



UNIVERZITET U NIŠU
TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



Marija G. Kodrić

**NOVA REŠENJA U PROCESIMA PRIPREME I
BOJENJA POLIESTRA UZ OPTIMALNO
EKONOMSKO I EKOLOŠKO OPTEREĆENJE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Leskovac, 2024.



UNIVERSITY OF NIS
FACULTY OF TECHNOLOGY, LESKOVAC



Marija G. Kodric

**NEW SOLUTIONS IN PROCESSES OF
PREPARATION AND DYEING OF POLYESTER IN
OPTIMAL ECONOMIC AND ECOLOGICAL LOADS**

DOCTORAL DISSERTATION

Leskovac, 2024.

Podaci o doktorskoj disertaciji

Mentor:

Prof. dr Dragan Đorđević, redovni profesor, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

Naslov:

NOVA REŠENJA U PROCESIMA PRIPREME I BOJENJA POLIESTRA UZ OPTIMALNO EKONOMSKO I EKOLOŠKO OPTEREĆENJE

Rezime:

Doktorska disertacija predstavlja kompleksnu studiju savremenih i novijih postupaka, procedura, teorijskih postavki i eksperimentalnih provera vezanih za modifikaciju i bojenje sintetičkog tekstila. Pre svega, to su aktivnosti vezane za stvaranje uslova za lakše, ekonomičnije, efikasnije, i, sa aspekta ekologije, prihvatljivije bojenje poliestarskih vlakana. Predložena inovativna predobrada ili modifikacija površine poliestarskih vlakana u obliku pletenine, dozvoljava bojenje u normalnim uslovima temperature i pritiska, bez kerijera ili uz eko–kerijere. Obrada koja prethodi bojenju menja morfologiju površine vlakana, što za rezultat ima manju masu i debljinu pletenine, povoljnija sorpciona svojstva, kapilarnost i apsorpciju vode. Pojedine procedure naprednog bojenja modifikovane poliestarske pletenine, daju bolje rezultate od bojenja prema fabričkim recepturama na visokoj temperaturi (120 °C) ili uz komercijalni kerijer. Modifikacija poliestarske pletenine je izvedena alkalno – vodenim i alkalno – alkoholnim rastvorima, kao i čistim višim alkoholima, uvek uz korišćenje ultrazvuka. Alkalna obrada pletenine u vodenoj ili alkoholnoj sredini, uz korišćenje ultrazvuka, dovodi do promena u strukturi površine poliestarskih vlakana, dok obrada rastvaračima izaziva uglavnom bubrenje i čini strukturu vlakana propustljivijom za molekule disperzne boje, tokom bojenja. Kombinacija kalijum–hidroksida i oktanol ostvaruje izuzetno pozitivne efekte na pletenini. Bojenje uz ultrazvuk povećava iscrpljenje boje od strane modifikovane pletenine, a zavisi od vremena kontakta, početne koncentracije boje i prisustva ultrazvuka. Postojanosti obojenja pletenine (na svetlost, habanje, pranje, morsku vodu, vodu, vodene kapi) uporedive su sa postojanostima obojenja posle klasičnog, industrijskog bojenja.

Ekonomska analiza bojenja poliestra novim procedurama otkriva sledeće:

- veće iscrpljenje boje, znači manju količinu otpadne boje, lakše i jeftinije prečišćavanje otpadnih voda;
- upola manja količina dispergatora, štedi novac i snižava troškove prečišćavanja otpadnih voda;
- izostavljanje komercijalnog kerijera, znači uštedu novca i sniženje troškova za prečišćavanje otpadnih voda;
- izostavljanje kiseline, štedi novac i snižava troškove za prečišćavanje.

Nova rešenja za bojenje pletenine imaju kapaciteta da smanje potrošnju vode, energije i poboljšaju efikasnost proizvodnje sa značajnim potencijalom za čistiju proizvodnju tekstila kod manjih proizvodnih preduzeća.

Naučna oblast: Naučna disciplina:	Tehnološko inženjerstvo Materijali i hemijske tehnologije
Ključne reči:	Poliestarsko vlakno, modifikacija, ultrazvuk, disperzna boja, bojenje, <i>CIELab</i> , ekologija
UDK:	677.027:677.494.674(043.3)
CERIF klasifikacija:	T 470 Tekstilna tehnologija
Tip licence Kreativne zajednice:	CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral
Supervisor:

Dragan Djordjevic, PhD, Full Professor, University of Nis, Faculty of
Technology in Leskovac

Title:

NEW SOLUTIONS IN PROCESSES OF PREPARATION AND DYEING OF
POLYESTER IN OPTIMAL ECONOMIC AND ECOLOGICAL LOADS

Abstract:

This PhD dissertation is a complex study of contemporary and up-to-date policies, procedures, theoretical postulates, and experimental examinations related to the modification and dyeing of synthetic textiles. First of all, these are activities related to creating conditions for easier, more economical and efficient, and from the ecological point of view, more acceptable dyeing of polyester fibers. The proposed innovative pretreatment or modification of the surface of polyester fibers in the form of knitting, allows dyeing under normal conditions of temperature and pressure, without carriers or with eco carriers. The treatment, which precedes the process of dyeing, converts the morphology of the fiber surface, which results in a lower mass and lower thickness of the knitted fabric, better sorption properties, capillarity, and water absorption. Certain advanced dyeing procedures of modified polyester knitwear show better results than dyeing, according to the fabric recipes at high temperatures (120 °C) or with a commercial carrier. Modification of the polyester fabric is carried out with alkaline – aqueous and alkaline – alcoholic solutions as well as pure higher alcohols, always with the use of ultrasound. Alkaline processing of knitwear in an aqueous or alcoholic environment, with the use of ultrasound, leads to changes in the surface structure of polyester fibers, while solvent processing mainly causes swelling and makes the fibers structure more permeable for molecules of a disperse dye during the process of dyeing. The combination of potassium–hydroxide and octanol demonstrated extremely positive effects on knitwear. Dyeing with ultrasound increases the exhaustion of dye by the modified knitted fabric and it depends on the contact time, the initial dye concentration, and the presence of the ultrasound itself. Knitwear color fastness (to light, wear, washing, seawater, water, water drops) is comparable to color fastness after classical, industrial dyeing.

An economic analysis of polyester dyeing with new procedures reveals the following:

- higher dye exhaustion means a smaller amount of waste dye, easier and cheaper wastewater treatment;
- half the amount of dispersant saves money and lowers the costs of wastewater treatment;
- the omission of a commercial carrier means saving money and lowering costs for wastewater treatment;
- the omission of the acid saves money and lowers purification costs.

New solutions for dyeing knitwear have the capacity to reduce water, energy consumption and improve production efficiency with significant potential for cleaner textile production in smaller manufacturing companies.

Scientific Field:
Scientific
Discipline:

Technological engineering

Materials and chemical technologies

Key Words:

Polyester fiber, Modification, Ultrasound, Disperse dye, Dyeing, *CIELab*, Ecology

UDC:

677.027:677.494.674(043.3)

CERIF
Classification:

T 470 Textiles technology

Creative
Commons
License Type:

CC BY-NC-ND

Zahvalnica

Izrada doktorske disertacije predstavlja najvažniji period mog životnog i profesionalnog opredeljenja, koji mi je pomogao da grabim dalje krupnim koracima i očekujem u budućnosti punu afirmaciju uz maksimalni efekat radnog angažovanja.

Iskreno se zahvaljujem ljudima koji su direktno ili indirektno učestvovali u izradi moje doktorske disertacije. Posebnu zahvalnost dugujem mentoru prof. dr Draganu Đorđeviću, na nesebičnoj podršci i pomoći pri izboru teme i izradi doktorske disertacije, korisnim savetima i sugestijama u finalizaciji disertacije. Zahvaljujem se i članovima Komisije za odbranu doktorske disertacije, prof. dr Sandri Konstantinović sa Tehnološkog fakulteta u Leskovcu i prof. dr Mirjani Kostić sa Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu na pomoći i korisnim savetima i sugestijama. Zahvalnost za pomoć u eksperimentalnom istraživanju upućujem prof. dr Bratislavu Todoroviću (Tehnološki fakultet u Leskovcu), prof. dr Milovanu Purenoviću (Prirodno-matematički fakultet u Nišu), dr Ivanu Ristiću (Tehnološki fakultet Novi Sad), dr Arianitu Reki (Univerzitet u Tetovu), prof. dr Draganu Cvetkoviću, Predragu Tasiću (Vunarski Institut „Vunil“ u Leskovcu) i tehničaru Miroslavu Miljkoviću (Medicinski fakultet u Nišu). Za veliku pomoć i podršku zahvaljujem Ministarstvu nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije, Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zagrebu, Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ u Beogradu i Tehnološkom fakultetu u Leskovcu.

Na kraju, neizmernu zahvalnost upućujem mojim najbližima, majci Nadici, ocu Gorazdu i bratu Miodragu, koji su mi maksimalno pomagali i bodrili u najtežim trenucima, istovremeno trpeći moje „naučne hirove“.

Marija Kodrić

S a d r Ź a j

UVOD.....	1
TEORIJSKI DEO	3
<i>1. Poliestarska vlakna.....</i>	<i>3</i>
1.1 Struktura.....	6
1.2 Svojstva	9
<i>2. Priprema poliestarskih vlakana.....</i>	<i>12</i>
<i>3. Modifikacija poliestarskih vlakana.....</i>	<i>12</i>
<i>4. Bojenje poliestarskih vlakana</i>	<i>15</i>
4.1 Postupci bojenja.....	20
4.2 Primeri novijih istraživanja.....	24
4.3 Ravnotežno bojenje	31
4.3.1 Adsorpcione izoterme – modeli	32
4.3.2 Jednparametarski linearni model.....	32
4.3.2.1 Henryjev model.....	32
4.3.3 Dvoparametarski linearni modeli	32
4.3.3.1 Langmuirov model.....	32
4.3.3.2 Dubinin–Radushkevichev model	33
4.3.3.3 Harkin–Jurov model	33
4.3.3.4 Hill–de Boerov model.....	34
4.3.4 Troparametarski nelinearni modeli	34
4.3.4.1 Hillov model.....	34
4.3.4.2 Tothov model	34
4.3.5 Četvoroparametarski nelinearni modeli	35
4.3.5.1 Marczewski–Jaroniekov model.....	35
4.3.5.2 Fritz–Schlunderov (IV) model	35
4.3.6 Petoparametarski nelinearni model	36
4.3.6.1 Fritz–Schlunderov (V) model.....	36
4.4 Ravnotežna kinetika bojenja	36
4.4.1 Model Pseudo drugog reda	37
4.4.2 Weber–Morrisov model.....	37
4.5 Termodinamika bojenja	37
<i>5. Karakterizacija obojenja tekstila.....</i>	<i>39</i>

6. Ekološko i ekonomsko opterećenje kod bojenja tekstila	41
7. Ciljevi istraživanja.....	42
EKSPERIMENTALNI DEO.....	44
8. Upotrebljeni materijal.....	44
9. Postupak eksperimenta.....	46
10. Merne metode.....	49
10.1 Promena mase.....	49
10.2 Moć upijanja vode penetracijom	49
10.3 Moć upijanja vode apsorpcijom	49
10.4 Vreme kvašenja	50
10.5 Promena dimenzija.....	50
10.6 Promena debljine.....	50
10.7 Otpornost tekstilnih površina prema pucanju	50
10.8 Ugao kvašenja.....	51
10.9 Zeta potencijal	51
10.10 Skenirajuća elektronska mikroskopija	52
10.11 Ultraljubičasta i vidljiva spektrofotometrija.....	52
10.12 Ramanska spektroskopija	52
10.13 Infracrvena spektroskopija.....	52
10.14 Rendgenostruktorna analiza.....	53
10.15 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija.....	53
10.16 Kvantifikacija obojenja.....	53
10.17 Postojanost obojenja na svetlost.....	55
10.18 Postojanost obojenja na habanje.....	55
10.19 Postojanost obojenja na pranje	56
10.20 Postojanost obojenja na morsku vodu.....	56
10.21 Postojanost obojenja na vodu	56
10.22 Postojanost obojenja na vodene kapi	57
10.23 Statistička analiza.....	57
REZULTATI I DISKUSIJA	58
11. Efekti prethodne obrade poliestarske pletenine.....	58
12. Karakterizacija morfologije površine i strukture vlakana iz poliestarske pletenine.....	69
12.1 Mikroskopska analiza.....	69

12.2 Ramanska analiza	71
12.3 FTIR analiza	73
12.4 DSC analiza	74
12.5 XRD analiza.....	76
12.6 Analiza elektrokinetičkog potencijala i kvašenja	78
<i>13. Ravnotežno bojenje poliestarske pletenine</i>	<i>82</i>
13.1 Uticaj početne koncentracije boje	82
13.2 Uticaj vremena.....	84
13.3 Uticaj temperature	87
13.4 Uticaj količine vlakana.....	88
<i>14. Modeli ravnotežnog bojenja poliestarske pletenine.....</i>	<i>89</i>
14.1 Jednoparametarski izotermni model.....	89
14.2 Dvoparametarski izotermni modeli.....	91
14.3 Troparametarski izotermni modeli	98
14.4 Četvoroparametarski izotermni modeli.....	99
14.5 Petoparametarski izotermni model.....	102
<i>15. Kinetika bojenja poliestarske pletenine</i>	<i>103</i>
<i>16. Termodinamika bojenja poliestarske pletenine</i>	<i>111</i>
<i>17. Karakterizacija obojenja poliestarske pletenine</i>	<i>115</i>
17.1 Stepen refleksije i jačina obojenja.....	116
17.2 Kvantifikacija obojenja pomoću <i>CIELab</i> parametara.....	122
17.3 Postojanosti obojenja	130
17.3.1 Postojanost obojenja na svetlost.....	130
17.3.2 Otpornost obojenja na habanje.....	131
17.3.3 Postojanost obojenja na pranje.....	132
17.3.4 Postojanost obojenja na morsku vodu	133
17.3.5 Postojanost obojenja na vodu	134
17.3.6 Postojanost obojenja na vodene kapi	135
<i>18. Ekološke i ekonomske pogodnosti bojenja poliestarske pletenine novim postupcima.....</i>	<i>136</i>
ZAKLJUČCI	142
LITERATURA	146
BIOGRAFIJA AUTORA.....	164

SPISAK SIMBOLA

b (dm ³ /mg)	Langmuirova konstanta
Q_0 (mg/g)	Maksimalna količina boje (adsorbat) koja može da se veže za vlakno (adsorbent)
C_e (mg/dm ³)	Ravnotežna koncentracija boje u rastvoru
C_0 (mg/dm ³)	Početna koncentracija boje
C_t (mg/dm ³)	Koncentracija boje u rastvoru u vremenu bojenja t
q_e (mg/g)	Masa adsorbovane boje po jedinici mase vlakana u ravnoteži ili Kapacitet sorpcije u ravnoteži
q_t (mg/g)	Masa adsorbovane boje po jedinici mase vlakana u vremenu t ili Kapacitet sorpcije u vremenu t
q_m (mg/g)	Maksimalni kapacitet sorpcije
$q_{e,mod}$ (mg/g)	Kapacitet sorpcije iz modela
$q_{e,exp}$ (mg/g)	Kapacitet sorpcije iz eksperimenta
w (g)	Masa
V (dm ³)	Zapremina rastvora
D_T (cm ² /min)	Koeficijent difuzije
K_H	Henryjeva konstanta ravnotežne sorpcije
b (dm ³ /mg)	Odnos konstante brzine sorpcije i konstante brzine desorpcije boje
R_L	Langmuirov ravnotežni parametar
β (mol ² /kJ ²)	Konstanta energije sorpcije
ε (J/mol)	Polanyijev potencijal
E (kJ/mol)	Energija sorpcije
B_{HJ} i A_{HJ}	Konstante Harkin–Jurovog modela
K_1 (dm ³ /mg)	Hill–de Boerova konstanta
θ	Frakcionalna pokrivenost
R (kJ/mol·K)	Univerzalna gasna konstanta
T (°C, K)	Temperatura
T_g (°C)	Temperatura ostakljivanja
T_m (°C)	Temperatura topljenja
K_2 (kJ/mol)	Energetska konstanta
q_{SH} (mg/dm)	Maksimalna zasićenost upijanja Hillove izoterme
K_{DH}	Hillova konstanta

n_H	Hillov koeficijent kooperativnosti interakcije vezivanja.
q_{mT} (mg/g)	Tothov maksimalni adsorpcioni kapacitet
q_{mMJ} (mg/g)	Maksimalni jednoslojni kapacitet sorpcije
K_{MJ} (dm ³ /mg)	Marczewski–Jaroniekova konstanta ravnoteže
n_{MJ} i m_{MJ}	Eksponenti Marczewski–Jaroniekovog modela
A_{FS} i B_{FS}	Fritz–Schlunderovi (IV) parametri
α_{FS} i β_{FS}	Fritz–Schlunderovi (IV) eksponenti
q_{mFS} (mg/g)	Maksimalni kapacitet sorpcije Fritz–Schlundera (V)
K_1, K_2, m_1 i m_2	Fritz–Schlunderovi (V) parametri
k_2 (g/mg min)	Ravnotežna konstanta brzine bojenja Pseudo drugog reda
k_{WM} (mg/g·(min ^{0.5}))	Konstanta brzine unutar čestične difuzije
t (min)	Vreme kontakta
K_{eq}	Konstanta termodinamičke ravnoteže
ΔG (kJ/mol)	Promena slobodne energije
ΔH (kJ/mol)	Promena standardne entalpije
ΔS (kJ/mol·K)	Promena standardne entropije
K_d	Distribicioni koeficijent
K_p	Particioni koeficijent
M_w (g/mol)	Molska masa
S^*	Verovatnoća lepljenja
S_g	Standardna greška
\bar{x}	Aritmetička sredina
σ	Standardna devijacija
n	Broj uzoraka
E_a (kJ/mol)	Energija aktivacije
H	Ton obojenja
L	Svetlina obojenja
C	Zasićenost obojenja
V (μm/s)	Brzina kretanja čestice u električnom polju
E (V/cm)	Jačina električnog polja
μ_e	Elektroforetska pokretljivosti
ϵ_r (F/m)	Dielektrična konstanta sredine
ϵ_0 (C ² /(N·m ²))	Dielektrična konstanta vakuuma

ζ (mV)	Zeta potencijal
$f(Ka)$	Henryjeva funkcija
η (Pa·s)	Viskozitet sredine na datoj temperaturi
ΔH_m (J/g)	Toplota topljenja na temperaturi topljenja T_m
ΔH_c (J/g)	Toplota hladne kristalizacije
ΔH_m^0 (140 J/g)	Referentna vrednost
L	Vertikalna koordinata trodimenzionalnog sistema
a, b	Vodoravna koordinata
K	Konstanta apsorpcije za određenu talasnu dužinu
S	Koeficijent rasipanja za određenu talasnu dužinu
K/S	Jačina obojenja
R_c	Remisiona vrednost za određenu talasnu dužinu
A	Konstanta proporcionalnosti
C (%)	Koncentracija
K_T	Tothova ravnotežna konstanta
m_T	EkspONENT Tothovog modela
K_{eq}	Konstanta termodinamičke ravnoteže
Δm (%)	Promena u masi
ΔH	Razlika u nijansi
ΔC	Razlika u zasićenosti
ΔE	Razlika u obojenju
R^2	Koeficijent determinacije
λ (nm)	Talasna dužina

SPISAK SKRAĆENICA

PES	Poliestar
PET	Polietilen–tereftalat
EDP	Polimer od tereftalne kiseline i smeše polietilen–glikola i etilen–glikola
PTT	Politrimetilen–tereftalat
VT ili HT	Visoko temperaturni ili <i>High temperature</i>
PA	Alifatični poliamid
PCHT	Polidimetilencikloheksan–tereftalatna vlakna
PBT	Polibutilen–tereftalatna vlakna
PEE	Poliestar–etarska vlakna
PC	Polikarbonatna vlakna
UV	Ultravioletno zračenje
HC	Komercijalni kerijer firme <i>Egyptian Turkish Co.</i>
MCF–7	Ćelijska linija humanog raka dojke
HepG–2	Humani hepatocelularni karcinom
HCT–116	Karcinom debelog creva
A–549	Ćelijska linija karcinoma pluća
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom
FTIR-ATR	Infracrvena spektroskopija sa totalno oslabljenom refleksijom
<i>CIELab</i>	Dijagram hromatičnosti
DBD	Dielektrično barijerno pražnjenje
GES	Eutektički rastvarač na bazi glicerola
XPS	Rendgenska fotoelektronska spektrometrija X–zracima
HPK	Hemijska potrošnja kiseonika
BPK	Biohemijska potrošnja kiseonika
DR60	C.I. Disperse Red 60 (Disperzna crvena)
DY54	C.I. Disperse Yellow 54 (Disperzna žuta)
IET	Izoelektrična tačka
UV–VIS	Ultravioletna i vidljiva spektroskopija
SEM	Skening elektronska mikroskopija
RAMAN	Ramanska spektroskopija
XRD	Rendgenska difrakcija
DSC	Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija

UVOD

Estetski izgled, opip i udobnost nekog tekstilnog proizvoda vrlo često određuje uspešnost njegove primene u odevne svrhe. Ova svojstva uglavnom predstavljaju značajne razlike između prirodnih i sintetičkih materijala i proizvoda od njih. Navedena svojstva se sve vreme pokušavaju ujednačiti ili poboljšati fizičkim ili hemijskim modifikacijama, a postignuti efekti su najčešće slični onima koje ima određeno tekstilno vlakno koje služi kao uzor, čije se svojstvo želi dostići [1, 2].

Sintetička vlakna predstavljaju dobar izbor za modifikaciju, naročito u hidrolitičkoj modifikaciji površine, npr. poliestarskih (PES) materijala, kada se dobija izgled i opip sličan svili. Generalno, zbog široke primene i cene sirovina za proizvodnju, PES vlakna zauzimaju visoko mesto u svetskoj proizvodnji. Standardno poliestarsko vlakno je dobar izbor za modifikaciju, jer ima kompaktnu strukturu nastalu višestrukim istezanjem i termičkom obradom, izrazito hidrofobni karakter, visoki elektronegativni potencijal i mali broj funkcionalnih grupa sposobnih za reakciju sa jonima i molekulima boje. Dobra fizička svojstva su poželjna sa jedne, ali nepoželjna sa druge strane, zbog slabe sorpcije vlage i bojivosti [2, 3].

Pokazalo se da je poliestar (najčešće polietilen–tereftalat, PET) pogodan za modifikaciju obradom alkalijama i to uglavnom natrijum–hidroksidom. Reakcija sa NaOH predstavlja saponifikaciju polietilen–tereftalata, a produkti reakcije su Na–tereftalat i etilen–glikol. Radi se o ireverzibilnim promenama, pa je reakciju neophodno kontrolisano voditi na uređajima koji omogućavaju dobru reproduktivnost. Ove promene se često zovu i ljuštenje poliestra, jer je dokazano da do hidrolize dolazi samo na površini vlakana, a da unutrašnja struktura ostaje nepromenjena [4, 5].

Alkalno obrađena tkanina ima bolji estetski izgled i pad, prijatan opip, udobna je i slična prirodnom vlaknu. Osim ovih primarnih efekata, materijali su manje skloni pilingu i pokazuju po pravilu bolje primanje vode i boje. Postupak je primenjivan i ranije, ali se razlikovao od današnjih jer je gubitak mase iznosio svega 2% - 5%. Danas se primenjuju postupci sa efektom gubitka mase od 20% do 30%, iako se već sa 5% do 10% postižu vidljiva poboljšanja opipa i izgleda materijala [4-6].

Kontinualni postupci obrade u alkaliji, uz dodatak sredstva za kvašenje i dispergovanje, obično daju optimalne rezultate. Obrada se izvodi na granicama oštećenja vlakna, te je potrebno pažljivo odabrati sastav banje, način obrade i razraditi faze obrade, kako bi se postiglo ravnomerno ljuštenje površine vlakna. Kod diskontinualnih obrada (npr. u džigeru nema dobrih rezultata), efekti su slabi, a tokom samog postupka dolazi do kidanja materijala. Obrada u kontinualnom aparatu daje povoljnije efekte, jer tkanina nije izložena većem naprezanju [5, 6].

Najveći broj tekstilnih materijala od PES vlakana danas se obično dorađuje i boji u ekstremnim uslovima (npr. beljenje i bojenje ide u HT uslovima, na temperaturi 120 °C - 130 °C i natpritisku) [7, 8].

PES vlakna se mogu bojiti nejonskim bojama (najčešće disperzne boje) u svim fazama proizvodnje: u masi, u fazi ispredanja, u obliku vlakna, trake, filamenta, pređe, tkanine ili pletenine. Poznati su sledeći postupci bojenja: šaržni postupak (postupak iscrpljenja), polukontinualni i kontinualni postupak. Šaržni postupak bojenja obično se izvodi na temperaturi ključanja vode u prisustvu kerijera, ili tzv. intenzifikatora, i na visokoj temperaturi (130 °C) uz povećani pritisak, takozvani VT postupak (visoko temperaturni ili HT), koji je najčešće u primeni [8, 9].

Doprinos strukture PES vlakana mehanizmu bojenja ostaje isti, bez obzira na postupke bojenja, jer vlakno ne apsorbuje značajnu količinu vode. Boja se apsorbuje samo u amorfnim regijama, odnosno, ne ulazi u kristalne regije vlakna. Brzina difuzije molekula boje ka površini vlakna je uvek veća od brzine difuzije u vlaknu, pa brzina ka površini ne pokazuje nikakav uticaj na ukupnu brzinu bojenja, dok je difuzija boje unutar vlakna korak, koji određuje brzinu bojenja. Molekuli disperzne boje imaju tendenciju taloženja na površini vlakana, jer je površina PES vlakna puna hidrofobnih C–O–C veza, dok su hidrofilne C=O okrenute prema unutrašnjosti vlakana [10, 11].

Primena spoljašnjih izvora dodatne energije, kao što su ultrazvuk i mikrotalasi, dozvoljava brže odvijanje procesa i postizanje sličnih ili boljih rezultata, koristeći jednostavnije eksperimentalne uslove: niža temperatura i manja koncentracija agenasa [12, 13].

Rezultati, prikazani u doktorskoj disertaciji su, kroz opis savremenih i novijih postupaka, procedura i teorijskih postavki vezanih za oplemenjivanje tekstila, kao i putem niza sopstvenih eksperimentalnih provera, dali najpovoljnija rešenja za jednostavnije i ekonomičnije bojenje poliestra u laboratorijskim uslovima, sa tendencijom primene u praksi. Predložena je inovativna predobrada ili modifikacija površine PES vlakana, kao jedinstvena procedura koja dozvoljava lakše i jednostavnije bojenje. Ograničavanjem predobrade na površinski sloj, u najvećoj meri se zadržavaju prvobitne morfološke karakteristike vlakana, smanjuje se ili izbegava veće oštećenje i čuvaju dobra fizička svojstva. Posle prethodne obrade (predobrada ili modifikacija) sledi napredno bojenje poliestarskih vlakana u novim uslovima, sa novim dodacima i/ili dodatnim izvorom energije, koji svi ponaosob i/ili zajedno, dozvoljavaju dobijanje prihvatljivih i postojanijih obojenja tekstila, uz izvesne ekonomske i ekološke pogodnosti.

TEORIJSKI DEO

1. Poliestarska vlakna

Poliestri su sintetizovani polimeri u čijim se molekulima naizmenično smenjuju estarske grupe sa ostacima diola i dikarbonskih kiselina. Oni nalaze široku primenu kao linearni polimeri u proizvodnji vlakana, filmova i plastičnih masa, a kao nezasićeni poliestri, u proizvodnji kompozitnih materijala i prevlaka (alkidne smole) [14, 15].

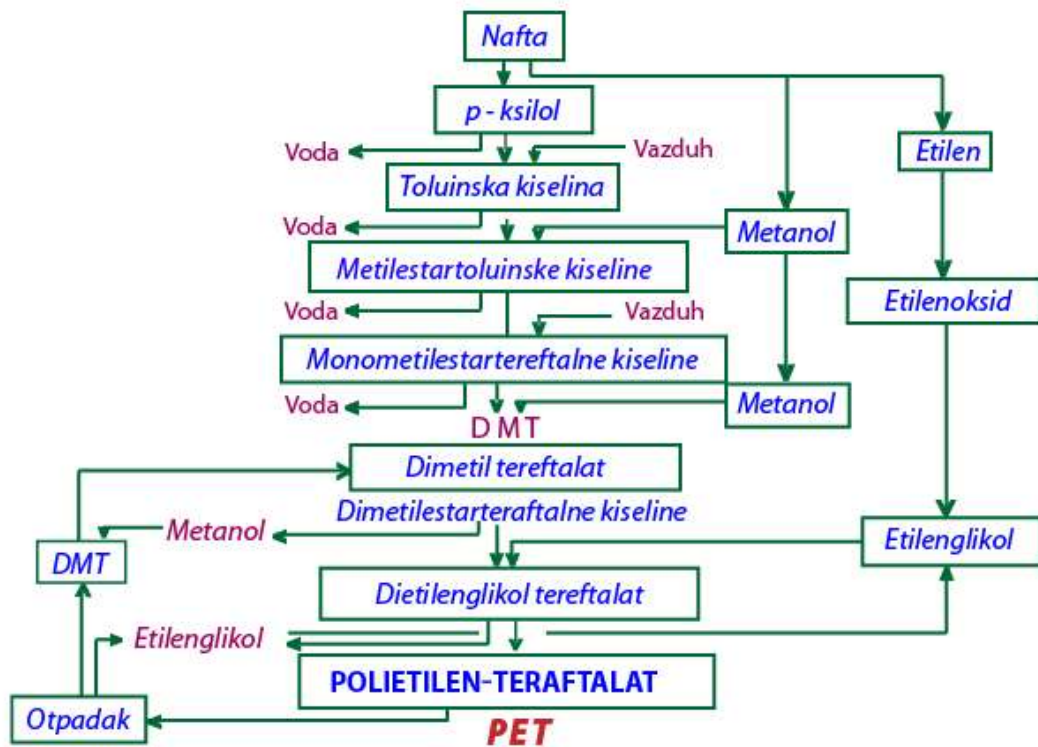
Po definiciji, poliestarska vlakna su polimerni materijali koji se sastoje najmanje iz 85% estra, nastalog iz diola i tereftalne kiseline. Osnovna količina poliestarskih vlakana proizvodi se iz PET homopolimera, koji predstavljaju PES vlakna prve generacije. Kasnije su razvijene i druge vrste homopoliestra i kopoliestra, kao i PET vlakna druge i treće generacije ili tzv. modifikovana PET vlakna. Na taj način, zajedno sa razvojem postupka sinteze polimera, formiranja vlakana i njihove dorade, uključujući i teksturiranje, ostvareni su preduslovi za brži razvoj proizvodnje i proširenja područja upotrebe PES vlakana u sve sektore, od odeće do tekstila za dekoraciju, tehničkog tekstila, geotekstila i dr. [16-18].

Šema dobijanja sirovine za PES i sinteza polimera prikazana je na slici 1. Osim prikazanih supstanci, za sintezu poliestra koriste se i katalizatori, termostabilizatori, dodaci za sniženje sklonosti vlakana za piling (npr. anhidrid trimelitinske kiseline), boje, optička belila i dr.

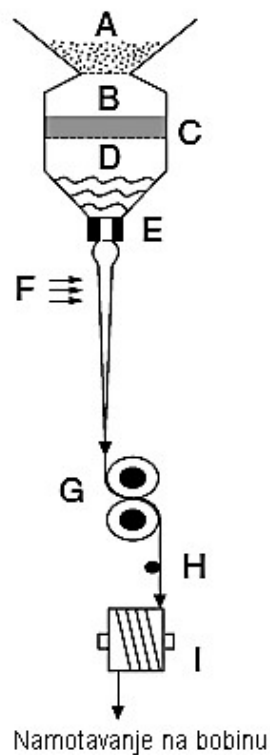
Uobičajeni postupci sinteze poliestra su direktna esterifikacija, transesterifikacija, reakcija glikola sa hloridima ili anhidridima dikarbonskih kiselina. Mehanizmi ovih reakcija se zasnivaju na nukleofilnoj adiciji glikola na karbonilnu grupu tereftalne kiseline i sposobnost karbonilnog kiseonika da formalno preuzme negativno naelektrisanje.

Čista nematirana poliestarska vlakna imaju boju slonove kosti. Dodatkom titanijum–dioksida (anatas modifikacija) u količini od 0,2% - 1,2% dobijaju se pumat ili mat vlakna. Prirodna obojenost poliestarskih vlakana može se ukloniti dodatkom pogodnog sredstva za beljenje u količini od 0,01% - 0,1% [19].

Šematski proces pređenja iz rastopa za PET vlakna prikazan je na slici 2. Vlakna se formiraju relativno jednostavnim procesom, pređenjem rastopljenog polimera. Dobijena količina rastopljenog PET (D) pumpa se konstantnom brzinom i pod vrlo visokim pritiskom kroz diznu (E). Viskoelastični filamenti se ekstrudiraju, kako bi izašli vertikalno prema dole sa prednje strane dizne i, posle hlađenja (F), očvršćuju i namotavaju se na bobinu.



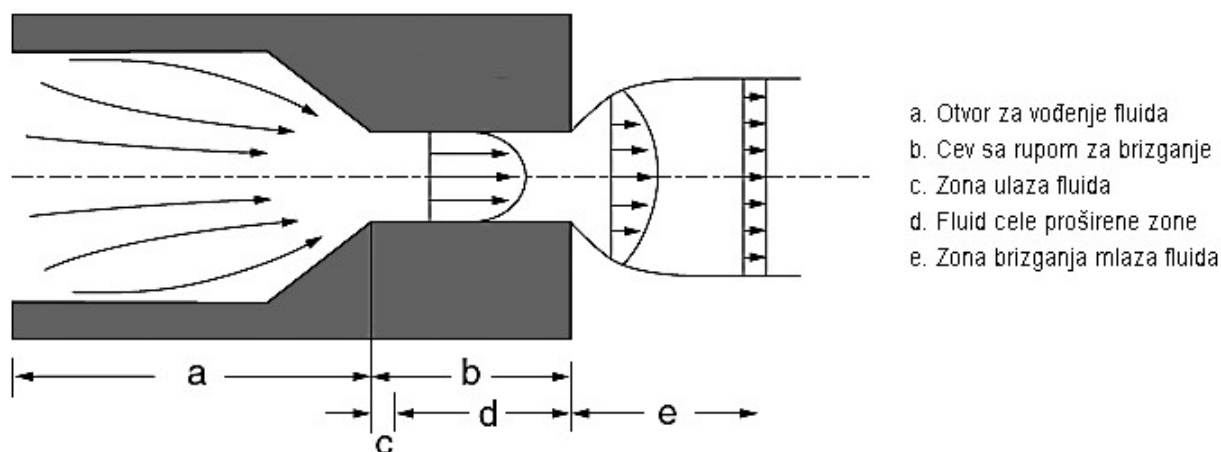
Slika 1 Šema dobijanja polietilen–tereftalata [20, 21]



- A. Rezervoar za prihvat PET čipsa
- B. Posuda za pređenje
- C. Grejana rešetka-mreža
- D. Rastopljeni PET
- E. Dizna za pređenje
- F. Hladan vazduh
- G. Ulazni valjci za istežanje
- H. Deflektor-odbojnik
- I. Izlazni valjci za istežanje

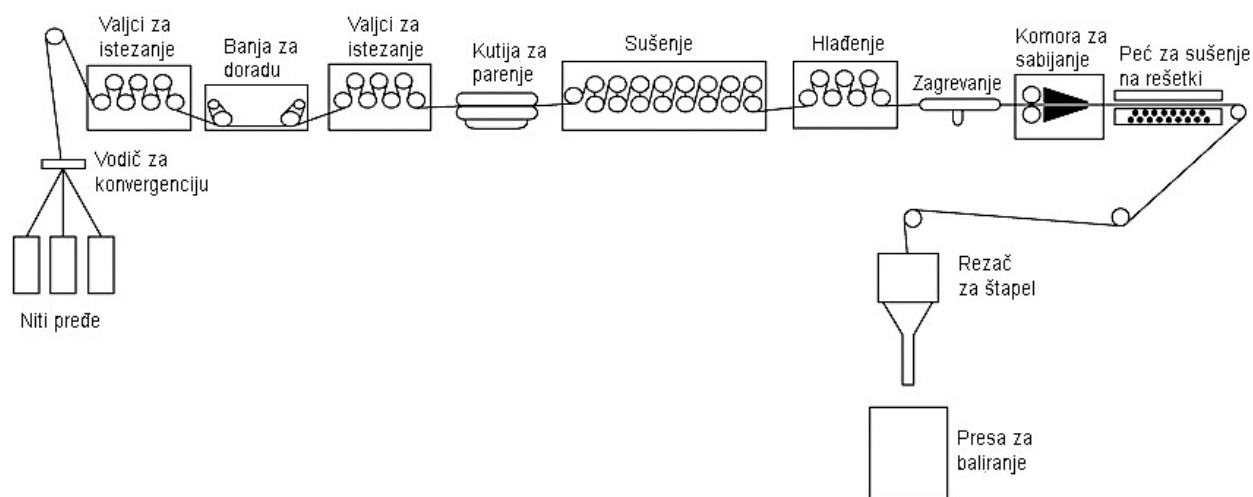
Slika 2 Šematski process pređenja PET vlakana iz rastopa [22, 23]

Na slici 3 predstavljen je profilni model fluida (viskoelastični fluid) koji protiče kroz diznu prilikom dobijanja PET vlakana. U ulaznoj zoni (c) fluid se skuplja, dok se polimerni lanac elastično deformiše. U celoj proširenoj zoni (d) brzina viskoelastičnog fluida ima stalan i ravnomeran tok. Fenomen ekspanzije viskoelastičnog fluida u zoni brizganja mlaza (e) povezan je sa različitim profilima brzine unutar i izvan cevi otvora za pređenje. Fluid (viskoelastična tečnost) se ekstrudira kroz diznu, pretvara u viskoelastični filament i hlađenjem transformiše u čvrsta filamentna vlakna, pri čemu se niti istežu, a prečnik smanjuje.



Slika 3 Profilni model dizne pri proizvodnji PET vlakana [20, 23]

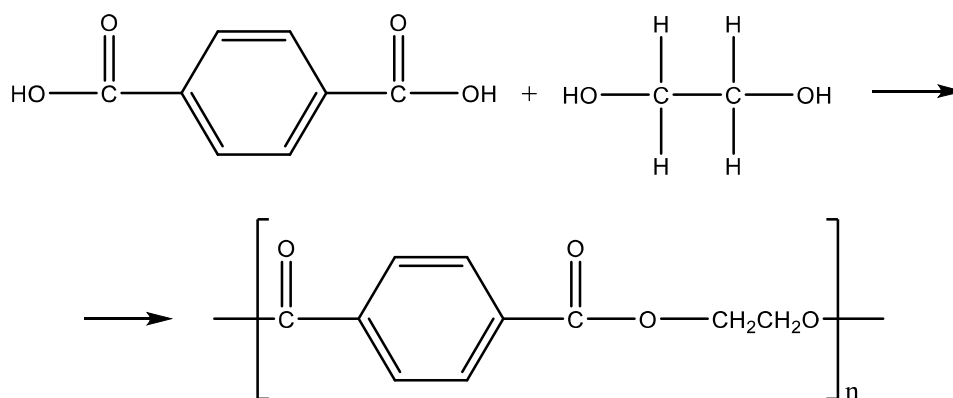
Zahtevi za proizvodnju štapelnih PET vlakana prilično se razlikuju od onih za filamentne pređe (sl. 4). Vlakna se ispredaju topljenjem polimera pomoću ekstrudera velikog prečnika i velikog protoka. Rastop se dozira, pomoću merne pumpe velikog kapaciteta, kroz filterski paket za pređenje štapela sa diznom za pređenje, koja sadrži veliki broj otvora (više stotina). Snop vlakana se izvlači preko niza višestrukih galeta (kako bi se sprečilo klizanje), ali se ne namotava. Umesto toga, pređa se labavo odlaže uz pomoć vazdušne pumpe u veliki sud sa pređom. Kada se sudovi napune, snopovi vlakana iz njih se kombinuju u deblji „snop“, koji može imati finoću 1 - 5 miliona dtex. Deblji snop vlakana se zatim izvlači na masivno konstruisanom vučnom okviru korišćenjem višestrukih valjaka za izvlačenje, a potom sledi zagrevanje u kutiji grejanom parom. Izvlačenje – istezanje se često izvodi u dve ili čak tri faze. Izvučeni – istegnuti snop zatim prelazi u mašinu za presovanje, a onda se prebacuje u zagrejani odeljak klinastog oblika, gde se sabija. Kutija za punjenje ima vrata konstruisana tako, da se višak prediva oslobađa mehanički, čime se kontroliše stepen sabijanja. Masivni snop se konačno seče na željenu štapelnu dužinu i presuje hidrauličnom presom u bale.



Slika 4 Dijagram izrade PET štapel vlakana [16, 24]

1.1 Struktura

Struktura PES (najčešće PET) polimera obeležena je prisustvom alifatično – aromatičnih grupa u makromolekulama, što strukturu čini nešto složenijom u odnosu na čisto alifatične polimere. Linearnost molekula, raspored funkcionalnih grupa i visoka simetrija molekula monomera (tereftalna kiselina i etilen–glikol, sl. 5) čine da se ovaj polimer sreće u amorfnom i kristalnom stanju. Ovome doprinosi i planarna konformacija, kao i prisustvo dva centra simetrije u svakom segmentu makromolekula [24, 25-27].



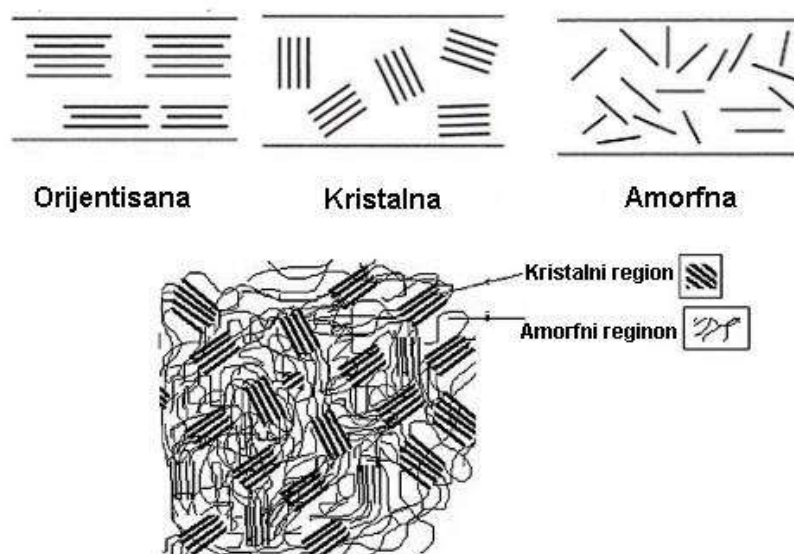
Slika 5 Dobijanje PET od tereftalne kiseline i etilen–glikola [26, 27]

PET vlakna su delimično kristalinični materijali sastavljeni od ponovljenih segmenata etilena, kao i aromatičnih prstenova, koji utiču na unutrašnju krutost lanaca. Zatezna jačina vlakana je funkcija stepena orijentacije u polimeru. Različiti parametri obrade, kao što su brzina pređenja, brzina namotavanja, istezanje, termička obrada, specijalne obrade različitim hemikalijama, utiču na svojstva zatezne jačine supstrata. Osim toga, tu su i različite sekundarne veze (Van der Waalsove, vodonične, dipolne i sl.) u polimeru, koje takođe utiču na mehanička svojstva PET vlakna [27-29].

Teorijska dužina periode identičnosti PET vlakana iznosi 1,09 nm. Planarnost i stereoregularnost makromolekula omogućavaju kristalisanje PET vlakana, sa stepenom kristalnosti i nadmolekulskom strukturom, koji zavise od uslova proizvodnje vlakana, pre svega od parametara istezanja i toplotne obrade.

Fibrilna struktura PET vlakana se oblikuje pri istezanju na 80 °C - 90 °C, tj. iznad temperature ostakljivanja (65 °C - 75 °C). Pri tome se lamelni kristali pretvaraju u fibrile uz povećanje stepena orijentisanosti kristalnih i amorfni područja. Polietilen–tereftalat kristališe sa praktično potpuno razvučenim molekulskim lancima, tako da dipoli estara leže, usled elektronske stabilizacije, u ravni benzolovih jezgara [30, 31].

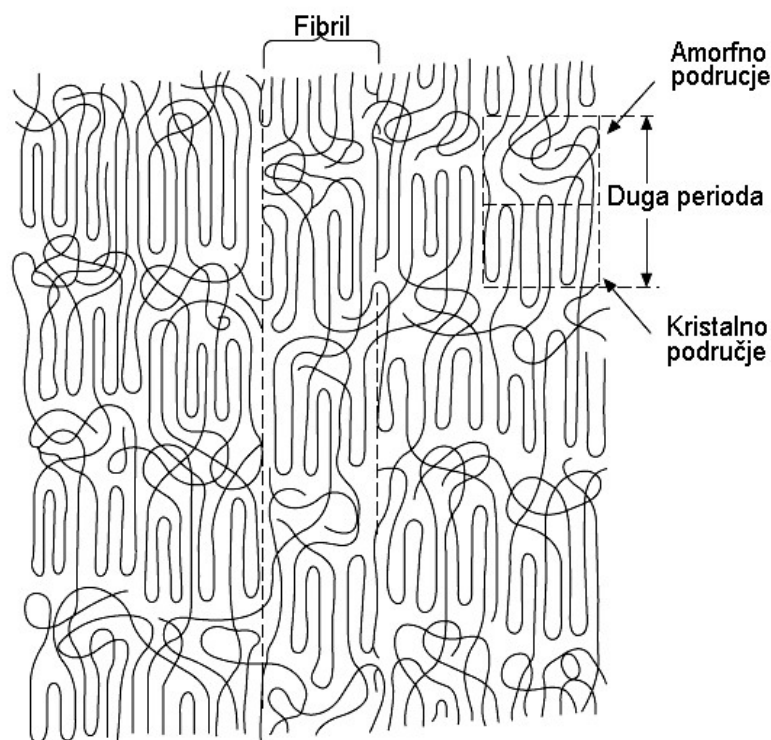
Mehanička anizotropija PET vlakana je manja, odnosno, jačina na smicanje je, ukupno uzevši, veća nego kod alifatičnih poliamida (PA), što čini da je sposobnost teksturiranja PET filamena slabija nego PA filamenata. Kristalizacija može biti posledica postojanja više centara koji formiraju male sferulite na niskoj temperaturi. Veće kristalne strukture mogu se dobiti kada materijal kristališe na višim temperaturama ili laganim hlađenjem iz rastopa. Međutim, kristalnost od 100% nikada nije moguća u normalnim uslovima obrade i obično je niža od 90%. Generalno, polimerni materijali su polukristalni i poseduju istovremeno i kristalnu i amorfnu fazu (sl. 6).



Slika 6 Mešana amorfno – kristalna struktura PET [31-33]

Šematski prikaz nadmolekulske strukture orijentisanog, delimično kristalnog PET vlakna prikazan je na slici 7. Ovaj jednostavan sistem je adekvatan kada su brzine predenja niske (500 m/min). Kako bi se postigao isti efekat sa povećanjem brzine, neophodno je odvojeno grejati dovodne i vučne valjke. Zagrejani valjci omogućavaju duže vreme kontakta za termički prenos, pri čemu se predivo obično omotava četiri ili pet puta oko svakog valjka i malog pomoćnog valjka [24, 34, 35].

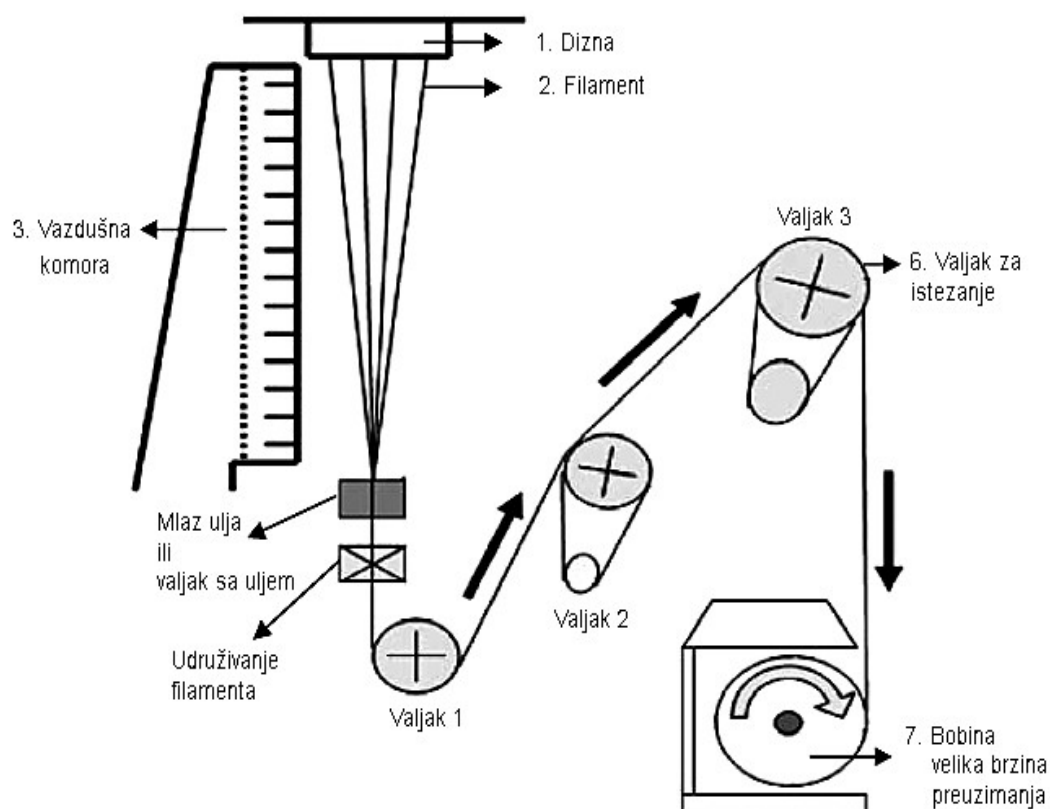
Brzina pređenja ima veliki uticaj na istezanje i čvrstoću pređe, jer visoke brzine pređenja daju prediva visoke čvrstoće sa većim modulima i manjim istezanjem, dok niski koeficijenti pređenja daju slabiju čvrstoću sa mnogo većim istezanjem [31, 35, 36].



