može reciklirati. Ovaj proces se obično obavlja pomoću sistema ultrafiltracije. U skorije vreme, istraživači su proučavali mogućnost potpune eliminacije procesa odskrobljavanja upotrebom „permanentnog“ sredstva za skrobljenje [88].

Operacije skrobljenja i odskrobljavanja izuzetno mnogo doprinose stvaranju otpadnih materija i zagađenju okoline. Sredstva za skrobljenje se jako razlikuju po karakteristikama zagađivača. Primarne hemijske otpadne materije iz tekstilne industrije, pored ogromne količine vode, su sredstva za finalnu obradu, surfaktanti (površinski aktivna sredstva) i sama sredstva za skrobljenje. Zagađivači se karakterišu preko pokazatelja BPK (biohemijaska potrošnja kiseonika) i HPK (hemijaska potrošnja kiseonika). Proces odskrobljavanja je krivac za polovinu HPK opterećenja otpadnih voda u tekstilnoj industriji. Međutim, ova količina HPK je sadržana samo u manjem delu otpadnih voda. Eliminacijom sredstva za skrobljenje iz tog relativno malog procenta od ukupne količine otpadnih voda, HPK vrednost svih kombinovanih otpadnih voda mogla bi se smanjiti za 50% [87–89].

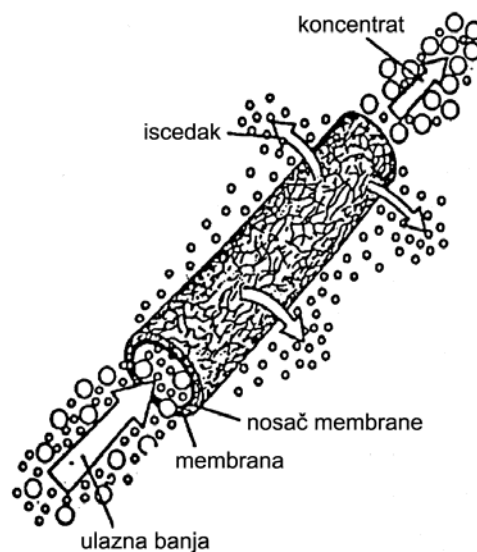
Kada se ispuštaju u okolinu, zagađivači smanjuju nivo kiseonika u rekama u koje se ispuštaju. BPK vrednosti materijala za skrobljenje veoma se razlikuju. Obično, sredstva za skrobljenje od skroba imaju BPK vrednosti od $5-6 \times 10^5$ delova na milion (ppm); alginat i modifikovani skrob $1-5 \times 10^5$ ppm i sintetička sredstva za skrobljenje (PVA, CMC itd.) oko $1-3 \times 10^4$ ppm. Takođe, skrobovi se često uklanjaju pomoću enzima koji obično imaju BPK vrednosti preko 1×10^4 ppm. Ods krobljavanje većine sintetičkih sredstava za skrobljenje uglavno se postiže vodom, površinski aktivnim sredstvima i malom količinom alkalija. Tako, sistemi za odskrobljavanje sintetičkih sredstava za skrobljenje ne doprinose mnogo nivou BPK. Pored toga, sintetička sredstva za skrobljenje mogu se reciklirati iz otpadnih voda. Prema tome, korišćenje sintetičkih sredstava za skrobljenje umesto skroba može dovesti do smanjenja BPK za preko 90%.

1.2.1. Recikliranje sredstva za skrobljenje

Da bi se omogućilo recikliranje pomoću ultra-filtracije, sl. 12, sredstva za skrobljenje moraju imati sledeće karakteristike [77, 78]:

- rastvorljivost u vodi,
- mehaničku i termičku stabilnost,
- biološku otpornost,
- dobre karakteristike ispiranja,
- nizak prosečni viskozitet.

Ranija iskustva sa nekoliko proizvođača pokazuju da sredstva za skrobljenje, PVA, neka akrilna sredstva za skrobljenje, CMC i smeše tih komponenata zadovoljavaju ove zahteve [77]. Ultra-filtracija je jednostavan i jasan proces. Sredstvo za skrobljenje isprano protivstrujnim postupkom i dispergovano u tečnosti za pranje uklanja se iz prvog odeljka sa suprotnim tokom i prečišćava od nečistoća. Onda se upumpava u prigušni rezervoar i šalje u postrojenje za ultra-filtraciju. Tečnost za pranje cirkuliše preko membrana pomoću pumpi, voda se uklanja i ponovo koristi za proces pranja. Molekuli sredstva za skrobljenje se zadržavaju pomoću membrane. Protočni refraktometar prati konačnu koncentraciju, izdvojeni koncentrat sredstva za skrobljenje se čuva u rezervoaru do ponovne upotrebe u odeljenju za skrobljenje. Koncentrat se onda koristi sam ili pomešan sa svežim sredstvom za skrobljenje.



Slika 12. Način ultrafiltracije [53]

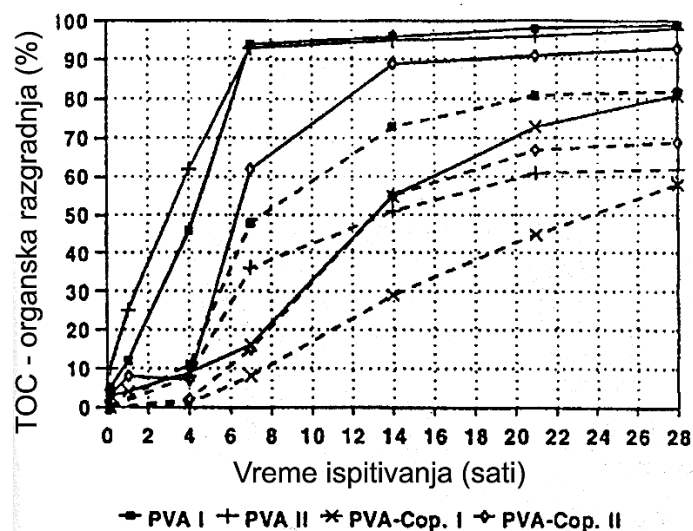
Prednosti reciklaže sredstva za skrobljenje su [78]:

- smanjenje zagađenja okoline,
- smanjenje troškova za otpadnu i svežu vodu,
- uštede na troškovima višestrukom upotrebom sredstva za skrobljenje,
- ekonomična primena visokokvalitetnih sredstava za skrobljenje,
- poboljšana efikasnost odeljenja za tkanje,
- visoka profitabilnost usled kratkog perioda amortizacije postrojenja.

U mnogim slučajevima, proces recikliranja se suočava sa visokim troškovima postrojenja za prečišćavanje kako bi ispunili nove propise. Zbog toga, druga alternativa je povećanje procenta PVA u masi za skrobljenje, PVA/skrob. To, takođe, smanjuje zagađenje i stvara manje potrebe za dodacima kako bi se održale obavezne karakteristike pređe, čime se dalje snižava BPK u otpadnoj vodi.

Korišćenje 100% PVA jako snižava BPK nivo u poređenju sa skrobom, omogućava reciklažu i ponovnu upotrebu sredstva za skrobljenje. Mada je cena PVA veća nego skroba, početna kapitalna investicija za sistem reciklaže je visoka a izbegavanje prerade otpadnih voda i ušteda na sirovinama mogu da doprinesu brzom isplativosti. Takođe, u većini slučajeva, jedan kg PVA može da zameni nekoliko kg skroba, što znatno smanjuje razliku u troškovima.

Kod odabiranja skrobnih sredstava treba voditi brigu ne samo o kvalitetu skrobljenja, nego i mogućnosti skidanja s tkanine, sposobnost recikliranja, ekološke zagađenosti i biološke razgradljivosti. Jednostavnim OECD-testom može se dobiti biološki stepen bistrenja. Da postoji razlika u razgradljivosti PVA po tipovima dokazano je eksperimentalno, i to prema modifikovanom OECD testu 302B. Smatra se da je biološka razgradnja kupatila dobra ako u modifikovanom OECD testu 302B nakon 14 dana stajanja eliminacija iznosi > 80%, a posle 28 dana stajanja mineralizacijom dostigne > 60%, posmatrano preko ukupnog organskog ugljenika (TOC). Prema analizama vidljivo je da PVA I, PVA II i PVA-kopolimer II ispunjavaju uslove razgradnje, a PVA kopolimer I ih ne ispunjava u potpunosti (sl. 13). Skrobna sredstva su u tekstilnoj industriji najveći zagađivači otpadnih voda, pa je njihovo odvajanje u postrojenju za taloženje i čišćenje otpadnih voda od velike važnosti, gledano s ekološkog stajališta.



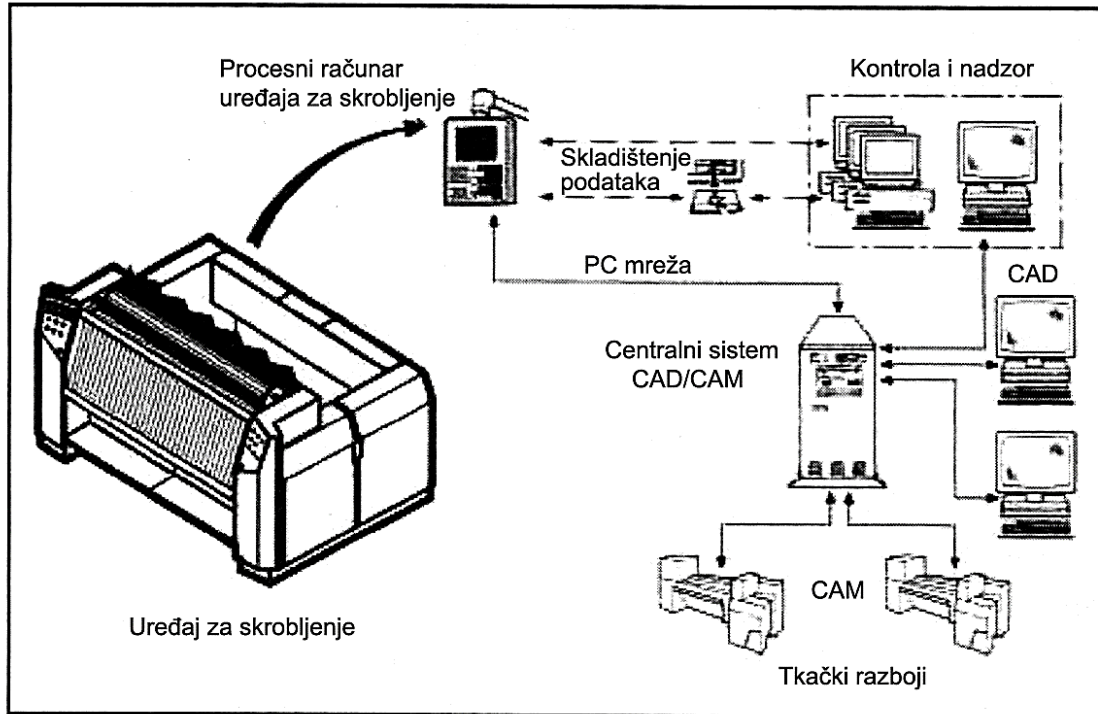
Slika 13. Tok razgradnje različitih tipova PVA postupkom eliminacije (pune linije) i mineralizacije (isprekidane linije) [53]

1.3. Predviđanje budućeg razvoja procesa skrobljenja

Proces skrobljenja treba da smanji maljavost osnove pre i tokom procesa tkanja, smanji koeficijent trenja i poveća površinsku jačinu. Postavlja se uvek pitanje da li je skrobljenje bezuslovno potrebno, jer praktično predstavlja ekološko i ekonomsko opterećenje kod proizvodnje tkanina. U većini slučajeva su troškovi za skrobljenje i odskrobljavanje niži od dodatnih troškova proizvodnje kod tkanja neskrobljenih pređa za osnovu. Potreba za skrobljenjem je uslovljena pređom i zavisi od postupka tkanja. Zato će ubuduće odgovori na pitanje, da li i kako se mora skrobiti, biti vrlo različiti [79, 90, 91].

Uvođenje mikroprocesora i specijalnih sistema za kontrolu i praćenje su očekivana pojava kod organizacije pripreme za tkanje i samog procesa tkanja, odnosno tkačkih razboja, sl. 14.

U tabeli 2 je u obliku pregleda prikazana potreba skrobljenja uslovljena vrstom pređe. U tabeli 3 je predstavljeno kako razvoj procesa tkanja deluje na potrebu skrobljenja. Najvažniji pravci razvoja, između ostalog, jesu: poboljšanje odmotavanja namotaja na redniku, merenje zatezne jačine žica i upravljanje zatezne jačine žica na redniku, definisanje sredstva za skrobljenja koje je specifično za pređu, upotreba strukturisanih valjaka za ceđenje i mokro deljenje, hladno skrobljenje, skrobljenje sa sušnicama na suvi vrući vazduh, naknadno prevoštavanje, zaglađivanje i naknadno mašćenje osnova, kao i poboljšanje recikliranja skrobnih sredstava [43–45].



Slika 14. Uređaj za skrobljenje kao deo sistema izrade tkanina, firma Sucker Müller

Tabela 2. Potreba skrobljenja s obzirom na proces pređenja

Pređe od štapelnih vlakana	Potreba za datom pređom	Potreba za skrobljenja
Konvencionalna prstenasta pređa	↓	↑
Kompaktna prstenasta pređa	↑	↓
Konvencionalna OE rotorska pređa	→	→↓
OE rotorska pređa s malim brojem vezujućih vlakana	?	↑
Vazdušno pređena pređa	↑	↑
OE frikcijska pređa	?	↑
Končana pređa	↓	↓
Filamentna pređa	↑	↓

↑ povećanje značenja ↓ smanjenje značenja → status quo ? nema podataka

Tabela 3. Potreba skrobljenja s obzirom na proces tkanja

Unošenje potke	Potreba za načinom unošenja potke	Potreba skrobljenja
Čunkom	↓	→
Projektilima	→	→
Hvatačima	→	→
Vazdušnim mlazom	↑	↑
Vodenim mlazom	?	→
Višefazno tkanje	↑	↑

↑ povećanje značenja

↓ smanjenje značenja

→ *status quo*

? nema podataka

2. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Složenost procesa skrobljenja ogleda se preko brojnih parametara koji se odnose na svojstva sredstva za skrobljenje, primenjenih pređa i aparata za skrobljenje, što je uvek izazov i predstavlja značajno polje istraživanja u cilju dobijanja što kvalitetnijih tkanih proizvoda. Efikasnost skrobljenja ne zavisi samo od adhezije između nanetog sredstva za skrobljenje i osnovine pređe, već i od sposobnosti obrazovanja filma, reoloških svojstava mase za skrobljenje, fizičko–hemijskih svojstava pređe, kao i od tehnoloških parametara uređaja za skrobljenje. Osim toga, neophodno je da postoji mogućnost da se po završenom tkanju sredstvo za skrobljenje lako ukloni sa sirove tkanine, najbolje običnim pranjem.

Ciljevi istraživanja su se prvenstveno odnosili na formiranje adekvatnih, ekološko prihvatljivih i produktivnih sistema za skrobljenje pamučnih pređa preko analize i sistematizacije velikog broja postupaka sinteze u sprezi sa karakterizacijom i svojstvima kalem kopolimera dobijenih od hidrolizovanog krompirovog i kukuruznog skroba i vinilnih monomera – akrilamida, akrilne kiseline, 2-hidroksietil metakrilata i metakrilne kiseline, posredovanjem različitih inicijatora (azobisisobutironitril, kalijum persulfat i benzoil peroksid). Inspiracija je nađena u sporadičnim primerima korišćenja monomera akrilamida i akrilne kiseline u procesu kalemljenja na nativni skrob, za primenu u doradi tekstila, a ne za skrobljenje pređe. Takođe, nije bilo primera kalemljenja 2-hidroksietil metakrilata i metakrilne kiseline na skrob radi primene u tekstu, što je bilo odlučujuće za njihov izbor, naravno uz pretpostavku ponašanja u praksi modifikovanog skrobnog filma na pređi, s obzirom na postojanje polarnih i nepolarnih delova u strukturi sredstava za skrobljenje.

Hidroliza skroba je rađena zbog smanjenja molarne mase, što pretpostavlja lakšu rastvorljivost bez glomaznih aglomerata u rastvoru, lakše prodiranje u strukturi pređe i kasnije lakše uklanjanje sa sirovo izatkane tkanine. Monomeri su kalemljeni na kraće makromolekule skroba, kada stvaraju bočne kraće ili duže grane na glavnom lancu, čime se formira proizvod za uspešnije korišćenje u obradi tekstila, konkretno, osnovine pređe. Varijacija inicijatora je spovedena radi, u prvom redu, efikasnijeg stvaranja kalemljenih monomera na skrob, a onda i zbog, različitosti vezanih za duže ili kraće bočne lance i/ili reda odnosno gušća pakovanja bočnih lanaca, što kasnije može u mnogome uticati na reologiju rastvora a onda i na ponašanje filma na impregniranoj tekstilnoj pređi. Sam proces skrobljenja je izveden na strukturno

različitim pamučnim pređama (jedno- i dvožičnim) uz različite recepture sredstava za skrobljenje, sa ciljem pronalaženja najboljih kombinacija koje će u praktičnim uslovima, na razboju, pokazati najefikasnije rezultate.

Preliminarni eksperimenti su pokazali da kalemljeni proizvodi skroba mogu biti interesantni za impregniranje pamučnih pređa. Tokom istraživanja definisani su najbolji uslovi kalemljenja, temperaturno-vremenski režim, vrsta inicijatora i monomera, kao i prisustvo dodatka, karboksimetil celuloze (CMC).

S druge strane, ciljevi istraživanja svoje uporište nalaze i u činjenici da nova sredstva zahtevaju novi pristup i novu tehnološku organizaciju u primeni, tj. u procesu skrobljenja pamučnih pređa novim sredstvima. Zbog toga se dobar deo ciljeva odnosio na optimizovanje uslova tehnološkog procesa skrobljenja na laboratorijskoj mašini za skrobljenje koja verno imitira industrijsko postrojenje, što je urađeno na osnovu poznatih svojstava kopolimera, gde je posebnu ulogu odigrala njihova reologija. Optimizacija se odnosila na definisanje pojedinih parametara uređaja: zategnutost žica između rednika sa kalemovima pređe i korita za skrobljenje; temperatura sredstva za skrobljenje u koritu za skrobljenje; brzina skrobljenja - prolaza žica; pritisak na valjcima za impregniranje i cedenje; temperatura na cilindrima kontaktne sušare i izlazne vlage...

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijali i metode

Od hemikalija, tj. aktivnih agenasa korišćeni su: krompirov skrob (20 mas.% amiloze, CHP GmbH, Nemačka), kukuruzni skrob, (25 mas.% amiloze, „Jabuka“, Srbija) hlorovodonična kiselina, HCl (Centrohem, Beograd, Srbija), etil-alkohol, C₂H₅OH (Reahem, Srbija), natrijum-karbonat, Na₂CO₃ (LG Hemija, Srbija), karboksimetil celuloza, CMC, (Lovochemie, a.s.).

Kao inicijatori pri procesu kalemljenja upotrebljeni su: Azobisisobutironitril (AIBN) tj. [2,2'-azobis(2-metilpropionitril)] 99% (Sigma-Aldrich, SAD), kalijum-persulfat (KP) K₂S₂O₈ (Centrohem, Srbija) i benzoil-peroksid (BP) (C₆H₅CO)₂O₂ (Sigma-Aldrich, SAD).

Kao monomeri, korišćeni su akrilamid (AA) C₃H₅NO (Merck, Nemačka), akrilna kiselina (AK) C₃H₄O₂ (Sigma-Aldrich, SAD), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) C₆H₁₀O₃ (Sigma-Aldrich, SAD) i metakrilna kiselina (MK) C₄H₆O₂ (Sigma-Aldrich, SAD).

U cilju konstruisanja kalibracionog dijagrama radi kvantitativne obrade gel-hromatograma ispitivanih kopolimera skroba, vršena je kalibracija Zorbax PSM-300 gel kolone korišćenjem uzoraka dekstrana (Pharmacia) uskih raspodela molarnih masa. Standardi dekstrana, poznatih molarnih masa i istih koncentracija kao kod uzoraka, primenjeni su na isti način kao i uzorci.

3.2. Postupak sinteze kopolimera od skroba i vinilnih monomera

Postupak hidrolize [68, 92] skroba: U rastvor 1M hlorovodonične kiseline, (60°C) dodat je skrob; posle isteka reakcionog vremena, reakcioni proizvod je taložen u 100ml etil-alkohola i neutralizovan razblaženim rastvorom 1% natrijum karbonata; sledilo je ispiranje i sušenje na 60°C; ceo postupak se odvijao uz intezivno mešanje; oznaka dobijenog uzorka je HS. Količina hidrolizovanog skroba određena je gravimetrijski.

Postupak kalemljenja [93-95] hidrolizovanog skroba: vodeni rastvor sa 10g hidrolizovanog skroba zagrevan je 15min na 50°C (vodeno kupatilo); usledilo je dodavanje 5g monomera a onda i inicijatora u količini 1% (u odnosu na masu skroba plus masa monomera), temperatura je održavana na 50°C u toku od 120min uz reflux i intezivno mešanje. Količina kalemljenog hidrolizovanog skroba je određena gravimetrijski.

Reakcioni proizvod (hidrolizovani skrob kalemljen akrilamidom) je taložen u 100ml etanola. Posle ceđenja, talog je ispiran etanolom na sobnoj temperaturi, 10min, a onda i rastvorom etanol–voda u odnosu 80:20 i to 3–5 puta, radi uklanjanja homopolimera. Na kraju je talog sušen u električnoj sušnici na 60°C, produkt je bele boje [83].

Kada se radi o hidrolizovanom skrobu kalemljenom akrilnom kiselinom, uzorci su posle taloženja ispirani destilovanom vodom do stepena kada više nema homopolimera u filtratu (5 puta) [96].

Uklanjanje nereagovalog monomera i homopolimera iz proizvoda dobijenog kalemljenjem 2-hidroksietil metakrilata na hidrolizovani skrob, urađeno je u *Soxhlet* aparatu uz pomoć metanola [97].

Homopolimer metakrilne kiseline je iz proizvoda, posle kalemljenja na hidrolizovani skrob, uklonjen acetonom u *Soxhlet* aparatu [98]. S obzirom da je rastvorljivost inicijatora AIBN u vodi na 20°C, 3,6mol/l [80], u konkretnom slučaju aktivna početna koncentracija AIBN u rastvoru je bila 0,005mol/l. Slično je i sa benzoil peroksidom, koji je u vodi rastvoljiv 9,1mg/l, na 25°C [99], aktivna početna koncentracija BP u rastvoru je bila 0,0035mol/l.

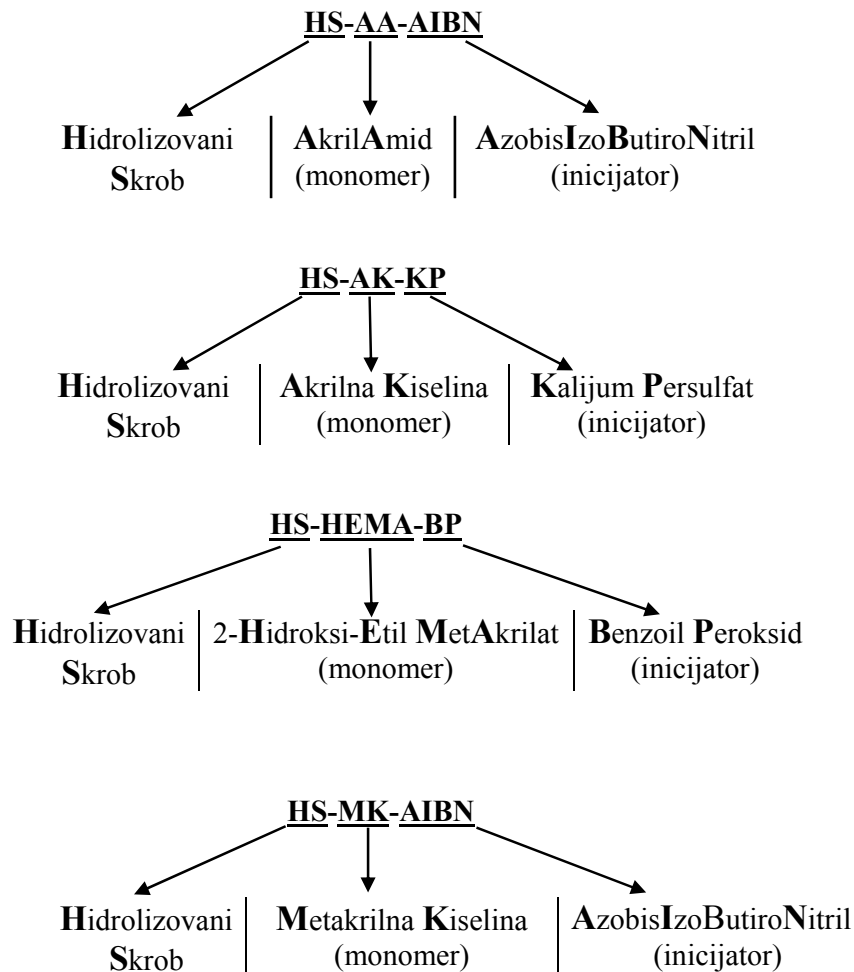
U tabeli 4 su prikazane oznake kopolimera dobijenih posle kalem kopolimerizacije skroba.

Preliminarna istraživanja su pokazala da pomenute koncentracije aktivnih komponenti i temperaturno vremenski režimi prikazani u recepturama procesa hidrolize i kalemljenja daju najbolje rezultate u pogledu sinteze ali i kasnije u odnosu na efekte skrobljenja pređa.

Tabela 4. Oznake dobijenih kopolimera i njihovo značenje

Oznaka	Značenje
HS	Hidrolizovani skrob
HS-AA-AIBN	Hidrolizovani skrob kalemljen akrilamidom, inicijator azobisisobutironitril
HS-AA-KP	Hidrolizovani skrob kalemljen akrilamidom, inicijator kalijum–persufat
HS-AA-BP	Hidrolizovani skrob kalemljen akrilamidom, inicijator benzoil–peroksid
HS-AK-AIBN	Hidrolizovani skrob kalemljen akrilnom kiselinom, inicijator azobisisobutironitril
HS-AK-KP	Hidrolizovani skrob kalemljen akrilnom kiselinom, inicijator kalijum–persufat
HS-AK-BP	Hidrolizovani skrob kalemljen akrilnom kiselinom, inicijator benzoil–peroksid
HS-HEMA-AIBN	Hidrolizovani skrob kalemljen 2-hidroksietil metakrilatom, inicijator azobisisobutironitril
HS-HEMA-KP	Hidrolizovani skrob kalemljen 2-hidroksietil metakrilatom, inicijator kalijum–persufat
HS-HEMA-BP	Hidrolizovani skrob kalemljen 2-hidroksietil metakrilatom, inicijator benzoil–peroksid
HS-MK-AIBN	Hidrolizovani skrob kalemljen metakrilnom kiselinom, inicijator azobisisobutironitril
HS-MK-KP	Hidrolizovani skrob kalemljen metakrilnom kiselinom, inicijator kalijum–persufat
HS-MK-BP	Hidrolizovani skrob kalemljen metakrilnom kiselinom, inicijator benzoil–peroksid

Značenje oznaka kopolimera iz tabele 4:



i sl.

3.3. Karakterizacija kopolimera

- Određivanje uspešnosti hidrolize skroba i kalemljenja monomerima [100, 101] urađeno je na osnovu sledećih jednačina:

$$\text{Prinos hidrolize, \%} = \frac{w_1}{w_0} \cdot 100; \quad (1)$$

$$\text{Procenat kalemljenja, \%} = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \cdot 100; \quad (2)$$

$$\text{Prinos kalemljenja, \%} = \frac{w_2}{w_1 + w_3} \cdot 100; \quad (3)$$

$$\text{Procenat efikasnosti kalemljenja, \% : } \frac{W_2 - W_1}{W_3 - W_4} \cdot 100; \quad (4)$$

$$\text{Konverzija monomera u polimer, \% : } \frac{W_3 - W_4}{W_3} \cdot 100; \quad (5)$$

gde su:

w_0 – masa nativnog skroba, mg

w_1 – masa hidrolizovanog skroba, mg

w_2 – masa kalemljenog skroba, mg

w_3 – masa upotrebljenog monomera, mg

w_4 – masa rezidualnog monomera, mg

- Određivanje srednjih molarnih masa i raspodele molarnih masa kopolimera

Srednje molarne mase i raspodela molarnih masa (M_n , M_w , M_z , D) su određene pomoću gel propusnog hromatografa GPC Agilent 1100 Series (Agilent Technologies, SAD) pri čemu je kao detektor korišćen diferencijalni refraktometar (RID detector) 1200 Series (Agilent Technologies, SAD). Korišćena je kolona Zorbax PSM 300, 250×6,2mm, 5 μ m čiji je nominalni opseg molarnih masa 3×10³–3×10⁵g/mol. Redestilovana voda je korišćena kao eluent, sa protokom od 1ml/min. Kolona je termostatirana na 25°C, a injektirana zapremina rastvora uzoraka je 20 μ l. Za analizu su korišćeni rastvori kopolimera u redestilovanoj vodi koncentracije 4,5mg/ml koji su pre merenja filtrirani kroz filter 0,45 μ m.

Razlikuje se više vrsta srednjih molarnih masa. Najvažnije su: srednja brojna molarna masa (M_n), koja predstavlja srednju vrednost izračunatu iz broja makromolekula polimera, srednja masena molarna masa (M_w), koja predstavlja srednju vrednost izračunatu na osnovu mase ovih makromolekula i z–Srednja molarna masa (M_z), koja zavisi i od veličine i mase molekula. Za karakterisanje polimera veoma je bitno odrediti indeks polidisperznosti (D) i definisati stepen neujednačenosti polimera. Disperznost je mera disperzije (ili rasipanja) raspodele molarne mase ili stepena polimerizacije, za uniformni polimer, $D=1$.

- Određivanje sadržaja zaostalog (rezidualnog) monomera u kopolimeru

Metodom tečne hromatografije pod visokim pritiskom (*high pressure liquid chromatography*) HPLC, određene su zaostale količine neizreagovalog monomera u dobijenom materijalu. Za analizu je korišćeno oko 0,2g sprasjenog, osušenog uzorka kopolimera. Uzorak je ekstrahovan sa 10ml metanola na sobnoj temperaturi u toku 48h uz povremeno mešanje. Ekstrakti su filtrirani kroz filter 0,45 μ m i korišćeni za HPLC analizu. Snimanja su vršena na uređaju HPLC Agilent 1100 Series sa detektorom sa nizom dioda

(diode-array detector), DAD 1200 Series. Talasna dužina detekcije je 205nm. Korišćena je kolona ZORBAX Eclipse XDB-C18, 4,6×250mm, 5µm. Eluent je metanol, protok je 1ml/min, kolona je termostatorirana na 25°C, injektirana zapremina je 20µl.

Standardi monomera pripremani su pojedinačnim odmeravanjem uzorka u posebnim normalnim sudovima uz razblaživanje mobilnom fazom.

- Reologija sredstva za skrobljenje, rotacioni viskozimetar "Visco Basic Plus" (Fungilab S.A., Španija).

Rastvori skroba su pripremani tako što je skrob dispergovan u destilovanoj vodi, a nakon toga je zagrevan do 100°C, uz mešanje pri brzini od 150o/min. Kod merenja viskoznosti korišćeno je vreteno oznake R₃, broj obrtaja vretena, 60o/min, merenje je vršeno na različitim temperaturama: 40°C (vreme dostizanja 15min), 60°C (vreme dostizanja 20min), 85°C (vreme dostizanja 30min).

- Stabilnost viskoziteta (V_s), rotacioni viskozimetar "Visco Basic Plus" (Fungilab S.A., Španija) [102]:

$$V_s = \left(1 - \frac{V_{max} - V_{min}}{V}\right) \times 100 \quad (6)$$

gde su: V - viskozitet rastvora, mPa·s.

V_{max} i V_{min} - maksimum i minimum merenog viskoziteta u toku 7 h, respektivno.

Stabilnost viskoziteta rastvora je ispitivana zagrevanjem rastvora skrobnog derivata na 95°C u toku 7h zajedno sa merenjem viskoziteta na svakih sat vremena.

- FTIR, kalijum-bromidna tehnika, spektrofotometar BOMEM Hartmanu & Braun MB-Series (Kanada) u oblasti talasnih brojeva 4000–400cm⁻¹.

Priprema pastila za merenje vrši se mrvljenjem čvrstog jedinjenja u ahatnom avanu, i vibracionoj mešalici, zajedno sa prethodno žarenim KBr do veličine čestica od ± 2µm. Koncentracija uzorka u odnosu na KBr kretala se u opsegu od 0,1 - 2%. Smeša, koja je prethodno homogenizovana u homogenizatoru, presovana je u specijalnom kalupu pomoću hidraulične prese koja obezbeđuje visok pritisak. Za vreme presovanja kalup je povezan sa vakuum pumpom, kojom se uklanja vlaga i ugljen dioksid.

3.4. Proces skrobljenja pređe – osnove

Istraživanje je izvedeno na 100% pamučnim prstenastim pređama nominalnih finoća 20, 30, 20×2 i 30×2tex, određenih karakteristika, tab. 5. Ispitivanje uzoraka pređa (stvarna finoća i upredenost) izvedeno je metodama propisanim standardima (broj uvoja - SRPS ISO 2061, finoća - SRPS ISO 2060).

Kod odabira upotrebljene su one pređe koje su namenjene za osnovu, i to jednožične i končane. Pošlo se od činjenice da je za opsežnija i temeljnija ispitivanja bilo neophodno upotrebiti veću količinu pređe različitog kvaliteta. Najprikladnije je bilo nabaviti pređe iz različitih predionica u Srbiji kako bi se dobio različiti kvalitet pređa od različitog kvaliteta pamučnih vlakana i različitih postupaka prerade. Pomenute pređe potiču iz tekstilnih pogona fabrika Bimtex d.o.o. Leskovac i Pamučni kombinat „Yumco” a.d. Vranje, dok vlakna upredena u ove pređe dolaze iz Egipta (30–31mm, 4.2µm) i Grčke (27–28mm, 4.5µm).

Tabela 5. Svojstva neskrobljenih – sirovih pređa korišćenih u istraživanju

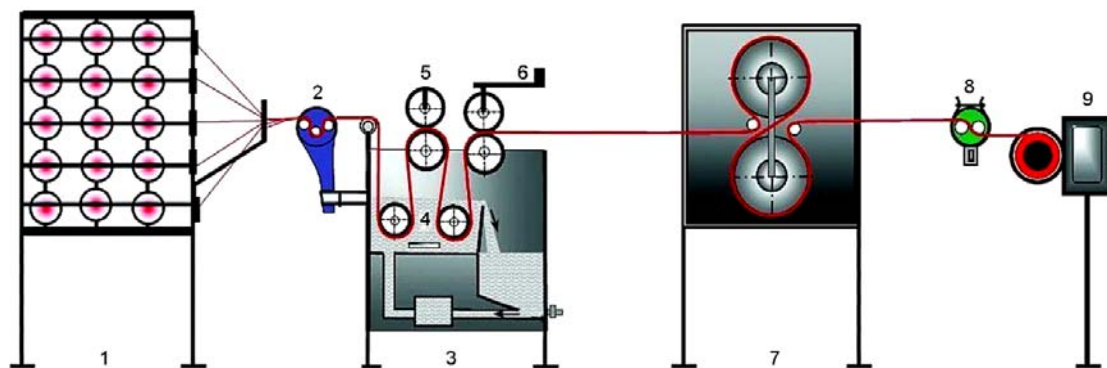
Svojstva	Pamučna pređa			
	20	30	20×2	30×2
Deklarisana (nominalna) finoća, tex	20	30	20×2	30×2
Stvarna finoća, tex	19,29	29,68	20,3×2	30,1×2
CV, %	9,5	10,3	1,4	2,6
Upredenost, m ⁻¹	890	701	482	324
CV, %	5,1	5,8	8,4	4,6

Pri spremanju skrobne mase od kopolimera hidrolizovanog skroba i vinilnih monomera na 50–60°C stvara se emulziju u vodi. Tek na toj temperaturi počinje bubrenje, tj. nastaje prodiranje vode u prostore između makromolekula i vezivanje za njih. Dovodjenjem energije bubrenje se ubrzava tako da raste viskozitet do maksimalne vrednosti, na temperaturi od oko 80°C. Daljim zagrevanjem dolazi do odvajanja i rastvaranja makromolekula kao i smanjenja viskoziteta. Maksimalna temperatura za pripremu kopolimernog rastvora (na osnovu praktične provere) je 95°C. Rastvor je dovoljno zagrevati 15min a onda ohladiti do temperature 85°C, i to je temperatura rastvora koja se preporučuje (na osnovu praktične provere) za nanošenje na osnovu.

Za impregniranje na pređi – osnovi koristi se pet različitih koncentracija kalemljenog hidrolizovanog skroba (sredstva za skrobljenje), 1, 3, 5, 10 i 15% (definisano na osnovu rezultata preliminarnih istraživanja). Impregnacija se vrši na laboratorijskom uređaju za tu svrhu, sl. 15. Pored toga, u pojedinim osnovnim recepturama se našao i dodatak (CMC), radi provere doprinosa procesu skrobljenja.

Uređaj se sastoji od nekoliko osnovnih delova:

- Rednik sa kalemovima pređe (oznaka 1) – rednik ima mogućnost regulacije zategnutosti žica pomoću kočnica te je opremljen vodičima žica i polugom na kojoj se nalazi češalj za regulaciju širine trake.
- Tenziometar (oznaka 2) – zategnutost osnovnih žica merena je tenziometrom firme Schmidt model ETM koji je preuređen za kontinualno merenje i čuvanje podataka u računaru.
- Korito za skrobljenje (oznaka 3) – sastoji se od dva korita, radnog korita i predkorita. Radno korito se sastoji od dva para valjaka za uranjanje (oznaka 4) i dva para valjaka za ceđenje (oznaka 5) skrobne mase, gde se regulacija pritiska na zadnjem paru valjaka za ceđenje vrši uz pomoć poluge (oznaka 6) s mogućnošću regulacije, povećanjem opterećenja i pomeranjem tega. Predkorito omogućava održavanje stalnog nivoa skrobne mase u radnom koritu i to kontinuiranom cirkulacijom skrobne mase iz radnog korita u predkorito prirodnim prelivanjem i iz predkorita u radno korito pomoću pumpe. Temperatura skrobne mase u koritu za skrobljenje, može se regulisati i tokom procesa skrobljenja. Održava se konstantnom pomoću ugrađenih termostata i grejača, koji indirektno, preko zida korita, greju skrobnu masu.
- Sušara (oznaka 7) – sušenje skrobljene pređe vrši se kontaktno, prelaskom pređe preko dva zagrejana cilindra.
- Vlagomer (oznaka 8) – vlažnost osnove merena je nakon izlaska osnovnih žica iz sušare kontaktnim vlagomerom firme K.P. Mundinger, tip Aqua-Boy (Nemačka), koji je takođe preuređen za kontinuirano merenje i čuvanje vrednosti u računaru.
- Vitlo (oznaka 9) – uređaj na koji se namotava skrobljena i osušena pređa. Pomoću njega i dodatnog regulatora brzine može se regulisati i održavati brzina skrobljenja na željenom nivou.



Slika 15. Laboratorijski uređaj za skrobljenje

1–rednik sa kalemovima pređe 2–uređaj za merenje zategnutosti pređe 3–korito za skrobljenje 4–valjci uronjeni u skrobnu masu 5–valjci za ceđenje viška skrobne mase 6–regulacija pritiska gornjeg (zadnjeg) valjka za ceđenje 7–kontaktna sušara 8–uređaj za merenje vlažnosti 9–vitlo za namotavanje skrobljene pređe

Uslovi skrobljena na laboratorijskom postrojenju prikazani su u tabeli 6. Do ovih uslova se došlo dugotrajnim preliminarnim istraživanjem i praktičnom proverom na postrojenju za svaku vrstu pređe i svaki primenjeni kopolimer.

Tabela 6. Uslovi skrobljenja pamučnih pređa na uređaju

Zategnutost žica između rednika sa kalemovima pređe i korita za skrobljenje	42cN
Temperatura sredstva za skrobljenje u koritu za skrobljenje	85°C
Brzina skrobljenja	≈3m/min
Pritisak na zadnjem paru valjaka za ceđenje skrobne mase	1,5N/cm ²
Temperatura na cilindrima kontaktne sušare	130°C
Izlazna vlaga	5,5%

U tabelama 7 i 8 prikazane su oznake i recepture za prethodno spomenute i odabrane kopolimere koji se koriste u skrobljenju jedno- i dvožičnih pređa. Referentni uzorci su bili uzorci hidrolizovanog skroba, određenih koncentracija s obzirom da se oni, pored oksidovanog skroba, koriste u poslednje vreme za skrobljenje pređa pre nativnog skroba.

Tabela 7. Sadržaj i oznake receptura za skrobljenje jednožičnih pređa

Oznaka	Sadržaj
HS-5	Hidrolizovani skrob 5%
HS-10	Hidrolizovani skrob 10%
HS-15	Hidrolizovani skrob 15%
HS-AA-5	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilamid 5%, inicijator BP
HS-AA-10	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilamid 10%, inicijator BP
HS-AA-15	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilamid 15%, inicijator BP
HS-AK-5	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilna kiselina 5%, inicijator AIBN
HS-AK-10	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilna kiselina 10%, inicijator AIBN
HS-AK-15	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilna kiselina 15%, inicijator AIBN
HS-HEMA-5	Kopolimer hidrolizovani skrob–2-hidroksietil metakrilat 5%, inicijator AIBN
HS-HEMA-10	Kopolimer hidrolizovani skrob–2-hidroksietil metakrilat 10%, inicijator AIBN
HS-HEMA-15	Kopolimer hidrolizovani skrob–2-hidroksietil metakrilat 15%, inicijator AIBN
HS-MK-5	Kopolimer hidrolizovani skrob–metakrilna kiselina 5%, inicijator KP
HS-MK-10	Kopolimer hidrolizovani skrob–metakrilna kiselina 10%, inicijator KP
HS-MK-15	Kopolimer hidrolizovani skrob–metakrilna kiselina 15%, inicijator KP
HS-AA-10-CMC-2	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilamid 10% + karboksimetil celuloza 2%, inicijator BP
HS-AK-10-CMC-2	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilna kiselina 10% + karboksimetil celuloza 2%, inicijator AIBN
HS-HEMA-10-CMC-2	Kopolimer hidrolizovani skrob–2-hidroksietil metakrilat 10% + karboksimetil celuloza 2%, inicijator AIBN
HS-MK-10-CMC-2	Kopolimer hidrolizovani skrob–metakrilna kiselina 10% + karboksimetil celuloza 2%, inicijator KP

Tabela 8. Sadržaj i oznake receptura za skrobljenje dvožičnih pređa

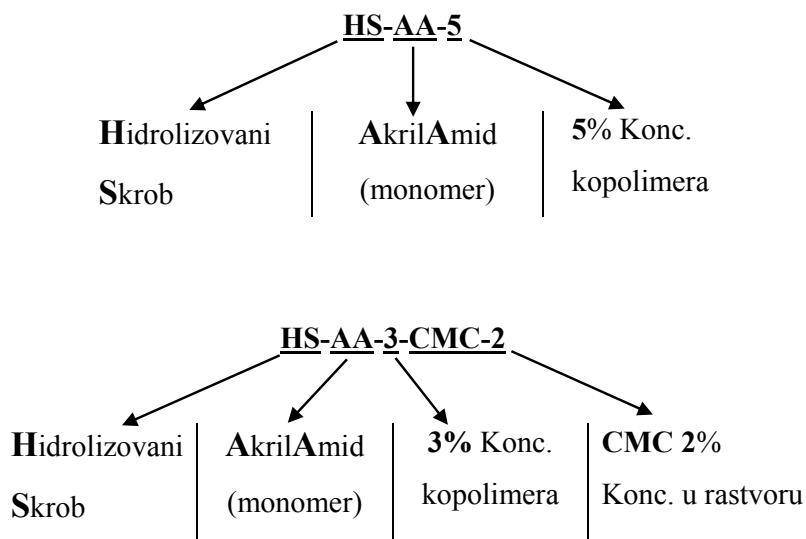
Oznaka	Sadržaj
HS-1	Hidrolizovani skrob 1%
HS-3	Hidrolizovani skrob 3%
HS-5	Hidrolizovani skrob 5%
HS-AA-1	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilamid 1%, inicijator BP
HS-AA-3	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilamid 3%, inicijator BP
HS-AA-5	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilamid 5%, inicijator BP
HS-AK-1	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilna kiselina 1%, inicijator AIBN
HS-AK-3	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilna kiselina 3%, inicijator AIBN
HS-AK-5	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilna kiselina 5%, inicijator AIBN
HS-HEMA-1	Kopolimer hidrolizovani skrob–2-hidroksietil metakrilat 1%, inicijator AIBN
HS-HEMA-3	Kopolimer hidrolizovani skrob–2-hidroksietil metakrilat 3%, inicijator AIBN
HS-HEMA-5	Kopolimer hidrolizovani skrob–2-hidroksietil metakrilat 5%, inicijator AIBN
HS-MK-1	Kopolimer hidrolizovani skrob–metakrilna kiselina 1%, inicijator KP
HS-MK-3	Kopolimer hidrolizovani skrob–metakrilna kiselina 3%, inicijator KP
HS-MK-5	Kopolimer hidrolizovani skrob–metakrilna kiselina 5%, inicijator KP
HS-AA-3-CMC-2	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilamid 3% + karboksimetil celuloza 2%, inicijator BP
HS-AK-3-CMC-2	Kopolimer hidrolizovani skrob–akrilna kiselina 3% + karboksimetil celuloza 2%, inicijator AIBN
HS-HEMA-3-CMC-2	Kopolimer hidrolizovani skrob–2-hidroksietil metakrilat 3% + karboksimetil celuloza 2%, inicijator AIBN
HS-MK-3-CMC-2	Kopolimer hidrolizovani skrob–metakrilna kiselina 3% + karboksimetil celuloza 2%, inicijator KP

U procesu skrobljenja, svi spomenuti uslovi, neophodni za postizanje maksimalnih rezultata, održavani su konstantnim, te se zbog toga, kao i zbog činjenice da su uzorci pređa (različitih finoća, iste žičnosti) obrađivani istovremeno, može tvrditi da su pređe skrobljene pod istim uslovima.

Skrobljenje dvožičnih pređa vršeno je sredstvima za skrobljenje koja imaju daleko manje koncentracije (1, 3 i 5%) od istih sredstva za skrobljenje primenjenih na jednožičnim pređama. Ideja je bila da je končana pređa dovoljno jaka (prekidna jačina neskrobljenih pređa: za 20×2tex iznosi 650cN; za 20tex 330cN; za 30×2tex 824cN; za 30tex 459cN) pa bi dodatno povećanje jačine bilo izlišno, poenta je bačena na manji sadržaj nanosa skrobnog sredstva koji bi smirio "nemirnu površinu", tj. maljavost i neravnomernost dvožičnih pređa u odnosu na jednožične pređe. Cilj je bio doći do strukture koja bi bila ujednačenija i ravnomernija uz prihvatljiv broj štrčećih vlakana. Naravno, u odabiru predloženih koncentracija, od velikog značaja je bio ekonomski momenat.

U istraživanju su upotrebljene končane pređe za skrobljenje, dvostruko većih finoća od jednožičnih pređa, tj. sastavljene su od po dve pređe pojedinačnih finoća identičnih upotrebljenim jednožičnim pređama. Poznato je da je skrobljenje končanih pređa uglavnom nepotrebno, osim u posebnim slučajevima, npr. kao za "Puplin" (poliester/cel) sa 10–12% ili kod mešavine poliester/vuna sa 3–5% nanosa, kao i u slučajevima veće maljavosti, nekvalitetnih pređa, specifičnosti razboja i dr. [103, 104].

Legenda nekih oznaka receptura za skrobljenje iz tabela 7 i 8:



itd. analogija za slične oznake.

3.5. Proces odskrobljavanja – uklanjanje sredstava za skrobljenje

Odiskrobljavanje skrobljenih uzoraka pređe je izvedeno pomoću nejonogenog sredstva za pranje, Lavan NH (Textilcolor AG, Švajcarska), koncentracije 2g/l, odnos (razmera) banje 1:30 u aparatu Ahiba Linites. Vodeni rastvor ovoga sredstva zagreva se 5min na 60°C, zatim se unosi skrobljeni uzorak i tretira 30min na istoj temperaturi. Na kraju sledi obilno ispiranje vodom i sušenje na vazduhu.

Takođe, jedan deo eksperimentalnog odskrobljavanja - pranja sproveden je uz korišćenje ultrazvučne energije primenom aparata, ultrazvučne kade (Sonic, Srbija). Frekvencija primenjenih ultrazvučnih oscilacija je bila 40kHz, korišćena snaga 150W, vreme 30min a temperatura 60°C.

3.6. Provera efekata procesa skrobljenja i odskrobljavanja

Provera efekata procesa skrobljenja i odskrobljavanja izvedena je računskim putem i pomoću mernih instrumenata a prema propisanim standardnima i uputstvima:

- Step en skrobljenja, %, preko razlika u masi:

$$S_d = \frac{m_{as} - m_{bs}}{m_{bs}} \cdot 100 \quad (7)$$

gde su: m_{as} - masa pređe posle skrobljenja, g; m_{bs} - masa pređe pre skrobljenja, g;

Priprema uzoraka pre samog merenja podrazumevala je kondicioniranje istih u termokomori, uslovi: temperatura $20 \pm 1^\circ\text{C}$, vlažnost vazduha $65 \pm 2\%$.

- Prekidna jačina i izduženja pređe, na osnovu standarda ISO 2062, dinamometar Statimat M (Textechno, Nemačka).
- Neravnomernost pređe prema standardu ISO 16549, uređaj Keisokki, model Evanness Tester 80 tip B (Keisokki Kogyo Co, Japan).

Kriterijumi odabrani za ispitivanje pređe su: registrovanje debelih mesta na pređi iznad 50% od prosečne debljine, registrovanje tankih mesta na pređi ispod 50% od prosečne debljine, registrovanje zadebljanja (nopa, čvorova) na pređi iznad 200% od prosečne debljine.

- Maljavost pređe, prema standardu ASTM D 5674-01, uređaj Zweigle G 565, Švajcarska.

- Upredenost, prema standardu ISO 17202, uređaj MesdanLab Twist tester, Italy.
- Otpornost na habanje pređe, standard ASTM D-6611, uređaj Zweigle G551, Švajcarska.
- Optička mikroskopija, mikroskop Ceti, Belgija.

Priprema preparata ne zahteva posebnu radnju, uzorci se postavljaju između predmetnog stakla i predmetne pločice i vrši mikroskopiranje sa uvećanjem od 60×. Uz pomoć fotoaparata, koji je postavljen na okularu, beleže se snimci. Kod snimanja tečnih uzoraka, homogenizovana kap kopolimernih rastvora (40°C) se nanosi na predmetno staklo, poklapa pločicom, mikroskopira (uvećanje 10 do 40×) i fotoaparatom beleže snimci.

- Skening elektronska mikroskopija (SEM), aparat JEOL JSM-6610LV, Japan.

Pre analize, uzorci su sušeni 4h na 110°C, a zatim je na površinu uzoraka naparen tanak sloj zlata. Prekrivanje uzoraka elektroprovodnim materijalom - zlatom ima za cilj i dobijanje snimaka sekundarnih elektrona na uzorcima uz bolji kontrast, sa boljim isticanjem ivica, pora i drugih morfoloških karakteristika uzorka. Tako pripremljeni uzorci su prenešeni u komoru instrumenta i posmatrani pri naponu od 30kV.

- Stepena odskrobljavanja, %, preko razlika u masi:

$$D_d = \frac{m_{bd} - m_{ad}}{m_{bd}} \cdot 100 \quad (8)$$

gde su: m_{bd} - masa pre odskrobljavanja, g; m_{ad} - masa posle odskrobljavanja (pranja), g;

Priprema uzoraka pre samog merenja podrazumevala je kondicioniranje istih u termokomori, uslovi: temperatura $20 \pm 1^\circ\text{C}$, vlažnost vazduha $65 \pm 2\%$.

- Tegewa metod za identifikovanje zaostalog skrobnog derivata pomoću rastvora joda u kalijum jodidu [105].

Jodirani rastvor je pripremljen rastvaranjem 10g kalijum jodida u 100ml vode, sledi dodavanje 0,65g joda i razblaživanje vodom do količine od 800cm³. Na kraju se rastvor dopunjuje etanolom radi povećanja sadržine do 1l. Sirova tkanina je potopljena u ovaj rastvor i držana 1min a onda proprana u hladnoj vodi. Sledi upijanje viška vode uz pomoć filter papira i brzo upoređivanje sa Tegewa skalom.

- Spektrofotometar Spectral Flash SF 300, za merenje intenziteta obojenja od 0,01% rastvora joda prema predloženoj metodi [90] za otkrivanje tragova skroba.

Odskrobljeni uzorci pređe se nakon odskrobljavanja osuše i tretiraju rastvorom joda. Posle sušenja namotaju se na specijalan pločasti kalem dimenzija 4×1 cm u 2 sloja i mere na aparatu. Po svakom uzorku je vršeno po 3 merenja i određivana srednja vrednost parametra K/S.

Intenzitet boje je izmeren na talasnoj dužini od 540 nm a izražen je preko formule:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (9)$$

gde su: K – konstanta apsorpcije za određenu talasnu dužinu,

S – koeficijent rasipanja za određenu talasnu dužinu,

R – izmerena remisiona vrednost za određenu talasnu dužinu.

3.7. Praktična provera skrobljenih pređa na tkačkom razboju

Praktična istraživanja provere efekata skrobljenja mogu da ukažu na veoma važnu činjenicu koja se odnosi na pravilno, dovoljno i kompaktno impregniranje osnove. Ako toga nema, u postupku tkanja može nastati istežanje žice, pucanje i skidanje zaštitnog skrobnog filma s površine, povećano trenje, što za posledicu ima smanjenje produktivnosti i iskorišćenja tkačkog razboja, variranje kvaliteta konačnog proizvoda, pa i nepoštovanje rokova izrade tkanine, što na kraju dovodi do gubljenja tržišta i nelikvidnosti preduzeća.

Kada se pažljivo razmatra glavni uzrok zastoja tkačkog razboja, može se ustanoviti da, kod tkanja pamučnih tkanina, 20% otpada na probleme sa potkom a 80% na greške osnove. Uopšteno uzevši, 20 do 30% glavnih uzroka zastoja proističe od grešaka na pređi, 30 do 40% zavise direktno ili indirektno od pripreme za tkanje, a 30 do 40% se odnosi na sam proces tkanja.

Prekidi osnovinih žica su praćeni u proizvodnim uslovima u tkačnici, na pneumatskom razboju firme Picanol Omni 4P (proizvođač Picanol, Belgija), brzina razboja 750min⁻¹, formiranje zeva bregasti mehanizam, radna širina 1900mm, brdo profilisano, broj nita 8, zategnutost osnove 1,5–2,5kN. Uzorci skrobljenih pređa 20 i 30tex su uvedeni kao krajnje žice na razboju.

Podaci za tkanje su: prepletaj keper 3/1, 7200 žica u osnovi + 100 (2×50) žica za ivice, brdo 11,25×4, širina u brdu 162cm, širina tkanine 160cm, prava širina tkanine 160,8cm, gustina osnove 45cm⁻¹, gustina potke 24,5cm⁻¹, iskorišćenje razboja 81%.

U procesu tkanja praćeni su prekidi osnovinih žica analiziranih pamučnih osnova. Pri tome su prekidi praćeni na jednom razboju u više navrata. Rezultati su prikazani kao srednje vrednosti u odnosu na broj unetih potkinih žica i to kao relativne vrednosti, tako što su preračunati na 10000 (10⁴) unetih potki, zbog ograničenja u količini tekstilnog materijala (uobičajeno je predstavljati prekide na 100000 unetih potki). Radi se o vrednostima registrovanih prekida (problem sa osnovom) proračunatih na 10000 potki, inače merenje je rađeno na unetih 22000–24000 potki. Takođe, poređenja su pravljena i sa komercijalnim sredstvima koje koristi fabrika (*Tuboflex PVA 80* – polivinil alkohol, bele granule, pH=5–7, primena 4–10%, temperatura primene 75–85°C, viskoznost 82,2mPa; *Tubowax 24* – prirodna masnoća i parafin, žute–bele granule, pH=6–7, primena 2–5g/l, temperatura primene min. 65°C, viskoznost 2,1mPa·s).