Slika 7 Šematski prikaz nadmolekulske strukture polietilen-tereftalatnih vlakana [35, 36]

Struktura vlakana ima odlučujuću ulogu kod procesa pređenja PET velikom brzinom. Primetna su poboljšanja u odnosu na konvencionalnu tehnologiju pređenja iz rastopa uz povećanje brzine pređenja na 3.500 m/min. Dodavanje valjaka za izvlačenje na tri ili više grejanih galeta podiže brzinu namotavanja na 5.000 m/min - 6.500 m/min. Proces pređenja velikom brzinom prikazan je na slici 8. Put prediva prolazi kroz valjke 1 i 2, gde je brzina valjka 2 veća od 3.500 m/min. Proces istezanje se zatim izvodi različitim brzinama valjaka 2 i 3, pri čemu bi se brzina valjka 3 mogla podići na 5.000 m/min - 6.500 m/min. Konačno, predivo preuzima mašina za namotavanje velikom brzinom, kada se dobija potpuno orijentisani proizvod [37].

Korišćenjem procesa pređenja velikom brzinom, moguće je povećati proizvodni kapacitet za više od 20%, i primetno smanjiti troškove proizvodnje. Međutim, velika brzina pređenja uzrokuje veće naprezanje kod namotavanja pređe i, posledično, povećanje nestabilnosti linije [38, 39].



Slika 8 Proces predenja PET velikom brzinom [39]

1.2 Svojstva

PES vlakna su veoma hidrofobna, upijaju vrlo malu količinu vode i ne pokazuju značajnije promene pri istezanju. Upijanje vlage je približno 0,4% pri 65% relativne vlažnosti na 20 °C. Svojstva istezanja poliestarskih vlakana variraju u zavisnosti od temperature. Na primer, na 180 °C vlakno zadržava otprilike upola zateznu jačinu koju ima na sobnoj temperaturi, dok se njegova istegljivost povećava. Pređe srednje zatezne jačine skupljaju se oko 6% u ključaloj vodi, ali samo 3% na vrelom vazduhu, na istoj temperaturi. Slične razlike se nalaze i na višim temperaturama [40, 41].

PES vlakna su plastična, tj. trajno se deformišu pri izlaganju na visokoj temperaturi i spoljašnjim silama. Pokazuju visoke početne module elastičnosti, veliku otpornost na deformacije i dobar oporavak od njih, imaju zanemarivu promenu oblika kod niskih ekstenzija, pri kojima se najčešće koriste, kao i visoku otpornost na abraziju. Ova vlakna mogu biti izložena sunčevoj svetlosti 600 h, a da zadrže 60% - 70% od svoje početne jačine [25, 26].

Fizičko – mehanička svojstva PES vlakana su određena njihovim hemijskim sastavom i strukturom. Podaci o gustini, sorpciji vlage i temperaturi topljenja raznih vrsta PES vlakana dati su u tabeli 1. Bubrenje vlakna u vodi je slabo, a jačina u suvom i mokrom stanju skoro identična. Zbog male sorpcije vlage, proizvodi od ovih vlakana se lako peru i brzo suše.

Temperatura topljenja leži u oblasti 250 °C - 256 °C, temperatura omekšavanja 230 °C - 240 °C a optimalna temperatura fiksiranja 200 °C - 220 °C. Temperatura ostakljivanja jako zavisi od vrste i stepena modifikacije vlakana. Prekidna jačina i prekidno izduženje, kao i kod svih ostalih hemijskih vlakana, zavisi od stepena istezanja, koji omogućava da se dostigne maksimalna jačina od 75 cN/tex (tab. 1).

Tabela 1 Prekidne karakteristike važnijih vrsta i tipova poliestarskih vlakana [42, 43]

Vrsta i tip vlakana		Jačina (cN/tex)	Izduženje (%)
PET vlakna	Filament	Tekstilni	40 - 55
		Ojačani	60 - 75
	Štapel	Pamučni tip	55 - 65
		Vuneni tip	40 - 50
Kopoliestarska vlakna		20 - 35	50 - 20
Polidimetilencikloheksan–tereftalatna (PCHT) vlakna		23 - 36	35 - 15
Polibutilen–tereftalatna (PBT) vlakna		25 - 40	60 - 30
Poliestar–etarska (PEE) vlakna		30 - 53	25 - 15
Polikarbonatna (PC) vlakna		35 - 40	55 - 20

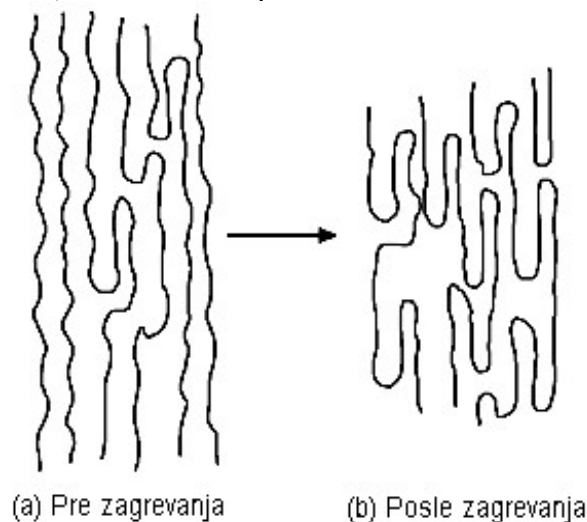
Zbog velikog modula elastičnosti PES vlakna imaju dobru otpornost na savijanje, što ih čini veoma pogodnim za razna punjenja prekrivača ili vatiranje odevnih predmeta. Proizvodi od PES vlakana se dobro plisiraju i obrazuju stabilne prevoje i na povišenoj temperaturi [43].

Po otpornosti na habanje, PES vlakna ne dostižu PA, ali prevazilaze sva ostala vlakna. Imaju vrlo dobru otpornost na svetlost i atmosferilije, a po tome ih prevazilaze samo akrilna vlakna. Posle šestomesečnog osunčavanja PES vlakna gube svega 20% od svoje prvobitne jačine. Pod dejstvom zračenja visoke energije odigravaju se procesi umrežavanja i destrukcije poliestra. Manje doze izazivaju ojačanje PES vlakana, zbog ubrzanja procesa umrežavanja. Visoka elektroizolaciona sposobnost, zajedno sa dobrom termičkom postojanošću i neosetljivošću na vlagu, čini ih veoma pogodnim u elektroizolacione svrhe. To je istovremeno i razlog što proizvodi od PES vlakana ispoljavaju specifičnu manu, izazvanu lakim naelektrisanjem. Ovo za posledicu ima brzo i lako prljanje, naročito od masti i ulja (liofilnost) [25, 26].

Proizvodi od PES vlakana se lako oštećuju u uslovima pregrevanja do temperatura bliskih tački topljenja. U prisustvu izvora vatre, PES vlakna se tope, uz obrazovanje smeđeg do crnog rastopa, koji kaplje [44, 45].

Izbor i podešavanje odgovarajuće toplote određuje strukturu i dimenzionalnu stabilnost termoplastičnih vlakana. Ovde se, pored temperature, mogu uključiti vreme i brzina, kao dva važna faktora. U praksi, temperatura treba da bude veća od sekundarne prelazne temperature (T_g , ili temperatura ostakljivanja) i ispod temperature topljenja (T_m).

Zagrevanje izaziva pomeranje polimernih lanaca u vlaknima, što oslobađa unutrašnje naprezanje, i na kraju, kao posledica, dolazi do stvaranja kompletne i stabilne strukture PES vlakana (sl. 9). Polimerni lanci mogu relativno lako promeniti izgled, na primer, moguća je transformacija zagrevanjem u naboranu formu, kako raste temperatura.



Slika 9 Uticaj toplote na strukturu PES vlakana [45, 46]

Hemijska svojstva PES vlakana određena su prisustvom estarskih grupa u molekulu polimera, koje su sposobne za hidrolizu. Usled velike gustine slaganja makromolekula i hidrofobnosti, PES vlakna su vrlo postojana prema hemijskim agensima na običnoj temperaturi. Naročito, topli rastvori NaOH izazivaju gubitak mase i pogoršanje prekidnih karakteristika uz istovremeno delovanje na strukturu površine [45, 46].

Organski rastvarači, npr. benzin, alifatični alkoholi, aceton i tetrahlorugljenik, ne deluju na PES vlakna. Međutim, rastvarači fenolne prirode, neki aromatični alkoholi, karbonske kiseline i halogenovani derivati izazivaju jako bubrenje PES vlakana, pa i njihovo rastvaranje. Suspenzije nekih aromatičnih jedinjenja u vodi se ponekad koriste kao sredstva za bubrenje PES vlakana pri njihovom bojenju [47, 48].

Poliestarska vlakna pokazuju izuzetnu otpornost na oštećenja od najčešćih hemikalija. Uobičajeni uslovi izlaganja i širok spektar supstanci imaju mali ili nikakav efekat na njihovu jačinu. Njihova otpornost na oksidirajuće i redukcijske agense je odlična, zbog čega se može iskoristiti obrada beljenja upotrebom natrijum–hipohlorita, natrijum–hipohlorita ili vodonik–peroksida. Koncentrovana sirćetna, oksalna i mravlja kiselina dovode do gubitka jačine od 6%, 8% i 15%, i, respektivno, posle obrade na 80 °C tokom 72 h, ali razblaženi rastvori otporni su na mineralne kiseline, čak i na 100 °C [48].

2. Priprema poliestarskih vlakana

Tekstilne materijale proizvedene od poliestarskih vlakana, neophodno je pre bojenja prvo oprati u rastvoru anjonskog ili nejonskog sredstva, uz dodatak trinatrijum–fosfata amonijaka ili natrijum–karbonata, radi uklanjanja preparacija i drugih zaprljanja. Posle toplo – hladnog ispiranja, materijal je spreman za beljenje, a onda i bojenje [49, 50].

Beljenje poliestarskih materijala vrši se najčešće natrijum–hloritom, s obzirom da peroksidno i hipohloritno beljenje ne povećavaju stepen beline i koriste se jedino za tekstilne materijale iz mešavina. Beljenje poliestarskih materijala se izvodi natrijum–hloritom pri pH 3,5 uz dodatak mravlje, oksalne ili fosforne kiseline, na temperaturi 90 °C - 95 °C, dok hloritno beljenje daje samo određene pozitivne efekte. Najčešće, posle hloritnog beljenja, sledi naknadno optičko beljenje radi postizanja visokog stepena beline [50, 51].

Najbolji stepen beline se postiže kada se materijal obrađuje pod pritiskom, odnosno po HT postupku, jer pod ovim uslovima optičko sredstvo bolje penetrira i ravnomernije se raspoređuje. Prvo se materijal obrađuje u banji koja sadrži optičko sredstvo i sredstvo za dispergovanje na temperaturi 60 °C, a zatim, tokom 30 min, temperatura se podiže na 120 °C - 130 °C, obrađuje još 30 min - 45 min. Ako se zahteva još veći stepen beline preporučuje se obrada u HT aparatu uz istovremeno dodavanje natrijum–hlorita 1,5 g/dm³ - 2 g/dm³ pri pH 4,5 - 5 [50-53].

Poliestarska vlakna se mogu beliti i po *Termosol* postupku. Materijal se fularduje u rastvoru optičkog sredstva koncentracije 1 g/dm³ - 30 g/dm³, a onda, posle sušenja, obrađuje na temperaturi 170 °C ili 220 °C, u zavisnosti od vrste tkanina u vremenu od 10 s - 40 s. Ovaj postupak je produktivniji i ekonomičniji od svih pomenutih [52, 54].

3. Modifikacija poliestarskih vlakana

Tekstilni proizvodi od poliestarskih filamenata (naročito tkanine, delom i pletenine) poseduju gladak, sintetički i znatno krući opip u odnosu na proizvode od prirodnih vlakana. Ovo svojstvo se može izbeći teksturiranjem, odnosno profilisanjem glatkih filamenata, kako bi optički izgled i opip bili što bliži proizvodima od prirodnih vlakana [55, 56].

Poznato je da estetski izgled, opip i komfor PES materijala, vrlo često određuju njegovu namenu u odevne svrhe. Težnja je da se postojećim PES vlaknima fizičkim i hemijskim modifikacijama poboljšaju eksploaciona svojstva. Danas se razvijaju poliestarska vlakna dovoljne hidrofилnosti i poboljšane bojivosti. Kvašenje i upijanje tečnosti, odnosno boje suštinski su važni u mnogim industrijskim procesima, kako za uobičajena, tako i za funkcionalna svojstva vlaknastih materijala. Kvašljivost površine PES vlakana može da se postigne promenom hemije polimera od koga je izgrađeno ili vršenjem različitih obrada [56].

Zbog hemijskog sastava i strukture, PES vlakna su postojanija na kiseline, oksidaciona i redukciona sredstva, nego na alkalije. Brzina i tok hidrolize poliestarskih vlakana, pre svega zavise od sposobnosti difuzije reagensa u vlakno i od kiselosti ili baznosti reagenasa.

Pri kiseloj hidrolizi (acidolizi) dolazi do protonovanja kiseonikovog atoma u osnovnom molekulu, posle reakcije sa vodom, kao krajnje grupe, nastaju jedna hidroksilna ($-OH$) i jedna karboksilna ($-COOH$) grupa. U uslovima alkalne hidrolize, hidroksilni anjon ($-OH^-$) se veže za karbonilnu grupu ($-C=O$) gradeći jednu hidroksilnu ($-OH$) i jednu karboksilnu ($-COO^-$) krajnju grupu [3, 41].

Nukleofilni napad alkalija na elektrofilni ugljenik duž makromolekula PET izaziva kidanje lanaca na estarskim vezama, stvarajući karboksilne i hidroksilne polarne grupe. Povećanje površinskih polarnih grupa dovodi do povećane polarnosti i kapaciteta stvaranje vodoničnih veza sa molekulima vode, a samim tim i do bolje kvašljivosti vodom. Veliki broj analiza alkalne hidrolize PET u vodenim rastvorima je pokazao da je reakcija ograničena na površinu vlakana [3, 41].

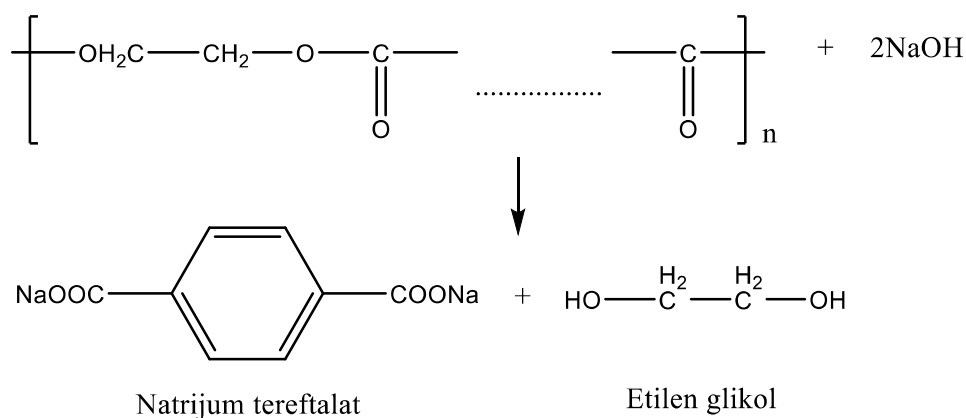
Dakle, alkalna hidroliza poliestarskih tkanina je jedan od mogućih načina modifikacije poliestra u cilju poboljšanja svojstava komfora i udobnosti. Alkalno obrađena tkanina ima bolji estetski izgled i pad, prijatan opip, udobna je i slična svili. Osim ovih primarnih efekata, obrađeni materijali imaju manju sklonost ka pilingu, veću otpornost na prljanje i bolja hidrofilna svojstva. Istovremeno, alkalnim obradama uspešno se uklanjaju oligomeri, koji se razgrađuju do molekula rastvornih u vodi [56, 57].

Brzina alkalne hidrolize bitno se povećava ako alkalije dobro prodiru u poliestar. Tako, dodaci kvaternernih amonijumovih jedinjenja povećavaju brzinu hidrolize alkalijama, zbog njihove sposobnosti da prenose hidroksidni anjon (OH^-) u poliestar. Takođe, $Ca(OH)_2$ ima veći uticaj na poliestar nego $NaOH$, što je posledica njegove bolje difuzije u vlaknu [11, 41].

Toplotnom obradom se prečnik i podužna masa orijentisanih PES filamenata u alkalnom medijumu, po pravilu, povećavaju zbog toplotnog skupljanja, što je posledica termodinamičke nestabilnosti filamenata, bez obzira na nagrizanje površine i delimičan gubitak mase [58].

Veličina kristalita, stepen kristalnosti i gustina PES filamenata rastu zagrevanjem u zavisnosti od temperature, zbog naknadne kristalizacije. Alkalna obrada u hladnoj sredini ne pokazuje veći uticaj na kristalnu strukturu [59].

Pod dejstvom alkalija i hidrolize površine PES vlakana, dolazi do rastvaranja u vodi, natrijum–tereftalata, etilen–glikola i nereaktivnih delova. Ovim se smanjuje masa PES vlakana, ali pri tome ne dolazi do promene u strukturi polimera. Hidroliza ograničena samo na površini vlakana, u literaturi nazvana „ljuštenje“, tipična je bazna katalitička reakcija, kao što je prikazano na slici 10.



Slika 10 Šema alkalne hidrolize poliestra [59]

Teoretski, za 1 mol poliestarskog monomera potrebno je 2 mola natrijum–hidroksida, tako da ovaj proces protiče u stehiometrijskom odnosu i može da se izračuna. Zajedno sa gubitkom mase smanjuje se prečnik kapilara. Ova obrada može da se izvede kontinualno ili diskontinualno [41, 57].

Diskontinualni postupak modifikacije

Preporučuje se da se alkalna obrada poliestarske tkanine vrši u HT–horizontalnom aparatu ili u Jet–aparatu. Obrada na 100 °C koristi koncentraciju natrijum–hidroksida iznad 100 g/dm³, dok se kod HT obrade, u zavisnosti od stepena ljuštenja, koristi 10 g/dm³ do 20 g/dm³ natrijum–hidroksida [57, 60].

Najpogodnija obrada se vrši u HT horizontalnom aparatu, jer se ovde materijal nalazi u raširenom stanju. Pored toga, moguće je da se uzimaju uzorci u toku obrade i na taj način se kontroliše stepen ljuštenja.

Kao i kod svih diskontinualnih postupaka, nedostatak je što se ne postiže dobra reproduktivnost, visoki su troškovi usled velike razmere banje, a tu je i veća količina otpadne vode.

Ovi postupci se preporučuju kada nema velikih oscilacija (2% do 3%) u gubitku mase. Tada se radi sa 10 g/dm³ do 15 g/dm³ natrijum–hidroksida na 110 °C, u trajanju od 90 min. Materijal se prethodno kvasi rastvorom alkalija i zatim cedi na fulardu. Reakcija razlaganja odvija se u parioniku, pri čemu se tkanina zagreva u parnoj atmosferi i namotava na valjak. Posle odležavanja od 3 časa vrši se ispiranje u sapunskom rastvoru, a zatim u vodi i mašini za pranje u raširenom stanju [61, 62].

Kontinualni postupak modifikacije

Prednosti kontinualnog postupka su sledeći [3, 4, 62]:

- ušteda u vremenu, troškovima i energiji, pri čemu je materijal ravnomerno obrađen;
- pogodnost za sve vrste tkanina i odabranu pleteninu od poliestra i njegove mešavine sa pamukom;
- jednostavnost postupka;
- egzaktno vođenje i nadgledanje parametara procesa;
- izvanredna reproduktivnost.

Mašina za kontinualni proces sastoji se iz impregniranja sa ceđenjem, parenja i tri kade za pranje.

Stepen procesa ljuštenja se definiše kroz sledeće parametre [3, 4, 62]:

- koncentracija natrijum–hidroksida (koristi se jačina rastvora 25 °Be - 30 °Be);
- temperatura rastvora (60 °C);
- brzina prolaska kroz mašinu (10 m/min - 30 m/min);
- temperatura u parioniku (110 °C).

Osim alkalne hidrolize, istraživači razvijaju i druge tehnike modifikacije površine poliestra kako bi poboljšali svojstva upijanja vlage i boje. Takođe, postoje i obrade polietilen–glikolom i metalnim hidroksidom, biorazgradivim polimerima, kao što je polivinil–alkohol, koji se koriste za vezivanje za PES površinu u alkalnom medijumu. Obrada PES vlakana alkalijama u kontrolisanim uslovima postala je uobičajena industrijska praksa. Osim toga, upotreba etilen–glikola i glicerina, kao zamena za konvencionalnu obradu vodom, skraćuje vreme obrade i povećala hidrofилnost i mogućnost bojenja PES vlakana. Predstavljen je novi zeleni pristup za bojenje PES vlakana radi smanjenja potrošnje vode korišćenjem eutektičkog rastvarača na bazi glicerina, kao medijuma za bojenje [63, 64].

4. Bojenje poliestarskih vlakana

PES vlakna se boje disperznim bojama, koje su u osnovi nejonske i slabo rastvorne u vodi, pa se moraju dispergovati dodatkom sredstva za dispergovanje i primenjivati u vidu vodenih disperzija. Bojenje se u praksi najčešće vrši postupkom iscrpljenja iz vodene banje za bojenje i obično traje 15 min - 60 min [65].

Prema literaturnim podacima, poliestarski materijali se boje u slabo kiseloj sredini. Sama vlakna su veoma stabilna u razblaženim kiselinama i bazama, ali mnoge disperzne boje degradiraju ako u toku procesa nije podešena odgovarajuća pH vrednost. Neke boje su podložne hidrolizi, naročito u alkalnoj sredini, a hidrolizovani oblik boje može imati drugačiju nijansu i u nekim slučajevima, drugačiji afinitet prema vlaknu u odnosu na nehidrolizovanu boju. Da bi se minimizirala mogućnost hidrolize boje, bojenje se vrši u slabo kiseloj sredini, obično u pH području 4,5 - 5,5. Za podešavanje pH banje za bojenje najčešće se koristi sirćetna kiselina, mada se koriste i puferovani rastvori [52].

PES vlakna sadrže veći broj estarskih grupa, kao i izvestan broj karboksilnih grupa na krajevima lanca, pa je sigurno da će pri bojenju ovog vlakna doći do uspostavljanja vodoničnih veza sa molekulima boje. Utvrđeno je da se pri bojenju disperznim bojama odigrava isti mehanizam kao i kod drugih sintetičkih vlakana, uz činjenicu da se PES mnogo teže boji, tj. da ostaje nebojen u uslovima u kojima se ostala vlakna oboje u tamnijim nijansama [66].

Da bi molekul boje difundovao u sintetičko vlakno, očekuje se formiranje slobodne zapremine u unutrašnjost supstrata. Ova slobodna zapremina je zapravo privremeno formirana praznina unutar polimera zbog termičkog kretanja molekulskih lanaca, u koju molekuli boje mogu da prođu. Pri istoj temperaturi, toplotno kretanje molekulskih lanaca je direktno povezano sa tvrdoćom i krutošću polimernog supstrata, što se može predvideti na osnovu hemijskog sastava. Drugim rečima, brža difuzija boje može se postići kod mekšeg i fleksibilnijeg polimernog supstrata [67]. Kako su npr. polimerni lanci EDP (polimer od tereftalne kiseline i smeše polietilen–glikola i etilen–glikola) i PTT (politrimetilen–tereftalat) fleksibilniji od onih kod PET, difuzija molekula boje u ove polimere je mnogo brža nego kod polietilen–tereftalata. Koeficijenti difuzije (D_T) za ova tri tipa poliestarskih vlakana prikazani su u tabeli 2. Primetno je da koeficijent difuzije raste kako se temperatura povećava kao i da se uveliko uvećava pokretljivost polimernih lanaca. PTT vlakna imaju najveći koeficijent difuzije na svakoj temperaturi, dok su PET vlakna imala najniže vrednosti [68].

Tabela 2 Koeficijent difuzije boje Disperse Violet 1 na PTT, EDP i PET vlakna [68]

Temperatura (°C)	D_T (cm ² /min)		
	PTT	EDP	PET
90	$1,09 \times 10^{-9}$	$0,87 \times 10^{-9}$	$0,02 \times 10^{-9}$
110	$1,17 \times 10^{-8}$	$3,21 \times 10^{-8}$	$0,72 \times 10^{-8}$
130	$3,57 \times 10^{-8}$	$1,42 \times 10^{-8}$	$1,25 \times 10^{-8}$

Energija aktivacije difuzije boje opisuje zavisnost koeficijenta difuzije od temperature bojenja i takođe predstavlja energetska barijeru koju molekul boje treba da prevaziđe kako bi difundovao u molekule polimera [67]. Prema tabeli 3, energija aktivacije EDP i PTT vlakana je niža od PET vlakana. Tokom bojenja, na relaksaciju polimernih lanaca PTT i EDP manje je uticala temperatura nego kod PET vlakana. PTT supstrat je imao veće koeficijente difuzije od EDP, ali ipak, energija aktivacije je pokazala veću vrednost za PTT. Ovaj rezultat bi se mogao objasniti time što je EDP hidrofилnije vlakno od PTT vlakna, jer sadrži više hidrofилnih polietilen–glikolnih jedinica u svojoj strukturi. Zbog toga, EDP supstrat lakše nabubri u vodi nego PTT, čime se omogućava da molekul boje, koji ima nisku kinetičku energiju, lakše difunduje u polimerne lance EDP supstrata [68].

Tabela 3 Energija aktivacije difuzije boje Disperse Violet 1 na PTT, EDP i PET vlakna [68]

<i>E_a</i> (kJ/mol)		
PTT	EDP	PET
136,48	84,77	193,93

Pri modifikaciji postojećih postupaka bojenja poliestra, treba voditi računa o tri faktora, koji imaju uticaj na sposobnost vezivanja boje za vlakno [69]:

- veličini molekula boje;
- propustljivosti vlakana;
- temperaturi bojenja.

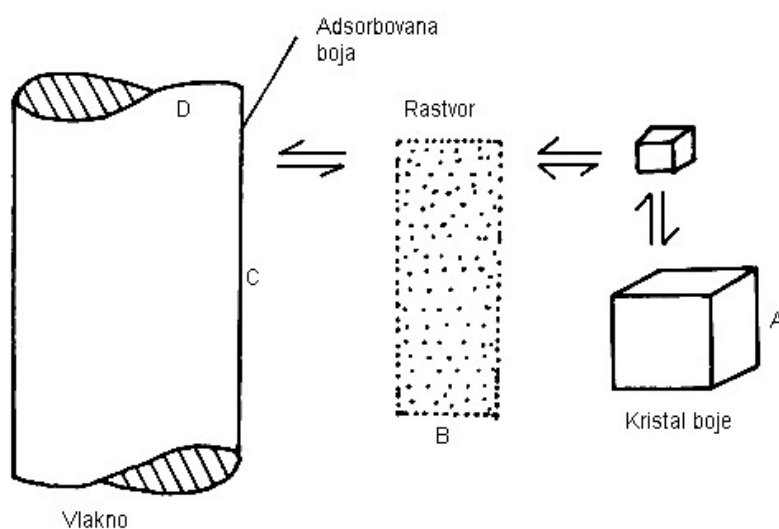
Ranija istraživanja o prethodno obrađenim poliestarskim vlaknima složene morfološke strukture pokazala su da je distribucija boje u vlaknima različita za supstrat koji ima različitu morfologiju, iako su imala istu osnovnu hemijsku strukturu. Ova zapažanja su dovela do detaljnije analize stanja boje u disperziji, veličine čestice i kristalne strukture, morfologije vlakna, njegove prethodne istorije i promene tokom bojenja i difuzije u vlaknima [70, 71].

Analizirajući stanje boje u banji za bojenje, pošlo se od pretpostavke da se bojenje poliestarskih vlakana disperznim bojama odvija iz razblaženog rastvora. Kako vlakno apsorbuje molekule boje iz rastvora, više boje prelazi u rastvor iz disperzije da bi se održala koncentracija rastvora, koja je u ravnoteži sa određenom koncentracijom boje na površini vlakna [67]. Kako se bojenje nastavlja i vlakno preuzima molekule iz rastvora, boja, koja ostaje u disperziji u obliku mnogo većih čestica, polako se rastvara i preuzima je vlakno dok se ne postigne ravnoteža, kao što je prikazano na slici 11.

Kada se postigne ravnoteža, uspostavljaju se sledeće pomoćne ravnoteže [67, 71]:

- I Disperzija boje u banji \Leftrightarrow Boja rastvorena u banji
- II Boja rastvorena u banji \Leftrightarrow Boja rastvorena u vlaknu
- III Boja rastvorena u vlaknu \Leftrightarrow Boja difundovana u vlaknu

Dakle, kod bojenja poliestra disperznom bojom dolazi do difuzije pojedinačnih molekula boje unutar strukture vlakna. Štaviše, brzina procesa zavisi je od spontanog pojavljivanja šupljina na prikladnom mestu u nekristalnim područjima, dovoljno velikim, da prime molekul boje.



Slika 11 Šema procesa bojenja PES vlakna [67, 71]

Pri istim praktičnim uslovima, brzina bojenja će se povećati ako se smanji molekulska masa boje, odnosno veličina boje. Brzina difuzije boje može se povećati povećanjem permeabilnosti vlakana, odnosno, povećanjem sposobnosti bubrenja vlakana. Ovo se može postići dodavanjem rastvoru za bojenje prostih organskih jedinjenja (kerijeri), koja poseduju određeni afinitet prema vlaknu, a čiji su molekuli manji od molekula boje [72, 73].

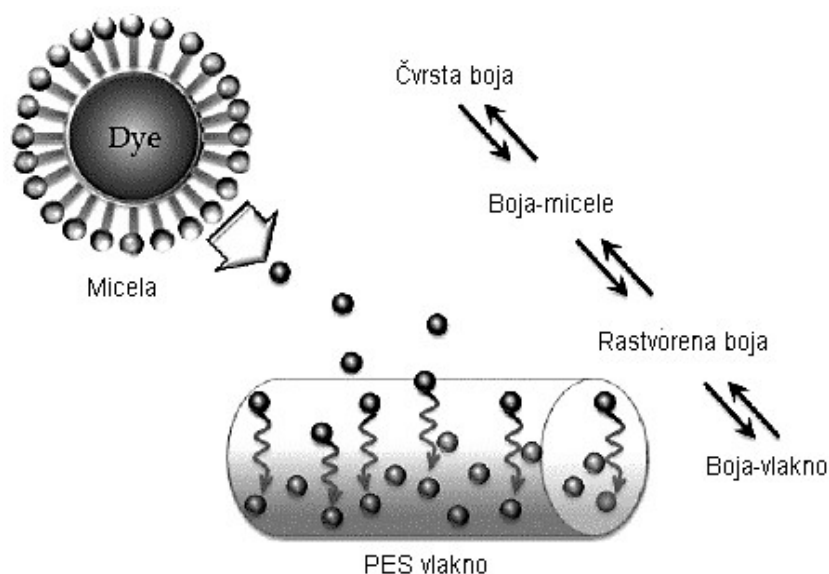
Kerijeri se ponašaju kao rastvarači za boju u kojima boja ostaje i dalje u molekulskom obliku. Na vlaknu se stvara sloj rastvarača sa velikom koncentracijom boje i time povećava brzina penetracije boje unutar vlakna. Takođe, može se pretpostaviti da se ova sredstva ponašaju kao plastifikatori, tj. pošto se adsorbuju na vlakno, povećavaju poroznost i bubrenje vlakna u vodi. Kerijeri ne mogu potpuno da se uklone pranjem iz vlakna, pa njihovom izboru, s obzirom na toksično i dermatološko dejstvo, treba posvetiti pažnju. Sa druge strane, prisustvo ovih sredstava na vlaknu nepovoljno deluje na postojanost mnogih obojenja prema svetlosti, a u izvesnim slučajevima i na skupljanje vlakana [65, 67].

Drugi karakterističan postupak koji se koristi za bojenje hidrofobnih vlakana na povišenim temperaturama je, tzv. *Termosol* postupak. Materijal se fularduje rastvorom ili disperzijom boje suši, a zatim zagreva na temperaturi ~200 °C u toku 30 s - 60 s. Brzina bojenja je velika, jer na ovoj temperaturi bojenje u toku 1 s odgovara bojenju u toku 24 h na temperaturi od 60 °C [54, 74].

Uključivanje dispergatora u banji za bojenje je ključni faktor u primeni disperznih boja, jer se ostvaruje dvostruki karakter, koji se ispoljava stvaranjem micela iznad kritične koncentracije. Hidrofobni delovi molekula dispergatora nalaze se unutar micela, koja je sposobna da rastvori disperzne molekule boje, dajući tako veću prividnu rastvorljivost boji [65, 67, 75].

Transfer boje na vlakno iz micela ostvaruje se tako što se micela, posle oslobađanja molekula boje, reorganizuju i rastvaraju više boje iz čvrstih (nerastvorenih) čestica. Na kraju procesa bojenja, boja, koju je vlakno apsorbavalo, nalazi se u stanju dinamičke ravnoteže sa bojom koja zaostaje u banji [71, 76].

Prenos boje na vlakno se odvija iz monomolekulskog vodenog rastvora, čija se koncentracija održava tokom prve faze procesa bojenja postupnim rastvaranjem čvrste boje iz čestica u disperziji u banji (sl. 12).



Slika 12 Mehanizam za rastvaranje i difuziju boje [67, 77]

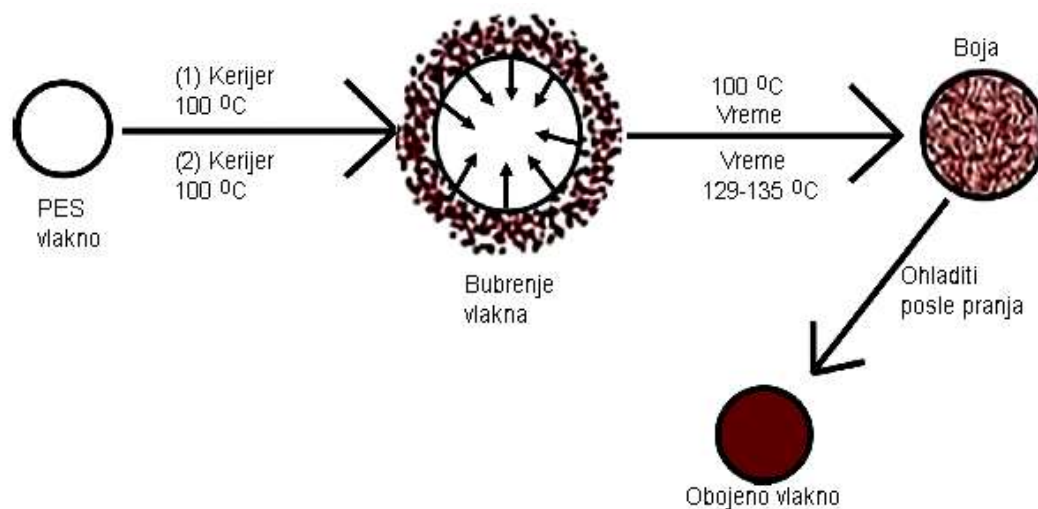
Prisutne su četiri faze tokom bojenja poliestra:

- čvrsta boja se rastvara u banji za bojenje;
- boja se prenosi iz rastvora na površinu vlakna;
- rastvor u banji se nadopunjuje rastvaranjem čvrste boje iz disperzije;
- adsorbovana boja difunduje monomolekulsko u vlakno.

Glavni preduslov za bojenje je bubrenje vlakna u meri da molekul boje dobije dovoljno prostora da ostane unutar vlakna. U hidrofilnim vlaknima kao što je pamuk, ovo bubrenje se vrši vlaženjem, međutim, kada se boji poliestarsko vlakno, zbog kompaktne i hidrofobne strukture, ne postoji mogućnost da vlakno nabubri vlaženjem pa se koriste kerijeri.

Zagrevanjem rastvora za bojenje, vlakno bubri, otvora se i pomaže boji da prodre u polimerni sistem i zauzme svoje mesto u amorfnim područjima vlakana (sl. 13).

Jednom kada se nađe u unutrašnjost vlakna, molekul boje se vezuje vodoničnom vezom i Van der Waalsovima silama. Po završetku bojenja, područja u unutrašnjosti vlakna se skupljaju a molekuli boje ostaju zarobljeni unutar polimera.



Slika 13 Prikaz mehanizma prenosa vodene faze dispergovane boje u PES vlakno [71]

4.1 Postupci bojenja

Za bojenje poliestarskih vlakana koriste se sledeće boje [67, 78]:

- disperzne;
- azoik (za postizanje određenih nijansi);
- redukcionne (po *Termosol* postupku);
- pigmenti (za izvesne vrste materijala) i
- katjonske (samo za neke tipove vlakana).

Od svih navedenih grupa boja, disperzne boje zauzimaju najznačajnije mesto u bojenju ovih vlakana, koje se može izvesti po metodi iscrpljenja – diskontinualnim putem, u relativno velikoj banji i po metodi fulardovanja – polukontinualnim i kontinualnim putem, kada je odnos rastvora i materijala manji.

Diskontinualni postupci

Za metodu iscrpljenja karakteristični su sledeći diskontinualni postupci bojenja [60, 67]:

1. bojenje na temperaturi ključanja, bez prisustva kerijera;
2. bojenje u prisustvu kerijera (kerijer postupak);
3. bojenje na temperaturi 120 °C - 135 °C (pod pritiskom), HT bojenje i
4. bojenje na temperaturama iznad 100 °C u prisustvu kerijera.

Da bi se postigli optimalni rezultati bojenja potrebno je da se uzmu u obzir i drugi efekti koji su karakteristični za ponašanje boje, utoliko pre što potiču od različitih proizvođača.

a. Bojenje na temperaturi ključanja bez prisustva kerijera, izvodi se u velikoj banji npr. 25:1 i ovaj postupak je karakterističan za bojenje materijala u svetlijim nijansama [50, 67]. Boja se koristi u obliku vodene disperzije, upotrebom pogodnih sredstava za dispergovanje i održava se u finom dispergovanom stanju. Disperzija boje se razblaži vodom na 50 °C - 60 °C i kroz fino sito ubacuje u banju koja sadrži potrebne dodatke za bojenje. Disperzne boje tipa „liquid“, pošto se već nalaze u dispergovanom stanju, pripremaju se jednostavnim mešanjem u mekoj vodi. Bojenje se izvodi u odgovarajućem aparatu tako što se materijal ubacuje u banju koja sadrži oko 2% boje, 0,5 cm³ - 1 cm³ sirćetne kiseline (30%), pH 5 - 6, 0,5 g/dm³ - 1 g/dm³ pomoćnog sredstva, na temperaturi 50 °C, koja se polako podiže do temperature ključanja na kojoj se nastavlja bojenja 2 h - 3 h.

b. Bojenje u prisustvu kerijera, ne sme da se izvodi u otvorenim aparatima. Aparati treba da budu bar pokriveni, jer se time obezbeđuje viša temperatura i bolji prinos, a sa druge strane, smanjuje nepoželjni miris kerijera. Neki kerijeri zbog toga zahtevaju da se bojenje izvodi u potpuno zatvorenim aparatima. Količina kerijera potrebna za postizanje određenog obojenja, zavisi ne samo od njegovog hemijskog sastava, već i od količine boje, temperature bojenja, kao i vrste aparata za bojenje [67, 79].

Tako npr. za bojenje na temperaturi ključanja rastvora dodaju se sledeće količine kerijera:

- džiger (5 :1) 5 g/dm³ - 15 g/dm³;
- kada sa vitlom (20:1 - 50:1) 2 g/dm³ - 8 g/dm³;
- aparat sa cirkulacijom (10:1 - 20:1) 2 g/dm³ - 6 g/dm³.

U slučaju ako se boji mešavina u kojoj učestvuje najmanje 50% poliestarskog vlakna količina kerijera se smanjuje za 20% - 30%. Prvo se pripremi rastvor za bojenje sa sirćetnom kiselinom, 0,5 cm³/dm³ - 1 cm³/dm³ (30%) i sredstvom za dispergovanje 0,4 g/dm³ - 1 g/dm³ i obrađuje materijal na temperaturi koja je karakteristična za upotrebljeni kerijer, od 60 °C do 80 °C. Posle dodavanja brižljivo pripremljene emulzije kerijera i obrada materijala u toku 10 min - 15 min, dodaje se fino dispergovana boja, temperatura polako podiže do ključanja i nastavlja sa bojenjem u toku 1 h - 2 h, u zavisnosti od nijanse koja se želi postići. Posle završenog bojenja, materijal se ispira toplom pa hladnom vodom i pere u alkalnom rastvoru (1 g/dm³ - 2 g/dm³ sredstva za pranje, 1 g/dm³ - 2 g/dm³ natrijum–karbonata) na temperaturi 70 °C - 80 °C u toku 15 min - 30 min, radi uklanjanja kerijera. Miris kerijera se potpuno uklanja sublimacijom, obrađivanjem materijala na temperaturi i do 200 °C.

Treba istaći da se kao završna obrada često preporučuje i redukciona obrada, kojom se postiže veća postojanost obojenja.

Za ovu svrhu može se upotrebiti rastvor sledećeg sastava [67, 80]:

- natrijum–hidroksid, 38% 3 cm³/dm³ - 5 cm³/dm³;
- natrijum–hidrosulfit, *conc.* 2 cm³/dm³ - 3 g/dm³;
- pomoćno sredstvo 1 cm³/dm³ - 2 g/dm³.

Temperatura rastvora se naglo podiže do 70 °C - 80 °C, materijal se obrađuje 15 min - 30 min, ispira toplom pa hladnom vodom i zakiseli sirćetnom kiselinom.

c. Bojenje na višim temperaturama (HT bojenje) ima više prednosti u poređenju sa bojenjem na temperaturi ključanja u prisustvu, ili bez prisustva kerijera [50, 67].

Vreme bojenja je kraće, bolje je penetriranje boje u vlaknu, veći je stepen iscrpljenja, a često je veća i postojanost obojenja. Ne nastaju greške koje su moguće zbog prisustva kerijera (stvaranje mrlja na obojenom materijalu usled kondenzovanja ili razlaganje emulzije kerijera), a nije potrebna ni naknadna obrada koja se preporučuje radi uklanjanja zaostalog kerijera.

Bojenje se izvodi u rastvoru koji se priprema prvo sa 0,5 cm³/dm³ - 1 cm³/dm³ sirećetne kiseline (30%) i 0,5 g/dm³ - 1 g/dm³ pogodnog sredstva za dispergovanje. Pošto se doda disperzija boje, materijal se obrađuje nekoliko minuta na temperaturi 60 °C - 80 °C, da bi se obezbedila ravnomerna raspodela, zatim se temperatura podiže na 120 °C - 135 °C i nastavlja sa bojenjem u toku 0,5 h - 2 h u zavisnosti od dubine obojenja, pri čemu pH treba da se održava od 5 do 6, na kraju se materijal ispira i naknadno obrađuje.

Pri bojenju u tamnije nijanse, iscrpljenje i ravnomerno obojenje se mogu poboljšati podizanjem temperature na 140 °C. Međutim, na ovoj temperaturi može da dođe do razaranja boje kao i vlakna, zbog čega se temperatura od 130 °C smatra najoptimalnijom.

d. Bojenje na višim temperaturama i u prisustvu kerijera (HT/kerijer postupak), primenjuje se kada treba da se iskoriste prednosti bojenja na višim temperaturama, ali pod uslovima koji neće izazvati oštećenje vlakana [67, 81]. Zbog toga se ovaj postupak preporučuje za bojenje mešavine poliestar/vuna i to na temperaturi 103 °C - 108 °C i to najčešće u obliku pređe – kanura ili namotaja. Vreme bojenja je kraće, a dodaje se i manja količina kerijera (0,5 g/dm³ - 4 g/dm³).

Bojenje na temperaturi 110 °C - 120 °C, takođe se koristi za bojenje poliestarskih vlakana kada nije poželjno da se izvede na višim temperaturama (npr. za slučaj teksturiranih vlakana radi očuvanja voluminoznosti), ili uopšte kada treba da se spreči migriranje oligomera. Međutim, neophodno je da se doda izvesna količina kerijera, koja se kreće u granicama od 0,3 g/dm³ - 2 g/dm³. Niža temperatura bojenja zahteva veću količinu kerijera, bojenje na višim temperaturama, bez prisustva i u prisustvu kerijera, utiče na skraćivanje vlakana, što je od praktičnog značaja. Efekat skupljanja pod uticajem kerijera zavisi od tipa kerijera i temperature bojenja. Skupljanje može da bude veće ili manje sa porastom temperature, zbog čega nije moguće da se sasvim precizira temperaturna oblast u HT/kerijer postupku [67, 81].

Kontinualni postupci

Najznačajniji iz ove grupe je *Termosol* metoda, karakterističan kontinualni postupak za bojenje tkanina od poliestarskih vlakana ili mešavina sa drugim vlaknima, najčešće poliestar/pamuk. Ovaj postupak je našao široku primenu zahvaljujući činjenici da postoje posebne disperzne i neke redukcione, boje koje penetriraju vrlo brzo unutar vlakana pod uticajem visoke temperature na kojoj se takođe fiksiraju i daju postojana obojenja. Vreme obrade je kratko, zbog čega se koristi za bojenje velikih metraža [67, 82].

Termosol proces uključuje sledeće operacije:

- impregniranje tkanine bojom – fulardovanje;
- sušenje impregnirane tkanine;
- fiksiranje boje;
- naknadna obrada obojene tkanine.

Za postizanje zadovoljavajućih rezultata od fundamentalnog značaja su:

- vrlo pažljiva i ravnomerna prethodna obrada materijala;
- izbor posebnih boja i pomoćnih sredstava i
- uniformna obrada materijala u toku procesa uz sinhionizovanje svih faza.

Da bi se moglo bojiti po ovom postupku, potrebno je i da se raspoláže odgovarajućim postrojenjem, koje se uglavnom sastoji iz fularda, sušnice i uređaja za termofiksiranje [67, 82].

4.2 Primeri novijih istraživanja

Mnogo je primera u istraživačkoj praksi koji popravljaju sorpciona svojstva, upijanje vlage i bojenje poliestra različitim postupcima, procedurama, prethodnim modifikacijama ili specijalno dizajniranim bojama.

U radu istraživača Kalea i Bhata [83], poliestarska tkanina (filamentna pređa) prethodno je obrađena u mikrotalasnoj peći u prisustvu rastvarača i naknadno obojena komercijalnim disperznim bojama (Dispersol Red C-B i Dispersol Blue B-G) na različitim temperaturama i različito vreme. Primećeno je da se interakcija rastvarača sa poliestrom može poboljšati mikrotalasima mnogo brže od konvencionalnog zagrevanja. Molekuli rastvarača brzo stupaju u interakciju, ne samo sa površinom vlakna, već i sa njenim unutrašnjim delovima. Rezultati SEM metode potvrđuju da se događa strukturna modifikacija, koja proizvodi hrapavost površine i stvara praznine. Utvrđeno je povećanje iscrpljenja boje do tri puta u poređenju sa bojenjem konvencionalnom metodom.

Prema istraživanju Mashalyja i sar. [84], disperzna crvena 60 i disperzna plava 56 pretvorene su u nano čestice pomoću ultrazvučnog homogenizatora, a karakterizacija je izvršena transmisionim elektronskim mikroskopom. Bojenje poliestarske tkanine se odvija u temperaturnom opsegu od 70 °C - 100 °C sa i bez prisustva ultrazvučnih talasa. Pri bojenju su korišćeni salicilna kiselina i HC kao kerijeri. ZnO nano prah je upotrebljen za poboljšanje postojanosti na svetlost za obojene poliestarske uzorke. Utvrđeno je da sonifikacija boja dovodi do veće postojanosti obojenja koje je u funkciji dužine delovanja ultrazvuka. Nano ZnO prah, upotrebljen pre, istovremeno, ili u naknadnoj obradi, doveo je do poboljšanja otpornosti na svetlost, posebno kod upotrebe sonifikovane boje, mnogo više nego kod korišćenja nesonifikovanih boja. Bolji rezultati su postignuti i u slučaju naknadne obrade, s obzirom na veću postojanost na svetlost, povećanu UV zaštitu i smanjenu brzinu izbleđivanja. Kod bojenja sa obe boje na 130 °C, znatno su se povećale vrednosti K/S, a i svojstva postojanosti, što se dovodi u vezu sa pravilnim sonifikovanjem boja u banji za bojenje.

Rad istraživača Xuja i sar. [85] obrazlaže dva glavna izazova za održivost tekstilne industrije: potrošnja vode i opasni industrijski efluenti. Razvijena je tehnologija bojenja PET tkanine u rastvaraču kako bi se olakšalo smanjenje potrošnje hemikalija i eliminisala upotreba vode. Tečni parafin je izabran kao optimalan medijum za bojenje iz kolekcije od 110 organskih rastvarača koristeći kombinaciju Hansenovog parametra rastvorljivosti i profila životne sredine, zdravlja i bezbednosti. Metoda bojenja u rastvaraču, razvijena u ovom radu, u odnosu na tradicionalno bojenje u vodenom rastvoru ima tri prednosti: visokokvalitetni obojeni poliestar bez upotrebe vode i pomoćnih sredstava, efikasno smanjenje površinskih oligomera bez dodatnog redukcionog čišćenja i laka ponovna upotreba iskorišćenih rastvora boje. Negativni uticaji na životnu sredinu mogu se svesti na minimum u poređenju sa konvencionalnim vodenim postupkom. Postižu se značajne uštede u hemikalijama (115 kg po metričkoj toni obojenog poliestra) i vodi (70 m³ po metričkoj toni obojenog poliestra). Rezultat sekvence ponovne upotrebe od 7 ciklusa pokazuje odličnu konzistentnost boja i obojenih tkanina. Sa tečnim parafinom, kao medijumom za bojenje i višestrukom ponovnom upotrebom banje za bojenje, uspostavljen je proces bojenja poliestra bez vode i efluenta. Primenom principa smanjenja otpada, ponovne upotrebe i reciklaže resursa, postupak bojenja u rastvaraču efikasno smanjuje potrošnju hemikalija i eliminiše upotrebu vode. U poređenju sa tradicionalnom metodom bojenja u vodi, bojenje u rastvaraču je obećavajuća alternativna tehnologija za zaštitu oskudnih slatkovodnih resursa i održivost tekstilne industrije. Pored toga, sa nedavno uspostavljenom metodom bojenja pamuka u rastvaraču, otvara se novi put za bojenje mešavine PET/pamuk u jednoj banji.

Al-Etaibi i El-Asasery [86] se bave istraživanjem novih disperznih boja, njihovim antimikrobno/UV zaštitnim svojstvima, na jednostavan način, korišćenjem mikrotalasne tehnologije. Dobijeni rezultati pokazuju da je korišćenjem mikrotalasne strategije stvorena mogućnost da se brzo sintetišu nove grupe disperznih boja sa mnogo većom produktivnošću u poređenju sa tradicionalnim metodama, za koje je bilo potrebno mnogo duže vreme. Takođe, uvedena je ultrazvučna tehnologija u bojenju poliestarskih tkanina na 80 °C na ekološki prihvatljiv način, koji je bio alternativa tradicionalnim metodama bojenja na 100 °C. Dobijena je mnogo veća dubina obojenja od tradicionalnih metoda bojenja, pokazano je i da neke od boja deluju antikancerogeno, a poseduju i različitu antimikrobnu aktivnost. Konačno, postupak obrade poliestarskih tkanina, posle bojenja u prisustvu ZnO ili TiO₂ nanočestica, obećavajuća je strategija za proizvodnju poliestarskih tkanina, koja poseduju višenamenska svojstva kao što su samočišćenje, visoka postojanost na svetlost, antimikrobna svojstva i UV zaštita.

Drugo istraživanje istih autora [87] vezano je za ubrzavanje bojenja PET tkanina disperznim bojama na 100 °C, korišćenjem neekološki i ekološki prihvatljivih kerijera. Svojstva obojenih tkanina su imala odlične rezultate za postojanost na znojenje, trljanje i pranje, dok je postojanost na svetlost bila samo dobra. Disperzne boje poseduju jake do slabije vrednosti za antikancerogene i antioksidativne aktivnosti. Konačno, pojedine pripremljene disperzne boje imaju moćnu *in vitro* citotoksičnu aktivnost u odnosu na MCF-7 ćelije (ćelijska linija humanog raka dojke), HepG-2 ćelija (humani hepatocelularni karcinom), HCT-116 (karcinom debelog creva), A-549 ćelija (ćelijska linija karcinoma pluća).

Marti i sar. [6] utvrdili su da je hidrofilnost vlakana direktno povezana sa udobnošću tkanine i predstavlja jedan od najvažnijih aspekata tekstila. Zbog toga se modifikacija poliestra fokusirala na povećanje sadržaja vlage uz naknadno poboljšanje upotrebnih svojstava. Na osnovu higroskopskih svojstava glicerola, glavni cilj je bio poboljšanje hidrofilnosti poliestra obradom upravo glicerolom. Primenjeno je mikrotalasno zračenje i alkalna prethodna obrada, kako bi se povećala adhezija glicerola za vlakna. Obradeni PES uzorci su okarakterisani analizom sadržaja vlage, negativnih jona, difuzijom vode i otpornosti na prolaz vodene pare. Ocenjen je efekat različitih uslova obrade, kao što su razmera banje (1:10 i 1:15), temperatura (40 °C, 60 °C i 100 °C), vreme (2 min i 5 min) i intenzitet mikrotalasnog zračenja (300 W i 500 W). Sadržaj vlage kod obradenih PES uzoraka pokazao je da se smanjenjem razmere banje, povećanjem vremena i temperature, postiže povećanje vlage od skoro 14%. Alkalna obrada je dovela do najvećeg povećanja vlažnosti, a mikrotalasno zračenje od 500 W izazvalo je veće zadržavanje glicerola posle ispiranja. Rezultati su uporedivi sa onima dobijenim za pamuk i vunu, gde je sadržaj vlage veći od neobrađenog PES. U budućnosti se predviđaju i druge strategije, kao što je npr. predobrada niskotemperaturnom plazmom, kako bi se povećala veza između PES tkanine i glicerola i na taj način postigla željena svojstva udobnosti, slična onima kod prirodnih vlakana.

Gabardo i sar. [69] su modifikovali poliestarska vlakna zbog niske apsorpcije vode, nejonskog karaktera i visoke kristalnosti. Hemijska struktura, kao i hemijske interakcije sa bojama, postali su prilično izazovni za istraživače. U ovom istraživanju se govori o upotrebi ozona za modifikaciju površine poliestarskih vlakana u cilju poboljšanja interakcije sa završnim jedinjenjima i bojama. Primećene su hemijske i topografske promene na poliestarskoj tkanini posle izlaganja ozonu. Korišćena je C.I. Disperzna žuta 211 da bi se obojila poliestarska tkanina obrađena ozonom i procenili efekti korišćenjem FTIR-ATR, Ramanske spektroskopije, SEM, testova trljanja i merenja kapilarnosti. Eksperimentalni rezultati potvrđuju da je modifikacija poliestarskih tkanina ozonom izvodljiva predobrada, koja poboljšava efikasnost bojenja, omogućavajući veću jačinu obojenja i smanjenje potrebne količine boje. Obrada ozonom je dobar način za smanjenje inputa u procesima bojenja, kao i troškova obrade otpadnih voda, čime se smanjuje uticaj tekstilne industrije na životnu sredinu uz potencijalno smanjenje troškova proizvodnje.

Prema radu Ovija i Mahmuda [88], disperzne boje su veoma važne za svaku tekstilnu industriju, koriste se za hidrofobna vlakna poput najlona ili poliestra, jer daju odlične nijanse obojenja. Bojenje uglavnom zavisi od vremena, temperature i pH. U zavisnosti od vremena i temperature, disperzne boje imaju, zbog svoje strukture, različiti nivo osetljivosti tokom bojenja. U istraživanju su korišćene četiri boje, dve srednje i dve visoke energije, u uslovima standardnog vremena i temperature. Različiti rezultati refleksije dobijeni su poređenjem standardne nijanse i rezultujućih nijansi korišćenjem spektrofotometra. Pokazano je da su disperzne boje značajno osetljive u trenutku malog odstupanja od standardnog vremena i temperature. Sve u svemu, disperzne boje srednje energije daju veće odstupanje od standardnog stanja nego disperzne boje visoke energije kada se vreme i temperatura promene.

U istraživanju Rathinamoorthyja [89] proučavan je efekat alkalne obrade na sposobnost bojenja komercijalno dostupne modifikovane poliestarske tkanine. Modifikovani poliestar je obrađen rastvorima alkalija u koncentracijama 5%, 10% i 15%. Efekti su određeni preko vrednosti jačine obojenja (K/S) i svojstva udobnosti, posle bojenja prirodnom i reaktivnom bojom. Rezultati pokazuju da je alkalna obrada značajno poboljšala vrednost jačine obojenja za reaktivnu boju. U slučaju prirodne boje, vrednost jačine obojenja značajno se smanjuje posle naknadne alkalne obrade. Evidentno je da alkalna obrada smanjuje prekidnu jačinu tkanine, dok nešto manji uticaj ima na istežanje tkanine. Međutim, alkalna obrada značajno povećava upijanje vode, propustljivost vodene pare i propustljivost vazduha. Ipak, potrebno je uraditi dalje studije za optimizaciju koncentracija alkalije, kako bi se ograničilo smanjenje jačine tkanine.

Souissi i sar. [90] su utvrdili da se, zahvaljujući odličnim svojstvima, dvokomponentni filamenti, posebno polietilen–tereftalat (PET)/politrimetilen–tereftalat (PTT), sve više koriste za izradu elastične odeće. Uprkos naporima istraživača, bojenje ovih filamenata i dalje ima nekoliko problema koje treba rešiti. Proizvođači moraju da biraju između bojenja poliestra pod pritiskom na visokim temperaturama (~ 130 °C) da bi imali manje toksične i tekstilne efluente i/ili bojenja na niskim temperaturama (do 100 °C), za koje je potrebna upotreba toksičnih kerijera. Ovo istraživanje predstavlja novu mogućnost bojenja dvokomponentnih poliestarskih filamenata ekonomičnim postupkom na temperaturi od 100 °C putem zamene toksičnih kerijera ekološkim jedinjenjima. Bojenje na 100 °C, korišćenjem ekoloških kerijera, u većini slučajeva omogućava veće iscrpljenja boje od onih dobijenih bojenjem uz konvencionalne kerijere i/ili bojenjem na 130 °C (bez kerijera). Tri vrste ekoloških kerijera, *o*-vanilin, *p*-vanilin i kumarin, korišćeni su za poboljšanje performansi bojenja dvokomponentnih filamenata sa tri disperzne boje različite molske mase. Bojenje disperznim bojama uz kumarin i *p*-vanilin, kao kerijera, dobijeni su odlični rezultati u pogledu K/S . Rezultati, dobijeni poređenjem novog postupka sa konvencionalim postupkom, uz praćenje iscrpljenost banje, jačina obojenja i *CIELab* parametara, pokazuju da ekološki prihvatljivi kerijeri predstavljaju dobro rešenje za zamenu toksičnih i omogućavaju dobijanje istih, ili čak boljih svojstava bojenja i postojanosti.

Istraživanje efekata obrade atmosferskom plazmom, zasnovanoj na dielektričnom barijernom pražnjenju (DBD), na promenu površine tkanog poliestarskog tekstilnog materijala uradili su Krifa i sar. [91]. Hemijska i fizička modifikacija površine okarakterisane su specifičnim merenjima: vlažnost (kontaktni ugao vode i kapilarnost), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), zeta potencijal, infracrvena spektroskopija i analiza hemijske kvantifikacije korišćenjem *o*-toluidin plave boje pre i posle DBD obrade. Značajno povećanje procenta kapilarnosti sa 1,6% na 108%, postignuto obradom pomoću plazme, sugerise prisustvo hidroksilnih, karbonilnih i karboksilnih grupa na površini poliestra i njegovo hidrofilno ponašanje. Morfološka analiza potvrđuje da je obrada plazmom pogodan mehanizam za poboljšanje hrapavosti obrađenih uzoraka, čime se dodatno poboljšava zadržavanje vode u tkanini, čineći strukturu dostupnijom daljoj obradi drugim hemikalijama. Analiza zeta potencijala i hemijske kvantifikacije su takođe potvrdili da je stepen modifikacije površine u velikoj meri zavistan od izabranih parametara plazme. Mogućnost bojenja neobrađenih uzoraka i uzoraka obrađenih plazmom takođe je analizirana u pogledu jačine obojenja, pored postojanosti na pranje i trljanje. U poređenju sa neobrađenom tkaninom, primećene su veće performanse bojenja kod poliestra obrađenog plazmom. Utvrđeno je da je obrada plazmom na atmosferskom pritisku, efikasan način za povećanje tehničke reaktivnosti PES tkanina, čime se otvaraju nove mogućnosti za modifikaciju površine, a u skladu sa rastućom problematikom zaštite životne sredine i uštede energije.

Predmet istraživanja istraživača Ketema i Worku [71] je poliestarsko vlakno od sintetičkih linearnih makromolekula u lancu sa najmanje 85% mase estra diola i benzen-1,4-dikarboksilne kiseline (tereftalne kiseline). Za bojenje poliestarske tkanine disperznom bojom neophodna je upotreba dispergatora. Hemijske struktura i opšti uslovi primene disperzne boje karakterise odsustvo solubilizirajućih grupa i mala molska masa. Čestice boje imaju veličinu u rasponu od 0,5 μm do 2,0 μm , generalno sadrže $-\text{NH}_2$, supstituisane $-\text{NH}_2$ ili $-\text{OH}$ grupe u strukturi i vezuju se za vlakno putem vodoničnih veza i Van der Waalsovih sila. U odsustvu bilo kakve fizičke interakcije, boje se samo mehanički zadržavaju. Ovo može biti zbog nepostojanja solubilizacije boje unutar vlakna ili zbog samo-asocijacije u prilično velike molekulske agregate u unutrašnjost vlakana. PET ne poseduje funkcionalne grupe, koje bi imale afinitet za uobičajene boje. Prirodna vlakna poput vune, pamuka, svile, a kasnije i veštačka, poput viskoze i poliamida, imala su dobar afinitet prema bojama jer su vlakna sadržavala terminalne funkcionalne hemijske grupe kao što su $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$. Kao i kod drugih klasa boja, relativno male razlike u strukturi disperzne boje mogu imati značajne efekte na obojenje vlakana. Postojanost poliestra je veoma visoka, osim u određenim slučajevima. Afinitet boje prema vlaknima je rezultat različitih tipova interakcija, kao što su vodonične veze, dipol-dipol interakcije i Van der Waalsove sile.

Cilj istraživanja Radeija i sar. [92] je bojenje poliestarske tkanine disperznom bojom niske molske mase (C.I. Disperse Blue 56), uz *n*-butilacetat kao ko-rastvarača u mikroemulzionom sistemu uz prisustvo dva pomoćna sredstva na biološkoj bazi (*o*-vanilin i kumarin), na temperaturama nižim od 100 °C. Da bi se pratio uticaj temperature i pomenutih pomoćnih sredstava na kinetiku procesa bojenja, određena je energija aktivacije pomoću konstanti kinetičkih brzina. Veća vrednost entalpije aktivacije ukazuje na veće oslobađanje energije u procesu bojenja za apsorpciju boje, a veća entropija aktivacije, dobijena u prisustvu *o*-vanilin/butilacetata, dozvoljava veće promene u segmentnoj pokretljivosti unutar mikrostrukture vlakna, tako da opravdava veću efikasnost kinetike i difuzije unutar vlakna, nego sa kumarin/*n*-butil acetatom. Vrednosti jačine obojenja poliestarske tkanine, obojene predloženim sistemom za bojenje u mikroemulziji na niskoj temperaturi (95 °C) i poliestarske tkanine obojene konvencionalnim sistemom bojenja na visokoj temperaturi (135 °C), bile su slične. Rezultati kinetike apsorpcije slobodnog disperznog molekula boje u vlaknu u prisustvu čestica *o*-vanilin/*n*-butil acetat bili su veći nego za sistem kumarin/*n*-butil acetat. Ovo ponašanje je objašnjeno hidrofilnijom banjom za bojenje uz *o*-vanilina od banje za bojenje sa kumarinom. Prema postojanosti obojenja na pranje i peglanje, utvrđeno je da upotreba ovih pomoćnih sredstava nije značajno promenila vrednost postojanosti obojenih uzoraka.

Abate i sar. [93] u svom istraživanju, analiziraju novi zeleni pristup za razvoj antimikrobne poliestarske tkanine koristeći održive biopolimere (hitozan/derivat) kao ekološki prihvatljive antimikrobne agense preko efikasnog bojenja uz pomoć superkritičnog CO₂, u jednom koraku. Usvojena je nova ekološki prihvatljiva metoda za istovremeno bojenje i funkcionalizaciju tekstila korišćenjem definisanog procesa bojenja pomoću CO₂. Poliestarska tkanina je obojena malom količinom boje (0,4%) u prisustvu hitozan/derivat (3%) u CO₂ na 120 °C, 25 MPa u toku 1 h. Uspeh impregnacije biopolimerom je potvrđen FTIR spektroskopijom, zeta potencijalom, SEM mikroskopijom i kontaktnim uglom sa vodom. Dobijene su odlične karakteristike jačine obojenja i postojanosti, obrađeni uzorci su smanjili broj kolonija bakterije *Escherichia coli* za 75% - 93% u roku od jednog sata, što sugeriše da boja i hitozan/derivat nisu imali nikakav negativan uticaj jedan na drugi. Ovaj novi pristup bi pomogao da se smanje troškovi proizvodnje i zagađenje životne sredine u poređenju sa konvencionalnim procesima završne obrade tekstila.

Thangavelu i Chidambaram [94] analiziraju svojstva upravljanja vlagom jednostruke džersej pletenine obrađene plazmom. Pletenina je napravljena od različitih tipova poliestarskih prediva: predenim poliestarskim i filamentnim predivom, kao i mikropredom različite linearne gustine. Svojstva upravljanja vlagom su merena pomoću uređaja za upravljanje vlagom. Obradene i neobrađene pletenine su testirane na vreme vlaženja, brzinu apsorpcije, maksimalni vlažni radijus, brzinu širenja i ukupni kapacitet upravljanja vlagom.

Kod pletenine sa predenim poliestrom obrada plazmom uslovljava kraće vreme potrebno za vlaženje i brzinu apsorpcije, a i ukupne performanse su značajno poboljšane. Poliestar sa kontinualnim filamentima ima maksimalni vlažni radijus, a brzina širenja i ukupni kapacitet upravljanja vlagom pletenine sa predenim poliestrom značajno se povećavaju u poređenju sa neobrađenim uzorcima. Generalno, većina pletenina spada u kategoriju „veoma dobro“, a samo nekoliko u kategoriju „dobro“, u pogledu kapaciteta upravljanja vlagom.

Pawar i sar. [95] analiziraju istraživanja iz protekle decenije, gde je nestašica vode postala glavna briga, a biće stvarna i u budućnosti. Istovremeno, za preradu tekstila potrebne su milijarde litara sveže vode, od čega se 16% vode koristi samo za bojenje tekstilnih materijala. U potrazi za razvojem održivog pristupa, učinjen je pokušaj da se smanji potrošnja vode u mokroj preradi tekstila. Sa ciljem smanjenja potrošnje vode, eutektički rastvarač na bazi glicerola (GES), korišćenjem holin hlorida, uree i glicerina je napravljen i okarakterisan FTIR spektroskopijom. Parametri bojenja, kao što su vreme, temperatura i pH, optimizovani su za bojenje poliestra koristeći GES, kao medijum za bojenje. Efikasnost bojenja je analizirana preko jačine obojenja i svojstvima obojenja poput sublimacije, pranja i postojanosti na svetlost. U poređenju sa konvencionalnim obojenim poliestrom, ukupni efekat bojenja je bio bolji, bez uticaja na prekidnu čvrstoću poliestra koja ostaje skoro ista, dok je termička stabilnost poliestra obojenog u rastvaraču blago poboljšana u poređenju sa poliestrom obojenim u vodi. Rezultati dobijeni iz ove studije sugerišu da GES, kao medijum za bojenje poliestra, može predstavljati zeleni pristup u bojenju poliestra.

Rad istraživača Elshemyja i sar. [96] potencira nekoliko faktora koji utiču na fizička i mehanička svojstva poliestarskih tkanina. Cilj je proučiti uticaj poliestarskih tkanina različitih strukturnih karakteristika na proces bojenja mikrotalasnim zračenjem. Analizirana je promena sorpcije boje, zavisno od vremena i temperature bojenja, zatim svojstva prekidne čvrstoće, izduženja i postojanosti obojenja. Takođe, izračunati su procenat iscrpljenja boje, ukupno fiksiranje boje, konstanta brzine bojenja, poluvreme bojenja, energija aktivacije i afinitet prema boji različitih struktura poliestarskih tkanina. Rezultati istraživanja su pokazali da korišćenje mikrotalasa poboljšava kvalitet ravnomernosti obojene tkanine i svojstva postojanosti obojenja. Poliestarske tkanine su obojene disperznom bojom i podvrgnute mikrotalasnom zračenju 50 min na 100 °C, pri različitim koncentracijama boje. Kako se povećavala koncentracija boje, pojačavala se jačina obojenja za sve obojene uzorke. Faktor pokrivanja tkanine ima značajan uticaj na čvrstoću tkanine u poređenju sa drugim zavisnim varijablama. Kako temperatura bojenja raste, konstantna brzina bojenja raste po određenom redosledu. Utvrđeno je da entalpija ima negativne vrednosti, što ukazuje da je proces bojenja egzoterman i da vrednosti prate isti redosled. Svojstva postojanosti boje su u rasponu od veoma dobrih do odličnih, u tri slučaja strukture poliestarskih tkanina. Regresiona analiza zatezne čvrstoće tkanine pri prekidu je pokazala da su faktori višestruke korelacije (oko 0,934) na veoma visokom nivou značajnosti.

Istraživači Harifi i Montaze [97] imaju za cilj upoznavanje efekata ultrazvuka i sonohemije na površinsku modifikaciju poliestarskih vlakana. U tu svrhu, korišćen je ultrazvuk za površinsku modifikaciju poliestarskih vlakana, dok su metode za kontaktni ugao i vreme širenja vode korišćene za merenje efikasnosti obrada. Hidroksilacija tereftalata nastaje tokom sonolize vode, formiraju se funkcionalne grupe na površini poliestara, što je potvrđeno XPS analizom. Da bi se proverila efektivnost sono modifikacije površine poliestarskih vlakana i hidroksilacija tereftalata, uzorci su obojeni reaktivnom bojom (Cibacron Blue GRE), prema standardnoj recepturi bojenja. Korišćena boja u ovoj studiji pripada grupi reaktivnih boja sa optimalnom temperaturom sorpcije boje od 80 °C u prisustvu Na₂CO₃ i NaOH. Reaktivne boje se inače koriste za bojenje pamučnih vlakana, reakcija se dešava između hidroksilnih grupa pamuka i reaktivnih grupa boje. Pretpostavljeno je da, ako ima dovoljno stvorenih hidroksilnih grupa na poliestarskim vlaknima, može doći do reakcije sa reaktivnom bojom. Ipak, prema rezultatima, nije dobijeno dovoljno uspešno obojenje poliestra. Razlog, primenjeni metod modifikacije nije mogao da stvori dovoljno hidroksilnih grupa na poliestru, neophodnih za interakciju sa reaktivnom bojom.

4.3 Ravnotežno bojenje

Maksimalna količina boje, koja se može vezati na površinu određene količine supstrata (vlakna), predstavljena je kroz ravnotežu bojenja (sorpcija). Po dostizanju ravnoteže, brzina kojom se molekuli boje adsorbuju jednaka je brzini kojom se desorbiraju. Ravnotežno bojenje zavisi od prirode supstrata, temperature, koncentracije rastvora ili pritiska gasa, a kako se ove promenljive menjaju, menja se i položaj ravnoteže pri bojenju, koja se određuje eksperimentalno, a rezultati se predstavljaju najčešće ravnotežnim izotermama. Svaka izoterma pokazuje kako se menja količina adsorbovane supstance (po jedinici mase supstrata) kada se koncentracija menja sa konstantnom temperaturom [98, 99].

Sorpcija rastvorene materije (boja - adsorbat) iz rastvora ili suspenzije na čvrsti materijal (supstrat - adsorbent) odvija se uglavnom po jednim od sledećih mehanizama: difuzija molekula iz rastvora na adsorbent, fizička sorpcija - uslovljena Van der Waalsovima silama i hemisorpcija.

Stepen iscrpljenja boje izračunava se preko jednačine [100, 101]:

$$\text{Stepen iscrpljenja} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (1)$$

gde su: C_0 i C_t , - početna i koncentracija boje u vremenu t (mg/dm³).

Količina adsorbovane boje dobijena je preko obrazaca [102, 103]:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{w} \cdot V \quad \text{i} \quad q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} \cdot V \quad (2)$$

gde su: q_t - masa adsorbovane boje po jedinici mase vlakna u vremenu bojenja t (mg/g); q_e - masa adsorbovane boje po jedinici mase vlakna u ravnoteži (mg/g); C_0 - početna koncentracija boje (mg/dm³); C_t - koncentracija boje u rastvoru u vremenu bojenja t (mg/dm³); C_e - ravnotežna koncentracija boje u rastvoru (mg/dm³); w - masa vlakna (g); i V - zapremina rastvora za bojenje (dm³).

4.3.1 Adsorpcione izoterme – modeli

Ravnotežni podaci, poznati kao adsorpcione izoterme, neophodni su za projektovanje adsorpcionih sistema, kao i predviđanje ponašanja učesnika adsorpcionih procesa tokom bojenja. Izoterma sorpcija je od suštinskog značaja za istraživanje procesa bojenja. Postoje različiti modeli za opisivanje adsorpcione ravnoteže, a ovde su odabrani oni koji se uglavnom primenjuju za slične sisteme.

4.3.2 Jednparametarski linearni model

4.3.2.1 Henryjev model

Model Henryja je najjednostavnija adsorpciona izoterma koja opisuje sorpciju boje za vlakno pri relativno niskim koncentracijama kada su svi molekuli boje odvojeni od najbližih suseda [104].

Ravnotežne koncentracije boje u tečnoj i adsorbovanoj fazi povezane su linearnim izrazom:

$$q_e = K_H \cdot C_e \quad (3)$$

gde su: q_e - kapacitet sorpcije (mg/g); C_e - ravnotežna koncentracija boje u tečnoj fazi (g/dm³); K_H - Henryjeva konstanta ravnotežne sorpcije;

4.3.3 Dvoparametarski linearni modeli

4.3.3.1 Langmuirov model

Langmuirova adsorpciona izoterma se može uspešno koristiti za kvantitativno opisivanje sorpcije boje iz rastvora [104]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

gde su: q_e - kapacitet sorpcije (mg/g); C_e - ravnotežna koncentracija boje u rastvoru (mg/dm); q_m - maksimalni kapacitet sorpcije ili količina boje potrebna da površinu vlakna prekrije monomolekulskim slojem (mg/g); b - odnos konstante brzine sorpcije i konstante brzine desorpcije boje (dm³/mg).

Langmuirova izoterma se može pojasniti i definisati bezdimenzionalnom konstantom, ravnotežnim parametrom R_L , koji je definisan kao:

$$R_L = \frac{1}{(1+b \cdot C_0)} \quad (5)$$

gde su: b - Langmuirova konstanta, C_0 - najviša početna koncentracija boje (mg/dm^3).

Vrednost R_L pokazuje da li je Langmuirova izoterma nepovoljna ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), pogodna ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$).

4.3.3.2 Dubinin–Radushkevichev model

Izoterma Dubinin–Radushkevicha, kao dvoparametarski model, korišćena je za određivanje prividne slobodne energije sorpcije, kao i za utvrđivanja razlike između fizičkog i hemijskog procesa sorpcije [105].

Jednačina je data sledećim izrazom:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (6)$$

gde su: q_e - ravnotežna koncentracija čvrste faze (mg/g); q_m - teoretski kapacitet zasićenja (mg/g); β - konstanta energije sorpcije (mol^2/kJ^2); ε - Polanyijev potencijal.

Polanyijev potencijal je opisan kao:

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

Vrednosti q_m i β izračunavaju se iz odsečka i nagiba grafikona $\ln q_e$ naspram ε^2 .

β daje srednju slobodnu energiju (E) sorpcije po molekulu boje kada se iz rastvora prenese na površinu vlakana iz beskonačnosti.

E - Energija sorpcije (kJ/mol) se povezuje sa β korišćenjem sledeće jednačine:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2 \cdot \beta}} \quad (8)$$

E daje informacije o tome da li mehanizam sorpcije predstavlja fizičku sorpciju ili razmenu jona. Ako je vrednost $E < 8 \text{ kJ}/\text{mol}$, proces sorpcije je fizičke prirode (fizička sorpcija ili fizisorpcija); ako je veličina E između $8 \text{ kJ}/\text{mol}$ i $16 \text{ kJ}/\text{mol}$, proces sorpcije sledi hemijski mehanizam izmene jona (hemijaska sorpcija ili hemisorpcija).

4.3.3.3 Harkin–Jurov model

Višeslojna sorpcija i postojanje heterogene distribucije pora na površinu adsorbenta uglavnom se opisuje Harkin–Jurovim modelom [106]:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B_{HJ}}{A_{HJ}} - \frac{1}{A_{HJ}} \cdot \log(C_e) \quad (9)$$

gde su: B_{HJ} i A_{HJ} konstante Harkin–Jurovog modela.

Brojne vrednosti B_{HJ} i A_{HJ} se određuju iz nagiba i odsečka grafika $1/q_e^2$ prema $\log C_e$.

4.3.3.4 Hill–de Boerov model

Hill–de Boerova jednačina opisuje slučaj mobilne sorpcije sa bočnom interakcijom između adsorbovanih molekula boje [107]:

$$K_1 \cdot C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2 \cdot \theta}{R \cdot T}\right) \quad (10)$$

gde su: K_1 - Hill–de Boerova konstanta (dm^3/mg); θ - frakcionalna (delimična) pokrivenost; R - univerzalna gasna konstanta ($\text{kJ}/\text{mol} \cdot \text{K}$); T - temperatura (K); K_2 - energetska konstanta interakcije između adsorbovanih molekula (kJ/mol).

4.3.4 Troparametarski nelinearni modeli

4.3.4.1 Hillov model

Hillova jednačina objašnjava vezivanje različitih molekula na homogene supstrate [108]. Model pretpostavlja da je proces sorpcije kooperativan fenomen sa sposobnošću da vezivanje boje na jednom mestu na vlaknu, može uticati na ostala mesta vezivanja na istom vlaknu.

Nelinearni oblik modela Hillove izoterme se prikazuje na sledeći način:

$$q_e = \frac{q_{SH} \cdot C_e^{n_H}}{K_{DH} + C_e^{n_H}} \quad (11)$$

gde su: q_{SH} - maksimalna zasićenost upijanja Hillove izoterme (mg/dm^3), K_{DH} - Hillova konstanta, n_H - Hillov koeficijent kooperativnosti interakcije vezivanja.

4.3.4.2 Tothov model

Tothova izoterma je još jedna empirijska modifikacija Langmuirove jednačine sa ciljem da se smanji greška između eksperimentalnih podataka i predviđene vrednosti ravnotežnih podataka. Ovaj model je najkorisniji za opisivanje heterogenih adsorpcionih sistema koji zadovoljavaju i donju i gornju granicu koncentracije boje, tj. za modelovanje nekoliko višeslojnih i heterogenih adsorpcionih sistema [109].

Jednačina Tothove izoterme se izražava na sledeći način:

$$q_e = q_{mT} \frac{C_e}{(K_T + C_e^{m_T})^{1/m_T}} \quad (12)$$

gde su: C_e - ravnotežna koncentracija boje (mg/dm^3), q_{mT} - Tothov maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg/g), K_T - Tothova ravnotežna konstanta, m_T - eksponent Tothovog modela.

4.3.5 Četvoroparametarski nelinearni modeli

4.3.5.1 Marczewski–Jaroniekov model

Marczewski–Jaroniekova izoterma poznata je i kao opšta četvoroparametarska Langmuirova jednačina [110]. Preporučuje se na osnovu pretpostavke lokalne Langmuirove izoterme i raspodele energije sorpcije na aktivnim mestima na vlaknima.

Jednačina izoterme izražava se na sledeći način:

$$q_e = q_{mMJ} \cdot \left(\frac{(K_{MJ} \cdot C_e)^{n_{MJ}}}{1 + (K_{MJ} \cdot C_e)^{n_{MJ}}} \right)^{\frac{m_{MJ}}{n_{MJ}}} \quad (13)$$

gde su: q_{mMJ} - maksimalni jednoslojni kapacitet sorpcije (mg/g); K_{MJ} - Marczewski–Jaroniekova konstanta ravnoteže (dm^3/mg); n_{MJ} i m_{MJ} , eksponenti Marczewski–Jaroniekvog modela.

Parametri n_{MJ} i m_{MJ} karakterišu heterogenost površine vlakna (varira između 0 i 1), m_{MJ} opisuje širenje distribucije na putu veće energije sorpcije, a n_{MJ} pojašnjava širenje na putu manjih energija sorpcije.

Izoterma se svodi na Langmuirovu izotermu kada su n_{MJ} i $m_{MJ} = 1$; a kada je $n_{MJ} = m_{MJ}$, svodi se na Langmuir–Freundlichov model.

4.3.5.2 Fritz–Schlunderov (IV) model

Četvoroparametarsku jednačinu tipa Langmuir–Freundlicha razvili su empirijski Fritz i Schlunder [111]:

$$q_e = \frac{A \cdot C_e^\alpha}{1 + B \cdot C_e^\beta} \quad \alpha, \beta \leq 1 \quad (14)$$

gde su q_e - adsorbovana količina u ravnoteži (mg/g); C_e - ravnotežna koncentracija boje (mg/dm^3); A_{FS} i B_{FS} - Fritz–Schlunderovi (IV) parametri; α_{FS} i β_{FS} - Fritz–Schlunderovi (IV) eksponenti jednačine.

Pri visokim koncentracijama boje u tečnoj fazi, jednačina se svodi na Freundlichovu jednačinu; a za $\alpha = \beta = 1$, jednačina postaje Langmuirova jednačina.

4.3.6 Petoparametarski nelinearni model

4.3.6.1 Fritz–Schlunderov (V) model

Fritz i Schlunder su predložili empirijski izraz sa pet parametara koji može predstavljati široko polje podataka o ravnoteži [108]:

$$q_e = \frac{q_{mFS} \cdot K_1 \cdot C_e^{m_1}}{1 + K_2 \cdot C_e^{m_2}} \quad (15)$$

gde su: q_e - količina boje adsorbovana u ravnotežnom stanju (mg/g); C_e - ravnotežna koncentracija boje (mg/dm³); q_{mFS} - maksimalni kapacitet sorpcije Fritz–Schlundera (V) (mg/g); K_1 , K_2 , m_1 i m_2 su Fritz–Schlunderovi (V) parametri (eksponenti m_1 i m_2 su manji ili jednaki 1).

Petoparametarski model Fritz–Schlundera (V) svodi se na Langmuirov model kada su eksponenti m_1 i m_2 jednaki jedinici. Za veće koncentracije u tečnoj fazi, model Fritz–Schlundera (V) se prevodi u Freundlichov model.

4.4 Ravnotežna kinetika bojenja

Molekuli boje vezuju se za vlakno sve dok se ne upostavi ravnotežno stanje između koncentracije boje na vlaknu i koncentracije boje u rastvoru. Vlakno se na početku bojenja prstenasto boji, a boja se locira koncentrično u spoljim slojevima vlakna. Po dostizanju ravnotežnog stanja, vlakno je ravnomerno obojeno po celom poprečnom preseku [112].

Pri difundovanju molekula boje sa površine ka središtu vlakna, istovremeno dolazi do vezivanja za vlakno, a veze koje se uspostavljaju su različite i okarakterisane su sistemom boja – vlakno [112].

Generalno, matematički modeli za opisivanje kinetike sorpcije podeljeni su u dve grupe – reakcioni i difuzioni kinetički modeli sorpcije. Tu su i modeli za spoljni prenos mase od koga zavisi mehanizam sorpcije [113].

Ako se zanemari kretanje boje iz tečnosti u tečni film koji okružuje vlakna, proces sorpcije se može podeliti u tri faze:

- prva faza je difuzija boje kroz rastvor na spoljašnju površinu vlakana, koja se takođe naziva prenos kroz masu filma ili prenos kroz granični sloj;
- druga faza je difuzija boje unutar pora ili kapilara unutrašnje strukture vlakana do mesta sorpcije;
- treća faza je sorpcija boje na unutrašnjoj površini vlakana.

Pretpostavlja se da je poslednja faza brza, dok su ostale sporije i samim tim određuju brzinu, bilo pojedinačno ili u kombinaciji [112, 114].

4.4.1 Model Pseudo drugog reda

Model Pseudo drugog reda se izražava na osnovu kapaciteta čvrste faze sledećom linearnom jednačinom [115]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (16)$$

Veličina k_2 - je ravnotežna konstanta brzine sorpcije Pseudo drugog reda (g/mg·min). Grafički prikaz t/q_t u funkciji t daje linearnu zavisnost odakle se određuju q_e i k_2 kao nagib i odsečak.

4.4.2 Weber–Morrisov model

Weber–Morrisov ili model difuzije unutar čestica se koristi i za otkrivanje mehanizma difuzije, a opisuje se jednačinom [116, 117]:

$$q_t = k_{WM} \cdot t^{0.5} \quad (17)$$

gde su: k_{WM} - konstanta brzine difuzije unutar čestične difuzije (mg/g·(min^{0.5})); t - vreme kontakta (min).

4.5 Termodinamika bojenja

Kada se tekstilni materijal potopi u rastvor boje, sorpcija boje se odigrava sve dok se ne uspostavi ravnotežno stanje. Pod određenim uslovima bojenja pravo ravnotežno stanje se postiže kada vlakno bude ravnomo obojeno po celom poprečnom preseku i kada posle dužeg vremenskog perioda ne dolazi do promene koncentracije boje na vlaknu i koncentracije boje u rastvoru. Ravnotežno stanje, zavisno od prirode sistema boja – vlakno, može se postići za relativno kratko vreme, ali i posle više dana bojenja [118].

Analizom termodinamičkih parametara ravnotežnog bojenja olakšava se definisanje procesa sorpcije disperzne boje za poliestarska vlakna, samim tim i bojenje hidrofobnog vlakna i dešavanja tokom interakcije boja – poliestarsko vlakno. Takođe je moguće otkriti karakter sorpcije i izvršiti ekstrapolaciju rezultata u radno – operativne uslove.

Promena slobodne energije, ΔG , u ravnotežnim uslovima, definisana je na sledeći način [119]:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K_{eq}) \quad (18)$$

gde su: K_{eq} - konstanta termodinamičke ravnoteže (bezdimezionalna veličina); R - univerzalna gasna konstanta (8,314 J/K·mol); T - temperatura (K).

Odnos između promene standardne Gibbsove energije (ΔG), standardne entalpije (ΔH) i standardne entropije (ΔS) predstavljen je Gibbs–Helmholtzovom jednačinom:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (19)$$

Iz jednačina (18) i (19) dobija se sledeća jednačina:

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (20)$$

Konstanta ravnoteže treba da bude bezdimezionalna veličina u skladu sa dimezionalnošću jednačine (20).

Određivanje K_{eq} je moguće na više načina, može biti izvedena iz distribucionog koeficijenta (K_d), particionog koeficijenta (K_p), Langmuirove konstante ili uz neki drugi teorijski pristup. Ključna činjenica je da konstanta ravnoteže bude bezdimezionalna [120].

K_d se može izračunati na sledeći način:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (21)$$

Vrednost distribucionog koeficijenta, K_d , dobija se crtanjem zavisnosti $\ln(q_e/C_e)$ prema C_e i ekstrapolacijom C_e na nulu. Posle fitovanja eksperimentalnih tačaka, mesto gde linija fitovanja preseca vertikalnu osu daje vrednost K_d .

S obzirom da je koeficijent K_d dimezionalna veličina, da bi se koristio kao ravnotežna konstanta u termodinamičkoj jednačini, vrši se njegovo prevođenje u bezdimezionalnu veličinu množenjem sa faktorom 55,5 i molskom masom boje [120]:

$$K_{eq} \text{ (bezdimezionalna veličina)} = 55,5 \text{ (mol/dm}^3) \cdot M_w \text{ (g/mol)} \cdot K_d \text{ (dm}^3/\text{g)} \quad (22)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(55,5 \cdot M_w \cdot K_d) \quad (23)$$

gde su: faktor 55,5 - broj molova čiste vode po kubnom decimetru; M_w - molska masa boje (g/mol).

Efekat temperature na sorpciju adsorbata, može se pojasniti i analizom energije aktivacije iz modifikovane Arrheniusove jednačine [121]:

$$S^* = (1 - \theta) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (24)$$

gde su: S^* - verovatnoća lepljenja, zavisi od temperature sistema; E_a - energija aktivacije (kJ/mol).

Pokrivenost površine (θ) izračunava se sledećom jednačinom:

$$\theta = \frac{1 - C_e}{C_0} \quad (25)$$

gde su: C_0 i C_e - početna i ravnotežna koncentracija boje (mg/dm³).

5. Karakterizacija obojenja tekstila

Boja je psihički doživljaj izazvan fizičkim uzrokom (stimulusom) i zavistan je od fizioloških procesa u organizmu. Određivanjem psihofizičkih parametara za osećaj boje bavi se metrika boja.

Boja je potpuno određena sa tri dimenzije [122]:

- 1) Ton boje, H (Hue).
- 2) Svetlina, L (Lightnes).
- 3) Zasićenost, C (Choma).

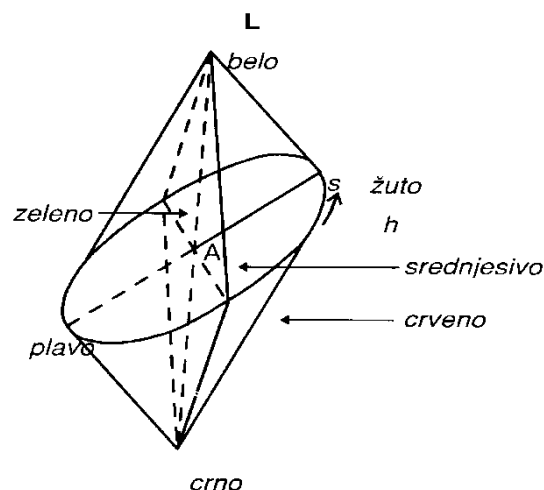
Na osnovu tona boje, dve grupe boja i to [123]:

- „šarene“ – (žuta, crvena, zelena, plava) – raspoređene po zatvorenom krugu boja, odnosno elipsi i
- „nešarene“ – (neutralne nijanse).

Pod svetlinom se podrazumeva koliko je svetla ili tamna jedna boja–obojenje. Pojam svetline izražava se u svetlosnim stepenima, pa pojmovi, svetlo – tamno – označavaju stepen svetline ($L = 0\%$ za crno i $L = 100\%$ za belo).

Komponenta zasićenosti (jasnoće) boje predstavlja udaljenost od crno – bele ose, a opisuje intenzitet boje pojmovima kao što su jako, briljantno, mutno, mat itd.

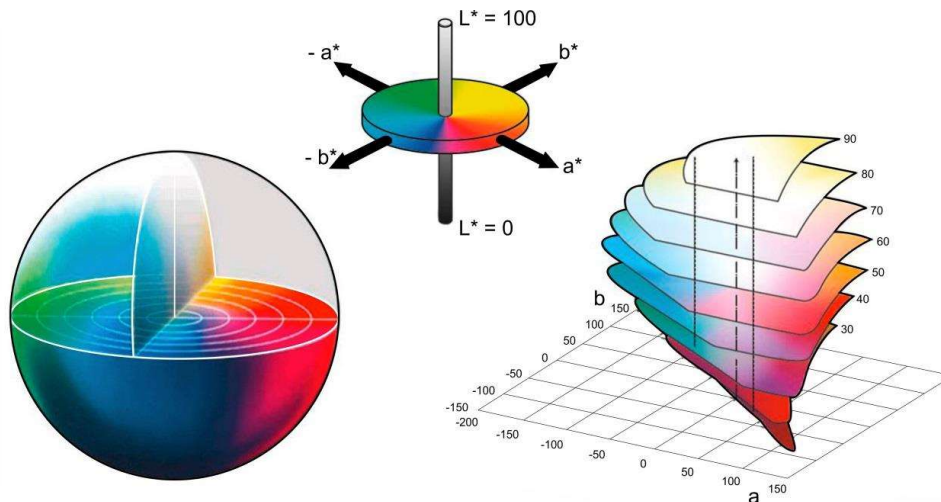
Jedan od najčešće primenjivanih sistema za određivanje razlike u obojenju tekstila je *CIELab* – sistem. Sistem se sastoji iz koordinata hromatičnosti i luminoznosti, koje se mogu videti na slici 14.



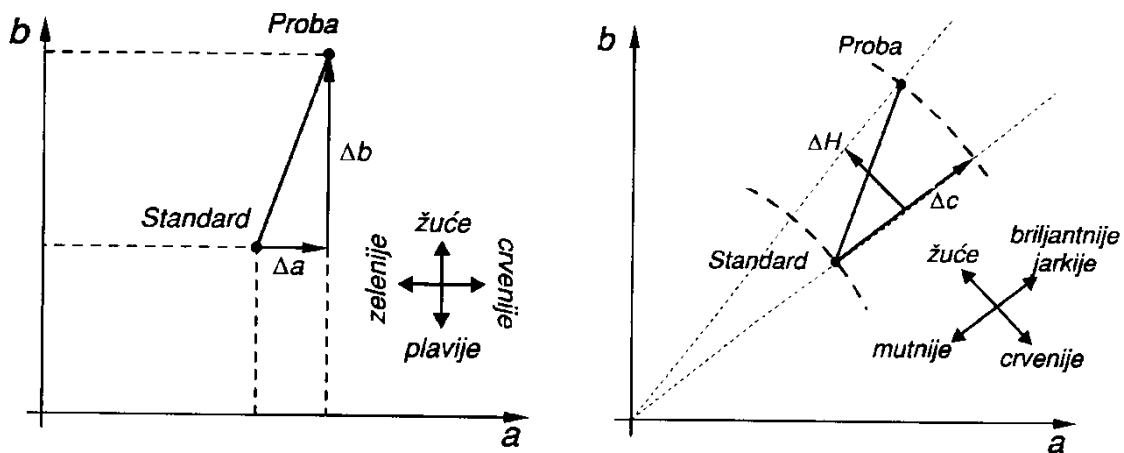
Slika 14 *CIELab* – dijagram hromatičnosti [124]

Svaka boja u prirodi može se definisati na osnovu tri poznate koordinate: L , a , b ili L , C i H . Osa L je siva skala sa vrednostima od 0 (crna) do 100 (beo); a je crveno – zelena osa, pozitivna i negativna a opisuju vrednosti crvene i zelene; b je žuto – plavo osa, pozitivna i negativna b opisuje žutu i plavu vrednost, slika 15.

Razlika u koordinatama u sva tri pravca sistema određuje razliku u obojenju, slika 16.



Slika 15 Grafička prezentacija *CIELab* prostora boja [125]



Slika 16 Razlike koordinata *CIELab* sistema [125]

6. Ekološko i ekonomsko opterećenje kod bojenja tekstila

Proizvodnja u industriji tekstila zahteva intenzivnu upotrebu ogromnih količina hemikalija, koje, kao veliki zagađivači životne sredine, dovode do klimatskih promena, uništavanja prirode i zagađenja pijaće vode [126].

Imperativ tehnologije bojenja u ovom veku je ekološki održiva proizvodnja, koja se temelji na informacionim tehnologijama, biotehnologiji i nanotehnologiji. Od mašinogradnje se zahteva dobar sistem očuvanja energije (skladištenje toplote, pročišćavanje vazduha.), ekonomska i ekološka opravdanost (što manja zapremine banje, manja količina dodataka potrebnih za proces bojenja), minimalno zagađenje voda i uspešan sistem pročišćavanja otpadnih voda sa vraćanjem u tehnološki proces – recikliranje [127].

Uvođenje „on-line“ sistema bojenja omogućava praćenje svih procesnih varijabli za vreme trajanja procesa. Pri tome se primenjuju različiti matematički modeli, koji zahtevaju poznavanje specifičnih fizičkih parametara u sistemu bojenja, kao što su: karakteristika aparata za bojenje (veličina banje, cirkulacija banje), svojstva vlakana (fizičko – hemijske karakteristike, finoća, oblik), svojstva boje (standardni afinitet, standardna entalpija bojenja, koeficijent difuzije, stepen sorpcije i desorpcije, molekulska masa i dr.), te karakteristike tekstilnog proizvoda (konstrukcija, udeo vlakana, tip pređe) [125].

Novi tehnološki postupci bojenja zahtevaju i nove grupe boja velikih postojanosti, minimalnog stepena onečišćenja voda, biološki razgradivih i zakonski prihvatljivih. Nova grupa disperznih boja, dobrih postojanosti, dubokih obojenja, odlikuje se jednostavnom naknadnom doradom – ispiranjem. Naime, kod bojenja PES vlakana sa postojećim disperznim bojama naknadna obrada se izvodi uz dodatak redukcionog sredstva, što opterećuje otpadne vode. Nove disperzne boje posle bojenja obrađuju se u vrućoj alkalnoj banji. Tokom alkalnog ispiranja, skinuta boja se obezboji, te otpadne vode nije potrebno dodatno obezbojavati [123, 125].

Procene su da će se do 2024. godine vrednost tržišta hemikalija povećati na 29 milijardi dolara. U tekstilnoj industriji, upotreba hemikalija direktno je povezana sa proizvodnjom tekstila, što znači da, kako proizvodnja tekstila raste, tako raste i upotreba hemikalija. Različita istraživanja su otkrila da u tekstilnoj proizvodnji učestvuje 30% neželjenih supstanci koje su rizične po zdravlje ljudi, a 10% su hemikalije, koje treba da obezbede određenu funkciju ili izgled tekstilu i ostaju trajno u krajnjem proizvodu [128].

Sve ove materije prisutne u banji za bojenje doprinose organskom zagađenju otpadnih voda i njihova osnovna karakteristika je slaba hemijska i biološka oksidacija, a time i obezbojavanje. U pitanju su bistrane vode sa mirisom na hemikalije, ostacima vlakana koja plivaju i bez taložnih materija. Zagađenje je uglavnom u rastvorenoj formi i pretežno je organske prirode (oko 60 % - 70%).

Hemijska i biološka potrošnja kiseonika (HPK i PBK₅), kao klasični pokazatelji kvaliteta voda, povećavaju se sa povećanjem stepena zagađenja. Sadržaj organskih materija, izražen kao hemijska potrošnja kiseonika (HPK) kreće se od minimalnih 322 mgO₂/dm³ do maksimalnih 2100 mgO₂/dm³, a biohemijska potrošnja kiseonika (BPK₅) od 108 mgO₂/dm³ do maksimalno 932 mgO₂/dm³. Uopšteno, može se reći da se razgradive materije ograničavaju preko BPK₅, a nerazgradljive preko HPK [129].