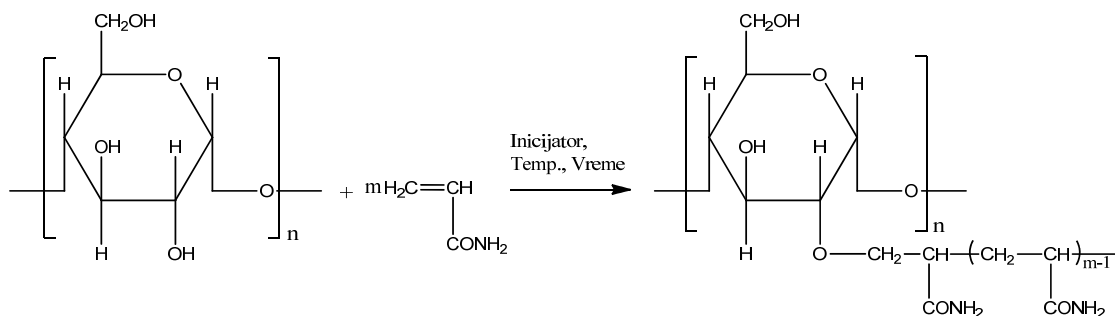
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Modifikacija skroba

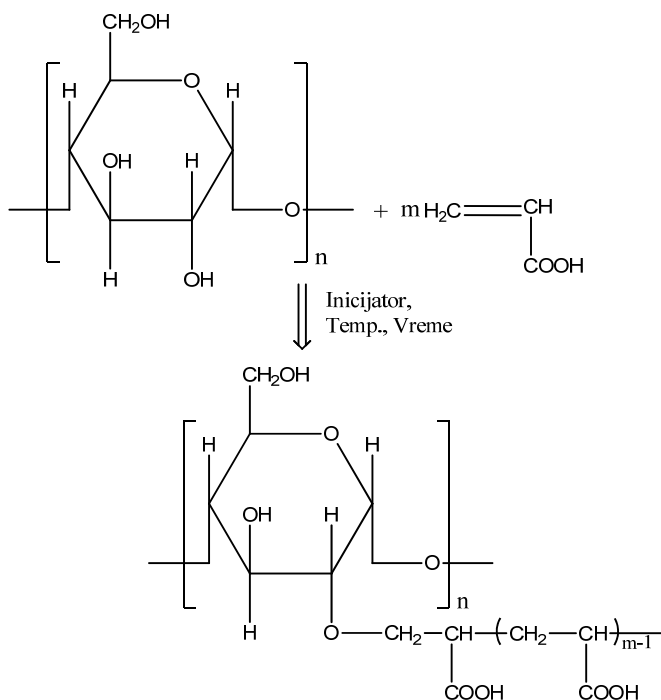
Hidroliza skroba je rađena u cilju smanjenja molarne mase, povećanja ratvorljivosti i dostupnosti aktivnih centara za hemijsku modifikaciju. Usledila je kalem kopolimerizacija, kada se monomeri kaleme na kraće makromolekule skroba stvarajući bočne grane na glavnom lancu, čime se formira proizvod koji se može uspješnije koristiti u obradi tekstila – pređe. Varijacija monomera ali i inicijatora je spovedena, u prvom redu, radi efikasnijeg kalemljenja monomera na skrob, a onda i zbog postignutih različitosti vezanih za kraće ili duže bočne lance, odnosno njihovo ređe ili gušće pakovanje. Sve nabrojane varijacije utiču na dizajniranje konačnog proizvoda i njegovo ponašanje u kontaktu sa tekstilom.

U istraživanju su upotrebljene 2 vrste skroba po poreklu (kukuruzni i krompirov) za hidrolizu, kalemljenje različitih monomera i impregniranje pamučnih pređa. Izvršena je karakterizacija svih kalemljenih monomera na obe vrste skroba ali su u radu prikazani rezultati karakterizacije kopolimera od hidrolizovanog kukuruznog skroba i akrilamida, odnosno 2-hidroksietil metakrilata, kao i od hidrolizovanog krompirovog skroba i akrilne, odnosno metakrilne kiseline.

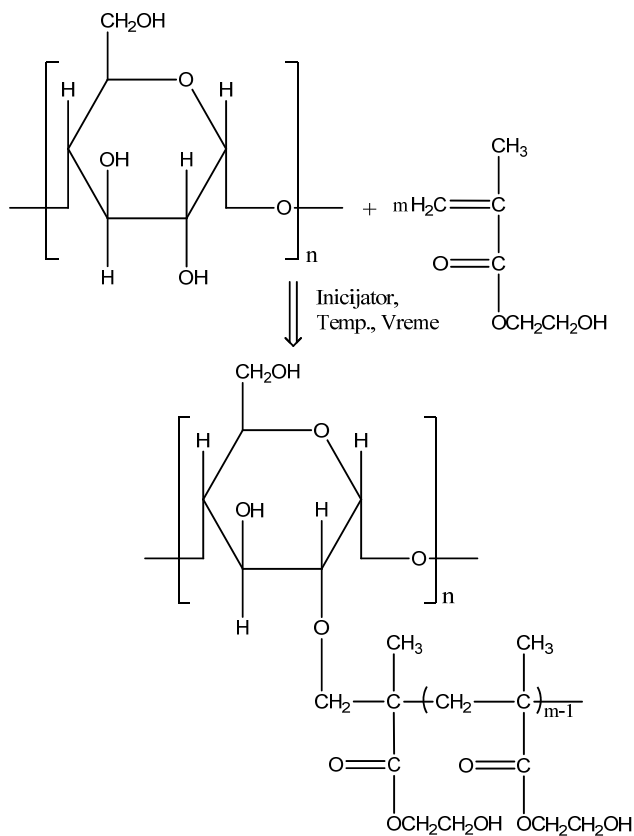
Prilikom kopolimerizacije uz inicijatore AIBN, BP i KP, kalemljene grane se povezuju sa skeletom skroba preko kiseonika, slike 16–19, dok je na slici 20 prikazan primer detaljnije šeme kalemljenja akrilamida (važi za bilo koji od upotrebljenih monomera) [65]. Radikalna kopolimerizacija počinje oslobađanjem aktivnog vodonika iz hidroksila skroba pod uticajem inicijatora, na aktivni radikal se kaleme monomerne jedinke, sledi propagacija lanca i na kraju terminacija.



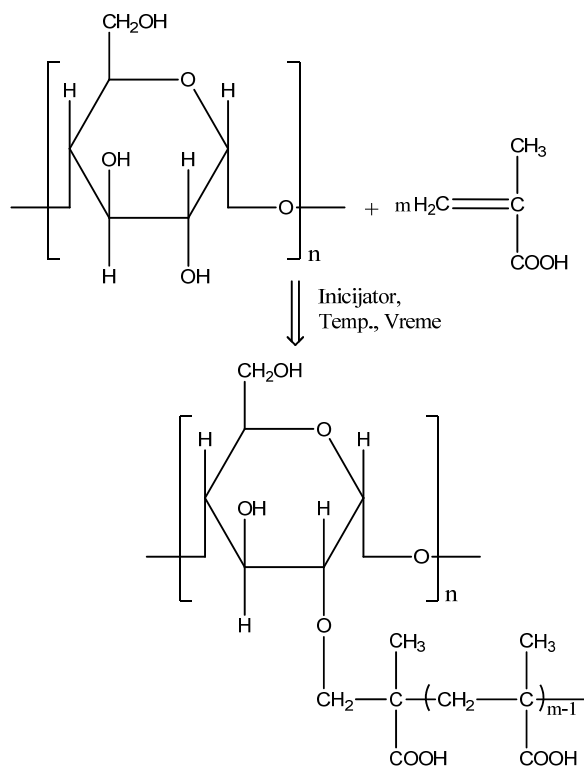
Slika 16. Šema procesa kalemljena akrilamida na hidrolizovani skrob



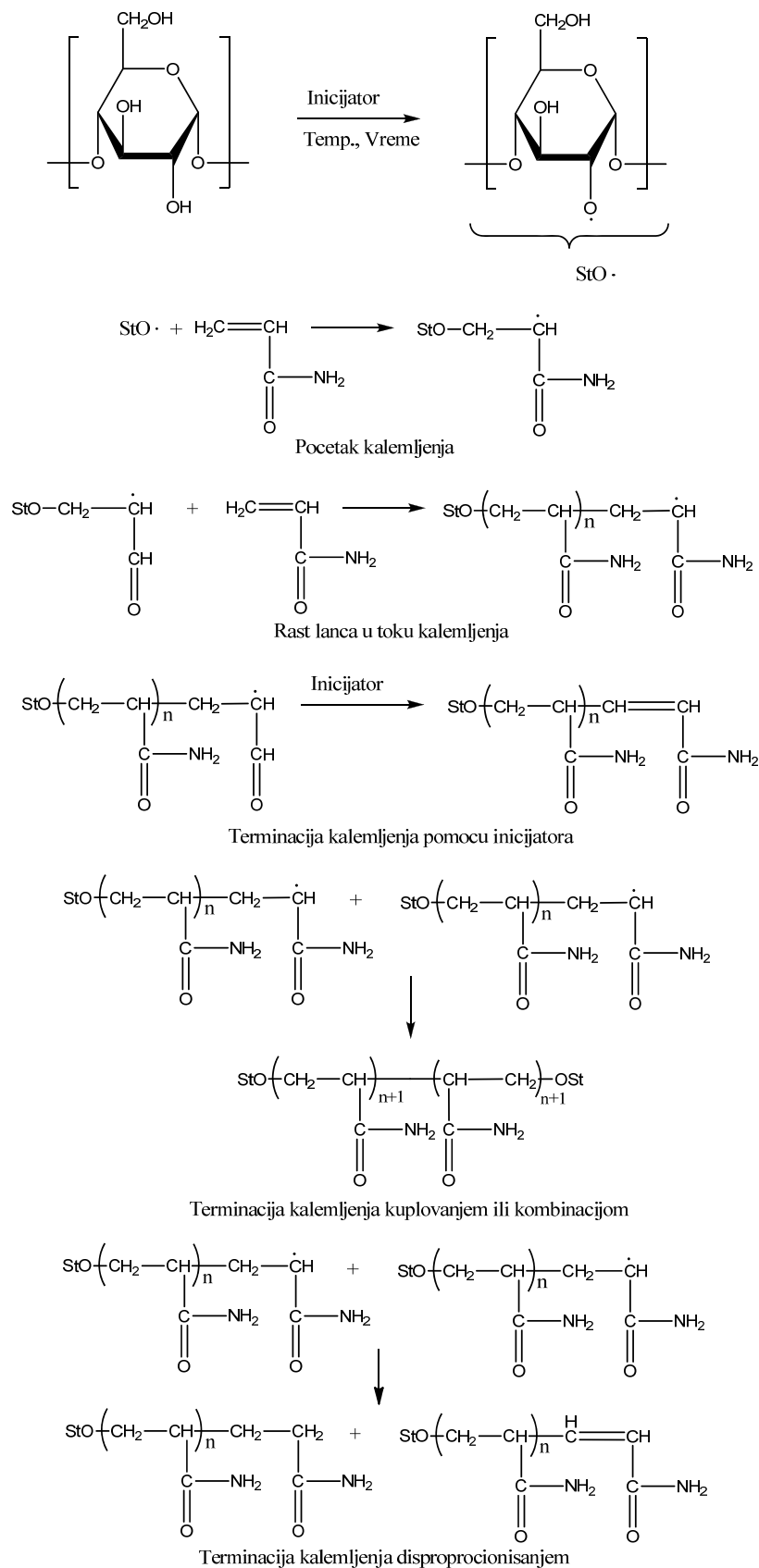
Slika 17. Šema procesa kalemljena akrilne kiseline na hidrolizovani skrob



Slika 18. Šema procesa kalemljena 2-hidroksietil metakrilata na hidrolizovani skrob



Slika 19. Šema procesa kalemljena metakrilne kiseline na hidrolizovani skrob



Slika 20. Detaljnija šema procesa kalemljena akrilamida na hidrolizovani skrob

4.1.1. Karakterizacija kopolimera od hidrolizovanog skroba i akrilamida

U tabeli 9 prikazani su pojedini parametri koji govore o efikasnosti hidrolize i uspešnosti kalemljenja akrilamida na kukuruzni skrob u zavisnosti od vrste inicijatora. Kopolimerizacija je uvek praćena homopolimerizacijom monomera kao reaktanta. Ako se aktivirani lanac, koji napreduje i koji inicira homopolimerizaciju, susretne sa aktivnim centrima kopolimera, prvobitna homopolimerizacija će se prevesti u kopolimerizaciju. Zbog toga će, izvestan deo homopolimera postati kalemljeni homopolimeri a efikasnost kalemljenja može da se poveća. Prema tome, stepen kalemljenja će, takođe, rasti sa povećanjem efikasnosti. Kao rezultat, povećanje efikasnosti kalemljenja povećava upotrebljivost proizvoda, a ako je stepen kalemljenja sličan, pojačanje efikasnosti kalemljenja smanjuje potrebnu količinu monomera, a ovo smanjuje troškove proizvodnje.

BP, kao inicijator, pokazao se vrlo uspešnim u kalemljenju akrilamida na skrob, s obzirom na rezultate prinosa, procenta i efikasnosti kalemljenja. Kalemljenje u prisustvu AIBN i KP, kao inicijatora, ima tek nešto bolje vrednosti konverzije monomera u polimer (razlika je na prvoj decimali), što može, posmatrajući ostale parametre iz tabele 9, da ukaže na činjenicu da veća konverzija može ostvarivati neproduktivnu reakciju – stvaranje više homopolimera a manje kalem polimera.

Tabela 9. Pojedini parametri procesa hidrolize i kalemljenja AA na HS

Uzorak	Prinos hidrolize, %	Prinos kalemljenja, %	Procenat kalemljenja, %	Procenat efikasnosti kalemljenja, %	Konverzija monomera u polimer, %
HS-AA-BP	-	81,33	22,00	44,49	98,90
HS-AA-AIBN	-	79,33 ^a	19,00 ^a	38,31 ^a	99,20 ^b
HS-AA-KP	-	80,00 ^a	20,00 ^a	40,65 ^a	98,40 ^b
HS	76,92	-	-	-	-

^a - Za nivo značajnosti 0,05 srednja vrednost uzorka skupa **je značajno** različita od hipotetičke srednje vrednosti

^b - Za nivo značajnosti 0,05 srednja vrednost uzorka skupa **nije značajno** različita od hipotetičke srednje vrednosti

Statistička analiza (softver *OriginPro 9.0*) rezultata donosi zanimljive zaključke, tab. 9. Korišćen je Student-ov t -test za ispitivanje značajnosti rezultata korišćenih procesnih parametara, broj merenja za svaki od ispitivanih uzoraka bio je 10. Ovaj t -test određuje da li je ili ne srednja vrednost uzorka uzeta iz skupa sa normalnom distribucijom u skladu sa hipotetičkom vrednošću za dati nivo pouzdanosti (sigurnosti). Poređenje je vršeno u odnosu na srednje aritmetičke vrednosti uzorka HS-AA-BP (hipotetička srednja vrednost) za sve procesne parametre. Ovo je urađeno zbog odličnih rezultata ovog uzorka, kako u pogledu procesnih parametara tako i kasnije u primeni kod skrobljenja pamučne pređe.

t -vrednosti za parametar "*Prinos kalemljenja*" i uzorke HS-AA-AIBN i HS-AA-KP iznose -3,16 i -2,69, respektivno, dok, za iste uzorke, p -vrednosti iznose 0,0116 i 0,02479, respektivno, za nivo sigurnosti 95%. S obzirom da su izračunate $|t$ -vrednost| veće od granične tablične vrednosti, $t_{(9, 0,05)}=2,26$, za broj stepena slobode 9 i prag značajnosti 0,05, nulta hipoteza se odbacuje kao netačna (srednja vrednost uzorka \neq hipotetička srednja vrednost), a prihvata se alternativna hipoteza (srednja vrednost uzorka $<$ ili $>$ hipotetička srednja vrednost).

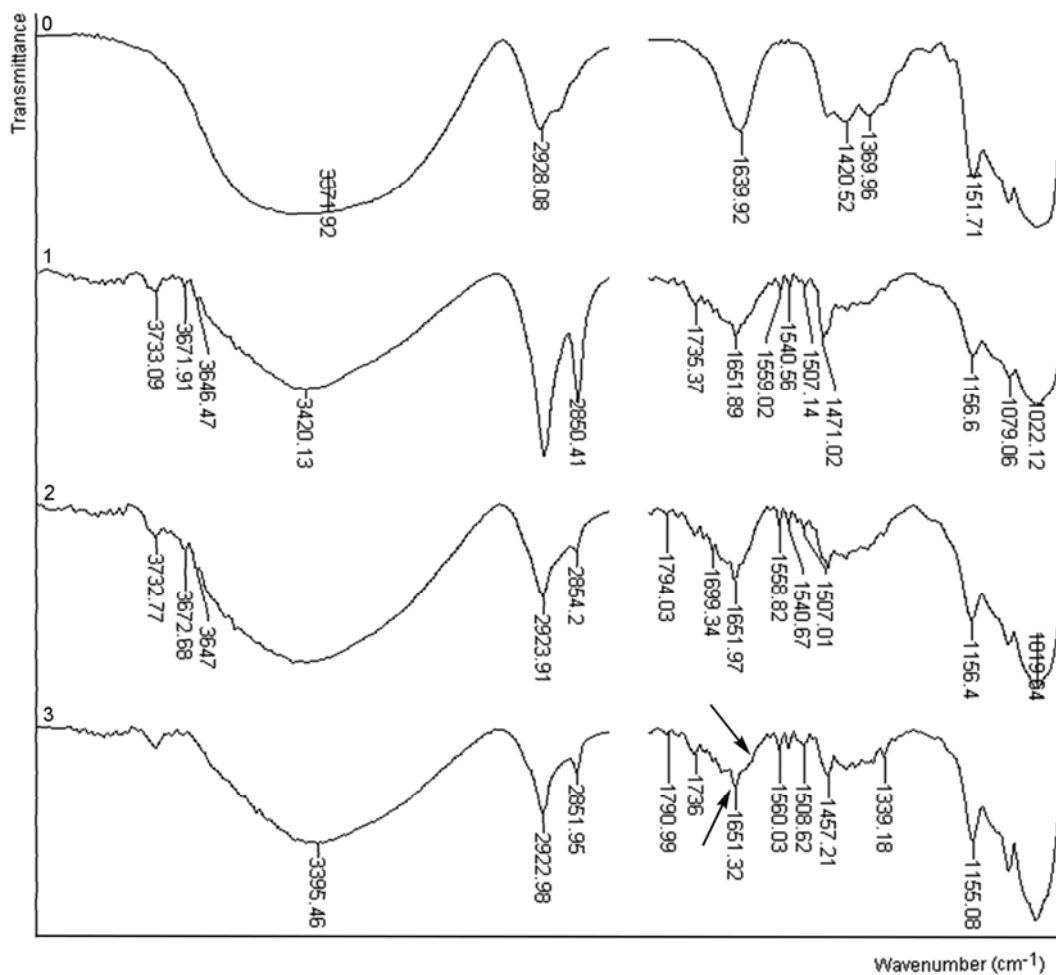
Sada se sa greškom $p < 0,05$ i sigurnošću $P > 95\%$ tvrdi da kod ispitivanih uzoraka eksperimentalne grupe za parametar "*Prinos kalemljenja*" postoji statistički značajna razlika, verovatno nastala pod uticajem eksperimentalnih faktora. Ovaj zaključak potvrđuju veoma male p -vrednosti, s obzirom da je poznato da što je p -vrednost manja, to je manje verovatno da je nulta hipoteza tačna.

Slična je pojava primećena kod ostalih ispitivanih parametara "*Procenat kalemljenja*" (HS-AA-AIBN, $t=-6,07$, $p=1,86 \times 10^{-4}$; HS-AA-KP, $t=-3,46$, $p=0,00711$), "*Procenat efikasnosti kalemljenja*" (HS-AA-AIBN, $t=-9,91$, $p=3,85 \cdot 10^{-6}$; HS-AA-KP, $t=-4,90$; $p=8,52 \cdot 10^{-4}$), tj. apsolutne vrednosti dobijenih t -parametara veće su od graničnih. Ovo znači da se nulta hipoteza odbacuje kao netačna, a prihvata se alternativna hipoteza za nivo rizika $p=0,05$, odnosno za nivo sigurnosti $P=0,95$ (95%). Razlika je statistički značajna i verovatno je nastala pod uticajem sistemskih, odnosno eksperimentalnih faktora.

Kod uzorka HS-AA-AIBN, HS-AA-KP, za procesni parametar "*Konverzija monomera u polimer*", $t=1,42$, $p=0,18798$; $t=-1,52$, $p=0,16209$, respektivno, t -vrednost je manja od granične, a p -vrednost je nešto veća, što upućuje na zaključak da se nulta hipoteza ne odbacuje jer je rizik veći od 5% ($p > 0,05$), tj. nema značajne razlike između srednje vrednosti uzorka i hipotetičke srednje vrednosti.

Iz FTIR spektra hidrolizovanog skroba (sl. 21 (0)) primećuje se širok pik na oko 3400cm^{-1} , koji potiče od O-H valencionih vibracija, kao i manji pik na 2928cm^{-1} , koji se pripisuje C-H valencionim vibracijama. Talasni brojevi na oko 1151 , 1081 i 1020cm^{-1} opisuju C-O-C istežanje (triplet skroba). Karakteristična traka na oko 1640cm^{-1} od $\delta(\text{HOH})$ u spektru ukazuje na prisustvo vode u strukturi [66].

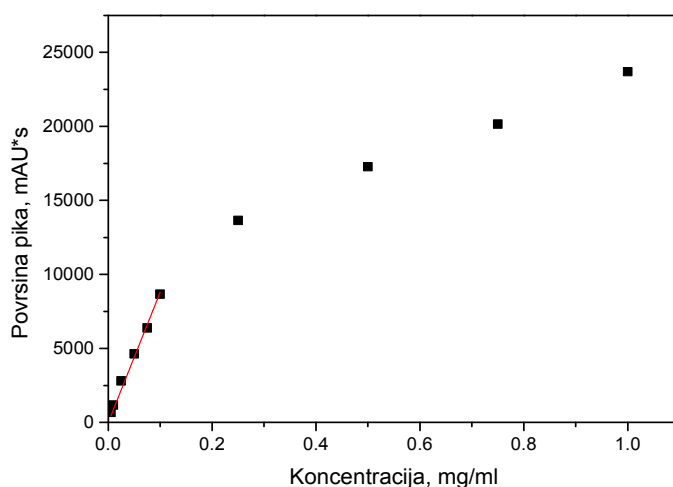
U slučaju skroba kalemljenog akrilamidom (sl. 21 (1-3)), O-H valencionna traka hidroksilne grupe skroba i N-H valencionna traka amidne grupe poliakrilamida preklapaju se jedna sa drugom i dovode do pika na 3420cm^{-1} . Traka, koja potiče od amida I, nalazi se na oko 1651cm^{-1} , dok se amidna traka II (kuplovanje N-H deformacionih vibracija van ravni sa valencionim vibracijama C-N) registruje na oko 1640cm^{-1} . Prisustvo ovih dodatnih pikova u slučaju kalemljenog skroba, u odnosu na hidrolizovani skrob, potvrđuje uspešno kalemljenje poliakrilamida na skrob [106].



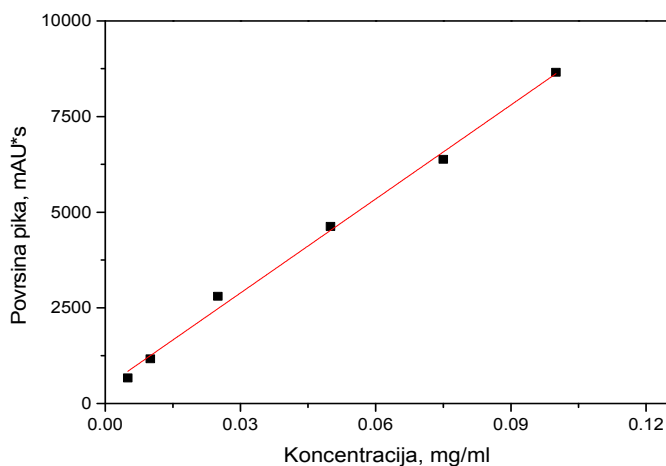
Slika 21. FTIR spektri hidrolizovanog (0) i skroba kalemljenog akrilamidom uz inicijatore KP (1), AIBN (2) i BP (3)

Koncentracija zaostale količine neproreagovanog monomera AA izračunava se iz površine pika na HPLC hromatogramu po jednačini prave ($y=b+a \cdot x$), koja je dobijena kalibrisanjem zavisnosti površine apsorpcionog pika od koncentracije monomera u eluiranom uzorku, sl. 22. Sa slike 22 se vidi da linearna zavisnost postoji do koncentracije AA od 0,1mg/ml, tj. do površine pika oko 8660mAU·s. Za linearni deo zavisnosti površine pika od koncentracije monomera AA, sl 23 važi relacija $y=432,19+81905,53 \cdot x$, gde je: x (mg/ml) koncentracija akrilamida; y (mAU·s) površina pika sa retencionim vremenom $Rt=2,51$ min.

Visoku linearnost potvrđuje statistički parametar, koeficijent determinacije R^2 koji iznosi 0,996.



Slika 22. Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije monomera AA u ekstrahovanim uzorcima kopolimera primenom HPLC metode (ceo opseg koncentracija)



Slika 23. Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije monomera AA u kopolimeru (samo linearni deo)

Na ovaj način izračunate količine zaostalog monomera AA u uzorcima kopolimera posle kalemljenja na hidrolizovani skrob prikazane su u tabeli 10. Iz tabele se vidi da su retenciona vremena odgovarajućih pikova skoro identična, poklapaju se sa retencionim vremenom standarda akrilamida i praktično, potiču od rezidualnog akrilamida iz sintetisanih kalemljenih uzoraka. Najviše monomera zaostaje u uzorku HS-AA-KP, tj. prilikom upotrebe kalijum persulfata, kao inicijatora, pri kalemljenju monomera na skrob.

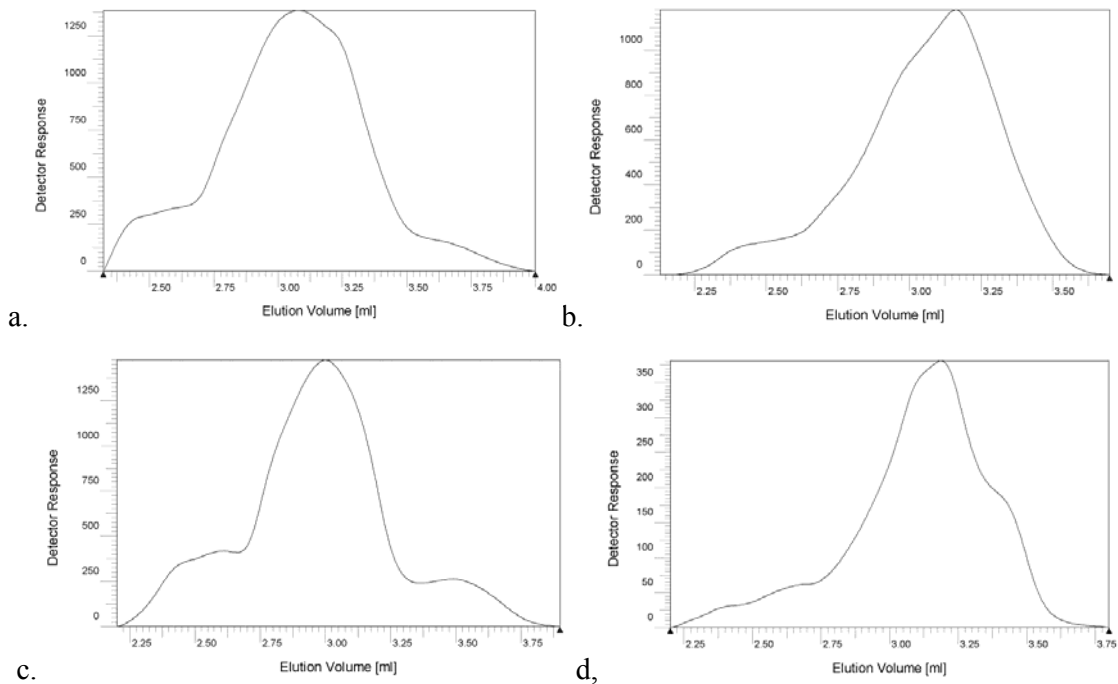
Tabela 10. Količina zaostalog monomera AA u kopolimeru posle kalemljenja

Uzorak	Retenciono vreme, min	Koncentracija rezidualnog monomera u kopolimeru, mg/g
HS-AA-BP	2,505	4,53
HS-AA-AIBN	2,507	4,60
HS-AA-KP	2,509	6,33

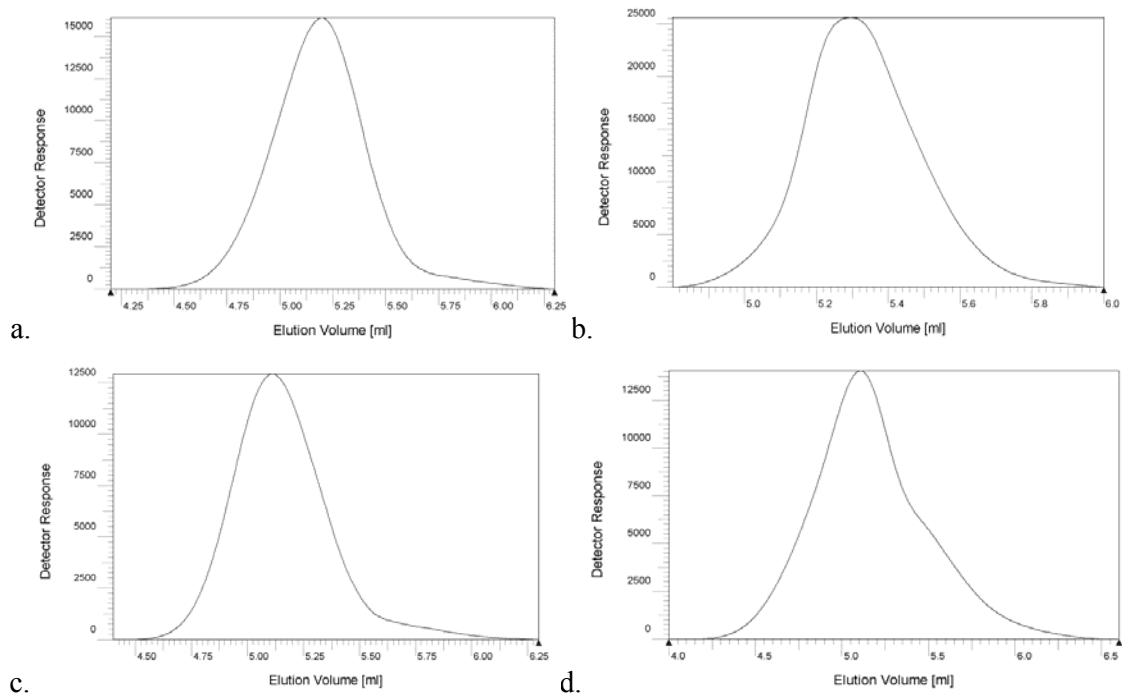
Posle hromatografisanja odgovarajućeg uzorka kopolimera skroba, zavisno od korišćenog detektora (RID), *ChemStation* softver daje odgovarajući hromatogram sa karakterističnim hromatografskim parametrima. Program daje mogućnost aktiviranja GPC softvera i transfer dobijenih podataka radi obrade hromatograma i analize molarnih masa svake razdvojene frakcije analiziranog polimera.

Na slici 24 prikazana je promena signala na RID detektoru prilikom eluiranja rastvora kopolimera skroba (u zavisnosti od vrste primenjenih inicijatora) kroz kolonu. Elugram je kod svih uzoraka dosta sličan i uglavnom se prate konture od početka do kraja, a odnosi se na prvi značajniji pik. Razdvajanje pikova u prikazu načinjeno je s namerom da se preglednije i realnije prikažu svojstva kopolimera, koja se tiču molarnih masa i njihovih raspodela. Izdvaja se dijagram uzorka HS-BP, koji ima najviši intenzitet a javlja se na oko 3ml eluacione zapremine.

Na slici 25 je dat elugram koji se odnosi na drugi značajniji pik na oko 5,2ml eluacione zapremine sa intenzitetom 10 i više puta većim u odnosu na signal koji se javlja u prethodnom slučaju. Ovo kao podatak, može nagovestiti činjenicu da je u tom opsegu (oko 5,2ml) prisutan najveći broj makromolekula približnih molarnih masa kalemljenog proizvoda.



Slika 24. Signal na RID detektoru u zavisnosti od zapremine eluiranja (2,15–4ml) za kopolimer skrob-AA (a. HS-AA-AIBN; b. HS-AA-BP; c. HS-AA-KP; d. HS)

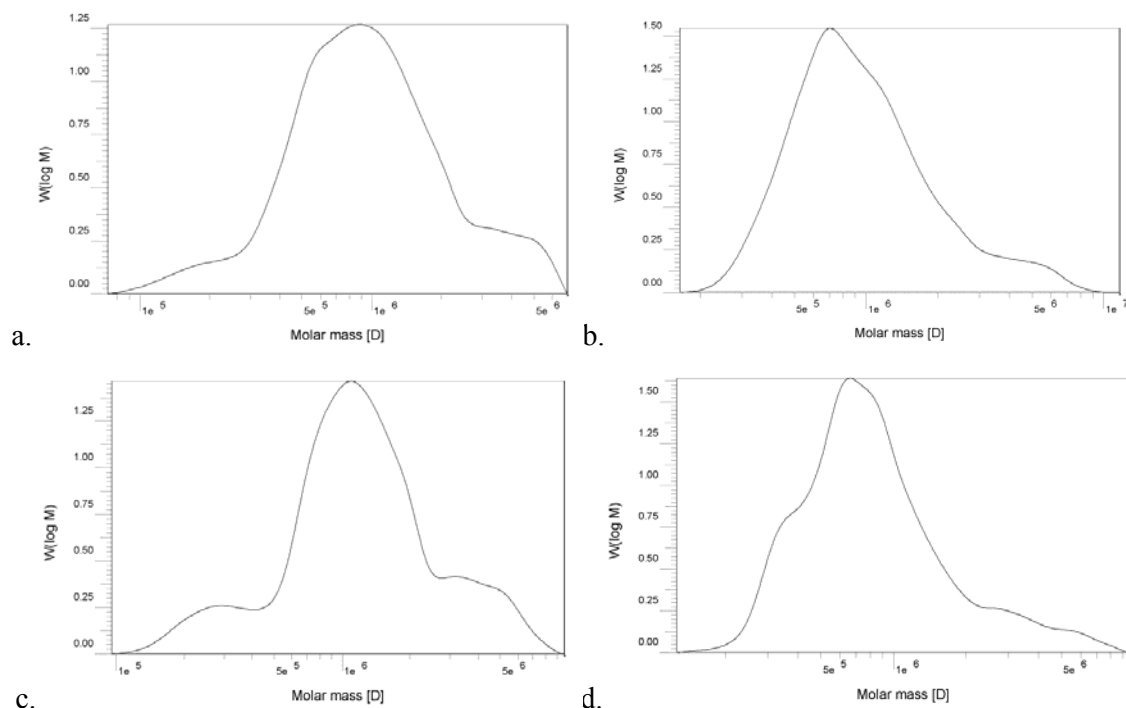


Slika 25. Signal na RID detektoru u zavisnosti od zapremine eluiranja (4,2–6,5ml) za kopolimer skrob-AA (a. HS-AA-AIBN; b. HS-AA-BP; c. HS-AA-KP; d. HS)

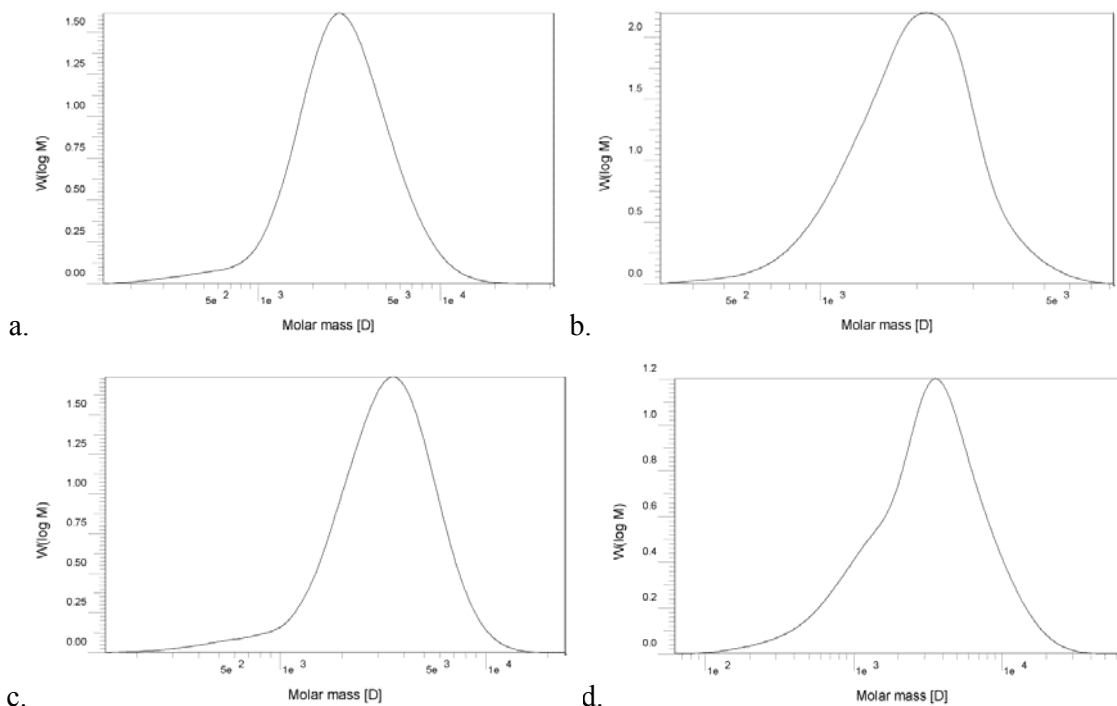
Slika 26 i 27 prikazuju pojedinačne diferencijalne krive raspodele molarnih masa, zavisno od vrste uzorka. Vrednosti molarnih masa se nalaze u opsegu od 1×10^5 do 1×10^7 g/mol (sl. 26) i 1×10^2 do 1×10^4 g/mol (sl. 27). Drugi interval pokazuje nešto intenzivniji pik, tj. u ovom opsegu molarnih masa se nalazi najveći broj molekula kopolimera. Slabiji intenzitet odlikuje prvi interval i njega čine makromolekuli kopolimera najviših molarnih masa. Određivanje vrednosti molarnih masa (raspodele molarnih masa) od velike je praktične važnosti jer većina fizičkih, hemijskih i svojstava primene znatno zavise od njihovih vrednosti.

Hidrolizovani skrob, HS, ima neznatno širu raspodelu molarnih masa sa manjim intenzitetom karakteristične trake. Njene manje vrednosti pojedinačnih molarnih masa u poređenju sa kalemljenim uzorcima posledica su nepostojanja bočnih kalemljenih lanaca poliakrilamida.

Inače, diferencijalna kriva raspodele molarnih masa nekog polimera predstavljena je kroz zavisnost masenog udela makromolekula od molarne mase. Eksperimentalno je dokazano da, pored mase, raspodela molarnih masa značajno utiče na gotovo sva svojstva polimera u rastvoru, rastopu ili čvrstom stanju. Molarna masa i raspodela molarnih masa jesu odraz mehanizma nastajanja polimera i uslova pod kojim se odvijala ta reakcija.



Slika 26. Diferencijalne krive raspodele molarnih masa za kopolimer skrob-AA (a. HS-AA-AIBN; b. HS-AA-BP; c. HS-AA-KP; d. HS; zapremina eluiranja 2,15–4ml)



Slika 27. Diferencijalne krive raspodele molarnih masa za kopolimer skrob-AA (a. HS-AA-AIBN; b. HS-AA-BP; c. HS-AA-KP; d. HS; zapremina eluiranja 4,2–6,5ml)

U tabeli 11 prikazane su vrednosti molarnih masa uzoraka kopolimera kao i stepen polidisperznosti. Veće vrednosti M_n , M_w i M_z molarnih masa posledica su većeg udela frakcija viših molarnih masa.

Rezultati su u skladu sa poznatim činjenicama da su molekuli prirodnih polimera, npr. polisaharida i praktično svih sintetičkih polimera, različitih veličina. U konkretnom slučaju, najveću uniformnost pokazuje uzorak hidrolizovanog skroba kalemljen akrilamidom u prisustvu KP, kao inicijatora. Veće molarne mase kalemljenih uzoraka sa vremenom eluiranja 2,15–4min imaju bolju uniformnost što se povezuje sa grananjem glavnog lanca skroba usled vezivanja poliakrilamida.

Povećanje indeksa polidisperznosti (uzorak HS-AA-AIBN) moglo bi da znači prisustvo većeg sadržaja lanaca sa nižim vrednostima molarnih masa čija je pokretljivost posledično veća. Drugim rečima, indeks polidisperznosti, koji odražava opseg makromolekula, svojim visokim vrednostima u opsegu, pretpostavlja proizvod koji ima široku distribuciju i može da sadrži veće aggregate.

Veće dužine lanaca, odnosno veće molarne mase, obezbeđuju veći broj interakcija i verovatnoću prepletaja kod gipkih lanaca u materijalu što daje veću jačinu i elastičnost kao i

niz drugih svojstava. S druge strane, viskozitet rastvora ovakvih materijala drastično raste kad lanci postanu jako dugi, što otežava oblikovanje materijala u finalne proizvode. Zato se traže kompromisne vrednosti ovih parametara, koje optimizuje dati skup svojstava. Variranje indeksa polidisperznosti pruža dodatnu slobodu u dizajniranju polimernih materijala. Veća polidisperznost obezbeđuje, npr. bolju preradljivost. Objašnjenje ovog fenomena u osnovnim crtama leži u činjenici da su kraći lanci lakše pokretljivi u rastopu i služe kao „podmazivači“ (plastifikatori) pri kretanju dužih lanaca ili njihovih agregata [107, 108]. Na sličan način se ponašaju i rezidualne količine monomera u kopolimeru, tj. kao plastifikatori.

Tabela 11. Različite molarne mase (g/mol) HS i kopolimera skrob-AA u zavisnosti od inicijatora iz GPC krivih

Uzorak	Vreme eluiranja 2,15–4min				Vreme eluiranja 4,2–6,5min			
	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Mz</i>	<i>D</i>	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Mz</i>	<i>D</i>
HS-AA-AIBN	$7,19 \times 10^5$	$1,54 \times 10^6$	$3,06 \times 10^6$	2,15	$2,12 \times 10^3$	$4,41 \times 10^3$	$7,90 \times 10^3$	2,08
HS-AA-BP	$8,45 \times 10^5$	$1,60 \times 10^6$	$2,78 \times 10^6$	1,89	$2,31 \times 10^3$	$4,63 \times 10^3$	$7,91 \times 10^3$	2,00
HS-AA-KP	$7,59 \times 10^5$	$1,24 \times 10^6$	$2,32 \times 10^6$	1,64	$1,99 \times 10^3$	$4,49 \times 10^3$	$7,85 \times 10^3$	2,26
HS	$6,68 \times 10^5$	$1,10 \times 10^6$	$2,24 \times 10^6$	1,65	$1,86 \times 10^3$	$4,32 \times 10^3$	$7,84 \times 10^3$	2,31

4.1.2. Karakterizacija kopolimera od hidrolizovanog skroba i akrilne kiseline

Inicijator AIBN je bio vrlo uspešan u kalemljenju akrilne kiseline na krompirov skrob, s obzirom na rezultate prinosa, procenta i efikasnosti kalemljenja. Prisustvo KP, kao inicijatora, uslovljava nešto slabije vrednosti pomenutih parametara, izuzev konverzije monomera u polimer, što može, posmatrajući ostale parametre iz tabele 12, da ukaže na činjenicu da veća konverzija može ostvarivati neproduktivnu reakciju – stvaranje više homopolimera a manje kalemljenog polimera.

Korišćena statistička analiza rezultata iznosi pojedine relacije dobijene uz pomoć Student-ovog *t*-testa za ispitivanje značajnosti rezultata procesnih parametara, broj merenja za svaki od ispitivanih uzoraka bio je 10. Poređenje je vršeno u odnosu na srednje aritmetičke vrednosti uzorka HS-AK-AIBN (hipotetička srednja vrednost) za sve procesne parametre, zbog odličnih rezultata ovog uzorka.

t -vrednosti za parametar "Prinos kalemljenja" i uzorke HS-AK-BP i HS-AK-KP iznose -1,42 i -2,70, respektivno, dok, za iste uzorke, p -vrednosti iznose 0,18823 i 0,02455, respektivno, za nivo sigurnosti 95%. S obzirom da je realizovana $|t$ -vrednost| veća od granične tablične vrednosti (HS-AK-KP), $t_{(9, 0,05)}=2,262$, za broj stepena slobode 9 i prag značajnosti 0,05, nulta hipoteza se odbacuje kao netačna, (srednja vrednost uzorka \neq hipotetička srednja vrednost), a prihvata se alternativna hipoteza (srednja vrednost uzorka $<$ ili $>$ hipotetička srednja vrednost). Sa greškom $p < 0,05$ i sigurnošću $P > 95\%$ tvrdi se da kod ispitivanog uzorka HS-AK-KP, za parametar "Prinos kalemljenja", postoji statistički značajna razlika verovatno nastala pod uticajem eksperimentalnih faktora. Sama negativna t -vrednost upućuje na to da je eksperimentalni uzorak bolji od osnovnog skupa prema rezultatima testa za prag značajnosti $\alpha=0,05$.

Kod uzorka HS-AK-BP realizovana t -vrednost je manja od granične tablične vrednosti za odgovarajući broj stepena slobode i prag značajnosti. Nulta hipoteza se prihvata kao tačna, a odbacuje se alternativna hipoteza. Dakle, $t_{\text{realizovano}} < t_{(9, 0,05)}$, nulta hipoteza se ne odbacuje jer je rizik veći od 5% ($p > 0,05$).

Ostali ispitivani parametri "Procenat kalemljenja" (HS-AK-BP, $t=-2,12$, $p=0,006287$; HS-AK-KP, $t=-4,51$, $p=0,00146$) ili "Procenat efikasnosti kalemljenja" (HS-AK-BP, $t=-4,27$, $p=0,00206$; HS-AK-KP, $t=-10,12$; $p=3,25 \times 10^{-6}$) pokazuju slično ponašanje.

Tabela 12. Pojedini parametri procesa hidrolize i kalemljenja AK na HS

Uzorak	Prinos hidrolize, %	Prinos kalemljenja, %	Procenat kalemljenja, %	Procenat efikasnosti kalemljenja, %	Konverzija monomera u polimer, %
HS-AK-AIBN	-	87,50	27,27	60,98	98,40
HS-AK-BP	-	86,88 ^b	26,36 ^b	59,06 ^a	98,20 ^b
HS-AK-KP	-	86,25 ^a	25,45 ^a	56,68 ^a	98,80 ^b
HS	84,62	-	-	-	-

^a - Na nivou 0,05 srednja vrednost uzorka skupa **je značajno** različita od hipotetičke srednje vrednosti

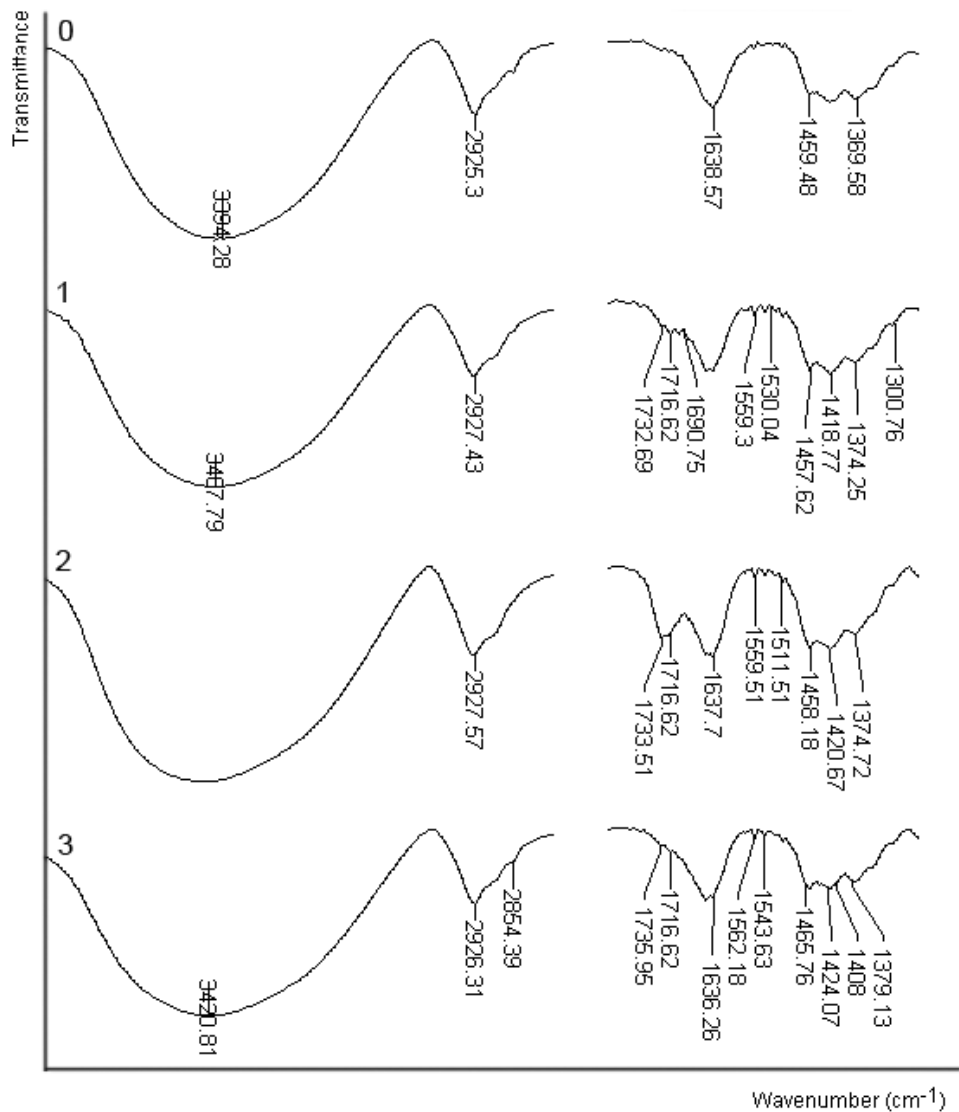
^b - Na nivou 0,05 srednja vrednost uzorka skupa **nije značajno** različita od hipotetičke srednje vrednosti.

Rezultati parametra "*Konverzija monomera u polimer*" (HS-AK-BP, $t=-0,82$, $p=0,4303$; HS-AK-KP, $t=1,12$; $p=0,2894$) se ponašaju kao rezultat parametra "*Prinos kalemljenja*" uzorka HS-AA-BP, tj. apsolutne vrednosti dobijenih t -vrednosti manje su od granične. Nulta hipoteza se prihvata, a odbacuje se alternativna hipoteza za nivo rizika $p=0,05$, odnosno za nivo sigurnosti $P=0,95$ (95%).

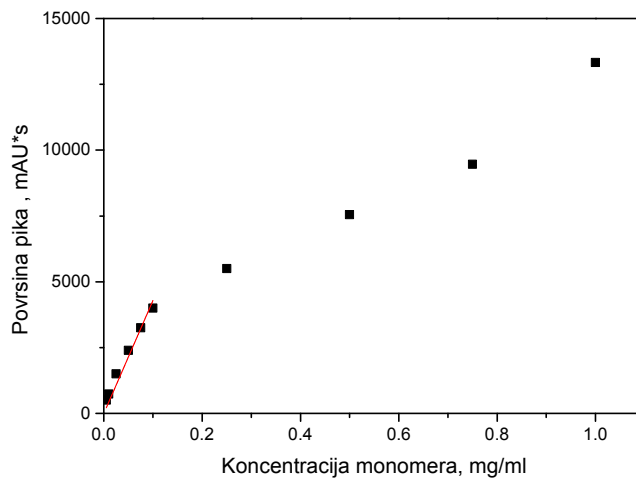
U slučaju hidrolizovanog skroba kalemljenog akrilnom kiselinom u FTIR spektru se pojavljuju karakteristične trake koje potiču od poliakrilne kiseline, sl. 28. Široki pik u spektru hidrolizovanog skroba na oko 3400cm^{-1} potiče od valencionih OH vibracija, $\nu_{(\text{OH})}$. Kalemljenjem akrilne kiseline na hidrolizovani skrob uvode se karboksilne grupe u polimerne lance, što dovodi do neznatnog širenja traka koje potiču od valencionih OH vibracija. Potvrda, da je akrilna kiselina kalemljena na molekule skroba, može se naći u spektru pojavom nove trake na oko 1720cm^{-1} , od valencionih C=O vibracija, $\nu_{(\text{C=O})}$. Ona je najintenzivnija kod uzoraka kod kojih je kalemljenje ostvareno uz pomoć AIBN, kao inicijatora, nešto manja kod inicijatora BP i najmanja s inicijatorom KP [69, 70].

Na slici 29 je prikazana kalibraciona kriva za određivanja koncentracije akrilne kiseline pomoću HPLC hromatografije. Linearna zavisnost postoji do koncentracije AK od $0,1\text{mg/ml}$, tj. do površine pika oko $4000\text{mAU}\cdot\text{s}$. Za linearni deo zavisnosti površine pika od koncentracije monomera AK, sl. 30, važi relacija $y=435,47+36808\cdot x$, gde je: x (mg/ml) koncentracija akrilne kiseline; y (mAU·s) površina pika sa retencionim vremenom $Rt=2,32\text{min}$.

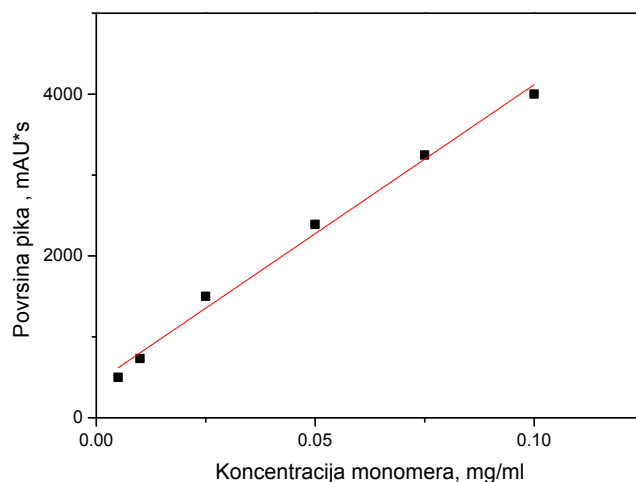
Visoku linearnost potvrđuje statistički parametar, koeficijent determinacije R^2 koji iznosi $0,993$.



Slika 28. FTIR spektri hidrolizovanog (0) i skroba kalemljenog akrilnom kiselinom uz inicijatore BP (1), AIBN (2) i KP (3)



Slika 29. Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije monomera AK u ekstrahovanim uzorcima kopolimera primenom HPLC metode (ceo opseg koncentracija)



Slika 30. Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije monomera AK u kopolimeru (samo linearni deo)

Tabela 13 daje rezultate količine zaostalog monomera AK u uzorcima kopolimera posle kalemljenja akrilne kiseline na hidrolizovani skrob. Najviše monomera zaostaje u uzorku HS-AK-BP, tj. prilikom upotrebe benzoil peroksida, kao inicijatora. Primetno je da su retenciona vremena odgovarajućih pikova skoro identična, poklapajući se sa retencionim vremenom standarda akrilne kiseline.

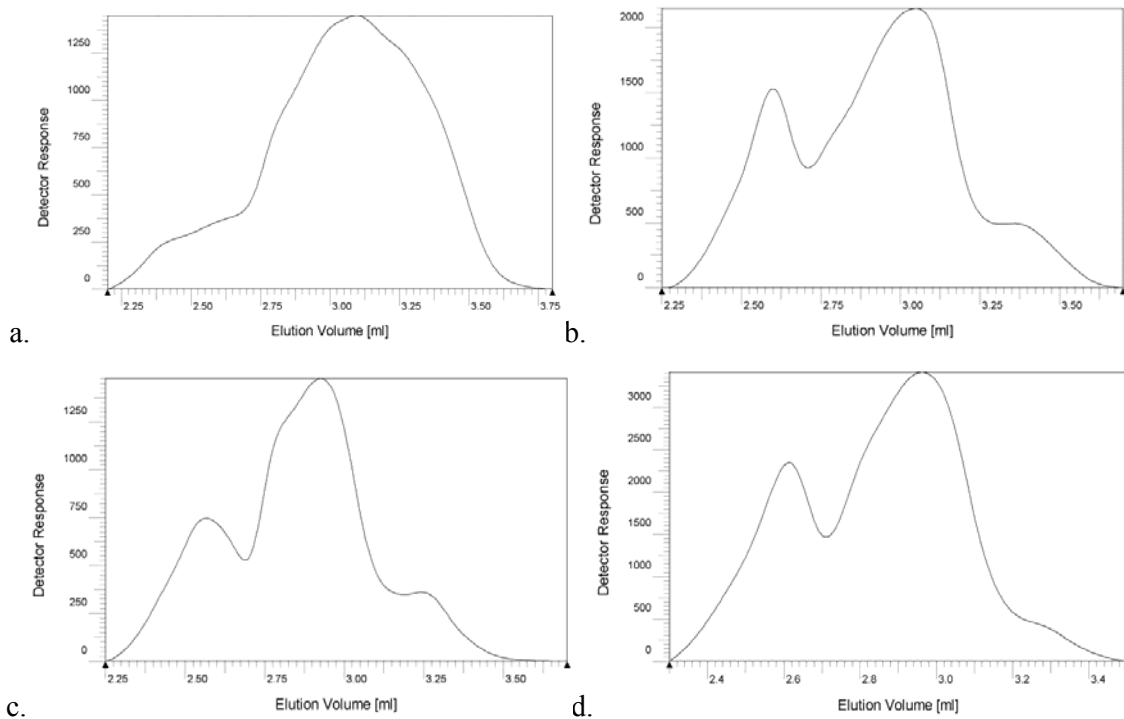
Tabela 13. Količina zaostalog monomera AK u kopolimeru posle kalemljenja

Uzorak	Retenciono vreme, min	Koncentracija rezidualnog monomera u kopolimeru, mg/g
HS-AK-AIBN	2,311	4,27
HS-AK-BP	2,312	7,17
HS-AK-KP	2,316	2,67

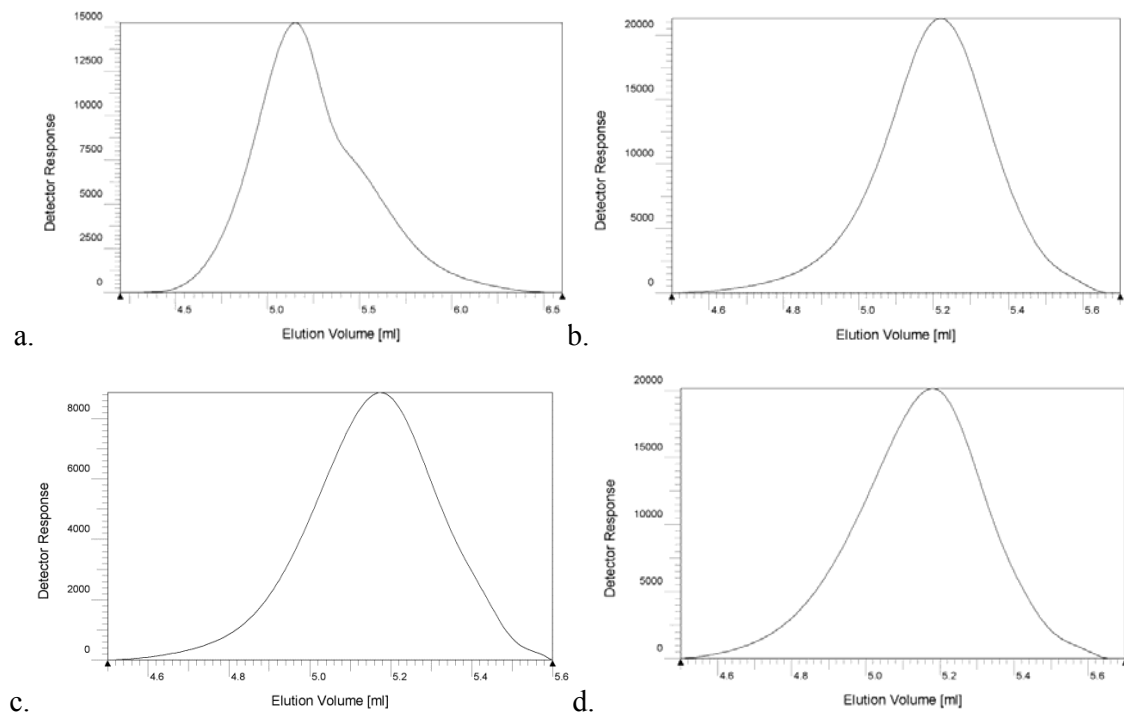
Na slikama 31 i 32 prikazana je promena signala na RID detektoru prilikom eluiranja rastvora kopolimera skroba kroz kolonu. Elugram je kod svih uzoraka dosta sličan i uglavnom se prate konture od početka do kraja, a odnosi se na prvi značajniji pik. Izdvaja se dijagram uzorka HS-AK-BP koji ima najviši intenzitet, a javlja se na oko 3ml eluacione zapremine, sl. 31.

Na slici 32 dat je elugram koji se odnosi na drugi značajniji pik na oko 5,25ml eluacione zapremine sa intenzitetom do 6 puta većim u odnosu na signal koji se javlja u prethodnom slučaju. Ovo kao podatak, može nagovestiti činjenicu da je u tom opsegu prisutan najveći broj makromolekula kalemljenog proizvoda približnih molarnih masa.

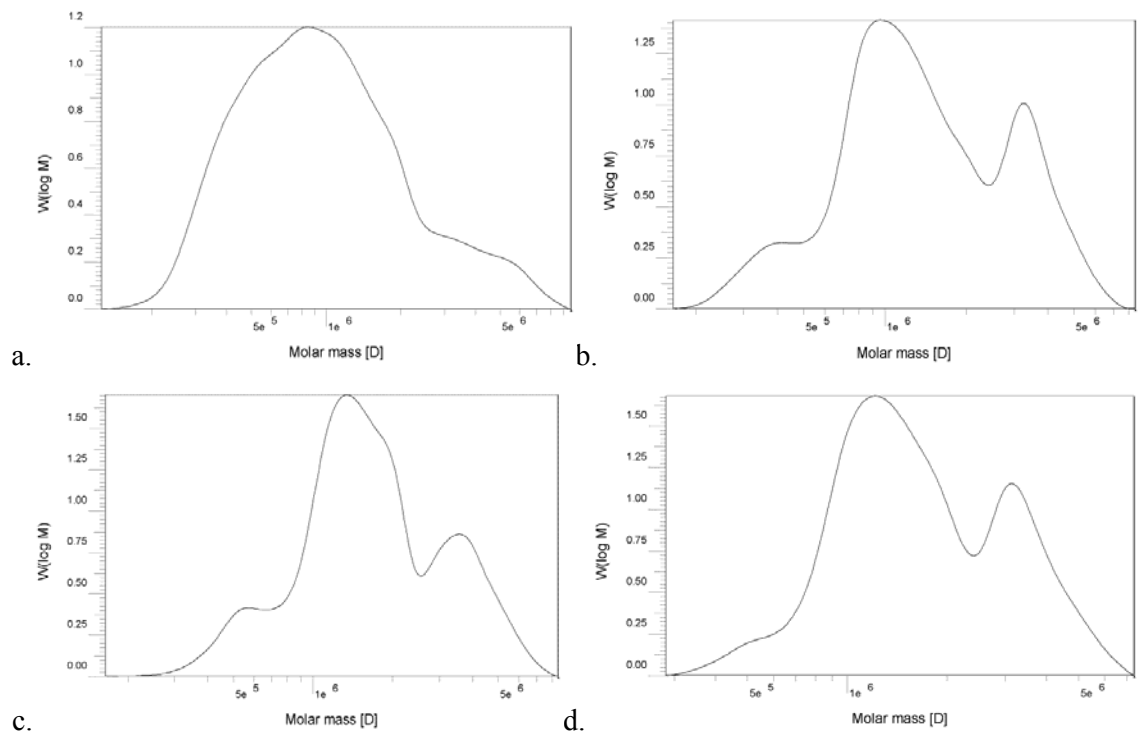
Slika 33 i 34 prikazuju pojedinačne diferencijalne krive raspodele molarnih masa, zavisno od vrste uzorka i zapremine eluiranja. Vrednosti molarnih masa se nalaze u opsegu od 1×10^5 do 1×10^7 g/mol (sl. 33) i 1×10^2 do 1×10^4 g/mol (sl. 34). Drugi interval ima intenzivnije pikove (sl. 34), tj. u ovom opsegu molarnih masa se nalazi najveći broj molekula kopolimera. Nešto slabiji intenzitet odlikuje prvi interval (sl. 33) i njega čine makromolekuli kopolimera najviših molarnih masa.



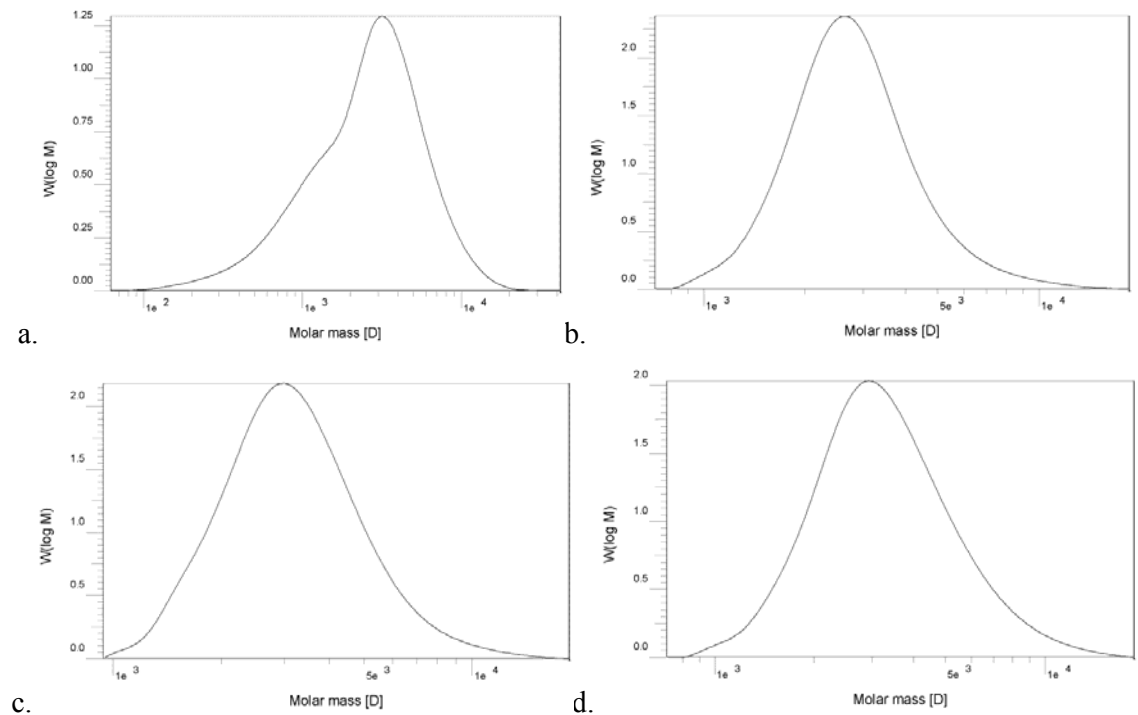
Slika 31. Signal na RID detektoru u zavisnosti od zapremine eluiranja (1,8–4ml) za kopolimer skrob–AK (a. HS; b. HS-AK-AIBN; c. HS-AK-KP; d. HS-AK-BP)



Slika 32. Signal na RID detektoru u zavisnosti od zapremine eluiranja (4,3–6,5ml) za kopolimer skrob–AK (a. HS; b. HS-AK-AIBN; c. HS-AK-KP; d. HS-AK-BP)



Slika 33. Diferencijalne krive raspodele molarnih masa za kopolimer skrob-AK (a. HS; b. HS-AK-AIBN; c. HS-AK-KP; d. HS-AK-BP; zapremina eluiranja 1,8-4ml)



Slika 34. Diferencijalne krive raspodele molarnih masa za kopolimer skrob-AK (a. HS; b. HS-AK-AIBN; c. HS-AK-KP; d. HS-AK-BP; zapremina eluiranja 4,3-6,5ml)

U tabeli 14 prikazani su rezultati molarnih masa uzoraka kopolimera kao i stepena polidisperznosti. Nešto veći indeks polidisperznosti (uzorak HS-AK-KP) pretpostavlja prisustvo većeg sadržaja molekula sa nižim vrednostima molarnih masa čija je pokretljivost veća.

Tabela 14. Molarne mase (g/mol) i stepen polidisperznosti HS i kopolimera skrob–AK u zavisnosti od inicijatora iz GPC krivih

Uzorak	Vreme eluiranja 1,8–4min				Vreme eluiranja 4,3–6,5min			
	M_n	M_w	M_z	D	M_n	M_w	M_z	D
HS-AK-AIBN	$1,40 \times 10^6$	$1,98 \times 10^6$	$2,73 \times 10^6$	1,41	$2,89 \times 10^3$	$3,64 \times 10^3$	$5,71 \times 10^3$	1,26
HS-AK-BP	$1,33 \times 10^6$	$2,01 \times 10^6$	$2,88 \times 10^6$	1,50	$2,85 \times 10^3$	$3,47 \times 10^3$	$5,56 \times 10^3$	1,22
HS-AK-KP	$1,06 \times 10^6$	$1,77 \times 10^6$	$2,72 \times 10^6$	1,67	$2,52 \times 10^3$	$3,35 \times 10^3$	$5,50 \times 10^3$	1,33
HS	$7,40 \times 10^5$	$1,32 \times 10^6$	$2,53 \times 10^6$	1,77	$1,59 \times 10^3$	$3,34 \times 10^3$	$5,49 \times 10^3$	2,10

4.1.3. Karakterizacija kopolimera od hidrolizovanog skroba i 2-hidroksietil metakrilata

Parametri, koji govore o efikasnosti hidrolize i uspešnosti kalemljenja monomera HEMA na kukuruzni skrob u zavisnosti od vrste inicijatora, prikazani su u tabeli 15. Generalno, AIBN se pokazao uspešnim u iniciranju kalemljenja 2-hidroksietil metakrilata na skrob, s obzirom na rezultate prinosa, procenta i efikasnosti kalemljenja. Kalemljenje u prisustvu BP daje bolje vrednosti konverzije monomera u polimer (razlika je na prvoj decimali).

Student-ov t -test je upotrebljen za ispitivanje značajnosti rezultata procesnih parametara, broj merenja za svaki od ispitivanih uzoraka bio je 10. Poređenje je vršeno u odnosu na srednje aritmetičke vrednosti uzorka HS-HEMA-AIBN (hipotetička srednja vrednost) za sve procesne parametre.

t -vrednosti za parametar "Prinos kalemljenja" i uzorke HS-HEMA-BP i HS-HEMA-KP iznose 5,38 i 2,61, respektivno, dok, za iste uzorke, p -vrednosti iznose $4,44 \times 10^{-4}$ i 0,02807, respektivno, za nivo sigurnosti 95%. Kako su realizovane $|t$ -vrednosti| veće od granične tablične vrednosti, $t_{(9, 0,05)}=2,262$, za broj stepena slobode 9 i prag značajnosti 0,05, nulta hipoteza se odbacuje kao netačna (srednja vrednost uzorka i hipotetička srednja vrednost nisu jednake), a prihvata se alternativna hipoteza (srednja vrednost uzorka $<$ ili $>$ hipotetička srednja vrednost).

Sa greškom $p < 0,05$ i sigurnošću $P > 95\%$ tvrdi se da kod ispitivanih uzoraka za parametar "Prinos kalemljenja" postoji statistički značajna razlika nastala pod uticajem eksperimentalnih faktora.

Slična je i kod ostalih ispitivanih parametara "Procenat kalemljenja" (HS-HEMA-BP, $t=47,08$, $p=4,41 \times 10^{-12}$; HS-HEMA-KP, $t=40,02$, $p=1,89 \times 10^{-11}$), "Procenat efikasnosti kalemljenja" (HS-HEMA-BP, $t=25,72$, $p=9,77 \times 10^{-10}$; HS-HEMA-KP, $t=25,11$; $p=1,21 \times 10^{-9}$), tj. apsolutne vrednosti dobijenih t -vrednosti veće su od granične, pa se nulta hipoteza odbacuje kao netačna, a prihvata alternativna hipoteza za nivo rizika $p=0,05$.

Razlika je statistički značajna i verovatno je nastala pod uticajem sistemskih, odnosno eksperimentalnih faktora. Kod uzoraka HS-HEMA-BP i HS-HEMA-KP, za procesni parametar "Konverzija monomera u polimer", $t=0,51$, $p=0,61931$; $t=0,87$; $p=0,40784$, respektivno, t -vrednosti su manje od granične, a p -vrednost je veća što upućuje na zaključak da se nulta hipoteza ne odbacuje, jer je rizik veći od 5% ($p > 0,05$), tj. nema značajne razlike između srednje vrednosti uzorka i hipotetičke srednje vrednosti. Pozitivna t -vrednost kod ispitivanog parametra "Konverzija monomera u polimer" navodi na to da je osnovni skup bolji od eksperimentalnog uzorka prema rezultatima testa provere za stepen značajnosti $\alpha=0,05$.

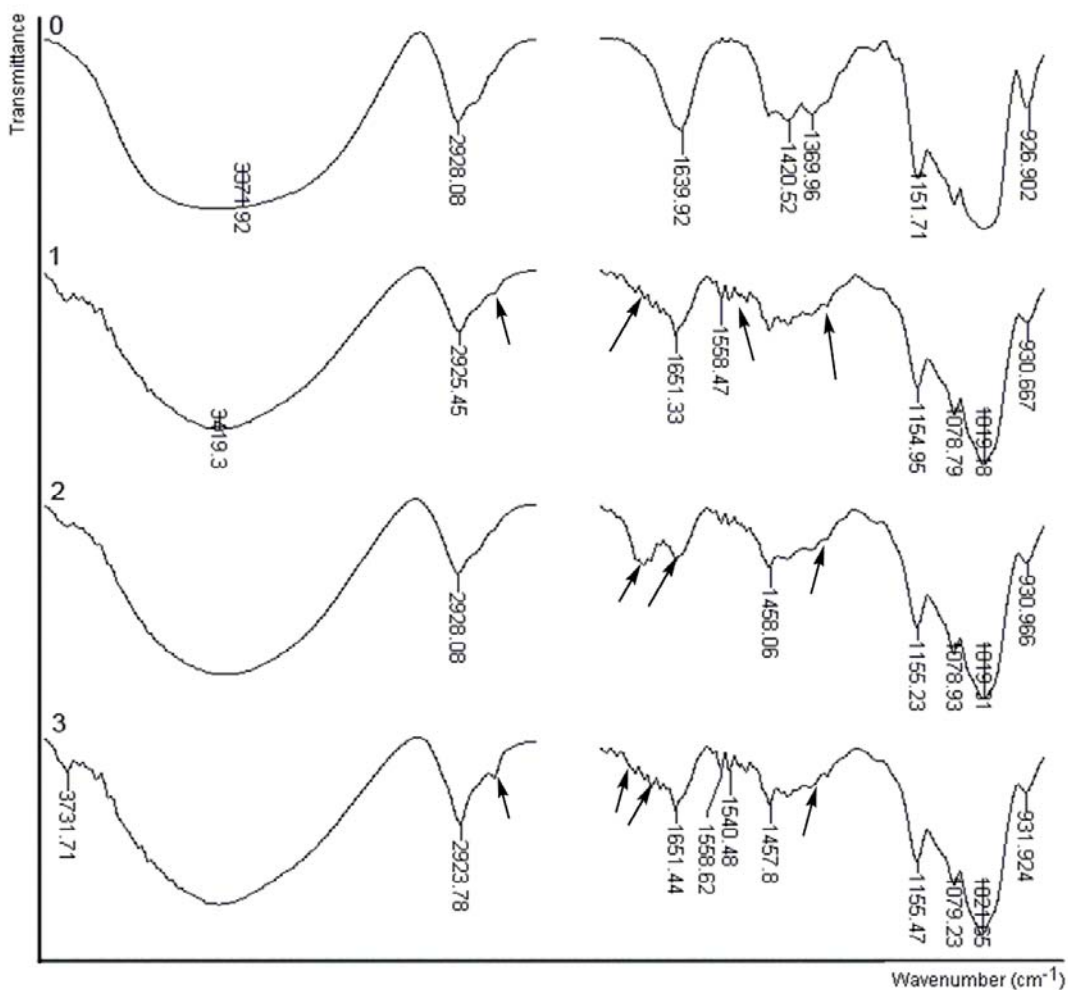
Tabela 15. Pojedini parametri procesa hidrolize i kalemljenja HEMA na HS

Uzorak	Prinos hidrolize, %	Prinos kalemljenja, %	Procenat kalemljenja, %	Procenat efikasnosti kalemljenja, %	Konverzija monomera u polimer, %
HS-HEMA-BP	-	83,33 ^a	25,00 ^a	50,71 ^a	98,60 ^b
HS-HEMA-AIBN	-	84,67	27,00	54,88	98,40
HS-HEMA-KP	-	81,33 ^a	22,00 ^a	44,81 ^a	98,20 ^b
HS	76,92	-	-	-	-

^a - Za nivo značajnosti 0,05 srednja vrednost uzorka skupa **je značajno** različita od hipotetičke srednje vrednosti

^b - Za nivo značajnosti 0,05 srednja vrednost uzorka skupa **nije značajno** različita od hipotetičke srednje vrednosti

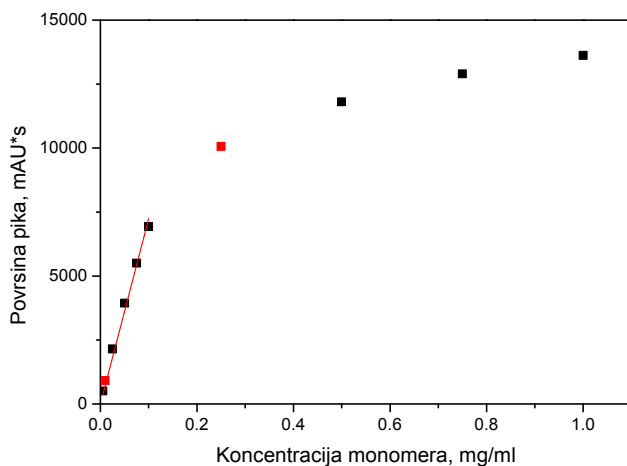
Iz FTIR spektra kalemljenog skroba (sl. 35) uočavaju se sledeće trake od monomera: valencione vibracije C-O na 1295 i 1170cm^{-1} , vibracije C=O dvostruke veze iz estra na oko 1720cm^{-1} , vibracije C-H veze: $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ na 2870cm^{-1} i $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ na 2925cm^{-1} i valencione vibracije OH grupe na oko 3420cm^{-1} . Deformacione vibracije metil grupe su registrovane na 1455 i 1380cm^{-1} [72, 73].



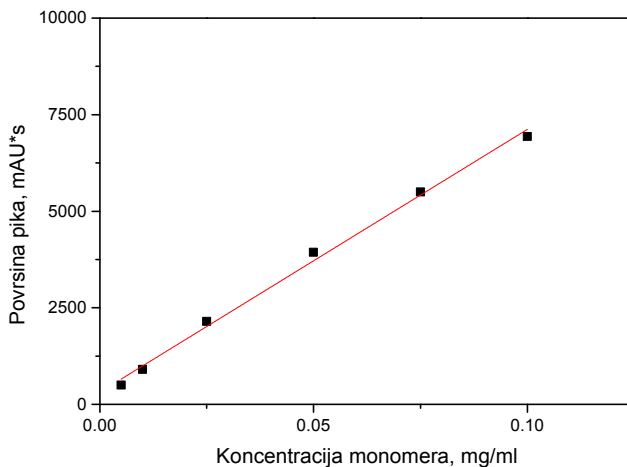
Slika 35. FTIR spektri hidrolizovanog (0) i skroba kalemljenog sa HEMA uz inicijatore KP (1), AIBN (2) i BP (3)

Slika 36 prikazuje linearnu zavisnost do koncentracije HEMA od $0,1\text{mg/ml}$, tj. do površine pika oko $6934\text{mAU}\cdot\text{s}$. Za linearni deo zavisnosti površine pika od koncentracije monomera HEMA, sl 37, važi relacija $y=122,89+68025,93\cdot x$, gde je: x (mg/ml) koncentracija HEMA; y ($\text{mAU}\cdot\text{s}$) površina pika sa retencionim vremenom $R_t=2,61\text{min}$.

Visoku linearnost potvrđuje statistički parametar, koeficijent determinacije R^2 koji iznosi 0,996.



Slika 36. Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije monomera HEMA u ekstrahovanim uzorcima kopolimera primenom HPLC metode (ceo opseg koncentracija)



Slika 37. Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije monomera HEMA u kopolimeru (samo linearni deo)

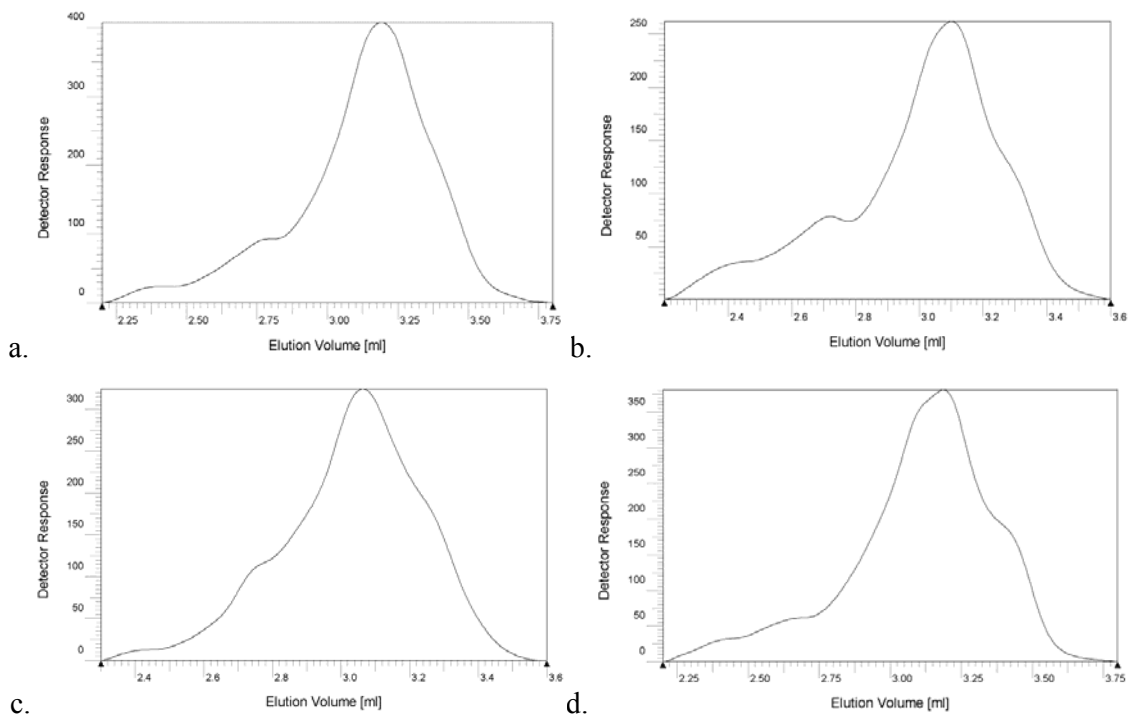
Zaostale količine monomera HEMA u uzorcima kopolimera, posle kalemljenja na hidrolizovani skrob, prikazane su u tabeli 16, gde se vidi da su retencionna vremena odgovarajućih pikova skoro identična, što potvrđuje činjenicu da potiču od rezidualnog monomera HEMA iz sintetisanih kalemljenih uzoraka.

Tabela 16. Količina zaostalog monomera HEMA u kopolimeru posle kalemljenja

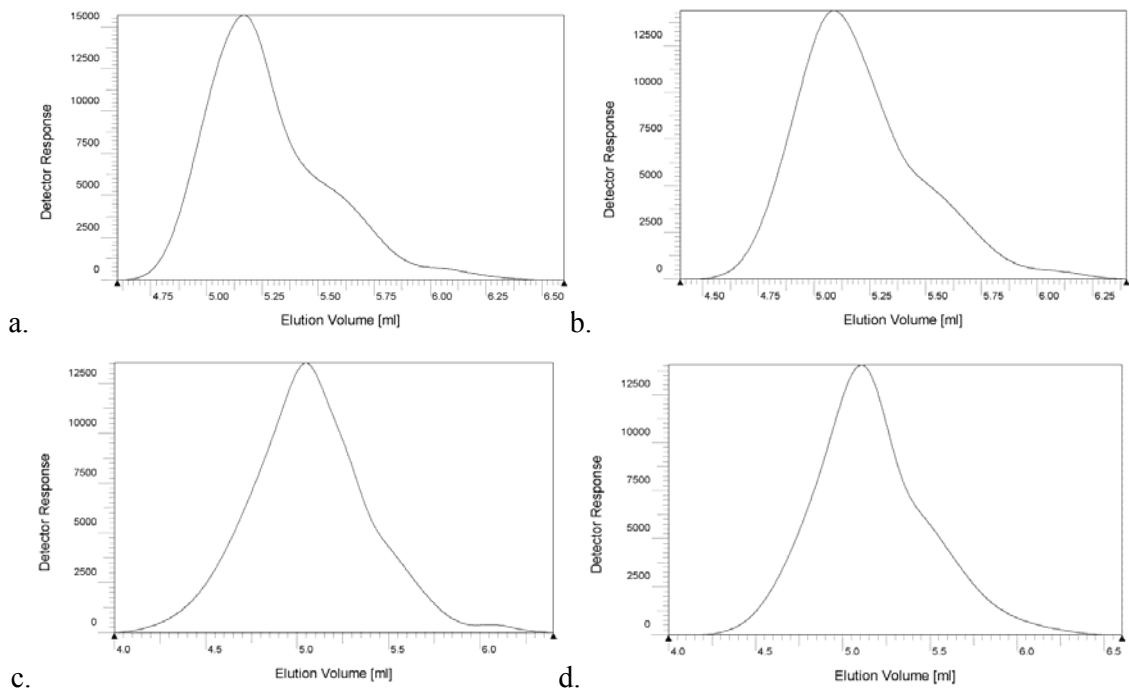
Uzorak	Retenciono vreme, min	Koncentracija rezidualnog monomera u kopolimeru, mg/g
HS-HEMA-BP	2,602	6,77
HS-HEMA-AIBN	2,609	6,04
HS-HEMA-KP	2,603	5,69

Slika 38 prikazuje promenu signala na RID detektoru prilikom eluiranja rastvora kopolimera skroba. Elugram je kod svih uzoraka dosta sličan i uglavnom se prate konture od početka do kraja, a odnosi se na prvi značajniji pik. Izdvaja se dijagram uzorka HS-HEMA-AIBN koji ima najviši intenzitet, a javlja se na oko 3,2ml eluacione zapremine.

Slika 39 predstavlja elugram koji se odnosi na drugi značajniji pik na oko 5,2ml eluacione zapremine sa intenzitetom 3 i više puta većim u odnosu na signal koji se javlja u prethodnom slučaju. Ovo kao podatak, može nagovestiti činjenicu da je u tom opsegu prisutan najveći broj makromolekula približnih molarnih masa kalemljenog proizvoda.

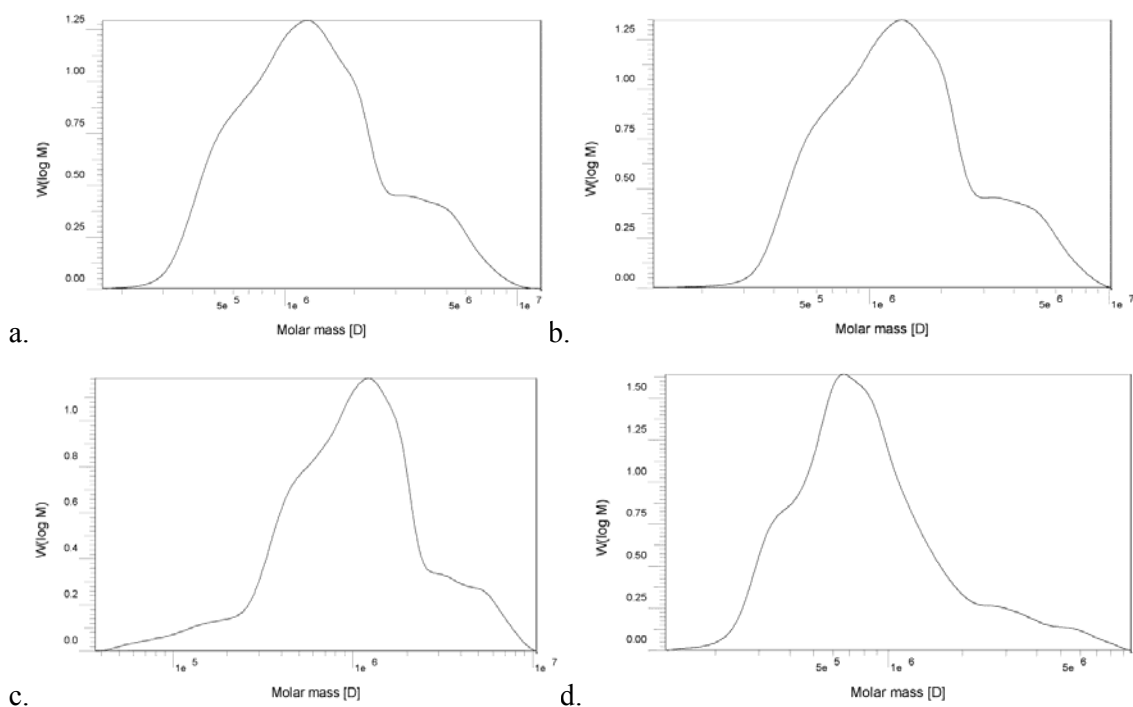


Slika 38. Signal na RID detektoru u zavisnosti od zapremine eluiranja (2,2–3,8ml) za kopolimer skrob–HEMA (a. HS-HEMA-AIBN; b. HS-HEMA-BP; c. HS-HEMA-KP; d. HS)

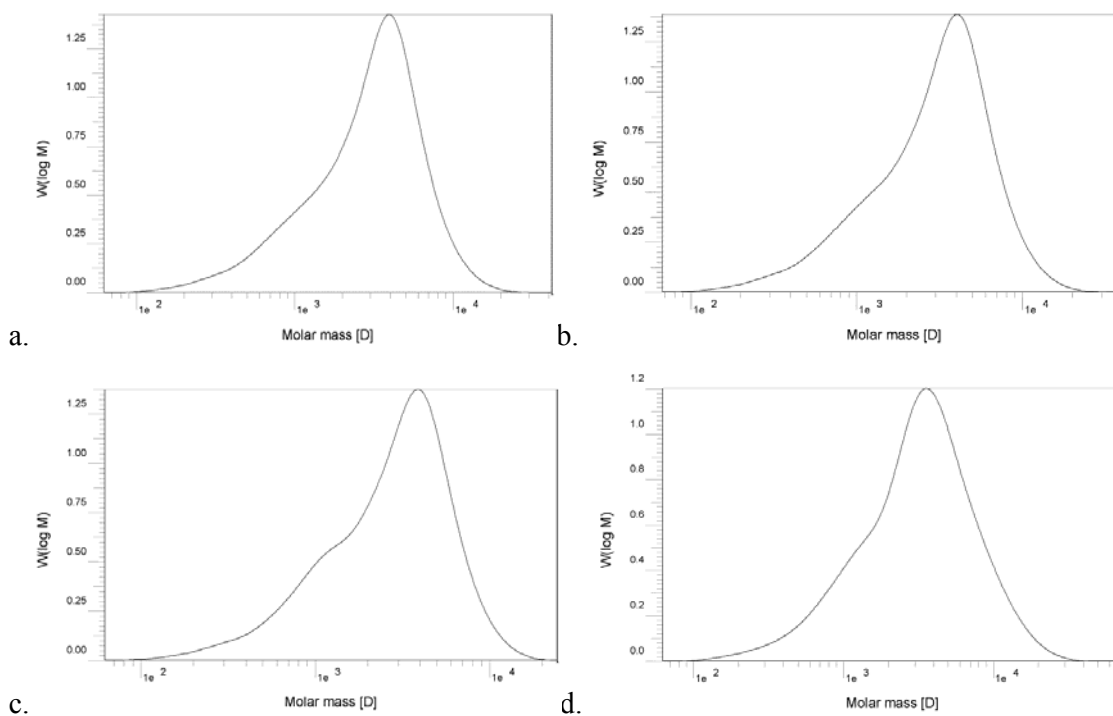


Slika 39. Signal na RID detektoru u zavisnosti od zapremine eluiranja (4,2–6,4ml) za kopolimer skrob–HEMA (a. HS-HEMA-AIBN; b. HS-HEMA-BP; c. HS-HEMA-KP; d.–HS)

Pojedinačne diferencijalne krive raspodele molarnih masa, zavisno od vrste uzorka, prikazani su slikama 40 i 41. Vrednosti molarnih masa se nalaze u opsegu od 1×10^5 do 1×10^7 g/mol (sl. 40) i 1×10^2 do 1×10^4 g/mol (sl. 41). Drugi interval pokazuje nešto intenzivniji pik, tj. u ovom opsegu molarnih masa se nalazi najveći broj molekula kopolimera. Slabiji intenzitet odlikuje prvi interval i njega čine makromolekuli kopolimera najviših molarnih masa.



Slika 40. Diferencijalne krive raspodele molarnih masa za kopolimer skrob-HEMA (a. HS-HEMA-AIBN; b. HS-HEMA-BP; c. HS-HEMA-KP; d. HS; zapremina eluiranja 2,2-3,8ml)



Slika 41. Diferencijalne krive raspodele molarnih masa za kopolimer skrob-HEMA (a. *HS-HEMA-AIBN*; b. *HS-HEMA-BP*; c. *HS-HEMA-KP*; d. *HS*; zapremina eluiranja 4,2-6,4ml)

U tabeli 17 prikazane su pojediniosti vezane za različite vrste molarnih masa uzoraka kopolimera kao i stepen polidisperznosti izračunatog iz dijagrama raspodele. Najveću uniformnost pokazuju uzorci hidrolizovanog kalemljenog skroba, najmanje M_w za vreme eluiranja 2,2-3,8min. Manje molarne mase kalemljenih uzoraka sa vremenom eluiranja 4,2-6,4min imaju slabiju uniformnost.

Tabela 17. Različite molarne mase (g/mol) *HS* i kopolimera skrob-HEMA u zavisnosti od inicijatora iz GPC krivih

Uzorak	Vreme eluiranja 2,2-3,8min				Vreme eluiranja 4,2-6,4min			
	M_n	M_w	M_z	D	M_n	M_w	M_z	D
<i>HS-HEMA-AIBN</i>	$8,89 \times 10^5$	$1,60 \times 10^6$	$3,34 \times 10^6$	1,79	$1,98 \times 10^3$	$4,40 \times 10^3$	$7,92 \times 10^3$	2,22
<i>HS-HEMA-BP</i>	$6,81 \times 10^5$	$1,25 \times 10^6$	$2,31 \times 10^6$	1,83	$1,95 \times 10^3$	$4,43 \times 10^3$	$7,89 \times 10^3$	2,27
<i>HS-HEMA-KP</i>	$8,73 \times 10^5$	$1,20 \times 10^6$	$2,77 \times 10^6$	1,37	$2,50 \times 10^3$	$5,74 \times 10^3$	$1,15 \times 10^4$	2,29
<i>HS</i>	$6,68 \times 10^5$	$1,10 \times 10^6$	$2,24 \times 10^6$	1,65	$1,86 \times 10^3$	$4,32 \times 10^3$	$7,84 \times 10^3$	2,31

4.1.4. Karakterizacija kopolimera od hidrolizovanog skroba i metakrilne kiseline

Tabela 18 prikazuje parametre koji ukazuju na efikasnost hidrolize i uspešnost kalemljenja metakrilne kiseline na krompirov skrob. Inicijator KP je bio vrlo uspešan u kalemljenju metakrilne kiseline na skrob s obzirom na rezultate prinosa, procenta i efikasnosti kalemljenja. Kalemljenje u prisustvu AIBN i BP pokazuje nešto bolje vrednosti konverzije monomera u polimer, što može, posmatrajući ostale parametre iz tabele 18, da ukaže na činjenicu da veća konverzija može ostvarivati neproduktivnu reakciju – stvaranje više homopolimera, a manje kalem polimera.

Primenjen je Student-ov t -test za ispitivanje značajnosti rezultata korišćenih procesnih parametara, broj merenja za svaki od ispitivanih uzoraka bio je 10. Poređenje je vršeno u odnosu na srednje aritmetičke vrednosti uzorka HS-MK-KP (hipotetička srednja vrednost) za sve procesne parametre, zbog odličnih rezultata ovog uzorka kako u pogledu procesnih parametara, tako i kasnije u primeni kod skrobljenja pamučne pređe. t -vrednosti za parametar "*Prinos kalemljenja*" i uzorke HS-MK-AIBN i HS-MK-BP iznose -2,36 i -2,68, respektivno, dok za iste uzorke, p -vrednosti iznose 0,04277 i 0,02531, respektivno, za nivo sigurnosti 95%. S obzirom da su realizovane $|t$ -vrednosti| veće od granične tablične vrednosti, $t_{(9, 0,05)}=2,262$, za broj stepena slobode 9 i prag značajnosti 0,05, nulta hipoteza se odbacuje kao netačna (srednja vrednost uzorka i hipotetička srednja vrednost nisu jednake), a prihvata se alternativna hipoteza (srednja vrednost uzorka $<$ ili $>$ hipotetička srednja vrednost).

Sa sigurnošću $P > 95\%$ tvrdi se da, kod ispitivanih uzoraka za parametar "*Prinos kalemljenja*", postoji statistički značajna razlika.

Slično je i kod ostalih ispitivanih parametara, "*Procenat kalemljenja*" (HS-MK-AIBN, $t=-2,80$, $p=0,02081$), "*Procenat efikasnosti kalemljenja*" (HS-MK-AIBN, $t=-6,91$, $p=6,96 \cdot 10^{-5}$; HS-KK-MK-BP, $t=-3,58$; $p=0,00594$), tj. apsolutne vrednosti dobijenih t -vrednosti veće su od granične. Ovo znači da se nulta hipoteza odbacuje kao netačna, a prihvata se alternativna hipoteza za nivo rizika $p=0,05$.

Kod uzorka HS-MK-BP, za procesni parametar "*Procenat kalemljenja*", $t=-1,54$, $p=0,15779$, kao i uzorke HS-MK-AIBN i HS-MK-BP ($t=0,30$, $p=0,76752$; $t=1,34$; $p=0,21425$, respektivno) za parametar "*Konverzija monomera u polimer*", realizovana t -vrednost manja je

od granične, a p -vrednost je veća, što upućuje na zaključak da se nulta hipoteza ne odbacuje jer je rizik veći od 5% ($p > 0,05$), tj. nema značajne razlike između srednje vrednosti uzorka i hipotetičke srednje vrednosti. Pozitivna t -vrednost kod ispitivanog parametra "Konverzija monomera u polimer" za uzorke HS-MK-AIBN i HS-MK-BP upućuje na to da je osnovni skup bolji od eksperimentalnog uzorka prema rezultatima testa provere za stepen značajnosti $\alpha=0,05$.

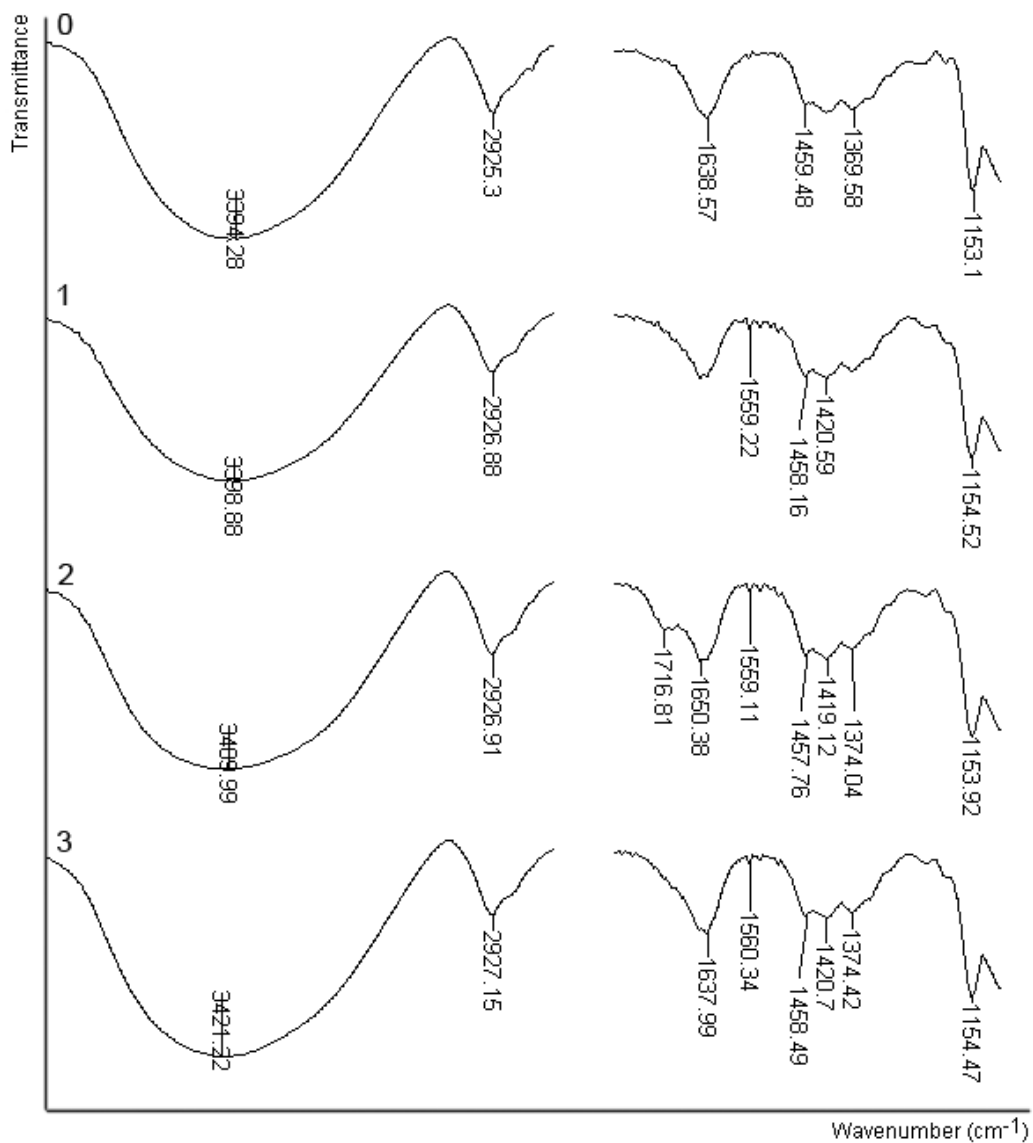
Tabela 18. Pojedini parametri procesa hidrolize i kalemljenja MK na HS

Uzorak	Prinos hidrolize, %	Prinos kalemljenja, %	Procenat kalemljenja, %	Procenat efikasnosti kalemljenja, %	Konverzija monomera u polimer, %
HS-MK-BP	-	88,75 ^a	29,09 ^b	64,78 ^a	98,80 ^b
HS-MK-AIBN	-	87,50 ^a	27,27 ^a	60,98 ^a	98,40 ^b
HS-MK-KP	-	89,38	30,00	67,21	98,20
HS	84,62	-	-	-	-

^a - Za nivo značajnosti 0,05 srednja vrednost uzorka skupa **je značajno** različita od hipotetičke srednje vrednosti

^b - Za nivo značajnosti 0,05 srednja vrednost uzorka skupa **nije značajno** različita od hipotetičke srednje vrednosti

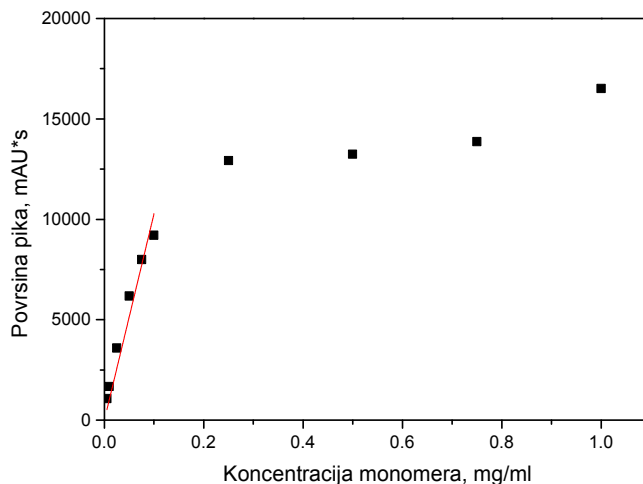
Potvrda kalemljenja se može naći u novim trakama na FTIR spektru, sl. 42. Apsorpcija sa maksimumom na oko 1716cm^{-1} potiče od valencionih vibracija C=O i malo se širi s obzirom da se kod polimetakrilne kiseline pojavljuje na oko 1708cm^{-1} , kao i signali na 1265cm^{-1} i 1180cm^{-1} koji odgovaraju estarskim C-O valencionim vibracijama, $\nu(\text{CO})$. Takođe, javljaju se i trake od valencionih vibracija O-H grupe na 3400 do 3420cm^{-1} , valencionih asimetričnih vibracija CH₂ grupe, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ na 2927cm^{-1} i deformacionih CH₃ vibracija u ravni $\delta_{(\text{CH}_3)}$ koje imaju pik na 1374cm^{-1} [100, 101].



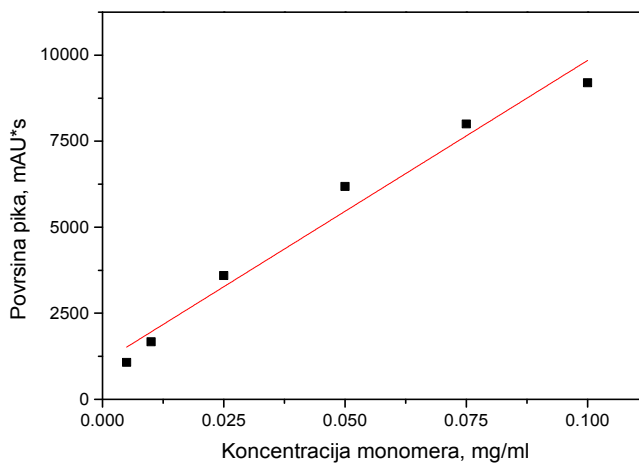
Slika 42. FTIR spektri hidrolizovanog (0) i skroba kalemljenog metakrilnom kiselinom uz inicijatore BP (1), AIBN (2) i KP (3)

Slika 43 pokazuje da linearna zavisnost postoji do koncentracije MK od 0,1mg/ml, tj. do površine pika oko 9200mAU·s. Za linearni deo zavisnosti površine pika od koncentracije monomera MK, sl. 44 važi relacija $y=751,49+92279,27 \cdot x$, gde je: x (mg/ml) koncentracija MK; y (mAU·s) površina pika sa retencionim vremenom $Rt=2,38$ min.

Visoku linearnost potvrđuje koeficijent determinacije R^2 koji iznosi 0,971.



Slika 43. Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije monomera MK u ekstrahovanim uzorcima kopolimera primenom HPLC metode (ceo opseg koncentracija)



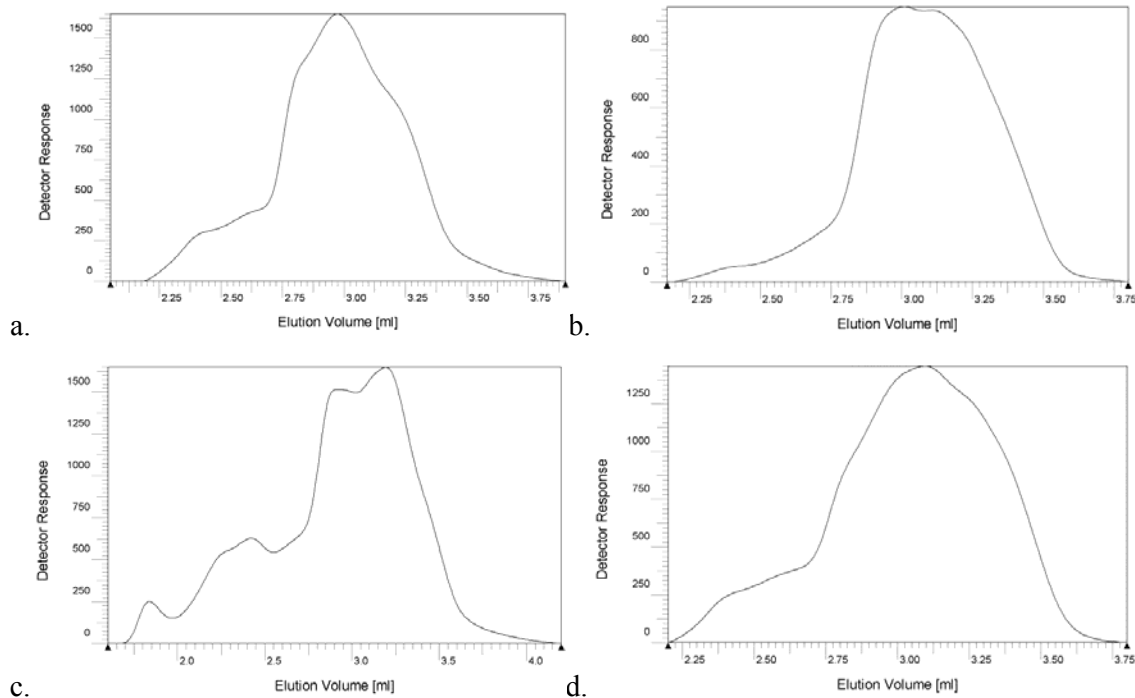
Slika 44. Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije monomera MK u kopolimeru (samo linearni deo)

Tabela 19 daje vrednosti količine zaostalog monomera MK u uzorcima kopolimera posle kalemljenja na hidrolizovani skrob. Retencionna vremena odgovarajućih pikova iz tabele 19 se poklapaju sa retencionim vremenom standarda metakrilne kiseline što govori da potiču od rezidualnog monomera iz sintetisanih kalemljenih uzoraka.

Tabela 19. Količina zaostalog monomera MK u kopolimeru posle kalemljenja

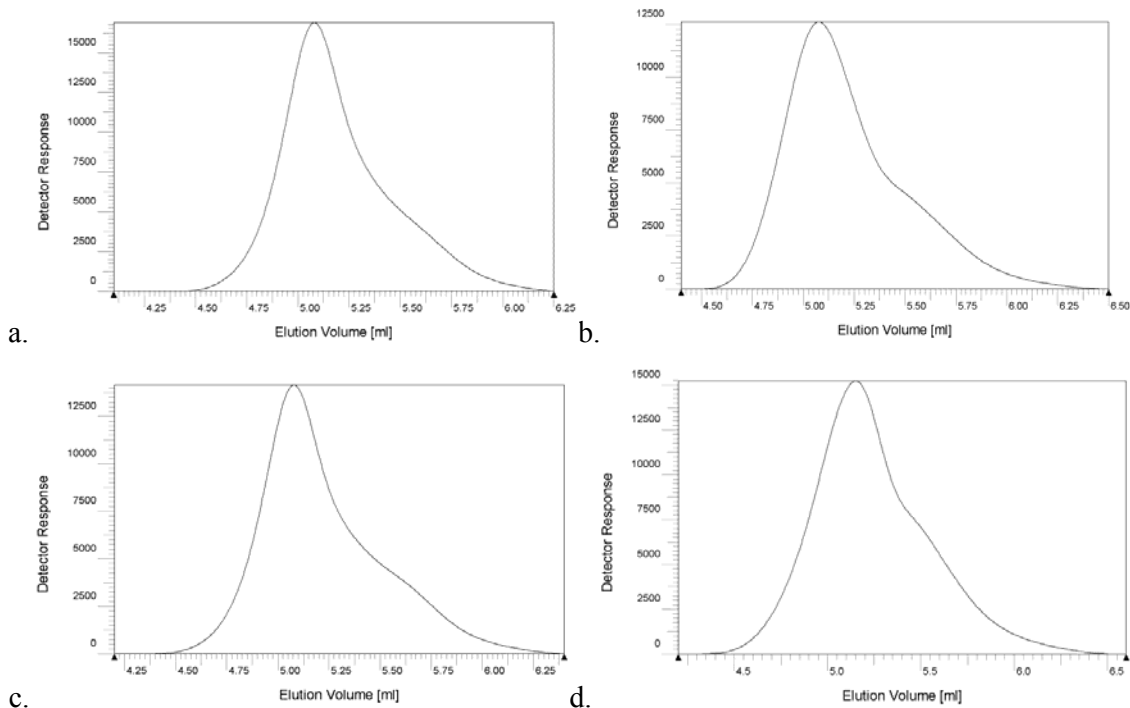
Uzorak	Retenciono vreme, min	Koncentracija rezidualnog monomera u kopolimeru, mg/g
HS-MK-BP	2,355	2,39
HS-MK-AIBN	2,357	2,93
HS-MK-KP	2,402	0,69

Slika 45 prikazuje promenu signala na RID detektoru prilikom eluiranja rastvora kopolimera skroba. Razdvajanje pikova načinjeno je s namerom da se preglednije i realnije prikažu svojstva kopolimera koja se tiču molarnih masa i njihove raspodele. Izdvaja se dijagram uzorka HS-AIBN (KP), koji ima najviši intenzitet a javlja se na oko 3ml eluacione zapremine.