Kod bojenja se, kao prvi korak, primenjuje smanjenje ili zamena opasnih supstanci u otpadnim vodama sa manje opasnim hemikalijama ili se preporučuje promena procesa. Zamena supstanci koje imaju visoku toksičnost ili jako nisku biorazgradivost, posebno može olakšati obrada otpadnih voda. Drugi korak, koji se preporučuje za poboljšanje postojeće situacije, jeste optimizacija procesa bojenja sa ciljem da se smanji količina ispuštenih opasnih supstanci. U mnogim slučajevima ovakva strategija je dobra i jeftina u odnosu na aktivnosti završne obrade ispuštenih otpadnih voda. Pri tome je moguće optimizovati korišćenje boja i mašina za bojenje (stepen iskorišćenja, fiksiranje, proces bojenja i smanjenje reagenasa, potrošnja vode i sl.) [130].

7. Ciljevi istraživanja

Celokupna istraživanja predstavljaju kompleksno angažovanje na primeni savremenih i novijih postupaka i procedura vezanih za oplemenjivanje tekstila, odnosno, pripremu i bojenje poliestra. Ciljevi istraživanja prvenstveno se odnose na stvaranje uslova za lakše, ekonomičnije, ekološki prihvatljivije i efikasnije bojenje poliestra, s obzirom da je poznato da ova vlakna imaju jako izražen hidrofobni karakter i kompaktnu građu, zbog čega se boje pri povišenom pritisku i visokoj temperaturi. Ovi kritični uslovi bojenja mogu biti ograničavajući faktori, naročito kada su u pitanju mešavine poliestra sa termički nedovoljno otpornim vlaknima, kakva su npr. spandeks ili prirodna vlakna.

Najvažniji cilj istraživanja odnosi se na realizaciju adekvatne pripreme PES vlakana radi stvaranja uslova za bojenje na nižim temperaturama (≤ 100 °C) i atmosferskom pritisku. Ovo je veoma važno iz razloga uštede i činjenice da se mogu koristiti tekstilni proizvodi koji sadrže poliestarska vlakna u mešavini sa hemijskim ili prirodnim vlaknima, kao i upotreba boja sa nižom termičkom otpornošću. S obzirom da se brzina difuzije boje može popraviti povećanjem permeabilnosti vlakana, deo istraživanja ima za cilj podsticanje bubrenja i propustljivosti vlakana postupcima predobrade ili modifikacije različitim hemijskim sistemima, (alkalija, rastvarači, eko-kerijeri) ili korišćenjem alternativnih izvora energije (ultrazvuk).

Jedan od ciljeva istraživanja je usmeren na ekonomske efekte svakog od procesa obrade poliestarskih vlakana u postupcima pripreme i kasnijeg bojenja. Sve to je praćeno poređenjem sa konvencionalnim metodama uz optimizaciju troškova.

Takođe, razmatrana su i pitanja koja se bave zaštitom životne sredine zbog strožih zakonskih propisa i rastuće ekološke zabrinutosti. Prethodna priprema poliestra dozvoljava bojenje na nižim temperaturama bez kerijera ili sa eko–kerijerima.

Istraživanje daje korelaciju između bitnih parametara procesa, kao što su priroda i količina poliestra, uticaj pH rastvora, koncentracija i priroda hemikalija i boja, kinetički parametri, termodinamički parametri procesa bojenja, metrika bojenja, postojanosti obojenja i sl.

U suštini, konkretnije, predviđeni ciljevi teze obuhvataju:

- optimizaciju procedura i radnih receptura za postizanje najboljih efekata u procesima pripreme poliestra za bojenje (modifikacija);
- definisanje procesnih parametara za pripremu poliestra uz primenu ultrazvuka;
- definisanje optimalne radne recepture za procese bojenja poliestra na nižim temperaturama;
- definisanje procesnih parametara bojenja poliestra primenom ultrazvuka;
- modelovanje procesa bojenja prethodno modifikovanih poliestarskih vlakana;
- definisanje optimalnog modela bojenja (linearno i nelinearno modelovanje);
- definisanje optimalnog kinetičkog modela bojenja (linearno i nelinearno modelovanje);
- definisanje optimalnog ekološkog modela procesa prethodne pripreme i bojenja;
- poređenje standardnih postupaka bojenja poliestra i novih sistema;
- definisanje ekonomske i ekološke pogodnosti bojenja poliestra novim sistemima.

Osnovni zahtevi savremenih postupaka oplemenjivanja jasno se definišu kroz obezbeđivanje traženih, odnosno, korisnih svojstava tekstilnih materijala, obično prethodnom pripremom ili modifikacijom površine vlakana. Primjenjene obrade su od velikog značaja, s obzirom da površinska svojstva početnog materijala u velikom stepenu određuju upotrebna svojstva gotovog proizvoda. Ograničavanjem obrade na površinski sloj, u najvećoj meri se zadržavaju prvobitna svojstva vlakana, čime se smanjuje ili potpuno izbegava njihovo oštećenje i čuvaju fizička svojstva. Bojenje tako pripremljenih poliestarskih vlakana, moguće je izvesti u povoljnijim ekonomskim i ekološkim uslovima, sa dovoljno dobrim kvalitetom i postojanostima obojenih proizvoda.

EKSPERIMENTALNI DEO

8. Upotrebljeni materijal

U eksperimentalnom delu rada korišćena je sirova i nebojena 100% poliestarska (polietilen–tereftalat) pletenina sledećih karakteristika: prepletaj interlok, finoća pređe 9,4 tex, gustina pređe po horizontali (red) 17 cm^{-1} , po vertikali (niz) 16 cm^{-1} , površinska masa 140 g/m^2 . Pre početka eksperimentalnog rada, poliestarska pletenina je oprana deterdžentom u toploj vodi (Sarabid DLO, 1 g/dm^3 , 1:50, 30 min, $40 \text{ }^\circ\text{C}$).

Za proces modifikacije (prethodna obrada ili predobrada) poliestarske pletenine upotrebljene su sledeće hemikalije:

- kalijum–hidroksid (>85%, Centrohem, Srbija);
- natrijum–hidroksid (p.a. >98%, Centrohem, Srbija);
- kalcijum–hidroksid (p.a. > 96%, Centrohem, Srbija);
- natrijum–karbonat (p.a. 99%, Tehnohemija a.d., Srbija);
- *n*–butanol (p.a. 99,5%, Centrohem, Srbija);
- 1–pentanol (p.a. 99%, Laboratorija d.o.o., Srbija);
- 1–oktanol (p.a. >99%, Centrohem, Srbija).

Za procese bojenja poliestra korišćene su:

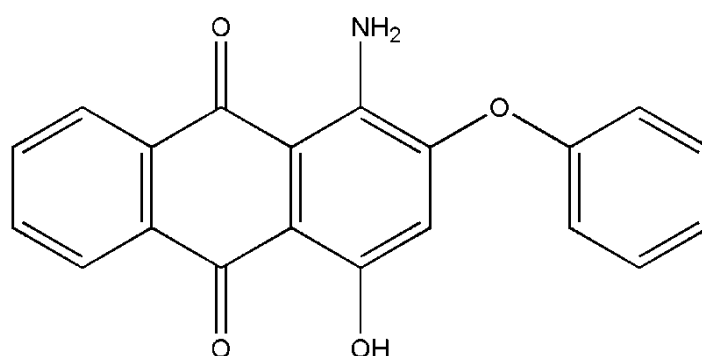
- disperzna boja, C.I. Disperse Red 60 (skraćeno DR60);
- disperzna boja, C.I. Disperse Yellow 54 (skraćeno DY54);
- mravlja kiselina (85%, Tehnohemija a. d., Srbija);
- dispergator, TC–Dispergator DTS (Textilcolor AG, Švajcarska);
- kerijer, Dilatin DBI (Sandoz Indija Ltd.);
- sredstvo za pranje, Sarabid DLO (CHT GmbH, Nemačka);
- kofein (p.a. >99%, Laboratorija d.o.o., Srbija);
- *o*–vanilin (p.a. >99%, Laboratorija d.o.o., Srbija);
- lecitin (97%, Carl ROTH, Nemačka).

Deo istraživanja je uključio i primenu ultrazvučne energije (0 W - 250 W, frekvencija 200 kHz - 1,5 MHz), aparat Elac Ultrasonic Laboratory Reactor URS 1000 (AlliedSignal ELAC Nautik GmbH, Nemačka). Posle eksperimentalne provere, odabrana je snaga od 50 W i frekvencije od 200 kHz.

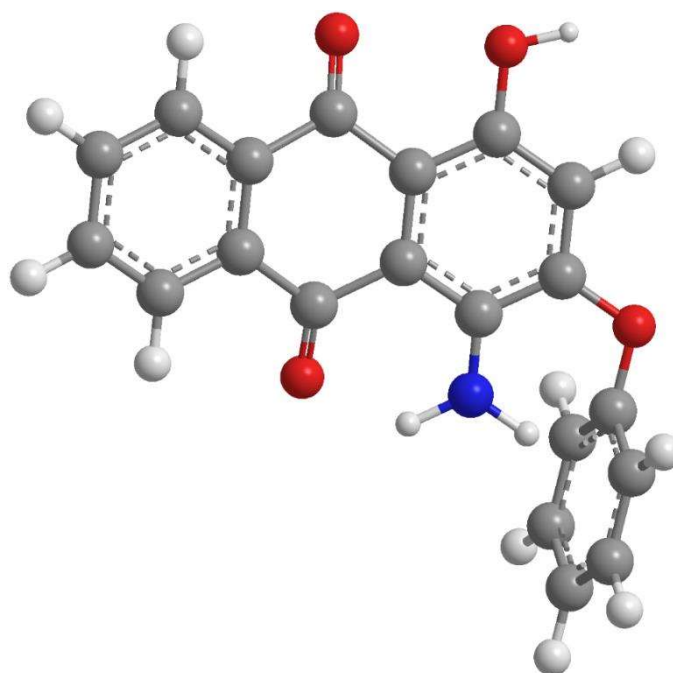
Strukturna formula primenjenih boja, kao i trodimenzionalne strukture, dobijene softverskim modelovanjem (ChemBioDraw Ultra 14.0), prikazane su na slikama 17 - 20.

Crvena boja je antrahinonskog tipa, dobija se kondezacijom 1-amino-2-bromo-4-hidroksiantracen-9,10-dion fenola, tj. reakcijom derivata antracena i fenola, što se vidi iz strukture na slikama 17 i 18. Boja je nerastvorna u vodi, rastvara se u 50% acetonu, osetljiva je na alkalije a koristi se za bojenje poliestra i mešavine, uz dobru ravnomernost.

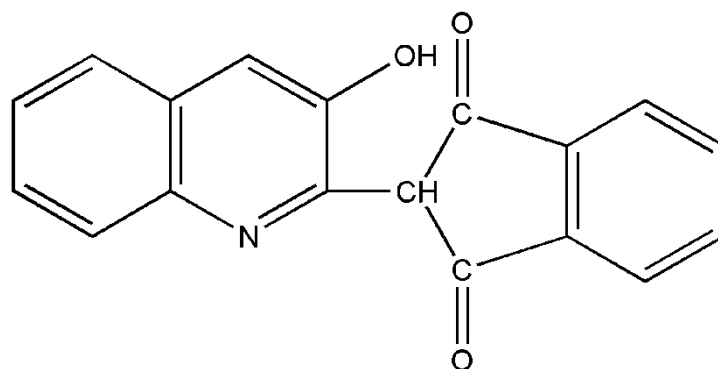
Žuta boja je tipa hinolina, dobijena je kondenzacijom 2-metilhinolin-3-ola i ftalnog anhidrida, tj. derivata hinolina i derivata indena (C_9H_8) ili anhidrida ftalne kiseline (sl. 19 i 20), nerastvorljiva je u vodi, a rastvorljiva u jakoj sumpornoj kiselini i piridinu i uglavnom se koristi za bojenje i štampanje poliestra.



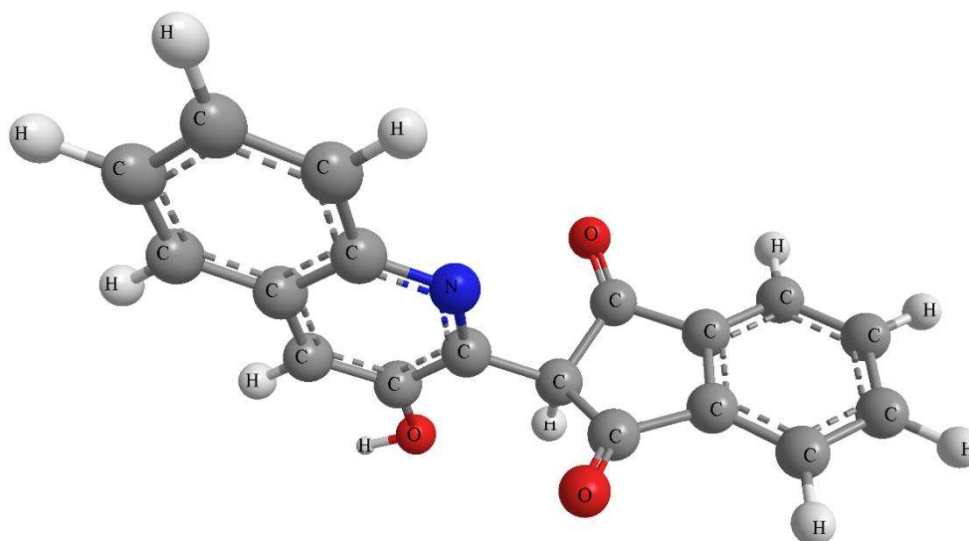
Slika 17 Struktura disperzne boje C.I. Disperse Red 60
(molekulska formula $C_{20}H_{13}NO_4$; $M_m = 331.32$ g/mol)



Slika 18 Trodimenzionalna struktura disperzne boje C.I. Disperse Red 60



Slika 19 Struktura disperzne boje C.I. Disperse Yellow 54
(molekulska formula $C_{18}H_{11}NO_3$; $M_m = 289.29$ g/mol)



Slika 20 Trodimenzionalna struktura disperzne boje C.I. Disperse Yellow 54

9. Postupak eksperimenta

Na osnovu većeg broja probnih eksperimenata, odabrani su i realizovani postupci prethodne obrade PES pletenine, prema temperaturno – vremenskom režimu u staklenim reaktorima uz konstantno mešanje na mešaču (kružna rotacija, 100 o/min).

Postupci prethodne obrade (predobrada, modifikacija) PES pletenine:

1. Aktivni agensi, alkalno – vodeni rastvori (*rastvori kalijum–hidroksida, natrijum–hidroksida ili kalcijum–hidroksida*) 40 g/dm³, 40 °C, 1:60, 60 min uz ultrazvuk, ispiranje destilovanom vodom, neutralizacija (mravlja kiselina 2 g/dm³), pranje u deterdžentu (Sarabid DLO, 2 g/dm³, 1:30, 20 min, 60 °C), ispiranje destilovanom vodom, sušenje na sobnoj temperaturi, priprema za bojenje. Skraćene oznake obrada su sledeće: $KOH-H_2O$, $NaOH-H_2O$ i $Ca(OH)_2-H_2O$.

2. Aktivni agensi (*čiste supstance, butanol, 1-pentanol ili 1-oktanol*) 40 °C, 1:60, 60 min uz ultrazvuk, sušenje na sobnoj temperaturi, pranje u deterdžentu (Sarabid DLO, 2 g/dm³, 1:30, 20 min, 60 °C), ispiranje destilovanom vodom, sušenje na sobnoj temperaturi, priprema za bojenje. Skraćene oznake obrada su sledeće: *Butanol, Pentanol i Oktanol*.
3. Aktivni agensi, alkalno – alkoholni rastvori (*kalijum–hidroksid u butanolu, 1-pentanolu ili 1-oktanolu*), 40 g/dm³, 40 °C, 1:60, 60 min uz ultrazvuk, ispiranje destilovanom vodom, neutralizacija, mravlja kiselina (2 g/dm³), pranje u deterdžentu (Sarabid DLO, 2 g/dm³, 1:30, 20 min, 60 °C), ispiranje destilovanom vodom, sušenje na sobnoj temperaturi, priprema za bojenje. Skraćene oznake obrada su sledeće: *KOH-Butanol, KOH-Pentanol i KOH-Oktanol*.

Odabrani postupci bojenja nemodifikovanog i modifikovanih (*KOH-Oktanol*) uzoraka poliestra, posle serije eksperimenata i provera, prikazani su u tabeli 4. Bojenje je rađeno u kivetama od nerđajućeg čelika (rostfraj, prohrom, inox) aparata Original Hanau Linitest (Hanau, Nemačka). Kod bojenja uz eko–kerijer, odabran je vanilin zato što je, prvo, dao dobre rezultate, i drugo, nije bilo neophodno prisustvo organske kiseline tokom bojenje.

Ravnotežno bojenje modifikovanog poliestra (*KOH-Oktanol*), modelovanje, kinetika i termodinamika, izvedeni su u prisustvu sledećih aktivnih agenasa i pod sledećim uslovima:

- Koncentracija disperzne crvene boje: 20 mg/dm³ - 160 mg/dm³;
- Masa PES uzorka: 0,5 g - 2 g;
- Temperatura: 80 °C - 100 °C;
- TC–Dispergator DTS, 1,5 g/dm³;
- Dilatin DBI, 2 g/dm³;
- pH=4 - 4,5 mravlja kiselina;
- Vreme bojenja: 10 min - 90 min;
- Zapremina banje konstantna, 0,1 dm³;
- Aparat Original Hanau Linitest (Hanau, Nemačka).

Tabela 4 Postupci bojenja (ne)modifikovanog poliestra sa recepturom i uslovima obrade

Postupak bojenja (Oznake)	Sadržaj recepture i uslovi bojenja
Bojenje sirovog PES + Komercijalni kerijer, 100 °C (fabrička receptura) (B-SIR-KER-100)	<ul style="list-style-type: none"> • Mravlja kiselina, 2 g/dm³. • Dispergator TC–Dispergator DTS, 1,5 g/dm³. • Komercijalni kerijer, Dilatin DBI, 2 g/dm³. • Boja 2%, R 1:100, 60 min, 100 °C, mehaničko mešanje, ispiranje. • Pranje (Sarabid DLO 2 g/dm³, natrijum–karbonat 1 g/dm³, 1:30, 15 min, 60 °C). • Ispiranje, sušenje.
Bojenje sirovog PES, 120 °C (fabrička receptura) (B-SIR-120)	<ul style="list-style-type: none"> • Mravlja kiselina, 2 g/dm³. • Dispergator TC–Dispergator DTS, 1,5 g/dm³. • Boja 2%, R 1:100, 60 min, 120 °C, mehaničko mešanje, ispiranje. • Pranje (Sarabid DLO 2 g/dm³, natrijum–karbonat 1 g/dm³, 1:30, 15 min, 60 °C). • Ispiranje, sušenje.
Bojenje modifikovanog PES, 100°C (B-100)	<ul style="list-style-type: none"> • Mravlja kiselina, 2 g/dm³. • Dispergator TC–Dispergator DTS, 1,5 g/dm³. • Boja 2%, R 1:100, 60 min, 100 °C, mehaničko mešanje, ispiranje. • Pranje (Sarabid DLO 2 g/dm³, natrijum–karbonat 1 g/dm³, 1:30, 15 min, 60 °C). • Ispiranje, sušenje.
Bojenje modifikovanog PES + Eko–kerijer, 100 °C (B-EKOKER-100)	<ul style="list-style-type: none"> • Dispergator TC–Dispergator DTS, 1,5 g/dm³. • Eko–kerijer, <i>o</i>–vanilin, 2 g/dm³. • Boja 2%, R 1:100, 60 min, 100 °C, mehaničko mešanje, ispiranje. • Pranje (Sarabid DLO 2 g/dm³, natrijum–karbonat 1 g/dm³, 1:30, 15 min, 60 °C). • Ispiranje, sušenje.
Bojenje modifikovanog PES + Ultrazvuk, 80 °C (B-UZ-80)	<ul style="list-style-type: none"> • Mravlja kiselina, 2 g/dm³. • Dispergator TC–Dispergator DTS, 0,75 g/dm³. • Ultrazvuk 200 kHz. • Boja 2%, R 1:100, ultrazvuk 200 kHz, 60 min, 80 °C, ispiranje. • Pranje (Sarabid DLO 2 g/dm³, natrijum–karbonat 1 g/dm³, 1:30, 15 min, 60 °C). • Ispiranje, sušenje.
Bojenje modifikovanog PES + Eko–kerijer + Ultrazvuk, 80 °C (B-EKOKER-UZ-80)	<ul style="list-style-type: none"> • Dispergator TC–Dispergator DTS, 0,75 g/dm³. • Eko–kerijer, <i>o</i>–vanilin, 2 g/dm³. • Ultrazvuk 200 kHz. • Boja 2%, R 1:100, ultrazvuk 200 kHz, 60 min, 80 °C, ispiranje. • Pranje (Sarabid DLO 2 g/dm³, natrijum–karbonat 1 g/dm³, 1:30, 15 min, 60 °C). • Ispiranje, sušenje.

10. Merne metode

Metode za analizu PES pletenine su odabrane na osnovu efekata koji se očekuju kod pojedinih parametara kvaliteta, a prema odgovarajućim standardima i uputstvima. Svaka, pojedinačno prikazana vrednost analiziranog parametra u radu, rezultat je više merenja, tj. prikazana je njegova srednja vrednost.

10.1 Promena mase

Promena u masi (Δm , %) tekstilnih uzoraka izražava se u procentima u odnosu na masu kontrolnog (nemodifikovanog) uzorka, a izračunava se na osnovu razlika u masi pre i posle obrade:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (26)$$

gde su: m_1 - masa uzorka posle obrade, g; m_0 - masa nemodifikovanog uzorka, g.

10.2 Moć upijanja vode penetracijom

Sposobnost kretanja vode kroz tekstilne materijale naziva se penetracija ili kapilarnost. Izražava se visinom podizanja vode u epruveti, koja jednim svojim krajem dodiruje nivo vode. Higroskopna svojstva vlakana, struktura pređe kao i struktura finalnih proizvoda u velikoj meri određuju kapilarnost. Utvrđivanje metoda za određivanje moći upijanja vode tekstilnih proizvoda penetracijom vršeno je pomoću SRPS F.S2.042 standarda.

10.3 Moć upijanja vode apsorpcijom

Kod tekstilnih vlakana razlikuje se površinsko upijanje molekula gasova i tečnosti – sorpcija i njihovo prodiranje u unutrašnjost vlakana – apsorpcija, a obe pojave se nazivaju jednim imenom sorpcija. Princip metode pretpostavlja merenje mase epruvete pre i posle potapanja u vodu, tako što se izračunava količina vode zaostale na epruveti posle ceđenja. Merenje moći upijanja vode tekstilnih proizvoda apsorpcijom izvršeno je pomoću SRPS F.S2.041 standarda.

10.4 Vreme kvašenja

Za utvrđivanje sposobnosti kvašenja (hidrofilnost) nemodifikovanih i obrađenih ili modifikovanih uzoraka tekstila, primenjen je test sa kapljicama vode po AATCC standardu. Vreme kvašenja je određeno stavljanjem kapljice destilovane vode na uzorak ispravljenog uzorka materijala, dimenzije 3×3 cm, iz birete držane na visini 1 cm od materijala. Izmereno je vreme nestajanja vodenog ogleдалa na površini tekstila (vreme za koje kap vode izgubi snagu refleksije), kao vreme kvašenja [131].

10.5 Promena dimenzija

Za određivanje dimenzionalne stabilnosti koristi se SRPS EN ISO 5077. Promena dimenzija tkanina ili pletenina određuje se u oba pravca, po širini i dužini, a izražava u %. U zavisnosti od ponašanja tekstilnog proizvoda moguće je skupljanje (-) ili izduženje (+) dimenzija.

10.6 Promena debljine

Debljina se određuje aparatom pod nazivom – debljinometar. Aparat se sastoji iz dve metalne paralelne ploče, između kojih se postavlja materijal. Pritisak gornje ploče na analizirani proizvod zavisi od vrste tekstilnog materijala. Ukoliko nije propisano standardom, onda se za sve tekstilne materijale primenjuje pritisak od 50 cN/cm².

Merenje debljine pletenine vršeno je prema standardu SRPS EN ISO 5084.

10.7 Otpornost tekstilnih površina prema pucanju

Merenje otpornosti pletenine prema pucanju vrši se prema standardu SRPS F.S2.022, kojim se utvrđuje metoda za određivanje otpornosti tekstilnih površina prema pucanju (probijanje) pod pritiskom čelične kuglice. Ovaj standard se primenjuje na sve tekstilne proizvode, bez obzira na njihov sirovinski sastav, način izrade i oblik.

Otpornost tekstilne površine prema pucanju predstavlja najveći pritisak odnosno najveću silu u daN, pri kojoj nastaje pucanje epruvete izložene ispupčenju.

10.8 Ugao kvašenja

Kvašenje površine tečnošću najčešće se opisuje kontaktnim (dodirnim) uglom (θ) formiranim tangentom pada kapi sa površinom materijala. Iz praktičnih razloga u tekstilu ovaj ugao se često naziva uglom kvašenja.

Merenje ugla kvašenja PES tkanine u atmosferi vazduha vršeno je korišćenjem uređaja za merenje, goniometar Data Physics OCA 20 Instrument (Krüss Advance 1.10.1.09301, Nemačka), sa gravitacionim ubrzanjem od 80.665 m/s^2 i metodom merenja *Sessile drop* na temperaturi od $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

10.9 Zeta potencijal

Naelektrisanje čestica najčešće se kvantifikuje preko veličine koja se naziva elektrokinetički ili zeta potencijal. Kada se naelektrisana čestica nađe u tečnom medijumu, oko nje se formira električni dvojni sloj, koji se sastoji od adsorpcionog i difuzionog sloja, između kojih postoji određena razlika potencijala, koja predstavlja zeta potencijal.

Zeta potencijal, ne može biti izmeren direktno, već se određuje na osnovu elektroforetske pokretljivosti naelektrisane čestice u električnom polju.

Elektroforetska pokretljivost (μ_e) se može odrediti preko jednačine [132]:

$$\mu_e = \frac{V}{E} \quad (27)$$

gde su: V - brzina kretanja čestice u električnom polju ($\mu\text{m/s}$), E - jačina električnog polja (V/cm).

Zeta potencijal može se izračunati iz Henryjeve jednačine:

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta f(Ka)}{3\eta} \quad (28)$$

gde su: ε_r - dielektrična konstanta sredine (F/m), ε_0 - dielektrična konstanta vakuuma (F/m), ζ - zeta potencijal (mV), f - Henryjeva funkcija (Ka), η - viskozitet sredine na datoj temperaturi ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

Analiza zeta potencijala PES uzoraka određena je korišćenjem uređaja SurPASS, Anton Paar GmbH, Graz, Austrija. SurPASS je elektrokinetički analizator za određivanje zeta potencijala (ζ [mV]) makroskopskih čvrstih površina na osnovu principa merenja potencijala protoka [132].

Tehničke karakteristike:

- Potencijal protoka: $-2000 \text{ mV} \dots +2000 \text{ mV}$
- Struja protoka: $-200 \mu\text{A} \dots +200 \mu\text{A}$
- Otpor ćelije: $5 \Omega \dots 20 \text{ M}\Omega$
- Diferencijalni pritisak: $-1000 \text{ mbar} \dots +1000 \text{ mbar}$
- Brzina protoka: $10 \text{ cm}^3/\text{min} - 300 \text{ cm}^3/\text{min}$

10.10 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) predstavlja metodu koja koristeći fokusirani elektronski snop visokoenergetskih elektrona, tj. njihovu difrakciju sa površine uzorka, omogućava dobijanje uveličane slike posmatranog uzorka.

Korišćenjen je skenirajući elektronski mikroskop JEOL JSM 5300; ubrzavajući napon od 0,5 kV do 30 kV; rezolucija 4.5 nm; uvećanje od 15 do 200.000; veličina uzorka 80 mm×40 mm. Skening elektronski mikroskop opremljen je EDS uređajem QX 2000.

10.11 Ultraljubičasta i vidljiva spektrofotometrija

Ultraljubičasta i vidljiva apsorpciona (UV–VIS) spektroskopija primenjuje se za kvantitativnu i kvalitativnu analizu. Za određivanje koncentracije boje u rastvoru korišćena je UV–VIS spektrofotometrija i aparat Cary 100 Conc UV–VIS, Varian (apsorpcioni maksimum crvene i žute boje bili su $\lambda_{\max} = 515 \text{ nm}$ i 455 nm , respektivno). Merenja su izvedena na talasnim dužinama apsorpcionih maksimuma rastvora korišćenih boja.

10.12 Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija je komplementarna XRD metodi, uz značajno veću osetljivost, zbog čega se često koristi za određivanje hemijskog i faznog sastava analiziranog materijala, određivanje stepena naprezanja u hemijskim vezama, veličine kristalita, prisustva nečistoća, defekata rešetke i uređenja kristalne strukture uzoraka na, tzv. kratkom dometu.

Ramanski spektri uzoraka PES pletenine su snimljeni na Bruker FT Ramanov model 106/S spojen na interferometar FTIR Equinox 55 na 1064 nm sa granicom od Nd-YAG frekvencije lasera F.

10.13 Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija Furijeove transformacije (FTIR) obuhvata merenje intenziteta zračenja u infracrvenoj oblasti elektromagnetnog spektra, sa ciljem određivanja kvalitativnog sastava supstance, strukture molekula, a ređe i kvantitativnog sastava.

FTIR spektri PES uzoraka snimljeni su u talasnom rasponu od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} na FTIR spektrofotometru iz serije Bomem Hartmann & Braun MB, pripremajući KBr tablete (1 mg uzorka, 150 mg KBr).

10.14 Rendgenostrukturalna analiza

Kristalinitet je proučavan opsežno korišćenjem tehnika rendgenske difrakcije. Difrakcija X-zraka je jedna od značajnih analiza za istraživanje nadmolekulske strukture polimera uopšte i vlakana koja čine osnovu svih tekstila.

Uzorci su snimani na rendgenskom difraktometru za polikristalne uzorke Ultima IV Rigaku sa CuK α zračenjem (0,154 nm) i Ni filterom. Snimanje je vršeno u intervalu 2θ od 5° do 90° , sa korakom $0,02^\circ$ i brzinom snimanja od 5° 1/min, pri naponu vrednosti 40 kV i jačine struje od 40 mA.

10.15 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je kvantitativna merna metoda koja pruža mogućnost određivanja bitnih termičkih parametara i identifikovanje faznih transformacija, kao što su: temperature ostakljivanja, topljenja i ključanja, ali i stepena kristalnosti i sl. Izvršena je uz pomoć diferencijalnog skenirajućeg kalorimetra DSC Q20 (TA Instrumenta), sa brzinom skeniranja od $10^\circ\text{C}/\text{min}$ i temperaturnim opsegom $25^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$. Termička svojstva su proučavana zagrevanjem oko 5 mg uzoraka u zatvorenim aluminijumskim posudama u atmosferi azota. Uzorci su hermetički zatvoreni u aluminijumskoj posudi i smešteni u DSC ćeliju zajedno sa praznim aluminijumskim posudama, kao referentnim, i zagrevani u struji azota pri protoku od $50\text{ ml}/\text{min}$. Prazna posudica je korišćena kao referentni uzorak. Kalibracija uređaja je izvršena pomoću indijuma.

Iz ciklusa zagrevanja [133], procenat kristaliničnosti uzoraka je određen korišćenjem odnosa entalpije topljenja uzorka i entalpije topljenja savršenog (100 %) PET kristala prema jednačini:

$$\% \text{Kristaliničnosti} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (29)$$

gde su: ΔH_m - toplota topljenja (J/g), na temperaturi topljenja T_m ; ΔH_c - toplota hladne kristalizacije (J/g); ΔH_m^0 - referentna vrednost, predstavlja toplotu topljenja za 100% kristalni polimer (140 J/g).

10.16 Kvantifikacija obojenja

Vuzuelna svojstva ili promene u obojenosti tekstila mere se pomoću refleksionog spektrofotometra, a ovde je korišćen uređaj Datacolor 650, Datacolor Inc. Švajcarska, koji je povezan sa personalnim računarnom, odnosno podesnim softverom. Pored stepena refleksije, na aparatu se određeni još i funkcija Gurevich Kubelka–Munka i parametri *CIELab* sistema, preko kojih se mogu okarakterisati razlike u stepenu obojenja.

Parametri *CIELab* sistema imaju sledeća značenja [123, 125]:

- *L* - vertikalna koordinata trodimenzionalnog sistema, sa vrednostima od 0 - za crno do 100 - za belo;
- *a* - vodoravna koordinata, sa vrednostima od -80 (zeleno) do +80 (crveno);
- *b* - vodoravna koordinata, sa vrednostima od -80 (plavo) do +80 (žuto);
- *H* - ugao ili *h* - nijansa, ton boje, izražava se stepenima ($H = 0^\circ$ - crvena boja, $H = 90^\circ$ - žuta, $H = 180^\circ$ - zelena, $H = 270^\circ$ - plava boja);
- *C* - zasićenost - predstavlja udaljenost posmatrane boje od nešarene tačke ($a = b = 0$), što je ujedno i mera za jasnoću boje.

Veličina ukupne razlike u obojenju određuje se prema sledećim jednačinama:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta H)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

Δa - razlika na crveno – zelenoj koordinati:

$$\Delta a = (a_{proba} - a_{standard}) \quad (32)$$

+ Δa - više crveno, manje zeleno;

- Δa - manje crveno, više zeleno;

Δb - razlika na plavo – žutoj koordinati:

$$\Delta b = (b_{proba} - b_{standard}) \quad (33)$$

+ Δb - više žuto, manje plavo;

- Δb - manje žuto, više plavo;

ΔC - razlika u zasićenosti boje:

$$\Delta C = (C_{proba} - C_{standard}) \quad (34)$$

+ ΔC - briljantniji ton;

- ΔC - mutniji ton;

ΔL - razlika u svetlini:

$$\Delta L = (L_{proba} - L_{standard}) \quad (35)$$

+ ΔL - svetlije;

- ΔL - tamnije;

ΔH - razlika u nijansi boje:

$$\Delta H = [(\Delta E)^2 - (\Delta L)^2 - (\Delta C)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

Standardni izvori svetlosti za određivanje razlika u obojenju su:

- D65 - prosečna dnevna svetlost sa UV delom i temperaturom boje 6580 K.
- C - prosečna dnevna svetlost sa temperaturom boje 6800 K.
- A - svetlost sijalice sa temperaturom boje 2856 K.
- TL84 - veštačka svetlost sa temperaturom boje 4000 K.
- CWF - veštačka svetlost tzv. „hladno belo“ (*Cold White Fluorescent*) ima temperaturu boje 4230 K.

Veza između koncentracije boje i njene remisione vrednosti data je Kubelka–Munkovom jednačinom [134]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_e)^2}{2R_e} \quad (37)$$

gde su: K - konstanta apsorpcije za određenu talasnu dužinu; S - koeficijent rasipanja za određenu talasnu dužinu; R_e - izmerena remisiona vrednost za određenu talasnu dužinu;

10.17 Postojanost obojenja na svetlost

Postojanost obojenja prema svetlu određuje se prema dnevnoj i veštačkoj svetlosti. Ocena postojanosti obojenja izvodi se sa tri uzorka, jedan koji nije bila izložen dejstvu svetlosti i dva koja su bila izložena sunčevim zracima.

Ocenjivanje analiziranih uzoraka je vršeno pomoću ENISO 10–B02 standarda, poređenjem jačine bleđenja i obojenja između testiranog uzorka tekstila i standarda.

10.18 Postojanost obojenja na habanje

Ocena postojanosti obojenja prema habanju određuje se aparatima ili ručnim putem, tako što se belom tkaninom trlja po površini obojene tkanine. Bela tkanina i u jednom i u drugom slučaju može biti suva ili mokra i provlači se više puta preko obojene tkanine sa izvesnim opterećenjem. Ocena prelaza boje na beloj tkanini određuje se posle sušenja.

Ocena postojanosti obojenja prema habanju određena je prema EN ISO 12947–4 standardu.

10.19 Postojanost obojenja na pranje

Ocena postojanosti obojenja na pranje izvodi se na taj način što se epruvete iz formiranog uzorka pričvrste na belu tkaninu (kombinovani uzorak), koja služi za ocenjivanje prelaza boje, tj. uzorak određenih dimenzija se pere u rastvoru sredstava za pranje. Posle pranja kombinovanog uzorka, 30 min na temperaturi 40 ± 2 °C uz stalno pokretanje, sledi ispiranje u hladnoj vodi, ceđenje i sušenje. Procenat postojanosti obojenja određuje se na osnovu prolaza boje na belu tkaninu i sivom skalom. Analiza postojanosti obojenja na pranje vršeno je prema standardu SRPS EN ISO 105–C06.

10.20 Postojanost obojenja na morsku vodu

Testovi postojanosti boje na morsku vodu se izvode kako bi se izmerila otpornost na morsku vodu obojenih ili štampanih tekstilnih prediva i tkanina. U skladu sa standardom, uzorak obložen određenim belim tkaninama potopi se u rastvor natrijum–hlorida, višak rastvora odstrani i uzorak stavi u uređaj za ispitivanje. Uzorak i bele tkanine se suše odvojeno. Promena boje uzorka i prelazak boje sa uzorka na bele tkanine ocenjuje se pomoću odgovarajućih sivih skala.

Određivanje postojanosti obojenja prema morskoj vodi vršeno je prema standardu SRPS EN ISO 105–E02.

10.21 Postojanost obojenja na vodu

Vodootpornost uzoraka se određuje radi merenja vodootpornosti obojenih, štampanih ili na drugi način obojenih tekstilnih prediva i tkanina. Tokom ovog testa utvrđuje se stepen unakrsnih mrlja, koje mogu nastati kada je odeća mokra, dok je u kontaktu sa drugim tekstilnim proizvodima.

Postojanost boje podrazumeva postojanje boje koja neće krvariti ili izbledeti kada se pere ili nosi. Postojanost obojenja je otpornost tekstilnih proizvoda na izbleđenje ili razmazivanje. Testilne proizvode treba testirati na postojanost obojenja pre upotrebe bilo kakvog izbeljivača, rastvarača ili jakog proizvoda za čišćenje.

Testiranje postojanosti obojenja prema vodi vršeno je prema standardu SRPS EN ISO 105–E01.

10.22 Postojanost obojenja na vodene kapi

Postojanost prema vodenim kapima je otpornost obojenja prema njima. Koristi se siva skala za ocenu promene obojenja. Stepen skale 5, znači bez promene, dok stepen 1, znači velika promena.

Određivanje postojanosti obojenja prema vodenim kapima vršeno je pomoću standarda SRPS EN ISO 105–E16.

10.23 Statistička analiza

Aritmetička sredina (\bar{x}) ili srednja vrednost osnovnog skupa, računa se kao količnik zbira brojnih vrednosti izmerenog svojstva i broja elemenata izmerenog svojstva. Izražava se u istim jedinicama mere kao i svojstvo za koje se utvrđuje.

Standardna greška ili, kako se često naziva, greška aritmetičke sredine, jedna je od važnih statističkih pokazatelja, pomoću koga je moguće odrediti heterogenost uzorka. Standardna greška se koristi za merenje statističke tačnosti procene.

Standardna greška (S_g) koristi se za merenje tačnosti uz pomoć distribucije uzorka, i ne sme se mešati sa standardnom devijacijom: $S_g = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$.

Treba praviti razliku između S_g i standardne devijacije (σ). Standardna greška srednje vrednosti svojstva uzorka je zaista procena udaljenosti srednje vrednosti uzorka od srednje vrednosti celog (osnovnog) skupa i pomaže u oceni tačnosti procene, dok σ meri količinu disperzije ili varijabilnosti i to je uglavnom stepen u kojem se pojedinci, koji pripadaju istom uzorku, razlikuju od proseka uzorka.

S_g treba pomnožiti sa 1,96 da bi se dobila procena mesta gde se očekuje da će pasti 95% srednjih vrednosti uzorka celog skupa u teorijskoj raspodeli uzoraka. U bliskoj vezi sa S_g nalazi se interval poverenja ili interval variranja.

Korišćen je stepen verovatnoće 95%.

Interval poverenja (95%) = aritmetička sredina \pm 1,96 $\cdot S_g$

REZULTATI I DISKUSIJA

Rad na modifikaciji poliestra u osnovi je motivisan potrebama tržišta za boljim svojstvima poliestarske tkanine ili pletenine, prvenstveno boljoj hidrofilnosti i sorpciji. Nedostaci koji su postali očigledni u periodu brzog porasta upotrebe poliestarskog tekstila bili su, u prvom redu, lako prljanje, predispozicija nakupljanja nečistoća tokom pranja, kao i nesposobnost da se brzo upije i disperguje vlaga, što se često manifestuje osećajem lepljivosti ili vlažnosti tekstila.

Primenjeno istraživanje u disertaciji se odnosi na analizu novih postupaka prethodne pripreme i bojenje poliestra, s jedne strane, težeći minimiziranju troškova i prihvatljivim ekološkim opterećenjem okoline, s druge strane. Prethodna obrada ili modifikacija površine poliestarskih vlakana, u formi pletenine, realizovana je različitim hemijskim sistemima i/ili njihovim kombinacijama (alkalijske, alkoholi, organski rastvarači, eko–kerijeri) i sve obrade su podržane korišćenjem ultrazvuka. Rezultati istraživanja stavljaju akcenat na poboljšanje bojivosti uz očekivano proširenje asortimana finalnog proizvoda zahvaljujući multifunkcionalnosti i sticanju novih korisnih svojstava: bolja sorpcija vlage, svilast opip, manje prljanje i sl.

S obzirom da efekti značajno zavise od uslova modifikacije, postupci obrade su vođeni tako da se najmanje izgubi, a najviše dobije, što uopšte nije bilo jednostavno.

11. Efekti prethodne obrade poliestarske pletenine

Kao i svi estri, i poliestar je slabo postojan na alkalije, pa obrada u alkalno – vodenom rastvoru menja površinsku morfologiju, povećavajući poroznost PES vlakana. Sa povećanjem temperature i koncentracije aktivnog agensa, povećava se stepen alkalne hidrolize, u oštrijim uslovima dolazi i do potpune razgradnje vlakana. Sa druge strane, delovanje alkalija u posebnim rastvaračima (npr. alkoholi) ne dovodi do većih površinskih promena na poliestru, ali izaziva povećanje poroznosti kada raste propustljivost, sorpcija i difuzija boje u vlakna, što utiče, npr. na lakše, ekonomičnije i kraće odvijanje procesa bojenja [135].

U tabeli 5 su prikazani važniji rezultati vezani za hidrofilna svojstva PES pletenine, koji na direktan način odlikavaju prethodnu obradu ili modifikaciju strukture PES vlakana. Prvo što se da primetiti posle modifikacije poliestra, jeste gubitak u masi (od 3,6% do 8,5%, zavisno od prethodne obrade) usled promena u morfologiji površine PES vlakana uzrokovanim delovanjem različitih procedura, hemikalija i ultrazvuka.

Tabela 5 Važnija svojstva PES pletenine posle prethodne obrade

Oznaka predobrade (Aktivni agensi)	Gubitak mase ¹ (%)	Apsorpcija vode ² (%)	Kapilarnost (mm)		Vreme kvašenja ⁵ (s)
			Red ³	Niz ⁴	
-	-	332	3,5	3,3	205
<i>KOH-H₂O</i>	6,7	401	30	32	19
<i>NaOH-H₂O</i>	5,6	393	37	37	17
<i>Ca(OH)₂-H₂O</i>	5,0	398	40	41	14
<i>Butanol</i>	3,9	387	48	49	79
<i>Pentanol</i>	3,8	389	55	57	85
<i>Oktanol</i>	3,6	395	56	57	90
<i>KOH-Butanol</i>	8,5	435	24	35	2
<i>KOH-Pentanol</i>	8	443	25	37	1
<i>KOH-Oktanol</i>	8,2	460	39	36	1

¹ S_g ima maksimalnu vrednost **0,09%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,09 = \pm 0,18\%$.
² S_g ima maksimalnu vrednost **3,83%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 3,83 = \pm 7,51\%$.
³ S_g ima maksimalnu vrednost **0,93 mm**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,93 = \pm 1,82$ mm.
⁴ S_g ima maksimalnu vrednost **1,07 mm**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 1,07 = \pm 2,10$ mm.
⁵ S_g ima maksimalnu vrednost **3,26 s**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 3,26 = \pm 6,39$ s.

Prema rezultatima za promenu mase usled prethodne modifikacije, primećuje se da obrade kalijum–alkoksidima (KOH+alkoholi+ultrazvuk) uzrokuju najveće promene u masi od 8% do 8,5%. Kod alkalnog rastvora butanola, promena mase je nešto izraženija u odnosu na druge alkalno – alkoholne rastvore, što se povezuje sa dejstvom ultrazvučnih talasa u alkalnoj sredini lakih i viših alkohola, pentanolu i oktanolu (svi su lakši od vode), koji učestvujući u hidrolizi poliestra, deluju i zaštitnički na obim hidrolize. Dakle, kalijum–butoksid (jedinjenje KOH i butanola) deluje nešto intezivnije na PES vlakno u prisustvu ultrazvučnih talasa, za razliku od kalijum–pentoksida i kalijum–oktoksida.

Obrada PES vlakana organskim rastvaračima – alkoholima uglavnom izaziva bubrenje i delimičnu reorganizaciju u unutrašnjosti, dovodeći do promena u strukturi poliestra, posebno u delu koji se odnosi na veličinu amorfni i kristalnih područja. Pojava bubrenja je svojstvo koje obično dovodi do razvoja poroznosti i permeabilnosti, što olakšava prolaz drugim materijama, npr. vodi ili boji [4, 5, 135].

Kalijum–alkoksid ima strukturu sličnu kalijum–hidroksidu, samo što je vodonik zamenjen butil–, pentil– ili oktanol grupom. Takođe, kalijum–hidroksid sadrži OH^- jone, dok kalijum–alkoksid sadrži $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}^-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{O}^-$ ili $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O}^-$, jone.

U suštini, alkoksidni joni se ponašaju kao hidroksidni joni, jako su bazni, pa su rastvori jako alkalni (jači od vodenog rastvora kalijum–hidroksida). Slično hidroksidnim, alkoksidni joni su dobri nukleofili i nose negativno ili delimično negativno naelektrisanje.

Dobijeni rezultati potvrđuju da sve primenjene prethodne obrade PES pletenine u prisustvu ultrazvučnih talasa dovode do većeg procenta gubitka mase (3% - 7%) u poređenju sa obradama bez ovog dodatnog izvora mehaničke i toplotne energije.

Obično agresivna hidroliza uslovljava razlaganje polietilen–tereftalata na so tereftalne kiseline i etilen–glikol, koji su rastvorni u vodi, sa konačnim rezultatom u vidu brazdi i mikropora po površini vlakana što, pored očekivanog popravljjanja sorpcionih i svojstava bojivosti, može da utiče na promenu površinskog sjaja ili refleksije uz popravljjanje osećaja na dodir. Diskretni napadi alkalije na estarske grupe površinskih polimernih molekula odvijaju se mnogo više u amorfnim nego u kristalnim područjima [136].

Pojava bolje hidrofilnosti modifikovanog poliestra javlja se zbog prisustva hemijski aktivnih grupa na površini vlakna, posebno se misli na hidroksilne i karboksilne grupe. Očigledno je da su aktivne grupe na prethodno obrađenom poliestru iste one grupe koje su odgovorne za hidrofilna svojstva pamuka i drugih celuloznih vlakana. U tom smislu, prethodno obrađeni poliestar je sličniji pamuku. U konstelaciji strukturnih parametara, konstrukcije pletenine, kao i površinskih efekata modifikacije, treba tražiti objašnjenja za odgovarajuće pojave kod PES pletenine, a u vezi svih ispitivanih sorpcionih svojstava.

Sledeća svojstva, na koja alkalna hidroliza može ostaviti značajan efekat, jesu ona koja poboljšavaju vlaženje, kao što su: penetracija vode, apsorpcija vode ili kvašenje (tab. 5). Ova važna svojstva, posebno kod hidrofobnih materijala, svakako zaslužuju pažnju s obzirom da mogu doprineti širenju palete tekstilnih proizvoda od sintetičkih vlakana zbog dodatnih, novih svojstava.

S obzirom da je prethodno pripremljena i otvorena struktura površine PES vlakana sposobna da „nosi“ više vlage na sebi u površinskim i zapreminskim slojevima, onda to pretpostavlja bolje komforno–higijenske karakteristike. Dalje, ovo sa svoje strane ima za posledicu manje statičko naelektrisanje i manje problema u vezi s tim, uz istovremeno slabije prljanje pri praktičnoj upotrebi.

Apsorpcija vode, kapilarnost i brzina kvašenja su daleko bolji u svim slučajevima kod obrađenih uzoraka poliestra u poređenju sa nemodifikovanim uzorkom. Kod apsorpcije vode, obrada kalijum–alkoksidom daje najbolje rezultate, slede obrade vodenim rastvorom alkalija i na kraju obrade čistim rastvaračima – alkoholima. Ovo se direktno povezuje sa intenzivnošću promena u strukturi vlakana kao i indirektno sa promenama u masi usled modifikacije.

Penetracija vode po horizontali i vertikali (kapilarnost) je prilično izjednačena, s obzirom da je i gustina u tim pravcima skoro podjednaka, pa se isključuje uticaj gustine i postojanja kapilara. Naime, kapilarnost (penetracija vode) je bolja u pravcu sa većom gustinom pređe koji stvara sistem kapilara manjih prečnika, što je pogodnije za spontani prolaz vode. Prisustvo petlji komplikuje postojanje i izgled kapilara, za razliku od tkanina gde nema petlji, pa je ova pojava izraženija. Standardno pojašnjenje za uticaj kapilara na penetraciju vode ne važi u potpunosti za konkretan slučaj s obzirom da se radi o pletenom proizvodu, čija je osnovna konstruktivna jedinica petlja, a ne prepletaj od unakrsnih žica (pređa) pod pravim uglom, kao kod tkanog proizvoda.

Kapilarnost u pravcu nizova i redova PES pletenine, ima veće brojne vrednosti od nemodifikovanog uzorka. Uzorci obrađeni čistim alkoholima daju najbolje rezultate, tj. najveće brojne vrednosti, koje su 9 - 10 puta bolje od nemodifikovanog uzorka u oba pravca, vertikali i horizontali. Objašnjenje se povezuje sa izostajanjem površinskih promena na vlaknima, većim bubrenjem – povećanjem debljine pređe i užim kapilarama za prolaz vode.