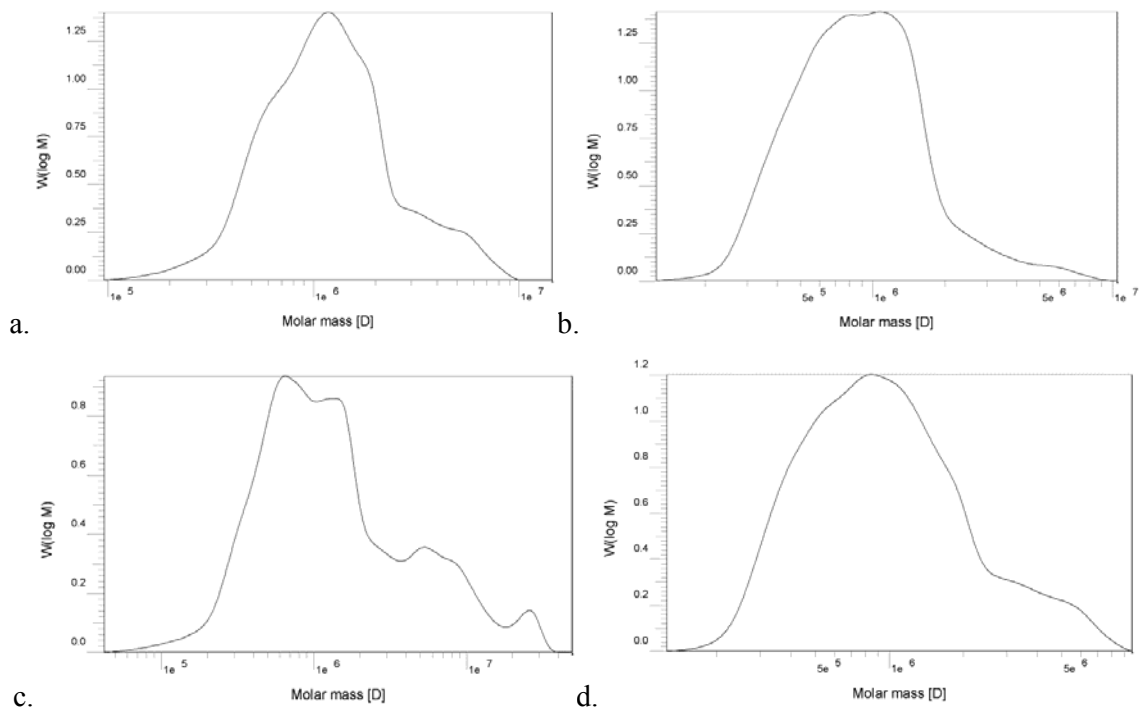
Slika 45. Signal na RID detektoru u zavisnosti od zapremine eluiranja (1,6–4,2ml) za kopolimer skrob–MK (a. HS-MK-AIBN; b. HS-MK-BP; c. HS-MK-KP; d. HS)

Na slici 46 dat je elugram koji se odnosi na drugi značajniji pik na oko 5,1ml eluacione zapremine sa intenzitetom 10 i više puta većim u odnosu na signal koji se javlja u prethodnom slučaju.

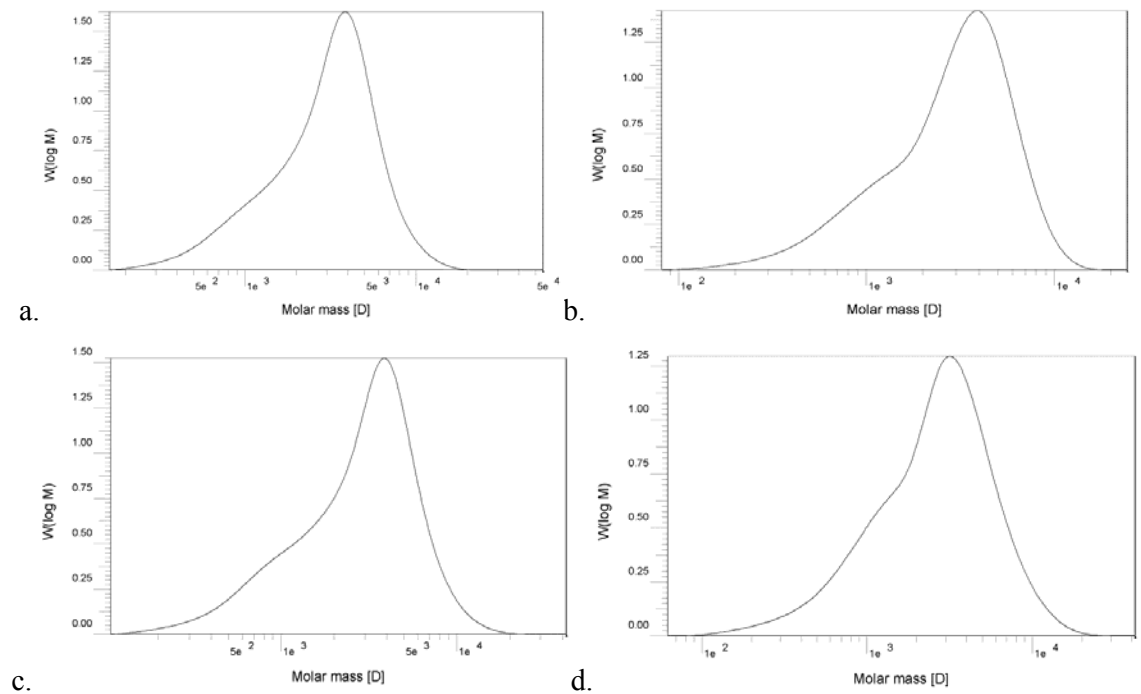


Slika 46. Signal na RID detektoru u zavisnosti od zapremine eluiranja (4,5–6,5ml) za kopolimer skrob–MK (a. HS-MK-AIBN; b. HS-MK-BP; c. HS-MK-KP; d. HS)

Slike 47 i 48 prikazuju pojedinačne diferencijalne krive raspodele molarnih masa, zavisno od vrste uzorka. Vrednosti molarnih masa se nalaze u opsegu od 1×10^5 do 1×10^7 g/mol (sl. 47) i 1×10^2 do 1×10^4 g/mol (sl. 48). Drugi interval ima nešto intenzivniji pik.



Slika 47. Diferencijalne krive raspodele molarnih masa za kopolimer skrob–MK
(a. HS-MK-AIBN; b. HS-MK-BP; c. HS-MK-KP; d. HS; zapremina eluiranja 1,6–4,2ml)



Slika 48. Diferencijalne krive raspodele molarnih masa za kopolimer skrob–MK
(a. HS-MK-AIBN; b. HS-MK-BP; c. HS-MK-KP; d. HS; zapremina eluiranja 4,5–6,5ml)

Tabela 20 prezentuje pojedinosti vezane za različite vrste molarnih masa uzoraka kopolimera kao i stepen polidisperznosti. Najveću uniformnost, tj. manje rasipanje rezultata pokazuju uzorci hidrolizovanog kalemljenog skroba najmanjih molarnih masa, koji imaju vreme eluiranja 4,5–6,5min.

Tabela 20. Različite molarne mase (g/mol) HS i kopolimera skrob–MK u zavisnosti od inicijatora iz GPC krivih

Uzorak	Vreme eluiranja 1,6–4,2min				Vreme eluiranja 4,5–6,5min			
	M_n	M_w	M_z	D	M_n	M_w	M_z	D
HS-MK-AIBN	$7,81 \times 10^5$	$2,16 \times 10^6$	$3,81 \times 10^6$	2,76	$1,76 \times 10^3$	$3,44 \times 10^3$	$5,74 \times 10^3$	1,95
HS-MK-BP	$7,59 \times 10^5$	$1,40 \times 10^6$	$2,89 \times 10^6$	1,84	$1,73 \times 10^3$	$3,40 \times 10^3$	$5,70 \times 10^3$	1,96
HS-MK-KP	$9,14 \times 10^5$	$1,54 \times 10^6$	$2,69 \times 10^6$	1,69	$2,03 \times 10^3$	$3,53 \times 10^3$	$5,54 \times 10^3$	1,74
HS	$7,44 \times 10^5$	$1,32 \times 10^6$	$2,53 \times 10^6$	1,77	$1,59 \times 10^3$	$3,34 \times 10^3$	$5,49 \times 10^3$	2,10

4.1.5. Reološka svojstva kopolimera

U ovom istraživanju, pripremani su rastvori derivata kukuruznog skroba koncentracija 1, 3, 5, 10 i 15 mas. %. Prilikom pripreme rastvora uočeno je da je rastvor opalescentan, kao i da se kod nižih koncentracija do 3 mas. %, rastvor hidrolizovanog kukuruznog skroba ponaša skoro kao njutnovska tečnost. To znači da su makromolekuli skroba dovoljno udaljeni da ne dolazi do jakih fizičkih umreženja, a eventualno formirane veze lako se raskidaju pod dejstvom mehaničkih sila i u ispitivanom opsegu frekvencija oscilovanja ne stižu da se u relativno kratkom vremenskom intervalu ponovo uspostave.

Rezultati promene viskoznosti sredstava za skrobljenje, uz variranje koncentracije i temperature rastvora kopolimera, dati su tabelama 21 i 22.

Primetno je da smanjenjem koncentracije sredstva za skrobljenje opada viskozitet, što je očekivano. Evidentan je i uticaj temperature rastvora kopolimera na viskozitet. Viskoizitet rastvora kopolimera, počev od temperature 40°C, prvo raste do temperature od 60°C, da bi na kraju opao na većoj temperaturi, 85°C, za istu koncentraciju, što je opet očekivano. Naime, sa povećanjem temperature, granule kalemljenog skroba bubre, počinju da se raspadaju, javlja se slabljenje čitave strukture makromolekula skroba, odnosno, posle ireverzibilnog bubrenja, zatim nastaje rastvaranje što povećava viskoizitet na temperaturi tačke želiranja (60–70°C), da

bi na kraju, sa daljim povećanjem temperature, došlo do potpunog rastvaranja i neznatnog pada viskoziteta. Manje razlike u viskoznosti mogu da potiču od uticaja prirode kopolimera.

Svi kalemljeni proizvodi sa odgovarajućim oznakama, odnosno koncentracijama, povećavaju viskozitet u odnosu na nekalemljeni hidrolizovani proizvod što je indikativno za dobru stabilnost potencijalnih sredstava za skrobljenje. Razlike zavise od temperature na kojoj se meri viskoznost ali, posmatrano generalno, veće su za nekoliko jedinica mPa·s. Tako npr. hidrolizovani skrob HS-5 na 40°C ima viskozitet 38,8mPa·s, dok najveću vrednost za istu koncentraciju daje kalemljeni hidrolizovani skrob oznake HS-HEMA-5 koji na 40°C ima viskozitet 44,8mPa·s; slično je i na ostalim temperaturama, tako HS-5 na 60°C ima viskozitet 57,1mPa·s, dok najveću vrednost za istu koncentraciju daje kalemljeni hidrolizovani skrob oznake HS-HEMA-5 koji na istoj temperaturi ima viskozitet 62,0mPa·s, itd.

Dakle, kakva će biti svojstva sredstva za skrobljenje, zavisi od viskoziteta. Po pravilu, viša temperatura znači manji viskozitet što nije slučaj sa primenjenim sredstvima za skrobljenje, ali je sigurno da viša temperatura uslovljava brže kretanje molekula sredstava za skrobljenje, a samim tim i veći stepen savladavanja sila adhezije, bolju adsorpciju sredstva za skrobljenje i lakše utiskivanje i migraciju u telo pređe.

Prisustvo karboksimetil celuloze u kombinaciji sa kalemljenim proizvodima kod pojedinih receptura objašnjava se činjenicom da ovo jedinjenje može popraviti izvesne stvari koje su bitne kod skrobljenja pamučne pređe.

Naime, poznato je da [109]:

- pri istim koncentracijama, CMC ima veći viskozitet u odnosu na modifikovani skrob,
- CMC ima veću silu adhezije prema pamučnom vlaknu u odnosu na PVA i prirodni ili modifikovani skrob,
- adsorpcija vlage od strane CMC pri 65% relativne vlažnosti je najveća, skrob pokazuje dosta slabiji rezultat i na kraju PVA najslabije sorbuje vodu,
- kada se radi o svojstvima filmova od sredstava za skrobljenje, CMC ima najveći modul elastičnosti, daleko slabiji je PVA i skrob,
- kada se radi o prekidnoj jačini filma, opet je na prvom mestu CMC, sledi PVA i najslabiji skrob.

CMC u kombinaciji sa kalemljenim skrobom povećava viskozitet, zbog samog fizičkog prisustva i povećanja koncentracije aktivnih komponenti, ali i zbog stvaranja interakcija u vodenom rastvoru kohezije i adhezije prirode uslovljenih prisustvom aktivnih grupa svih komponenti.

Tabela 21. Viskozitet sredstava za skrobljenje namenjenih jednožičnim pređama

Oznaka	Viskozitet, η (mPa·s)		
	40°C	60°C	85°C
HS-5	38,8	57,1	53,9
HS-10	46,2	65,2	61,9
HS-15	53,6	71,8	70,2
HS-AA-5	42,9	60,2	58,9
HS-AA-10	53,9	66,1	63,5
HS-AA-15	66,5	70,5	68,9
HS-AK-5	41,2	59,5	55,5
HS-AK-10	53,2	61,1	60,9
HS-AK-15	63,5	69,3	68,6
HS-HEMA-5	44,8	62,0	60,0
HS-HEMA-10	56,8	68,9	64,0
HS-HEMA-15	69,3	72,9	70,6
HS-MK-5	41,0	58,1	52,3
HS-MK-10	52,9	63,4	60,1
HS-MK-15	63,2	70,1	68,4
HS-AA-10-CMC-2	60,5	70,4	70,1
HS-AK-10-CMC-2	58,9	68,7	68,5
HS-HEMA-10-CMC-2	61,8	72,5	72,3
HS-MK-10-CMC-2	59,8	68,4	68,9

Iz tabele 22 primećuje se da su vrednosti viskoziteta rastvora za skrobljenje namenjenih dvožičnim pređama niže od viskoziteta rastvora namenjenih jednožičnim pređama. Ostale relacije su identične, dakle, veća koncentracija uslovljava veći viskozitet, dodatak CMC opet pojačava vrednost viskoziteta itd.

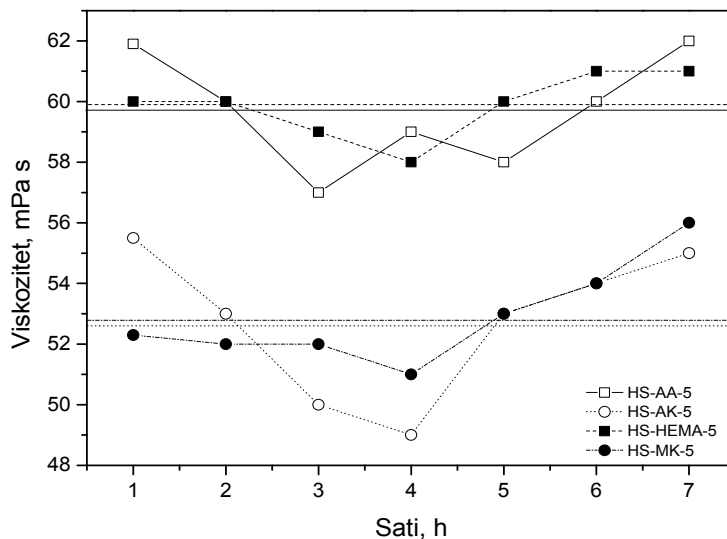
Tabela 22. Viskozitet sredstava za skrobljenje namenjenih dvožičnim pređama

Oznaka	Viskozitet, η (mPa·s)		
	40°C	60°C	85°C
HS-1	11,5	16,3	14,9
HS-3	22,6	37,1	35,5
HS-5	38,8	57,1	53,9
HS-AA-1	12,9	19,9	16,2
HS-AA-3	26,6	39,2	37,7
HS-AA-5	42,9	60,2	58,9
HS-AK-1	12,4	18,1	16,5
HS-AK-3	24,5	37,9	36,1
HS-AK-5	41,2	59,5	55,5
HS-HEMA-1	14,3	21,7	20,1
HS-HEMA-3	29,7	42,3	42,8
HS-HEMA-5	44,8	62,0	60,0
HS-MK-1	12,5	17,5	17,0
HS-MK-3	24,4	37,3	36,6
HS-MK-5	41,0	58,1	52,3
HS-AA-3-CMC-2	29,5	42,5	42,8
HS-AK-3-CMC-2	29,0	41,5	41,5
HS-HEMA-3-CMC-2	32,5	45,2	46,3
HS-MK-3-CMC-2	29,1	41,0	41,8

Primetno je da viskozitet svih rastvora kopolimera monomera HEMA ima nešto veće vrednosti što podrazumeva pretpostavku da kalemljenje ovim monomerom delom smanjuje rastvorljivost hidrolizovanom skrobu.

Suvišno je reći da su nestabilni rastvori za skrobljenje (retrogradacija) nepogodni za fine pamučne pređe zbog neujednačenog skrobljenja i nastajanja velike maljavosti. Drugim rečima, kopolimerni rastvor skroba, kao agens za skrobljenje pamučnih pređa, treba da ima dobru stabilnost viskoziteta posle skladištenja u toku različitih perioda. Stabilnost viskoziteta rastvora potencijalnih sredstava za skrobljenje ispitivana je zagrevanjem na 95°C u toku 7 h zajedno sa merenjem viskoziteta na svakih sat vremena [102].

Kao što je prikazano na slici 49, rastvori kopolimera pokazuju viskozitet koji varira oko srednjeg viskoziteta. Stabilnost viskoziteta za HS-AA-5 rastvor iznosi 91,6%. HS-AK-5 ima stabilnost od 87,7%, kod HS-HEMA-5 to je 94,9%, te kod HS-MK-5 90,5%. Ovo znači da kopolimerni rastvori poseduju dobru stabilnost viskoziteta i mogu se uspešno upotrebiti za skrobljenje finih pamučnih pređa. Stabilnost hidrolizovanog skroba bez kalemljenja iznosi 75%.



Slika 49. Varijacija viskoziteta 5% rastvora kopolimera u toku skladištenja (horizontalne linije se odnose na srednji viskozitet pojedinih kopolimera)

Može se reći da se primenom kopolimernih sredstava za skrobljenje izbegava nezgodna pojava da se pri manjem sniženju temperature naglo menjaju reološka svojstva mase za skrobljenje kada dolazi do očvršćavanja i pojave retrogradacije, što otežava kontrolu stepena skrobljenja. O ovome se mora posebno voditi računa pri radu sa prirodnim kukuruznim skrobom, što znači da temperatura ne sme pasti ispod 80°C. Svako dalje smanjenje temperature povećava obrazovanje gela koga je teško utisnuti u pređu osnove. Amilopektin retrogradira sporije i teže jer ima razgranate molekule. Zbog toga je i razumljiva težnja iskazana u ovom radu koja se sastoji u pronalaženju različitih modifikovanih skrobova (kalem kopolimeri skroba), koji imaju više razgranatih molekula.

Analiza pojedinih rezultata istraživanja sa aspekta statističkog modelovanja i predviđanja događaja ima veliki značaj koji može biti iskorišćen pri sadašnjim ali i budućim planiranjima bilo kog procesa, pa i procesa skrobljenja.

Tako, korišćenjem jednosmerne statističke *Anova* analize može se saznati kakvo je ponašanje – tečenje (reologija) seta različitih primenjenih modifikovanih sredstava za skrobljenje na tri temperature (40, 60 i 85°C). Viskoznost, tj. tečenje sredstva za skrobljenje pod dejstvom sila, direktno determiniše nanos – zadržavanje sredstva za skrobljenje na pređi, što je jedan od zahteva procesa skrobljenja. Nanošenje sredstva za skrobljenje se može vršiti i na nižim temperaturama, shodno viskoznosti rastvora proizvoda, čemu se prvenstveno treba težiti u cilju smanjenja troškova u procesu proizvodnje.

Anova može da potvrdi da li su uzorci (viskozitet seta rastvora sredstva za skrobljenje na različitim temperaturama) međusobno statistički značajno različiti ili nisu. Da bi se potvrdilo ko čini tu razliku, koristi se jedan od *post-hoc* testova. Analiza varijanse, u ovom slučaju, urađena je uz pomoć računara i softvera *OriginLab 9.0*.

U postupku primene analize varijanse prvo treba izračunati aritmetičke sredine za svaki od k uzoraka, zatim varijabilnost među rezultatima između grupa (uzoraka) i varijabilnost među rezultatima unutar grupa (uzoraka). Na kraju treba načiniti test–statistiku F kao odnos varijabilnosti između grupa i varijabilnost unutar grupa, za broj stepena slobode $DF_1=k - 1$ i $DF_2=n - k$, pri čemu je k broj grupa (uzoraka) a n je ukupan broj merenja ($n=n_1 + n_2 + \dots + n_k$; n_i je broj merenja u i -toj grupi, odnosno uzorku).

U ispitivanju dejstva temperature na viskozitet planiran je eksperiment, u kome je set rastvora različitih modifikovanih sredstava za skrobljenje (19 uzoraka) zagrevan na 3 različite temperature (40, 60 i 85°C), pri čemu je meren viskozitet, kao parametar od izuzetne važnosti za ponašanje sredstva za skrobljenje na pređi, tj. prema količini nanosa koji se pri tome ostvari. Radi se o upoređivanju srednjih vrednosti viskoziteta (3 merenja) svih upotrebljenih jedinjenja (hidrolizovani skrob, kalemljeni proizvodi i kombinacije sa CMC) na tri temperature, sa koncentracijom za jednožične pređe.

U konkretnom slučaju rezultujuće obeležje je viskozitet seta rastvora svih sredstava za skrobljenje namenjenih jednožičnim pređama, dok je nezavisno obeležje temperatura rastvora različitih sredstava za skrobljenje.

Zavisno od rezultata jednosmerne ili univarijatne analize varijanse, biće prihvaćena jedna od navedenih hipoteza:

- Nulta hipoteza – H_0 : tri temperature seta rastvora primenjenih sredstava za skrobljenje podjednako utiču na njihov viskozitet.
- Alternativna hipoteza – H_1 : tri temperature seta rastvora primenjenih sredstava za skrobljenje različito utiču na njihov viskozitet.

U tabelama od 23 do 27 prikazani su rezultati jednosmerne analize varijansi sa podacima bitnim za predviđanje ponašanja i uticaja u uzorku i između različitih uzoraka.

U tabeli 23 dati su rezultati osnovne – deskriptivne statistike za 3 grupe uzoraka na različitim temperaturama, tu su broj uzoraka, sredina, standardna devijacija i greška srednjih vrednosti.

Tabela 23. Deskriptivna statistika Anova analize viskoziteta rastvora sredstva za skrobljenje za jednožične pređe

Viskozitet	Broj merenja	Sredina	Standardna devijacija	Standardna greška sredine
40°C	19	54,15	9,33	2,14
60°C	19	66,11	5,15	1,18
85°C	19	64,08	6,14	1,41

Tabela 24 predstavlja rezultate jednosmerne *Anova* analize za 3 grupe ispitivanih uzoraka. Kako je dobijena *F*-vrednost, $F=15,44$ veća od *F* granične tablične vrednosti za izabrani nivo značajnosti i dva stepena slobode ($F_{tab.}=3,17$), odbacuje se nulta hipoteza i sa sigurnošću većom od 95% tvrdi se da postoji statistički značajna – signifikantna razlika između međugrupnog i unutargrupnog varijabiliteta, odnosno da se grupe ponašaju kao da ne pripadaju istom osnovnom skupu – populaciji. Drugim rečima, tri temperature seta rastvora primenjenih sredstava za skrobljenje različito utiču na njihov viskozitet. Na nivou značajnosti $\alpha=0,05$, sredine populacije su značajno različite.

Tabela 24. Rezultati jednostrane Anova analize viskoziteta rastvora sredstva za skrobljenje za jednožične pređe

	Stepen slobode	Suma kvadrata	Sredina kvadrata	F vrednost	Nivo značajnosti
Model	2	1558,18	779,09	15,44	4,97E-06

Takođe, iz tabele 24, nivo značajnosti $Prob > F$ ima vrednost $4,97 \times 10^{-6}$, pa kada je nivo značajnosti manji od 0,05, moguće je zaključiti da se sredine značajno razlikuju, tj. zaključuje se da razlika između aritmetičkih sredina grupa nije slučajna, nego da aritmetičke sredine grupa ne pripadaju istoj populaciji.

I dalje ostaje otvoreno pitanje: Između kojih grupa je izražena razlika?

Na ovo pitanje odgovor daje *post-hoc* analiza, odnosno primena nekog od testova za procenu F vrednosti. Samo u slučaju kada je razlika statistički značajna mogu se testirati međugrupne razlike.

Poređenje sredina između grupa uzoraka urađeno je *Scheffe* testom, tabela 25. Dakle, sproveden je *post-hoc Scheffe* test kako bi se utvrdilo između kojih kombinacija srednjih vrednosti temperatura seta primenjenih sredstava za skrobljenje postoji statistički značajna razlika u viskozitetu. Prema rezultatima iz tabele 25, jedinice u koloni *Opseg intervala* ukazuje na činjenicu da je razlika sredina značajna na nivou značajnosti 0,05, dok nula daje podatak da razlika sredina nije značajna na nivou 0,05. Dakle, rezultati viskoznosti na 60 i 40°C kao i između 85 i 40°C značajno se razlikuju što se ne može reći za rezultate između temperatura 85 i 60°C.

Tabela 25. Poređenje sredina viskoziteta rastvora sredstva za skrobljenje za jednožične pređe preko *Scheffe* testa

Viskozitet	Razlika sredina	Standardna greška sredine	F vrednost	Verovatnoća	Opseg intervala	Donja granica poverenja	Gornja granica poverenja
60°C 40°C	11,97	2,30	13,49	1,78E-05	1	6,17	17,77
85°C 40°C	9,93	2,30	9,29	3,42E-04	1	4,13	15,73
85°C 60°C	-2,04	2,30	0,39	0,67854	0	-7,84	3,76

Iz ovoga se izvodi zaključak da se srednja vrednost grupe na 40°C razlikuje značajno od srednjih vrednosti druge dve grupe na 85 i 60°C, kao i da se srednje vrednosti grupa na 85 i 60°C ne razlikuju između sebe. Drugim rečima, zaključak je da je viskozitet na 85 i 60°C podjednako osetljiv na uticaj temperature, dok je onaj na 40°C manje osetljiv, što se objašnjava dešavanjima u rastvoru modifikovanih proizvoda (strukturna pretvaranja) pri zagrevanju. Ovo navodi na razmišljanje da se skrobljenje žica može odraditi i na 60°C i time ostvariti ušteda.

Homogenost testa varijansi je opredeljena *Levene* testom čiji su podaci dati u tabeli 26. Za testiranje jednakosti varijansi za više od 2 grupe najčešće se koristi tzv. *Levene* test, koji je takođe baziran na *F* distribuciji. Prema vrednostima iz tabele, nivo značajnosti $Prob>F=0,022$, što je manje od nivoa 0,05, potvrđuje se činjenica da se sredine populacija značajno razlikuju, tj. odbacuje se hipoteza jednakosti varijansi.

Tabela 26. *Levene* test (apsolutna odstupanja) za jednosmernu *Anova* analizu viskoziteta rastvora sredstva za skrobljenje za jednožične pređe

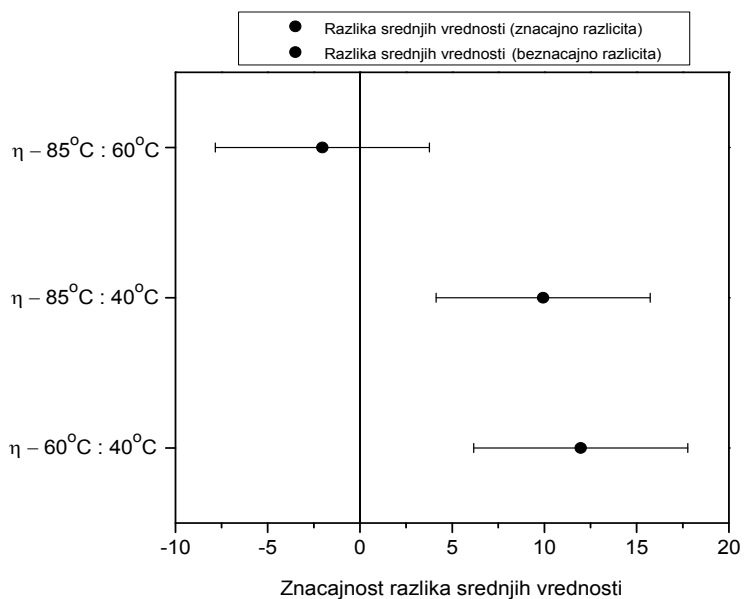
	Stepen slobode	Suma kvadrata	Sredina kvadrata	F vrednost	Nivo značajnosti
Model	2	107,46	53,73	4,12	0,022

Analiza – test snage jednosmerne *Anova*, tabela 27, daje rezultate stvarne moći za uzorke, kao i hipotetičku snagu. Praktično, snaga jednosmerne analize varijanse je merenje njene osetljivosti, snaga je verovatnoća da će jednosmerna *Anova* otkriti razlike u uzorku kada realne, stvarne razlike zaista postoje. Zapravo, snaga testa je šansa detektovanja, kao statistički značajnog, određenog realnog efekta viskoziteta na skrobljenje, preko ponašanja na tri različite temperature. U ovom slučaju stvarna i hipotetička snaga imaju vrlo visoke vrednosti 0.999 i 0.997 što govori u prilog postojanja realne razlike između grupa uzoraka viskoziteta, i da je apsolutno ispravno da nultu hipotezu treba odbaciti.

Tabela 27. Snaga testa jednosmerne Anova analize viskoziteta rastvora sredstva za skrobljenje za jednožične pređe

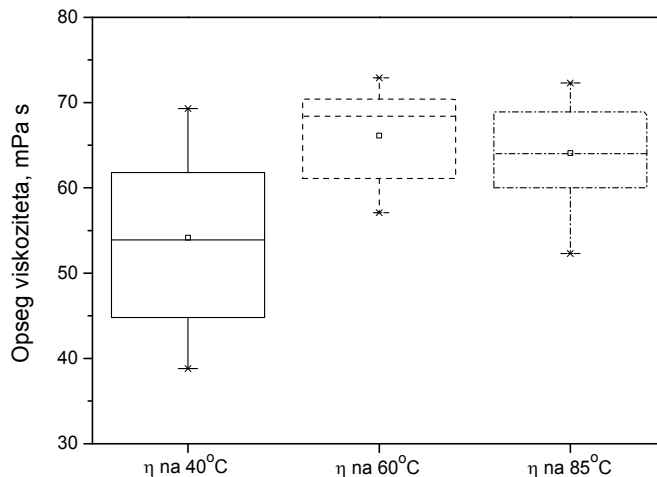
	Nivo značajnosti	Izračunata veličina uzorka za predloženu snagu	Izračunata snaga za navedenu veličinu uzorka
Stvarna snaga	0,05	57	0,999
Hipotetička snaga	0,05	50	0,997
Hipotetička snaga	0,05	100	1
Hipotetička snaga	0,05	200	1

Slike od 50 do 52 grafički prikazuje rezultate na osnovu kojih se lako može doći do potvrde napred rečenog i spoznaje rezultata statističkog testiranja različitih grupa viskoznosti rastvora seta sredstva za skrobljenje u odnosu na tri temperature.

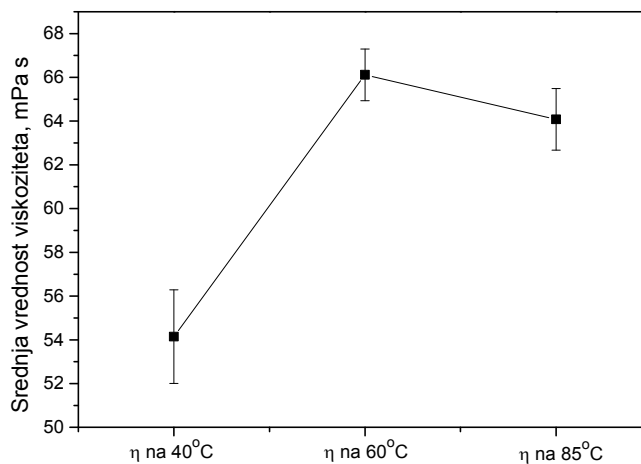


Slika 50. Poređenje srednjih vrednosti varijable "Viskozitet" korišćenjem Scheffe testa

Sa dijagrama na slici 51, može se iščitati karakteristična petorka (minimum, maksimum, donji i gornji kvartil te medijana) za svaki uzorak.



Slika 51. Opseg srednjih vrednosti varijable "Viskozitet" na različitim temperaturama



Slika 52. Standardna greška srednjih vrednosti varijable "Viskozitet" na različitim temperaturama

Kada se radi o jednosmernoj *Anova* analizi viskoziteta seta rastvora modifikovanih proizvoda namenjenih skrobljenju dvožičnih pređa (identičan broj uzoraka kao kod seta rastvora za jednožičnu pređu), treba istaći sledeće pojedinosti.

Izračunata F -vrednost, $F_{izr.}=4,42 > F_{tab.}=3,17$, odbacuje se nulta hipoteza, grupe se ponašaju kao da ne pripadaju istom osnovnom skupu – populaciji. Tri temperature seta rastvora primenjenih proizvoda različito utiču na njihov viskozitet, ali taj uticaj je mnogo slabiji u odnosu na uticaj viskoziteta rastvora sredstva za skrobljenje namenjenih jednožičnim pređama. Dakle, kod razređenijih rastvora ili rastvora sa slabijim viskozitetom postoji znatno slabija razlika između međugrupnog i unutargrupnog varijabiliteta.

Takođe, $Prob > F = 0,01667$, što je $<$ od nivoa značajnosti od 0,05, čime se potvrđuje da se sredine značajno razlikuju, da razlika između aritmetičkih sredina grupa nije slučajna, ali opet u slabije izraženom nivou u odnosu na grupe koje se odnose na viskozitete rastvora namenjenih jednožičnim predama.

Pomoću rezultata *post-hoc Scheffe* testa, srednje vrednosti viskoznosti na 85 i 40°C kao i između 85 i 60°C značajno se ne razlikuju, dok za rezultate između temperatura 60 i 40°C postoji značajna razlika sredina na nivou značajnosti 0,05.

Drugim rečima, zaključak je da se srednji viskozitet na 85°C ne razlikuje značajno u odnosu na druge dve temperature, dok su srednje vrednosti viskoziteta na 60 i 40°C značajno međusobno različite, ili, da temperatura pokazuje odlučujući uticaj pri prelazu od najmanje do prve više temperature (60°C), da bi sa povećanjem temperature došlo u situaciju da nastaju manje promene, ili neka vrsta stagnacije viskoziteta na najvišoj temperaturi (85°C).

Homogenost testa varijansi je određena *Levene* testom, prema rezultatima nivoa značajnosti ($Prob > F = 0,44134 > 0,05$) prihvata se nulta hipoteza; tj. rezultati nisu statistički signifikantni na 5% nivoa značajnosti, tj. tri grupe imaju jednake sredine ili varijansu.

Rezultati za snagu testa govore da stvarna (0,74) i hipotetička snaga (0,67) imaju dovoljnu ali ne i apsolutnu povezanost, odnosno dovoljnu verovatnoću da će istraživač naći značajan rezultat (efekat) u uzorku.

4.1.6. Mikroskopija kopolimernih rastvora

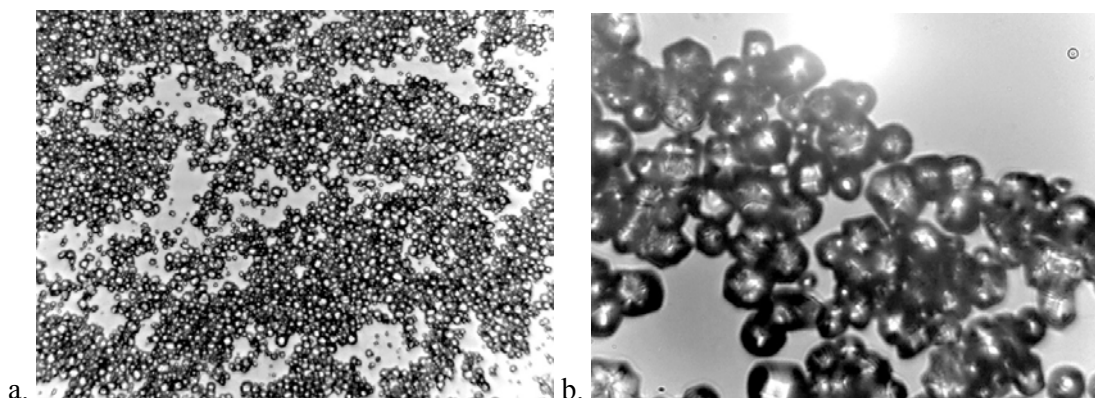
Mikroskopski prikaz rastvora kopolimera skroba, potencijalnog sredstva za skrobljenje, može da pomogne u razumevanju reološkog ponašanja makromolekulskih lanaca u rastvoru, kao preduslova za kasnije iskorišćenje istog u postupcima komercijalne primene, npr. za impregniranje različitih vrsta tekstilnih materijala, u ovom slučaju pamučne pređe.

Kukuruzne skrobne granule imaju ovalan, sferan, ili nepravilan oblik sa pojedinim oštrim ivicama veličine u opsegu 2–30µm (najčešće 10–15µm). Slojevi se ne vide, a u centru imaju trokraku pukotinu ili svetlu šupljinu. Mala zrnca (2–8µm) su okrugla, dok spojenih i manjih zrnaca ima vrlo malo [110].

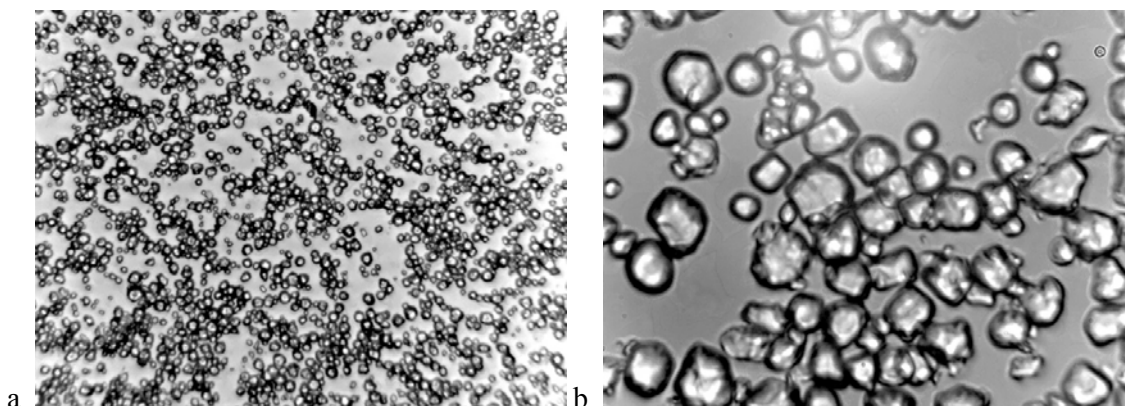
Nema očigledne strukturne razlike između kiselo hidrolizovanog i modifikovanog skroba (slike 53 i 54). Javljuju se promene na površini kiselo hidrolizovanih skrobnih granula, koje postaju neravne, manje, mnogo tanje i dobijaju specifičan oblik. Pretpostavlja se da jezgra skrobnih granula lakše bivaju napadnuta od strane vodonikovog jona, što se slaže sa podatkom

da su amorfni regioni skrobnih granula prvenstveno degradirali u procesu kisele hidrolize. S obzirom da su amorfni regioni uglavnom locirani unutar skrobnih granula a kristalne oblasti uglavnom u spoljašnjosti, skrobne granule postaju tanje tokom prve faze kisele hidrolize a zatim se razgrađuju u kasnijoj fazi.

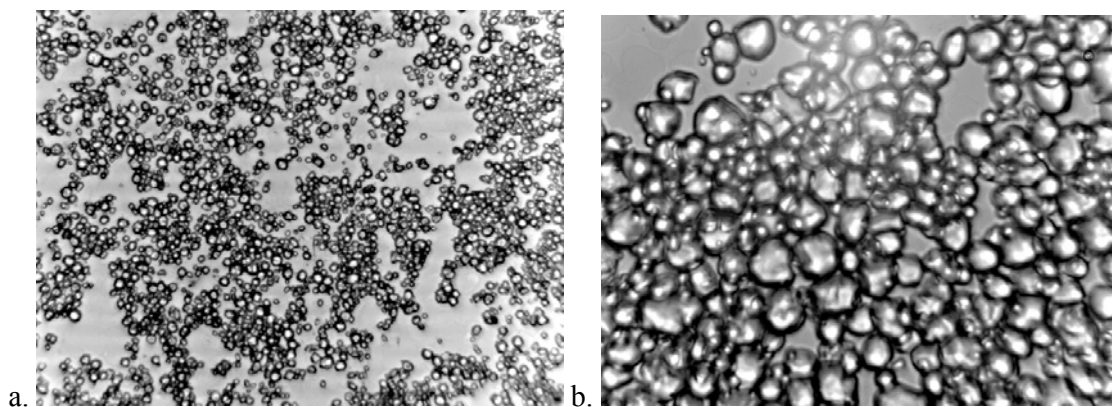
Na slikama 54–57 prikazane su mikroskopske slike rastvora kopolimera skroba HS-AA-10 posle rastvaranja na 40°C i stajanja u toku 10 do 60min. Promene su očigledne, skrobne granule se udružuju, počinju da bubre i stapaju. Slika 57 daje potpuno raspadnute granule kopolimernog skroba na 85°C, koje formiraju homogeniju masu. Slike ostalih kopolimernih sredstava za skrobljenje su prilično slične te nisu prezentovane u radu.



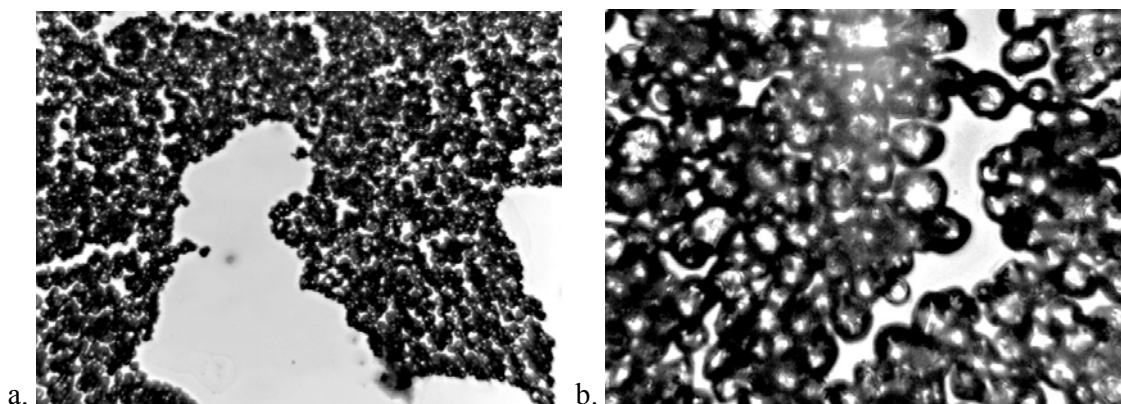
*Slika 53. Mikroskopski izgled rastvora hidrolizovanog skroba HS-10 (40 °C, 10min)
(uvećanje: a. 10×; b. 40×)*



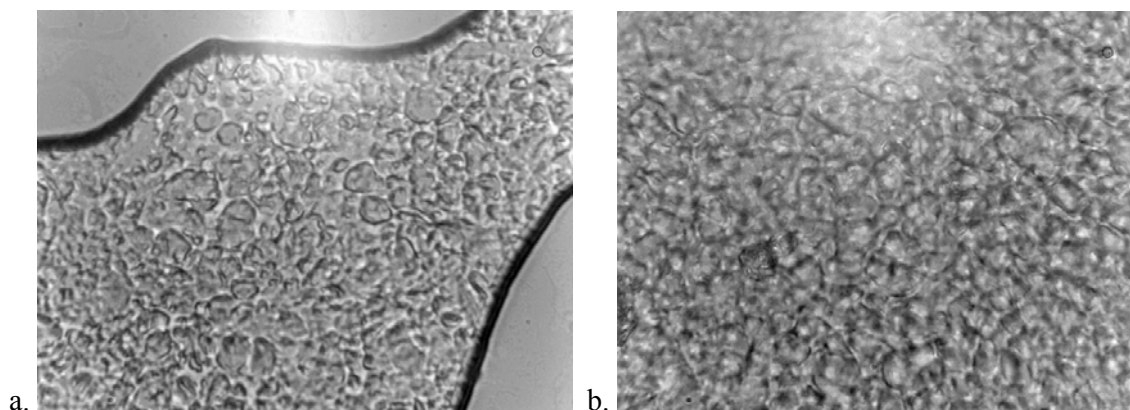
*Slika 54. Mikroskopski izgled rastvora kopolimera HS-AA-10 (40 °C, 10min)
(uvećanje: a. 10×; b. 40×)*



Slika 55. Mikroskopski izgled rastvora kopolimera HS-AA-10 (40 °C, 20min)
(uvećanje: a. 10×; b. 40×)



Slika 56. Mikroskopski izgled rastvora kopolimera HS-AA-10 (40 °C, 60min)
(uvećanje: a. 10×; b. 40×)



Slika 57. Mikroskopski izgled rastvora kopolimera HS-AA-10
(a. 85 °C, 20min 10×; b. 85 °C, 60min, 40×)

4.2. Skrobljenje pamučnih pređa kopolimernim sredstvima za skrobljenje

Skrobljenje pređa je bilo organizovano prema recepturama sa oznakama i sadržajem datim u tabelama 7 i 8. Radi se isključivo o vodenim rastvorima, a sam proces je izveden na laboratorijskom aparatu, slika 15. S obzirom da je svaki kopolimer (potencijalno sredstvo za skrobljenje) sintetisan na različite načine (varijacija inicijatora), to je za proces skrobljenja uzet po jedan uzorak kopolimera za svaki upotrebljeni monomer koji je pokazao najbolje rezultate (u odnosu na primenjeni inicijator) prema rezultatima hidrolize i kopolimerizacije (prinos hidrolize, prinos kalemljenja, procenat kalemljenja, procenat efikasnosti kalemljenja, konverzija monomera u polimer), kao i kasnije na osnovu preliminarnih ispitivanja, tj. pojedinih praktičnih proba skrobljenja. Tako je, na primer, od kopolimera skroba i akrilamida odabran uzorak dobijen kalemljenjem uz inicijator BP (najveće vrednosti za: prinos hidrolize, prinos kalemljenja, procenat kalemljenja, procenat efikasnosti kalemljenja), od uzoraka skroba i akrilne kiseline (najveće vrednosti za: prinos hidrolize, prinos kalemljenja, procenat kalemljenja, procenat efikasnosti kalemljenja), odnosno HEMA (najveće vrednosti za: prinos hidrolize, prinos kalemljenja, procenat kalemljenja, procenat efikasnosti kalemljenja) uzeti su oni dobijeni uz inicijator AIBN i na kraju od jedinjenja skroba i metakrilne kiseline uzorak dobijen sintezom uz inicijator KP (najveće vrednosti za: prinos hidrolize, prinos kalemljenja, procenat kalemljenja, procenat efikasnosti kalemljenja).

Takođe, s obzirom da nije bilo značajnijih razlika u uticaju polazne vrste skroba na efekte obrade pređe, kao i zbog racionalizacije i uštede, odlučeno je da se eksperimenti procesa skrobljenja izvedu samo kopolimerima kukuruznog skroba. Eksperimenti sa krompirovim skrobom su izvedeni zbog provere efekata kalemljenja vinilnim monomerima, tj. provere rezultata nivoa i efikasnosti kalemljenja, koji su odlučujući za efikasno kasnije skrobljenje.

Skrobljene pamučne pređe poprimaju kompaktniji izgled i čvršći opip u poređenju sa neskrobljenim uzorcima. Od promena u svojstvima materijala, pored izgleda i opipa, najbitnije su promene u masi i prekidnim svojstvima, koje direktno govore o efektu skrobljenja. Proces treba voditi tako da određeni dobitak u masi, prati porast mehaničkih pokazatelja koji su najbitniji u narednom procesu koji sledi – procesu tkanja.

4.2.1. Stepenu skrobljenja pređa

Jedan od najvažnijih činioca u procesu skrobljenja, praćenje procesa nanošenja skrobne mase na osnovu, nekada je od većeg uticaja nego sam sastav receptura. Receptura za skrobljenje istovremeno determiniše i procenat skrobljenja.

U tabelama 28 i 29 prikazani su rezultati ispitivanja stepena skrobljenja pamučnih osnovinih pređa posle procesa skrobljenja. Ono što je očekivano i prvo što se da primetiti posle impregniranja različitim vrstama i koncentracijama sredstava za skrobljenje u postupku skrobljenja, jeste dobitak u masi usled nanošenja sredstva za skrobljenje na površini žica gde se deponuju aktivni agensi.

Kada se govori o stepenu skrobljenja ili nanošenja sredstva za skrobljenje na supstrat, obrade sa većom koncentracijom imaju veće vrednosti ovog parametra. Povećanjem koncentracije sredstva za skrobljenje očekivano raste i dobitak u masi uzorka pređe. Prisutno je proporcionalno povećanje nanosa sredstva za skrobljenje, počev od najmanje do najveće koncentracije. Nanos sredstva za skrobljenje od kopolimera je tek nešto veći od nanosa sredstva za skrobljenje od hidrolizovanog skroba iste koncentracije.

Nema većih razlika u vrednostima stepena skrobljenja posmatrano između primenjenih kopolimernih sredstava za skrobljenje. Može se reći da kopolimeri HS-AK i HS-AA pokazuju najveće vrednosti ovog parametra. Prisustvo CMC povećava tek neznatno nanos kopolimera na svim pređama, što govori o slabijem uticaju ovog dodatog jedinjenja na lepljivost, tj. adheziju sredstava za skrobljenje na pređi.

Grublja jedno- i dvožična pređa adsorbuju ili vezuju za sebe više sredstva za skrobljenje u svim slučajevima u odnosu na finije pređe iste žičnosti, što se povezuje sa većom zapreminom po obimu, rastresitijom strukturom (poroznost pređe) kao i manjim brojem zavoja. Takođe, ako se analizira koncentracija od 5% primenjenih kopolimernih sredstava za skrobljenje, koja je zajednička za jedno- i dvožične pređe, onda se konstatuje da dvožične pređe deponuju na sebi više sredstva za skrobljenje u odnosu na jednožične, što je opet normalno s obzirom na strukturne karakteristike.

Tabela 28. Stepen skrobljenja jednožičnih pređa

Oznaka	Stepen skrobljenja pređe, %	
	20tex	30tex
HS-5	4,0	4,9
HS-10	7,8	8,9
HS-15	13,8	15,6
HS-AA-5	4,9	6,3
HS-AA-10	8,9	10,3
HS-AA-15	15,2	18,1
HS-AK-5	5,0	6,4
HS-AK-10	9,1	10,5
HS-AK-15	16,1	18,2
HS-HEMA-5	4,6	6,1
HS-HEMA-10	8,2	10,1
HS-HEMA-15	14,9	17,2
HS-MK-5	4,8	6,2
HS-MK-10	8,8	10,3
HS-MK-15	14,8	17,0
HS-AA-10-CMC-2	9,2	10,8
HS-AK-10-CMC-2	9,4	11,1
HS-HEMA-10-CMC-2	8,3	10,1
HS-MK-10-CMC-2	8,9	10,5

Očekuje se da primenjena sredstava za skrobljenje najmanjih koncentracija prođu najdalje u strukturu – dubinu pređa, formiraju adhezivne slojeve povezujući vlakanca međusobno, dok primena viskoznijeg a time i rastvora kopolimera sa većom koncentracijom smanjuje unutrašnje prisustvo a povećava površinski nanos [109-113]. Takođe, očekivano je da dodatak CMC, koja ima manju molarnu masu, uslovi veći sadržaj u unutrašnjost pređa kod primenjenih većih koncentracija kopolimera, mada treba uzeti u obzir i interakcije kopolimera i CMC koji se zajedno nalaze u rastvoru, sterne smetnje i sl. [111].

Interesantan je još jedan detalj, naime nađeno je da se u primenjenom procesu skrobljenja javlja istežanje pređa (0,8 do 2,5%), što je u suštini rezultirajuća vrednost između ukupnog istežanja i skupljanja pređe tokom odvijanja ovog procesa u celini. Na svim savremenijim mašinama za skrobljenje istežanje se reguliše odnosom izlazne i ulazne brzine osnove. Pri tome se kontroliše i reguliše zatezanje žica u pojedinim zonama mašine kako bi se izbegle nepotrebne promene svojstva pređe.

U konkretnom slučaju nije rađeno naknadno voskiranje pređa, kao dodatnog procesa, zbog racionalizacije i uštede ali i poznatih činjenica da pređa voskirana jednom ili više puta pokazuje niže izlazno zatezanje od nevoskirane pređe, kao i činjenice da se javlja smanjenje otpornosti na habanje, što je opet veoma bitno kod procesa tkanja [112]. Inače, odustalo se od dodatka masnoća u recepturi za skrobljenje s obzirom da one deluje nepovoljno, smanjujući adhezivnost skrobnih sredstava prema tekstilnom materijalu, te maskirajući doprinos kopolimera.

Tabela 29 sa rezultatima stepena skrobljenja za dvožične pređe donosi činjenice koje važe i za jednožične pređe, dakle veće koncentracije uslovljavaju veće vrednosti stepena skrobljenja, grublja pređa zadržava više sredstva za skrobljenje dok kopolimeri sa AA i AK imaju najveće vrednosti ovog parametra za obe vrste dvožičnih pređa. Prisustvo CMC daje nešto bolje vrednosti za stepen skrobljenja dvožičnih pređa.

Dakle, konkretne recepture za skrobljenje sadrže strukturno modifikovana sredstva a detaljno usklađene kombinacije tih sredstava za skrobljenje daju skrobne filmove elastične na savijanje, tj. s malom površinskom tvrdoćom i velikom moći lepljenja.

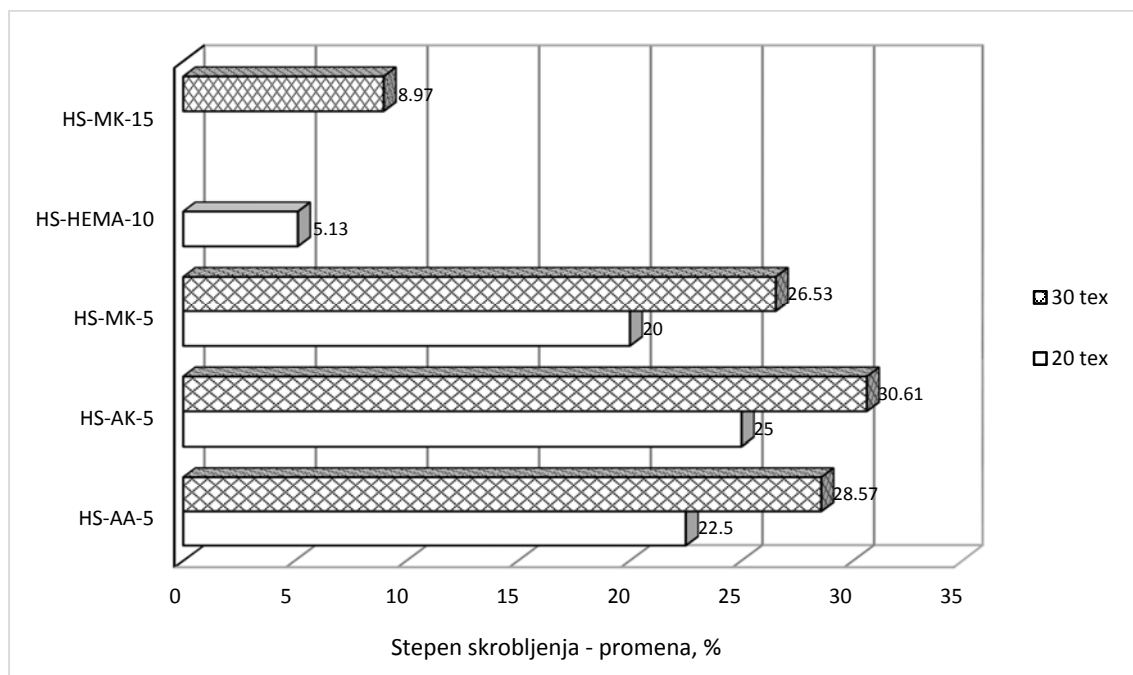
Rezultati ekstremnih vrednosti (minimalnih i maksimalnih odstupanja) promene stepena skrobljenja jedno- i dvožičnih pređa prikazani su histogramima na slikama 58 do 61. Ekstremni podaci se odnose na obrade koje su sa najvišim ili najnižim brojnim vrednostima u odnosu na ispitivani parametar, u ovom slučaju, stepen skrobljenja nemodifikovanim proizvodom, HS. Sa slike 58 primećuje se da sve obrade nose (+) predznak, tj. sve obrade imaju generalno veće vrednosti za stepen skrobljenja u odnosu na HS proizvod. Najveće promene su zabeležene kod HS-AK-5 (20tex), 25% i HS-AK-5 (30tex), 30,61%; najmanje – najslabije promene daju obrade HS-HEMA-10 (20tex), 5,13% i HS-MK-15 (30tex), 8,97%.

Tabela 29. Stepen skrobljenja dvožičnih pređa

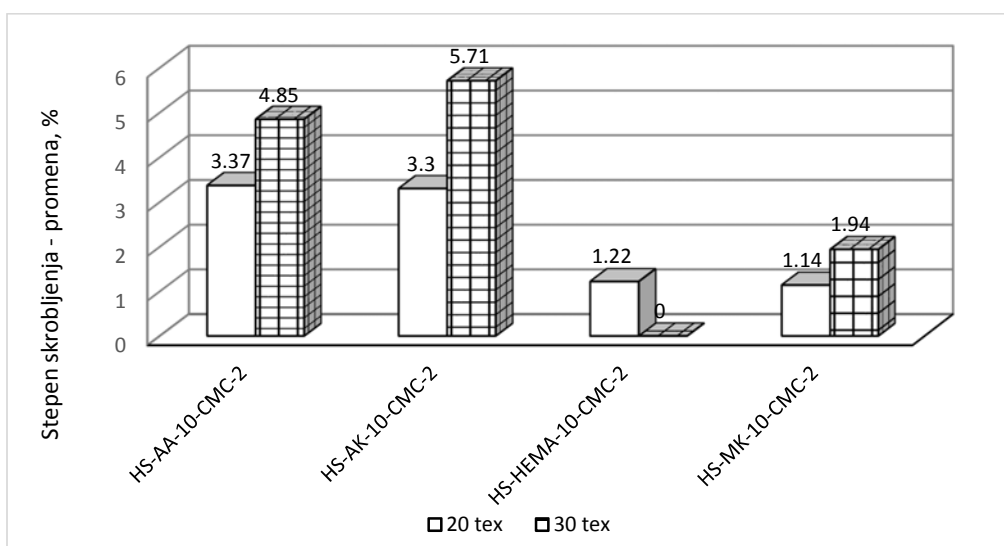
Oznaka	Stepen skrobljenja pređe, %	
	20×2tex	30×2tex
HS-1	0,9	1,1
HS-3	2,2	2,6
HS-5	4,0	4,2
HS-AA-1	1,1	1,1
HS-AA-3	3,0	3,1
HS-AA-5	5,2	6,5
HS-AK-1	1,2	1,4
HS-AK-3	3,2	3,6
HS-AK-5	5,3	6,7
HS-HEMA-1	1,0	1,1
HS-HEMA-3	2,5	2,9
HS-HEMA-5	4,8	6,3
HS-MK-1	1,0	1,2
HS-MK-3	2,8	3,0
HS-MK-5	4,9	6,5
HS-AA-3-CMC-2	3,4	3,5
HS-AK-3-CMC-2	3,5	3,9
HS-HEMA-3-CMC-2	2,6	3,0
HS-MK-3-CMC-2	2,8	3,2

Kada se pogledaju svi rezultati obrada sa dodatim CMC u odnosu na obrade bez ovog dodatka, značajnije promene stepena skrobljenja se beleže kod obrada HS-AK-10-CMC-2 (5,71%) i HS-HEMA-10-CMC-2 (0%) za pređu finoće 30tex i obrade HS-AA-10-CMC-2 (3,37%) i HS-MK-10-CMC-2 (1,14%) za pređu finoće 20tex, sl. 59.

Interesatna je obrada kopolimerom sa HEMA, koji u prisustvu CMC, dozvoljava samo neznatnu promenu stepena skrobljenja u odnosu na skrobljenje bez niskomolekularnog dodatka, 1,22% kod finije i 0% kod grublje jednožične pređe.



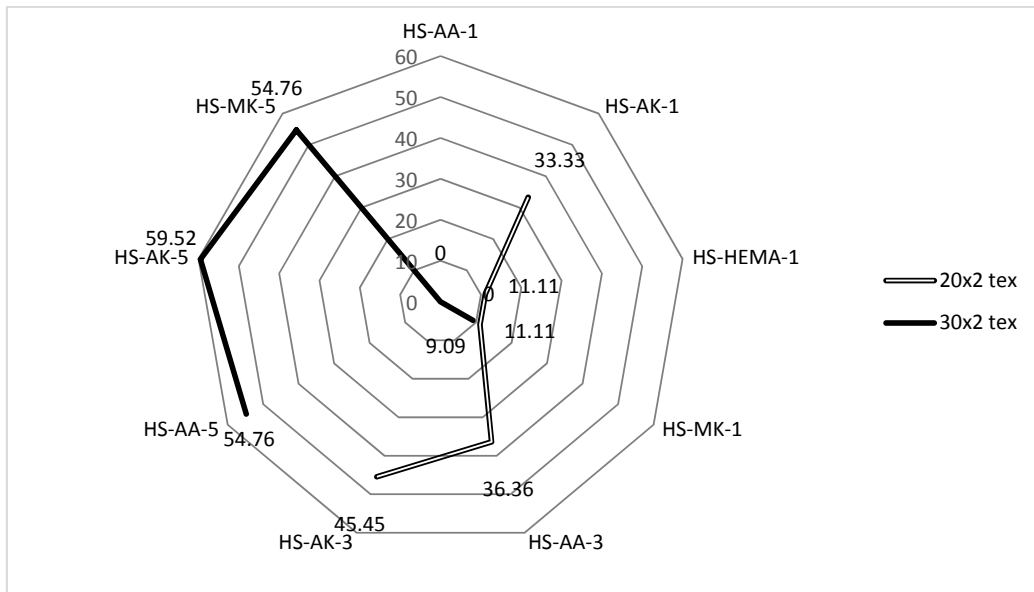
Slika 58. Ekstremne promene stepena skrobljenja jednožičnih pređa (HS-Monomer-Koncentracija) u odnosu na sredstvo za skrobljenje HS



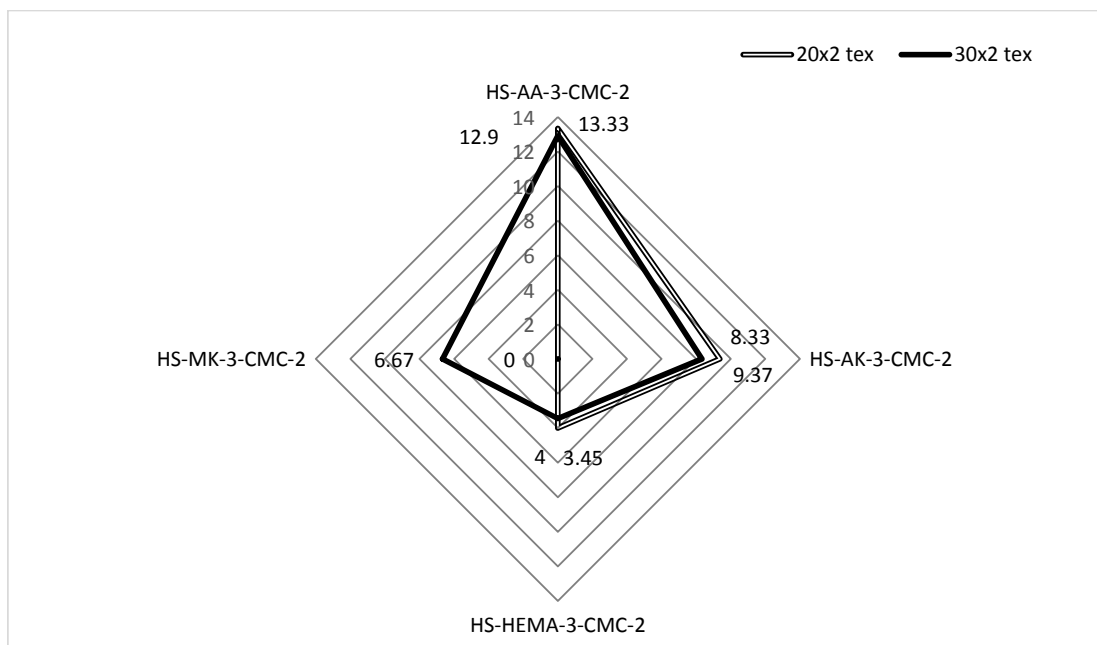
Slika 59. Promene stepena skrobljenja jednožičnih pređa (HS-Monomer-10-CMC-2) u odnosu na obrade bez CMC (HS-Monomer-10)

Kod dvožičnih pređa, sl. 60, sa ekstremnim vrednostima se ističu obrade HS-AK-5, 59,52% i HS-AA-1, 0%, HS-HEMA-1, 0% za pređu 30×2tex i HS-AK-3, 45,45% i HS-MK(HEMA)-1, 11,11% za pređu 20×2tex.

Kada su u pitanju sve obrade uz dodatak CMC, sl. 61, onda tu dominiraju recepture HS-AA-3-CMC-2, 13,33% i HS-MK-3-CMC-2, 0% za pređu finoće 20×2tex, kao i obrade HS-AA-3-CMC-2, 12,9% i HS-HEMA-3-CMC-2, 3,45% za pređu finoće 30×2tex.



Slika 60. Ekstremne promene (%) stepen skrobljenja dvožičnih pređa (HS-Monomer-Koncentracija) u odnosu na sredstvo za skrobljenje HS



Slika 61. Promene (%) stepena skrobljenja dvožičnih pređa (HS-Monomer-3-CMC-2) u odnosu na obrade bez CMC (HS-Monomer-3)

Jednosmerna *Anova* analiza stepena skrobljenja, S_d , jedno- i dvožičnih pređa, posle obrade setom rastvora modifikovanih proizvoda (19 uzoraka), interpretira rezultate, počev od tabele 30 pa do tabel 34. Radi se o upoređivanju srednjih vrednosti S_d (3 merenja), svih upotrebljenih jedinjenja (hidrolizovani skrob, kalemljeni proizvodi i kombinacije sa CMC) za svaku finoću pređe.

Tabela 30 predstavlja rezultate deskriptivne statistike za 4 grupe uzoraka: broj uzoraka, sredina, standardna devijacija i greška srednjih vrednosti.

Tabela 30. Deskriptivna statistika *Anova* analize stepena skrobljenja (S_d)

S_d	Broj merenja	Sredina	Standardna devijacija	Standardna greška sredine
20tex	19	9,3	3,92	0,90
30tex	19	10,97	4,30	0,99
20×2tex	19	2,91	1,47	0,34
30×2tex	19	3,41	1,91	0,44

U tabeli 31 dati su rezultati jednostrane *Anova* analize za 4 grupe ispitivanih uzoraka. S obzirom da je izračunata F -vrednost, $F=32,07$ veća od F granične tablične vrednosti za izabrani nivo značajnosti i dva stepena slobode ($F_{tab.}=2,73$), odbacuje se nulta hipoteza i sa sigurnošću većom od 95% tvrdi se da postoji statistički značajna razlika između međugrupnog i unutargrupnog varijabiliteta. Drugim rečima, četiri grupe stepena skrobljenja različitih pređa setom modifikovanih proizvoda se međusobno razlikuju, što se dovodi u vezu sa ranije iznetom analizom uticaja strukturnih parametara pređe na prijem – nanos sredstva za skrobljenje na površini i u međuprostore.

Nivo značajnosti $Prob>F$ ima vrednost $2,83 \times 10^{-13}$, što je značajno manje od nivoa 0,05, pa se zaključuje da se bar jedna sredina značajno razlikuje od drugih.

Tabela 31. Rezultati jednostrane Anova analize stepena skrobljenja

	Stepen slobode	Suma kvadrata	Sredina kvadrata	F vrednost	Nivo značajnosti
Model	3	953,17	317,72	32,07	2,83E-13

Rezultati *Scheffe* testa, tab. 32, pružaju informacije između kojih grupa postoji razlika. Rezultati stepena skrobljenja pređa 20×2 i 20tex, 20×2 i 30tex, 30×2 i 20tex i 30×2 i 30tex se značajno razlikuju što se ne može reći za rezultate između stepena skrobljenja jednožičnih 30 i 20tex ili dvožičnih pređa 30×2 i 20×2tex.

Potvrđuje se činjenica da, između srednjih vrednosti grupa stepena skrobljenja jednožičnih pređa kao i posmatranih srednjih vrednosti između dvožičnih pređa, ne postoji značajna statistička veza što se ne može reći za srednje vrednosti stepena skrobljenja između grupa bilo kojih kombinacija jedno- i dvožičnih pređa. Dakle, nezavisno o kojim modifikovanim proizvodima se radi, tj. stepenima skrobljenja, posle njihovog nanošenja na pređe postoji jasna statistička veza koja odvaja kombinacije od samo jedno- ili dvožičnih pređa. Prema rezultatima tabele 32, *F* vrednosti manje od 1 kod kombinacija stepena skrobljenja 30 i 20tex ili 30×2 i 20×2tex, dokazuju da su grupe međusobno veoma slične, te da uzorci verovatno pripadaju jednoj istoj populaciji, tj. skupu. S druge strane, značajno velike vrednosti *F* broja za kombinacije stepena skrobljenja bilo kojih jedno- i dvožičnih predstavljaju verovatnoću da su grupe različite i pripadaju različitim populacijama.

Levene test sa podacima u tabeli 33, testira jednakosti varijabli za više od 2 grupe i baziran je na *F* distribuciji. Prema rezultatima, nivo značajnosti $Prob>F=0,0013$, dakle vrednost je manja od nivoa 0,05, što potvrđuje činjenicu da se srednje vrednosti značajno međusobno razlikuju.

Tabela 32. Poređenje sredina stepena skrobljenja Anova analize preko Scheffe testa

S_d	Razlika sredina	Standardna greška sredine	F vrednost	Verovatnoća	Opseg intervala	Donja granica poverenja	Gornja granica poverenja
30tex 20tex	1,68	1,02	0,90	0,44	0	-1,24	4,60
20×2tex 20tex	-6,38	1,02	13,03	6,92E-07	1	-9,31	-3,46
20×2tex 30tex	-8,06	1,02	20,78	8,39E-10	1	-10,99	-5,14
30×2tex 20tex	-5,88	1,02	11,06	4,66E-06	1	-8,81	-2,96
30×2tex 30tex	-7,56	1,02	18,28	6,41E-09	1	-10,49	-4,64
30×2tex 20×2tex	0,50	1,02	0,080	0,97	0	-2,42	3,42

Tabela 33. Levene test za jednosmernu Anova analizu stepena skrobljenja različitih pređa

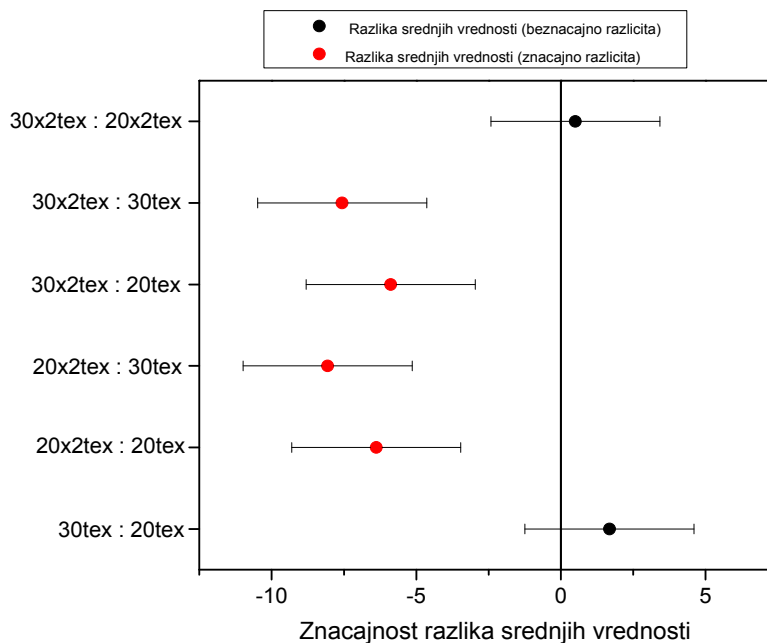
	Stepen slobode	Suma kvadrata	Sredina kvadrata	F vrednost	Nivo značajnosti
Model	3	65,45	21,82	5,80	0,0013

Test snage jednosmerne *Anova* svojim rezultatima, tabela 34, daje šansu detektovanju, kao statistički značajnog, određenog realnog efekta stepena skrobljenja setom modifikovanih proizvoda, preko ponašanja – delovanja na četiri različite pređe. U ovom slučaju stvarna i hipotetička snaga imaju najviše moguće vrednosti (1) što govori u prilog već pomenutih zaključaka da postoje realne razlike između grupa stepena skrobljenja različitih pređa.

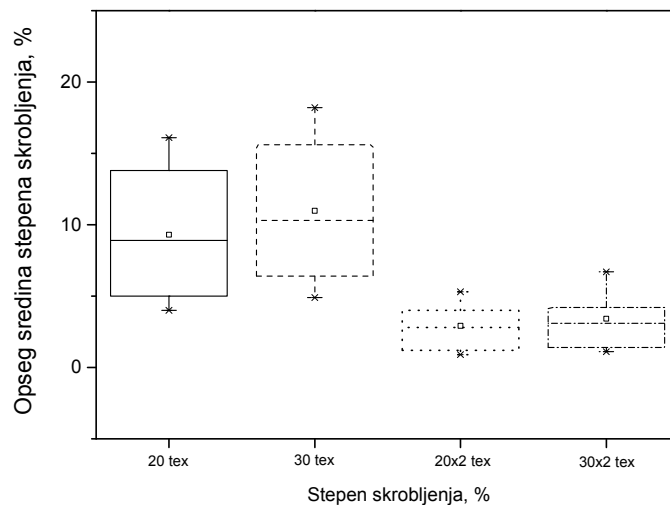
Tabela 34. Snaga testa jednosmerne Anova analize stepena skrobljenja različitih pređa

	Nivo značajnosti	Izračunata veličina uzorka za predloženu snagu	Izračunata snaga za navedenu veličinu uzorka
Stvarna snaga	0,05	76	1
Hipotetička snaga	0,05	50	1
Hipotetička snaga	0,05	100	1
Hipotetička snaga	0,05	200	1

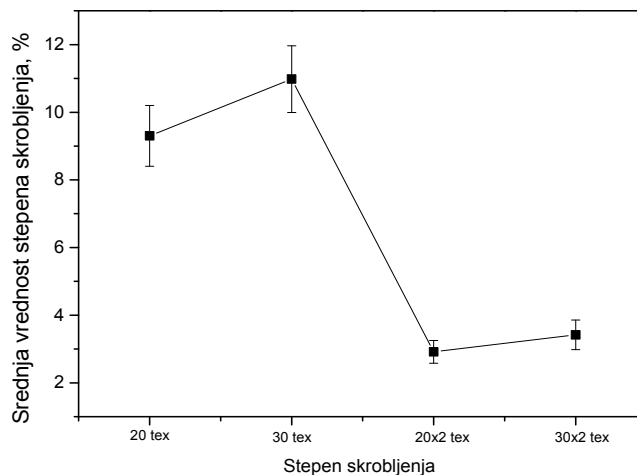
Dijagrami na slikama od 62 do 64 vizuelno predstavljaju rezultate jednosmerne *Anova* analize stepena skrobljenja različitih pređa setom modifikovanih sredstva za skrobljenje, kojima se potvrđuju napred iznete pretpostavke i tvrđenja.



Slika 62. Poređenje srednjih vrednosti varijable "Stepen skrobljenja" korišćenjem Scheffé testa



Slika 63. Opseg srednjih vrednosti varijable "Stepen skrobljenja" za različite pređe



Slika 64. Standardna greška srednjih vrednosti varijable "Stepen skrobljenja" za različite pređe

U nastavku statističke obrade podataka u procesu skrobljenja izvršena je analiza i primena višestruke linearne regresije (*Multiple linear regression*), koja proučava vezu između nekoliko prediktorskih (nezavisnih) varijabli i kriterijumske (zavisne) varijable i/ili predikciju (predviđanje) vrednosti zavisne varijable na osnovu jedne ili više prediktorskih varijabli. Radi se o proširenju proste linearne regresije u kojoj sada postoji više nezavisnih promenljivih. Koristi se za analizu efekata više od jedne nezavisne promenljive na zavisnu promenljivu y [114, 115].

U konkretnom slučaju, zavisna varijabla je stepen skrobljenja HEMA, kao varijabla od primarnog interesa, s obzirom na rezultate. Nezavisne varijable u istom slučaju, broj zavoja, finoća pređe, koncentracija sredstva za skrobljenje, indeks maljavosti, viskozitet, koriste se za objašnjenje varijabiliteta zavisne varijable – stepena skrobljenja, drugim rečima, to su varijable na osnovu kojih se želi opisati i/ili predvideti rezultati varijable – stepen skrobljenja.

U tabelama 35–37 prikazani su podaci ove vrste analize, počev od primenjenih parametara i njihovih koeficijenata, preko osnovnih statističkih podata o uspešnosti opisa zavisnosti pa do *Anova* analize, tj. analize varijansi.

Prema tabeli 35, jednačina zavisnosti zavisne od nezavisnih varijabli, regresijska jednačina, može biti predstavljena kao:

$$\text{Stepen skrobljenja} = 2,73238 - 0,00392 \times \text{Broj zavoja} - 0,0295 \times \text{Finoća pređe} + 1,12326 \times \text{Konc. sredstva za skrobljenje} + 0,0916 \times \text{Indeks maljavosti (8mm)} - 0,0013 \times \text{Viskozitet}$$

Ova jednačina se može iskoristiti u predviđanju, na primer neka se razmotri predviđanje vrednosti varijable stepen skrobljenja za proizvod HEMA, 5% i pređu finoće 20tex:

$$\text{Stepen skrobljenja} = 2,73238 - 0,00392 \times 905 - 0,0295 \times 20 + 1,12326 \times 5 + 0,0916 \times 5 - 0,0013 \times 60$$

$$\text{Stepen skrobljenja (predviđena vrednost)} = 4,59\%$$

$$\text{Stepen skrobljenja (izmerena vrednost)} = 4,60\%$$

Dakle, jednožična skrobljena pređa, koja ima sledeće vrednosti prediktorskih varijabli, *Broj zavoja*=905; *Finoća pređe*=20; *Konc. sredstva za skrobljenje*=5; *Indeks maljavosti (8 mm)*=5 i *Viskozitet*=60; sa verovatnoćom $R=0,95$, imaće vrednost varijable *Stepen skrobljenja* od 4,59. Praktično, svaka (Kof. determinacije=0,98) vrednost varijable *Stepen skrobljenja* može biti opisana ovim modelom.

Još nešto vezano za koeficijente regresijske jednačine:

- Za svako jedinično povećanje *Broja zavoja*, pri konstantnim ostalim nezavisnim varijablama, *Stepen skrobljenja* se smanji za 0,00392%.
- Za svaki tex povećanja *Finoće pređe*, pri konstantnim ostalim nezavisnim varijablama, *Stepen skrobljenja* se smanji za 0,0295%.
- Za svaki stepen povećanja *Konc. sredstva za skrobljenje*, pri konstantnim ostalim nezavisnim varijablama, *Stepen skrobljenja* se poveća za 1,12326%.

- Za svako novo štrčeće vlakno na zoni 8 mm *Indeksa maljavosti*, pri konstantnim ostalim nezavisnim varijablama, *Stepen skrobljenja* se povećava za 0,0916%.
- Za svaki stepen povećanja *Viskoziteta*, pri konstantnim ostalim nezavisnim varijablama, *Stepen skrobljenja* se smanji za 0,0013%.

Tabela 35 pokazuje da jedino varijabla *Konc. sredstva za skrobljenje* doprinosi modelu u odnosu na sve ostale što se i potvrđuje statistički značajnom podrškom ($Prob>|t|=0 < 0,05$), pa je zbog toga samo ta varijabla važna za dobro predviđanje. Dakle, modelu najviše doprinosi varijabla *Konc. sredstva za skrobljenje*, a zatim po jačini koeficijenata slede *Broj zavoja*, *Finoća pređe*, *Indeks maljavosti* i na kraju *Viskozitet*.

Tabela 35. Vrednosti koeficijenata regresionog modela "Stepen skrobljenja"

	Vrednost	Standardna greška	t vrednost	Verovatnoća, nulta hipoteza t-testa je tačna	Donja granica poverenja, 95%	Gornja granica poverenja, 95%
Odsečak	2,73238	3,58	0,762	0,451	-4,549	10,014
Broj zavoja	-0,00392	0,0034	-1,161	0,253	-0,011	0,003
Finoća pređe	-0,0295	0,0575	-0,513	0,611	-0,146	0,087
Konc. sredstva za skrobljenje, %	1,12326	0,0549	20,444	0	1,012	1,235
Indeks maljavosti, 8mm	0,00916	0,0202	0,453	0,653	-0,032	0,050
Viskozitet	-0,0013	0,0128	-0,101	0,920	-0,027	0,025

Tabela 36 determiniše bitnije parametre koji govore o uspešnosti regresionog modela za proces skrobljenja. Visoke vrednosti koeficijenata korelacije i determinacije potvrđuju činjenicu da se ovim modelom može uspešno opisati proces skrobljenja pređa, preko stepena skrobljenja, kao važnijeg faktora u ovom procesu.

Tabela 36. Parametri uspešnosti regresionog modela stepena skrobljenja

	Stepen skrobljenja
Broj merenja	40
Stepen slobode	34
Suma kvadrata reziduala	25,51
Koeficijent korelacije	0,988
Koeficijent determinacije	0,976
Korigovani koeficijent determinacije	0,972
Procena standardne devijacije	0,866

Analiza varijansi za višestruku regresiju, tabela 37, govori prvenstveno o tome koliko dobro (da li bolje od slučaja) regresioni model predviđa kriterijum. Ova tabela ističe statistički značajnu F -vrednost ($Prob>F=0 < 0,05$), upotreba ovog modela je bolja od pogađanja srednje vrednosti, tj. prediktori *Viskozitet*, *Konc. sredstva za skrobljenje*, *Indeks maljavosti*, *Finoća pređe* i *Broj zavoja* uzrokuju najmanje 95% varijanse varijable *Stepen skrobljenja*. Dakle, postoji statistički značajna linearna povezanost ključne varijable i njenih prediktora.

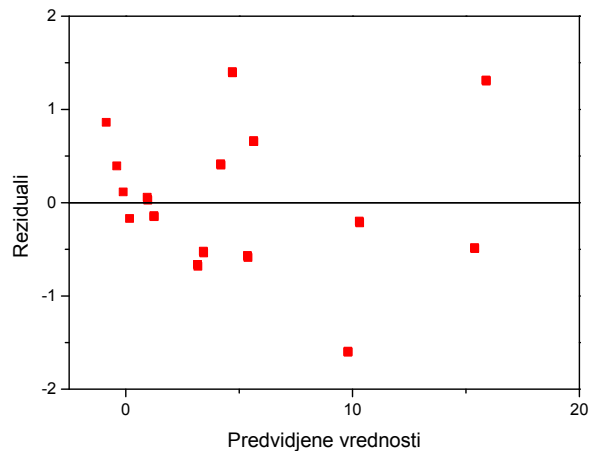
Tabela 37. Anova za višestruku regresiju stepena skrobljenja

	Stepen slobode	Suma kvadrata	Sredina kvadrata	F vrednost	Nivo značajnosti
Model	5	1020,48	204,09	272,00	0

Slike 65 do 67 daju predviđanja zavisnosti y od x , odnosno zavisnosti za rezidualne, radi se o dijagramima standardizovanih reziduala u odnosu na modelovane vrednosti. Kada pretpostavke zadovoljavaju, reziduali variraju oko nule, bez većeg širenja. Inače, rezidualna odstupanja su razlike između empirijskih i regresijskih vrednosti zavisne varijable. Kako reziduali predstavljaju onaj deo varijabilnosti koji nije moguće objasniti modelom, moraju se pažljivo proveriti jer oni odražavaju ispunjavanje pretpostavki modela.

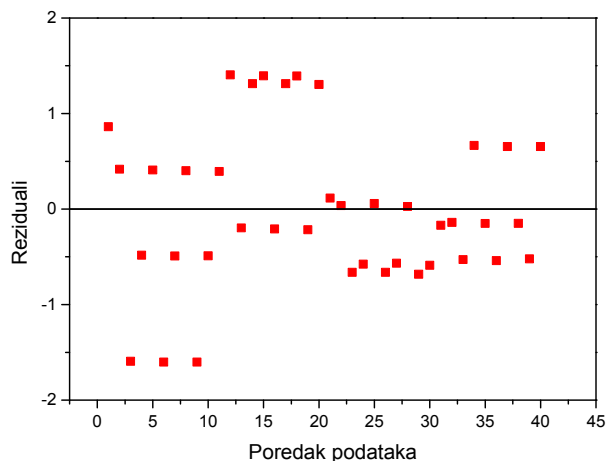
Praktično, rezidualna analiza predstavlja izračunavanje razlika između dobijenih vrednosti y i izračunatih (iz jednačine) vrednosti y . Posle procene parametara, reziduali dobijeni poređenjem dve matrice varijansa/kovarijansa treba da budu mali (konkretan slučaj) i da se kreću oko 0, što znači da model dobro procenjuje parametre.

Različite vrste rezidualnih grafika se koriste za proveru valjanosti pretpostavki i pružaju informacije o tome kako da se poboljša model. Na primer, sl. 65 tačkasti grafik reziduala će biti neuređen ako je regresija dobra. Rezidual ne bi trebalo da pokaže nikakav trend, jer on ukazuje da reziduali nisu bili nezavisni.



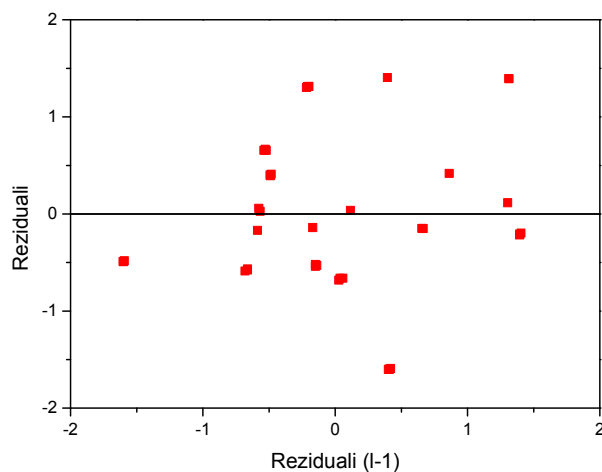
Slika 65. Analiza reziduala u odnosu na predviđene vrednosti varijable "Stepen skrobljenja"

Dijagram na sl. 66 može da se koristi za proveru *drift* varijanse (varijansa pomeraja – zanošenje) tokom eksperimentalnog procesa, kada su podaci vremenski poredani. Ako se ostaci nasumično distribuiraju oko nule, to znači da nema *drift*-a u procesu.



Slika 66. Analiza reziduala u odnosu na poredak podataka predviđene varijable "Stepen skrobljenja"

Slika 67 predstavlja dijagram, konstruisan crtanjem reziduala (i) u odnosu na rezidualne ($i-1$). Koristan je za ispitivanje zavisnosti pojnova (izraza) greške. Svaki neslučajni obrazac u grafiku sugerira da odstupanje nije slučajno. Ako su podaci koji se analiziraju vremenska serija podataka (podaci evidentirani sekvencijalno), ovaj dijagram će odražavati korelaciju između pojma greške i vremena. Fluktuirajući obrasci oko nule će ukazati da je greška zavisna.



Slika 67. Analiza reziduala za proveru nezavisnosti greške predviđene varijable "Stepen skrobljenja"

4.2.2. Fizičko–mehanička svojstva pređa

Najbitnija svojstva osnovnih žica, koja se ispituju posle skrobljenja, jesu dinamometarske vrednosti prekidne jačine i prekidnog izduženja, ravnomernost, te otpornost na habanje, odnosno trenje. Bitna je i površinska glatkoća žica, kao i ravnomernost, one utiču na smanjenje trenja čime se održavaju zadovoljavajuća jačina i istegljivost žica u procesu tkanja. Otpornost na trenje jedno je od temeljnih svojstava osnovnih žica nakon skrobljenja. Ispitivanjem trenja skrobljenih osnovnih žica, dobija se podatak koji je važan za tkanje, pa se može predvideti broj prekida u tkanju, odnosno iskorišćenje tkačkog razboja.

4.2.2.1. Neravnomernost

Kada se govori o neravnomernosti ili još bolje ravnomernosti pređe, onda treba istaći da se ovaj parametar odnosi na izgled pređe i obično se izražava [116–118]:

- brojem zadebljanih i stanjenih mesta određenih dimenzija po jedinici dužine pređe ili po jedinici mase pređe,
- brojem nopa po jedinici mase ili po jedinici dužine pređe,
- koeficijentom varijacije finoće,
- standardizovanim etalonima,
- drugim karakteristikama, po izboru.

Rezultati ispitivanja neravnomernosti, tabele 38–41 pokazuju da posle skrobljenja osnova postaje nešto ravnomernija po debljini, što je posledica uticaja nanosa skrobne mase kada se "popravljaju" različiti deformiteti po dužini pređe. Ispitivanje ravnomernosti finoće (debljine) predstavlja fundamentalni značaj, jer od nje zavise svi ostali parametri kvaliteta ne samo pređe, već i finalnih proizvoda. Pređa je u pogledu finoće ravnomerna, ako joj je masa stalna na istim dužinskim jedinicama.

Neravnomernost pređe izražena preko CV% (koeficijent varijacije mase pređe) za skrobljenu jednožičnu pređu finoće 20tex kreće se u granicama od 6,1 do 15,3%, za pređu od 30tex od 10 do 16,3%, za dvožičnu pređu od 20×2tex od 8,9 do 10,8%, dok za pređu finoće 30×2tex ovaj parametar ide od 8,8 do 10,5%. Očekivano, sa povećanjem koncentracije sredstva za skrobljenje, neravnomernost pređa uglavnom opada, broj tankih i debelih mesta, kao i broj nopa na pređi takođe se smanjuje u poređenju sa neskrobljenom pređom. Nešto veću neravnomernost pokazuju jednožične pređe u poređenju sa dvožičnim pređama dobijenim upređanjem pomenutih jednožičnih. Tako na primer, kod sirove pređe finoće 20tex: CV%=14,4, tanka mesta=11, debela mesta=95 i nope=208; ili kod sirove dvožične pređe 20×2tex: CV%=10,8, tanka mesta=5, debela mesta=20 i nope=40. Sličan odnos je i kod skrobljenih pređa ostalih finoća i žičnosti.

Kada se posmatraju uticaji vrste kalemljenih sredstava za skrobljenje, odnosno, uticaj kalemljenih vinilnih monomera ili pak uticaj CMC, onda treba istaći da kod jednožičnih pređa sredstva za skrobljenje sa AK i AA kalemljenim monomerima nešto povoljnije utiču na ravnomernosti (npr. u odnosu na neskrobljeni uzorak, obrada sa HS-AA ima broj tankih mesta manji za 63,6%; obrada sa HS-AK ima broj tankih mesta manji za 54,5%; obrada sa HS-HEMA

ima broj tankih mesta manji za 36,4%; obrada sa HS-MK ima broj tankih mesta manji za 27,3%) dok prisustvo karboksimetil celuloze smeta ispitivanim parametrima neravnomernosti, tj. oni se pogoršavaju, ali su zato nešto bolji kod kopolimera sa monomerima HEMA i MK (npr. u odnosu na neskrobljeni uzorak, obrada sa HS-AA-10-CMC-2 ima broj tankih mesta manji za 9,1%; obrade sa HS-AK-10-CMC-2 i HS-HEMA-10-CMC-2 imaju broj tankih mesta manji za 18,2%; obrada sa HS-MK-10-CMC-2 ima broj tankih mesta manji za 27,3%). Dakle, prisustvo CMC smeta povoljnom razmeštaju pojedinih kopolimernih makromolekula na površini i unutrašnjost pređe uslovljavajući nešto lošija svojstva ravnomernosti.

Tabela 38. Uticaj skrobljenja na promenu ravnomernosti pređe finoće 20tex

Oznaka	Parametri neravnomernosti			
	CV %	Tanka mesta (-50%)	Debela mesta (+50%)	Nope (+200%)
Neskrobljena pređa	14,4	11	95	208
HS-5	15,3	8	36	65
HS-10	10,5	4	23	40
HS-15	10,2	4	15	30
HS-AA-5	9,3	7	31	56
HS-AA-10	9,0	6	19	33
HS-AA-15	8,1	4	15	25
HS-AK-5	8,2	8	39	60
HS-AK-10	6,5	9	25	40
HS-AK-15	6,1	5	20	36
HS-HEMA-5	9,3	10	40	60
HS-HEMA-10	9,5	9	27	41
HS-HEMA-15	9,4	7	22	30
HS-MK-5	10,5	8	38	65
HS-MK-10	11,0	9	25	39
HS-MK-15	9,2	8	21	32
HS-AA-10-CMC-2	9,2	10	20	30
HS-AK-10-CMC-2	7,0	9	27	36
HS-HEMA-10-CMC-2	9,3	9	25	40
HS-MK-10-CMC-2	10,5	8	23	39

Tabela 39. Uticaj skrobljenja na promenu ravnomernosti pređe finoće 30tex

Oznaka	Parametri neravnomernosti			
	CV %	Tanka mesta (-50%)	Debela mesta (+50%)	Nope (+200%)
Neskrobljena pređa	16,3	41	212	236
HS-5	13,4	30	95	105
HS-10	10,0	16	45	88
HS-15	10,3	12	40	65
HS-AA-5	12,0	22	78	90
HS-AA-10	11,2	15	43	70
HS-AA-15	10,5	10	30	52
HS-AK-5	11,8	25	80	98
HS-AK-10	11,0	18	49	75
HS-AK-15	10,2	13	39	56
HS-HEMA-5	12,9	27	82	101
HS-HEMA-10	12,6	19	50	76
HS-HEMA-15	11,9	15	37	56
HS-MK-5	12,1	29	85	100
HS-MK-10	11,8	20	50	77
HS-MK-15	11,1	17	40	59
HS-AA-10-CMC-2	11,6	16	45	72
HS-AK-10-CMC-2	11,4	19	50	75
HS-HEMA-10-CMC-2	11,0	17	48	72
HS-MK-10-CMC-2	11,5	19	50	74

Kod pređe 20×2tex identična je situacija, s tim da prisustvo CMC ne utiče tako nepovoljno na parametre neravnomernosti, dok je kod pređe 30×2tex uticaj, generalno neznan, tj. rezultati su ujednačeni i veoma slični. Vrednosti za tanka i debela mesta kao i nope, kod dvožičnih pređa, u većini slučajeva dostižu niže ali dovoljne vrednosti s obzirom da se radi o daleko nižim koncentracijama.

Tabela 40. Uticaj skrobljenja na promenu ravnomernosti pređe finoće 20×2tex

Oznaka	Parametri neravnomernosti			
	CV %	Tanka mesta (-50%)	Debela mesta (+50%)	Nope (+200%)
Neskrobljena pređa	10,8	5	20	40
HS-1	10,7	5	15	33
HS-3	9,7	3	13	30
HS-5	8,9	3	12	32
HS-AA-1	10,6	3	15	27
HS-AA-3	9,7	3	9	18
HS-AA-5	9,5	2	8	12
HS-AK-1	10,1	4	14	28
HS-AK-3	9,4	3	12	25
HS-AK-5	8,9	2	9	15
HS-HEMA-1	10,8	4	14	30
HS-HEMA-3	9,5	3	10	24
HS-HEMA-5	9,3	2	10	19
HS-MK-1	10,3	4	16	25
HS-MK-3	8,9	4	14	20
HS-MK-5	10,0	2	10	16
HS-AA-3-CMC-2	9,8	4	10	16
HS-AK-3-CMC-2	9,1	3	11	25
HS-HEMA-3-CMC-2	9,4	4	9	22
HS-MK-3-CMC-2	9,0	3	15	20

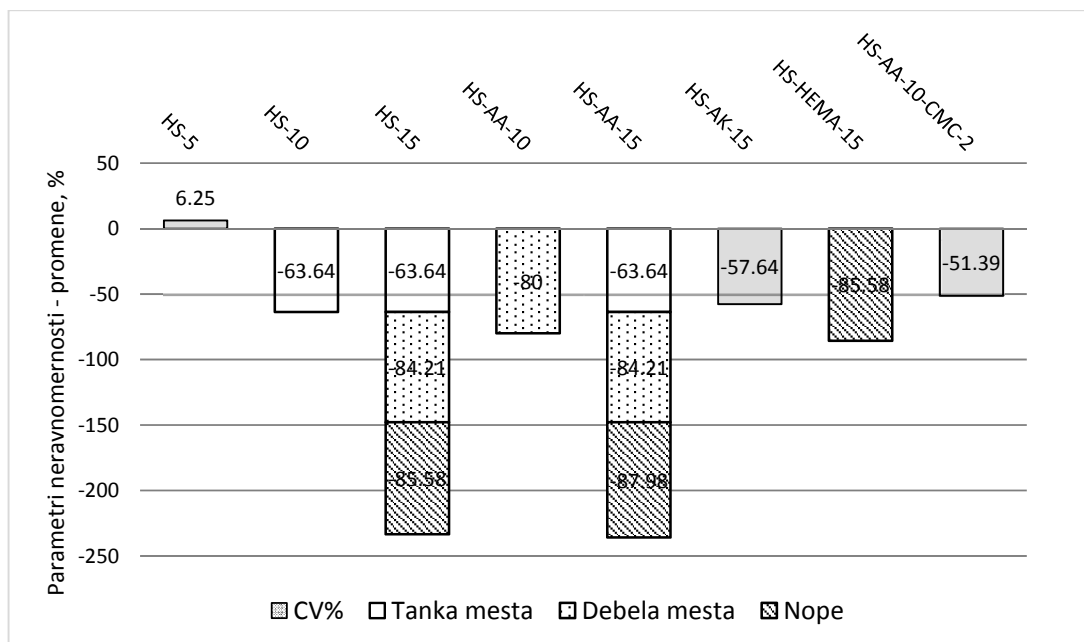
Tabela 41. Uticaj skrobljenja na promenu ravnomernosti pređe finoće 30×2tex

Oznaka	Parametri neravnomernosti			
	CV %	Tanka mesta (-50%)	Debela mesta (+50%)	Nope (+200%)
Neskrobljena pređa	9,4	8	35	63
HS-1	9,4	7	33	55
HS-3	10,5	7	30	50
HS-5	9,4	5	22	40
HS-AA-1	9,9	6	25	45
HS-AA-3	9,0	5	19	40
HS-AA-5	8,9	3	17	30
HS-AK-1	9,2	6	26	50
HS-AK-3	8,9	5	20	40
HS-AK-5	8,9	4	15	33
HS-HEMA-1	10,4	6	30	52
HS-HEMA-3	9,8	5	24	45
HS-HEMA-5	8,8	5	19	40
HS-MK-1	9,5	6	29	56
HS-MK-3	9,5	6	27	51
HS-MK-5	9,4	5	20	42
HS-AA-3-CMC-2	8,8	5	18	38
HS-AK-3-CMC-2	8,9	4	18	36
HS-HEMA-3-CMC-2	9,6	4	22	42
HS-MK-3-CMC-2	9,5	5	20	47

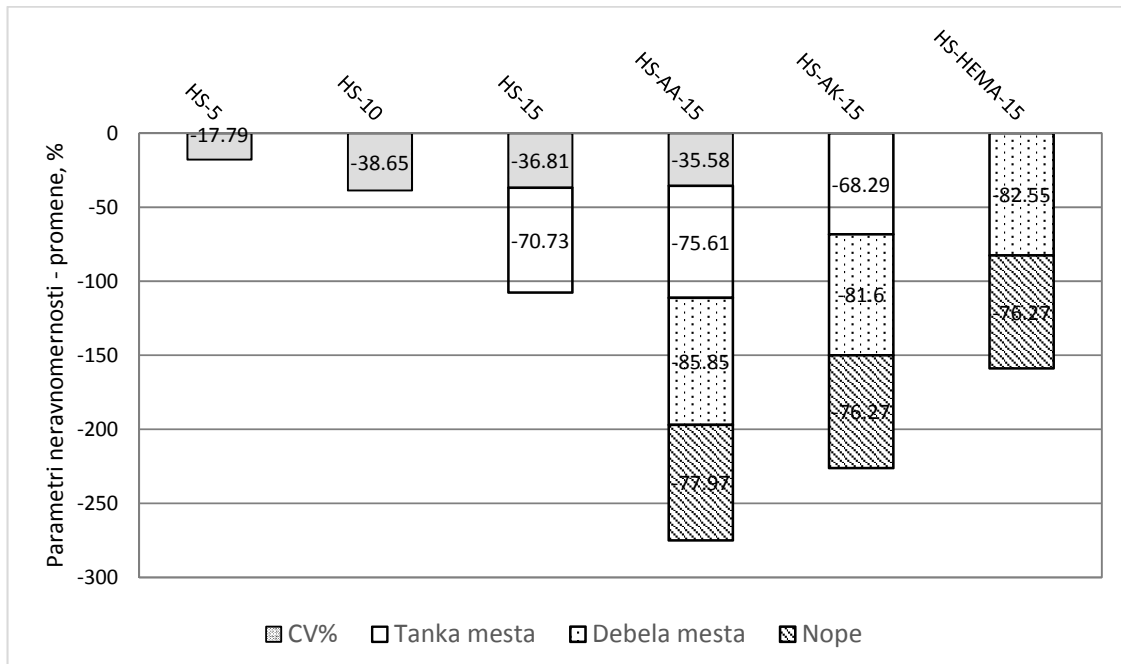
Kod skrobljenja dvožičnih pređa razređenim rastvorima modifikovanih sredstava za skrobljenje, ili jednožičnih pređa sredstvom za skrobljenje najmanje koncentracije (5%), tokom impregniranja voda se iz slabo viskoznih rastvora, brže izdvaja i lakše prodire u unutrašnjost pređa, dok na površini zaostaju makromolekuli sredstva za skrobljenje koji "popravljaju" parametre ravnomernosti, što je i potvrđeno i pojedinim istraživanjima [104, 119, 120]. Ova tvrdnja potkrepljuje se činjenicom da se, npr. kod jednožičnih pređa, broj nopa smanjuje do 3×,

dok je kod dvožičnih pređa ta brojka mnogo manja i iznosi do 1,7×. Voda iz rastvora sredstva za skrobljenje brže prodire u pređu manjeg volumena i poprečnog preseka, manjeg broja vlakana u preseku, dakle tamo gde postoje manje kapilare ili minimalni kapilarni prostori između zbijenih vlakana jednožičnih pređa, za razliku od glomaznijih i poroznijih dvožičnih pređa (imaju dvostruko manju upredenost u odnosu na jednožične pređe).

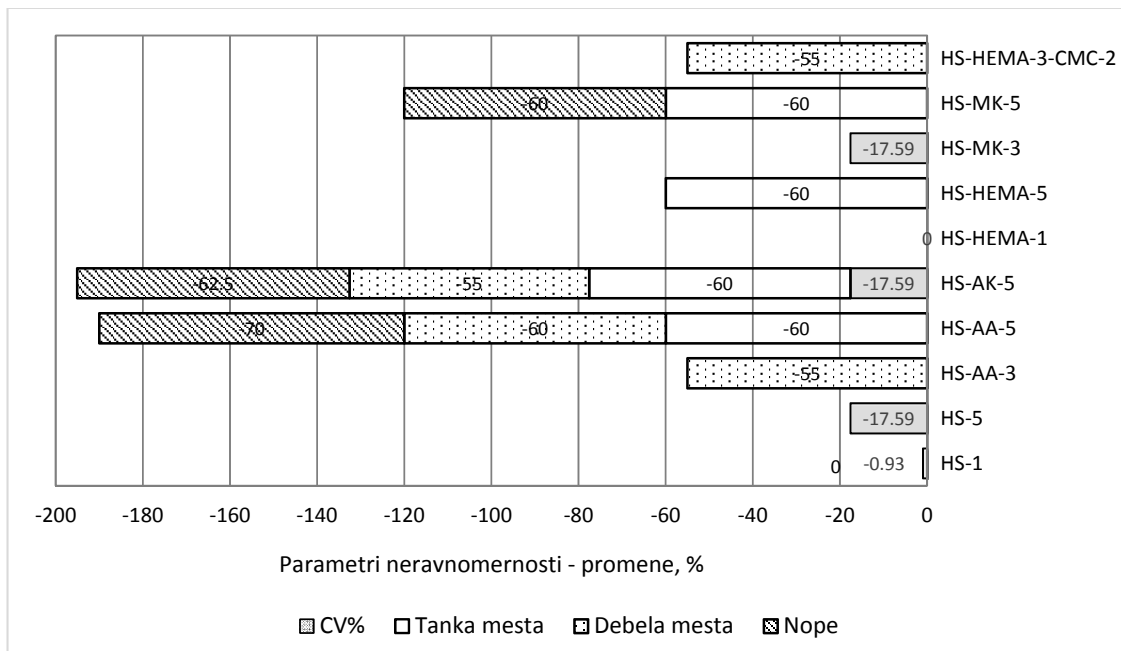
Naredne slike, 68–71, predstavljaju najbolje rezultate, tj. najpovoljnije promene parametra ravnomernosti (%) skrobljenih pređa u odnosu na sirove – neskrobljene odgovarajuće uzorke. Predstavljeni su najbolji rezultati, negativni predznak znači da je skrobljena pređa sa nižom vrednošću u odnosu na neskrobljeni uzorak za posmatrani parametar, pozitivan predznak, podrazumeva da je skrobljena pređa sa većom vrednošću prema sirovom uzorku odgovarajuće pređe. Primećuje se da dominiraju (-) predznaci kod svih ispitivanih parametara neravnomernosti, što znači da je skrobljena pređa ravnomernija u svakom pogledu. Posebno se ističu obrade sredstvima za skrobljenje HS-AA i HS-AK svojim dobrim rezultatima, CV% je manji, ima manje tankih i debelih mesta kao i manji broj nopa na skrobljenim uzorcima.



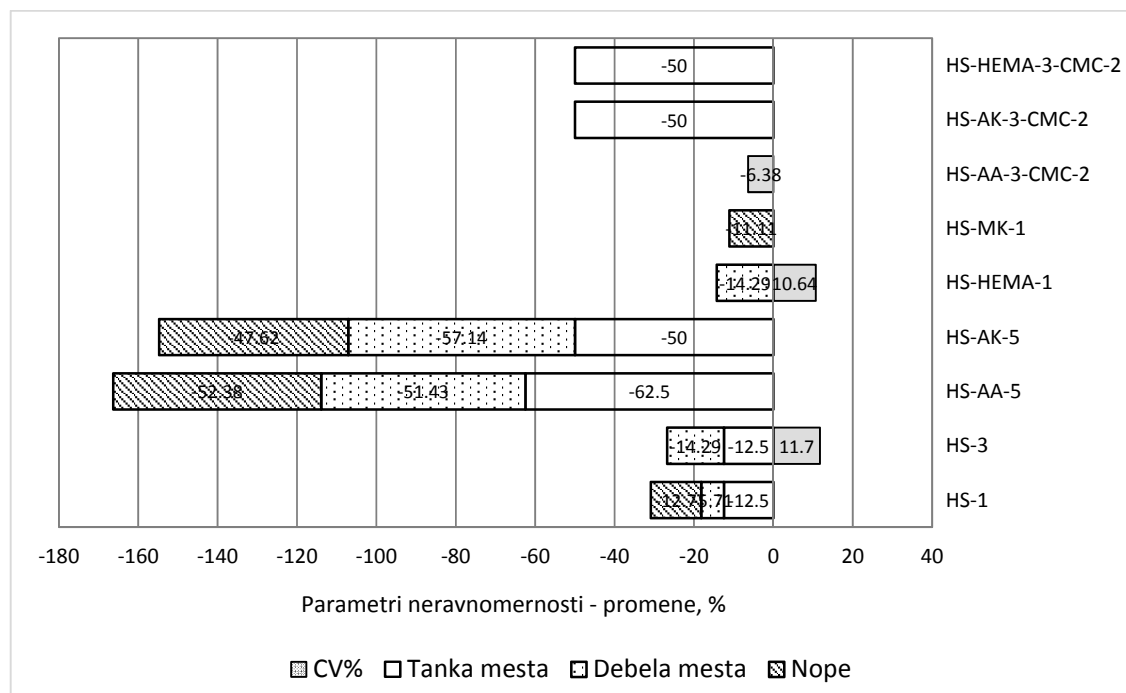
Slika 68. Najbolji rezultati promene parametara neravnomernosti skrobljene pređe (20tex) u odnosu na neskrobljeni uzorak



Slika 69. Najbolji rezultati promene parametara neravnomernosti skrobljene pređe (30tex) u odnosu na neskrobljeni uzorak



Slika 70. Najbolji rezultati promene parametara neravnomernosti skrobljene pređe (20x2tex) u odnosu na neskrobljeni uzorak



Slika 71. Najbolji rezultati promene parametara neravnomernosti skrobljene pređe (30×2tex) u odnosu na neskrobljeni uzorak

4.2.2.2. Prekidna jačina i prekidno izduženje

Mehanička svojstva vlakana i pređa određuju njihovo ponašanje pod dejstvom različitih sila. Pod uticajem spoljašnjih sila vlakna i sama pređa se deformišu da bi na kraju došlo do potpunog poremećaja u strukturi i kidanja.

Rezultati ispitivanja, tabela 42 i 43, pokazuju da procesom skrobljenja dolazi do porasta prekidne jačine svih analiziranih pređa, čime je jedan od osnovnih zadataka procesa skrobljenja osnova za tkanje ostvaren. Sredstvo za skrobljenje sa monomerom HEMA i MK, ostvaruju najbolje rezultate u pogledu prekidne jačine, za sve vrste pređa, što govori o njihovom pravilnijem raspoređivanju i dobroj adheziji kako po površini tako i u unutrašnjosti pređa. Prisustvo CMC u recepturama za skrobljenje, deluje povoljno na prekidnu jačinu kod sredstava za skrobljenje sa monomerima AA i AK, dok je kod ostalih sredstava za skrobljenje (HEMA i MK) taj uticaj neprimetan ili ga uopšte nema. Na primer, povećanje prekidne jačine u odnosu na neskrobljeni uzorak iznosi kod pređe 20tex, 32,1% (HS-AA-10) i 33,3% (HS-AA-10-CMC-2); kod pređe 30tex, 20,9% (HS-AA-10) i 22,0% (HS-AA-10-CMC-2); kod pređe 20×2tex, 5,5% (HS-AA-3) i pređe 30×2tex, 1,8% (HS-AA-3).

Takođe, kao posledica skrobljenja dolazi delom do smanjenja prekidnog izduženja svih pređa, s obzirom da je skrobljenjem pređa postala enkapsulirana, zarobljena omotačem od sredstva za skrobljenje i rigidnija (slabo elastična). Ovo smanjenje prekidnog izduženja pređe praktično predstavlja nedostatak skrobljenja, pri čemu je veoma značajno da variranje rezultata bude što manje, što se i manifestuje u ovom istraživanju. Interesantno je spomenuti da sredstva za skrobljenje sa HEMA i MK zadržavaju procenat izduženja u dovoljnoj meri da budu najpribližniji neobrađenom uzorku kod svih pređa, što je veoma pogodno i povoljno za praktičnu primenu.

U stručnoj literaturi se sreće podatak da pređa posle skrobljenja treba da ima preko 70% od vrednosti prekidnog izduženja neskrobljene pređe, kako bi se naredni proces tkanja mogao normalno odvijati. Prikazani rezultati pokazuju da je prekidno izduženje skrobljenih pamučnih osnova iznad 70% (osim kod nekih receptura HS za jednožične pređe) u odnosu na početne vrednosti. To je posledica nanosa sredstva za skrobljenje na osnove koji obezbeđuje nešto slabije ali ipak, dovoljne vrednosti prekidnih izduženja. Ovo potvrđuje činjenicu da je sušenje pravilno izvedeno s obzirom da je poznato da nepravilnosti pri sušenju, takođe, mogu prouzrokovati velika smanjenja prekidnih izduženja pređa.