Nemodifikovani uzorak pletenine, skoro da ne pokazuje penetraciju vode kroz pletenu strukturu, tj. kapilarnost je u oba pravca 3,5 mm i 3,3 mm (red i niz, respektivno), dok se kod obrađenih uzoraka ona kreće od 56 mm, za horizontalu, do 57 mm, za vertikalnu.

Vreme kvašenja je daleko kraće kod svih modifikovanih uzoraka poliestra, opet i ovde najbolje rezultate daju obrade alkoksidima. Povećanje površinskih polarnih grupa dovodi do poboljšane polarnosti i kapaciteta povezivanja vodoničnim vezama sa molekulima vode i time do bolje kvašljivosti vodom. Efekat ultrazvučne energije u procesu obrade prepoznaje se po smanjenju veličine graničnog sloja između površine tkanine i aktivnog rastvora, uklanjanjem mase gasa zarobljene u inter- i intra-pređe, kroz efekat degazacije.

Sposobnost kvašenja površine direktno je povezana sa površinskom energijom, pa tako energetski stabilnija površina ima manju sposobnost kvašenja. Materijali sa niskom sposobnošću kvašenja (manje hidrofilni, tj. hidrofobni), kao što je poliestar, imaju slabiju sposobnost bojenja i nižu otpornost na prljanje. Obrada alkalijama, može biti dobro i prepoznatljivo efikasno sredstvo za poboljšanje površinske sposobnosti kvašenja hidrofobnih polimernih površina. Tako poboljšana sposobnost kvašenja pripisana je rastućoj količini polarnih grupa, površinskoj deformaciji, povećanoj hrapavosti površine materijala i sl. [137].

Obrade kalijum-alkoksidima dovode do značajnih promena u površinskoj strukturi vlakana, dajući intenzivniju hidrofilnost i daleko brže kvašenje (1 s - 2 s). Vodeni rastvori alkalija imaju nešto slabije rezultate (14 s - 19 s), dok obrade čistim alkoholima daju najslabije rezultate (79 s - 90 s). Od vodenih rastvora alkalija, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ više utiče na poliestar nego NaOH i KOH, što je posledica njegove bolje difuzije u vlakno i shodno tome, sorpciona svojstva su izraženija.

Primena ultrazvuka u obradi tekstila u cilju poboljšanja hidrofilnosti daje naučno značajne rezultate, naročito kada je u pitanju glavni fizički fenomen – kavitacija. Reč „kavitacija“ se odnosi na obrazovanje, rast i kolaps vazdušnih i gasnih mehura pod uticajem ultrazvuka. U zavisnosti od frekvencije i intenziteta ultrazvučnih talasa, svi mehurići mogu da podnesu stabilno oscilatorno kretanje tokom nekoliko akustičnih ciklusa (stabilna kavitacija) ili privremeno kretanje sa jednom fazom rasta kolapsa, u jednom ili dva akustična ciklusa (privremena kavitacija) [138].

U tabeli 5 su prikazani i statistički podaci vezani za standardnu grešku ili, kako se često naziva, greška aritmetičke sredine, koja predstavlja važan statistički pokazatelj.

Prema prikazanim rezultatima za standardnu grešku svih analiziranih parametara određeni su intervali pouzdanosti, koji su takođe prikazani u ovoj tabeli, što omogućava procenu intervala u kojima bi trebalo da se nalaze srednje vrednosti merenog parametra. Dakle, interval poverenja je brojni interval u kome se očekuje da se nađu parametri osnovnog skupa na osnovu parametara uzorka za zadatu verovatnoću (95%).

Veća standardna greška, kao kod parametara apsorpcije vode ili kvašenja, (3,83 i 3,26, respektivno), ukazuje na neprecizniju procenu, dok manja standardna greška, kao kod parametra gubitak mase (0,09), ukazuje na precizniju procenu osnovnog skupa na temelju uzorka.

Kod parametra kapilarnosti u pravcu redova, sa pouzdanošću od 95%, tvrdi se da se aritmetička sredina skupa nalazi u intervalu $\pm 1,82$, odnosno postoji rizik od 5% da je načinjena greška. Najuži interval je tamo, gde je najmanja statistička greška.

Rezultati za parametar gubitak mase, imaju dobru homogenost ($\pm 0,18$), dok su rezultati parametara, apsorpcije vode i kvašenja ($\pm 7,51$ i $\pm 6,39$, respektivno) heterogeniji.

Generalno, analizirani parametar gubitka mase, ima najmanju standardnu grešku i najuži raspon intervala poverenja, što sve zajedno znači i najbolji i najuniformniji rezultat aritmetičke sredine koji može da reprezentuje osnovni skup ovog parametra. Parametri, kapilarnost u pravcu redova i nizova, imaju više od deset puta veću vrednost standardne greške od prethodno spomenutog parametra, širi interval poverenja i time manju reprezentativnost. Na kraju, parametri apsorpcija vode i vreme kvašenja poseduju daleko najveće vrednosti standardne greške, koji su preko četrdeset puta veći od najmanje standardne greške. Shodno tome, odlikuju ih najveći intervali poverenja, odnosno najmanja reprezentativnost srednjih aritmetičkih sredina.

U tabeli 6 su predstavljeni rezultati promene debljine, dimenzija i otpornosti na pucanje ili prskanje (probijanje). Prethodna obrada je značajno smanjila debljinu PES pletenine, na račun izgubljene mase, odnosno pojave ljuštenja površine vlakana. U direktnoj vezi sa promenama u masi pletenine je svojstvo „debljina“.

Naime, zapažena je neznatna promena u debljini pletenine usled modifikacije, tj. obrađeni uzorci imaju nešto manje (alkalno – vodeni rastvori) ili veće (alkoholi i alkalno – alkoholni rastvori) vrednosti ovog analiziranog parametra, u proseku do 4% manju i do 7,3% veću debljinu u odnosu na nemodifikovani uzorak. Gubitak mase pletenine po pravilu dovodi do očekivane manje debljine, što se i dešava, ali ne treba zanemariti ni činjenicu da na ovaj parametar utiče deformacija ili kontrakcija vlakana, tj. pojava poput bubrenja i skraćenja vlakana u pređi, tj. pletenini. Jedino obrade vodenim rastvorima alkalija dovode do nešto manje debljine pletenine u poređenju sa nemodifikovanim uzorkom. Promene bi bile veće, ali, s obzirom da je došlo do skupljanja pri toplim obradama u slobodnom stanju (40 °C), kompenzovane su dramatičnije promene u debljini.

Tabela 6 Odabrana fizička svojstva PES pletenine posle prethodne obrade

Oznaka predobrade (Aktivni agensi)	Debljina ¹ (mm)	Skupljanje (%)		Otpornost prema pucanju ⁴ (daN)
		Red ²	Niz ³	
-	0,95	-	-	58
<i>KOH-H₂O</i>	0,91	2,5	3	51
<i>NaOH-H₂O</i>	0,92	3	2,5	51
<i>Ca(OH)₂-H₂O</i>	0,91	3	3	53
<i>Butanol</i>	0,99	3,5	3	54
<i>Pentanol</i>	0,98	3	3,5	55
<i>Oktanol</i>	1,02	3	3,5	55
<i>KOH-Butanol</i>	0,92	3,5	3	50
<i>KOH-Pentanol</i>	0,97	3,5	3,5	50
<i>KOH-Oktanol</i>	0,95	3	3,5	51

¹ S_g ima maksimalnu vrednost **0,011 mm**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,011 = \pm 0,02$ mm.
² S_g ima maksimalnu vrednost **0,092%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,092 = \pm 0,18\%$.
³ S_g ima maksimalnu vrednost **0,093%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,093 = \pm 0,18\%$.
⁴ S_g ima maksimalnu vrednost **1,630 daN**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 1,630 = \pm 3,19$ daN.

Najveće brojne vrednosti za promenu u debljini daju obrade čistim alkoholima, gde se registruje povećanje u svim slučajevima. Slabije rezultate u promeni ovog parametra imaju obrade alkoksidima, zbog nešto slabijeg uticaja rastvarača na bubrenje usled prisustva alkalije.

Kada je u pitanju dimenzionalna stabilnost tekstilnih materijala, osnovni zahtev je da bude što manje skupljanja. U praksi obično je teško obezbediti da tekstilni materijal u izvesnoj meri ne promeni svoje dimenzije, pa u tom pogledu postavlja se jedan dodatni uslov, da skupljanje vlakana bude minimalno i konstantno. Poznato je da je zategnutost pređe u procesu proizvodnje odlučujuća za kasniju veću relaksaciju, tj. za veću promenu dimenzija.

Skupljanje, koje se javlja usled obrade u prisustvu aktivnih agenasa i naknadnog sušenja, vezuje se za relaksaciju pređe, vlakana, strukturu pletenine, sirovinski sastav, ali i za površinske promene i pojave.

Generalno, promena dimenzija ili skupljanje u konkretnom slučaju, posledica je termodinamičke netastabilnosti PES vlakana u pletenini pod uticajem toplote i mokre obrade aktivnim agensima, bez obzira na površinske promene i delimični gubitak mase. Prema tabeli 6, skupljanje je najizraženije kod obrade čistim rastvaračima i alkoksidima (od 3% do 3,5%) i najmanje pod dejstvom alkalnih vodenih rastvora (od 2,5% do 3%).

Kada se radi o ostalim parametrima koji definišu kvalitet tekstilnog proizvoda, onda otpornost tekstilnih površina prema pucanju ili prskanju pod dejstvom sile probijanja ima veliki značaj. U tabeli 6 prikazani su rezultati ove karakteristike prema različitim prethodnim ultrazvučnim obradama PES pletenine. Sve obrade daju lošije vrednosti za silu prskanja u oba pravca, a najveće smanjenje ovog svojstva je primećeno kod obrade alkoksidima, zatim vodenim rastvorima alkalija i na kraju kod obrade čistim alkoholima. U nekim slučajevima, pad otpornosti na pucanje dostiže maksimum od 13,8% (*KOH-Butanol* i *KOH-Pentanol*), dok u najboljem slučaju taj pad nije veći od 5,2% (*Pentanol* i *Oktanol*). Maksimum se pojašnjava lakšim klizanjem kuglice i slabijim otporom pređe, kod probijanja pletenine, koja je prethodno modifikovana alkoksidima i načeta alkalijama. Viši alkoholi su olakšali put kuglici za proboj, uz dodatnu pomoć površinskog oštećenja uslovljenog prisustvom alkalije. U slučaju najmanjeg pada otpornosti na pucanje, objašnjenje se nalazi u činjenici da viši alkoholi daju pletenini veću gustinu usled skupljanja (bubrenja) i najmanja površinska oštećenja s obzirom da nema alkalija, čime se stvara veći otpor naprezanju na probijanje od strane pletene strukture.

Ako se otpornost prema pucanju poveže sa gubitkom mase usled obrade, može se konstatovati da su ova dva parametra direktno proporcionalna.

Površinske promene, mikropore, pukotine i ostale pojave koje su urezane u vlakno, služe kao tačke fokusiranja naprezanja kada su vlakna izložena delovanju sile na probijanje, i te tačke verovatno postaju centri širenja deformacija, tj. pucanja. Promena od glatke, veoma reflektujuće površine vlakna originalnog poliestarskog vlakna do hrapave površine stanjenog vlakna usled obrade aktivnim agensima, uslovljava odgovarajući odgovor otpornosti na pucanje - probijanje.

Parametar debljine, ima najmanju standardnu grešku (0,011) i najuži raspon intervala poverenja ($\pm 0,02$), što znači najbolji i najhomogeniji rezultat aritmetičke sredine uzorka, koji može da reprezentuje osnovni skup ovog parametra.

Skupljanje u pravcu redova i nizova, ima za skoro devet puta veću vrednost standardne greške (0,092 i 0,093) od prethodno spomenutog parametra, širi interval poverenja ($\pm 0,18$) i time manju reprezentativnost. Otpornost prema pucanju ima daleko najveću vrednost standardne greške (1,63), koji je preko 148× veći od najmanje standardne greške, kao i najveći interval poverenja ($\pm 3,19$), pokazujući heterogenost i najmanju preciznost.

Tabela 7 sadrži rezultate za stepen iscrpljenja dve boje prema različitim postupcima bojenja prethodno modifikovanih uzoraka PES pletenine uz dejstvo ultrazvučnih talasa. U zavisnosti od prisustva eko–kerijera, temperature bojenja, prisustva ultrazvuka ili načina prethodne obrade pletenine, dobijeni su rezultati za koje se generalno može reći da u svim slučajevima bojenja daju veći stepen iscrpljenja od onoga koji se dobija kod bojenja nemodifikovanog uzorka. Veće iscrpljenje znači manje boje u rastvoru, a više u vlaknu poliestarske pletenine.

Treba istaći da su provereni uticaji više, tzv. eko–kerijera, vanilina, kofeina i lecitina u istraživanju, i utvrđeno da svi daju dobre rezultate, vanilin nešto bolje, pa je ovaj agens sa funkcijom eko–kerijera korišćen u daljoj analizi rezultata.

Molekulska struktura vanilina je slična onoj kod tradicionalnih kerijera. Prirodni vanilin je veoma skup i uglavnom se zamenjuje sintetičkim vanilinom za upotrebu u industriji hrane, farmaceutskih preparata i kozmetike, s obzirom da pokazuje antioksidativno, antimikrobno, antiinflamatorno i antimutageno svojstva [139]. Za konkretni slučaj vodenih rastvora, korišćen je sintetički vanilin, slabije rastvoran u vodi.

Povećana količina iscrpljene boje zabeležena je kada se koristi vanilin u neutralnoj banji bez mravlje kiseline, kvalifikuje ovo jedinjenje kao potencijalni kerijer za bojenje poliestra. Istraživanje je pokazalo da je, kod bojenja u korišćenim uslovima (2% rastvora boje), stepen iscrpljenja bio veći sa vanilinom nego komercijalnim kerijerom na 100 °C (za 7%).

Objašnjenje se nalazi u hemijskoj strukturi vanilina, veličini hidrofilnih (polarne grupe) i hidrofobnih (aromatični lanac) delova i njegove rastvorljivosti u vodi. U zavisnosti od toga, vanilin može stvoriti odgovarajuću interakciju sa molekulom boje. Takođe, hidrofilni deo vanilina privlači molekule vode, pa, kada je vanilin apsorbovan vlaknom, nosi sa sobom određenu količinu vode u vlakno, što dozvoljava i ulaz veće količine boje. Vanilin se adsorbuje od strane vlakna na način, koji je uporediv sa disperznom bojom.

Tabela 7 Stepen iscrpljenja boja na (ne)modifikovanu PES pleteninu (2% boje)

Oznaka predobrade (Aktivni agensi)	Stepen iscrpljenja (%)							
	<i>B-100</i>		<i>B-UZ-80</i>		<i>B-EKOKER-100</i>		<i>B-EKOKER-UZ-80</i>	
	¹ DR60	² DY54	³ DR60	⁴ DY54	⁵ DR60	⁶ DY54	⁷ DR60	⁸ DY54
-	59	60	62	65	63	66	62	63
<i>KOH-H₂O</i>	66	67	75	78	75	79	73	76
<i>NaOH-H₂O</i>	67	68	75	77	76	79	73	75
<i>Ca(OH)₂-H₂O</i>	67	69	74	76	74	78	72	74
<i>Butanol</i>	67	69	76	79	77	80	73	76
<i>Pentanol</i>	67	68	78	80	79	80	74	75
<i>Oktanol</i>	68	70	79	80	80	81	74	77
<i>KOH-Butanol</i>	69	71	79	79	80	82	76	78
<i>KOH-Pentanol</i>	70	71	80	82	81	83	77	79
<i>KOH-Oktanol</i>	70	72	81	83	82	84	77	80

¹ S_g ima maksimalnu vrednost **0,93%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,93 = \pm 1,82\%$.
² S_g ima maksimalnu vrednost **0,71%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,71 = \pm 1,39\%$.
³ S_g ima maksimalnu vrednost **0,80%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,80 = \pm 1,57\%$.
⁴ S_g ima maksimalnu vrednost **0,71%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,71 = \pm 1,39\%$.
⁵ S_g ima maksimalnu vrednost **0,58%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,58 = \pm 1,14\%$.
⁶ S_g ima maksimalnu vrednost **0,71%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,71 = \pm 1,39\%$.
⁷ S_g ima maksimalnu vrednost **0,93%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,93 = \pm 1,82\%$.
⁸ S_g ima maksimalnu vrednost **0,93%**. Interval pouzdanosti (95%) = $\pm 1,96 \times 0,93 = \pm 1,82\%$.

Postoje nekoliko vrste interakcija između poliestra i vanilina:

- (a) London disperzione sile koje su povezane sa nepolarnim alifatičnim grupama poliestra;
- (b) dipol–dipol sile između polarizovanih karboksilnih grupa poliestra i karbonilne grupe u molekulu kerijera;
- (c) vodonične veze između OH grupa kerijera i negativnih pozicija u vlaknima, i na kraju;
- (d) π – π interakcije između aromatičnih prstena prisutnih u vanilinu i u vlaknu.

Molekuli vanilina su manje molekulske mase od disperzne boje, pa lakše i brže prodiru u amorfnu oblast vlakana, obezbeđujući difundovanje molekula boje u stvorene nove prostore posle bubrenja.

Bojenje označeno kao *B-EKOKER-100* i *B-UZ-80*, koje se izvodi na 100 °C i 80 °C, respektivno, ima najveći stepen iscrpljenja obe disperzne boje, crvene i žute boje. Slede, bojenje sa oznakom *B-EKOKER-UZ-80* koje se izvodi na 80 °C, i bojenje oznake *B-100* na 100 °C. Dobijene vrednosti su pokazale da zajedničko delovanje ultrazvuka i eko–kerijera u banji za bojenje (procedura *B-EKOKER-UZ-80*) dovodi do slabijih rezultata u odnosu na one koji se postižu pojedinačnim prisustvom tokom bojenja.

Uticao temperature je evidentan, ali izgleda da je uticaj ultrazvučnih talasa veći, s obzirom da bojenje na 80 °C uz korišćenje ultrazvuka daje skoro identične rezultate iscrpljenja od sličnog bojenja na višoj temperaturi (100 °C) bez sonifikacije, ali uz eko–kerijer.

Žuta disperzna boja se nešto više iscrpljuje iz banje za bojenje, bez obzira na način bojenja, temperaturu ili prisustvo ultrazvuka, što se povezuje sa manjom molskom masom ove boje u odnosu na crvenu disperznu boju. Treba uzeti u obzir i činjenicu da su procedure bojenja *B-100* i *B-EKOKER-100* izvedene uz neprekidno mehaničko mešanje, dok se postupci *B-UZ-80* i *B-EKOKER-UZ-80* odigravaju bez fizičkog mešanja, u ovim slučajevima tu ulogu imaju ultrazvučni talasi i kavitacija.

Doprinos ultrazvuka na iscrpljenje boja, tj. na sam proces bojenja, objašnjava se pojavama: disperzija (razdvajanje većih čestica boje na manje čestice, s obzirom da molekule boje imaju tendenciju da formiraju agregate), degazacija (ekspulzija rastvorenog ili zarobljenog vazduha iz kapilara u tekstu), difuzija (kretanje molekula boje u unutrašnjost tekstila i vlakana) i jaka agitacija (mešanje) rastvora boje.

Za analizu procesa bojenja PES vlakana veoma je bitna temperatura ostakljivanja, koja je kod poliestra obično između 67 °C - 80 °C [140]. Uzimajući ovo u obzir, bojenje modifikovane PES pletenine uz ultrazvuk izvedeno na gornjoj granici tog prelaza, tj. na 80 °C (zbog tehničkih nemogućnosti rada na višoj temperaturi), bilo je dovoljno za lakše bojenje i više iscrpljenja boje od strane PES vlakana, odnosno, doprinos ovog dodatnog izvora energije, mogao je da nadomesti uticaj niže temperature.

Činjenica je da ultrazvuk menja strukturu površine vlakana u pravcu povećanja plastičnosti i istovremeno smanjuje aglomeraciju molekula boje dozvoljavajući da više pojedinačnih molekula disperzne boje bude prisutno u vodi u poređenju sa bojenjem na 100 °C, bez ultrazvuka.

Poznato je da povišenje temperature utiče na povećanje vibracije molekula, kako u polimernom lancu vlakna, tako i same boje, što znatno olakšava difuziju boje u vlaknu [141]. Primenjeni ultrazvuk je, prema efektima koje proizvodi na PES vlaknu, kompenzovao uticaj visoke temperature bojenja (100 °C). Zavisno od strukture, izolovana PES vlakna mogu biti značajno osetljiva ili neosetljiva na promenu temperature rastvora za bojenje [142].

Tokom bojenja, ultrazvučna kavitacija je delom iskorišćena kao sredstvo za koncentrisanje difuzne energije zvuka u jedinstvene intenzivne lokalizovane vruće tačke sa visokim pritiscima, koje mogu modifikovati površinu poliestarskih vlakana i značajno uticati na sorpciju boje. Pri delovanju ultrazvuka, molekuli vode se razdvajaju na vodonične i hidroksilne radikale. Hidroksilacija tereftalata može biti podstaknuta OH radikalima [143], formirajući funkcionalne grupe na površini poliestra, koje poboljšavaju sorpciju boje.

Izgleda da se fizički aspekt ultrazvuka ogleda kroz formiranje izvesne hrapavosti na površini vlakana, odnosno, mikrokonvekcija izazvana kavitacionim mehurićem može da stvori površinsku eroziju. Postoje šanse da visoka temperatura i pritisak, koji se stvaraju pod ultrazvukom, dovode do lokalnog topljenja vlakana na kontaktnim mestima, pa i do cepanja polimera, kidanja veza i drugih hemijskih reakcija. Drugim rečima, kolaps mehurića u blizini površine, što se naziva „mikromlaziranje“, dovodi do mehaničkog ili fizičkog oštećenja podloge, uništava granične slojeve i poboljšava prenos toplote i mase [97].

Homogenija merenja srednjih vrednosti, a time i najmanje vrednosti standardnih greški registrovani su za stepen iscrpljenja kod postupaka *B-100*, žutom bojom (0,71), *B-UZ-80*, žutom bojom (0,71) i *B-EKOKER-100*, crvenom i žutom bojom (0,58 i 0,71).

Heterogenost, a time i veće vrednosti standardnih greški, primećeni su za stepen iscrpljenja kod postupaka *B-100*, crvenom bojom (0,93), *B-UZ-80*, crvenom bojom (0,80) i *B-EKOKER-UZ-80*, crvenom i žutom bojom (po 0,93).

Bojenje nemodifikovanog poliestra u prisustvu komercijalnih kerijera na 100 °C, oznake *B-SIR-KER-100*, kao i bojenje nemodifikovanog poliestra bez kerijera na 120 °C, oznake *B-SIR-120*, uzrokovalo je tokom bojenja nešto slabije iscrpljenje obe boje, 6% - 10% u poređenju sa bojenjem modifikovanih uzoraka poliestra prema novim procedurama.

12. Karakterizacija morfologije površine i strukture vlakana iz poliestarske pletenine

Za karakterizaciju morfologije površine i strukture poliestra posle različitih prethodnih obrada, korišćene su skenirajuća elektronska mikroskopija, merenje elektrokinetičkog potencijala i ugla kvašenja, UV–VIS spektroskopija, Ramanska spektroskopija, infracrvena spektroskopija, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija i rendgenska difrakcija.

12.1 Mikroskopska analiza

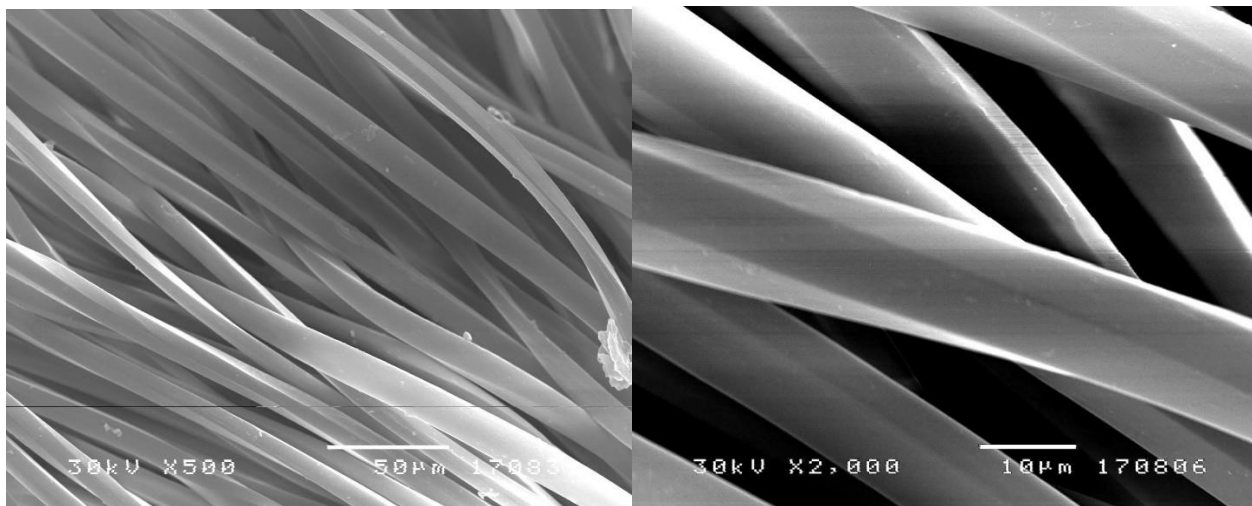
Promene u morfologiji površine PES vlakana iz pletenine praćene su uz pomoć skenirajuće elektronske mikroskopije. SEM mikrografi PES vlakana, pre i posle obrade, prikazani su na slikama 21 - 24, uvećanja su 500 i 2000 \times u svim slučajevima.

Površina originalnih PES vlakana (sl. 21) bila je glatka, što je očekivano s obzirom da nemodifikovana poliestarska pletenina nije prošla nikakvu ozbiljniju hemijsku ili mehaničku obradu.

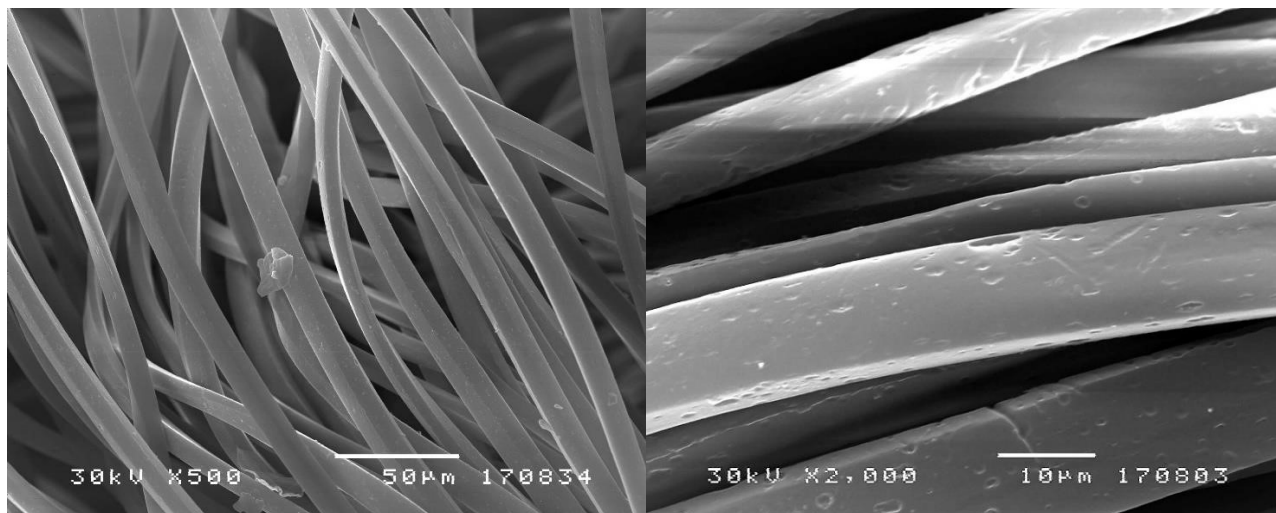
Sa druge strane, ako se pogleda izgled mikrografa modifikovanih PES vlakana (sl. 22 - 24), primećuju se promene u morfologiji površine u vidu pojava ljuštenja, raslojavanja, pukotina, pora i sl., što se povezuje sa udruženim delovanjem alkalija i alkohola sa ultrazvučnom agitacijom na površinu poliestarskih vlakana.

Ovo je posebno primetno kod mikrografa na slici 22, u pitanju je modifikacija poliestra vodenim rastvorom kalijum–hidroksida, gde su vidljive pore i udubljenja na površini. Takođe, slične, ali nešto manje izražene promene u morfologiji površine vlakana primećene su kod mikrografa na slici 24, gde je u modifikaciji učestvovao alkalno – alkoholni rastvor i ultrazvuk.

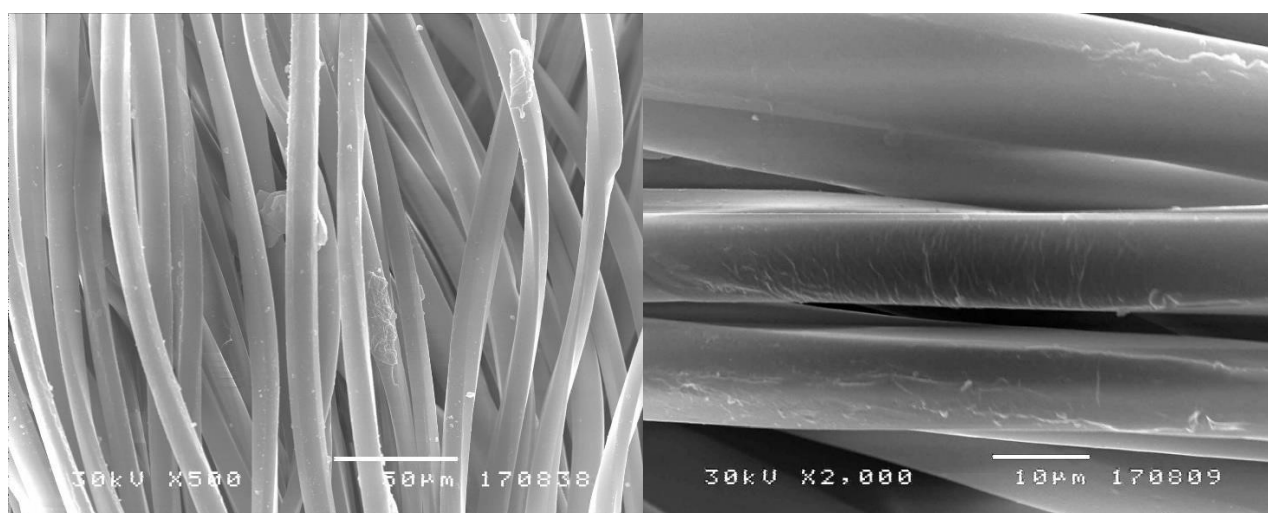
Slika 23 sa svojim mikrografima vlakana ističe pojavu delimičnog površinskog raslojavanja koje je prisutno po celoj zapremini poliestarskih vlakana, pod uticajem višeg alkohola i ultrazvuka.



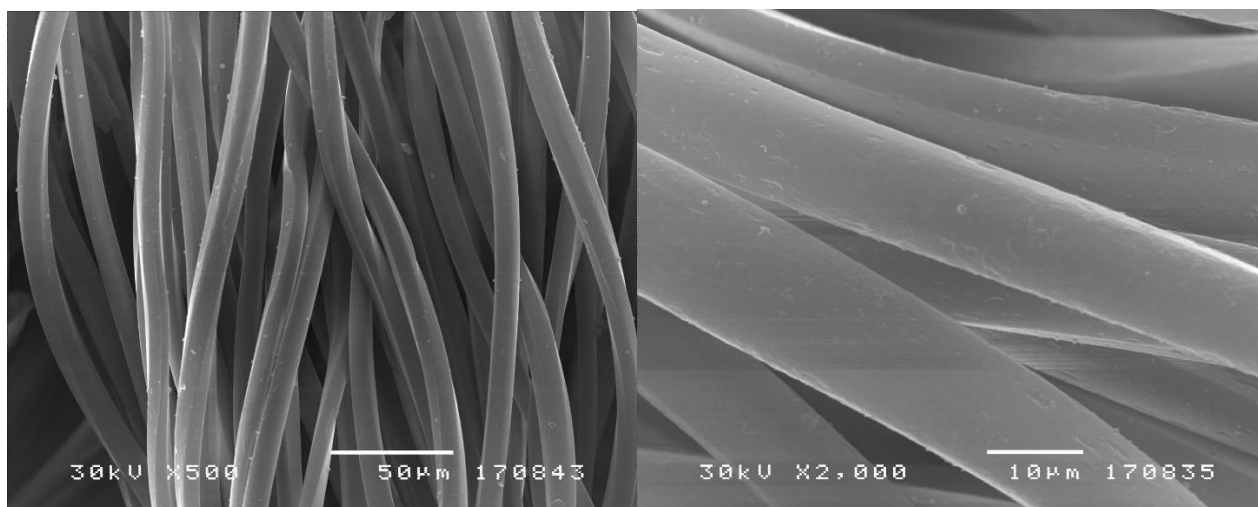
Slika 21 Mikrograf uzorka nemodifikovanih PES vlakana



Slika 22 Mikrograf uzorka PES vlakana modificiranih obradom *KOH-H₂O*



Slika 23 Mikrograf uzorka PES vlakana modificiranih obradom *Oktanol*



Slika 24 Mikrograf uzorka PES vlakana modificiranih obradom *KOH-Oktanol*

12.2 Ramanska analiza

Jedna od najvažnijih karakteristika PET-a je unutrašnja viskoznost, svojstvo koje zavisi od dužine polimernih lanca. Ovo svojstvo se kontroliše tokom proizvodnog procesa, ali će se promeniti tokom prerade i recikliranja. Ramanska mikrospektroskopija je iskorišćena za razumevanje strukturne modifikacije pojedinačnih vlakna u sklopu pletenine, prethodno modifikovana procedurama *KOH-Oktanol* i *Oktanol*.

Dve vrste parametara utiču na Ramansko obeležje: (1) oni koji deluju na „mehaniku“ vibracija, kao što su atomska masa, jačina veze ili geometrija sistema, koja određuje položaj traka (vlastite frekvencije vibracija materije) i (2) one koje deluju na „prenos naelektrisanja“, što utiče na intenzitet traka [144].

Pomeranje položaja i promena oblika traka u Ramanskim spektrima mogu dati korisne informacije o strukturnim promenama i raspodeli napona na molekulima poliestra.

U spektrima (sl. 25) su registrovane sledeće intenzivnije trake:

- $\nu(\text{C}=\text{O})$ na 1725 cm^{-1} ;
- $\nu(\text{C}_1-\text{C}_4)$ (8a Wilsonova notacija) u prstenu na 1613 cm^{-1} .

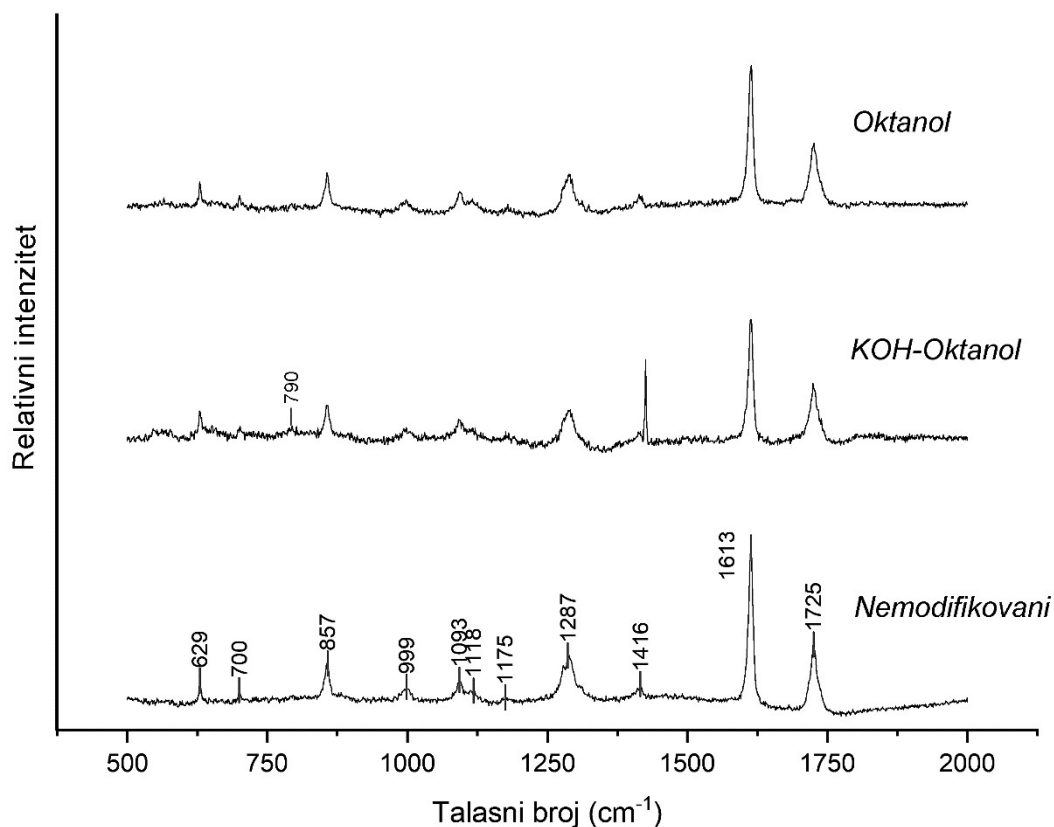
Prisutne su i sledeće trake:

- $\delta(\text{C}-\text{CH})$ i $\delta(\text{O}-\text{CH})$ na 1416 cm^{-1} (posebno izražen kod uzorka *KOH-Oktanol*);
- $\nu(\text{CO}-\text{O})$ na 1287 cm^{-1} ;
- $\nu(\text{C}-\text{C})$ iz prstena i $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ na 1175 cm^{-1} ;
- estarska $\nu(\text{CO}-\text{O})$ i $\nu(\text{C}-\text{C})$ iz etilen-glikola na 1118 cm^{-1} ;
- $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$ i $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ iz etilen-glikola na 1093 cm^{-1} ;
- $\nu(\text{O}-\text{CH}_2)$ i $\nu(\text{C}-\text{C})$ iz etilen-glikola (trans) na 999 cm^{-1} ;
- $\nu(\text{O}-\text{CH}_2)$ i $\nu(\text{C}-\text{C})$ iz etilen-glikola (gauche konformacija) na 857 cm^{-1} ;
- $\nu(\text{C}=\text{O})$ i uvrtnje prstena na oko 790 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ iz prstena na oko 700 cm^{-1} .

Spektri analiziranih uzoraka su veoma slični. Trake, koje potiču od valentnih $\nu(\text{C}=\text{O})$ i $\nu(\text{C}_1-\text{C}_4)$ vibracija (1725 cm^{-1} i 1613 cm^{-1} , respektivno), nalaze se na istoj poziciji i sličnog su intenziteta, što ukazuje da nema većih promena u strukturi poliestra tokom modifikacije.

U oblasti 1416 cm^{-1} , u spektru *KOH-Oktanol* uzorka prisutna je intenzivna traka koja potiče od deformacionih $\delta(\text{C}-\text{CH})$ i $\delta(\text{O}-\text{CH})$ vibracija, a koja se u spektrima nemodifikovanog i *Oktanol* uzorka javlja u vidu prevoja. Istovremeno, kod svih modifikovanih uzoraka poliestra dolazi do relativnog smanjenja intenziteta trake na $\sim 999\text{ cm}^{-1}$, koja potiče od valentnih $\nu(\text{O}-\text{CH}_2)$ i $\nu(\text{C}-\text{C})$ iz etilen-glikola. U spektru *KOH-Oktanol* uzorka uočava se i blagi prevoj na $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ (odsutan kod ostalih uzoraka) za koji se može pretpostaviti da je posledica uvrtnja prstena nastalog obradom uzorka.

Generalno, obrađeni uzorci su pretrpeli manje strukturne promene usled delovanja hemikalija za modifikaciju, što se potvrđuje u promeni intenziteta ili pojavi slabo izraženih traka u poređenju sa nemodifikovanim uzorkom. Na osnovu Ramanskih spektara može se konstatovati, *KOH-Oktanol* uzorak trpi najveće promene prilikom obrade.



Slika 25 Ramanski spektri nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka vlakana iz PES pletenine

12.3 FTIR analiza

Na slici 26 dati su uporedni spektri modifikovanog i nemodifikovanog poliestarskog vlakna iz pletenine na osnovu kojih se može primetiti pojava strukturnih transformacija, preko promene intenziteta i položaja trake funkcionalnih grupa, pomeranja ka višim ili nižim talasnim dužinama, pojave nove ili gubitka postojeće trake. Prema spektralnim linijama, uočava se da praktično ne postoje neke veće promene, položaj i veličina traka su u velikoj meri identični uz minimalna variranja. Nešto izraženije promene registrovane su kod uzorka oznake *KOH-Oktanol*.

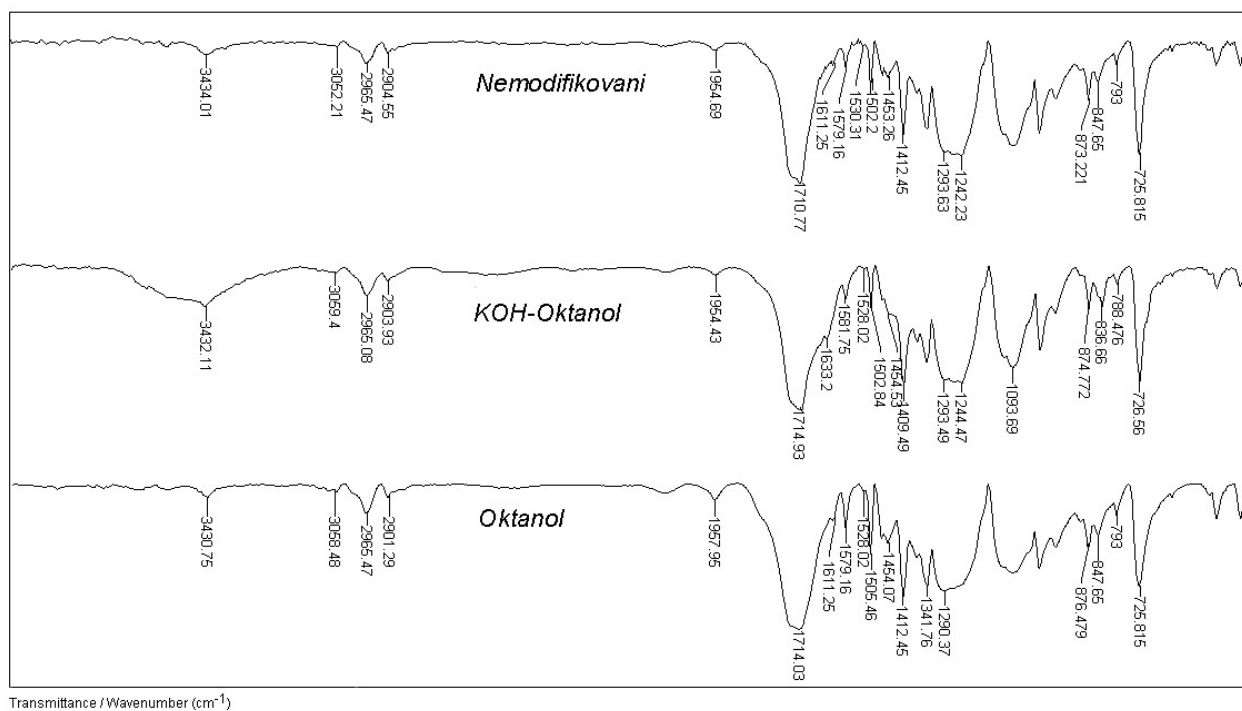
Za polietilen–tereftalat je karakteristično da u svojoj strukturi ima estarske veze, aromatični prsten i alifatični deo. Slabe valentne $\nu(\text{C-H})$, deformacione $\delta(\text{C-H})$ i deformacione van ravni $\delta(\text{C-C})$ vibracije, koje potiču od benzenovih prstenova u nemodifikovanom poliestru, pojavljuju se na 2965 cm^{-1} , 725 cm^{-1} i 873 cm^{-1} , respektivno.

Trake na 3434 cm^{-1} i 1093 cm^{-1} potiču od valentne vibracije $\nu(\text{OH})$ i deformacione $\delta(\text{OH})$ vibracije van ravni, terminalne karboksilne grupe [145]. Intenzitet i širina trake ukazuju da je hidrosilna grupa vezana intermolekulskom vodoničnom vezana za karbonilnu grupu u poliestarskim lancima. Pik slabog intenziteta, koji se može uočiti na 1954 cm^{-1} u poliestru, pripisuje se anhidridnim grupama.

Estarske veze za PET karakterišu intenzivne valentne $\nu(\text{C=O})$ vibracije na 1710 cm^{-1} . Kuplovanje između dve ekvivalentne C–O veze karboksilatnog anjona, vidljivo je trakom koja se nalazi na 1579 cm^{-1} .

Kao što se može videti na slici 26, posle obrade *KOH-Oktanol* i *Oktanolom*, došlo je do neznatnog hipsohromnog pomeranja traka koje potiču od valentne vibracije $\nu(\text{OH})$ za $\Delta=2\text{ cm}^{-1}$ i $\Delta=4\text{ cm}^{-1}$, respektivno. Intenzitet trake, koja potiče od anhidridnih grupa na 1954 cm^{-1} i 1957 cm^{-1} , se povećao, a traka na 1710 cm^{-1} je pomerenjena blago batohromno za $\Delta=4\text{ cm}^{-1}$ kod oba uzorka.

Primećeno je da se kod modifikovanih uzoraka intenzitet frekvencija opsega na 2903 cm^{-1} , 2901 cm^{-1} , 1528 cm^{-1} i 1528 cm^{-1} smanjio kao rezultat smanjenja $\nu(\text{C-H})$ vibracije istezanja benzenovog prstena i skeletne vibracije aromatičnih sistema u poliestarskim lancima posle obrade. Takođe, FTIR spektri uzoraka obrađenih *KOH-Oktanol* (*Oktanol*) sadrže i nešto šire trake na 726 cm^{-1} i 725 cm^{-1} , što se pripisuje deformacionim $\delta(\text{C-H})$ vibracijama savijanja benzenovih prstenova u poliestru na obrađenim uzorcima poliestra.



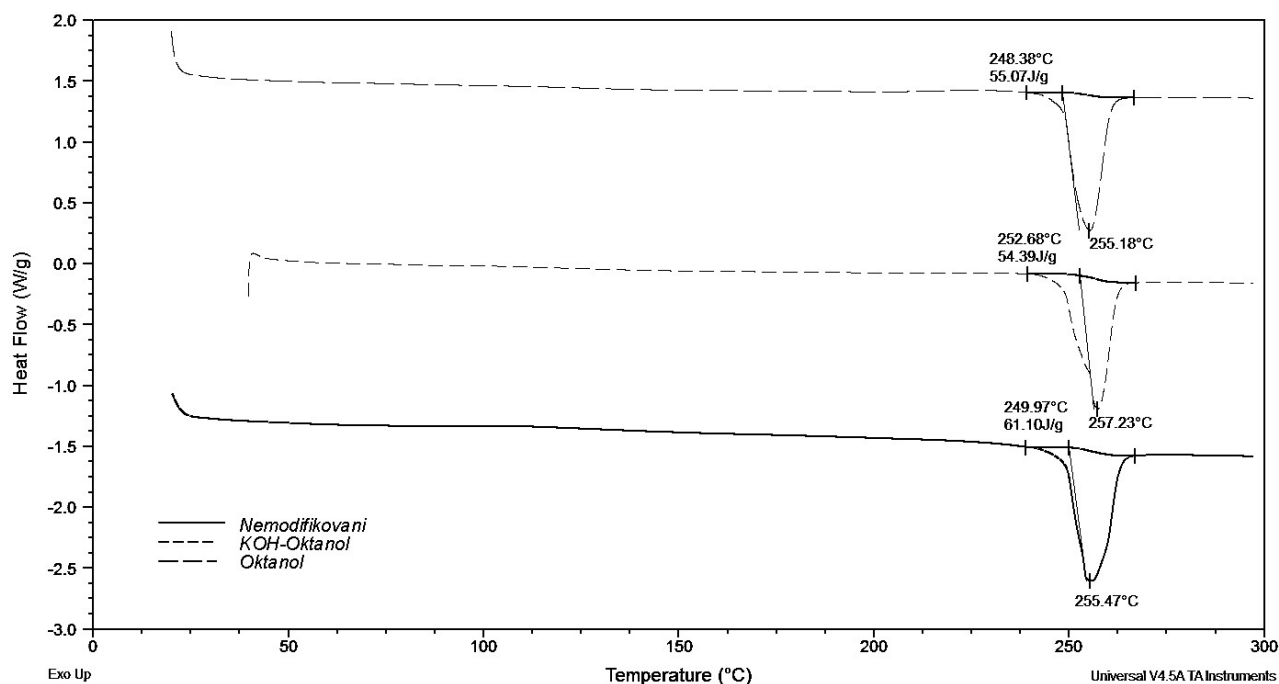
Slika 26 FTIR spektri nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka vlakana iz PES pletenine

12.4 DSC analiza

DSC je analitička metoda koja prati protok toplote kao rezultat faznih prelaza, tj. staklastog prelaza (ili preciznije – prelaska u staklasto stanje), kristalizacije, oksidacije i topljenja u funkciji vremena i temperature i pruža informacije o endotermnom (apsorpcija toplote) i egzotermnom (oslobađanje toplote) procesu tokom ovih prelaza.

Prema slici 27 i tabeli 8, krive dijagrama i kvantitativni rezultati modifikovanih uzoraka dosta podsećaju na nemodifikovani uzorak poliestra. Promene su uglavnom na makro nivou, nije narušena struktura uzorka, odnosno, pokazano je da je orijentacija makromolekulskih lanaca nešto drugačija zbog modifikacije vodenom- i alkoholno-alkalnim rastvorima. Ove male razlike se mogu dovesti u vezu sa prodorom rastvarača i hidrolizata u strukturu vlakana, što je praćeno delimičnim narušavanjem unutrašnje strukture.

Hemijska struktura nije narušena, jer su krive na DSC dijagramu veoma slične (potvrđuje se rezultatima FTIR-a). Temperature topljenja su približne, entalpije (toplota topljenja) takođe, čime se zaključuje da modifikacija ima blagi uticaj na mikroskopsku strukturu poliestra bez nepovoljnog uticaja na vlakno. Stepenn kristaliničnosti je nešto manji posle modifikacije poliestra, što se dovodi u vezu sa udruženim uticajem modifikatora i toplote na kristalna područja, „omekšavanje“. Modifikacija poliestra sa kalijum-hidroksidom uzrokuje nešto veću reorganizaciju strukture, što se zaključuje iz najniže kristaliničnosti (38,85%).



Slika 27 DSC dijagram nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka vlakana iz PES pletenine

Tabela 8 DSC parametri uzoraka PES vlakana

Vrsta predobrade	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	%Kristaliničnosti
-	255,47	61,10	43,64
<i>Oktanoli</i>	255,18	55,07	39,33
<i>KOH-Oktanoli</i>	257,23	54,39	38,85

Sa porastom temperature, dostiže se temperaturu topljenja (T_m), kada lanci počinju da se kreću nasumično i slobodno (visoko pokretni). Kada se kristali polimera tope, apsorbuju toplotu, ovaj dodatni toplotni tok tokom topljenja pokazuje maksimum (endotermni vrh) u DSC signalu (sl. 27).

Poznato je da kraći lanci imaju više slobodnih krajeva po jedinici zapremine u poređenju sa dugim lancima. Ovi krajevi lanca mogu se slobodnije kretati od segmenata u centru lanca generišući više slobodne zapremine. Što su kraći lanci, to je manji broj preplitanja koji sprečava ili odlaže relaksaciju molekula. Štaviše, kraći lanci imaju manju masu, pa bi količina apsorbovane energije za relaksaciju bila manja, što rezultira ranijom relaksacijom tih lanaca na nižoj temperaturi (niža temperatura za prelazak iz staklastog u gumoliko stanje), tj. nižoj T_g [146].

Na osnovu pomenutih rezultata, može se pretpostaviti da mehanizam difuzije boje u poliestarskim vlaknima obrađenim višim alkoholima ne prati porozni matriks model (model matrice), uprkos prisustvu šupljina koje su, najverovatnije, nastale kao posledica obrade rastvaračima.

Mehanizam difuzije je identičan onome koji se javlja kod nemodifikovanih poliestarskih vlakana iznad temperature ostakljivanja, a što predstavlja model slobodne zapremine. Povećanje iscrpljenja boje posle obrade rastvaračima može se pripisati povećanju mobilnosti polimernih segmenata u amornim oblastima PES vlakana, usled delovanja rastvarača.

Pokretljivost polimernih segmenata dostiže maksimum na temperaturi ostakljivanja, dok promene u kristaliničnosti i orijentaciji polimerne strukture, svakako utiču na pokretljivost polimernih segmenata. Do izražaja može doći i efekat veličine kristalita na pokretljivost segmenata u nekristaliničnim područjima. Smatra se da bi se mali kristaliti ponašali kao poprečne veze i ometali kretanje ovih segmenata, dok bi veći kristaliti, verovatno manji po broju, omogućili nekristalnim segmentima veću pokretljivost.

12.5 XRD analiza

Difrakcija X-zraka (XRD) je pogodna metoda za proučavanje delimično kristalnih materijala, pa je iskorišćena za procenu uticaja predobrade na kristalnost poliestarskih uzoraka. Eksploatacija poliestra na bazi polietilen–tereftalata, kao polimernog materijala, obično uključuje mehaničku deformaciju na povišenim temperaturama blizu temperature ostakljivanja. Takva obrada može imati velike efekte na stepen orijentacije i kristaliničnost polimera, a time i na fizička svojstva materijala. Informacije, koje se mogu dobiti ovom tehnikom, su od fundamentalnog značaja za razumevanje procesa kristalizacije izazvane deformacijom, koji se dešava kada su polimeri, kao što je poliestar, orijentisani blizu svoje T_g i o kojima je do sada bilo vrlo malo informacija [147].

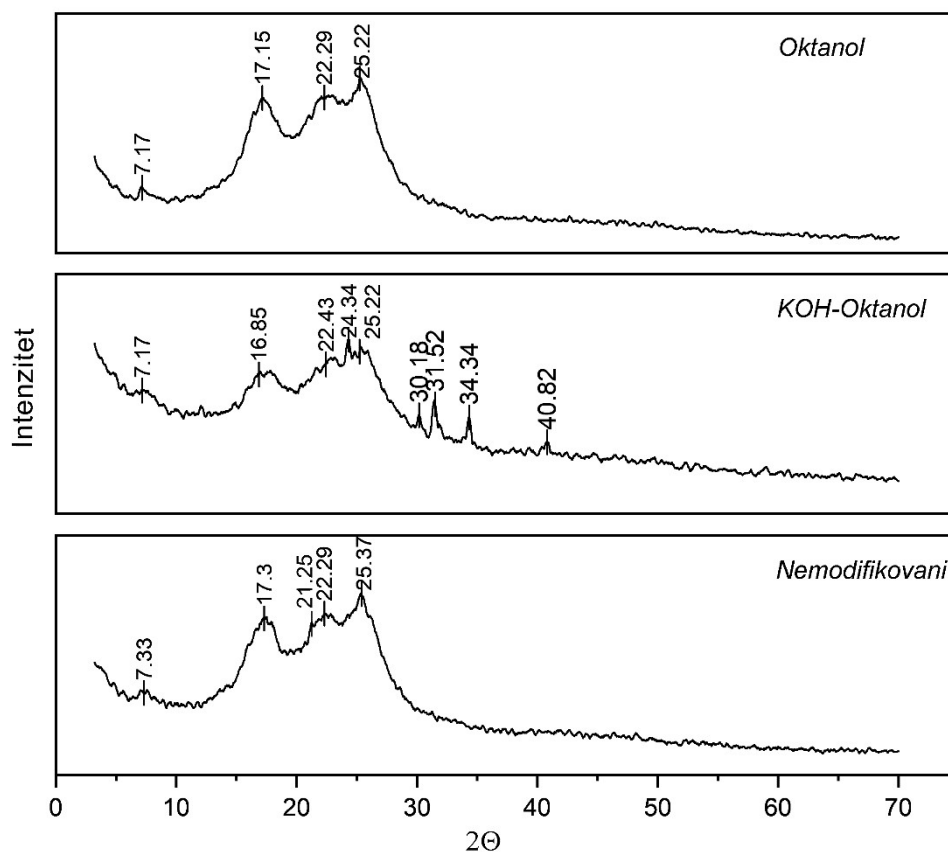
Slika 28 prikazuje XRD grafike nemodifikovanog i modifikovanih poliestarskih vlakana prethodno obrađenih različitim postupcima. Difrakcioni pikovi na 2θ stepeni: $(0\bar{1}1) = 7,33^\circ$, $(010) = 17,30^\circ$, $(\bar{1}11) = 21,25^\circ$, $(110) = 22,29^\circ$, $(100) = 25,37^\circ$ su u skladu sa literaturnim podacima, kojima je potvrđena kristalna struktura poliestra [183, 184]. Pokazalo se da se slični difrakcioni pikovi javljaju i u uzorcima koji su prethodno obrađeni fizičko – hemijskim postupcima. Tačnije, pikovi koji odgovaraju nemodifikovanom poliustru na 2θ mogu se detektovati u uzorcima koji su modifikovani, što je i očekivano, s obzirom da se poliestar ne rastvara ni u jednom od modifikatora.

Pomeranje pika u levo ili u desno, tj. ka manjem ili većem 2θ , odnosno, povećanje širine pika, posledica je smanjenja veličine kristalita, a povećanje amornog regiona usled kidanja molekulskog lanca poliestara izazvanog napadima OH anjona tokom alkoholno – alkalne hidrolize. Hidroliza poliestra alkalijom u alkoholu dovodi do delimičnog narušavanja kristalne strukture u uzorku, što se jasno uočava smanjenjem intenziteta svih pikova karakterističnim za PES kristale. Ovo je očekivano s obzirom na osetljivost i sklonost ka hidrolizi estarskih veza u uzorcima poliestra na prisustvo jakih baza, u ovom slučaju kalijum–hidroksida.

Poznato je da se triklinična struktura kristala obično prepoznaje po četiri karakteristična pika refleksije od ravni (110), ($\bar{1}$ 10), (100) i ($\bar{1}$ 05) za uglove $2\theta = 17,5^\circ$, $22,5^\circ$, $25,6^\circ$ i $42,65^\circ$ [148]. Ova poslednja refleksija na $42,65^\circ$ izostaje kod konkretnih uzoraka, što pretpostavlja da kristalna struktura korišćenog poliestarskog vlakna nije u potpunosti i jedino triklinična ili se radi o relativno nesavršenoj kristalnoj strukturi u vlaknu. Promene u visini ili širini pikova difrakcije rendgenskih zraka može se pripisati efektima veličine kristala i deformacije.

Unutrašnja struktura polimera, pa i kristalna, može se promeniti pod uticajem organskih rastvarača, koji smanjuju površinski napon i stvaraju unutrašnje šupljine, poroznu mrežnu strukturu sa penetrantima, koji se usisavaju u unutrašnjost vlakna. Oštri difrakcijski dubleti uočeni na $2\theta = 30,18^\circ$, $31,52^\circ$, $34,34^\circ$ i $40,82^\circ$, povezani su sa aluminijumskim držačem uzorka, pa ih ne treba uzimati u razmatranje [148, 149].

Jedan od efekata prethodnih obrada bi mogla da bude pojava da se mali kristali spoje u veće kristale, što bi stvorilo šupljine ili praznine u strukturi vlakana. Na ovaj način dolazi do povećanja amorfne zapremina u vlaknu, a samim tim i do pristupačnijih područja za difuziju boje. Kao rezultat prethodne obrade, uočljive su male razlike u položajima vrhova, intenzitetu i difuznim maksimumima u dobijenim XRD graficima, što se može povezati sa izvesnom strukturnom modifikacijom u polimeru, nastalom usled interakcije rastvarača i polimera.



Slika 28 XRD dijagrami originalnog i modifikovanih uzoraka vlakana iz PES pletenine

12.6 Analiza elektrokinetičkog potencijala i kvašenja

Adsorptivnost tekstilnih vlakana, između ostalog, zavisi i od električnih sila. Površina tekstilnih vlakana u neutralnim vodenim rastvorima je negativno naelektrisana zahvaljujući disocijaciji aktivnih grupa samog vlakna, sorpciji određenih molekulskih grupa i jona iz rastvora na površinu, i sl. Određivanje zeta potencijala (ζ) na tekstilnim vlaknima daje važne podatke o karakteru površine vlakna, njegovoj površinskoj modifikaciji, uticaju tenzida, predobradi vlakana, sorpciji boja i apreturinih sredstava, te mehanizmu i efektu pranja [132].

U suštini, negativna vrednost zeta potencijala raste sa kristaliničnošću vlakana, poliestarska vlakna imaju intenzivno negativan potencijal, hidrofobna su i praktično nemaju aktivne grupe [132].

Zavisnost zeta potencijala od pH vrednosti disperzije rastvora elektrolita kod poliestarske pletenine prikazana je na slici 29. Može se uočiti da je u oblasti $\text{pH} = 2 - 3$ supstrat pozitivno naelektrisan, pri čemu se zeta potencijal kreće od 1 mV do 3 mV. Sa povećanjem pH vrednosti zeta potencijal opada i vlakna postaju negativno naelektrisana. Pri pH 10, ζ vrednost varira od -43 mV za nemodifikovanu PES pleteninu do -49 mV za *KOH-Oktanol* i -61 mV za *Oktanol* obrade pletenine. Uzorak pletenine prethodno obrađen alkalijom jedini nema pozitivno naelektrisanje u celoj oblasti pH, što potvrđuje prisustvo visoko jonizovanih funkcionalnih grupa, tj. negativno naelektrisanje potiče od jonizovanih karboksilnih grupa poliestra.

Za površinu kakav je poliestar, kod koga je naelektrisanje nastalo disocijacijom aktivnih grupa sa površine kao što su hidroksilne i karboksilne grupe, izoelektrična tačka predstavlja pH vrednost, pri kojoj je elektrokinetički potencijal jednak nuli. U konkretnom slučaju, kod nemodifikovanog uzorka to je 3, kod uzorka *KOH-Oktanol* izoelektrična tačka je pri pH 2,7, dok je kod uzorka *Oktanol* skoro identična vrednost kao kod nemodifikovanog uzorka PES.

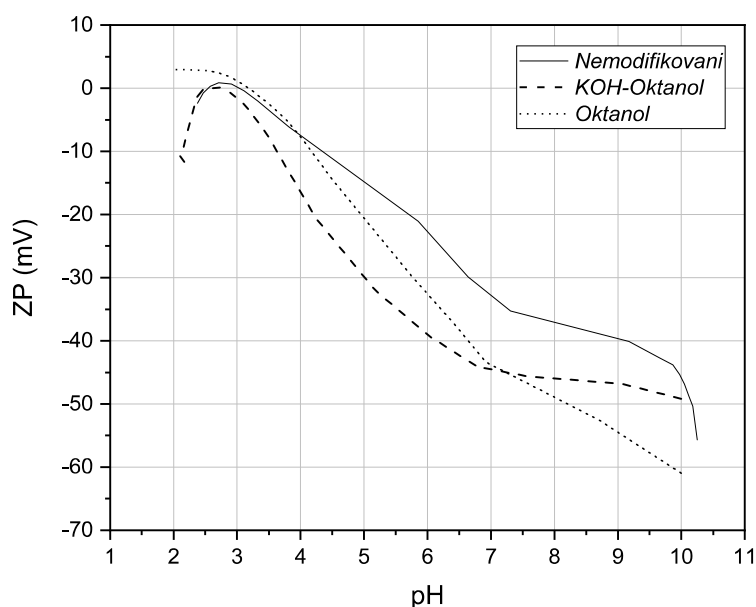
Približno linearan oblik funkcije $\zeta = \zeta(\text{pH})$ nemodifikovanog uzorka PES pletenine u analiziranom pH opsegu tipičan je za nepolarne čvrste površine bez disosovanih površinskih grupa. Dakle, sorpcija jona H_3O^+ i OH^- , koji određuju potencijal, kontroliše formiranje naelektrisanja na površini nemodifikovane PES pletenine.

Pri $\text{pH} < 3$, vrednosti ζ nemodifikovane PES pletenine su uglavnom pozitivne (izuzev kod obrade sa *KOH-Oktanol*) zbog sorpcije jona H_3O^+ iz rastvora na površinu pletenine. Sa povećanjem pH vrednosti, ζ se smanjuje. Pri pH oko 3, nema ni viška negativnih ni pozitivnih naelektrisanja u ravni smicanja, a odgovarajući ζ , odnosno izoelektrična tačka je nula. Pri pH većim od izoelektrične tačke, negativne vrednosti ζ se primećuju zbog preferencijalne sorpcije OH^- iz rastvora.

Vrednosti izoelektričnih tačaka se, za nemodifikovani uzorak pletenine i modifikovane uzorke pletenine, razlikuju (kreću se od pH 2,5 do pH 3,1), što potvrđuje činjenicu da je stanje površine vlakana drugačije, kako po sposobnosti adsorbovanja jonskih vrsta iz rastvora tako i po prisustvu jonskih funkcionalnih grupa. ζ je sve negativnija iznad izoelektrične tačke, smanjuje se da bi dostigla maksimum (pH oko 10), površinsko naelektrisanje PES pletenina je bivalo sve negativnije do maksimalnih vrednosti. Pri baznom pH, ova negativna naelektrisanja potiču uglavnom od kiselih grupa i rezultat su disocijacije karboksilnih grupa PES vlakana. Maksimum krivih znači da su kisele grupe praktično potpuno disosovane.

Bubrenje a onda i poroznost (prethodna obrada, *Oktanol*) povećava aktivnu površinu vlakana, pa je zeta potencijal negativniji, s obzirom da su tada funkcionalne grupe dostupnije na površini vlakna (u rasponu pH od 7,5 do 10). Sa druge strane, oštriji uslovi modifikacije PES pletenine, npr. pomoću prethodne obrade kombinacijom alkalije i alkohola, imaju, pri istim pH vrednostima najviše negativnog površinskog naelektrisanja u opsegu pH od izoelektrične tačke do pH=7,5 (npr. kod obrade *KOH-Oktanol*, pH=5, ζ =-30 mV; kod obrade *Oktanol*, pH=5, ζ =-20 mV; kod nemodifikovanog uzorka, pH=5, ζ =-15 mV). Ovo znači postojanje veće količine karboksilnih grupa na površini vlakana uz istovremeno povećanje njihove dostupnosti, ostvarene rastvorom kalijum-hidroksida u oktanolu.

Sa povećanjem broja karboksilnih funkcionalnih grupa, očekuje se povećanje negativnosti zeta potencijala poliestra, jer disocijacija funkcionalnih grupa u međupovršini voda – pletenina dovodi do formiranja negativno naelektrisanih grupa. Povećanje broja karboksilnih grupa, uočena Ramanskom spektroskopijom, uzrokuje povećanje mogućnosti deprotonacije i, posledično, smanjenje vrednosti pH i zeta potencijala.



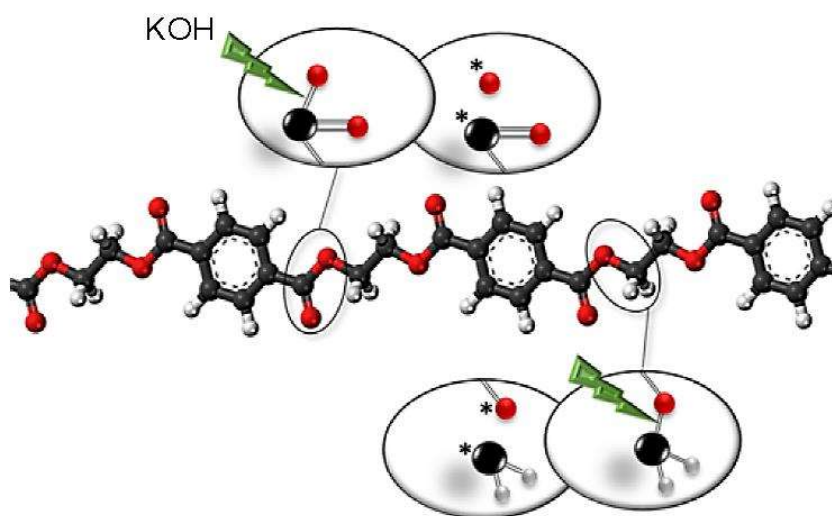
Slika 29 Dijagram zeta potencijal/pH nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka PES pletenine

Da bi se procenile promene u morfologiji površine poliestarskih pletenina, koje su prethodno hidrolizovane na različite načine, izmereni su uglovi kvašenja. Tabela 9 prikazuje uglove kvašenja PES pletenine u različitim režimima obrade i iz nje se vidi da kod nemodifikovanog uzorka uglovi kvašenja idu od 125,6 ° do 121,8 ° za vreme od 0 s do 90 s, za razliku od modifikovanih ili prethodno obrađenih uzoraka poliestarske pletenine, gde se, npr. kod obrade *KOH-Oktanol*, uglovi kreću od 0 ° do 0 ° za vreme od 0 s do 90 s. Poznato je da, što su manji uglovi koje kap vode zauzima na površinu tekstila, to je veća hidrofilnost na međupovršini, što sugerise da je prethodna modifikacija uspešno izvedena, prvenstveno obrada poliestra kalijum–hidroksidom u oktanolu uz ultrazvuk.

Tabela 9 Uglovi kvašenja nemodifikovane i modifikovane PES pletenine

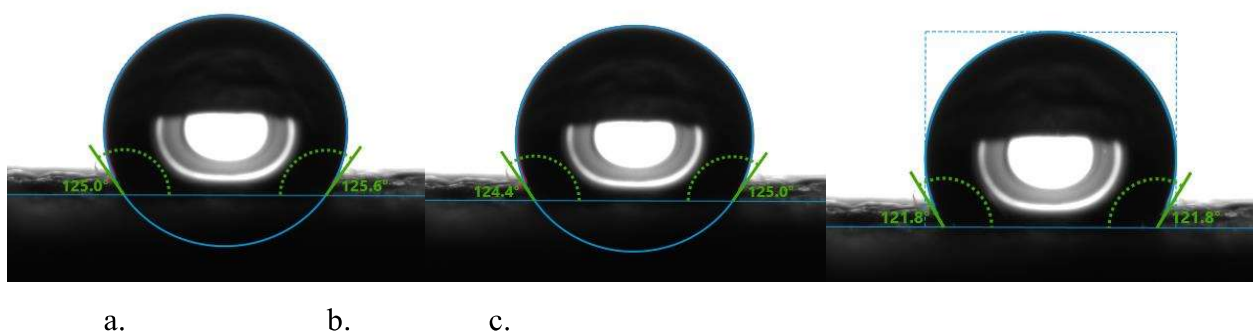
Vrsta predobrade	Ugao kontakta kapi i površine supstrata (°)					
	0 s		30 s		90 s	
	Leva strana kapi	Desna strana kapi	Leva strana kapi	Desna strana kapi	Leva strana kapi	Desna strana kapi
-	125,0	125,6	124,4	125,0	121,8	121,8
<i>Oktanol</i>	119,5	120,2	119,0	118,8	116,1	116,1
<i>KOH-Oktanol</i>	0	0	0	0	0	0

S obzirom da obrada alkalijom daje najbolji rezultat, eventualni mehanizam delovanja kalijum–hidroksida na lanac poliestra (stvaranje polarnih hidrofilnih grupa), prikazan je na slici 30. U stvari, energetski indukovani elektroni, pre svega, alkalnom hidrolizom, mogu izazvati nekoliko cepanja molekulskih lanaca u spoljnim slojevima PES vlakana, posebno na estarskim vezama, koje su najslabije u polimernom lancu.

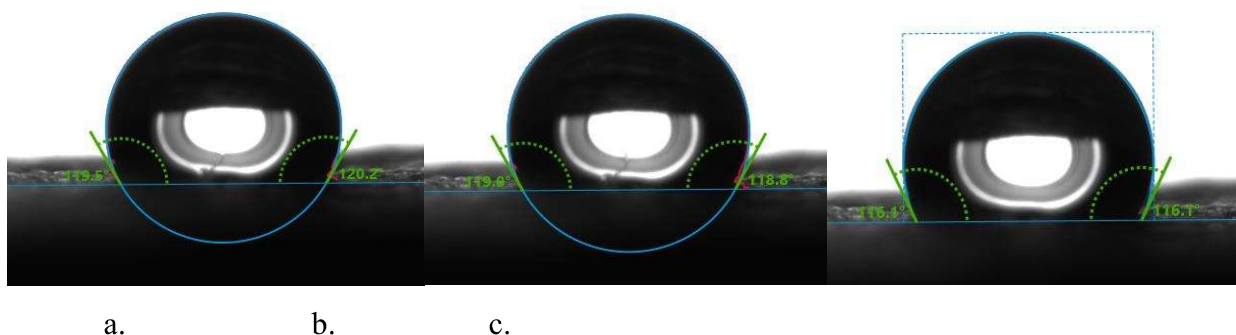


Slika 30 Moguća mesta kidanja lanaca na površini PES vlakana tokom alkalne modifikacije [91]

Slike 31 - 33 predstavljaju snimke kapljice vode, koja se smešta na PES pletenini i prati njeno širenje po površini tekstila u vremenu od 0 s, 30 s i 90 s. Snimci sa slici 31 pokazuju da se kapljica vode slabo širi po nemodifikovanoj površini poliestra tokom prvih 30 s i da je oblik kapljice vode skoro sferičan. Prema slici 32, kapljica vode se nešto više i brže širi po površini pletenine prethodno obrađene oktanolom sa uglovima od $119,5^\circ$ za 0 s do $116,1^\circ$ za 90 s. Ova se promena može pripisati polarnim grupama stvorenim na površini, koje poboljšavaju kvašenje poliestra. Kod slike 33, uočava se odsustvo početnog sferičnog oblika, s obzirom da se kapljica odmah upije tekstilom čim ga dodirne, od 0 s do 90 s.



Slika 31 Izgled kapi na površini nemodifikovane PES pletenine (a.- 0 s, b.- 30 s, c.- 90 s)



Slika 32 Izgled kapi na površini PES pletenine posle obrade *Oktanol* (a.- 0 s, b.- 30 s, c.- 90 s)



Slika 33 Izgled kapi na površini PES pletenine posle obrade *KOH-Oktanol* (a.- 0 s, b.- 30 s, c.- 90 s)

Smanjenje uglova kontakta posle modifikacije može se pripisati novoj strukturi površinskog sloja polimernog materijala, što znači da su tokom obrade - modifikacije (*KOH-Oktanol*) stvorena nova, aktivna mesta, koja pletenini daju hidrofilna svojstva.

13. Ravnotežno bojenje poliestarske pletenine

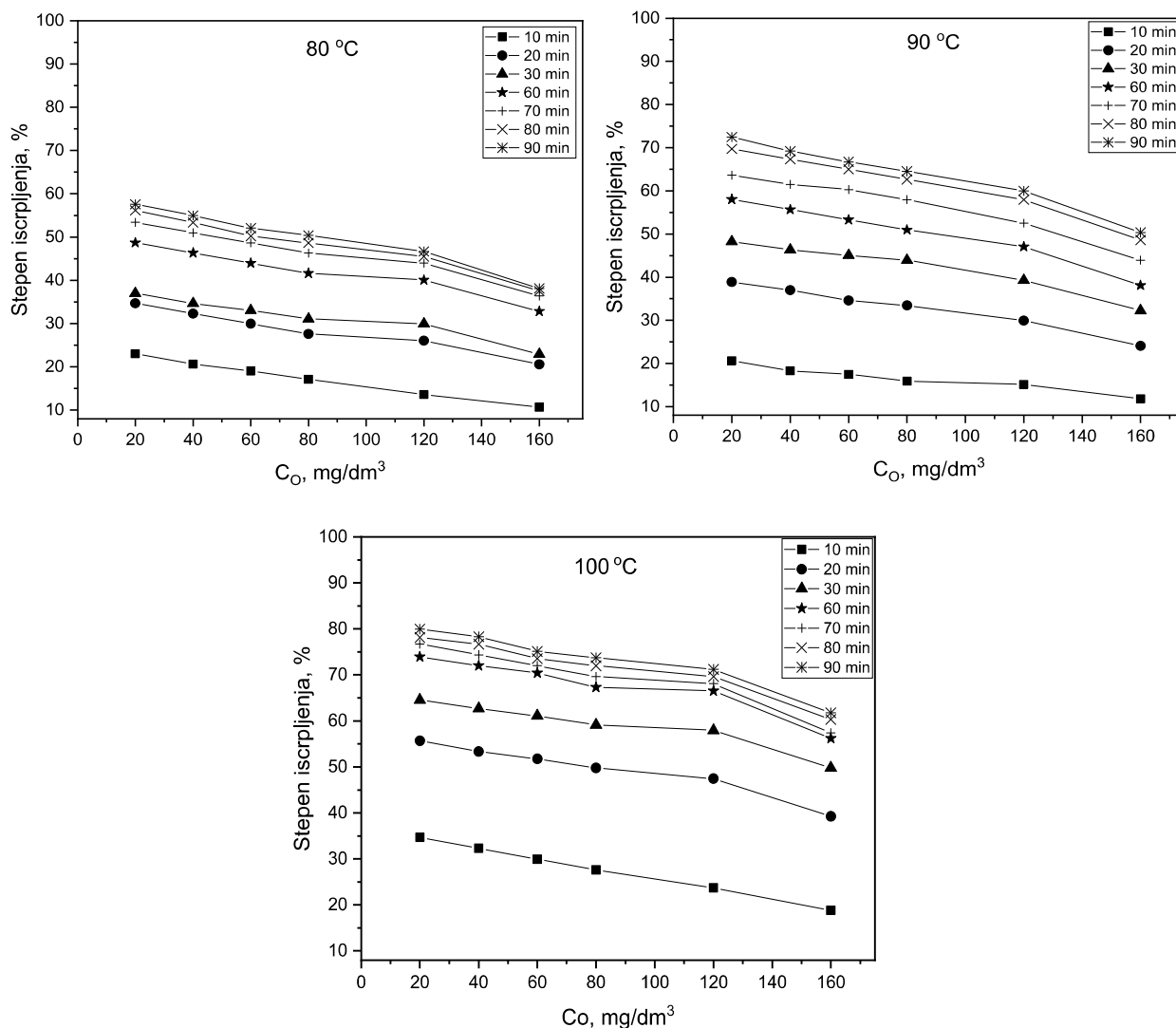
Rezultati za ravnotežno bojenje modifikovanog poliestra, prikazani su samo za disperznu crvenu boju. Prethodna obrada poliestra, pre ravnotežnog bojenja, izvedena je prema postupku *KOH-Oktanol*. Dakle, prethodna priprema pletenine se desila u alkoholnom rastvoru alkalije uz dejstvo ultrazvuka, dok se bojenje odigralo bez ultrazvučnih talasa.

13.1 Uticaj početne koncentracije boje

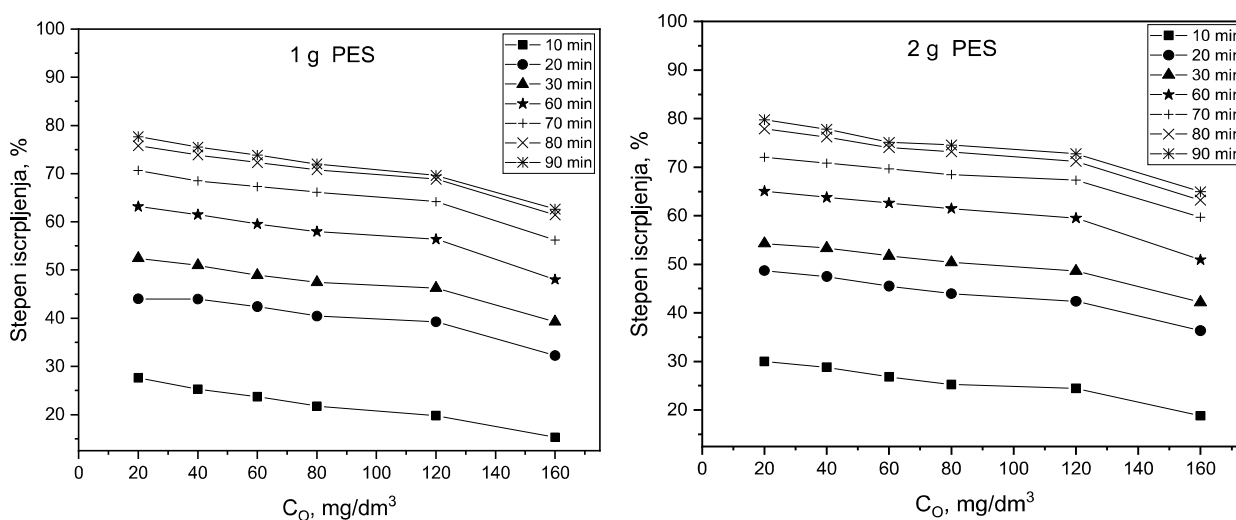
Uticaj početne koncentracije boje na sorpciju – iscrpljenje boje kod bojenja modifikovane PES pletenine (obrada alkoholnim rastvorom kalijum–hidroksida uz ultrazvuk) pri temperaturi od 80 °C, 90 °C i 100 °C, za različito vreme bojenja, prikazan je dijagramima na slici 34.

Na osnovu dijagrama ove slike, može se zaključiti da rast kcentracije dovodi do smanjenja stepen iscrpljenja boje po jedinci mase adsorbenta – pletenine. Sa rastom koncentracije boje u rastvoru, u početku se javlja blaži pad procenta iscrpljene boje, da bi pri kraju bojenja ovaj pad bio primetniji, ukupno je niži 10% - 15 %, za vreme bojenja od 10 min do 90 min. Uticaj temperature je primetan, veća temperatura izaziva bolje iscrpljenje boje iz kupatila za bojenje.

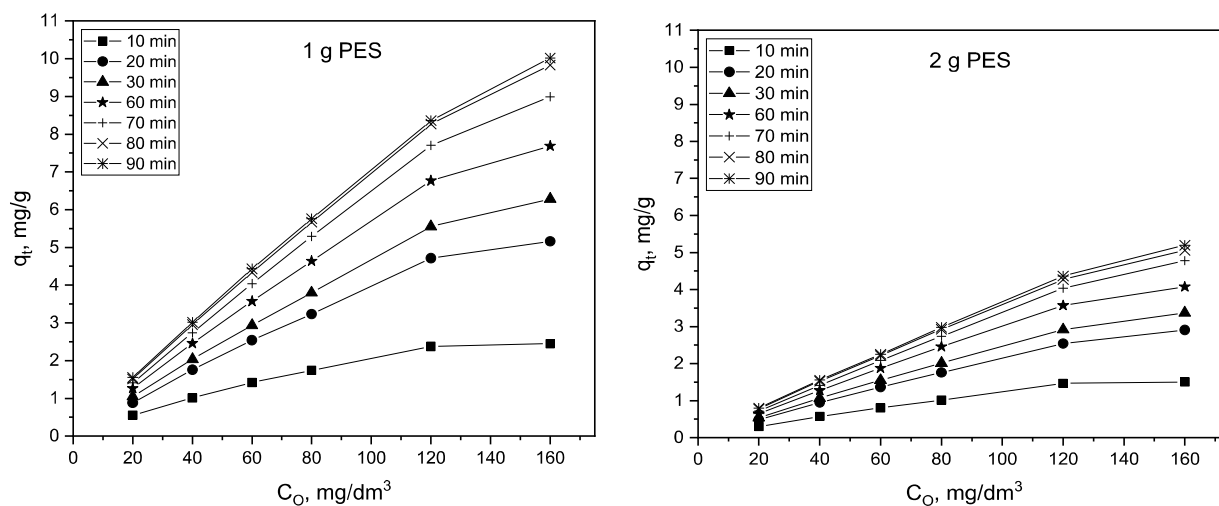
Na slici 35 dat je grafički prikaz uticaja početne koncentracije boje na stepen iscrpljenja tokom bojenja 1 g i 2 g poliestra, za različito vreme. U ovom slučaju je takođe prisutno kontinualno smanjenje stepena iscrpljenja sa rastom početne koncentracije boje. Ova pojava je prividna, jer, u apsolutnim iznosima, više boje se iscrpi pri većim početnim koncentracijama boje, što se naročito vidi kod dijagrama na slici 36, za odnos $q_t : C_0$.



Slika 34 Uticaj početne koncentracije boje na stepen iscrpljenja pri bojenju 0,5 g poliestra na različitim temperaturama (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



Slika 35 Uticaj početne koncentracije boje na stepen iscrpljenja pri bojenju na 90 °C (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



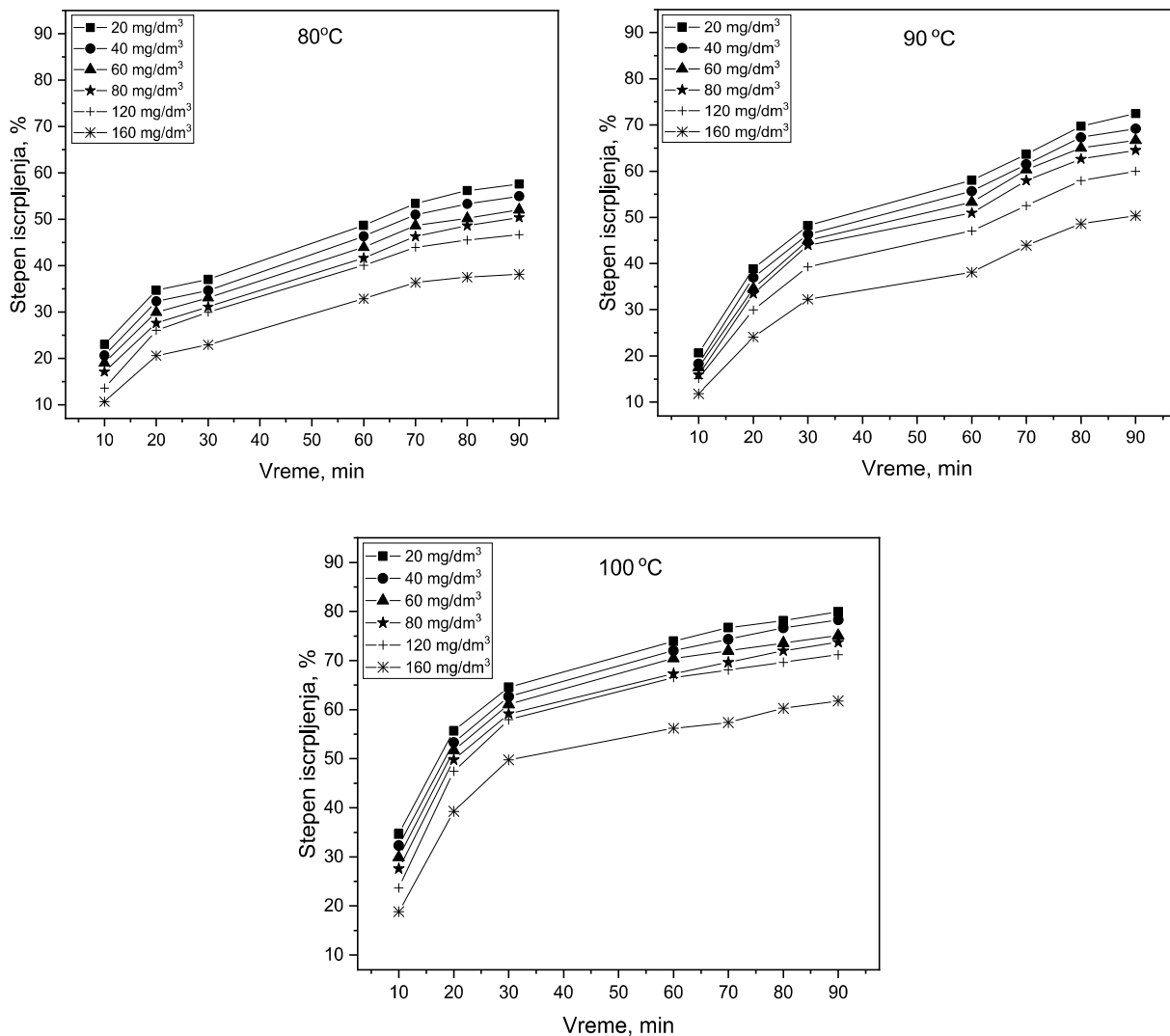
Slika 36 Uticaj početne koncentracije boje na količinu adsorbovane boje pri bojenju na 90 °C (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

13.2 Uticaj vremena

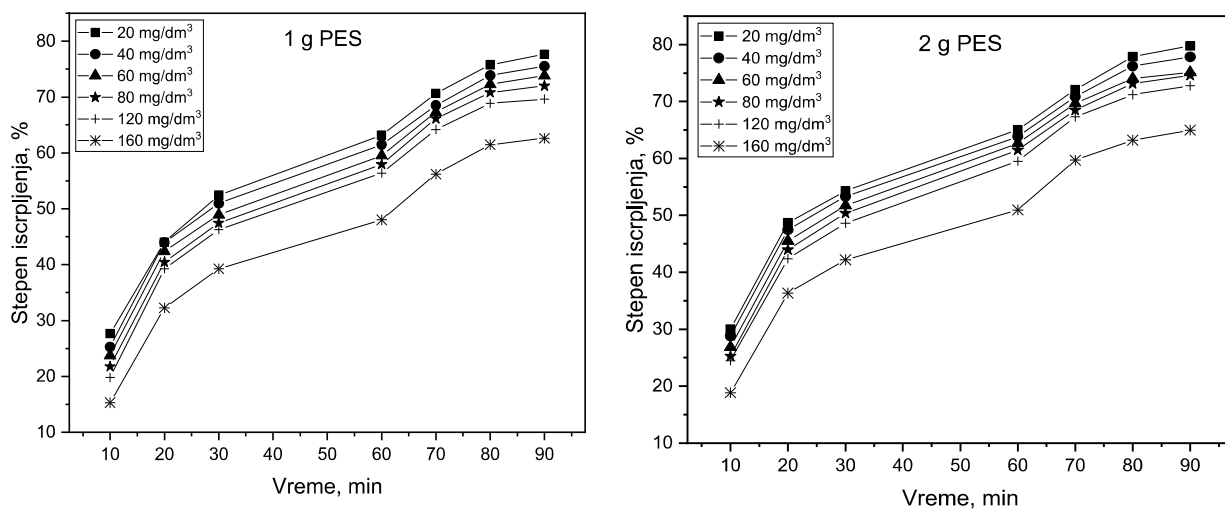
Uticaj vremena ili dužine kontakta između boje i vlakana na sorpciju – iscrpljenje pri klasičnom bojenju, za različite početne koncentracije disperzne boje, prikazan je dijagramima na slikama 37 i 38.

Prisutan je kontinuitet u promjenama tokom vremena, što znači da se za duže vreme postiže veći stepen iscrpljenja. Kod nižih koncentracija, u početku, javlja se veći procenat iscrpljene boje i taj trend se održava tokom celog procesa bojenja. Linearni delovi krive odražavaju difuziju u površinskom sloju, dok delovi platoa na krivoj odgovaraju difuziji u porama vlakana.

Uticaj temperature i ovde je evidentan (sl. 37), sa trajanjem bojenja, razlika u stepenu iscrpljenja između temperatura dostiže 10%, najveće vrednosti su registrovane kod najviše temperature (100 °C).



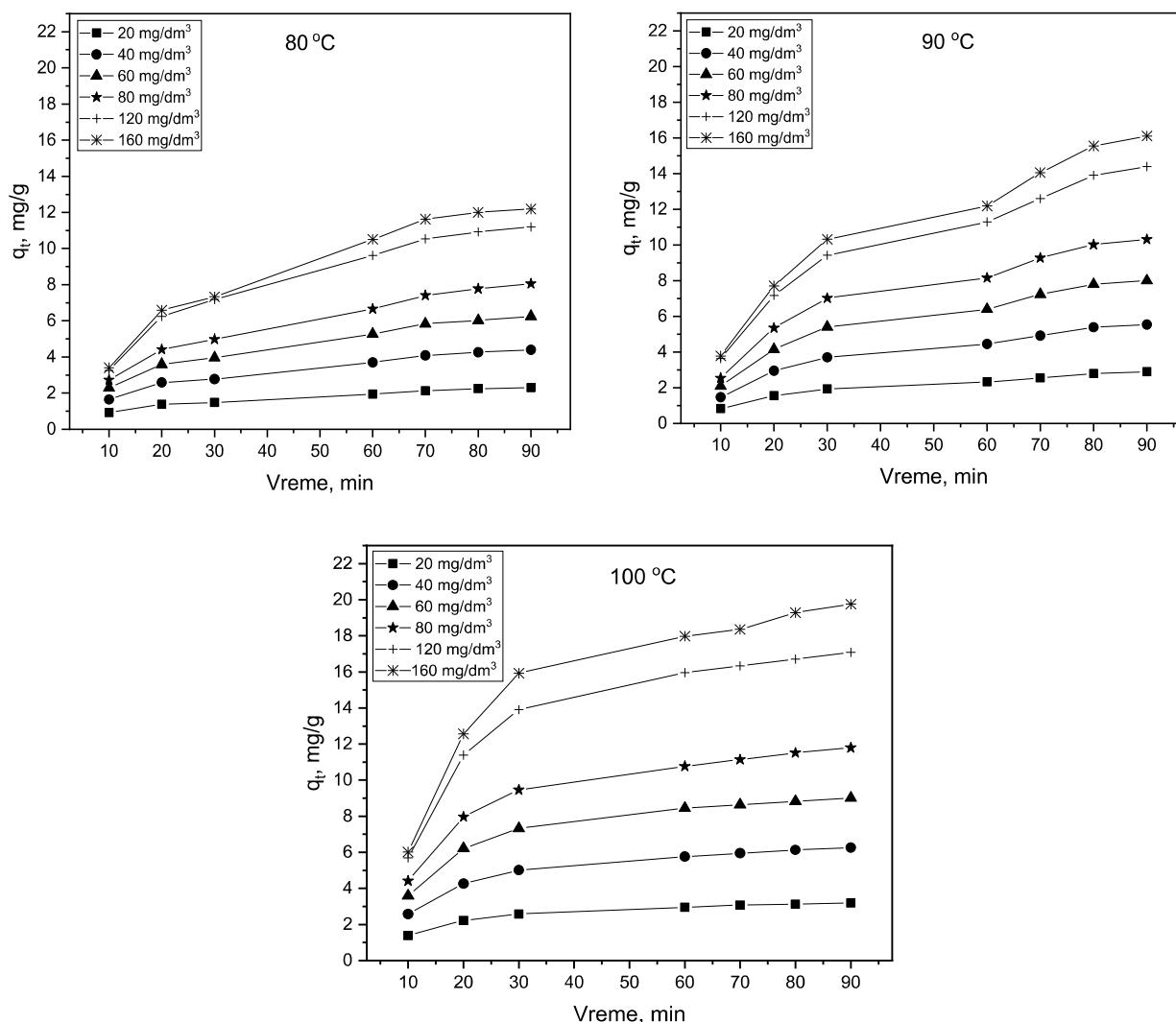
Slika 37 Promena stepena iscrpljenja boje sa vremenom pri bojenju 0,5 g poliestra na različitim temperaturama (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



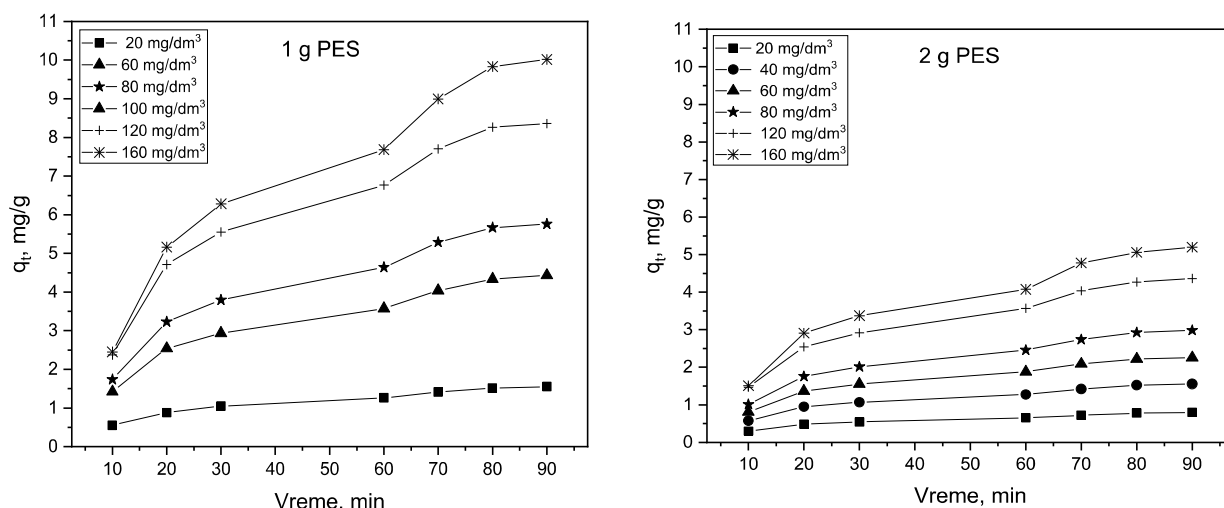
Slika 38 Promena stepena iscrpljenja boje sa vremenom pri bojenju na 90 °C (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Rezultati promene adsorbovane količine boje na vlaknima za različite početne koncentracije i vreme bojenja, prikazani su dijagramima na slikama 39 i 40. Primetna je ravnomernost u promenama tokom rasta početne koncentracije i tokom vremena. Drugim rečima, veća količina boje u rastvoru ili duže vreme bojenja donose nešto veću količinu adsorbovane boje po jedinici mase adsorbenta, odnosno, pri najvećim početnim koncentracijama boje dešava se i najveća sorpcija.

Adsorpcioni proces se nastavlja do momenta dok se ne uspostavi ravnoteža između koncentracije boje u rastvoru i koncentracije boje na vlaknu. S obzirom da molekuli boje imaju tendenciju da formiraju agregate u vodenom rastvoru, mehaničko mešanje izaziva razbijanje agregata boje u rastvoru i smanjuje veličinu čestica boje u disperziji, što je prvi preduslov za bolju sorpciju na vlaknima.



Slika 39 Promena količine adsorbovane boje sa vremenom pri bojenju 0,5 g poliestra na različitim temperaturama (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

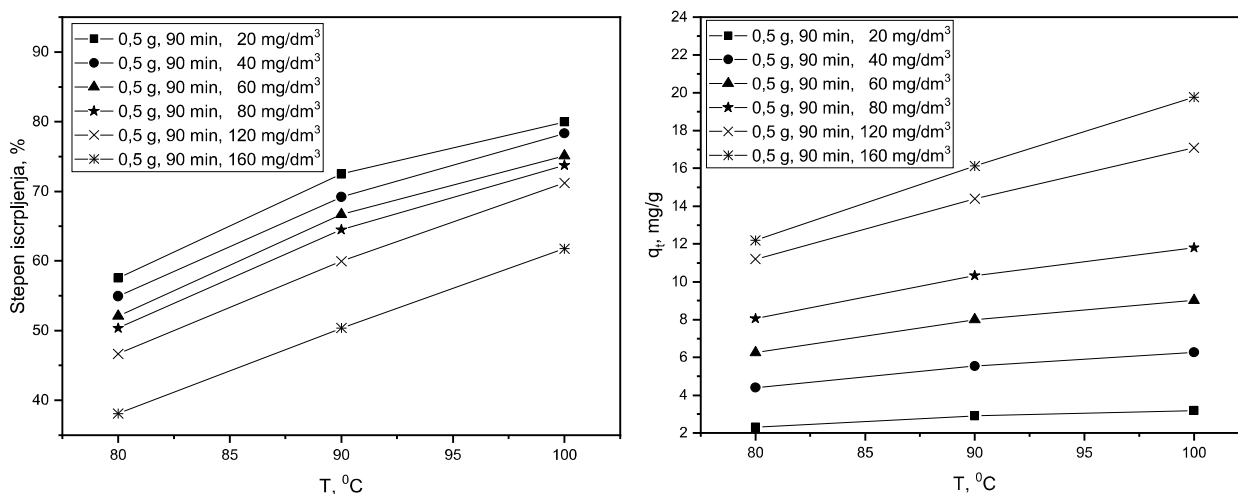


Slika 40 Promena količine adsorbovane boje sa vremenom pri bojenju na 90 °C
(disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

13.3 Uticaj temperature

Poznato je da porast temperature povećava vibraciju delova makromolekula u vlaknu i samog molekula boja takođe, što značajno olakšava difuziju u vlakna [125, 139].