Obrada hidrolizovanim skrobom povećava prekidnu jačinu u odnosu na sirovi uzorak, ali slabije od povećanja jačine koju imaju recepture sa kalemljenim sredstvima istih koncentracije. Takođe, sredstvo za skrobljenje HS daje pređu sa manjim prekidnim izduženjem u odnosu na neskrobljeni uzorak i obrade uz kalemljeni skrob. Generalno, uzorci skrobljeni većim koncentracijama daju maksimalne vrednosti prekidnih jačina, što je znatno više od vrednosti za sirovi uzorak ili uzorak skrobljen najmanjom koncentracijom.

Rezultati koeficijenta varijacije prekidne jačine i izduženja imaju ujednačene vrednosti sa naznakom da su neznatno veći kod uzoraka obrađenih nemodifikovanim hidrolizovanim sredstvima za skrobljenje, kao i kod sredstava za skrobljenje sa HEMA i MK. Ovo se povezuje sa raspodelom molarnih masa u svakom od sredstava za skrobljenje i indeksom polidisperznosti, pa rezultati više variraju kod “disperznijih” polimera.

Treba očekivati da će obrade pređa sredstvima za skrobljenje većih koncentracija – većim viskozitetom, dovesti do porasta prekidnih jačina. Međutim, kako tu nema izričitog pravila, izvesno je da to mora biti uslovljeno, između ostalog, dobrim delom i gipkošću makromolekula, tj. raspoređivanjem makromolekula kalemljenog skroba duž vlakana na površini i u unutrašnjosti pređe. Neophodno je tačno definisani viskozitet rastvora, kada će se

u rastvoru, u procesu impregniranja pređe javiti adekvatni naponi (tangencijalni, normalni) u funkciji brzine smicanja, što sve na kraju dovodi do najpovoljnijeg razmeštaja i rasporeda molekula sredstva za skrobljenje u unutrašnjost i po površini pređe, te vezivanja za površinu vlakana.

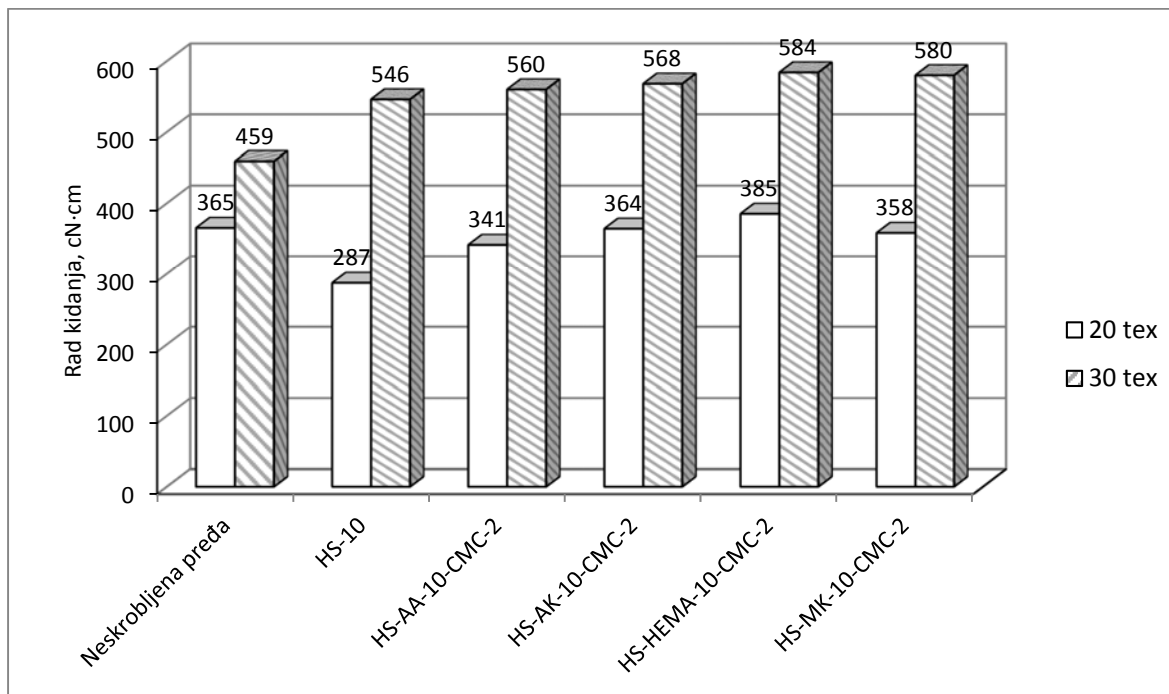
Tabela 42. Rezultati merenja prekidne jačine i prekidnog izduženja skrobljenih jednožičnih pređa

Oznaka	20tex				30tex			
	Prek. jačina, cN	CV, %	Prek. izduž., %	CV, %	Prek. jačina, cN	CV, %	Prek. izduž., %	CV, %
Neskrobljena pređa	330	8,1	4,1	9,1	459	7,4	5,4	7,1
HS-5	349	9,2	2,9	8,8	478	6,6	3,8	6,5
HS-10	410	8,2	2,8	7,5	546	6,1	3,7	6,3
HS-15	445	7,8	2,7	7,9	574	7,2	3,5	5,5
HS-AA-5	374	7,6	3,1	7,5	486	7,5	4,1	7,0
HS-AA-10	436	7,9	3,0	7,8	555	7,3	4,1	7,1
HS-AA-15	450	7,8	2,9	7,8	586	7,1	3,9	7,5
HS-AK-5	380	7,7	3,2	8,5	490	7,8	4,2	7,4
HS-AK-10	438	7,5	3,2	8,2	560	7,9	4,1	7,6
HS-AK-15	452	7,3	3,0	7,9	591	7,9	4,1	7,8
HS-HEMA-5	385	8,5	3,5	8,8	497	8,1	4,5	8,1
HS-HEMA-10	443	8,2	3,4	8,1	586	8,1	4,4	8,3
HS-HEMA-15	467	7,4	3,4	8,2	601	8,2	4,3	8,7
HS-MK-5	380	8,6	3,4	8,5	495	8,5	4,4	8,0
HS-MK-10	441	8,3	3,4	7,8	582	8,3	4,4	8,1
HS-MK-15	460	8,1	3,3	7,9	595	8,0	4,2	8,9
HS-AA-10-CMC-2	440	7,9	3,1	8,1	560	7,9	4,1	7,8
HS-AK-10-CMC-2	442	7,9	3,3	8,5	568	7,9	4,2	7,9
HS-HEMA-10-CMC-2	441	8,3	3,5	8,9	584	8,5	4,4	8,5
HS-MK-10-CMC-2	439	8,3	3,4	8,5	580	8,4	4,5	8,6

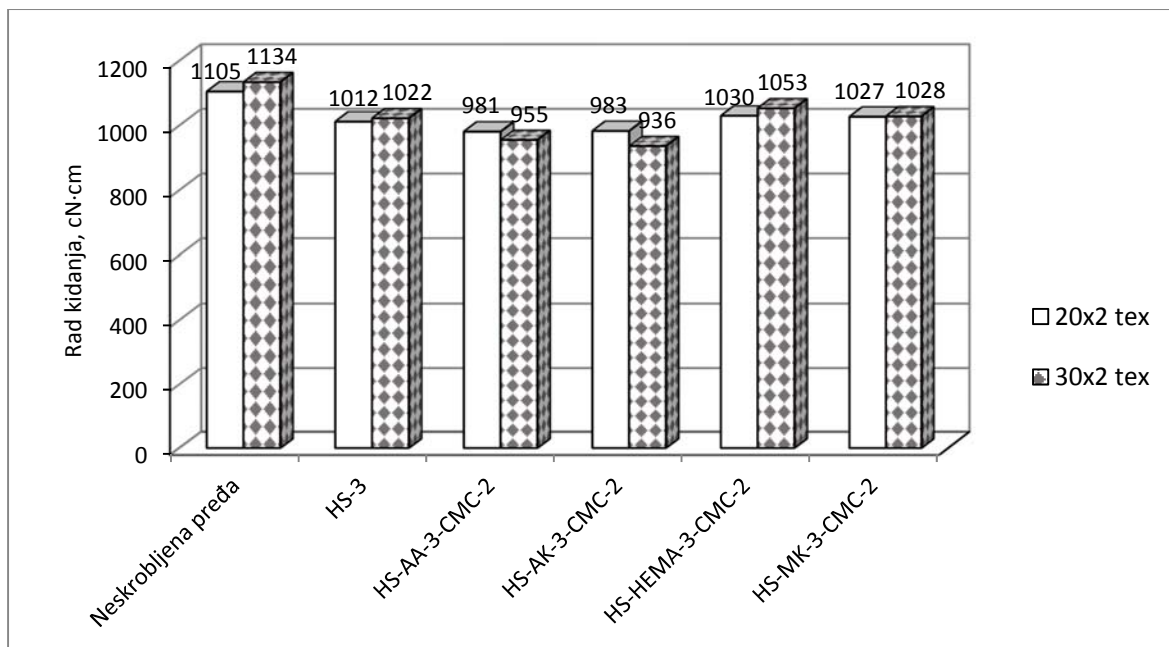
Tabela 43. Rezultati merenja prekidne jačine i prekidnog izduženja skrobljenih dvožičnih pređa

Oznaka	20×2tex				30×2tex			
	Prek. jačina, cN	CV, %	Prek. izduž., %	CV, %	Prek. jačina, cN	CV, %	Prek. izduž., %	CV, %
Neskrobljena pređa	650	4,4	6,3	6,8	824	5,3	5,1	5,5
HS-1	665	4,8	5,5	7,5	835	4,5	4,6	6,2
HS-3	675	2,8	5,4	8,3	852	4,4	4,5	7,3
HS-5	688	5,2	5,3	9,6	877	3,5	4,3	5,8
HS-AA-1	665	4,6	5,9	8,0	838	6,4	4,7	5,2
HS-AA-3	686	4,1	5,7	7,3	839	5,4	4,5	8,0
HS-AA-5	695	4,6	5,6	5,4	880	8,3	4,4	8,2
HS-AK-1	670	3,9	6,0	4,5	840	3,7	4,6	5,8
HS-AK-3	682	3,1	5,7	6,9	840	3,9	4,4	6,5
HS-AK-5	698	6,0	5,7	5,7	882	5,3	4,2	6,0
HS-HEMA-1	671	6,0	6,1	10,2	845	4,7	4,9	10,0
HS-HEMA-3	687	4,8	6,0	9,6	860	3,8	4,9	6,5
HS-HEMA-5	705	3,8	5,8	6,7	903	5,4	4,7	9,8
HS-MK-1	674	5,7	6,0	8,9	840	6,4	4,9	9,6
HS-MK-3	685	4,2	6,0	9,5	857	4,5	4,8	7,5
HS-MK-5	699	5,3	5,7	9,9	900	5,7	4,5	8,9

Rad kidanja pređa u zavisnosti od vrste primenjenih sredstava za skrobljenje prikazan je histogramima na slikama 72 i 73. Pređe većih žičnosti imaju veće vrednosti za ovaj parametar ispitivanja koji se određuje na osnovu prekidne jačine i izduženja. Rad kidanja je veći kod pređa otpornijih na dejstvo sila kidanja. Pokazalo se da je za karakterizaciju stvarnog ponašanja tekstila u upotrebi, u pogledu otpornosti na delovanje sila, najmerodavniji rad kidanja. Što je rad kidanja veći, to je tekstilni materijal trajniji u upotrebi. Sredstva za skrobljenje sa HEMA i MK nadmašuju ostale vrste primenjenih skrobnih sredstava tako da su veoma povoljni za primenu i skrobljenje svih ispitivanih pređa.



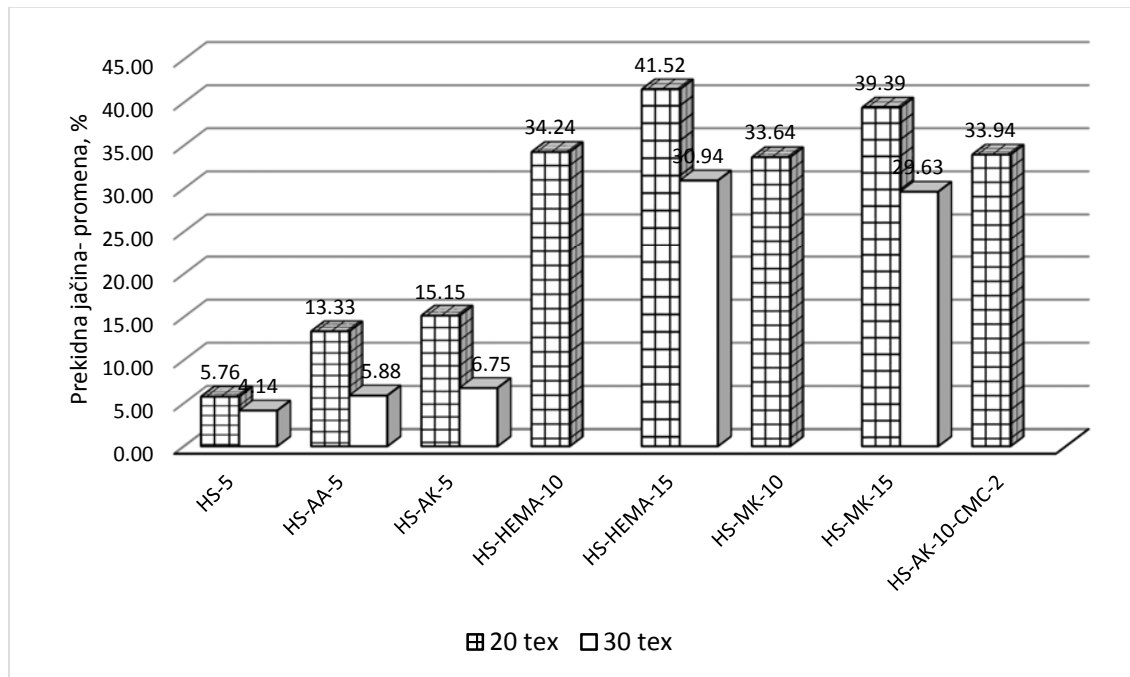
Slika 72. Rad kidanja jednožičnih pređa skrobljenih uz CMC



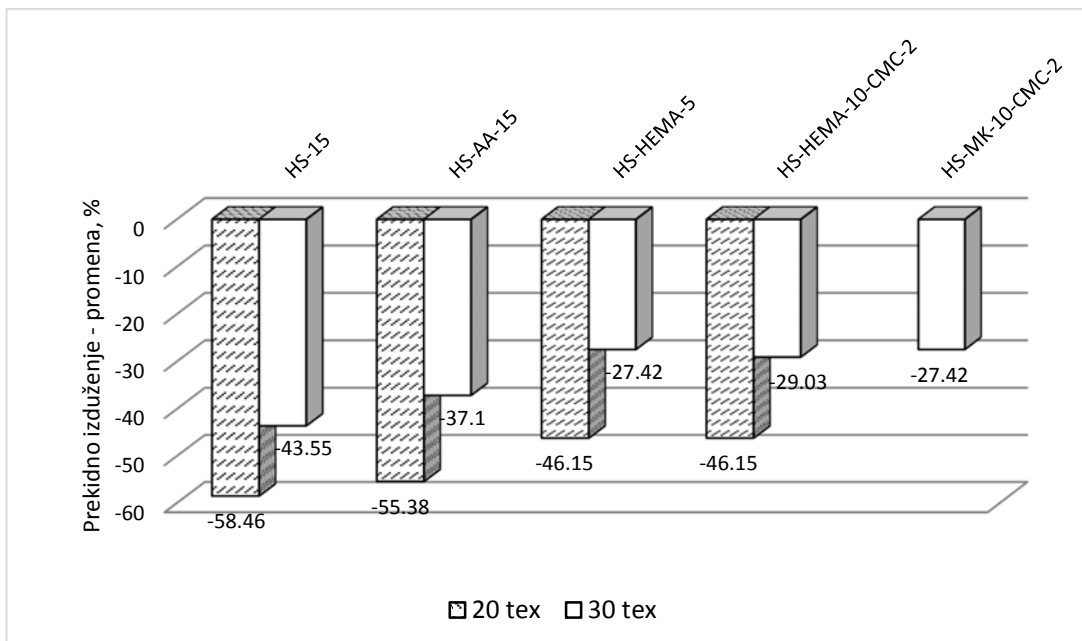
Slika 73. Rad kidanja dvožičnih pređa skrobljenih uz CMC

Mehanički parametri, prekidna jačina i izduženje, svojim ekstremnim vrednostima u odnosu na neskrobljene uzorke, govore da su u velikoj meri promenjena ova dva veoma bitna svojstva ponašanja pređe u procesu tkanja. Izdvajaju se obrade HS-HEMA-15 i HS-MK-15, sa oko 30% većom prekidnom jačinom za grublju jednožičnu pređu i iste obrade sa vrednostima preko 41% i 39% za prekidnu jačinu finije jednožične pređe (sl. 74). Najslabija povećanja se kreću između 5 i 15% za modifikovana sredstva za skrobljenje i oko 5% za HS.

Kada se radi o prekidnom izduženju, najveće promene se dešavaju kod obrada HS, preko -43%, odnosno -58%, a najmanje kod obrada HS-HEMA i HS-MK-10-CMC-2 (po -27,42%). Negativan predznak kod ovog parametra znači da se radi o nižim vrednostima kod skrobljenih pređa u poređenju sa neskrobljenim pređama, sl. 75.

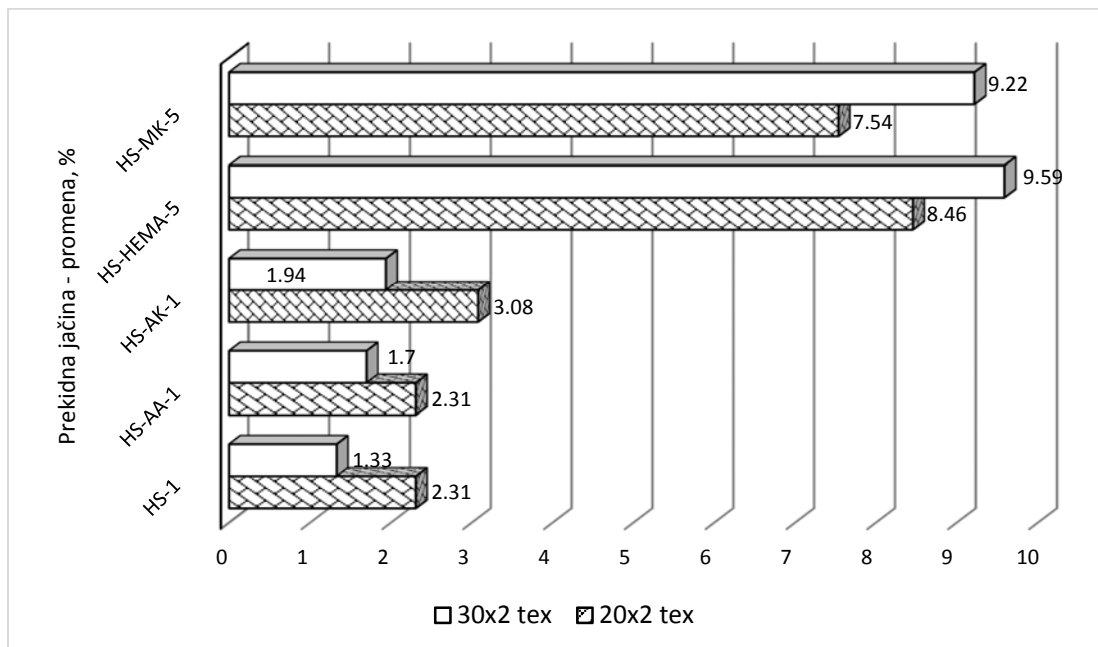


Slika 74. Ekstremne promene prekidne jačine skrobljenih jednožičnih pređa u odnosu na neskrobljeni uzorak

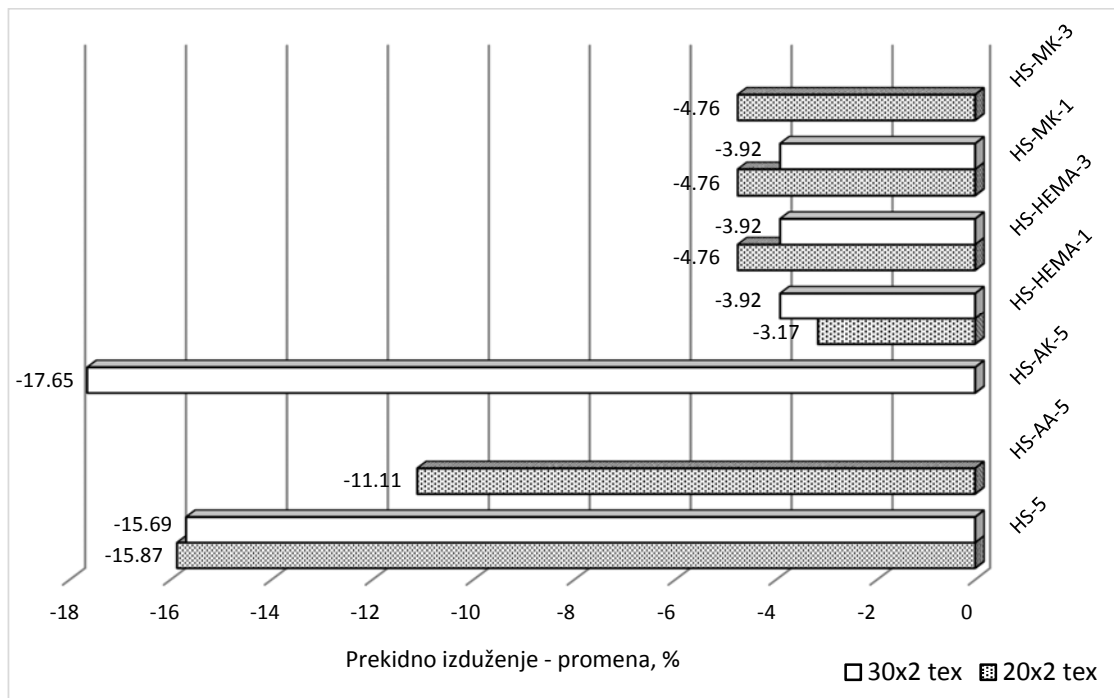


Slika 75. Ekstremne promene prekidnog izduženja skrobljenih jednožičnih pređa u odnosu na neskrobljeni uzorak

Kod dvožičnih pređa, najznačajnije promene su primećene kod obrada – receptura HS-HEMA i HS-MK, za obe vrste pređa. Kod prekidnog izduženja, situacija je drugačija, grublja dvožična pređa ima nešto intenzivnije promene, sl. 76 i 77.



Slika 76. Ekstremne promene prekidne jačine skrobljenih dvožičnih pređa u odnosu na neskrobljeni uzorak



Slika 77. Ekstremne promene prekidnog izduženja skrobljenih dvožičnih pređa u odnosu na neskrobljeni uzorak

U nastavku, primenjena je višestruka linearna regresija koja proučava vezu između nekoliko nezavisnih varijabli i zavisne varijable i/ili predviđanje vrednosti zavisne varijable na osnovu jedne ili više nezavisnih varijabli. Zavisna varijabla je jačina pređe, dok su nezavisne varijable broj zavoja, finoća pređe, stepen skrobljenja i indeks maljavosti.

Prema tabeli 44, regresijska jednačina može biti predstavljena kao:

$$\text{Jačina pređe} = 694,31 - 0,49 \times \text{Broj zavoja} + 3,86 \times \text{Finoća pređe} + 8,93 \times \text{Stepen skrobljenja} + 0,005 \times \text{Indeks maljavosti (2mm)}$$

Ako se uzme jedan primer razmatranja predviđanja vrednosti varijable *Jačina pređe* za proizvod HEMA i pređu finoće 20tex:

$$\text{Jačina pređe} = 694,31 - 0,49 \times 890 + 3,86 \times 20 + 8,93 \times 4,6 + 0,005 \times 1654$$

$$\text{Jačina pređe (predviđena vrednost)} = 384,76 \text{ cN}$$

$$\text{Jačina pređe (izmerena vrednost)} = 385,00 \text{ cN}$$

Dakle, jednožična skrobljena pređa, sa verovatnoćom $R=0,95$, imaće vrednost varijable *Jačina pređe* od 384,76 cN. Takoreći, svaka (Kof. determinacije=0,988) vrednost varijable *Jačina pređe* može biti opisana ovim modelom.

Sve varijable doprinose modelu što se i potvrđuje statistički ($Prob>|t|=2,51\times 10^{-9}$, $6,17\times 10^{-4}$, $1,03\times 10^{-11}$ ili $1,96\times 10^{-2} < 0,05$).

Tabela 44. Vrednosti koeficijena regresionog modela varijable "Jačina pređe"

	Vrednost	Standardna greška	t vrednost	Verovatnoća, nulta hipoteza t-testa je tačna	Donja granica poverenja, 95%	Gornja granica poverenja, 95%
Odsečak	694,31	68,51	10,13	5,96E-12	555,23	833,38
Broj zavoja	-0,49	0,06	-7,93	2,51E-09	-0,62	-0,37
Finoća pređe	3,86	1,03	3,76	6,17E-04	1,78	5,95
Stepen skrobljenja 20tex	8,93	0,89	9,92	1,03E-11	7,10	10,75
Indeks maljavosti 2mm	0,005	0,002	2,44	1,96E-02	9,36E-04	0,01

Tabela 45 determiniše bitnije parametre koji govore o uspešnosti i validnosti višestrukog regresionog modela. Koeficijent korelacije i koeficijent determinacije imaju skoro najviše moguće vrednosti, što govori o visokoj korelaciji između kriterijuma i skupa prediktorskih varijabli. Standardna greška procene nešto je viša što acosira na lošije slaganja regresijskog pravca sa podacima.

Analiza varijansi za višestruku regresiju, preko podataka iz tabele 46, ima statistički značajnu F -vrednost ($Prob>F=0 < 0,05$), što znači da je upotreba ovog modela bolja od pogađanja srednje vrednosti, tj. prediktori *Broj zavoja*, *Finoća pređe*, *Stepen skrobljenja 20tex*, *Indeks maljavosti*, uzrokuju više od 95% varijanse varijable *Jačina pređe*.

Dakle, postoji statistički značajna linearna povezanost ključne varijable – kriterijumske varijable i njenih prediktora – ulazne varijable (promenljive).

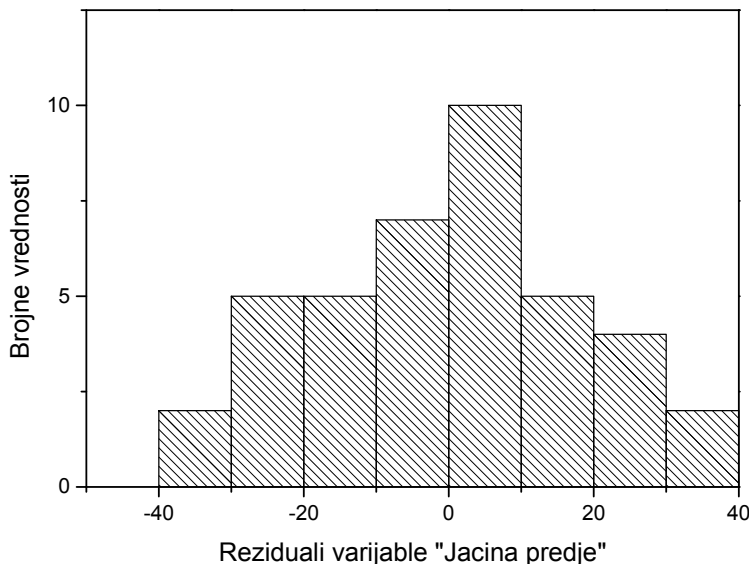
Tabela 45. Parametri uspešnosti regresionog modela varijable "Jačina pređe"

	Jačina pređe
Broj merenja	40
Stepen slobode	35
Suma kvadrata reziduala	12991,78
Koeficijent korelacije	0,994
Koeficijent determinacije	0,988
Korigovani koeficijent determinacije	0,987
Procena standardne devijacije	19,27

Tabela 46. Anova za višestruku regresiju varijable "Jačina pređe"

	Stepen slobode	Suma kvadrata	Sredina kvadrata	F vrednost	Nivo značajnosti
Model	4	1,13E+06	281491,5	758,34	0

Histogram reziduala može da se koristi za proveru normalne distribucije varijanse, sl. 78. Simetrični histogram u obliku zvona, koji je ravnomerno raspoređen oko nule, ukazuje na to da je pretpostavka normalnosti verovatno bila istinita. Ako histogram ukazuje da slučajna greška nije normalno distribuirana, onda sugeriše da je možda u osnovi prekršena pretpostavka modela. Histogram reziduala, u ovom slučaju, pokazuje da je odstupanje – devijacija normalno distribuirana.



Slika 78. Histogram za proveru normalnosti varijanse varijable "Jačina pređe"

4.2.2.3. Otpornost na habanje

Jedan od osnovnih ciljeva procesa skrobljenja je ostvarivanje glatkih površina skrobljenih pređa, kako bi se smanjilo njihovo trenje sa radnim delovima razboja. Povećana otpornost na habanje pređe posle skrobljenja može se objasniti direktnim uticajem nanetih sredstava za skrobljenje.

Otpornost na habanje, kao svojstvo koje definiše sposobnost materijala za skrobljenje da stalno prijanja za vlakno, od velike je važnosti za dobar uspeh u narednom procesu koji sledi posle skrobljenja. Radi se o procesu tkanja, tj. formiranju tkanine. Dobre karakteristike adhezije se prepoznaju po jakoj i dovoljnoj sposobnosti privlačenja, hemijskog ili fizičkog, između materijala za skrobljenje i vlakna [120, 121].

Tabele 47–48, prikazuju rezultate otpornosti pređa na habanje posle skrobljenja. Vrednosti habanja u ciklusima prevazilaze neskrobljenu pređu u svim slučajevima. Veće koncentracije aktivnih agenasa kod jednožičnih pređa imaju slične, tj. ujednačene vrednosti otpornosti na habanje (posebno između 10 i 15%) za razliku od rezultata kod dvožičnih pređa gde to nije primećeno, tj. razlike između svih primenjenih koncentracija su značajnije. Kalemljeni skrob se pokazao dobrim sredstvom u pogledu otpornosti na habanje uz naznaku da poseban značaj ima receptura sa oznakama HS-HEMA, odnosno ostale recepture uz dodatak CMC. Prisustvo CMC u recepturi sredstva za skrobljenje sa monomerom HEMA, ometa

dovoljno i funkcionalno naslojavanja sredstva za skrobljenje u unutrašnjost, a prvenstveno na spoljašnjim delovima žica. Ostali kalemljeni skrobovi daju zadovoljavajuće, ali istovremeno i slabije rezultate. Njihovi najbolji rezultati zaostaju za najboljim rezultatima skrobljenja sa derivatima HEMA, za 10–11% kod jednožičnih i 0,6–1% kod končanih pređa. Istovremeno, obrade najboljim recepturama, u pogledu rezultata otpornost na habanje pređa, imaju veće rasipanje rezultata (posebno kod jednožičnih pređa).

Tabela 47. Rezultati otpornosti na habanje skrobljenih jednožičnih pređa

Oznaka	Vrsta pređe			
	20tex		30tex	
	Habanje, ciklus	CV, %	Habanje, ciklus	CV, %
Neskrobljena pređa	80	9,4	144	11,6
HS-5	226	7,5	334	9,1
HS-10	353	7,8	445	8,6
HS-15	344	8,1	466	8,8
HS-AA-5	287	9,0	446	8,9
HS-AA-10	387	9,1	610	9,1
HS-AA-15	390	9,0	615	9,4
HS-AK-5	302	9,2	480	9,1
HS-AK-10	405	9,5	625	9,1
HS-AK-15	410	9,2	631	9,3
HS-HEMA-5	316	9,1	485	10,1
HS-HEMA-10	450	10,5	694	10,5
HS-HEMA-15	472	10,8	715	10,8
HS-MK-5	305	10,1	471	10,5
HS-MK-10	410	10,8	627	10,5
HS-MK-15	420	10,9	641	10,4
HS-AA-10-CMC-2	391	9,2	592	9,2
HS-AK-10-CMC-2	415	9,5	634	9,1
HS-HEMA-10-CMC-2	443	9,3	684	9,3
HS-MK-10-CMC-2	417	9,4	630	9,4

Tabela 48. Rezultati otpornosti na habanje skrobljenih dvožičnih pređa

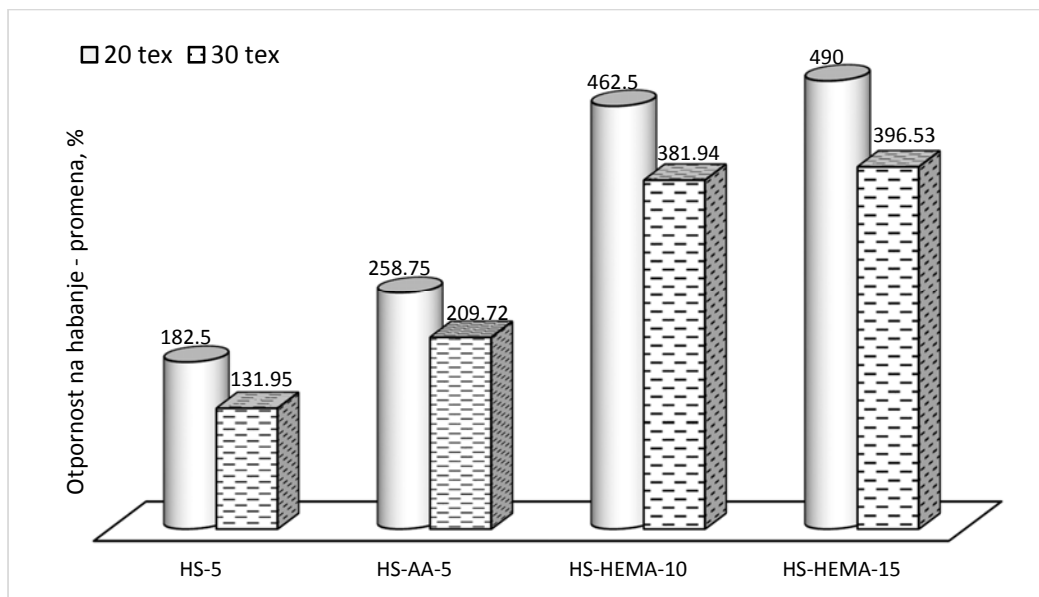
Oznaka	Vrsta pređe			
	20×2tex		30×2tex	
	Habanje, ciklus	CV, %	Habanje, ciklus	CV, %
Neskrobljena pređa	657	18,1	724	14,5
HS-1	668	15,2	738	17,1
HS-3	725	16,6	773	13,5
HS-5	789	13,3	836	10,6
HS-AA-1	685	9,5	745	11,5
HS-AA-3	739	10,1	784	10,6
HS-AA-5	795	11,2	856	11,4
HS-AK-1	681	9,8	742	11,9
HS-AK-3	736	10,8	786	10,9
HS-AK-5	798	11,9	866	11,2
HS-HEMA-1	686	11,0	755	11,3
HS-HEMA-3	754	10,1	797	10,4
HS-HEMA-5	805	10,4	883	9,7
HS-MK-1	682	9,9	750	10,5
HS-MK-3	750	10,2	782	10,2
HS-MK-5	800	9,7	874	9,8
HS-AA-3-CMC-2	745	9,9	790	11,7
HS-AK-3-CMC-2	744	10,7	792	10,8
HS-HEMA-3-CMC-2	750	11,9	791	11,2
HS-MK-3-CMC-2	755	11,5	785	11,0

Razloge za "dobre" rezultate pojedinih obrada treba tražiti u činjenicama da prisustvo polimernih lanaca od PHEMA u skrobnoj makromolekularnoj strukturi može proizvesti drugačija ponašanja zbog svoje hidrofobnosti. Ova činjenica može dovesti do pojave omekšavanja ili plastifikacije skrobne mase, sprečavanja međusobnog lepljenja žica, odnosno ostvarivanja neke vrste boljeg podmazivanja pređe. Uporište za ovakvu tvrdnju leži u sposobnosti da hidrofobni delovi kopolimera od monomera HEMA zauzimaju položaj usmeren uglavnom ka površini (migriranje ka površini) pređe za vreme sušenja, na osnovu čega

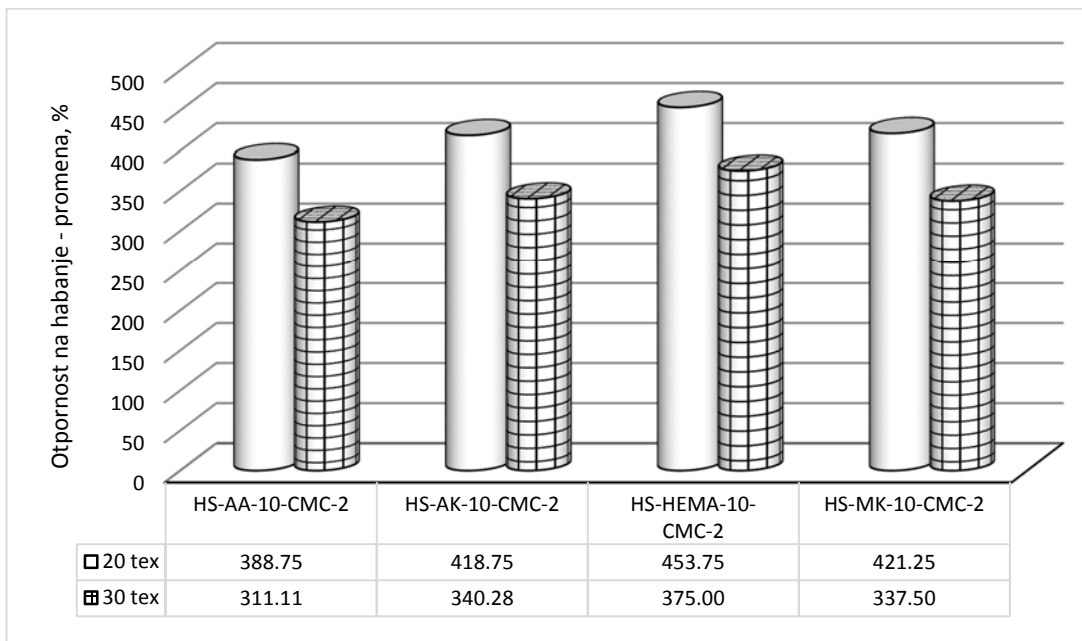
ostvaruju svoju specifičnu ulogu. Naime, bolja otpornost na habanje za HEMA preparate, zbog migriranja ka površini i hidrofobnosti, asocira na pojavu koja se dešava kod voskiranja osnove hidrofobnim sredstvima. Takođe, moguće je da kalemljeni lanci od HEMA preuzimaju ulogu hidrogela, poseduju visoku mehaničku jačinu i otpornost, kao i relativno visok sadržaj vode u nabubreloom stanju [122].

Joše jedna interesantna stvar je primećena. Recepture, koje uključuju kombinaciju kalemljenih sredstava za skrobljenje i CMC, daju rezultate za habanje koji su nešto bolji (HS-AA, HS-AK, HS-MK) ili nešto slabiji (HS-HEMA) u odnosu na recepture bez ovog dodatka. Pored pomenutog, objašnjenje se dopunjuje činjenicom da pređa obrađena sa CMC poseduje dokazano slabiju otpornost na habanje u poređenju sa istom pređom obrađenom sa npr. PVA, koja ima znatno veću otpornost na trenje, što se povezuje sa strukturom oba jedinjenja i ponašanjem: CMC adsorbuje 20× više vlage od PVA i ima malo prekidno izduženje, 15× manje od PVA [123].

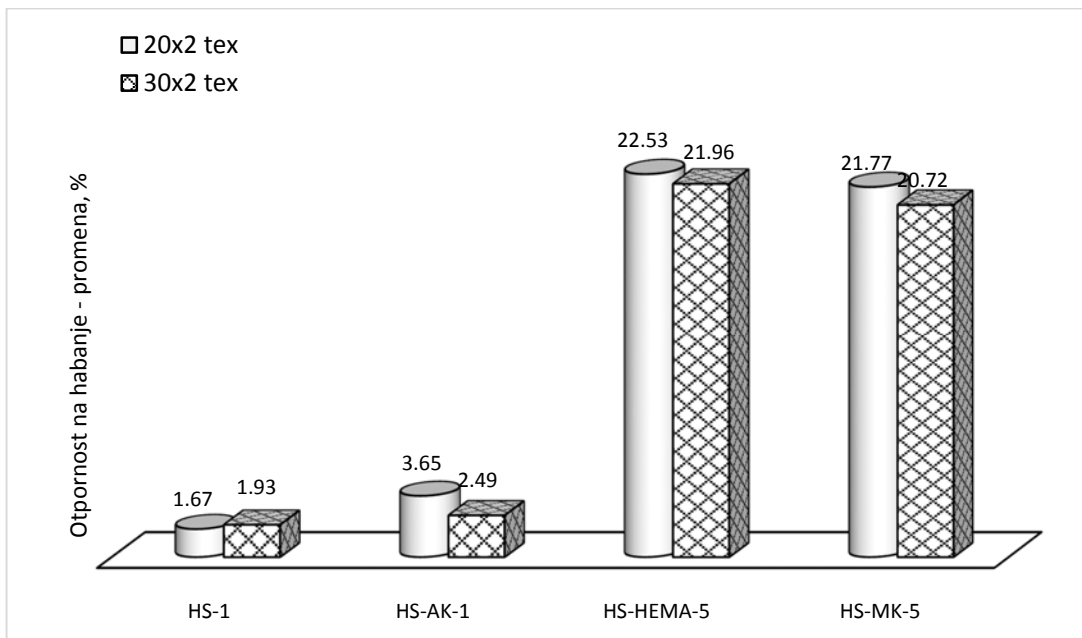
Promene otpornosti na habanje, sl. 79–82, otkrivaju činjenicu da su ekstremne vrednosti promena prisutne u većem obimu kod finije jednožične pređe, u slučajevima sa ili bez dodatka CMC. Izdvajaju se recepture HS-HEMA-15 ili HS-HEMA-10-CMC-2. Kod dvožičnih pređa je identična pojava, finija pređa ima najveće promene otpornosti na habanje u svim slučajevima.



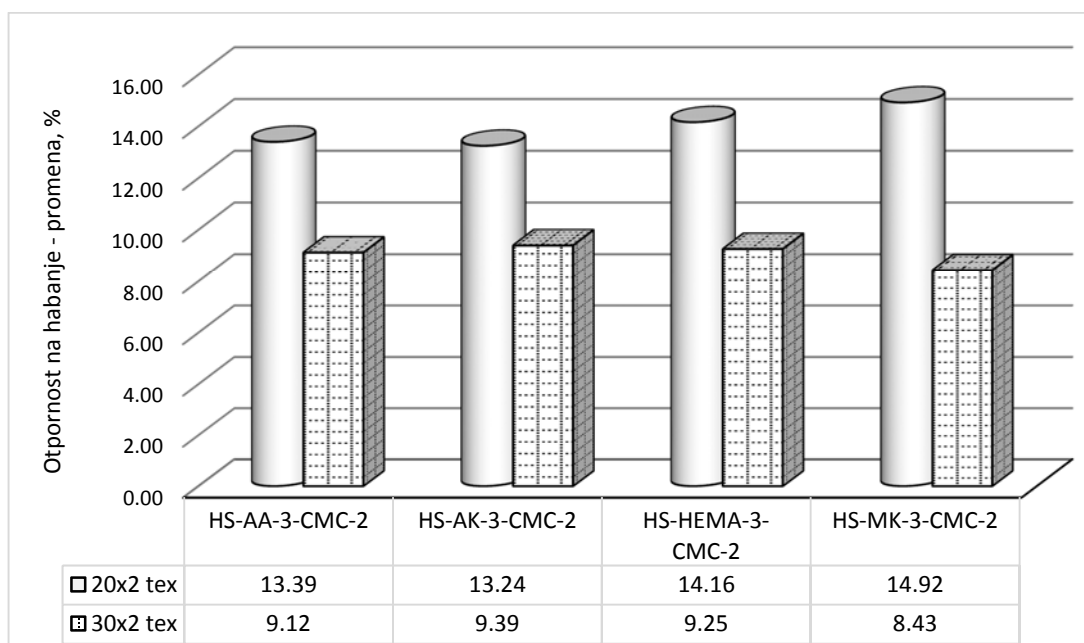
Slika 79. Promene otpornosti na habanje skrobljenih jednožičnih pređa u odnosu na neskrobljeni uzorak



Slika 80. Promene otpornosti na habanje jednožičnih pređa skrobljenih uz CMC u odnosu na neskrobljeni uzorak



Slika 81. Promene otpornosti na habanje dvožičnih pređa u odnosu na neskrobljeni uzorak



Slika 82. Promene otpornosti na habanje dvožičnih pređa skrobljenih uz CMC u odnosu na nesrobljeni uzorak

4.2.2.4. Indeks maljavosti

Maljavost pređe (vlakna koja štrče van tela pređe) dovodi do toga da se žice osnove zahvataju međusobno za vreme tkanja. Štrčeća vlakna su naročito kritična kod štapelnih pređa kada se tka na pneumatskim razbojima. Visok nivo maljavosti je loša pojava za proces tkanja i predstavlja glavni uzrok zastoja usled zagušenja, kod npr. razboja sa vazдушnim mlazom [45].

Posle skrobljenja, maljavost pređe (prema mernim zonama) opada, čime je jedan od osnovnih ciljeva procesa skrobljenja ostvaren, tabele 49 i 50. Povećana je glatkost, pa bi i sile trenja, koje su rezultat kontakta osnove sa osnovinim mostom, lamelama, kotalcima i zubima brda, bile reducirane. Na taj način bi se smanjila ukupna zategnutost pređe u procesu tkanja, a samim tim i broj prekida osnovinih žica. Povećanje količine sredstva za skrobljenje rezultuje manju maljavost. Rezultati za skrobljenu pređu su bolji u odnosu na nesrobljenu pređu u svim slučajevima.

Iz rezultata je uočljivo da veće koncentracije sredstva za skrobljenje imaju bolji efekat, tj. u ovim slučajevima broj štrčećih vlakanaca, prema mernim zonama, drastično opada i to mnogo više kod jedno- nego kod dvožičnih pređa. Skrob kalemljen akrilamidom i akrilnom

kiselinom daje nešto slabije rezultate pri većim koncentracijama, u poređenju sa monomerima HEMA i MK, kada se radi o kraćim mernim zonama (2 i 4 mm), dok kod dužih (6 i 8 mm), sredstva za skrobljenje sa AA i AK imaju bolje rezultate i to važi za sve vrste pređa. Ovo se povezuje sa pretpostavkom da sredstva kalemljena sa HEMA i MK dublje zalaze i više se zadržavaju u unutrašnjost tela pređe, za razliku od kopolimera sa AA i AK gde se makromolekuli lociraju više na površini kada u dovoljnoj meri splepljuju vlakanca najdužih mernih zona.

Tabela 49. Indeks maljavosti skrobljenih jednožičnih pređa

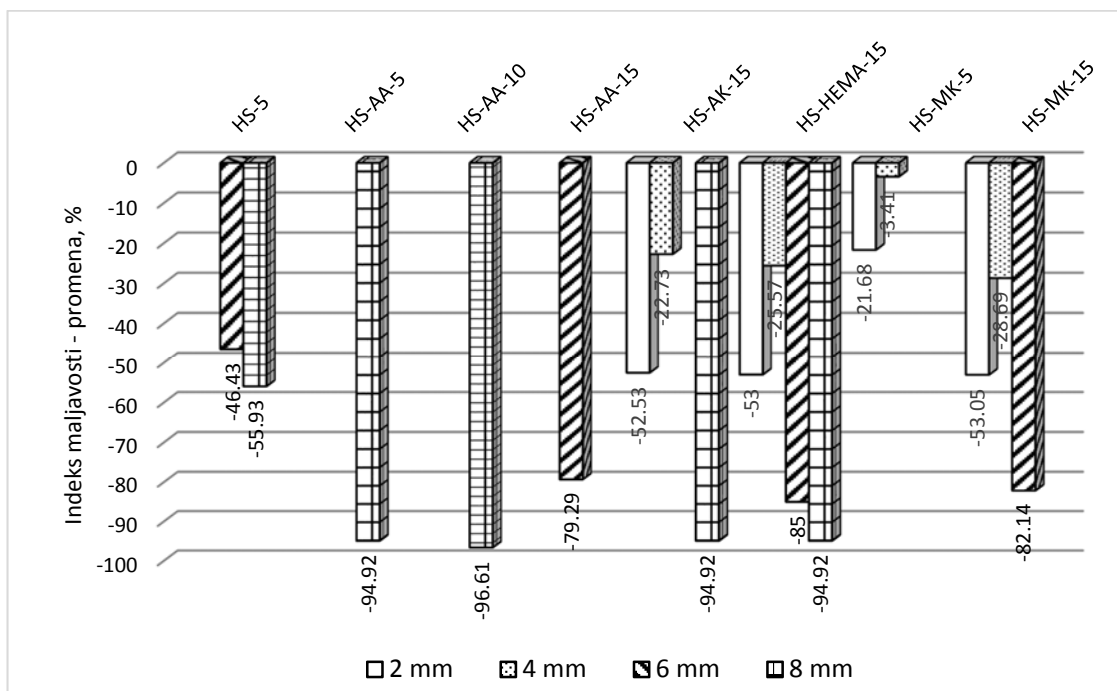
Oznaka	Indeks maljavosti, prema mernim zonama							
	20tex				30tex			
	2 mm	4 mm	6 mm	8 mm	2 mm	4 mm	6 mm	8 mm
Neskrobljena pređa	2117	352	140	59	2047	318	109	55
HS-5	1656	331	75	26	1616	305	63	24
HS-10	1272	404	70	13	1203	279	58	28
HS-15	1227	336	62	14	1165	245	50	21
HS-AA-5	1634	329	53	3	1531	287	47	5
HS-AA-10	1105	292	44	2	1033	253	42	3
HS-AA-15	1009	279	29	4	990	235	23	3
HS-AK-5	1654	339	52	5	1498	289	49	3
HS-AK-10	1130	294	47	4	1050	258	41	2
HS-AK-15	1005	272	30	3	997	239	24	4
HS-HEMA-5	1654	338	62	5	1539	283	59	6
HS-HEMA-10	1106	291	49	5	1013	250	48	5
HS-HEMA-15	995	262	21	3	951	227	27	3
HS-MK-5	1658	340	63	5	1541	287	59	4
HS-MK-10	1115	290	49	6	1010	251	47	4
HS-MK-15	994	251	25	4	970	230	28	3
HS-AA-10-CMC-2	1111	285	45	4	1030	265	40	4
HS-AK-10-CMC-2	1140	290	45	5	1055	260	45	4
HS-HEMA-10-CMC-2	1110	295	50	5	1020	255	50	5
HS-MK-10-CMC-2	1120	290	52	6	1015	260	48	5

Grublja jednožična pređa daje nešto bolje rezultate što se ne može reći za grublju dvožičnu pređu. Takođe, primena dodatka u recepturi za skrobljenje, CMC, delom popravlja ovaj ispitivani efekat, posebno u zonama bliže telu pređe.

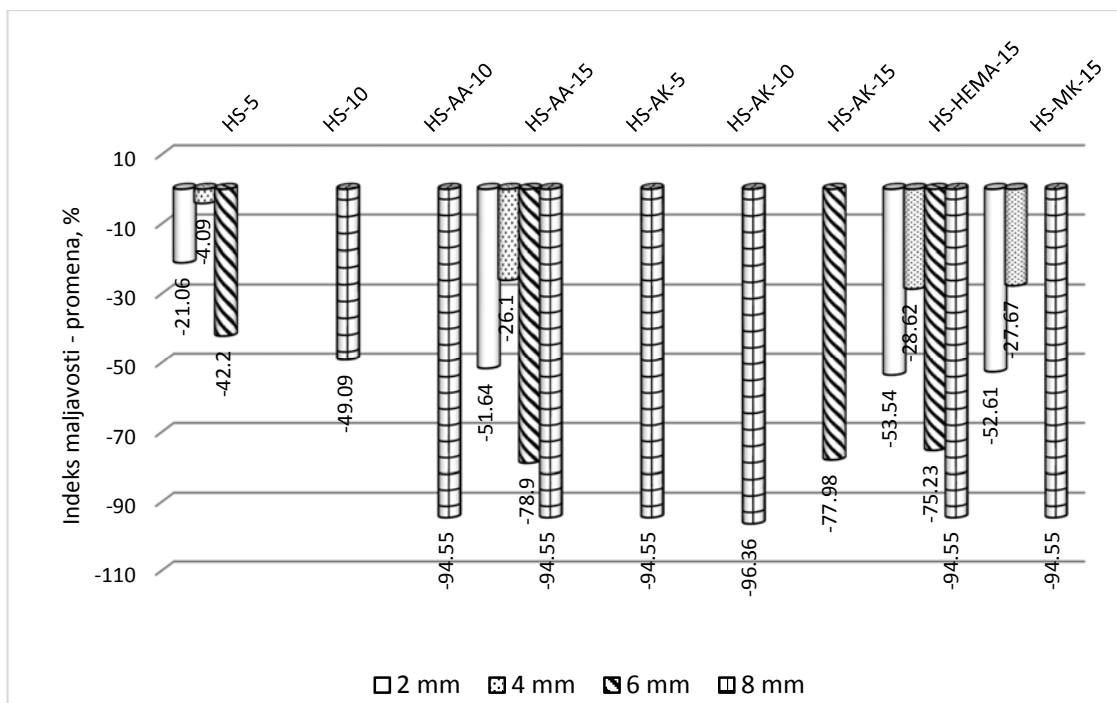
Tabela 50. Indeks maljavosti skrobljenih dvožičnih pređa

Oznaka	Indeks maljavosti, prema mernim zonama							
	20×2tex				30×2tex			
	2 mm	4 mm	6 mm	8 mm	2 mm	4 mm	6 mm	8 mm
Neskrobljena pređa	8603	888	108	24	15117	2372	348	52
HS-1	8529	872	95	23	14901	2245	337	51
HS-3	8419	858	99	21	13020	2064	327	50
HS-5	7890	825	93	20	12883	1923	309	47
HS-AA-1	8533	870	92	20	14883	2240	335	48
HS-AA-3	8400	855	90	18	12978	2044	315	45
HS-AA-5	7764	814	85	16	11663	1880	300	42
HS-AK-1	8525	875	100	19	14830	2241	330	47
HS-AK-3	8360	860	95	19	12998	2040	317	45
HS-AK-5	7785	824	90	17	11595	1895	305	43
HS-HEMA-1	8504	863	100	22	14641	2218	336	49
HS-HEMA-3	8294	850	96	20	12628	2001	320	46
HS-HEMA-5	7612	818	92	19	10054	1867	306	44
HS-MK-1	8522	866	100	23	14671	2230	338	50
HS-MK-3	8277	856	97	21	12687	2010	330	47
HS-MK-5	7742	810	93	19	10094	1869	305	43
HS-AA-3-CMC-2	8450	850	92	20	12970	2104	320	44
HS-AK-3-CMC-2	8400	855	95	19	13001	2066	319	42
HS-HEMA-3-CMC-2	8290	860	99	21	12700	2022	322	45
HS-MK-3-CMC-2	8280	861	95	22	12705	2015	345	49

Minimalne i maksimalne promene indeksa maljavosti za sve merne zone u odnosu na neskrobljene uzorke jednožičnih pređa, kreću se od -3,41% (HS-MK-5) do -96,61% (HS-AA-10) kod finije, i od -4,09% (HS-5) do -96,36% (HS-AK-10) za grublje pređe, nezavisno od mernih zona, slike 83 i 84.