Na slici 41 prikazana je promena stepena iscrpljenja i količine adsorbovane boje tokom promene temperature bojenja (80 °C, 90 °C i 100 °C), kod različitih početnih koncentracija boje za 0,5 g PES. Sa dijagrama na ovoj slici se jasno vidi da promena temperature bojenja ima uticaj na stepen iscrpljenja boje, tj. na količinu boje koja se adsorbuje na vlakno, jer porast temperature bojenja dovodi do rasta oba testirana parametra. Kod manjih početnih koncentracija boje veći je stepen iscrpljenja i obrnuto. Nasuprot stepenu iscrpljenja, količina adsorbovane boje je najveća pri najvećoj početnoj koncentraciji, 160 mg/dm³, sa smanjenjem C_0 smanjuje se i q_e , prema očekivanju.



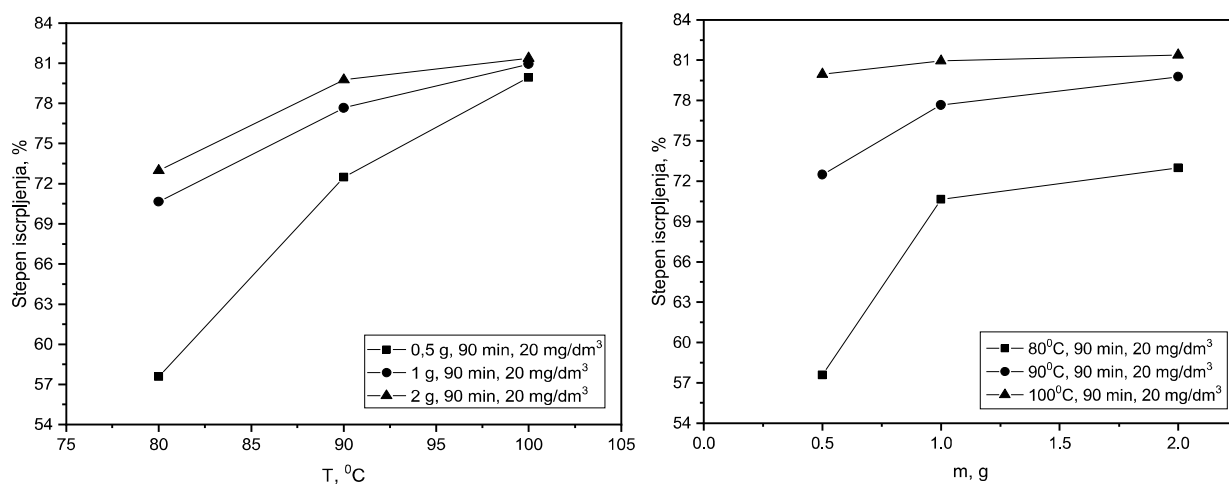
Slika 41 Uticaj temperature bojenja na stepen iscrpljenja i količinu adsorbovane boje
(disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

13.4 Uticaj količine vlakana

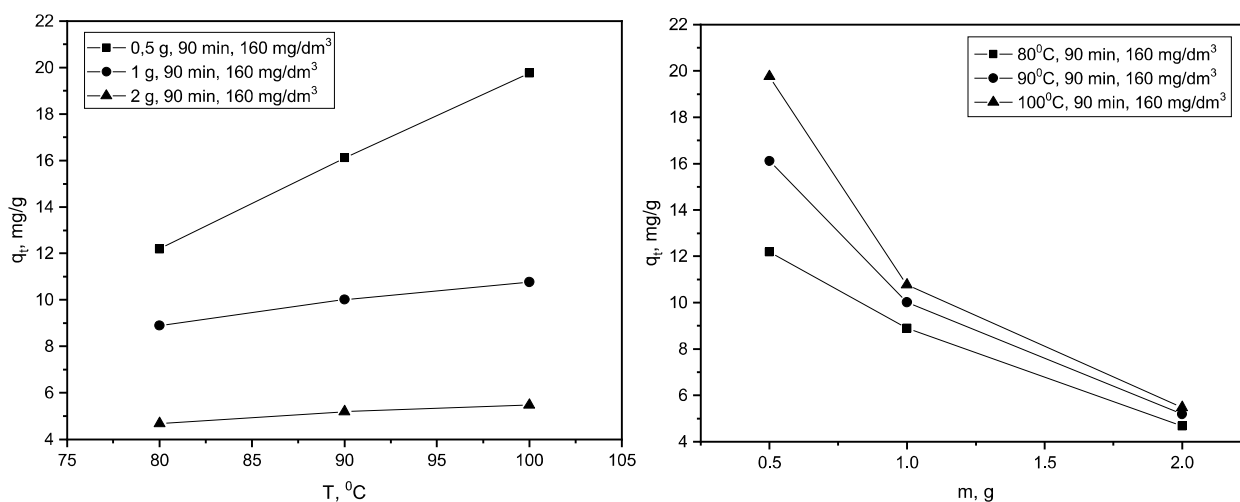
Količina vlakna utiče na količinu adsorbovane boje u postupku bojenja po logici „veća količina više vezuje za sebe“. Na slici 42 prikazan je dijagram zavisnosti stepena iscrpljenja boja od količine PES vlakana za najnižu početnu koncentraciju boje i različite temperature, pri ravnotežnom vremenu. Vidljiva je promena stepena iscrpljenja boje sa povećanjem količine vlakana (stepen iscrpljenja boje raste sa masom vlakana). Najveća količina vlakana vezuje najviše boje za sebe, što je posebno izraženo na 80 °C, dok intenzitet slabi kod najviših temperatura bojenja. Takođe, stepen iscrpljenja raste sa porastom temperature i najintenzivniji je kod poliestra mase 0,5 g.

Slika 43 prikazuje zavisnost količine vezane (adsorbovane) boje od temperature i mase vlakana za maksimalnu početnu koncentraciju boje, pri ravnotežnom vremenu, na svim testiranim temperaturama. Količina adsorbovane boje raste kontinualno sa rastom temperature, što je vrlo primetno kod vlakna mase 0,5 g. Sa druge strane, q_t opada sa povećanjem mase PES vlakana, što je očekivano, s obzirom da su količina adsorbovane boje i količina vlakana inverzne veličine (jednačina 2).

Izgleda da uticaj temperature nije od presudnog značaja kod bojenja većih količina vlakana, pa se nameće pretpostavka da je bolje raditi na nižoj temperaturi uz niže troškove, s obzirom da su iscrpljenja zadovoljavajuća i na 90 °C.



Slika 42 Uticaj temperature i mase vlakana na stepen iscrpljenja boje (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



Slika 43 Uticaj temperature i mase vlakana na količinu adsorbovane boje (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

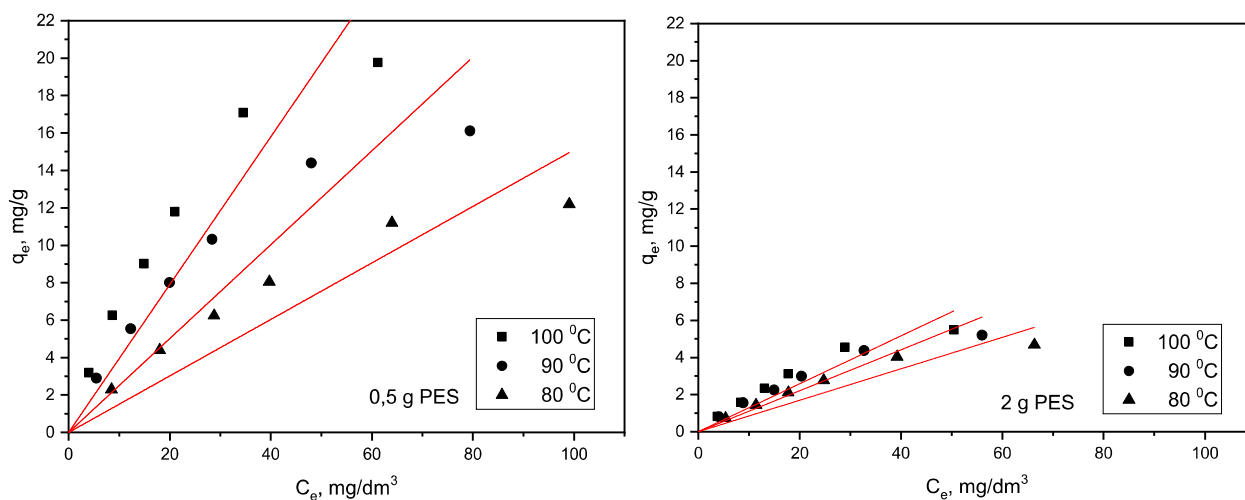
14. Modeli ravnotežnog bojenja poliestarske pletenine

Ravnotežno bojenje je realizovano samo sa uzorcima koji su posle modifikacije imali najpovoljnije rezultate za bojenje. Odabrana je prethodna obrada izvedena prema postupku *KOH-Oktanol*.

Proces bojenja pri ravnotežnim uslovima, izražen preko adsorpcionih izoterma, omogućava predviđanje ponašanja adsorpcionih sistema, kao i pretpostavku ponašanja aktera prilikom adsorpcionih procesa. U konkretnom slučaju, odabrani modeli se uglavnom primenjuju za slične sisteme pri bojenju, prema kojima se mogu dobiti relevantni podaci: jednoparametarski (Henry), dvoparametarski (Langmuir, Dubinin–Radushevich, Harkin–Jura, Hill–de Boer), troparametarski (Hill i Toth), četvoroparametarski (Marczewski–Jaroniec i Fritz–Schlunder (IV)) i petoparametarski (Fritz–Schlunder (V)) modeli.

14.1 Jednoparametarski izotermni model

Henryjeva izoterma je najjednostavnija, jer ima jedan nepoznati parametar i može se uspešno primeniti kod pojedinih slučajeva bojenja tekstila. Za konkretan slučaj sorpcije crvene boje na poliestar, pri različitim uslovima, ovaj model je interpretiran dijagramima na slici 44. Prema izgledu krivih na ovim dijagramima i kvalitativnog pregleda, uočava se da ovaj model ne pokriva adekvatno eksperimentalne tačke, posle fitovanja, pa se ne preporučuje upotreba za karakterizaciju konkretnog slučaja sorpcije disperzne boje na poliustru. Slična veza je konstatovana i za ostale količine PES (1 g) i niže temperature, te rezultati nisu prikazani.



Slika 44 Dijagrami Henryjeve izoterme za sorpciju boje na PES vlakna
(disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Konkretnije, kvantitativan dokaz za ovakvu tvrdnju nalazi se u rezultatima prikazanim u tabeli 10. Ovde su date brojne vrednosti za Henryjevu konstantu za sve količine poliestra i sve temperature, kao i podaci za statistički parametar, koeficijent determinacije R^2 , prema kome se definiše validnost modela. S obzirom da su vrednosti R^2 između 0,930 i 0,954, ovaj model ipak nije najadekvatniji za opisavanje konkretnog slučaja sorpcije disperzne boje na PES.

Henryjev model opisuje odgovarajuće prilagođavanje boje ka sorpciji pri relativno niskim koncentracijama, kada su svi molekuli boje odvojeni od najbližih suseda. Ako se pogledaju dijagrami, primećuje se da, u svim slučajevima fitovanja, Henryjeva izoterma ne može da isprati veliko odstupanje poslednje tačke za ravnotežnu koncentraciju, jer je slabo primenljiv za visoke početne koncentracije boje.

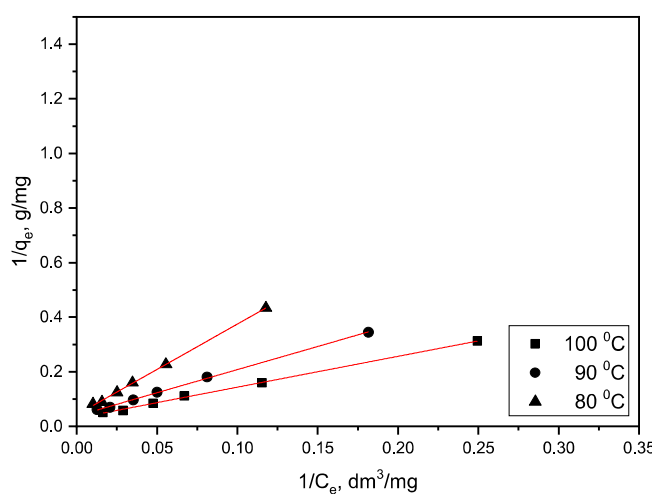
Tabela 10 Kvantitativni rezultati Henryjevog modela za sistem crvena boja – PES

Temperatura (°C)	Masa poliestra (g)					
	0,5		1		2	
	K_{HE} (dm ³ /g)	R^2	K_{HE} (dm ³ /g)	R^2	K_{HE} (dm ³ /g)	R^2
80	0,151	0,946	0,150	0,953	0,085	0,953
90	0,251	0,930	0,197	0,958	0,110	0,954
100	0,395	0,933	0,246	0,950	0,129	0,953

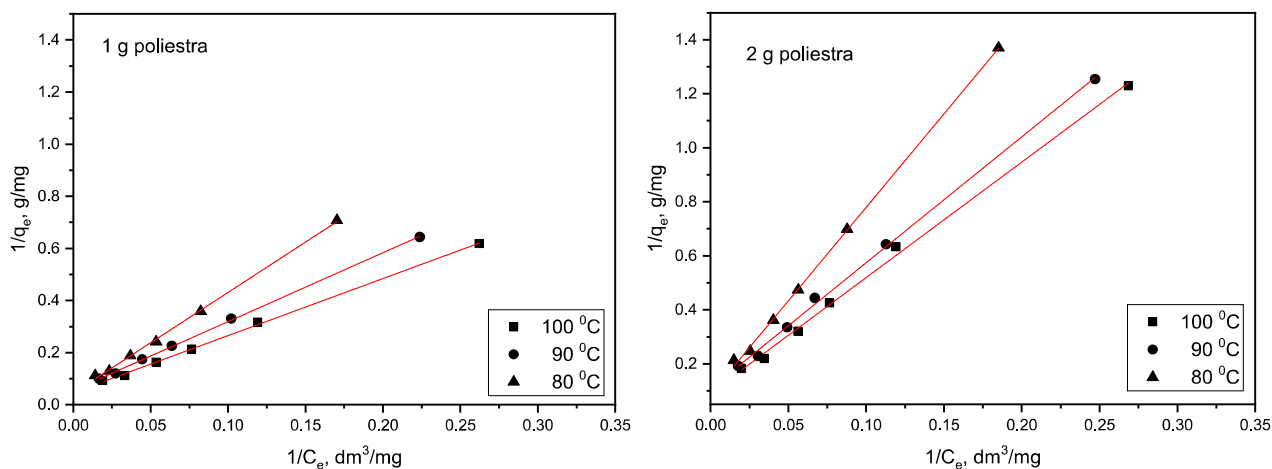
14.2 Dvoparametarski izotermni modeli

Dijagrami sa slikama 45 i 46 predstavljaju interpretaciju Langmuirove izoterme za sorpciju crvene boje na različitim količinama PES i na svim temperaturama bojenja. Sa nagiba i odsečka funkcionalnih pravih linija određene su vrednosti Langmuirovih konstanti.

Na dijagramima je primetna visoka funkcionalnost promenljivih, što ukazuje na činjenicu da Langmuirova adsorpciona izoterma može biti ozbiljno uzeta u razmatranje objašnjenja sorpcije disperzne crvene boje na poliestarska vlakna. Fitovane krive prolaze kroz eksperimentalne tačke bez većih odstupanja.



Slika 45 Dijagram Langmuirove izoterme za sorpciju boje na 0,5 g poliestra (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



Slika 46 Dijagrami Langmuirove izoterme za sorpciju boje na 1 i 2 g poliestra (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Uopšteno, Langmuirov model sorpcije služi da se odrede parametri, maksimalna vrednost primanja ili totalni kapacitet adsorbenta za boju (q_m) i konstanta b , koja predstavlja afinitet između vlakna i boje. Vrednosti ovih parametara, kao i vrednosti koeficijenta determinacije R^2 , za bojenje na različitim temperaturama i različitim masama vlakana date su u tabeli 11. Parametri Langmuirovog modela zavise, kako od količine vlakana, tako i od temperature. U konkretnom slučaju vrednost, q_m raste sa povećanjem temperature za 0,5 g vlakna, a delom opada za 1 g i 2 g PES vlakana.

Vrednosti druge Langmuirove konstante b , uglavnom slabije raste sa povećanjem temperature i slabije opada sa masom poliestra. Objašnjenje treba tražiti u postojanju nepravilne distribucije energije zbog različitih površinskih grupa sa različitim nivoima energija aktivacije za raspon reakcije sorpcije. Razlog može biti u činjenici da parametar b –energija (brzina) sorpcije, može biti u korelaciji sa variranjem površine i poroznosti vlakana, uopšteno, više vrednosti za parametar b znače jače vezivanje boje za PES vlakna.

Prema vrednostima R^2 , iz table 11, vidi se da sorpcija crvene boje na PES ima vrlo visoke vrednosti ovog statističkog parametra (između 0,998 i 0,999), što pretpostavlja apsolutnu funkcionalnost i prihvatljivost modela monoslojne sorpcije za opis ravnotežnog bojenja u konkretnom slučaju.

Tabela 11 Kvantitativni rezultati Langmuirovog modela za sistem crvena boja – PES

Temp. (°C)	Masa poliestra (g)								
	0,5			1			2		
	q_m (mg/g)	b (dm ³ /mg)	R^2	q_m (mg/g)	b (dm ³ /mg)	R^2	q_m (mg/g)	b (dm ³ /mg)	R^2
80	23,34	0,013	0,999	22,32	0,011	0,999	11,40	0,013	0,999
90	25,83	0,023	0,999	18,28	0,021	0,999	9,20	0,023	0,998
100	32,69	0,027	0,999	21,47	0,021	0,999	10,83	0,022	0,998

Ravnotežni parametar, R_L , leži između 0 i 1, što znači da je sorpcija pogodna za sve korišćene količine poliestra (tab. 12). Brojna vrednost za R_L opada sa porastom temperature sorpcije, dok se sa porastom količine adsorbenta praktično ne menja.

Tabela 12 Ravnotežni parameter R_L za sorpciju crvene boje na poliestru

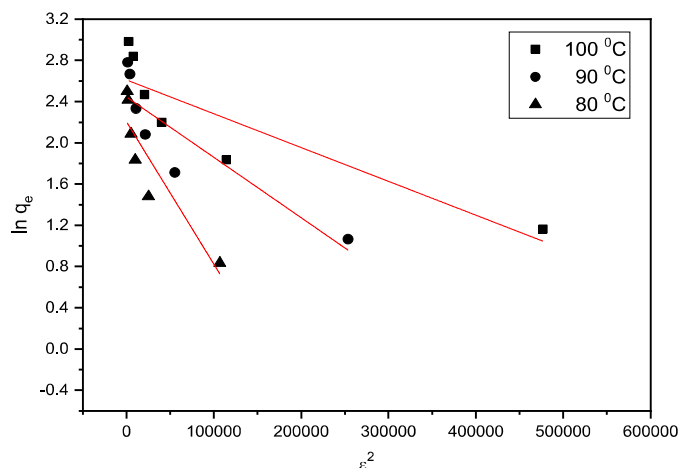
Temperatura (°C)	R_L		
	Masa poliestra (g)		
	0,5	1	2
80	0,33	0,35	0,33
90	0,21	0,23	0,21
100	0,19	0,23	0,22

Za razliku od monoslojne i homogene sorpcije (Langmuirova izoterma) crvene boje na poliestar, proverena je izoterma monoslojne, ali heterogene sorpcije, uz pomoć modela Dubinin–Radschevich.

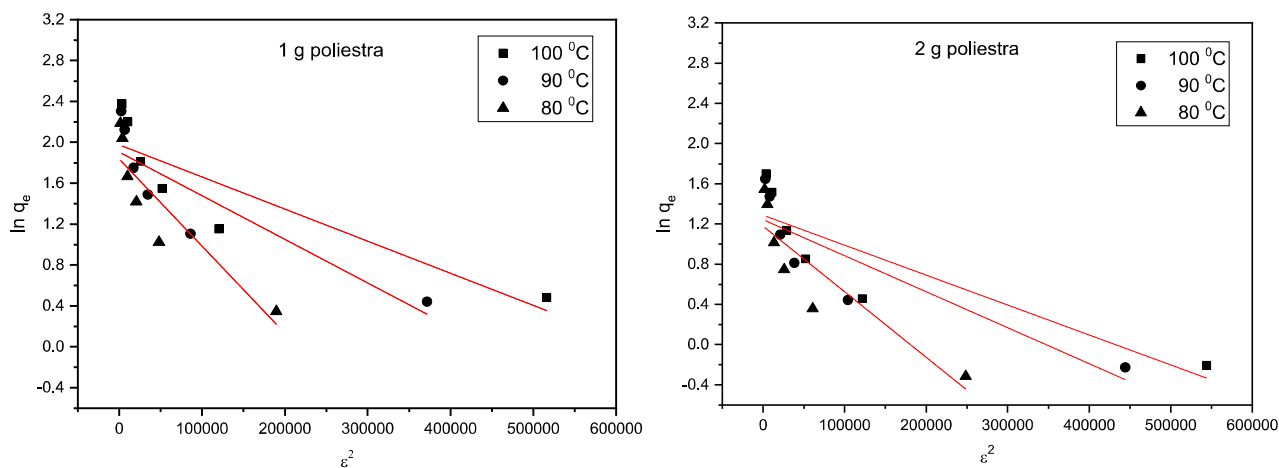
Dijagrami na slikama 47 i 48 predstavljaju interpretaciju Dubinin–Radschevicheve izoterme ravnotežne sorpcije boje na PES vlakna. Ovde, krive linearne regresije loše fituju–pokrivaju eksperimentalne tačke, i ne mogu se uzeti u razmatranje pri analizi ravnotežnog bojenja.

S obzirom da se ovaj model generalno primenjuje za izražavanje mehanizma sorpcije sa Gaussovom raspodelom energije na heterogenu površinu, potvrđuje se primenljivost Langmuirove izoterme koja se odnosi na homogenu površinu. Površina PES vlakana je više homogena i manje heterogena.

Dubinin–Radschevicheva izoterma se koristi i za procenu prividne slobodne energije sorpcije, kao i za pravljenje razlike između fizičkog i hemijskog procesa sorpcije. Naime, za 0,5 g poliestra, vrednost slobodne energije, E , kreće se između 0,19 kJ/mol i 0,39 kJ/mol, zavisno od temperature bojenja, za 1 g poliestra, $E = 0,24$ kJ/mol - 0,40 kJ/mol i za 2 g, E iznosi 0,28 kJ/mol - 0,41 kJ/mol. Kako je $E < 8$ kJ/mol, to je proces sorpcije tokom bojenja poliestra fizičke prirode (fizička sorpcija), mada ove rezultate treba uzeti sa rezervom, s obzirom na slabije vrednosti statističkog parametra R^2 .



Slika 47 Dijagram Dubinin–Radschevicheve izoterme za sorpciju boje na 0,5 g poliestra
(disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



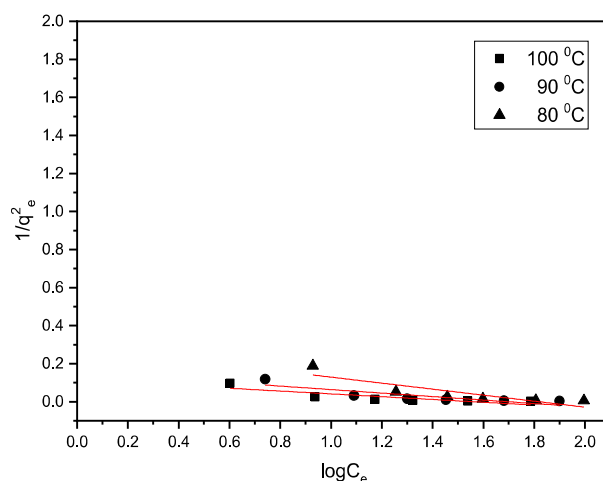
Slika 48 Dijagrami Dubinin–Radschevicheve izoterme za sorpciju boje na 1 i 2 g poliestra
(disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Parametri Dubinin–Radschevichevog modela, kao i koeficijenti determinacije, dati su u tabeli 13. Vrednosti Dubinin–Radschevichevih parametara, q_m i β , variraju sa porastom temperature sorpcije i mase poliestra. Manje vrednosti koeficijenta determinacije (0,774 - 0,802) potvrđuju vizuelnu procenu sa dijagrama, slabu linearnost i neprihvatljivost ovog modela.

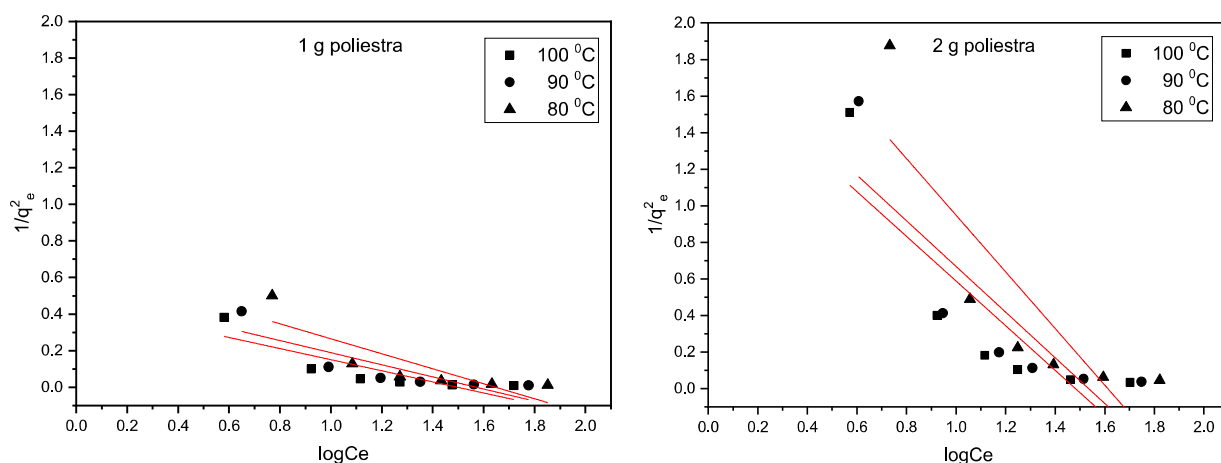
Tabela 13 Kvantitativni rezultati Dubinin–Radschevichevog modela za sistem crvena boja – PES

Temp. (°C)	Masa poliestra (g)								
	0,5			1			2		
	β (mol ² /kJ ²)	q_m (mg/g)	R^2	β (mol ² /kJ ²)	q_m (mg/g)	R^2	β (mol ² /kJ ²)	q_m (mg/g)	R^2
80	1,38·10 ⁻⁵	9,06	0,816	8,5210 ⁻⁶	6,27	0,816	6,52·10 ⁻⁶	3,25	0,802
90	5,86·10 ⁻⁶	11,53	0,799	4,2710 ⁻⁶	6,72	0,785	3,58·10 ⁻⁶	3,47	0,780
100	3,28·10 ⁻⁶	13,60	0,796	3,1410 ⁻⁶	7,21	0,786	2,98·10 ⁻⁶	3,62	0,774

Na slikama 49 i 50, predstavljen je Harkin–Jurov model ravnotežne sorpcije, i prema izgledu krivih i pokrivanja eksperimentalnih tačaka, primetna je slaba funkcionalnost promenljivih. S obzirom na ovo, potvrđuje se nepostojanje multislojnog pokrivanja tokom bojenja, za sve temperature i sve količine poliestra, kao i da je površina vlakana slabo heterogena, što se slaže sa nalazima Langmuirove izoterme.



Slika 49 Dijagram Harkin–Jurove izoterme za sorpciju boje na 0,5 g poliestra
(disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



Slika 50 Dijagrami Harkin–Jurove izoterme za sorpciju boje na 1 i 2 g poliestra
(disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Kvantitativni podaci iz tabele 14, za konstante Harkin–Jurovog modela i koeficijent determinacije ($R^2 = 0,720 - 0,737$), potvrđuju neprihvatljivost ovog modela u analizi i opisivanju bojenja poliestra disperznom bojom.

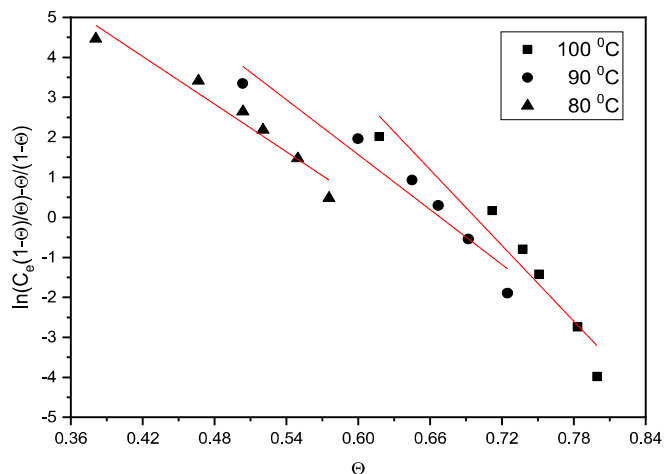
Tabela 14 Kvantitativni rezultati Harkin–Jurovog modela za sistem crvena boja – PES

Temperatura (°C)	Masa poliestra (g)								
	0,5			1			2		
	B_{HJ}	A_{HJ}	R^2	B_{HJ}	A_{HJ}	R^2	B_{HJ}	A_{HJ}	R^2
80	1,82	6,33	0,745	1,65	2,44	0,711	1,61	0,64	0,720
90	1,70	10,91	0,734	1,57	3,02	0,735	1,53	0,80	0,737
100	1,56	13,59	0,718	1,50	3,29	0,723	1,48	0,82	0,733

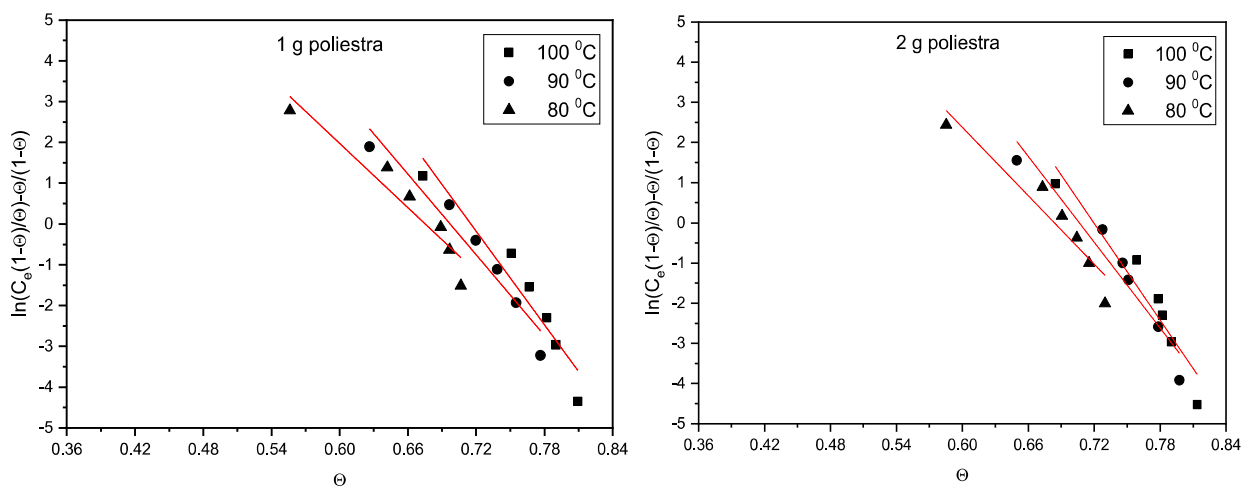
Postojanje mobilne sorpcija sa bočnim (lateralnim) interakcijama između adsorbovanih molekula boje provereno je pomoću Hill–de Boerove jednačine. Grafičko predstavljanje ovog modela je urađeno preko dijagrama na slikama 51 i 52 i očigledno, prisutna je izvesna linearnost fitovanih krivih u odnosu na eksperimentalne tačke.

Konkretnije, kvantitativna analiza, preko podataka datim u tabeli 15 (K_1 - Hill–de Boerova konstanta, K_2 - energetska konstanta interakcije između adsorbovanih molekula i $R^2 = 0,904 - 0,934$), potvrđuje solidan, ali ne i dovoljno dobar rezultat za apsolutno prihvatanje ove izoterme za opis bojenja, uz naznaku da postoji mogućnost prisustva lateralnih interakcija između molekula disperzne boje na površini vlakana.

S obzirom da parametar K_2 ima u svim slučajevima pozitivne vrednosti, to znači da postoji privlačenje između adsorbovanih molekula boje, u suprotnom bi bilo odbijanje.



Slika 51 Dijagram Hill–de Boerove izoterme za sorpciju boje na 0,5 g poliestra
(disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



Slika 52 Dijagrami Hill–de Boerove izoterme za sorpciju boje na 1 i 2 g poliestra
(disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Tabela 15 Kvantitativni rezultati Hill–de Boerovog modela za sistem crvena boja – PES

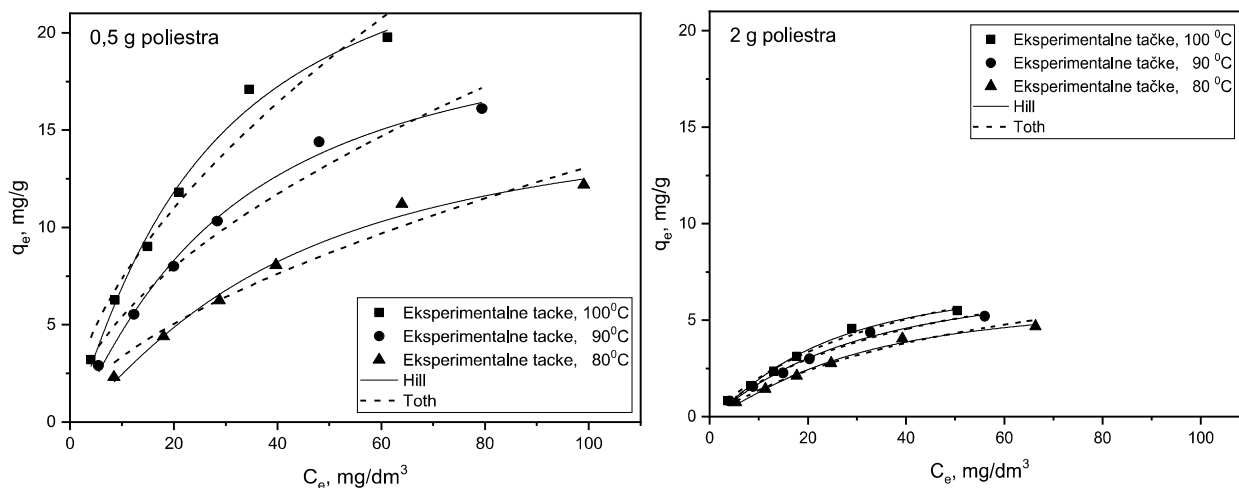
Temp. (°C)	Masa poliestra (g)								
	0,5			1			2		
	K_1 (dm ³ /mg)	K_2 (kJ/mol)	R^2	K_1 (dm ³ /mg)	K_2 (kJ/mol)	R^2	K_1 (dm ³ /mg)	K_2 (kJ/mol)	R^2
80	4,27·10 ⁻⁶	58,27	0,946	1,98·10 ⁻⁸	77,10	0,911	3,69·10 ⁻⁹	78,62	0,904
90	2,24·10 ⁻⁷	69,11	0,945	1,06·10 ⁻¹⁰	99,44	0,942	1,17·10 ⁻¹¹	98,63	0,934
100	2,69·10 ⁻¹⁰	97,92	0,933	1,36·10 ⁻¹²	118,44	0,922	2,88·10 ⁻¹³	111,08	0,917

14.3 Troparametarski izotermni modeli

Troparametarske izotermne jednačine su predstavljene putem nelinearne regresije. Upotrebljen je odabrani algoritam optimizacije (Levenberg–Markuardt), koji određuje kako se procenjeni skup vrednosti vodi ka njihovim krajnjim optimizovanim vrednostima, uz pomoć softvera *OriginPro*.

Na slici 53 dati su dijagrami koji predstavljaju poređenje nelinearnih izotermnih modela, Hilla i Totha, za 0,5 g i 2 g poliestra i svim temperaturama. Oba empirijska modela se mogu uklopiti u veći raspon eksperimentalnih rezultata zbog većeg broja koeficijenata u njihovim izotermama.

Prema ovim dijagramima prisutan je sličan tok nelinearnih fitovanih krivih koje prolaze veoma blizu eksperimentalnih tačaka. Sa smanjenjem temperature, kod iste mase poliestra, razdvajaju se izoterme krive, pokazujući manji nagib sa snižavanjem temperature.



Slika 53 Dijagrami Hillove i Tothove izoterme za sorpciju boje na 0,5 g i 2 g poliestra (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Visoka funkcionalnost za sve količine poliestra i sve temperature bojenja potvrđena je i kvantitativnim podacima datim u tabelama 16 i 17, pa se može konstatovati da su ovi modeli, pokazali zavidne rezultate, tj. veoma jaku funkcionalnost. Nešto bolje rezultate daje Hillov u odnosu na Tothov model.

S obzirom da se Hillov model dovodi u vezu sa vezivanjem različitih molekula na homogene supstrate, kao i da ima odličan rezultat, praktično punu funkcionalnost, potvrđuje se podrška Langmuirovom modelu, gde je takođe prisutna visoka funkcionalnost i koji takođe govori u prilog homogenosti i monoslojnoj sorpciji boje.

Kod Tothove izoterme, kada je $m_T = 1$, ova jednačina se svodi na Langmurovu izotermnu jednačinu. Parametar m_T karakteriše heterogenost adsorpcionog sistema i ako odstupa dalje od jedinice, onda se kaže da je sistem heterogen [150]. Prema tabeli 17, vrednost m_T , za veće količine poliestra od 1 g i 2 g, je jedan, što odgovara Langmuirskoj izotermi. S druge strane, kod najmanje mase, 0,5 g poliestra, m_T se kreće u opsegu 0,41 - 0,44, pretpostavljajući postojanje delimične multislojne sorpcije na neznatno heterogenu površinu poliestarskih vlakana.

Tabela 16 Kvantitativni rezultati Hillovog modela za sistem crvena boja – PES

Temp. (°C)	Masa poliestra (g)											
	0,5				1				2			
	q_{SH} (mg/dm ³)	K_{DH}	n_H	R^2	q_{SH} (mg/dm ³)	K_{DH}	n_H	R^2	q_{SH} (mg/dm ³)	K_{DH}	n_H	R^2
80	16,48	103,60	1,26	0,992	12,13	82,95	1,29	0,994	6,28	87,8	1,34	0,993
90	21,47	55,93	1,19	0,994	15,50	55,03	1,13	0,996	7,68	53,78	1,19	0,992
100	27,24	43,66	1,17	0,991	14,90	53,39	1,26	0,994	7,49	58,58	1,31	0,994

Tabela 17 Kvantitativni rezultati Tothovog modela za sistem crvena boja – PES

Temp. (°C)	Masa poliestra (g)											
	0,5				1				2			
	q_{mT} (mg/g)	K_T	m_T	R^2	q_{mT} (mg/g)	K_T	m_T	R^2	q_{mT} (mg/g)	K_T	m_T	R^2
80	2,10	$6,15 \cdot 10^{-15}$	0,41	0,961	16,23	54,33	1	0,989	9,51	59,84	1	0,983
90	3,39	$1,0002 \cdot 10^{-14}$	0,44	0,963	18,49	48,32	1	0,995	9,56	44,21	1	0,990
100	4,60	$1,0006 \cdot 10^{-14}$	0,42	0,963	19,41	39,50	1	0,990	10,20	40,93	1	0,989

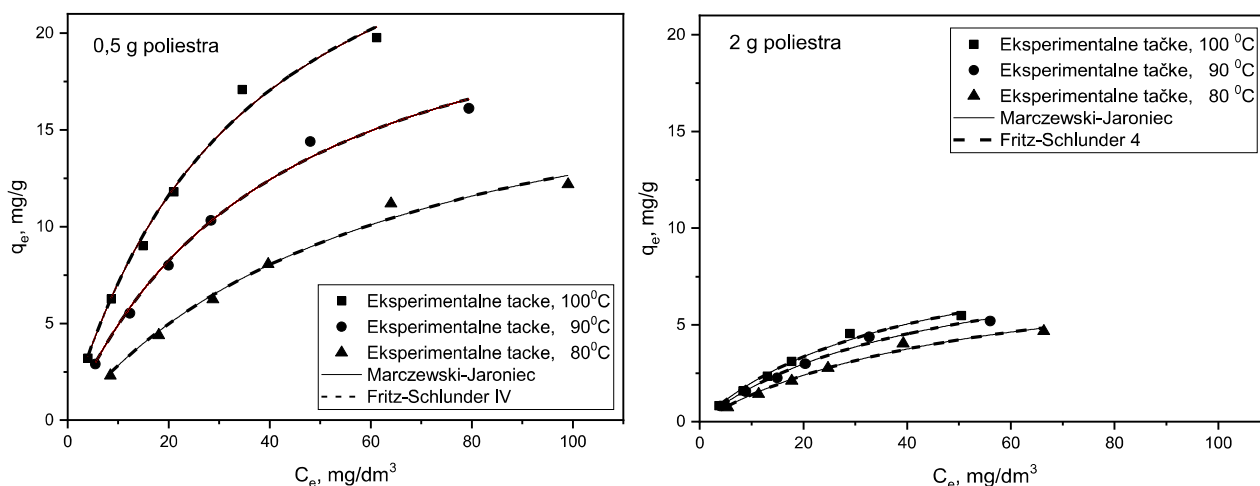
14.4 Četvoroparametarski izotermni modeli

Četvoroparametarske jednačine ravnotežne sorpcije boje na poliestar uključuju postojanje 4 nepoznatih varijabli ili 4 konstanti, koje definišu odvijanje procesa bojenja u strogo definisanim uslovima.

Slika 54 daje uporedni grafički prikaz izotermnih četvoroparametarskih modela Marczewski–Jaronieka i Fritz–Schlundera (IV) kroz nelinearno uklapanje – fitovanje eksperimentalnih podataka, za 0,5 i 2 g supstrata i sve temperature. Statistički parametri, kao i konstante modela, dobijene iz nelinearne regresije, navedeni su u tabelama 18 i 19.

Prema dijagramima na slici 54, krive oba modela su praktično identične međusobno, poklapajući se u velikoj meri. Krive za 0,5 g poliestra su na višoj poziciji na dijagramu u poređenju sa modelima sa većom količinom poliestra.

Marczewski–Jaronieka izoterma se drugačije naziva, opšta četvoroparametarska Langmuirova jednačina. Slično, Fritz–Schlunder (IV) je još jedna četvoroparametarska jednačina tipa Langmuir–Freundlicha.



Slika 54 Dijagrami Marczewski–Jaronieka i Fritz–Schlunderove (IV) izoterme za sorpciju boje na 0,5 i 2 g poliestra (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Koeficijenti determinacije ($R^2 = 0,970 - 0,995$ i $0,986 - 0,995$) modela Marczewski–Jaronieka i Fritz–Schlundera (IV), respektivno, imaju veoma bliske vrednosti, praktično identične, sem u jednom slučaju, čime se potvrđuje da su upravo ovi modeli vrlo efikasni u nelinearnom simuliranju izotermne sorpcije disperzne boje na modifikovani poliestar.

Generalno, model Marczewski–Jaronieca (tab. 18) ima za nijansu slabiji rezultat od modela Fritz–Schlunder (IV).

S obzirom da su eksponenti n_{MJ} i $m_{MJ} = 1$, (u svim slučajevima sem kod 1 g poliestra na 100 °C, gde su $n_{MJ} = m_{MJ} = 0,8$) izoterma Marczewski–Jaronieca svodi se na Langmuirovu izotermu.

Fritz–Schlunderova (IV) izoterma važi kada su vrednosti α i β manje ili jednake jedinici. U svim slučajevima, prema tabeli 19, $a_{FS} = b_{FS} = 1$, pa jednačina Fritz–Schlundera (IV) postaje Langmuirova jednačina.

Tabela 18 Kvantitativni rezultati Marczewski–Jaroniekovog modela za sistem crvena boja – PES

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Masa poliestra (g)		
		0,5	1	2
80	q_{mMJ} (mg/g)	20,73	16,12	8,67
	K_{MJ} (dm ³ /mg)	0,016	0,018	0,019
	n_{MJ}	1	1	1
	m_{MJ}	1	1	1
	R^2	0,987	0,989	0,986
90	q_{mMJ} (mg/g)	25,17	18,40	9,50
	K_{MJ} (dm ³ /mg)	0,024	0,021	0,023
	n_{MJ}	1	1	1
	m_{MJ}	1	1	1
	R^2	0,992	0,995	0,990
100	q_{mMJ} (mg/g)	31,91	59,30	10,20
	K_{MJ} (dm ³ /mg)	0,029	0,0011	0,024
	n_{MJ}	1	0,8	1
	m_{MJ}	1	0,8	1
	R^2	0,989	0,970	0,989

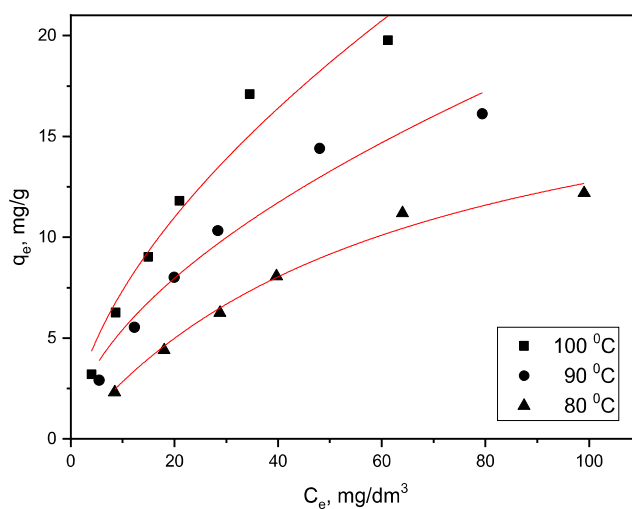
Tabela 19 Kvantitativni rezultati Fritz–Schlunderovog (IV) modela za sistem crvena boja – PES

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Masa poliestra (g)		
		0,5	1	2
80	A_{FS}	0,33	0,30	0,16
	B_{FS}	0,016	0,018	0,019
	a_{FS}	1	1	1
	b_{FS}	1	1	1
	R^2	0,987	0,989	0,986
90	A_{FS}	0,61	0,38	0,22
	B_{FS}	0,024	0,021	0,022
	a_{FS}	1	1	1
	b_{FS}	1	1	1
	R^2	0,992	0,995	0,990
100	A_{FS}	0,91	0,49	0,25
	B_{FS}	0,028	0,025	0,024
	a_{FS}	1	1	1
	b_{FS}	1	1	1
	R^2	0,989	0,990	0,989

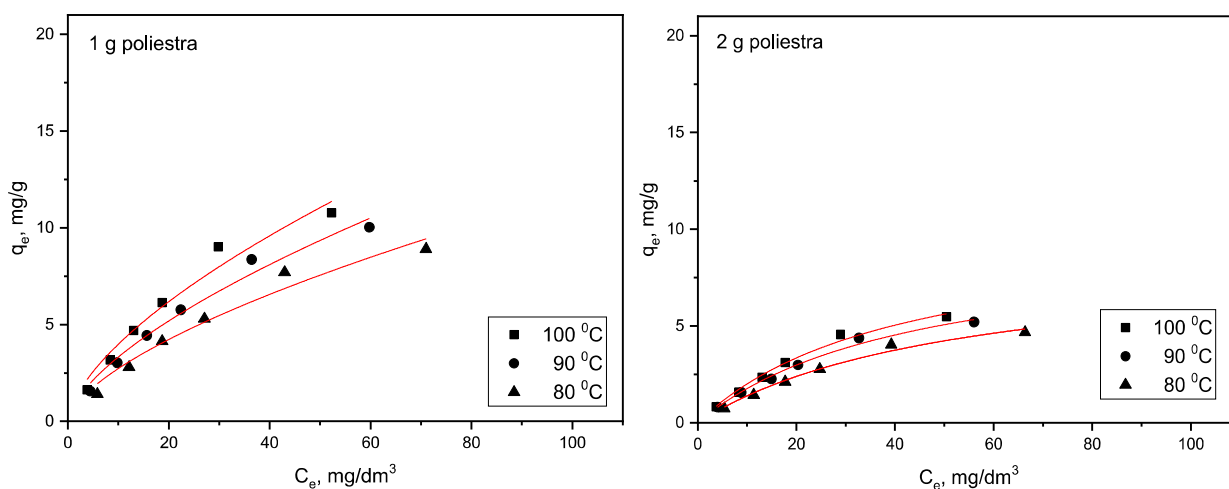
14.5 Petoparametarski izotermni model

Fritz–Schlunderov (V) empirijski model sa pet parametara uključuje najveći broj konstanti u poređenju sa svim ostalim modelima. Povećani broj konstanti obično preciznije simulira varijacije modela.