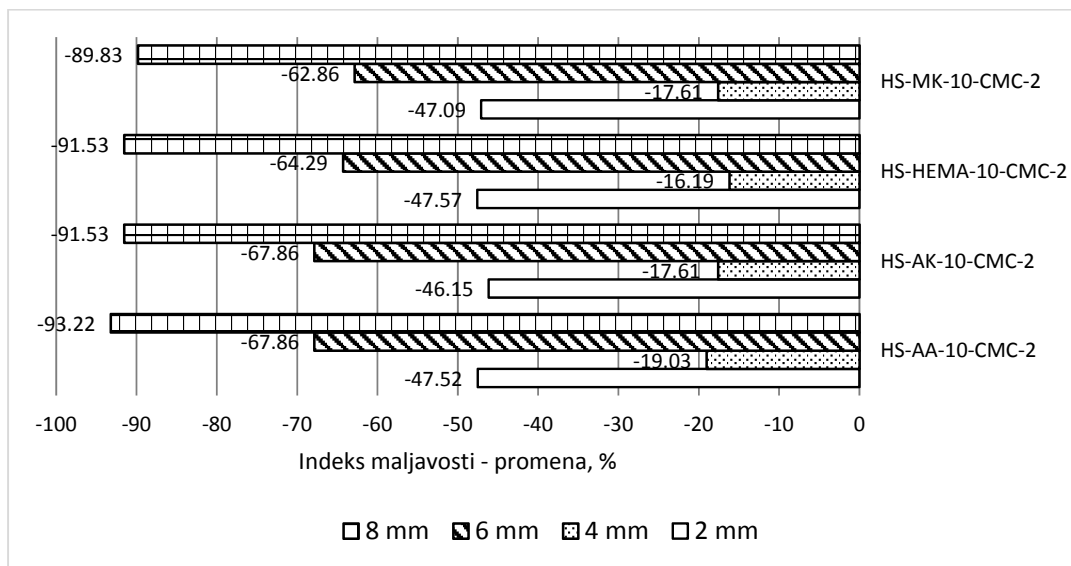


Slika 83. Ekstremne promene indeksa maljavosti skrobljene jednožične pređe (20tex) u odnosu na neskrobljeni uzorak

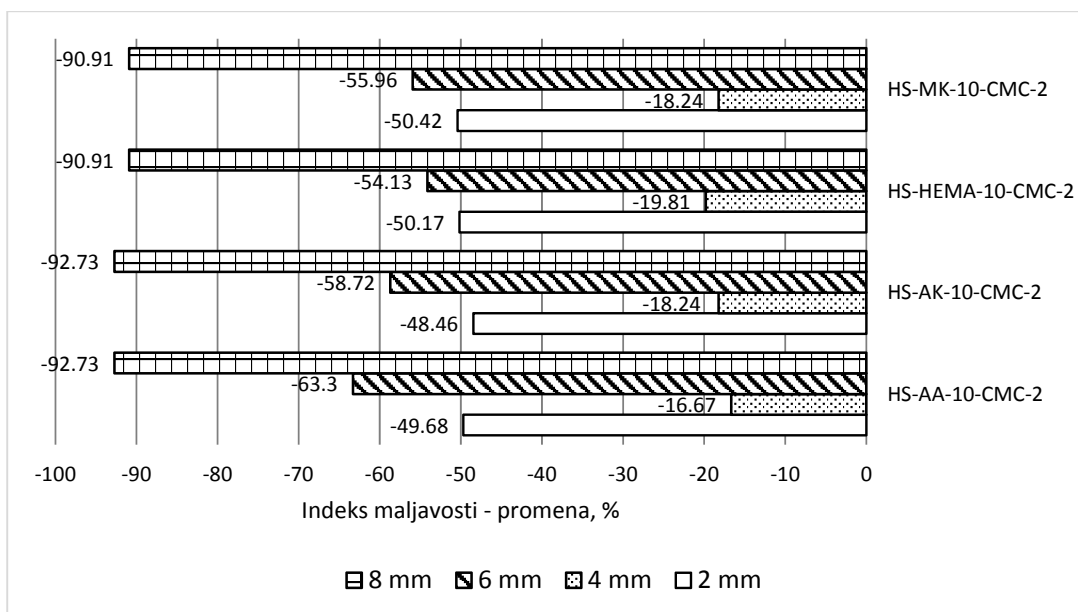


Slika 84. Ekstremne promene indeksa maljavosti skrobljene jednožične pređe (30tex) u odnosu na neskrobljeni uzorak

Primena CMC, kao dodatka u recepturama za skrobljenje jednožičnih pređa sužava % promena, tj. opseg ekstremnih vrednosti ide od -16,19% (HS-HEMA-10-CMC-2) do -93,22% (HS-AA-10-CMC-2) kod finije i od -16,67% (HS-AA-10-CMC-2) do -92,73% (HS-AA-10-CMC-2 i HS-AK-10-CMC-2) kod grublje pređe, nezavisno od mernih zona. Dakle, u ovom slučaju nema izraženijih ekstremnih vrednosti kao kod obrada bez CMC, već se radi o ravnomernijoj raspodeli filma po površini pređe uz ravnomernije slepljivanje štrčećih vlaknaca, sl. 85 i 86.

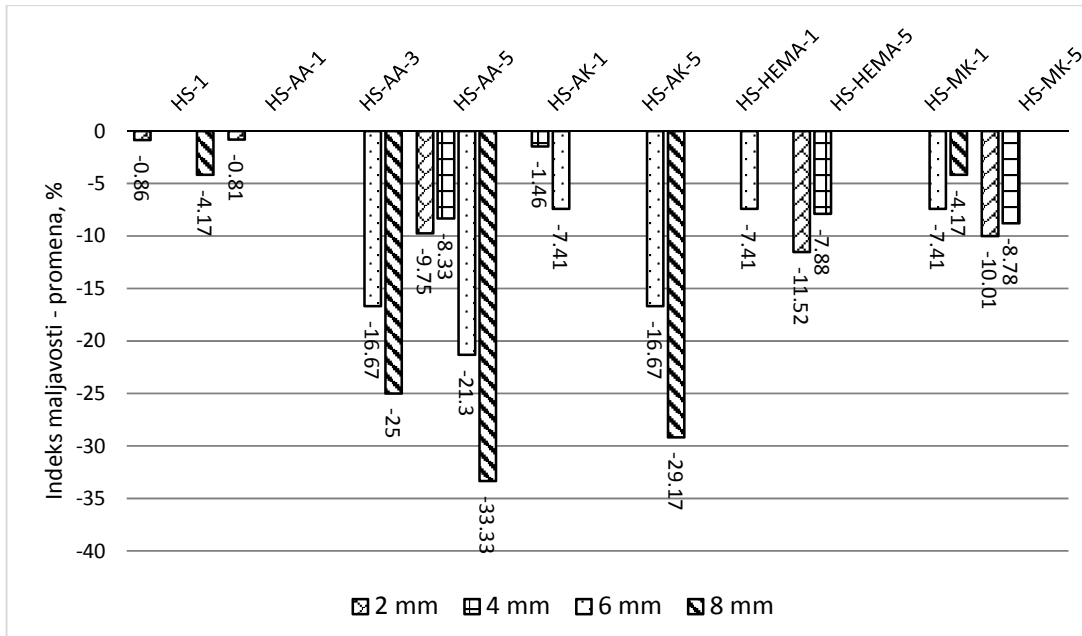


Slika 85. Promene indeksa maljavosti jednožične pređe (20tex) skrobljene uz CMC u odnosu na neskrobljeni uzorak

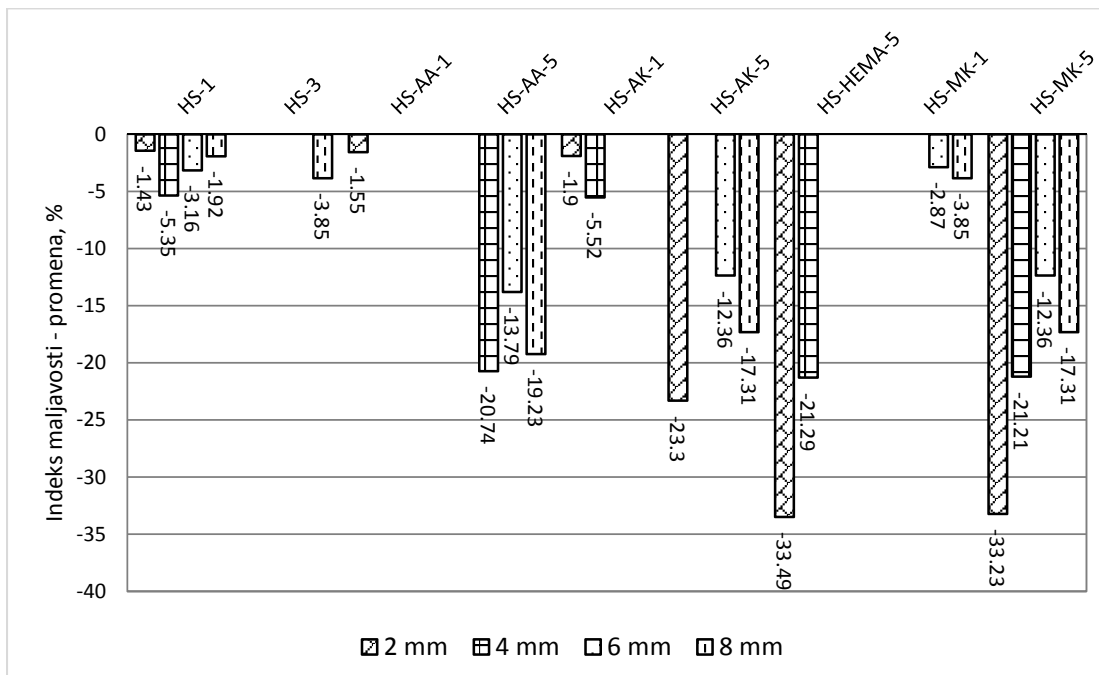


Slika 86. Promene indeksa maljavosti jednožične pređe (30tex) skrobljene uz CMC u odnosu na neskrobljeni uzorak

Kod dvožičnih pređa, sl. 87 i 88, promene indeksa maljavosti u odnosu na neskrobljeni uzorak, svojim ekstremnim vrednostima, upečatljivo prikazuju opseg i intenzitet minimalnih i maksimalnih variranja, počev od -0,81% (HS-AA-1) do -33,33% (HS-AA-5) kod finije i od -1,43% (HS-1) do -33,49% (HS-HEMA-5) kod grublje pređe, uzimajući u obzir sve merne zone.

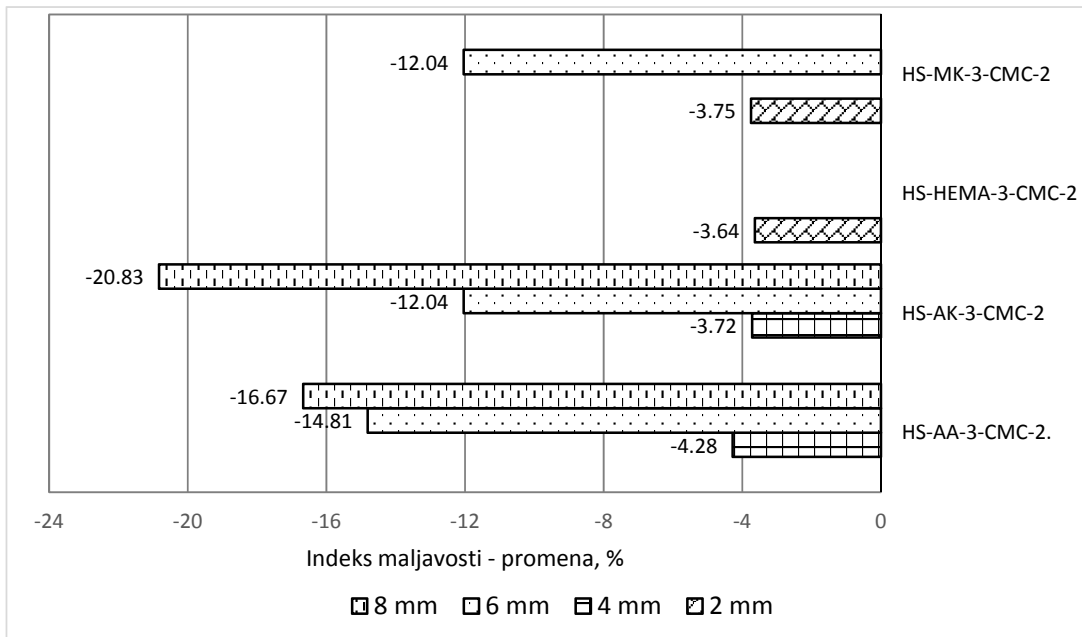


Slika 87. Ekstremne promene indeksa maljavosti skrobljene dvožične pređe (20x2tex) u odnosu na neskrobljeni uzorak

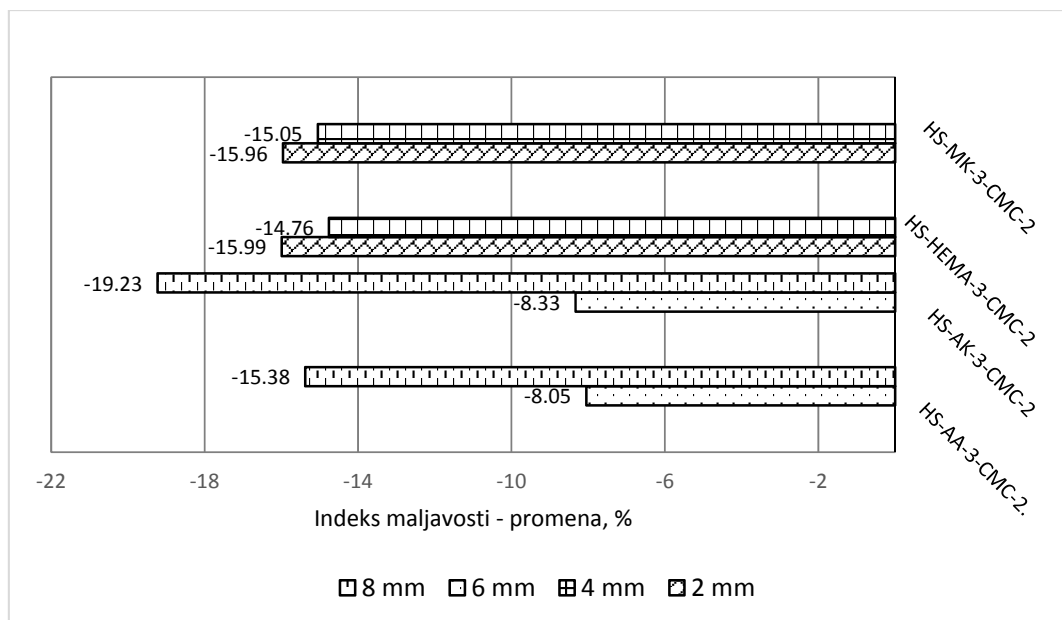


Slika 88. Ekstremne promene indeksa maljavosti skrobljene dvožične pređe (30x2tex) u odnosu na neskrobljeni uzorak

Slike 89 i 90 karakterišu rezultate maksimalnih promena indeksa maljavosti dvožičnih pređa obrađenih uz dodatak CMC. Vidljivo je da najveće promene, za najduže merne zone, imaju obrade HS-AK-3-CMC-2 i HS-AA-3-CMC-2, za obe vrste dvožičnih pređa, dok se kod kraćih mernih zona (2 i 4 mm) ističu recepture HS-MK-3-CMC-2 i HS-HEMA-3-CMC-2, opet za obe vrste dvožičnih pređa (izraženija pojava kod grublje pređe).



Slika 89. Promene indeksa maljavosti dvožične pređe (20x2tex) skrobljene uz CMC u odnosu na neskrobljeni uzorak

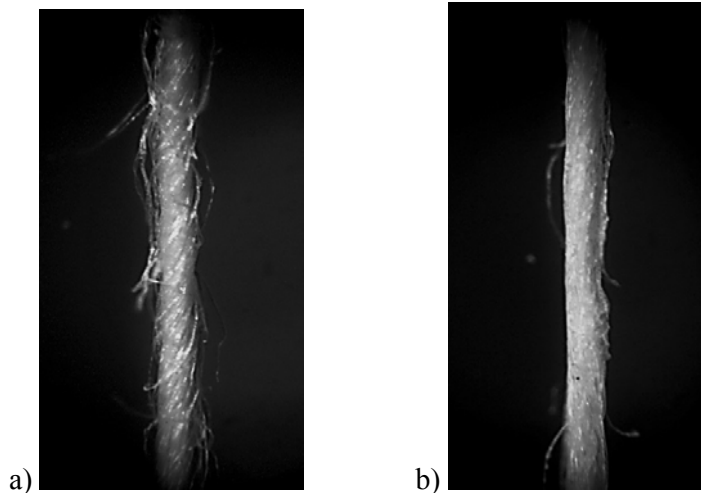


Slika 90. Promene indeksa maljavosti dvožične pređe (30x2tex) skrobljene uz CMC u odnosu na neskrobljeni uzorak

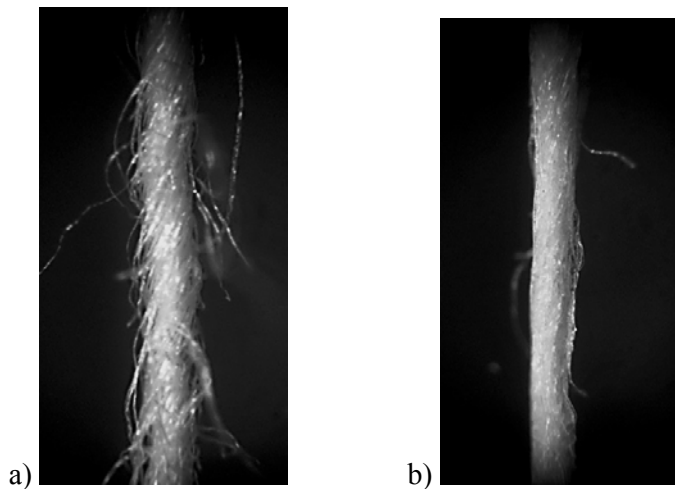
4.2.3. Optička i elektronska mikroskopija pređa

Površina pređe se može pratiti optičkim mikroskopom sa dovoljnim uvećanjem. U ovom radu primenjeno je uvećanje 60×, što nije dovoljno da bi se uočili sitniji detalji na površini ali može da se prikaže kontura i forma osnovne strukture površinske morfologije pređe [124].

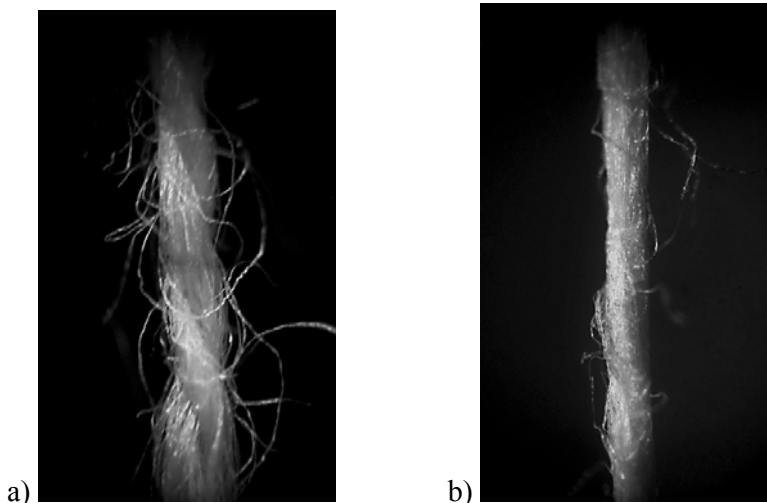
Na slikama 91–94 prikazane su fotografije pamučnih pređa u režimu obrade kopolimerom sa AA. Prikaz pređa obrađenih ostalim recepturama nije dat jer se radi o veoma sličnim fotografijama. Sa slika se može videti kako modifikovani skrob obavija telo pređe po zapremini, kao i, kako i u kojoj meri, slepljuje štrčeća vlakanca za površinu pređe.



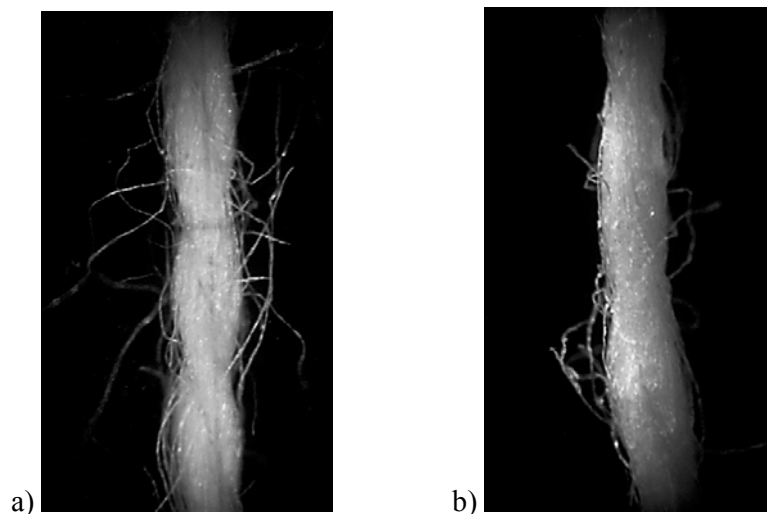
Slika 91. Mikroskopski izgled pređe 20tex, a) neskrobljena, b) skrobljena (HS-AA-10)



Slika 92. Mikroskopski izgled pređe 30tex, a) neskrobljena, b) skrobljena (HS-AA-10)



Slika 93. Mikroskopski izgled pređe 20×2tex, a) neskrobljena, b) skrobljena (HS-AA-5)



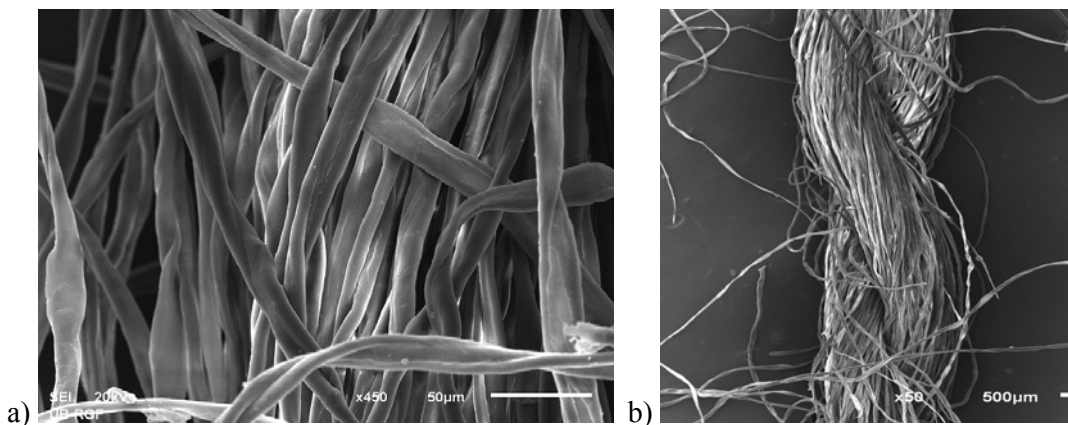
Slika 94. Mikroskopski izgled pređe 30×2tex, a) neskrobljena, b) skrobljena (HS-AA-5)

Na slikama 95–99 prikazani su mikrografi pamučnih vlakana – pređe u zavisnosti od primenjenih receptura za skrobljenje. Slika 95 predstavlja mikrograf površine neskrobljene jedno– (20tex) i dvožične (20×2) pređe sa karakterističnom reljefastom strukturom vlakana. Površina je čista sa delom razbacanih vlakana oko osnovne konture tela pređe.

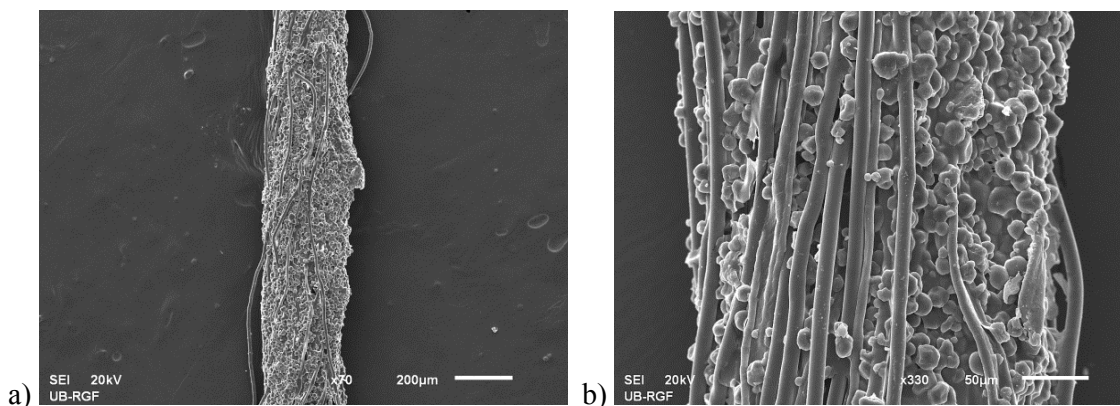
Kod obrade recepturom HS-AK-10, koja sadrži 10% aktivne komponente, sl. 96, primetna je daleko mirnija struktura sa vlaknima splepljenim međusobno, kao i velika paralelnost u pravcu uzdužne ose pređe. Prisustvo ove koncentracije sredstva za skrobljenje potpuno enkapsulira telo pređe, dovodi do velikog nivoa splepljivanja štrčecih vlakana, kao i

veće adhezije čineći tako ovaj tekstilni materijal pogodnim za nesmetano odvijanje procesa tkanja. Slična je situacija i sa ostalim sredstvima za skrobljenje iste koncentracije. Slabije koncentracije aktivnih komponenti, 5% slabije prekrivaju, sl. 97 a), za razliku od maksimalne koncentracije, 15%, sl. 97 b).

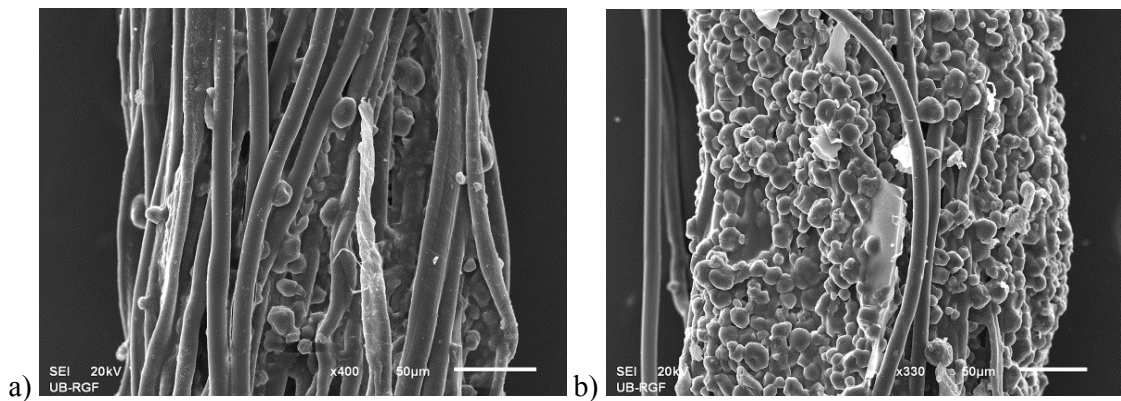
Na slici 98 mogu se primetiti detalji izvesnih oštećenja (pukotine, rascepi, odvajanje, raslojavanje) filma koji obavija dvožičnu pređu (označeno strelicama); radi se o primenjenom hidrolizovanom skrobu, bez kalemljenja. Kako ova pojava izostaje kod kalemljenih sredstava za skrobljenje, onda se može reći da nova sredstva za skrobljenje pokazuju veću homogenost, ravnomernost i elastičnost pokravnog filma.



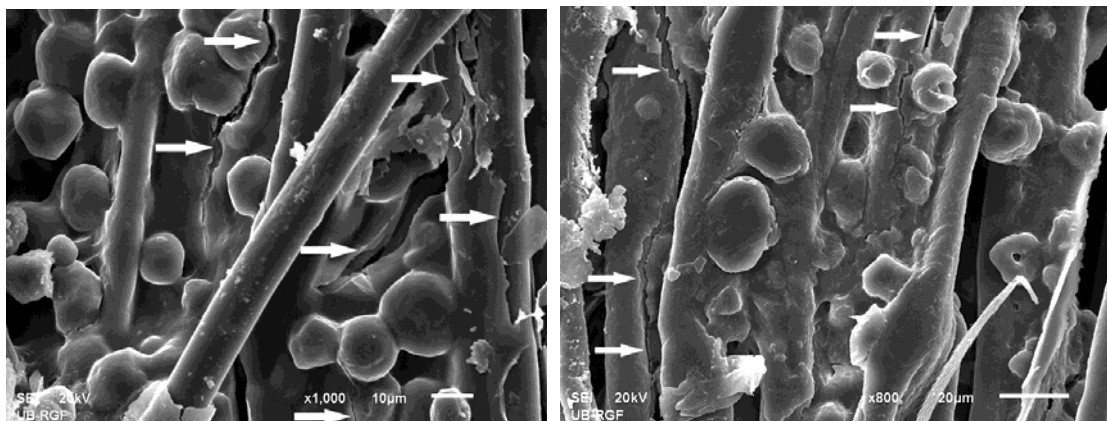
Slika 95. Mikrografi neskrobljene pređe a) 20tex; b) 20x2tex;



Slika 96. Mikrografi skrobljene (HS-AK-10) jednožične (20tex) pređe a) 70x; b) 330x;

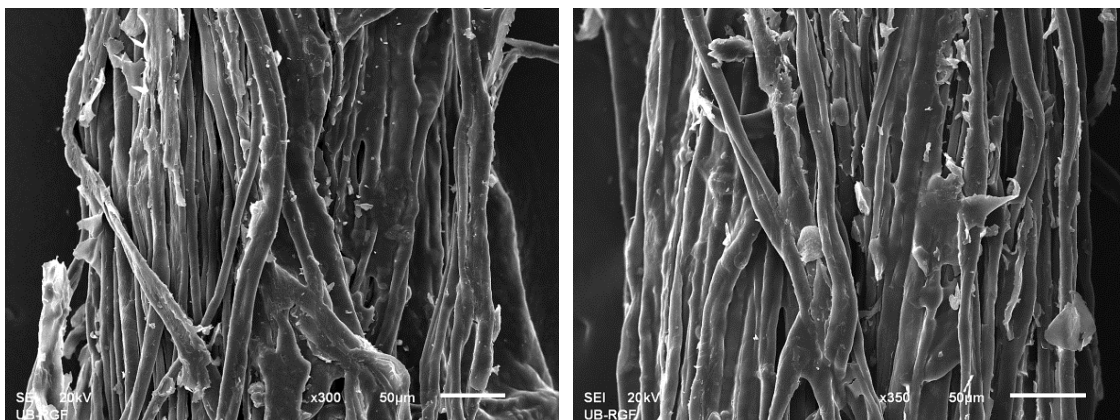


Slika 97. Mikrografi skrobljene jednožične (20tex) pređe a) HS-AK-5; b) HS-AK-15;



Slika 98. Mikrografi skrobljene (HS-5) dvožične pređe, 20×2tex
(oštećenja pokrivnog filma)

Primena sredstva za skrobljenje sa HEMA, sl. 99, daje prilično različit (kvalitativno i kvantitativno) površinski i unutrašnji film na vlaknima pređe. Film je kontinualan i gladak, jednom rečju, nema zrnaste strukture, koja može biti centar nakupljanja naprezanja i lakog pucanja pri nezatnom naprezanju ili trenju. S druge strane, uzimajući u obzir prethodno iznete rezultate skrobljenih pređa, kao i činjenice da su ovakve pređe relativno mekane na savijanje prilikom subjektivne procene palpacijom, pretpostavlja se da ovaj zrnasti izgled sredstava za skrobljenje na pređi ipak ne dozvoljava tako laki lom skrobnog filma pri naprezanju.



Slika 99. Mikrografi skrobljene (HS-HEMA-10) jednožične pređe (20tex)

4.3. Odskrobljavanje

Dok se pri skrobljenju zahteva da sredstvo poseduje zadovoljavajući stepen lepljivosti, to se pri odskrobljavanju traži da se naneta skrobna masa lako uklanja, kako bi se uštedelo na energiji ali i olakšali procesi koji slede (proces dorade).

U konkretnom istraživanju, proces odskrobljavanja predstavlja proces pranja skrobljene pređe, dakle, impregnirane pređe koja nije išla na tkanje, kako bi se proverila efikasnost eliminisanja nanetog sredstva za skrobljenje. Pošlo se od pretpostavke da ukoliko se sredstvo za skrobljenje lako ukloni sa skrobljene pređe onda će to tako biti i u slučaju uklanjanja sa tkanine.

U tabelama 51 i 52 dati su rezultati stepena odskrobljavanja posle pranja. Treba reći i nešto o sporednim efektima koji su primećeni. Naime, dok se pri skrobljenju javlja skraćenje usled nanošenja skrobnog lepka i naknadnog sušenja, pri odskrobljavanju dolazi do izduženja uzoraka približno prvobitnim – početnim dužinama (0,5–2,1%).

Primetno je da je, u većini slučajeva, manja promena mase posle odskrobljavanja u odnosu na promenu kod procesa skrobljenja, tj. manje se skine od onog što se nanese na pređu. Razloge za ovo, pored ostalog, treba tražiti u ponašanju makromolekula sredstva za skrobljenje posmatrano u odnosu na reološke parametre, silu adhezije ili intenziteta mehaničkog pokretanja tokom odskrobljavanja. Takođe, pojedini delovi kopolimera mogu biti zarobljeni u unutrašnjost ili međuprostore dvožičnih pređa, podržani međupovršinskim interakcijama, na kraju, moguća je i pojava umrežavanja kopolimera, što sve zajedno utiče na njihovo odvajanje i rastvaranje u procesu odskrobljavanja.

Najveći stepen odskrobljavanja, klasičnim pranjem, pokazuju uzorci obrađeni kalemljenim kopolimerima, najbolji rezultati idu do 92% (HS-AA-5) za jednožičnu pređu finoće 20tex, dok kod grublje pređe iste žičnosti taj procenat iznosi do 94% (HS-HEMA-10-CMC-2). Kada se govori o dvožičnim pređama, onda je to slučaj sa obradom HS-HEMA-1, 92% kod pređe 20×2tex, odnosno 93% kod pređe 30×2tex. Hidrolizovani skrob daje nešto slabije rezultate, dok ostale recepture kopolimera donose vrlo slične i ujednačene rezultate.

Primena ultrazvuka pri pranju (odskrobljavanje), kao dodatnog izvora vrlo upotrebljive energije, proizvodi velika poboljšanja, tj. uklanjanje sredstva za skrobljenje sa pređa je intenzivnije i u većem stepenu. Tako, najbolje rezultate, kod jednožičnih pređa, pokazuju obrade HS-HEMA-5 (97% za pređu 20tex i 98% za pređu 30tex) i HS-HEMA-1 (97% za pređu 20×2tex i pređu 30×2tex), kao i receptura HS-MK-1 (97% za pređu 30×2tex).

U konkretnom slučaju odskrobljavanja nisu primenjene visoke frekvencije, s obzirom da je poznato da njih prati velika energija čiji se dobar deo troši i pretvara u toplotnu energiju, koja zagreva medijum. Kod ultrazvuka relativno niske frekvencije zagrevanje medijuma je manje, pokretljivost molekula umerena uz veliku amplitudu, što je povoljno za efekat kavitacije i intenzivni udarni talas koji se razvija.

Mehanička akcija prilikom odskrobljavanja obično poboljšava odvajanje i rastvaranje čestica sredstva za skrobljenje. Ipak, nije tako efikasna u unutrašnjost pređe – tkanine, gde je poželjno da se proces, takođe odvija. Ultrazvuk obezbeđuje znatno uspešniji prenos mase jer udarni talasi od kavitacionih mehurića, kolabirajući na površini vlakana – pređe, stvaraju idealan mehanizam za odskrobljavanje. U zavisnosti od frekvencije i intenziteta ultrazvučnih talasa, nastali mehurići mogu da podnesu stabilno oscilatorno kretanje tokom nekoliko akustičnih ciklusa ili privremeno kretanje sa jednom fazom rasta kolapsa, u jednom ili dva akustična ciklusa. Ako se javi kolaps mehura blizu čvrste površine, kao što je skrobljena pređa, mehuri trpe deformaciju tokom kolapsa, što stvara visoko-brzinski mikromlaz sa brzinom od 100–150m/s, usmeren prema čvrstoj površini. Mikromlaz daje protok kroz intra pređu povećavajući brzinu transfera mase između pora intra i inter pređe [125].

Dakle, primena ultrazvučnih talasa za odskrobljavanje tekstila apsolutno je indikativna i prihvatljiva, posebno u slučaju primene ovih modifikovanih skrobova. Sa druge strane, primena ultrazvuka može biti indikativna i za pripremu stabilnih banja sa sredstvima za skrobljenje, s obzirom da se njegovom primenom postižu vrlo stabilne disperzije i emulzije spomenutih sredstava, čak i kod takvih kombinacija od kojih se konvencionalnim metodama ne mogu pripremiti emulzije zadovoljavajućeg kvaliteta i stabilnosti.

Tabela 51. Stepen odkrobljavanja jednožičnih pređa
(klasično pranje/klasično pranje+ultrazvuk)

Oznaka	Stepen odkrobljavanja pređe, %	
	20tex	30tex
HS-5	80/90	70/78
HS-10	75/85	66/74
HS-15	72/82	65/72
HS-AA-5	92/95	90/95
HS-AA-10	90/92	89/91
HS-AA-15	85/88	81/85
HS-AK-5	91/94	90/94
HS-AK-10	90/93	88/90
HS-AK-15	84/89	81/84
HS-HEMA-5	91/97	93/98
HS-HEMA-10	90/94	92/95
HS-HEMA-15	86/88	88/90
HS-MK-5	90/96	91/97
HS-MK-10	89/93	91/95
HS-MK-15	85/89	87/91
HS-AA-10-CMC-2	90/92	90/92
HS-AK-10-CMC-2	91/94	89/92
HS-HEMA-10-CMC-2	91/94	94/96
HS-MK-10-CMC-2	90/93	92/95

Tabela 52. Stepen odkrobljavanja dvožičnih pređa
(klasično pranje/klasično pranje+ultrazvuk)

Oznaka	Stepen odkrobljavanja pređe, %	
	20×2tex	30×2tex
HS-1	85/90	75/83
HS-3	80/85	70/76
HS-5	77/83	65/70
HS-AA-1	91/95	90/94
HS-AA-3	90/93	88/92
HS-AA-5	86/90	82/86
HS-AK-1	90/95	90/95
HS-AK-3	89/94	88/91
HS-AK-5	85/90	82/86
HS-HEMA-1	92/97	93/97
HS-HEMA-3	91/94	92/95
HS-HEMA-5	85/90	88/92
HS-MK-1	91/96	92/97
HS-MK-3	89/94	90/94
HS-MK-5	85/90	88/92
HS-AA-3-CMC-2	89/93	85/90
HS-AK-3-CMC-2	90/94	87/90
HS-HEMA-3-CMC-2	91/95	92/96
HS-MK-3-CMC-2	90/94	91/95

Takođe izvršena je i provera primene konvencionalnih sredstava za odkrobljavanje pređe skrobljene skrobom (100%), kao i poređenje sa sredstvima za skrobljenje i načinom odkrobljavanja iz konkretnog istraživanja.

Naime, pređa (20tex) skrobljena 100% skrobom (10%), odkrobljena je standardnim postupkom: Hipozyme 2000 (α -amilaza), 5g/l; Domowet 500 (nejonogeno sredstvo za kvašenje), 1g/l; na 70°C u toku 30min. Poređenje je vršeno sa recepturom za skrobljenje HS-HEMA-10 za istu finoću pređe, odkrobljavanje je vršeno klasičnim pranjem nejonogenim sredstvom (Lavan NH) u koncentraciji 2g/l, na 60°C u toku 30min.

Rezultati odkrobljavanja pokazuju da se standardnim (konvencionalnim) postupkom skrobljena pređa odskrobi 86%, dok se postupkom pranja sa pređe skrobljene modifikovanim postupkom uklanja nanos u iznosu od 90%. Dakle, modifikovano sredstvo za skrobljenje se pokazalo nadmoćnijim u procesu odkrobljavanja u poređenju sa primenom klasičnog sredstva za skrobljenje za istu sirovinu.

Tabela 53 predstavlja rezultate koji posredno, preko parametra K/S, određuju stepen odkrobljavanja, tj. ovom metodom se detektuje prisustvo skroba koji sa jodom daje plavo obojenje, mada ne treba izgubiti iz vida i činjenicu da takvo plavičasto obojenje može nastati i kod oksidovane celuloze. Dakle, uz pomoć parametra jačina obojenja (K/S), izvršena je provera prisustva skroba, tj. njegovih derivata na pamučnom tekstilu posle procesa odkrobljavanja, kada se nedvosmisleno može utvrditi efikasnost procesa odkrobljavanja i mogućnost nesmetanog odvijanja niza narednih procesa koji slede u procesima oplemenjivanja tekstila radi finalizacije.

Ako se posmatra neobojeni, tj. neskrobljeni pamučni uzorak i jodom obojeni – skrobljeni uzorak pamučnog tekstila, može se odmah konstatovati da, na osnovu većih vrednosti parametra K/S, postoji zaostali skrob ili njegovi derivati. S obzirom da parametar K/S govori o količini boje na tekstilu, on je direktno proporcionalan količini vezane boje za tekstilni materijal, tj. količini rezidualnog skroba.

Primećuje se da broj pranja (odskrobljavanja) značajno utiče na količinu zaostalog sredstva za skrobljenje na pamučnom tekstilu. U tabeli 53 su dati rezultati za skrobljeni uzorak, jedno i tri pranja kao i jedno pranje uz prisustvo ultrazvuka. Rezultati potvrđuju pretpostavku da će primena ultrazvuka doprineti efikasnijem odkrobljavanju. Prema diskretnim tabličnim vrednostima ultrazvučna pomoć u jednom pranju je identična rezultatima tri klasična pranja – odkrobljavanja (pređa 20tex, obrada HS-HEMA-10: skrobljeni uzorak K/S=0,221; odkrobljeni uzorak 1 pranje K/S=0,041; odkrobljeni uzorak 3 pranja K/S=0,015; odkrobljeni uzorak 1 pranje + ultrazvuk K/S=0,016). Odkrobljavanje sredstava za skrobljenje koji sadrže monomere HEMA i MK odvija se u najvišem stepenu (najmanje vrednosti K/S), dok su kod proizvoda sa ostalim monomerima rezultati odkrobljavanja tek neznatno slabiji.

Kako su vrednosti papametra K/S nešto veći kod nekalemljenih proizvoda, dakle više boje vezano, više skroba na tekstilu, to može značiti da kalemljeni monomeri poboljšavaju rastvorljivost, omogućavajući lakše odvajanje od tekstila.

Tabela 53. Intenzitet obojenja posle odkrobljavanja jednožičnih pređa

Oznaka	Intenzitet obojenja, K/S							
	20tex				30tex			
	Broj pranja* (odskrobljavanje)							
	0	1	3	1+US	0	1	3	1+US
HS-5	0,313	0,052	0,023	0,020	0,327	0,062	0,029	0,026
HS-10	0,330	0,063	0,027	0,025	0,342	0,071	0,031	0,030
HS-15	0,353	0,076	0,035	0,058	0,359	0,075	0,041	0,033
HS-AA-5	0,214	0,041	0,016	0,015	0,224	0,047	0,018	0,016
HS-AA-10	0,237	0,050	0,019	0,019	0,244	0,056	0,021	0,019
HS-AA-15	0,246	0,065	0,024	0,021	0,251	0,066	0,027	0,022
HS-AK-5	0,221	0,049	0,018	0,016	0,244	0,050	0,020	0,021
HS-AK-10	0,241	0,052	0,020	0,020	0,251	0,051	0,024	0,023
HS-AK-15	0,249	0,060	0,025	0,022	0,258	0,069	0,029	0,025
HS-HEMA-5	0,198	0,031	0,012	0,013	0,213	0,035	0,014	0,014
HS-HEMA-10	0,221	0,041	0,015	0,016	0,235	0,044	0,015	0,016
HS-HEMA-15	0,231	0,043	0,019	0,018	0,250	0,044	0,018	0,017
HS-MK-5	0,201	0,034	0,011	0,010	0,223	0,035	0,013	0,014
HS-MK-10	0,219	0,035	0,014	0,013	0,236	0,039	0,016	0,016
HS-MK-15	0,230	0,042	0,019	0,015	0,252	0,041	0,020	0,018
HS-AA-10-CMC-2	0,230	0,044	0,020	0,021	0,234	0,050	0,020	0,019
HS-AK-10-CMC-2	0,236	0,050	0,022	0,023	0,247	0,048	0,021	0,022
HS-HEMA-10-CMC-2	0,220	0,040	0,018	0,017	0,225	0,045	0,018	0,019
HS-MK-10-CMC-2	0,229	0,040	0,019	0,018	0,230	0,041	0,020	0,019

* 0 - bez pranja; 1 - jedno klasično pranje; 3 - tri klasična pranja; 1+US - jedno pranje uz primenu ultrazvuka

Još jedan parametar, koji može konkretno odslikati efikasnost odkrobljavanja ili uklanjanja derivata skroba sa tekstila, jeste *Tegewa* broj, odnosno skala koja determiniše količinu skroba na tekstilu. Naime, ova skala označena brojevima od 1 do 9, definiše koncentraciju skroba u procentima, direktno pokazujući stepen odkrobljavanja.

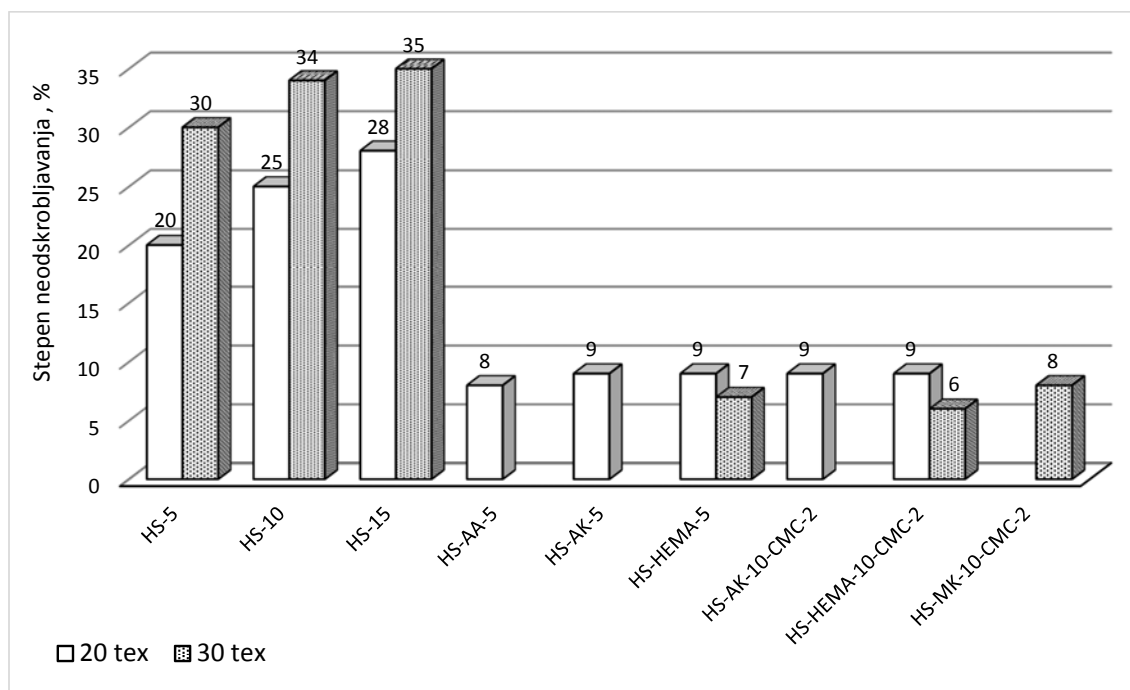
Tabela 54 prikazuje rezultate *Tegewa* klasifikacije uspešnosti odkrobljavanja. Vrednosti *Tegewa* brojeva u tabeli kreću se od 5 do 8, tj. u procentima od 0,2 do 0,06% skroba na tekstu. Preporuka je da su *Tegewa* brojevi od 6 i naviše sasvim dovoljni za definiciju “uspešan” proces odkrobljavanja. Kod svih kalemljenih proizvoda, uglavnom se javljaju *Tegewa* brojevi 6 i viši, što znači da je proces odkrobljavanja uspeo i zadovoljio standard. Odkrobljavanje, tj. pranje uz ultrazvuk, daje bolje rezultate, što je u skladu sa rezultatima iz tabele 53.

*Tabela 54. Tegewa klasifikacija uspešnosti odkrobljavanja
(klasično pranje/pranje uz ultrazvuk)*

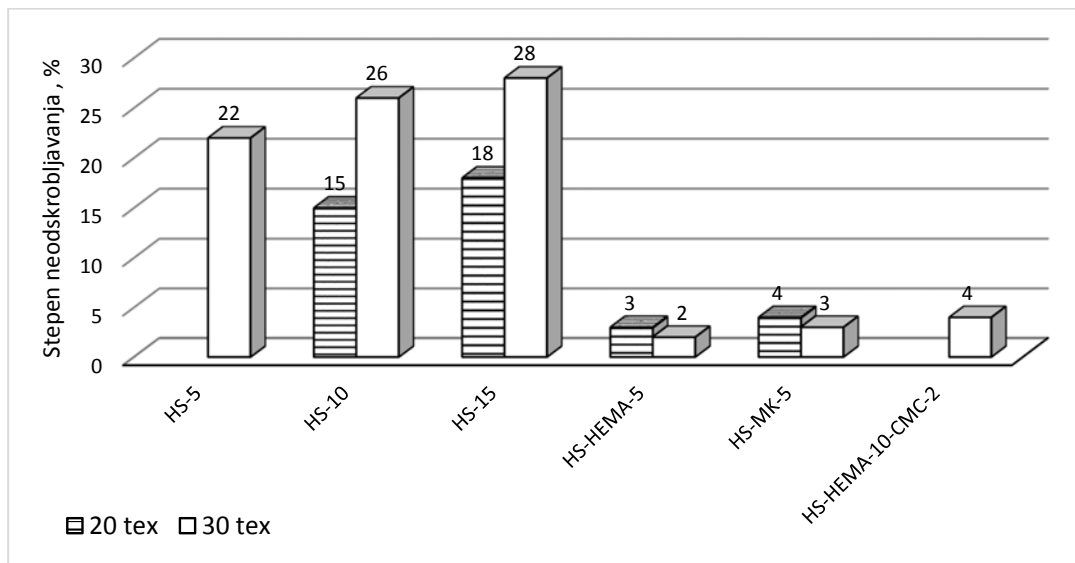
Oznaka	<i>Tegewa</i> broj			
	20tex	30tex	20×2tex	30×2tex
HS-5	6/6,5	5/7	6,5/7	6/7,5
HS-10	5,5/6	5/6,5	6/6	6/7
HS-15	5/6,5	4,5/6,5	6/7	5,5/7
HS-AA-5	7,5/8	7/8	7/7	6,5/7,5
HS-AA-10	7,5/8	6,5/8	7/8	6,5/8
HS-AA-15	6/6,5	6/7,5	6/7	6/8
HS-AK-5	7,5/8	7,5/8	7,5/7,5	7/8
HS-AK-10	7/7	6,5/7	7/7	7/7,5
HS-AK-15	7/7	6/6,5	6,5/7	6/7
HS-HEMA-5	8/8	8/8	7,5/8	7/8
HS-HEMA-10	7,5/7,5	8/8	7,5/7,5	7/7,5
HS-HEMA-15	7/7,5	7,5/8	7/7	7/7,5
HS-MK-5	7,5/7,5	7,5/8	8/7,5	7,5/7,5
HS-MK-10	7/7	7,5/7,5	7,5/7,5	7/7,5
HS-MK-15	6,5/7	7/7,5	7/7	7/7,5
HS-AA-10-CMC-2	7/7,5	7,5/7	7/7	7/7,5
HS-AK-10-CMC-2	7/7	7/7,5	6,5/7	7/7
HS-HEMA-10-CMC-2	8/8	7,5/8	7,5/7,5	7,5/8
HS-MK-10-CMC-2	7,5/8	7/8	7,5/7,5	7/7,5

Stepen neodskrobljavanja ili zaostala količina skroba na pređi, nakon odskrobljavanja, obelodanjuje koliko modifikovanog skroba zaostaje posle klasičnog pranja, sl. 100 i 102, kao i posle klasičnog pranja + ultrazvuk, sl. 101 i 103. Stepenn neodskrobljavanja klasičnim pranjem kod HS proizvoda dostiže maksimalnu vrednost do 35% (HS-15) za grublju pređu i generalno daje izraženiju promenu kod pređe od 30tex. Kod finije jednožične pređe stepen neodskrobljavanja ne prelazi 9%, a kod grublje 8%. Za dvožične pređe situacija je veoma slična onoj koja važi kod jednožičnih pređa.

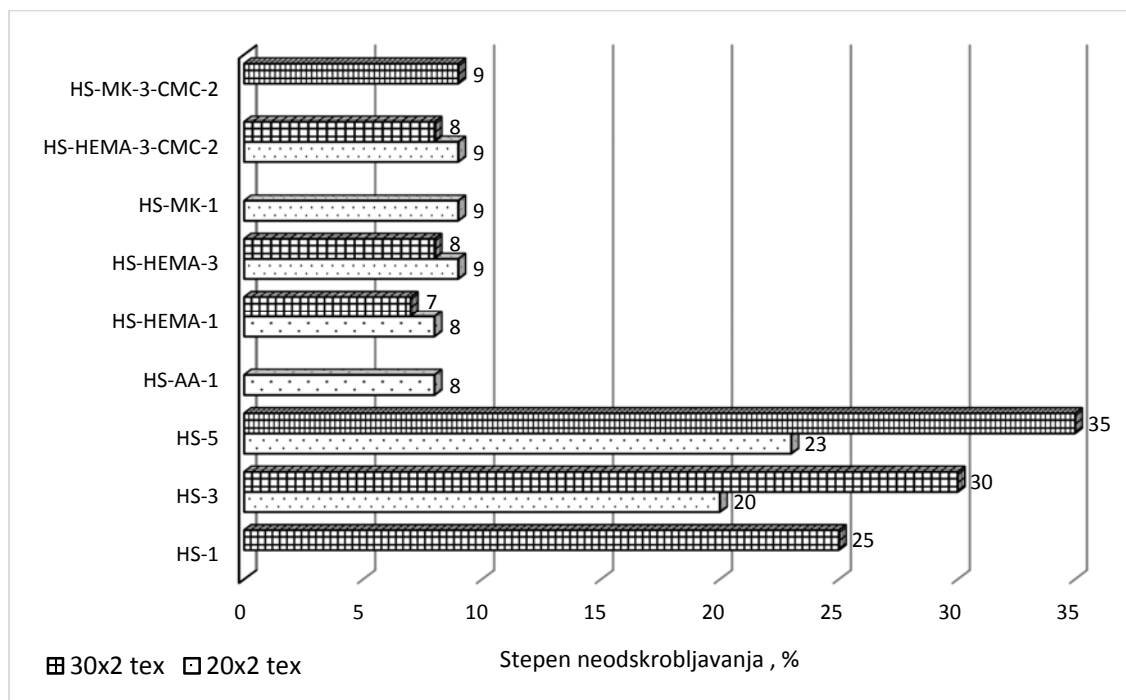
Kada se radi o primeni ultrazvučnih talasa uz klasično pranje, javljaju se daleko bolji rezultati, kod obe vrste pređa i svih primenjenih receptura. Kod najpogodnijih obrada, stepen neodskrobljavanja ne prelazi 4% kod jednožičnih i 5% kod končanih pređa.



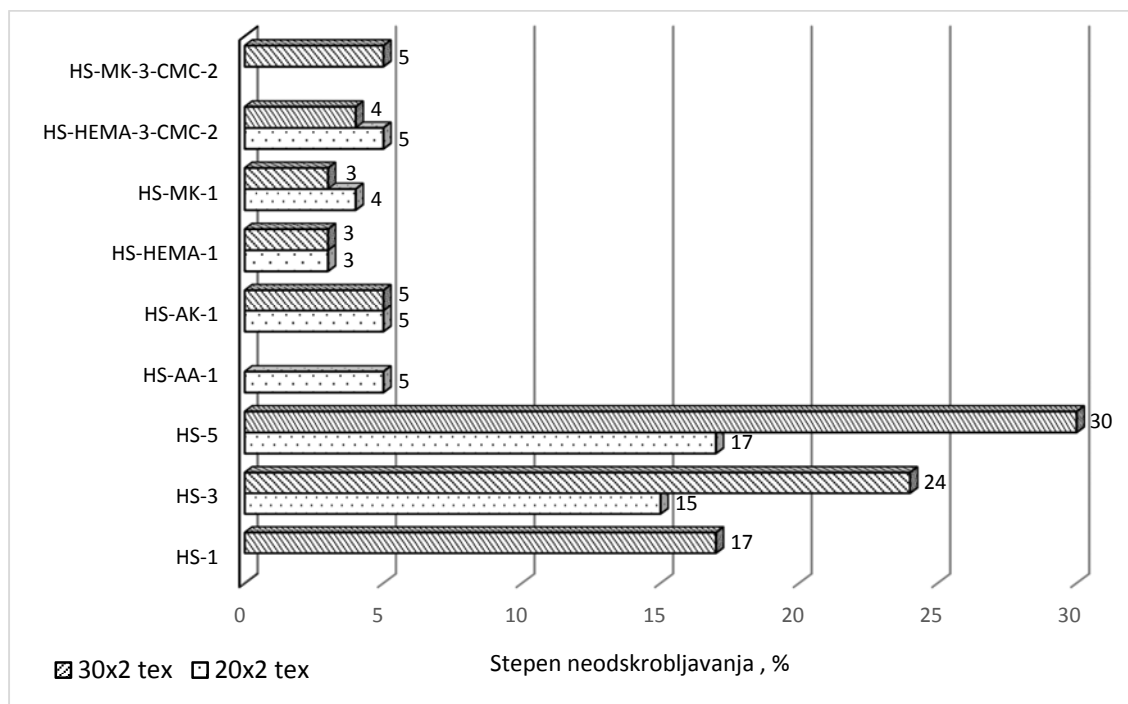
Slika 100. Ekstremni stepen neodskrobljavanja jednožičnih pređa (klasično pranje) u odnosu na idealno 100% odskrobljavanje



Slika 101. Ekstremni stepen neodskrobljavanja jednožičnih pređa (klasično pranje + ultrazvuk) u odnosu na idealno 100% odkrobljavanje



Slika 102. Ekstremni stepen neodskrobljavanja dvožičnih pređa (klasično pranje) u odnosu na idealno 100% odkrobljavanje



Slika 103. Ekstremni stepen neodskrobljavanja dvožičnih pređa (klasično pranje + ultrazvuk) u odnosu na idealno 100% odskrobljavanje

4.4. Izvod iz rezultata ispitivanja skrobljenja i odskrobljavanja

U tabelama 55 i 56 prikazani su najpovoljniji ili najprimereniji rezultati svih ispitivanja koji se odnose na kvalitet upotrebljenih pređa i primenjenih modifikovanih proizvoda. Od 48 pokušaja za sve pređe i odabrana ispitivanja, receptura sa HEMA imaju najbolje rezultate kod 24 merenja, što je veoma značajna činjenica, s obzirom da se radi o brojci od 50% svih analiziranih ispitivanja. Dakle, kod polovine merenja, receptura sa HEMA daje najbolje rezultate što je odlična preporuka za izbor kod konkretnije, tj. praktične primene. Odmah iza, sa 18 odličnih rezultata, nalazi se kopolimer sa akrilamidom. Ostatak dobrih rezultata, 6, pripada kopolimerima sa metakrilnom kiselinom i akrilnom kiselinom.

Interesantno je spomenuti da i hidrolizovani skrob pokazuje dobre rezultate, i to jedino kod parametara neravnomernosti što se povezuje sa, uglavnom, površinskim deponovanjem na pređi i to posebno kod jednožičnih. Takođe se vidi da, kod pojedinih merenja, više obrada, tj. receptura ima najpogodnije rezultate po ispitivanom svojstvu, što može da ukaže na činjenicu da nijanse odlučuju najbolje, ali ipak uz naznaku da se proizvodi sa HEMA izdvajaju što upućuje na zaključak da je to sredstvo za skrobljenje, nezavisno od primenjene koncentracije, ipak iznad svih ostalih.

Prema tabeli 55, prednost ima receptura HS-HEMA-15, tj. obrada sa maksimalno primenjenom koncentracijom od 15%. Kod dvožičnih pređa to je receptura HS-HEMA-5, odnosno 5% aktivne komponente, tabela 56. Ovo na prvi pogled nedvosmisleno definiše najpovoljniji sadržaj komponenti u recepturama, ali ako se pogledaju rezultati ostalih koncentracija, posebno kod jednožičnih pređa, primećuje se da i koncentracija od 10% ili receptura HS-HEMA-10, takođe proizvodi odlične rezultate, koji je kvalifikuju za korišćenje u praksi, posebno ako se ima u vidu ušteda.

Tabela 55. Prikaz najpovoljnijih rezultata skrobljenja jednožičnih pređa

Ispitivana svojstva	Pređa i vrsta obrade sa rezultatima ispitivanja			
	20tex		30tex	
CV %	HS-AK-15	6,1	HS-10	10
Tanka mesta (-50%)	HS-10 HS-15 HS-AA-15	4	HS-AA-15	10
Debela mesta (+50%)	HS-15 HS-AA-15	15	HS-AA-15	30
Nope (+200%)	HS-AA-15	25	HS-AA-15	52
Prekidna jačina, cN	HS-HEMA-15	467	HS-HEMA-15	601
Prekidno izduženje, %	HS-HEMA-5 HS-HEMA-10-CMC-2	3,5	HS-HEMA-5 HS-MK-10-CMC-2	4,5
Habanje, ciklus	HS-HEMA-15	472	HS-HEMA-15	715
Indeks maljavosti, 2 mm	HS-MK-15	994	HS-HEMA-15	951
Indeks maljavosti, 4 mm	HS-MK-15	251	HS-HEMA-15	227
Indeks maljavosti, 6 mm	HS-HEMA-15	21	HS-AA-15	23
Indeks maljavosti, 8 mm	HS-AA-10	2	HS-AK-10	2
Stepen odskrobljavanja pređe, %	HS-HEMA-5	97	HS-HEMA-5	98

Tabela 56. Prikaz najpovoljnijih rezultata skrobljenja dvožičnih pređa

Ispitivana svojstva	Pređa i vrsta obrade sa rezultatima ispitivanja			
	20×2tex		30×2tex	
CV %	HS-5 HS-AK-5 HS-MK-3	8,9	HS-HEMA-5 HS-AA-3-CMC-2	8,8
Tanka mesta (-50%)	HS-AA-5 HS-AK-5 HS-HEMA-5 HS-MK-5	2	HS-AA-5	3
Debela mesta (+50%)	HS-AA-5	8	HS-AK-5	15
Nope (+200%)	HS-AA-5	12	HS-AA-5	30
Prekidna jačina, cN	HS-HEMA-5	705	HS-HEMA-5	903
Prekidno izduženje, %	HS-HEMA-1	6,1	HS-HEMA-1 HS-HEMA-3 HS-MK-1	4,9
Habanje, ciklus	HS-HEMA-5	805	HS-HEMA-5	883
Indeks maljavosti, 2 mm	HS-HEMA-5	7612	HS-HEMA-5	10054
Indeks maljavosti, 4 mm	HS-MK-5	810	HS-HEMA-5	1867
Indeks maljavosti, 6 mm	HS-AA-5	85	HS-AA-5	300
Indeks maljavosti, 8 mm	HS-AA-5	16	HS-AA-5	42
Stepen odskrobljavanja pređe, %	HS-HEMA-1	97	HS-HEMA-1 HS-MK-1	97

4.5. Otpadna voda posle odskrobljavanja

Rezultati analize otpadne vode posle odskrobljavanja prikazani su u tabeli 57. Uzorak vode je uzet direktno posle procesa odskrobljavanja pređe prethodno skrobljene recepturom HS-HEMA-10, koji daje odlične rezultate po svim ispitivanim parametrima, pa i procesu odskrobljavanja. Prema rezultatima iz tabele, primetna je nešto viša temperatura otpadne vode od granične vrednosti, što nije tako alarmantno ako se uzme u obzir činjenica da se otpadna voda može ohladiti i toplota rekuperisati; pH je u opsegu graničnih vrednosti; ostatak posle isparavanja je primetan, granična vrednost ne trpi ostatak; HPK i BPK₅ su sa većim vrednostima od graničnih, što je očekivano jer nije bilo prečišćavanja; odnos BPK₅/HPK je parametar koji nije propisan standardom ali je jedan od najznačajnijih jer govori o biorazgradljivosti komponenti otpadne vode, bez obzira na razređenje. Prema podacima iz tabele 57, dolazi se do saznanja da dobijena vrednost odnosa biološke i hemijske potrošnje kiseonika, 0,45, spada u opseg 0,2–0,5, koji se odnosi na pojam delimično biorazgradljivo, tabela 58.

Poređenja radi, otpadna voda posle standardnog odskrobljavanja prirodnih tkanina sadrži HPK u količini od 10000–20000mg/l i BPK u količini od 5000–10000mg/l. Otpadne vode posle odskrobljavanja veštačkih tkanina sadrže visoke vrednosti HPK (10000–40000mg/l), ali relativno nizak BPK (500–1000mg/l) [125].

Tabela 57. Rezultati analize vode posle odskrobljavanja (uzorak HS-HEMA-10)

Parametar analize	Standard	Rezultat analize	Granična vrednost
Izgled/boja	EN ISO 7887:2001	zamućena	bistra/bez boje
Temperatura, °C	Standardna metoda	60	30
pH	ISO 10523:1998	8	6,5–9
Ostatak posle isparavanja, mg/l	ISO 3696	250	-
HPK, mgO ₂ /l	SRPS ISO 6060:1994	8484	200
BPK ₅ , mgO ₂ /l	SRPS EN 1899-1:2009	3812	30
BPK ₅ /HPK	-	0,45	-

Tabela 58. Odnos BPK₅/HPK kao pokazatelj biorazgradljivosti

BPK ₅ /HPK	Biorazgradljivost
< 0,2	nije biorazgradljivo
0,2–0,5	delimično biorazgradljivo
> 0,5	biorazgradljivo

Pomenuta otpadna voda u ovom slučaju, može biti korigovana i dovedena u stanje "prihvatljiva", primenjujući različite metode tretiranja otpadnih voda: biološki aktivni mulj, aktivni ugljenik, hemijska oksidacija ozonom ili kombinacija UV radijacije i ozona i H₂O₂, oksidacija vlažnim vazduhom... Međutim, troškovi prerade otpadnih voda su jako visoki, a upotreba membranske tehnologije još uvek nije zaživela. Pažnja je usmerena na obnovu agenasa za skrobljenje iz otpadnih ispusta nakon odskrobljavanja putem ultrafiltracije. Prerada otpadnih voda, nakon odskrobljavanja putem koagulacije, zahteva veliku količinu koagulanta (što nije isplativo), ali stvara i ogromnu količinu mulja. Faza termalne pripreme se pokazala kao veoma efikasna u otklanjanju HPK ili boja [126].

Veoma je bitna činjenica da se skrob i modifikovane vrste skroba moraju razgraditi kako bi se izvršilo odskrobljavanje i zato se ne mogu reciklirati [126]. Ovo nije slučaj koji važi i za konkretno istraživanje jer se primenjeni kalemljeni skrob ne razgrađuje u procesu odskrobljavanja već se rastvara u vodi što je glavni uslov za recikliranje.

Ilustracije radi, poređenje se može izvršiti i sa podacima pokazatelja kvaliteta u Srbiji u odnosu na klasu voda (I klasa voda: BPK₅=2mgO₂/l, HPK=10mgO₂/l; IV klasa voda: BPK₅=20mgO₂/l, HPK=40mgO₂/l), važeći standardni podaci za ispuštanje otpadnih voda u gradsku kanalizaciju (MDK – kanalizacija: BPK₅=300mgO₂/l, HPK=450mgO₂/l). Takođe, tu je i izvod iz standarda zemalja Evropske unije za karakterisanje otpadnih voda (Švajcarska, ispust u vodotok: BPK₅=30mgO₂/l, Nemačka, ispust u vodotok posle hemijske prerade: BPK₅=0mgO₂/l) [127–131].

4.6. Industrijska provera pređa skrobljenih derivatima na bazi skroba

Laboratorijski formirano novo sredstvo za skrobljenje svoju punu afirmaciju može naći posle primene u industrijskim uslovima, kada do pravog izražaja dolaze mane i nedostaci ali i prednost i ekonomičnost. Pojedini uzorci pređe impregnirani novoformiranim proizvodima bili su oprobani na tkačkom razboju u tekstilnoj fabrici.

Pre samih rezultata industrijske provere, treba se podsetiti nekih detalja vezanih za skrobljenje koji su se pokazali veoma značajnim posle serije laboratorijskih i industrijskih ispitivanja i aplikacija za proces skrobljenja kao primarne radne faze u tkačnici, ili sekundarne u celokupnoj izradi tekstilnog ravnog – glatkog proizvoda.

Uprkos velikom napretku u pogledu tehnike i tehnologije u procesu skrobljenja, u ovim istraživanjima primećen je niz teorijskih i praktičnih problema, npr. kod optimizovanja nanosa sredstva za skrobljenje na pređi. S obzirom da još ne postoje normirani test postupci kojima bi se mogli izraziti pojedini parametri, npr. koliko će se posle izvedenog skrobljenja smanjiti broj prekida osnove na razboju, prisutne su poteškoće kod planiranja iskorišćenja tkačkih razboja i kvaliteta konačnog proizvoda. Smatra se da je optimalni nanos onaj koji će omogućiti minimalan broj prekida osnovinih žica na tkačkom razboju.

Ovo istraživanje je pokazalo da je za kvalitetno skrobljenje potrebno zaštititi slaba mesta na osnovinim žicama od kidanja, da se posle skrobljenja te pozicije ne deklarišu kao "grupa slabih mesta" na pređi. Tanje mesto na pređi prima manje sredstva za skrobljenje, pa ako je to još i slabo mesto, tada je neophodno jače skrobljenje, što nameće potrebu za kvalitetnijim skrobnim sredstvima i njihovom kontinuiranom kontrolom. Što je učestalost slabih mesta veća i pređa neravnomernija, s većim koeficijentom varijacije, to je neophodno skrobiti većim i specifično – kvalitetnijim skrobnim nanosima da bi se kompezovali nedostaci i ispunili zahtevi tkanja.

Praktično ovi zahtevi su vrlo rigorozni s obzirom da žice osnove svojim tokom od osnovinog valjka do utkanja u tkaninu na tkačkom razboju dolaze u dodir sa: osnovinim mostom, lamelama, kotalcima, brdom, s unosačem potke i na kraju s potkom, gde se javljaju sile u žicama ili naprezanja na mestima prelaska osnove s lica na naličje ili obrnuto. Osim navedenih naprezanja osnovine žice su izložene i promenljivim silama nastalim kod stvaranja zeva, zatim silama pribijanja potke uz osnovu i povlačenja tkanine do robnog valjka.

Na osnovu praktičnih rezultata sa pređom iz ovog istraživanja kao i ukupnog sagledavanja komercijalnog tkanja, uopšteno, prekidi na OMNI razbojima najčešće nastaju zbog:

1. lošeg formiranja zeva (umršena osnova, loše skrobljena osnova, maljava pređa sa zadebljanjima, loše formirana ivica),
2. loše potke (neravnomerno namotana pređa na kalemovima, zbog zadebljanja na potki, zbog neupredenih mesta na pređi...),
3. nekog mehaničkog nedostatka na razboju ili zbog promene u pritisku vazduha (zaprljane dizne, pad pritiska u sistemu, loša podešenost razboja...).

Primetna je činjenica da veća koncentracija istog sredstva za skrobljenje ne daje automatski manji broj prekida, vrsta primenjenog sredstva za skrobljenje je veoma bitna, grublja pređa ima nešto veći broj prekida osnove u odnosu na finiju pređu, tab. 59. Generalno, rezultati su približni između pojedinih primenjenih modifikovanih sredstava za skrobljenje (HS-HEMA, HS-MK), dodatak CMC ne doprinosi rezultatima.

Može se reći da veći broj prekida žica imaju osnove kod kojih je primenjen mali ili jako veliki nanos mase za skrobljenje, pa nanosi mase za skrobljenje na pamučne osnove više od 10%, u slučaju pomenutih modifikovanih proizvoda, narušavaju stabilnost procesa tkanja, te ih treba izbegavati. Pored toga, nepotrebno se troše sredstva za skrobljenje, što negativno utiče na ekonomičnost izrade datih tkanina.

Treba uzeti u obzir podatak da komercijalno sredstvo za skrobljenje sadrži masnoću u recepturi za skrobljenje, što dodatno pomaže pređi da izdrži opterećenja, jer smanjenje koeficijenta trenja tada dobija na značaju. Primenjena modifikovana sredstva za skrobljenje, sadržavajući polimernu komponentu polarnog (upijanje vlage) i nepolarnog karaktera (slično masnoćama u komercijalnih recepturi), daju rezultate koji su uporedivi sa trenutno korišćenim trgovačkim sredstvima za skrobljenje.

Tabela 59. Prekidi osnovinih žica u procesu tkanja pamučnih osnova

Osnova 20tex	Prekidi osnove na 10 ⁴ potki	Osnova 30tex	Prekidi osnove na 10 ⁴ potki
Komercijalna šlihta	1,12	Komercijalna šlihta	1,05
HS-10	1,55	HS-10	1,51
HS-15	1,48	HS-15	1,49
HS-HEMA-10	1,10	HS-HEMA-10	1,07
HS-HEMA-15	1,23	HS-HEMA-15	0,95
HS-MK-10	1,15	HS-MK-10	1,18
HS-MK-15	1,07	HS-MK-15	1,32
HS-HEMA-10-CMC-2	1,25	HS-HEMA-10-CMC-2	1,28
HS-MK-10-CMC-2	1,28	HS-MK-10-CMC-2	1,36

5. ZAKLJUČAK

Sinteza novih sredstava za skrobljenje i sama provera njihove efikasnosti svojevrsan je poduhvat koji zahteva poznavanje hemijskih ali i mehaničkih svojstava, u prvom redu hemikalija od kojih se sintetišu nova sredstva, a onda i samih tekstilnih materijala koji koriste ta nova sredstva kako bi ispunili svoju ulogu u procesu proizvodnje tkanog tekstila.

Ubrzano uvođenje novih materijala posebnih svojstava u svakodnevnu upotrebu svedoči o naglom razvoju tehnologije materijala. Skrob se, komercijalno, godinama primenjivao u skrobljenju tekstilnih osnova, naročito u pamučnoj industriji. Ozbiljni problemi kod primene se, uglavnom, odnose na vrlo visoku veličinu molekula koja limitira njihovo prodiranje u zapreminu pređe, nestabilnost viskoznog rastvora od temperaturnog kolebanja za vreme kuvanja – pripremanja i operacije skrobljenja, krutost filma naročito u odsustvu dobrog sredstva za podmazivanje i osetljivost na truljenje i degradaciju mikroorganizmima.

Kopolimerizacija kalemljenjem za promenu svojstava polisaharida radi formiranja novog proizvoda javlja se u skorije vreme. Potrošači stalno tragaju za novim efikasnim materijalima ali generalno daju prednost prirodnim proizvodima. Zbog toga prirodni materijal kao što je skrob, da bi opstao u konkurenciji sa sintetičkim materijalima i zadržao povoljan status, mora stalno da se razvija i poboljšava.

Kopolimerizacija vinilnog monomera na polimere, naročito na skrobu, predstavlja fascinantno polje istraživanja sa neograničenim potencijalom. U konkretnom slučaju korišćen je hidrolizovani skrob pre kalemljenja zbog činjenice da su posle hidrolize skrobne granule razbijene na lakše molekulske fragmente, prinos hidrolize je bio preko 90%. Kalemljeni hidrolizovani skrobovi pokazivali su različita svojstva, zavisno od vrste primenjenog inicijatora ali i monomera.

Treba izdvojiti sledeće zaključke koji mogu da se izvedu iz istraživanja na bazi metoda istraživanja, matematičkih i statističkih analiza:

- Kalemljenje kukuruznog i krompirovog skroba i provere na pređi, doneli su definitivni izbor supstrata koji je kasnije bio korišćen u procesu skrobljenja. Izbor je pao na kukuruzni skrob, tj. njegove derivate.
- Kalemljenje vinilnih monomera zavisi od primenjenih inicijatora. Inicijator BP pokazao se vrlo uspešnim u kalemljenju akrilamida, AIBN u kalemljenju akrilne

kiseline i 2-hidroksietil metakrilata, dok je KP bio najbolji u kalemljenju metakrilne kiseline na hidrolizovani skrob.

- Najvažnija merenja u sintezi kopolimera, prinos hidrolize i kalemljenja, procenat kalemljenja i efikasnost kalemljenja, konverzija monomera u polimer, molarne mase, kao i FTIR analiza potvrdili su da se radi o novim proizvodima od skroba i vinilnih monomera.
- Svi kalemljeni proizvodi povećavaju viskozitet u odnosu na nekalemljeni hidrolizovani skrob, što je indikativno za dobru stabilnost potencijalnog proizvoda.
- Primenjena sredstva za skrobljenje sa monomerima, akrilamidom, akrilnom kiselinom, metakrilnom kiselinom i 2-hidroksietil metakrilatom su rastvorni i daju stabilne viskozne rastvore (> 90%). Praktična provera njihove primene dozvoljava veće brzine rada i olakšava mokro i suvo razdeljivanje žica. Preparati su zato univerzalno upotrebljivi za skrobljenje finih pređa od prirodnih vlakana, uz veoma lako odskrobljavanje.
- Prisustvo CMC neznatno povećava nanos skrobnih kopolimera na svim pređama, što govori o slabom uticaju ovog dodatka na lepljivost, tj. adheziju sredstva za skrobljenje na pređama.
- Grublja jednožična kao i dvožična pređa adsorbuju ili vezuju za sebe više sredstva za skrobljenje u svim slučajevima u odnosu na finije pređe iste žičnosti, što se povezuje sa većom zapreminom po obimu, rastresitijom strukturom (poroznost pređe), kao i manjim brojem zavoja.
- Dvožična pređa je skrobljena kopolimerima daleko nižih koncentracija u odnosu na jednožične pređe, s obzirom na dovoljnu jačinu dvožičnih pređa. Ideja je bila da se dobro povežu vlakanca i smanji maljavost, što je neophodno za uspešno tkanje.
- Rezultati ispitivanja neravnomernosti pokazuju da posle skrobljenja osnova postaje nešto ravnomernija po debljini kao posledica uticaja nanosa skrobne mase na pređu kada se "popravljaju" različiti deformiteti po dužini pređe. Prisustvo CMC smeta ispitivanim parametrima neravnomernosti, tj. pogoršavaju se ovi parametri kod upotrebe sredstva za skrobljenje sa monomerima AK i AA, dok su nešto bolji rezultati kod kopolimera sa monomerima HEMA i MK.

- Proizvodi sa monomerom HEMA, kao i kopolimeri sa MK ostvaruju najbolje rezultate u pogledu prekidne jačine, za sve vrste pređa, što govori o njihovom pravilnijem raspoređivanju i dobroj adheziji kako po površini tako i u unutrašnjosti pređa, što je bilo odlučujuće. Prisustvo CMC u recepturama za skrobljenje, deluje povoljno na prekidnu jačinu, posebno kod sredstva za skrobljenje sa monomerima AA i AK, dok je kod ostalih proizvoda (HEMA i MK) taj uticaj neprimetan ili izostaje. Obrade pređe sredstvima za skrobljenje većih koncentracija (većeg viskoziteta), uslovljavaju i veću prekidnu jačinu, mada nema izričitog pravila niti jednoznačnosti.
- Kao posledica skrobljenja, dolazi delom do smanjenja prekidnog izduženja pređa, proizvodi sa HEMA i MK zadržavaju procenat izduženja približno neobrađenom uzorku upotrebljenih pređa.
- Vrednosti za habanje u ciklusima prevazilaze neskrobljenu pređu u svim slučajevima. Veće koncentracije aktivnih agenasa kod jednožičnih pređa imaju slične, tj. ujednačene vrednosti otpornosti na habanje (posebno između 5 i 10%), za razliku od rezultata kod dvožičnih pređa gde to nije primećeno, tj. razlike između svih primenjenih koncentracija su značajnije. Prisustvo CMC u recepturi sredstva za skrobljenje sa monomerom HEMA ometa dovoljan i funkcionalan nanos sredstva za skrobljenje.
- Maljavost pređe opada skrobljenjem, čime je povećana glatkoća i smanjeno trenje. Kalemljeni skrob akrilamidom i akrilnom kiselinom daje slabije rezultate pri većim koncentracijama, u poređenju sa monomerima HEMA i MK, kada se radi o kraćim mernim zonama (2 i 4 mm), dok kod dužih (6 i 8 mm) štrčećih vlaknaca proizvodi sa AA i AK imaju bolje rezultate, važi za sve vrste pređa. Primena dodatka u recepturi za skrobljenje, CMC, delom popravlja ovaj ispitivani efekat, posebno u zonama bliže telu pređe.
- Mikrografi pređa obrađenih recepturom HS-AK-15, koja sadrži 15% aktivne komponente, pokazuju kompaktniju strukturu sa vlaknima splepljenim međusobno, kao i veliku paralelnost vlakana u pravcu uzdužne ose pređe. Prisustvo ove koncentracije sredstva za skrobljenje potpuno enkapsulira telo pređe, dovodi do velikog nivoa splepljivanja štrčećih vlaknaca kao i veće adhezije čineći tako ovaj tekstilni materijal pogodnim za nesmetano odvijanje procesa tkanja. Mogu se primetiti i izvesna oštećenja (pukotine, odvajanja, raslojavanja) filma koji obavija pređu, kod primene

hidrolizovanog skroba, bez kalemljenja. Primena proizvoda sa HEMA stvara drugačiji površinski izgled filma na vlaknima pređe, film je kontinualan i gladak, nema zrnaste strukture, kao kod ostalih novih sredstava za skrobljenje.

- Kod rezultata stepena odskrobljenja, konstatuje se da posle pranja dolazi do smanjenja mase pređa, tj. došlo je do uklanjanja nanetog skrobnog kopolimera. Najveći stepen odskrobljavanja, klasičnim pranjem, pokazuju uzorci obrađeni kalemljenim kopolimerima. Primena ultrazvuka doprinosi efikasnijem odskrobljavanju, ultrazvučna pomoć u jednom pranju je identična rezultatima tri klasična pranja – odskrobljavanja. Ods krobljavanje proizvoda koji sadrže monomere HEMA i MK se odvija u najvećem stepenu (najmanje vrednosti K/S), dok su kod proizvoda sa ostalim monomerima rezultati odskrobljavanja tek neznatno slabiji.
- Najveća prednost polimera sa ekološkog aspekta jeste ako pokazuju visoku biorazgradljivost. Rezultati analize otpadne vode posle odskrobljavanja tekstila daju obećavajuće rezultate po svim ispitivanim parametrima. Povoljna stvar je što se primenjeni kalemljeni skrobovi ne razgrađuju u procesu odskrobljavanja već se rastvaraju u vodi što dozvoljava recikliranje, za razliku od drugih modifikovanih vrsta skrobova koji se moraju razgraditi kako bi se izvršilo odskrobljavanje i zato se ne mogu reciklirati.
- Na osnovu industrijskih provera skrobljenih pređa, primećuje se činjenica da veća koncentracija istog sredstva za skrobljenje ne daje automatski manji broj prekida. Vrsta primenjenog sredstva za skrobljenje je veoma bitna, grublja pređa ima nešto veći broj prekida osnove u odnosu na finiju pređu. Generalno, rezultati su približni između pojedinih primenjenih modifikovanih sredstava za skrobljenje (HS-HEMA, HS-MK), dodatak CMC ne doprinosi rezultatima, tako da je u slučaju primene ovih proizvoda, potpuno nepotreban.

Pažljivim izborom postupka sinteze aktivnog agensa, valjanom kombinacijom modifikovanih sredstva za skrobljenje, kao i optimalnim izborom temperaturno vremenskog režima, može se doći do odgovarajućeg sastava banje i načina obrade koji će obezbediti jednolično skrobljenje osnovine pređe.

Dalja istraživanja trebala bi da budu usmerena ka iznalaženju optimalnih receptura skrobne mase. Takođe, kako do sada nije pronađeno idealno i univerzalno sredstvo za skrobljenje, to rešenje treba tražiti npr. u mešavinama skrobnih sredstava shodno sirovinskom sastavu osnove. Pri tome, istraživanja treba usmeriti na iznalaženje optimalnih mešavina sintetičkih sredstava za skrobljenje i derivata prirodnih polimera, pri čemu bi došle do izražaja njihove pozitivne karakteristike.

Postavljeni zaključci su formirani na osnovu kvaliteta analiziranih osnova pre i posle procesa skrobljenja, kao i na osnovu njihovih ponašanja u procesu tkanja na pneumatskim razbojima. Takođe, treba naglasiti da je veoma značajan faktor, kod izbora sredstava za skrobljenje, njihova cena koštanja i cena naknadnog odskrobljavanja, što se u proizvodnim uslovima nikako ne sme zanemariti.

Literatura

- [1] S. Maatoug, N. Ladhari, F. Sakli, Evaluation of the weavability of sized cotton warps, *Autex Research Journal*, 8, 4 (2007) 239–244.
- [2] T. Stegmaier, W. Wunderlich, T. Hager, A. B. Siddique, J. Sarsour, H. Planck, Chitosan - A sizing agent in fabric production – development and ecological evaluation, *Clean*, 36, 3 (2008) 279–286.
- [3] F.A. Abdel-Mohdy, Improving the sizeability of some sizing materials based on starch composites, *Pigment & Resin Technology*, 27, 3 (1998) 180–186.
- [4] J. Down, *Textiles Technology to GCSE*, Oxford University Press, 1999.
- [5] S. Kovačević, K. Dimitrovski, V. Orešković, Optimization of size pick-up on yarn, 2nd International textile, clothing & desing conference–Magic World of Textiles, Dubrovnik, Croatia, Book of Proceeding, 2004, 210–215.
- [6] Z. Zhu, S. Cao, Modifications to improve the adhesion of crosslinked starch sizes to fiber substrates, *Textile Research Journal*, 74 (2004) 253–258.
- [7] C. Clarkson, J. March, J. Palmer, *GCSE textiles technology for OCR*, Heinemann, 2002.
- [8] S. Kovačević, V. Orešković, A. M. Grancarić, Utjecaj ulazne vlažnosti na optimalnost škrobnog nanosa, *Tekstil*, 49, 12 (2000) 689–697.
- [9] S. Kovačević, I. Schwarz, S. Brnada, Analysis of size pick-up and mechanical and surface properties of multicolored warps, *Textile Research Journal*, 78, 2 (2008) 158–167.
- [10] B. K. Behera, V. K. Joshi, Effect of sizing on weavability of dref yarns, *Autex Research Journal*, 6, 3 (2006) 142–147.
- [11] I. G. Schwarz, S. Kovačević, K. Dimitrovski, D. Katović, Istraživanje parametara pređa škrobljenih postupkom s prednamakanjem, *Tekstil*, 59, 7 (2010) 279–286.
- [12] S. Kovačević, A. M. Grancarić, M. Stipančić, Determination of the Size Coat, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, July/September (2002) 63–67.
- [13] K. M. Mostafa, M. S. Morsy, Tailoring a new sizing agent via structural modification of pregelled starch molecules part 1: carboxymethylation and grafting, *Starch/Stärke*, 56 (2004) 254–261.
- [14] S. Kovačević, Ž. Penava, Impact of sizing on physico-mechanical properties of yarn, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 12, 4 (2004) 32–36.

- [15] S. P. Ashdown, Sizing in clothing: developing effective sizing systems for ready-to-wear clothing, Textile Institute (Manchester, England), Woodhead Publishing in association with The Textile Institute, 2007.
- [16] Z.Zhu, Z. Xiong, Effect of starch/sio₂ nanoparticle blends on the adhesion of starch to fibers for warp sizing, AATCC Review, october (2008) 45–48.
- [17] Y.-J. Wang, V.-D. Truong, L. Wang, Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis, Carbohydrate Polymers, 52 (2003) 327–333.
- [18] S. Sun, H. Yu, T. Williams, R. F. Hicks, Y. Qiu, Eco-friendly sizing technology of cotton yarns with He/O₂ atmospheric pressure plasma treatment and green sizing recipes, Textile Research Journal, 83, 20 (2013) 2177–2190.
- [19] K. M. Mostafa, A. A. El-Sanaba, Carboxyl-containing starch and hydrolyzed starch derivatives as size base materials for cotton textiles, Polymer Degradation and Stability, 55 (1997) 181–184.
- [20] W. Shujun, Y. Jinglin, G. Wenyuan, P. Jiping, L. Hongyan, Y. Jiugao, Granule structural changes in native Chinese Yam (*Dioscorea opposita Thunb var. Anguo*) starch during acid hydrolysis, Carbohydrate Polymers, 69 (2007) 286–292.
- [21] P. J. Jenkins, A. M. Donald, The effect of acid hydrolysis on native starch granule structure, Starch/Stärke 49, 7/8 (1997) 262–267.
- [22] K. S. Sandhu, M. Kaur, N. Singh, S.-T. Lim, A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties, LWT, 41 (2008) 1000–1010.
- [23] A. Hebeish, A. Abdel-Rahman, Z. El-Hilw, M. Hashem, Cationized starch derived from pre-oxidized starch for textile sizing and printing, Starch/Stärke, 57 (2005) 616–623.
- [24] S.-D. Zhang, Y.-R. Zhang, X.-L. Wang, Y.-Z. Wang, High carbonyl content oxidized starch prepared by hydrogen peroxide and its thermoplastic application, Starch/Stärke, 61 (2009) 646–655.
- [25] K. S. Mikkonen, K. Parikka, J.-P. Suuronen, A. Ghafar, R. Serimaa, M. Tenkanen, Enzymatic oxidation as a potential new route to produce polysaccharide aerogels, RSC Advances, 4 (2014) 11884–11892
- [26] S. Kalambur, S. S. H. Rizvi, An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion, Journal of Plastic Film & Sheeting, 22 (2006) 39–58.

- [27] N. Zakrajšek, S. Knez, D. Ravnjak, J. Golob, Analysis of modified starch adsorption kinetics on cellulose fibers via the modified langmuir adsorption theory, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 23, 4 (2009) 461–470.
- [28] Z. Zhu, P. Chen, Carbamoyl ethylation of starch for enhancing the adhesion capacity to fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (2007) 2763–2768.
- [29] J. A. Kenar, F. J. Eller, F. C. Felker, M. A. Jackson, G. F. Fanta, Starch aerogel beads obtained from inclusion complexes prepared from high amylose starch and sodium palmitate, *Green Chemistry*, (2014) Article in press. DOI: 10.1039/C3GC41895B.
- [30] A. Biswas, J. L. Willet, S. H. Gordon, V. L. Finkenstadt, H. N. Cheng, Complexation and blending of starch, poly(acrylic acid), and poly(N-vinyl pyrrolidone), *Carbohydrate Polymers*, 65 (2006) 397–403.
- [31] K. Pal, A. K. Banthia, D. K. Majumdar, Effect of heat treatment of starch on the properties of the starch hydrogels, *Materials Letters*, 62 (2008) 215–218.
- [32] J. Kazimierczak, D. Ciechańska, D. Wawro, K. Guzińska, Enzymatic Modification of Potato Starch, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 15, 2 (2007) 100–104.
- [33] G. Canché-Escamilla, M. Canché-Canché, S. Duarte-Aranda, M. Cáceres-Farfán, R. Borges-Argáez, Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics, *Carbohydrate Polymers*, 86 (2011) 1501–1508.
- [34] K. M. Mostafa, M. S. Morsy, Modification of carbohydrate polymers via grafting of methacrylonitrile onto pregelled starch using potassium monopersulfate/Fe²⁺ redox pair, *Polymer International*, 53 (2004) 885–890.
- [35] Z. Zhu, Z. Liu, Monophosphorylation of acid-thinned starch to enhance the quality of viscose yarns sized at reduced temperature, *Starch/Stärke*, 61 (2009) 139–144.
- [36] B. Kaur, F. Ariffin, R. Bhat, A. A. Karim, Progress in starch modification in the last decade, *Food Hydrocolloids*, 26 (2012) 398–404.
- [37] X. Peng, J. Song, A. Nesbitt, R. Day, Microwave foaming of starch-based materials (I) dielectric performance, *Journal of Cellular Plastics*, 49, 3 (2013) 245–258.
- [38] B. C. Goswami, R. D. Anandjiwala, D. Hall, *Textile Sizing*, Taylor&Francis, 2005.
- [39] H. Nisbet, *Theory of Sizing*, Read Books, 2010.
- [40] P. V. Seydel, J. R. Hunt, *Textile Warp Sizing*, Long & Clopton, 1972.
- [41] B. Wulforth, T. Gries, D. Veit, *Textile Technology*, Hanser Publishers, 2006.
- [42] J. Messenger, H. Wilson, *Textiles Technology*, Heinemann, 2003.

- [43] S. Kovačević, D. Gordoš, Impact of the level of yarn twist on sized yarn properties, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 17, 6 (2009) 44–49.
- [44] D. Katović, S. B. Vukušić, S. F. Grgac, S. Kovačević, I. Schwarz, The effect of microwave drying on warp sizing, *Textile Research Journal*, 78, 4 (2008) 353–360.
- [45] I. G. Schwarz, S. Kovačević, K. Dimitrovski, Analysis of changes in mechanical and deformation properties of yarn by sizing, *Textile Research Journal*, 81, 5 (2011) 545–555.
- [46] J. March, M. James, C. Clarkson-Brownless, *Textiles technology*, Hodder Education, 2009.
- [47] L. Lundell, E. Windesjö, *Big book of weaving*, Collins & Brown, 2008.
- [48] K. L. Gandhi, *Woven textiles: Principles, technologies and applications*, Woodhead Publishing Series in Textiles, 2012.
- [49] J. Miller, R. Whistler, *Starch (Third Edition)*, Elsevier Inc., 2009.
- [50] A. A. Ragheb, H. S. A. Hebeish, Preparation and characterization of carboxymethyl starch products and their utilization in textile printing, *Starch/Starke*, 49, 6 (1997) 238–245.
- [51] S. Kovačević, K. Dimitrovski, J. Hađina, *Procesi tkanja*, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno–tehnološki fakultet, Zagreb, 2008.
- [52] I. G. Schwarz, S. Kovačević, K. Dimitrovski, Comparative analysis of the standard and pre–wet sizing process, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 19, 4 (2011) 131–137.
- [53] S. Kovačević, *Priprema pređe*, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno–tehnološki fakultet, Zagreb, 2002.
- [54] A. Bertolini, *Starches: Characterization, properties and applications*, CRC Press, 2009.
- [55] M. Karaşahin, M. Saltan, S. Ç. Determination of seal coat deterioration using image processing methods, *Construction and Building Materials*, 53 (2014) 273–283.
- [56] J. Zhou, J. Song, R. Parker, Structure and properties of starch–based foams prepared by microwave heating from extruded pellets, *Carbohydrate Polymers*, 63, 4 (2006) 466–475.
- [57] H. J. Prado, M. C. Matulewicz, Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications, *European Polymer Journal*, 52 (2014) 53–75.
- [58] E. S. Dragan, Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels, *Chemical Engineering Journal*, 243 (2014) 572–590.

- [59] Y. Liu, X.-C. Lva, X. Hu, Z.-H. Shan, P.-X. Zhu, Effect of adding a small amount of high molecular weight polyacrylamide on properties of oxidized cassava starch, *Carbohydrate Polymers*, 81 (2010) 911–918.
- [60] J. R. Witono, I. W. Noordergraaf, H. J. Heeres, L. P. B. M. Janssen, Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid, *Carbohydrate Polymers*, 103 (2014) 325–332.
- [61] K. Suchaoin, P. Koombhongse, S. Chirachanchai, Starch grafted poly(butylene succinate) via conjugating reaction and its role on enhancing the compatibility, *Carbohydrate Polymers*, 102 (2014) 95–102.
- [62] S. Zhang, W. Wang, H. Wang, W. Qi, L. Yue, Q. Ye, Synthesis and characterisation of starch grafted superabsorbent via 10 MeV electron–beam irradiation, *Carbohydrate Polymers*, 101 (2014) 798–803.
- [63] S.-ul-Islam, M. Shahid, F. Mohammad, Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications – a review, *Journal of Cleaner Production*, 57 (2013) 2–18.
- [64] T. Çaykara, M. Bulut, S. Demirci, Preparation of macroporous poly(acrylamide) hydrogels by radiation induced polymerization technique, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 265, 1 (2007) 366–369.
- [65] H. El-Hamshary, S. Al-Sigeny, M. M. Ali, Synthesis and biological study of some new amino acid functionalized starch–graft–polyacrylamide, *Carbohydrate Polymers*, 64 (2006) 282–286.
- [66] P. Lanthong, R. Nuisin, S. Kiatkamjornwong, Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch–g–acrylamide/itaconic acid superabsorbents, *Carbohydrate Polymers*, 66 (2006) 229–245.
- [67] K. Takada, T. Iida, Y. Kawanishi, T. Yasui, A. Yuchi, An electrochemical actuator based on reversible changes in volume of poly(acrylic acid) gel induced by quinone redox, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160, 1 (2011) 1586–1592.
- [68] S. Kiatkamjornwong, W. Chomsaksakul, M. Sonsukc, Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide, *Radiation Physics and Chemistry*, 59 (2000) 413–427.

- [69] A. E. Ofomaja, S. L. Ngema, E. B. Naidoo, The grafting of acrylic acid onto biosorbents: Effect of plant components and initiator concentration, *Carbohydrate Polymers*, 90, 1 (2012) 201–209.
- [70] V. D. Athawale, V. Lele, Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of its hydrogels, *Carbohydrate Polymers*, 35, 1–2 (1998) 21–27.
- [71] N. Nogueira, O. Conde, M. Miñones, J. M. Trillo, J. Miñones Jr., Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) contact lens using the Langmuir monolayer technique, *Journal of Colloid and Interface Science*, 385, 1 (2012) 202–210.
- [72] L. Zhang, G. Zheng, Y. T. Guo, L. Zhou, J. Du, H. He, Preparation of novel biodegradable PHEMA hydrogel for a tissue engineering scaffold by microwave-assisted polymerization, *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 7, 2 (2014) 136–140.
- [73] Y. Kodama, M. Barsbay, O. Güven, Radiation-induced and RAFT-mediated grafting of poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) from cellulose surfaces, *Radiation Physics and Chemistry*, 94 (2014) 98–104.
- [74] Y. Osada, K. Honda, M. Ohta, Control of water permeability by mechanochemical contraction of poly(methacrylic acid)-grafted membranes, *Journal of Membrane Science*, 27, 3 (1986) 327–338.
- [75] V. V. Panic, Z. P. Madzarevic, T. Volkov-Husovic, S. J. Velickovic, Poly(methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis, *Chemical Engineering Journal*, 217 (2013) 192–204.
- [76] V. V. Panic, S. J. Velickovic, Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis, *Separation and Purification Technology*, 122 (2014) 384–394.
- [77] A. Hebeish, A. A. Aly, A. M. El-Shafei, S. Zaghoul, Innovative starch derivatives as textile auxiliaries for application in sizing, finishing and flocculation, *Starch/Stärke*, 60 (2008) 97–109.
- [78] T. A. Hottle, M. M. Bilec, A. E. Landis, Sustainability assessments of bio-based polymers, *Polymer degradation and stability*, 98, 9 (2013) 1898–1907.
- [79] Y. Yang, N. Reddy, Potential of using plant proteins and chicken feathers for cotton warp sizing, *Cellulose*, 20 (2013) 2163–2174.
- [80] O. Masayoshi, *Polymer particles*, Volume 175, Springer, Berlin Heidelberg, 2005.

- [81] K. Singh, A. Sawhney, J. Subramanian, B. Condon, S.S. Pang, Research Project: Mechanical Analyses of Real Time Warp Yarn Tensions in Size-Free Weaving, United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, 2007.
- [82] A. Sawhney, K. Singh, N. Sachinvala, B. Condon, Research Project: Size-Free Weaving of Cotton Fabric on a Modern High-Speed Weaving Machine: a Progress Report, United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, 2006.
- [83] K. M. Mostafa, Synthesis of poly(acrylamide)–starch and hydrolyzed starch graft copolymers as a size base material for cotton textiles, Polymer degradation and stability, 55 (1997) 125–130.
- [84] K. M. Mostafa, A. A. El-Sanabary, Graft Polymerization of Different Monomers onto Carbamated Starches Derived from Native and Hydrolyzed Starches, Journal of Applied Polymer Science, 88 (2003) 959–965.
- [85] W. Xu, T.-W. Shyr, Durable Press Finishing of Cotton Fabrics by Polycarboxylic Acids After Graft Copolymerization with Hydroxyethyl Methacrylate, Textile Research Journal 2000; 70; 8-10.
- [86] K. M. Mostafa, A. A. El-Sanabary, Harnessing of Novel Tailored Modified Pregelled Starch-Derived Products in Sizing of Cotton Textiles, Advances in Polymer Technology, Vol. 31, No. 1, 52–62 (2012).
- [87] P. Anis, H. M. Kayar, H. A. Eren, Sizing agents recovery by ultrafiltration: effects of operating conditions, Biology and Environmental Science, 1, 2 (2007) 93–98.
- [88] L. Chen, N. Reddy, Y. Yang, Soyproteins as environmentally friendly sizing agents to replace poly(vinyl alcohol), Environmental Science and Pollution Research, 20, 9 (2013) 6085–6095.
- [89] L. Chen, N. Reddy, Y. Yang, Remediation of environmental pollution by substituting poly(vinyl alcohol) with biodegradable warp size from wheat gluten, Environmental Science & Technology, 47, 9 (2013) 4505–4511.
- [90] N. Reddy, L. Chen, Y. Zhang, Y. Yang, Reducing environmental pollution of the textile industry using keratin as alternative sizing agent to poly(vinyl alcohol), Journal of Cleaner Production, 65 (2014) 561–567.
- [91] A. Hoque, A. Clarke, Greening of industries in Bangladesh: pollution prevention practices, Journal of Cleaner Production, 51 (2013) 47–56.
- [92] K. M. Mostafa, Graft polymerization of methacrylic acid on starch and hydrolyzed starches, Polymer degradation and stability, 50 (1995) 189–194.

- [93] A. J. F. Carvalho, A. A. S. Curvelo, A. Gandini, Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearoyl chloride, *Industrial Crops and Products*, 21 (2005) 331–336.
- [94] K. Kaewtatip, V. Tanrattanakul, Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization, *Carbohydrate Polymers*, 73 (2008) 647–655.
- [95] N. Isklan, F. Kursun, M. Inal, Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using benzoyl peroxide, *Carbohydrate Polymers*, 79 (2010) 665–672.
- [96] Z. Zhu, M. Li, E. Jin, Effect of an allyl pretreatment of starch on the grafting efficiency and properties of allyl starch–g–poly(acrylic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (2009) 2822–2829.
- [97] D. Li, B. Han, Z. Liu, Grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto isotactic poly(propylene) using supercritical CO₂ as a solvent and swelling agent, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 (2001) 2187–2194.
- [98] L. Rahman, S. Silong, W. M. Zin, M. Z. A. Rahman, Mansor Ahmad, Jelas Haron, Graft Copolymerization of methyl acrylate onto sago starch using ceric ammonium nitrate as an initiator, *Journal of Applied Polymer Science*, 76 (2000) 516–523.
- [99] R. J. Lewis, *Hawley's condensed chemical dictionary*, 14th ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 2001.
- [100] M. W. Meshram, V. V. Patil, S. T. Mhaske, B. N. Thorat, Graft copolymers of starch and its application in textiles, *Carbohydrate Polymers*, 75 (2009) 71–78.
- [101] H. Song, Synthesis and application of cationic starch graft polymer by using the complex initiation system, *Carbohydrate Polymers*, 82 (2010) 768–771.
- [102] J. R. Witono, I. W. Noordergraaf, H. J. Heeres, L. P. B. M. Janssen, Graft copolymerization of acrylic acid to cassava starch–Evaluation of the influences of process parameters by an experimental design method, *Carbohydrate Polymers*, 90, 4 (2012) 1522–1529.
- [103] A. Scherrer, Optimirana tehnologija pretkvašenja i novi softver za škrobljenje, *Tekstil*, 50, 4 (2001) 185–187.
- [104] B. Kuzmek, I. Matijasic, I. Micek, Škrobljenje osnova od pamuka i mješavina PES/pamuk s akrilatima, *Tekstil*, 29, 8 (1980) 587–591.
- [105] M. D. Teli, R. Chakrabarti, Use of statistical methods to understand the effect of yarn and fabric parameters on desizing efficiency, *Fibres & textiles in Eastern Europe*, 16, 2 (2008) 95–100.

- [106] C. Yanxiao, L. Shaoying, W. Gongying, Synthesis and physicochemical properties of graft copolymer of corn starch and acrylamide, *Polymer Composites*, 28 (2007) 47–56.
- [107] T. Q. Nguyen, H. H. Kausch, Molecular weight distribution and mechanical properties, *Polymer Science and Technology Series*, 3 (1999) 143–150.
- [108] C. M. Guttman, W. E. Wallace, Maldi mass spectrometry for the quantitative determination of polymer molecular mass distribution, in maldi mass spectrometry for synthetic polymer analysis, Volume 175 (ed. L. Li), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA 2009.
- [109] O. S. Kittipongpatana, N. Kittipongpatana, Physicochemical, in vitro digestibility and functional properties of carboxymethyl rice starch cross-linked with epichlorohydrin, *Food Chemistry*, 141, 2 (2013) 1438–1444.
- [110] R. G. Utrilla-Coello, C. Hernández-Jaimes, H. Carrillo-Navas, F. González, E. Rodríguez, L. A. Bello-Pérez, E. J. Vernon-Carter, J. Alvarez-Ramirez, Acid hydrolysis of native corn starch: Morphology, crystallinity, rheological and thermal properties, *Carbohydrate Polymers*, 103 (2014) 596–602.
- [111] N. Roy, N. Saha, T. Kitano, P. Saha, Biodegradation of PVP–CMC hydrogel film: A useful food packaging material, *Carbohydrate Polymers*, 89, 2 (2012) 346–353.
- [112] L. Gansel, Škrobljenje osnova – predmet intenzivnog istraživanja, *Tekstil*, 32, 11 (1983) 787–819.
- [113] P. Natkański, P. Kuśtrowski, A. Białas, Z. Piwowarska, M. Michalik, Thermal stability of montmorillonite polyacrylamide and polyacrylate nanocomposites and adsorption of Fe(III) ions, *Applied Clay Science*, 75–76 (2013) 153–157.
- [114] P. Facco, A. Masiero, A. Beghi, Advances on multivariate image analysis for product quality monitoring, *Journal of Process Control*, 23, 1 (2013) 89–98.
- [115] H. C. Rajput, A. S. Milani, A. Labun, Including time dependency and ANOVA in decision-making using the revised fuzzy AHP: A case study on wafer fabrication process selection, *Applied Soft Computing*, 11, 8 (2011) 5099–5109.
- [116] J. G. Pinto, V. Carvalho, J. L. Monteiro, R. M. Vasconcelos, F. O. Soares, Yarn-Mass Measurement With 1–mm–Length Samples, *IEEE Transactions on industrial electronics.*, 54, 2 (2007) 1177–1113.

- [117] V. Carvalho, J. G. Pinto, J. L. Monteiro, R. Vascelos, F. O. Soares, Yarn parameterization based on mass analysis, *Sensors and Actuators A: Physical*, 115, 2/3 (2004) 540–548.
- [118] C. A. Lawrence, *Fundamentals of spun yarn technology*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 2003.
- [119] N. Sejri, O. Harzallah, P. Viallier, S. B. Nasrallah, Influence of wetting phenomenon on the characteristics of a sized yarn, *Textile Research Journal*, 81, 3 (2011) 280–289.
- [120] J. Guo, T. Stegmaier, J. Tranter, Novo načelo škrobljenja za postizanje optimalnog škrobljenja pređe vanjskim omotačem, *Tekstil*, 51, 4 (2002) 180–183.
- [121] L. Wang, Z. Wang, W. Wu, The study on process of terylene and cotton blending yarn with size, *Physics Procedia*, 25 (2012) 1176–1181.
- [122] M. Tsukada, M. M. R. Khan, T. Miura, R. Postle, A. Sakaguchi, Mechanical performance of wool fabrics grafted with methacrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate by the Kawabata evaluation system for fabric method, *Textile Research Journal*, 83, 12 (2013) 1242–1250.
- [123] Y. Wu, S. Wang, D. Zhou, Y. Zhang, X. Wang, R. Yang, Biodegradable polyvinyl alcohol nanocomposites made from rice straw fibrils: Mechanical and thermal properties, *Journal of Composite Materials*, 47, 12 (2013) 1449–1459.
- [124] D. Shen, M. Xue, L. Zhang, H. Liu, L. Gao, Yuanchen Cui, Preparation and characterization of oxidized sesbania gum and evaluation of its warp sizing performance for fine cotton yarns, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 12 (2011) 2181–2188.
- [125] M. Li, D. Hinks, An Environmentally Benign Approach to Cotton Preparation: One-Bath Enzymatic Desizing, Scouring, and Activated Bleaching, *AATCC Review*, 12, 5 (2012) 46–51.
- [126] L. Hao, R. Wang, K. Fang, J. Liu, Ultrasonic effect on the desizing efficiency of α -amylase on starch-sized cotton fabrics, *Carbohydrate Polymers*, 96, 2 (2013) 474–480.
- [127] P. Kumar, B. Prasad, I. M. Mishra, S. Chand, Catalytic thermal treatment of desizing waste, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 26–34.
- [128] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the community action in the field of water policy (EU Water Framework Directive, WFD).

- [129] Directive 2006/7/EC of the European Parliament and of the Council concerning the management of the bathing water quality and repealing Directive 76/160/EEC.
- [130] O. Schmoll, G. Howard, J. Chilton, I. Chorus, World health organization. protecting groundwater for health: managing the quality of drinking–water sources, IWA Publishing, London, UK, 2006.
- [131] A. A. Guedez, W. Püttmann Occurrence and fate of TMDD in wastewater treatment plants in Germany, *Water Research*, 45, 16 (2011) 5313–5322.

Biografija autora

Mr Suzana P. Đorđević rođena je 16.06.1971. godine u Leskovcu. Osnovnu i srednju školu pohađala je u rodnom mestu. Studije na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu upisala je 1990. godine na smeru tekstilno inženjerstvo. Diplomski rad odbranila je 1997. godine sa ocenom 10. Godine 1999. upisala je poslediplomske studije na tekstilnom smeru Tehnološkoig fakulteta u Leskovcu. Magistar tehničkih nauka postala je 2005, uz prosečnu ocenu 9.33. Od 2000. godine radila je u DP. "Leteks" Leskovac, u stalnom radnom odnosu u pogonima predionice, tkačnice i dorade vunenog tekstila. Firmu, kao tehnološki višak, napustila je 2008 god. posle raskida privatizacije. Trenutno je zapošljena u Visokoj strukovnoj školi za tekstil u Leskovcu, kao predavač. Udata je i ima dva sina.

Do sada je objavila ukupno 62 naučna rada u međunarodnim i nacionalnim časopisima i zbornicima radova sa skupova međunarodnog i nacionalnog značaja. Teme naučnih radova odnose se na hemijsku i mehaničku obradu tekstilnih materijala i proizvoda.

Iz svog neposrednog istraživanja i rada na tezi ima objavljena 4 rada u časopisima sa SCI liste, 1 rad u časopisu međunarodnog značaja, 1 rad u časopisu nacionalnog značaja, 4 rada sa skupova nacionalnog značaja štampanih u celini, 5 radova sa skupova nacionalnog značaja štampanih u izvodu i 2 rada sa skupova međunarodnog značaja štampanih u celini.



Прилог 1.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

СИНТЕЗА ДЕРИВАТА НА БАЗИ СКРОБА И
ЊИХОВА ПРИМЕНА У ПРОЦЕСИМА СКРОБЉЕЊА ПРЕЂЕ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација, ни у целини, ни у деловима, није била предложена за добијање било које дипломе, према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

У Нишу, 19.09.2014.

Аутор дисертације: МР СУЗАНА ЂОРЂЕВИЋ

Потпис докторанда:

Ђорђевић



Прилог 2.

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Име и презиме аутора: Сузана Ђорђевић

Студијски програм: Технолошко инжењерство

Наслов рада: СИНТЕЗА ДЕРИВАТА НА БАЗИ СКРОБА И ЊИХОВА ПРИМЕНА У
ПРОЦЕСИМА СКРОБЉЕЊА ПРЕЂЕ

Ментор: др Љубиша Николић

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације истоветна електронској верзији, коју сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 19.09.2014.

Аутор дисертације: Мр Сузана Ђорђевић

Потпис докторанда:

Ђорђевић



Прилог 3.

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да, у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

СИНТЕЗА ДЕРИВАТА НА БАЗИ СКРОБА И ЊИХОВА ПРИМЕНА У ПРОЦЕСИМА СКРОБЉЕЊА ПРЕЂЕ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити 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 подвучете само једну од шест понуђених лиценци; кратак опис лиценци је у наставку текста).

У Нишу, 19.09.2014.

Аутор дисертације: МР СУЗАНА ЂОРЂЕВИЋ

Потпис докторанда:

Ђорђевић

ТИПОВИ ЛИЦЕНЦИ

1. Ауторство. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци (CC BY 3.0).

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела (CC BY-NC 3.0).

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе вашег дела у делима других аутора, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела (CC BY-NC-ND 3.0).

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце, и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прераде (CC BY-NC-SA 3.0).

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе вашег дела у делима других аутора, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела (CC BY-ND 3.0).

6. Ауторство – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце, и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода (CC BY-SA 3.0).