Bojenje poliestra analizirano je prema ovom nelinearnom obliku petoparametarskog izoternog modela Fritz–Schlundera (V). Prema dijagramima na slikama 55 i 56, za različite mase poliestra i sve temperature, vidljivo je približavanje nelinearnih krivih modela eksperimentalnim tačkama, kako raste masa poliestra.



Slika 55 Dijagram Fritz–Schlunderove (V) izoterme za sorpciju boje na 0,5 g poliestra (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



Slika 56 Dijagrami Fritz–Schlunderove (V) izoterme za sorpciju boje na 1 i 2 g poliestra (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Prema podacima iz tabele 20, koeficijenti determinacije su vrlo dobri ($\geq 0,986$) i dostižu maksimalnu vrednost od 0,995. Fritz–Schlunderov model sa pet parametara, svodi se na Langmuirov model kada su eksponenti m_1 i m_2 jednaki, što je ovde slučaj u svim uslovima modelovanja.

Tabela 20 Kvantitativni rezultati Fritz–Schlunderovog (V) modela za sistem crvena boja – PES

Temperatura (°C)	Parametri izoterme	Masa poliestra (g)		
		0,5	1	2
80	q_{mFS} (mg/g)	0,57	0,55	0,41
	K_1	0,57	0,55	0,41
	K_2	0,016	0,018	0,019
	m_1	1	1	1
	m_2	1	1	1
	R^2	0,987	0,989	0,986
90	q_{mFS} (mg/g)	0,57	0,62	0,46
	K_1	0,57	0,62	0,46
	K_2	0,016	0,021	0,023
	m_1	1	1	1
	m_2	1	1	1
	R^2	0,987	0,995	0,990
100	q_{mFS} (mg/g)	0,95	0,70	0,50
	K_1	0,95	0,70	0,50
	K_2	0,029	0,025	0,024
	m_1	1	1	1
	m_2	1	1	1
	R^2	0,989	0,990	0,989

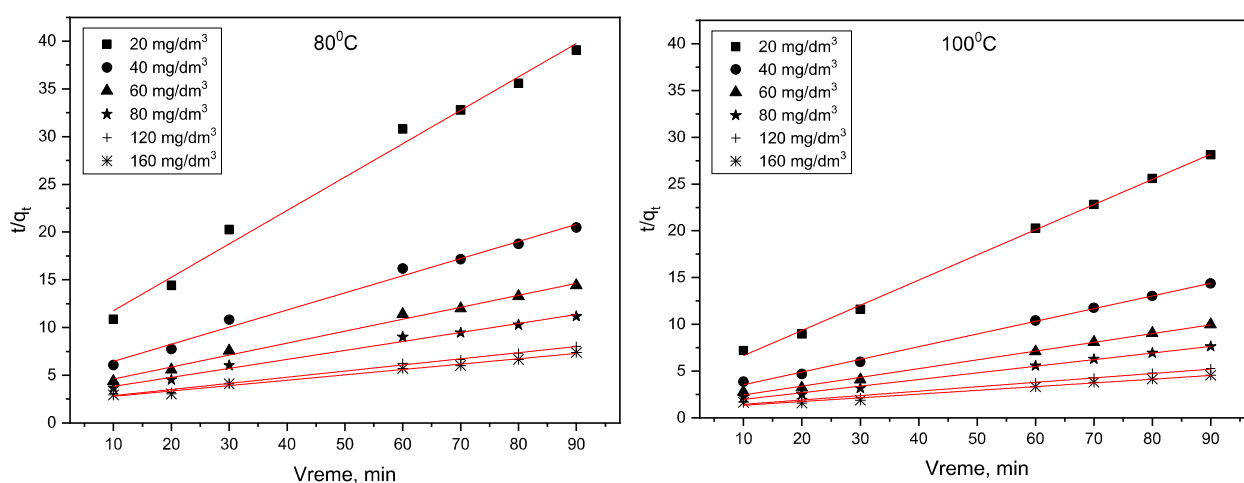
15. Kinetika bojenja poliestarske pletenine

Kinetika bojenja je značajna za određivanje optimalnih radnih uslova za puni diskontinualni ili šaržni postupak bojenja. Kinetika sorpcije se može grafički prikazati kao zavisnost sorpcije boje od vremena, što predstavlja kinetičku izotermu, koja zavisi od materijalnih faktora, poput poliestra i boje u konkretnom slučaju, kao i eksperimentalnih faktora, poput temperature ili pH [119, 151].

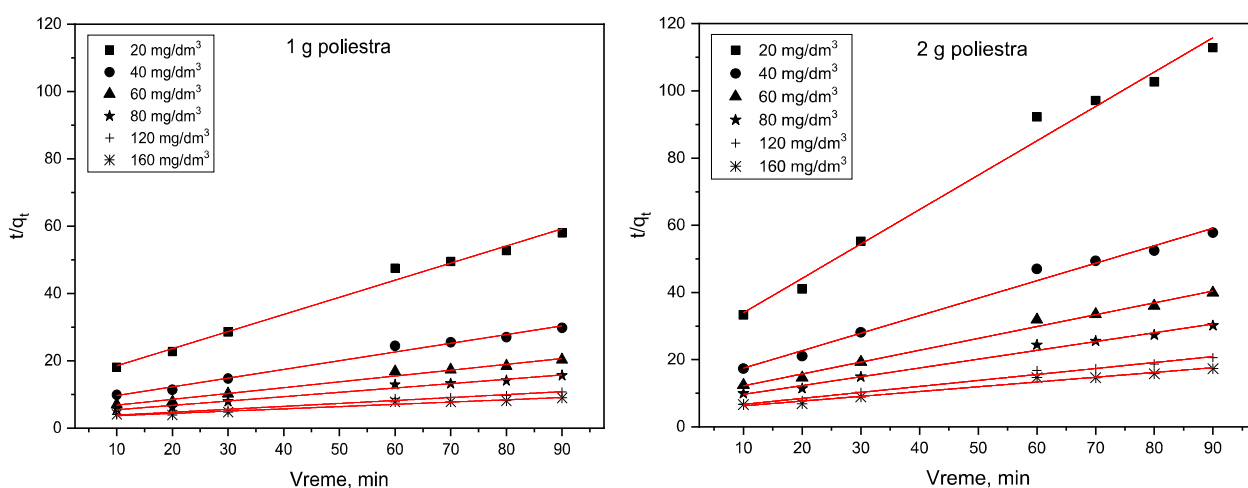
Da bi se odredili kontrolni mehanizmi procesa sorpcije (hemijska reakcija, kontrola difuzije i prenos mase), obično se koristi nekoliko kinetičkih modela za testiranje eksperimentalnih podataka.

Na slikama 57 i 58 prikazana je kinetika sorpcije disperzne boje na različitim količinama poliestra, različitim temperaturama i različitim početnim koncentracijama boje, definisana prema kinetičkom modelu Pseudo drugog reda. Prva slika prikazuje dijagram modela Pseudo drugog reda za 0,5 g supstrata i minimalnu i maksimalnu temperaturu, dok druga predstavlja dijagrame istog modela za 1 g i 2 g supstrata pri sorpciji boje na 90 °C.

Prema linearnom obliku kinetičkog modela i pokrivenosti eksperimentalnih tačaka sa dijagrama na ovim slikama, može se konstatovati da je brzina sorpcije, pri datim eksperimentalnim uslovima, funkcionalno opisana modelom Pseudo drugog reda.



Slika 57 Dijagrami za kinetiku sorpcije boje (Pseudo drugi red) na 0,5 g poliestra (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



Slika 58 Dijagrami za kinetiku sorpcije boje (Pseudo drugi red) na 90 °C (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

U tabelama 21 - 23 date su odabrane vrednosti kinetičkih parametara procesa sorpcije disperzne boje na poliestarska vlakna (ravnotežna konstanta brzine kinetike Pseudo drugog reda) za sve količine adsorbenta, sve početne koncentracije boje, sve temperature, kao i vrednosti za parametar q_e (iz modela - $q_{e,mod}$; iz eksperimenta - $q_{e,exp}$). Za razliku od kinetičkog modela Pseudo prvog reda ($R^2 < 0,890$), model Pseudo drugog reda ima u svim slučajevima koeficijent determinacije između 0,956 i 0,998, čime je postignuta visoka funkcionalnost, pa model može biti iskorišćen za opisivanje brzine bojenja poliestra. Takođe, razlike između parametara $q_{e,mod}$ i $q_{e,exp}$ su neznatne za ovaj model, praktično razlike su na prvoj ili drugoj decimali.

Prema podacima iz ovih tabela, konstanta brzine modela Pseudo drugog reda zavisi od početne koncentracije boje u rastvoru, a raste sa količinom vlakna i povišenjem temperature, što je utvrđeno i za mnoge druge sisteme [96, 99].

U opisivanju i tumačenju ovih rezultata, koji se tiču kinetike heterogenih reakcija sorpcije figurišu isti pojmovi kao u kinetici homogenih reakcija, ali je njihovo značenje donekle izmenjeno. Na primer, brzina reakcije izražava se količinom supstance koja proreaguje u jedinici vremena po jedinici površine adsorbenta. Adsorbenti identičnog hemijskog sastava i iste specifične površine mogu se razlikovati po gustini aktivnih centara. Često postoje različiti aktivni centri kod više vrsta, pa se reakcija na celoj površini može istovremeno odigravati različitim mehanizmima i brzinama, odnosno dobija se podatak o prosečnoj brzini reakcije [99].

Kada je početna koncentracija adsorbata niska, proces sorpcije se pokorava modelu Pseudo drugog reda, dok se model Pseudo prvog reda može primeniti na veće početne koncentracije. U oba slučaja je konstanta brzine modela Pseudo drugog reda kompleksna funkcija početne koncentracije adsorbata [152]. U konkretnom slučaju, sorpcija disperzne boje na vlaknu pokorava se modelu Pseudo drugog reda, s obzirom na manju količinu adsorbata, kao i činjenice da je konstanta brzine zavisna od početne koncentracije adsorbata. Sa druge strane, kinetički model Pseudo drugog reda u osnovi uključuje sve faze sorpcije kao što su spoljna difuzija kroz film, sorpcija i unutrašnja difuzija u vlaknu, s obzirom da se radi o Pseudo modelu. Model se zasniva na kapacitetu sorpcije čvrste faze uz pretpostavku da proces sorpcije delom uključuje mehanizam hemisorpcije [152].

Može se zaključiti da je sorpcija disperzne boje na poliestru, pored fizičke, podržana i hemisorpcijom s obzirom na rezultate ove kinetičke analize, činjenice da za fizičku sorpciju nije potrebna energija aktivacije (neophodna je kod hemisorpcije, zavisno od pokrivenosti površine i jačine sorpcije) kao i podatka da je brzina uspostavljanja ravnoteže bila brza, što karakteriše fizisorpciju, ali i aktiviranu hemisorpciju.

Kako na površini vlakana ne postoje slobodni elektroni koji bi mogli da učestvuju u intermedijarnim reakcijama između adsorbenta i adsorbata, hemisorpcija se na ovakvim površinama može odigrati putem koordinativnih kovalentnih veza, uz učešće elektronskih parova čija oba elektrona potiču ili od vlakna, ili od boje. Veze uspostavljene tokom hemisorpcije znatno su slabije od veza uspostavljenih u klasičnoj hemijskoj reakciji. Druga bitna razlika je u tome što se prava hemijska reakcija odigrava između pojedinačnih molekula reaktanata, dok u hemisorpciji molekula (ili njegovi delovi) boje stupa u reakciju sa strukturnom jedinicom vlakna ili njenim delom [114, 115].

Tabela 21 Kinetički parametri modela Pseudo drugog reda za brzinu sorpcije boje na 80 °C

Masa poliestra (g)	Koncentracija boje (mg/dm ³)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,mod}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
0,5	20	2,30	2,26	0,0148	0,990
	40	4,40	4,32	0,0069	0,990
	60	6,25	6,15	0,0046	0,993
	80	8,06	7,92	0,0031	0,991
	120	11,20	11,24	0,0019	0,993
	160	12,19	12,34	0,0014	0,989

Tabela 22 Kinetički parametri modela Pseudo drugog reda za brzinu sorpcije boje na 90 °C

Masa poliestra (g)	Koncentracija boje (mg/dm ³)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,mod}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
0,5	20	2,90	2,83	0,0075	0,982
	40	5,54	5,46	0,0034	0,976
	60	8,00	7,92	0,0023	0,976
	80	10,32	10,21	0,0016	0,964
	120	14,40	14,11	0,0011	0,972
	160	16,11	15,77	0,0008	0,956
1	20	1,55	1,52	0,0193	0,989
	40	3,02	2,96	0,0095	0,987
	60	4,43	4,35	0,0059	0,985
	80	5,76	5,69	0,0040	0,984
	120	8,36	8,31	0,0025	0,980
	160	10,02	9,90	0,0015	0,960
2	20	0,80	0,78	0,0442	0,987
	40	1,56	1,52	0,0221	0,988
	60	2,25	2,22	0,0143	0,991
	80	2,98	2,94	0,0097	0,990
	120	4,36	4,30	0,0064	0,989
	160	5,20	5,11	0,0042	0,976

Tabela 23 Kinetički parametri modela Pseudo drugog reda za brzinu sorpcije boje na 100 °C

Masa poliestra (g)	Koncentracija boje (mg/dm ³)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,mod}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
0,5	20	3,20	3,19	0,0183	0,998
	40	6,26	6,25	0,0084	0,998
	60	9,01	9,05	0,0058	0,996
	80	11,80	11,78	0,0039	0,994
	120	17,09	17,26	0,0023	0,986
	160	19,76	19,85	0,0017	0,979

Iz perspektive dizajna, obimniji pristup kinetičkom modelovanju bio bi dovoljan za opis brzine sorpcije. Međutim, da bi se razumeo mehanizam koji kontroliše kompletnu kinetiku sorpcije, najčešće se koriste neki kinetički difuzioni model, kao što je Weber–Morrisov model. Sa difuzionog stanovišta, za tumačenje eksperimentalnih podataka, potrebno je identifikovati korake uključene u sorpciju, opisane spoljnim prenosom mase (difuzija kroz film) i difuzijom unutar čestica. Ugradnja mehanizma u model uveliko bi poboljšala sposobnost predviđanja modela i omogućila simulaciju i optimizaciju procesa u širokom rasponu radnih uslova, štedeći tako eksperimentalne troškove [69].

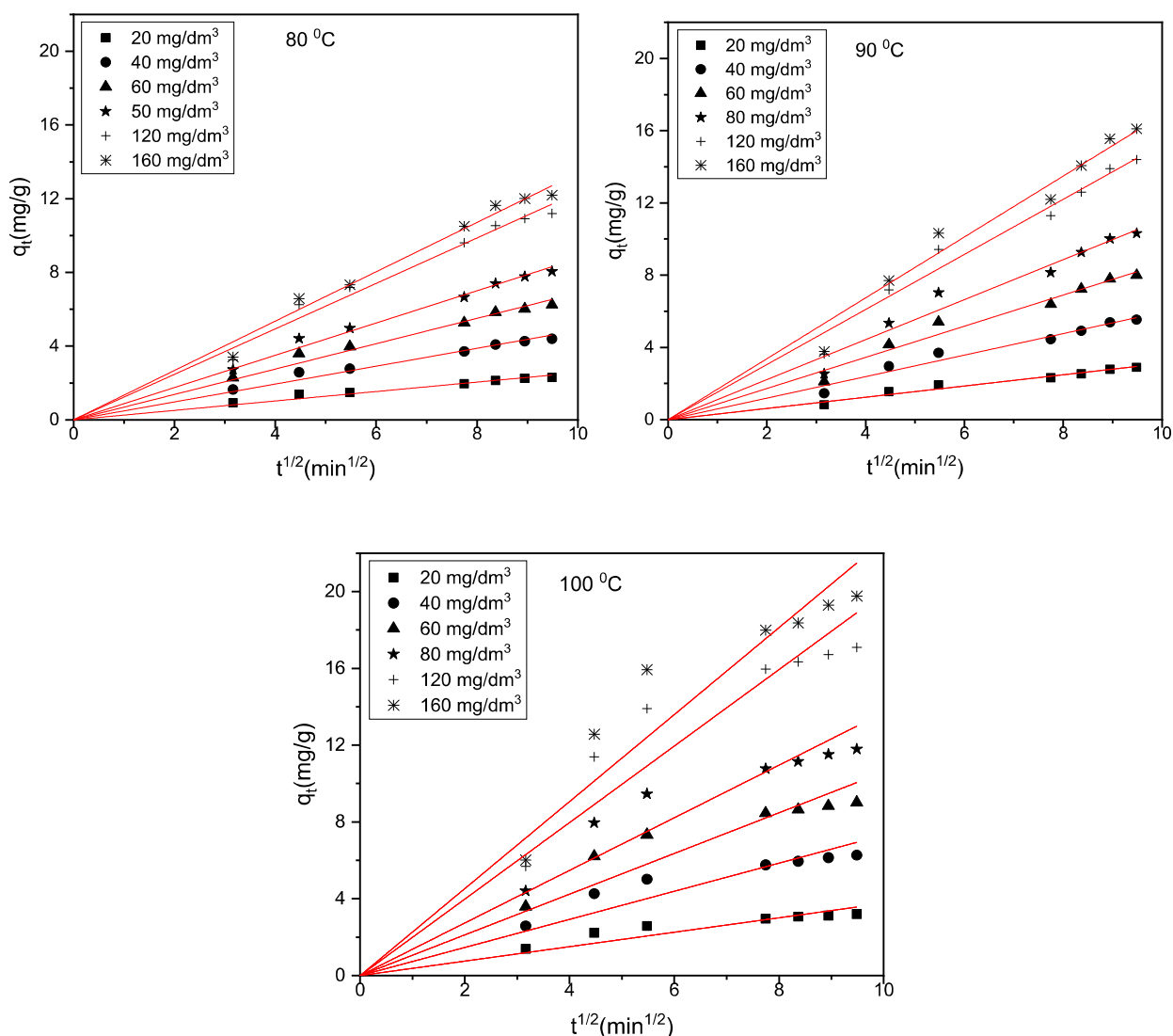
U suštini, brzinu sorpcije treba kontrolisati bilo difuzijom kroz film, bilo difuzijom unutar čestica (unutarčestična difuzija), u zavisnosti od toga koji je korak sporiji. Kod šaržne sorpcije, osnovna razlika između ove dve difuzije je u brzini mešanja. Difuzija kroz film je direktno proporcionalna brzini mešanja – protoka, jer veća brzina smanjuje debljinu graničnog sloja, dok je unutarčestična difuzija nezavisna od ovog parametra [69, 153].

U kojoj meri će koji mehanizam sorpcije biti zastupljen zavisi od hemijskog sastava i strukture adsorbenta, vrste i broja funkcionalnih grupa na njegovoj površini, kao i uslova sredine. Kada difuzija kroz film ograničava sorpciju, trebalo bi poboljšati mešanje – turbulenciju. Ako je difuzija unutar čestica granični korak, treba koristiti poroznije adsorbente.

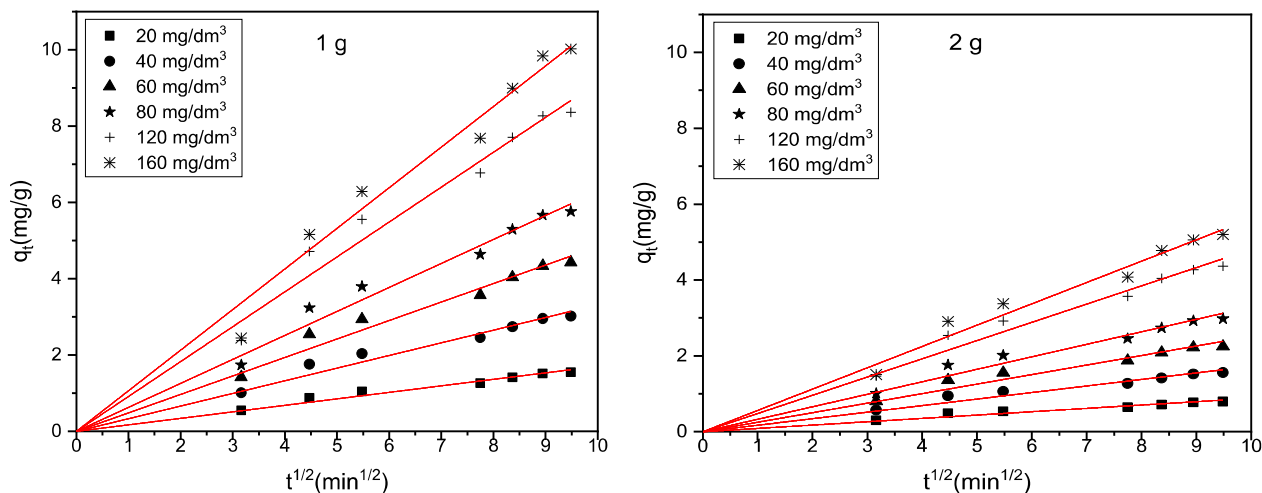
Weber–Morrisov kinetički difuzioni model predstavljen je kroz zavisnost $q_t:\sqrt{t}$, preko dijagrama na slikama 59 - 60, za 0,5 g poliestra i svim temperaturama, kao i za 1 g i 2 g vlakna na 90 °C. Prema izgledu regresionih krivih na ovim dijagramima, koje polaze iz koordinatnog početka, primećuje se vrlo dobro pokrivanje eksperimentalnih tačaka. S tim u vezi, primetna je dovoljna podobnost Weber–Morrisovog modela za difuziju i sorpciju disperzne boje na vlakna, što povlači za sobom zaključak da je difuzija unutar čestica uglavnom ograničavajući korak. Naravno, zbog nepostojanja pune funkcionalnosti, ograničavajući faktor daju i difuzija kroz pore i/ili površinska difuzija. U početku dolazi do sorpcije na spoljnoj površini ili trenutne sorpcije, sledi difuzija unutar čestica i na kraju se sistem približava ravnoteži. Sorpcija usporava kako se površinsko pokrivanje bliži zasićenju.

Granični sloj, rastvor boje – površina vlakna, daje uvid u tendenciju jona adsorbata da li će se adsorbovati na adsorbentu ili će ostati u rastvoru. Do same sorpcije dolazi zbog slobodne površinske energije koju poseduje vlakno na svojoj površini. Poliestarska vlakna u svojoj blizini privlače jone boje i vezuju ih za svoju površinu adsorpcionim silama, čime se smanjuje sloboda kretanja adsorbovanih jona u graničnom sloju i sama površinska energija vlakana. S obzirom na to da je sorpcija reverzibilan proces, ravnoteža u graničnom sloju dve faze se postiže tek kada se sorpcija i desorpcija izjednače. U toku difuzije, granični sloj se može posmatrati i kao viskozni otpor difuziji jona iz rastvora na celoj površini graničnog sloja.

Nagib linearnog dela dijagrama na slikama 59 - 60, definisan je kao parametar difuzije unutar čestica k_{WM} . S druge strane, postojanje odsečka na dijagramu odražava efekat graničnog sloja. Što je veći odsečak, to je veći doprinos površinske sorpcije u koraku ograničavanja brzine.



Slika 59 Dijagrami za kinetiku difuzije boje (Weber–Morris) na 0,5 g poliestra pri svim temperaturama (dispersion crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)



Slika 60 Dijagrami za kinetiku difuzije boje (Weber–Morris) na 1 g i 2 g poliestra pri 90 °C
(disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

U tabelama 24 i 25 dati su rezultati parametara brzine sorpcije prema Weber–Morrisovom modelu za različite količine vlakna i temperature. Veća koncentracija rastvora (od 20 mg/dm³ do 160 mg/dm³) povećava i konstantnu brzinu difuzije unutar čestica i efekat graničnog sloja. Navedene su i vrednosti koeficijenta determinacije koje govore o uspešnosti modela.

Analizirajući kvantitativne podatke može se konstatovati da ovaj model podržava sorpciju u konkretnom slučaju, uz napomenu da unutarčestična difuzija nije jedini korak koji kontroliše sorpciju, već izgleda da svoj udeo ima i površinska difuzija.

Primećeno je da se vrednosti konstante brzine unutar čestica (k_{WM}) smanjuju sa povećanjem količine vlakana, a povećavaju sa početnom koncentracijom boje. Uočeni porast k_{WM} sa povećanjem početne koncentracije boje može se objasniti rastućim efektom pogonske sile, gradijenta koncentracije, dok smanjenje vrednosti k_{WM} pri višim koncentracijama adsorbenta može biti posledica veličine tekstilnog materijala, što dovodi do povećanja otpora prenosu mase.

Tabela 24 Kinetički parametri Weber–Morrisovog modela za sorpciju crvene boje na 0,5 g poliestra

Temperatura (°C)	Koncentracija boje (mg/dm ³)	k_{wm} (mg/g min ^{0,5})	R^2
80	20	0,25	0,996
	40	0,48	0,997
	60	0,69	0,997
	80	0,87	0,998
	120	1,23	0,997
	160	1,34	0,998
90	20	0,31	0,997
	40	0,59	0,996
	60	0,86	0,996
	80	1,11	0,995
	120	1,52	0,996
	160	1,69	0,995
100	20	0,38	0,984
	40	0,73	0,986
	60	1,06	0,985
	80	1,37	0,986
	120	1,99	0,986
	160	2,26	0,987

Tabela 25 Kinetički parametri Weber–Morrisovog modela za sorpciju crvene boje na 1 i 2 g poliestra pri 90 °C

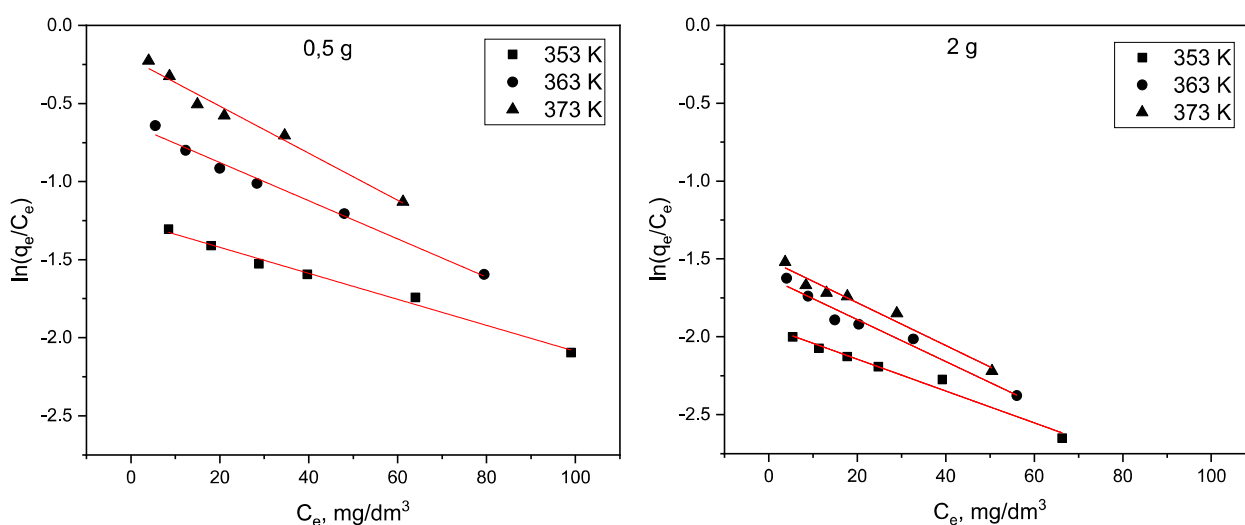
Masa poliestra (g)	Koncentracija boje (mg/dm ³)	k_{wm} (mg/g min ^{0,5})	R^2
1	20	0,17	0,997
	40	0,33	0,996
	60	0,48	0,996
	80	0,63	0,997
	120	0,91	0,996
	160	1,06	0,996
2	20	0,09	0,994
	40	0,17	0,994
	60	0,25	0,995
	80	0,33	0,996
	120	0,48	0,996
	160	0,56	0,996

16. Termodinamika bojenja poliestarske pletenine

Procena termodinamičkih parametara determiniše sposobnost procesa bojenja. Temperatura utiče na dva načina, njenim povećanjem raste brzina difuzije molekula boje kroz spoljašnji granični sloj kao i u unutrašnjim porama poliestarskih vlakana. Spontanost sistema se definiše procenom promene slobodne energije, tu su i promena entalpije i entropije, koji slično definišu uslove odvijanja procesa bojenja poliestra u konkretnom slučaju.

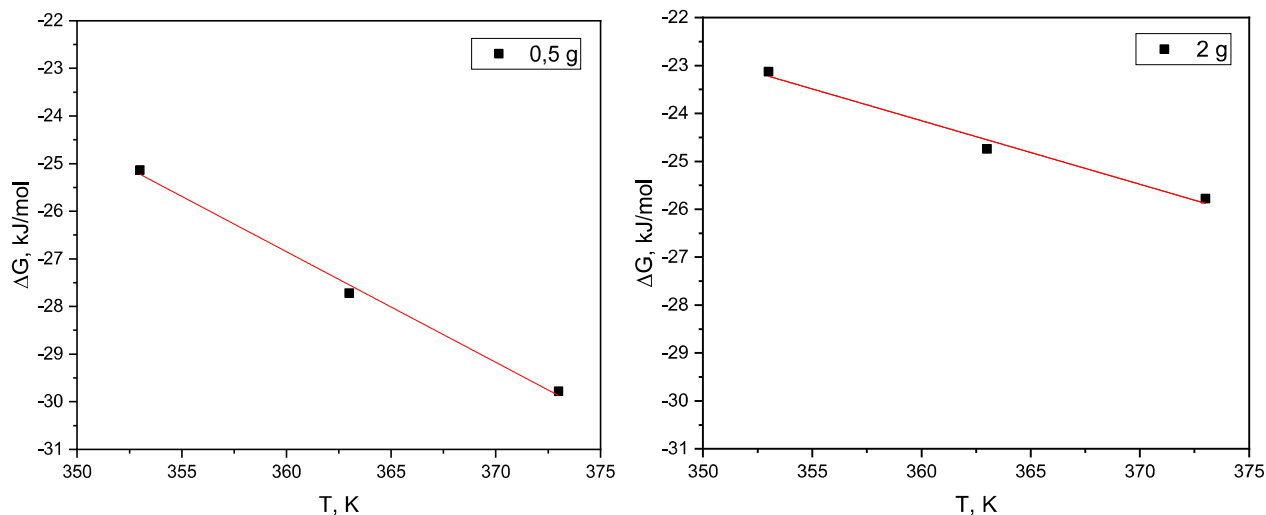
Rezultati termodinamičkih parametara su izračunati na osnovu konstante ravnoteže dobijene iz distribucionog koeficijenta [151, 154].

Na slici 61 prikazana je zavisnost promenljivih parametara koji služe za izračunavanje distribucionog koeficijenta, K_d , za proces sorpcije crvene disperzne boje na najmanju i najveću količinu PES vlakana. Posle fitovanja eksperimentalnih tačaka na različitim temperaturama, K_d je izračunat iz vrednosti na ordinati, tj. mestu gde se seku linija fitovanja i vertikalna osa. Prema izgledu fitovane prave linije i poziciji prema eksperimentalnim tačkama, primetna je visoka funkcionalnost na oba dijagrama, čime se potvrđuje da su rezultati prihvatljivi i mogu se iskoristiti za dalje izračunavanje termodinamičkih veličina.



Slika 61 Dijagrami za izračunavanje distribucionog koeficijenta za sorpciju boje na poliestar (disperzna crvena boja, banja $0,1 \text{ dm}^3$, pH 4 - 4,5)

Na slici 62 predstavljeni su dijagrami koji prikazuju promenu slobodne energije od temperature za određivanje ΔG , posredno, preko distribucionog koeficijenta. Beleži se visoka funkcionalnost fitovane prave linija koje prate eksperimentalne tačke. Na osnovu ovog dijagrama (nagiba i odsečka) definisani su osnovni termodinamički parametri, entalpija i entropija procesa sorpcije.



Slika 62 Promena slobodne energije u zavisnosti od temperature za sorpciju boje na poliestar (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Generalno, vrednosti ΔG mogu da odrede karakter elektrostatičkih interakcija između naelektrisanih molekula boje i naelektrisanog supstrata (poliestarska vlakna), tj. da li je u pitanju hemijska ili fizička sorpcija (fizisorpcija ili hemisorpcija). Takođe, moguće je da jedna vrsta sorpcije može biti dominantna, dok je druga samo sa neznatnim doprinosom sorpcionom mehanizmu.

U tabeli 26 dati su brojčani podaci za osnovne termodinamičke parametre, koji su dobijeni na osnovu konstante ravnoteže, K_{eq} , izračunate iz distribucionog koeficijenta.

Brojne vrednosti koeficijenta determinacije potvrđuju visoku zavisnost regresionih modela dobijenih fitovanjem eksperimentalnih tačaka, ($R^2 = 0,984 - 0,996$). Ovime se prihvata validnost rezultata, tj. adekvatnost i primenljivost izračunatih brojnih vrednosti za osnovne termodinamičke parametre.

Na osnovu rezultata za ΔG iz tabele 26, negativne brojne vrednosti se kreću između $-23,13$ kJ/mol i $-29,78$ kJ/mol, ukazujući na opravdanost i spontanost procesa, tj. na favorizujuću prirodu sorpcije boje na 80 °C, 90 °C i 100 °C, sa visokim potencijalom. Dakle, ovim se potvrđuje izvodljivost procesa i spontana priroda bojenja na primenjenim temperaturama, sa dobrim stepenom afiniteta molekula boje za površinu vlakana kroz fizisorpciju i delom hemisorpciju.

Generalno, poznato je da se promena slobodne energije za fizisorpciju kreće između -20 kJ/mol i 0 kJ/mol, fizisorpcija zajedno sa hemisorpcijom u opsegu od -20 kJ/mol i -80 kJ/mol, dok je hemisorpcija u opsegu od -80 kJ/mol do -400 kJ/mol [155].

Vrednost ΔG se smanjuje sa porastom temperature, što ukazuje da je proces sorpcije u konkretnom slučaju povoljan, spontan po prirodi i efikasniji na višim temperaturama. Smanjenje vrednosti ΔG sa povećanjem temperature favorizuje postupak iscrpljenja disperzne boje na poliestarska vlakna iz banje pri visokoj temperaturi.

Pozitivna vrednost za entalpiju prema tabeli 26, (23,60 kJ/mol i 56,77 kJ/mol, za 0,5 i 2 g poliestra, respektivno), ukazuje na endotermnost procesa sorpcije, sa vrednostima potrebne količine toplote koje karakterišu fenomen fizisorpcije i hemisorpcije. Iz literature su poznati podaci za oslobođenu energiju za vreme sorpcije u opsegu energija koje potiču od sorpcije preko različitih sila, npr, Van der Waalsove sile 4 kJ/mol - 10 kJ/mol, hidrofobne sile 5 kJ/mol, vodonične sile 2 kJ/mol - 40 kJ/mol, koordinativne veze 40 kJ mol⁻¹, dipole–dipol interakcije 2 kJ/mol - 29 kJ/mol, hemijske veze 60 kJ/mol [155]. U ovom slučaju promena entalpija, prilikom sorpcije disperzne boje na poliestarska vlakna, nagoveštava da adsorpcioni reakcioni sistem uključuje uglavnom vodonične, koordinativne i delom dipolne veze, kao i u manjoj meri hemijske interakcije koje nose veću količinu energije.

Pozitivne vrednosti ΔS , prema tabeli 26 (0,13 i 0,23 kJ/mol·K, za 0,5 i 2 g poliestra, respektivno), odgovaraju povećanom stepenu slobode na međupovršini čvrsto – tečno, kao rezultat sorpcije molekula boje. U konkretnom slučaju vrednosti za promenu entropije se približavaju nuli, opadajući kako raste količina vlakana, što znači da se radi o fizičkoj sorpciji sa delimičnim učešćem hemisorpcije. S obzirom da je u konkretnom slučaju $\Delta S > 0$, potvrđuje se spontanost bojenja.

Sumirajući termodinamičke rezultate, uzimajući u obzir da je $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$ i konstanta ravnoteže veća od 1, može se zaključiti da je reakcija sorpcije ili proces bojenja poliestarskih vlakana termodinamički povoljna na višim temperaturama.

Tabela 26 Rezultati termodinamičkih parametara za sorpciju crvene boje na poliestar

Masa poliestra (g)	Temperatura (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol·K)	R^2
0,5	353	-25,14	56,77	0,23	0,996
	363	-27,72			
	373	-29,78			
2	353	-23,13	23,60	0,13	0,984
	363	-24,74			
	373	-25,78			

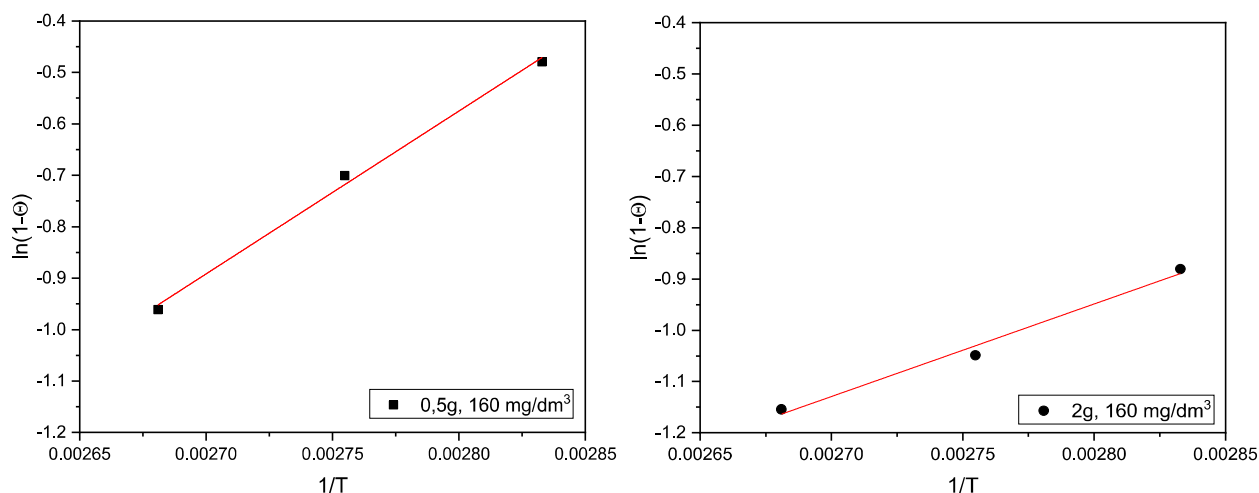
Da bi došlo do reakcije između dva molekula, neophodno je da njihov sudar bude aktivan, odnosno da poseduju minimalnu količinu energije aktivacije (E_a) koja je dovoljna da dođe do hemijske reakcije. Ako je energija reaktanata mnogo manja od energije aktivacije hemijske reakcije, samo mali broj molekula moći će da učestvuje u efikasnim sudarima i reakcija će teći sporo. Da bi se povećala brzina reakcije treba povećati broj efikasnih sudara, što je moguće postići na dva načina: povećati broj molekula koji imaju potrebnu energiju (E_a) ili omogućiti da se reakcija odvija drugim reakcionim putem, koji protiče preko manjih energetske barijere [155].

Na slici 63 prikazana je zavisnost koja služi za određivanje dva parametra: verovatnoće lepljenja i energije aktivacije. Poznato je da energija aktivacije hemijske reakcije zavisi od prirode jedinjenja koja reaguju, a ne zavisi od temperature, koncentracije i učestalosti sudara. Takođe, energija aktivacije određene reakcije određuje brzinu kojom će se ona odvijati (hemijska reakcija je sporija, što je veća energija aktivacije). Jedan od faktora koji mogu uticati na brzinu reakcije hemijske reakcije je koncentracija reaktanata. Povećanje koncentracije jednog ili više reaktanata povećava brzinu reakcije s obzirom da se povećava i broj efikasnih sudara između reaktanta.

Rezultati za verovatnoću lepljenja (tab. 27) pokazuju da je brojna vrednost ovog parametra dosta manja od jedinice ($S^* = 0,00008 - 0,00247$) u svim slučajevima, tj. pri svim količinama vlakana. Dobijena vrednost ukazuje na povoljno vezivanje boje za vlakna, odnosno, sposobnosti boje da ostane na vlaknima duže vreme, a što je delimično i posledica hemijske sorpcije.

Vrednost energije aktivacije (E_a), u procesu posmatrane sorpcije boje iznosi 15,01 kJ/mol - 26,33 kJ/mol, za različite količine poliestarskih vlakana (tab. 27). Prema podacima iz ove tabele, koeficijent determinacije je između 0,986 - 0,997, što daje veliku značajnost dobijenim podacima i jaku validnost primenjene jednačine.

Poznato je da je energija aktivacije za fizičku sorpciju 5 kJ/mol - 40 kJ/mol, a za hemijsku sorpciju 40 kJ/mol - 800 kJ/mol [155]. Dakle, i ovim parametrom (E_a), potvrđuje se činjenica da je fizička sorpcija glavni mehanizam pri sorpciji disperzne boje na adsorbent od poliestarskih vlakana, ali se ne isključuje postojanje i hemijskih kontakata. Kod hemisorpcije, pri interakciji vlakna i boje nastaju najčešće kovalentne, mada se hemisorpcija može posmatrati i vidom jonske izmene, kao posledica elektrostatičkog privlačenja suprotnih naelektrisanja i koncentrisanja adsorbata na površini čvrste faze – vlakna.



Slika 63 Dijagrami za određivanje E_a i verovatnoće lepljenja za sorpciju boje na poliestar (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm³, pH 4 - 4,5)

Tabela 27 Vrednosti verovatnoće lepljenja i energije aktivacije ($C_0=160 \text{ mg/dm}^3$)
za sorpciju crvene boje na poliestar

Masa poliestra (g)	S^*	E_a (kJ/mol)	R^2
0,5	0,00008	26,33	0,996
1	0,00147	16,73	0,997
2	0,00247	15,01	0,986

17. Karakterizacija obojenja poliestarske pletenine

S obzirom na veći broj estarskih grupa, kao i izvestan broj karboksilnih grupa koje se nalaze na krajevima lanca, pri bojenju PES vlakna dolazi do uspostavljanja vodoničnih veza sa molekulima boje. Kako je, zbog jako izraženog hidrofobnog karaktera i kompaktne građe vlakana brzina bojenja mala, neophodno je ili modifikovati postojeći postupak bojenja ili preurediti površinu PES vlakana kako bi se povećala brzina difuzije boje u vlaknima.

Brzina difuzije boje može se povećati poboljšanjem propustljivosti vlakana bubrenjem vlakana ili dodavanjem u rastvor za bojenje prostih organskih jedinjenja (kerijeri), koja poseduju određeni afinitet prema vlaknu, a čiji su molekuli mnogo manji od molekula boje.

Bojenje prethodno modifikovane poliestarske pletenine izvedeno je u cilju poboljšanja tehnoloških ekonomskih karakteristika procesa. Proces bojenja ovako pripremljene poliestarske pletenine pri nižim temperaturama i atmosferskom pritisku daje zadovoljavajuće rezultate, u poređenju sa bojenjem nemodifikovanog uzorka na višoj temperaturi i većem pritisku.

Kada je u pitanju bojivost tekstila, tj. vizualni doživljaj površine, rezultati refleksione spektroskopije, tj. koordinate boje u *CIELab* sistemu, mogu dodatno pojasniti efikasnost i uticaj prethodnih obrada supstrata. Ako se posmatraju refleksione krive i krive jačine obojenja (K/S), onda, po pravilu, tekstilni uzorak sa najvišom refleksijom, ima najmanje vrednosti za parametar K/S i obrnuto.

Povećana sorpcija i ravnomerno obojenje od strane prethodno modifikovane poliestarske pletenine rezultat je hemijskih i morfoloških promena u površinskim slojevima PES vlakna. Veća hrapavost i novo nastale polarne grupe uslovljavaju veći afinitet jonskih boja prema PES pletenini, dok prisustvo eko-kerijera povećava poroznost dozvoljavajući adekvatne srednje ili tamnije nijanse.

PES pletenina sastavljena je od pređe, a ova iz mnoštvo vlakana, koja njegovu površinsku strukturu čine manje ili više reljefnom. Pletenina deo upadne svetlosti apsorbuje, a deo reflektuje, pri čemu je zbog hrapave površine refleksija difuzna.

Da bi se bliže prikazale ili kvantifikovale promene u nijansama obojenja pletenine, tabelarno i grafički su predstavljeni rezultati vrednosti parametara *CIELab* sistema, refleksije i parametra *K/S*. Preko *CIELab* sistema definisane su veličine i položaj boje u prostoru, a na osnovu njih su određene geometrijska udaljenost između boja, koja u stvari predstavlja veličinu razlika u obojenju. Na osnovu izračunatog prostornog rastojanja između dve tačke boja, što predstavlja ukupnu razliku u obojenju (ΔE), mogu se odrediti i deo tona obojenja ΔH , deo čistoće ΔC i deo svetline ΔL [156].

17.1 Stepen refleksije i jačina obojenja

Kada se radi o vizuelnom doživljaju površine, rezultati refleksione spektroskopije mogu objasniti veličinu obojenosti na osnovu zavisnosti refleksije i parametra *K/S* (jačina obojenja) od talasne dužine, u vidljivoj oblasti svetlosti. Površina iznad refleksione krive predstavlja apsorbovani deo svetlosne energije, a površina ispod remisione krive – reflektovanu svetlosnu energiju koja dolazi do oka posmatrača.

S obzirom da su se, na osnovu dobijenih rezultata sorpcionih i mehaničkih svojstava, posle modifikacije pletenine izdvojila dva postupka prethodne obrade, *KOH-Pentanol* i *KOH-Oktanol*, prednost je data postupku prethodne obrade sa oktanolom zbog najmanje štetnosti hemikalija po čoveka i okolinu. Prethodna modifikacija *KOH-Oktanol*, uzeta je kao osnov i jedina za prikaz i pojašnjenje rezultata posle bojenja PES pletenine.

Na slikama 64-68 predstavljene su krive refleksije i parametra *K/S* obojenih, prethodno modifikovanih, poliestarskih uzoraka (*KOH-Oktanol*) prema odgovarajućim postupcima bojenja crvenom disperznom bojom, u opsegu talasnih dužina vidljive svetlosti $\lambda_{\max} = 400 - 700$ nm. Obojeni modifikovani PES uzorak pletenine bez kerijera na 100 °C, po proceduri *B-100*, koji služi za poređenje, ima refleksiju sa najvećim intenzitetom krive, tj. parametar *K/S* sa najmanjim intenzitetom krive, što govori o njegovom svetlijem obojenju u poređenju sa krivama bojenja prethodno modifikovanih uzoraka ili uzoraka obojenih novim postupcima koji predviđaju upotrebu eko-kerijera ili ultrazvuka (*B-UZ-80*, *B-EKOKER-100*, *B-EKOKER-UZ-80*). Ovo je i očekivano s obzirom da se prethodnom obradom poboljšavaju sorpcione karakteristike PES pletenine, a posledično, poboljšava i bojivost, koja direktno zavisi od njih.

Slično ponašanje pri bojenju pokazuju PES uzorci obojeni žutom disperznom bojom (slike 69 - 72). I ovde je uočljivo da bojenje po postupku *B-100* ima visoko postavljene krive refleksije i niže postavljene krive *K/S* u poređenju sa ostalim postupcima bojenja modifikovanih uzoraka.

Interesantna je pojava posle bojenja da, postupak bojenja *B-UZ-80* ima veću vrednost za *K/S*, a manju vrednost za stepen iscrpljenja u poređenju sa vrednošću istog parametra na istoj talasnoj dužini za postupak bojenja *B-EKOKER-100*, gde postoji manja vrednost parametra *K/S*, a veći stepen iscrpljenja. Očekivano je da veći stepen iscrpljenja (kod procedure *B-EKOKER-100*) podrazumeva i veći parametar *K/S*, tj. veću jačinu obojenja, što se ovde ne dešava, a što je povezano sa delovanjem ultrazvučnih talasa. Sonifikacija uslovljava delom slabiju sorpciju boje u datom, ekstremno dinamičkom trenutku na vlakno, ali na mnogo ravnomerniji način, što se odražava na vrednost *K/S*.

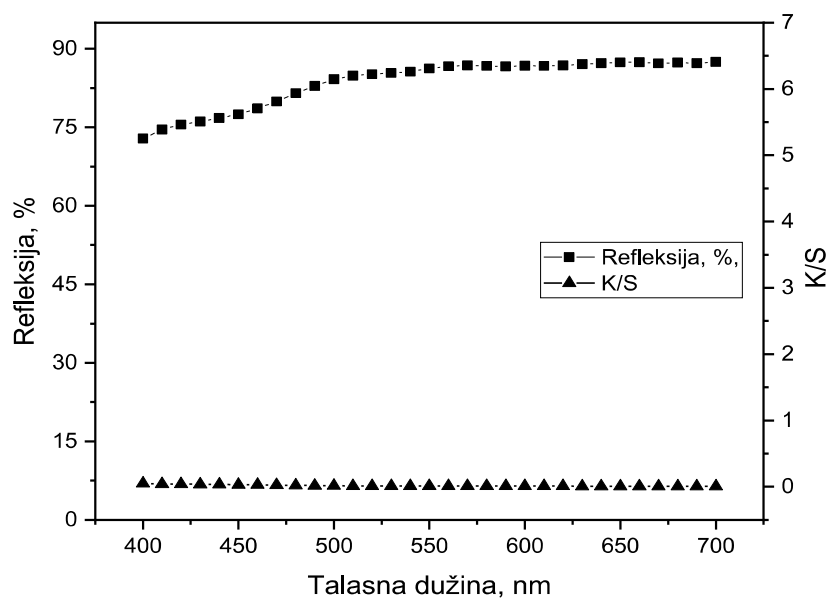
Izgleda da ultrazvuk delom preuzima funkciju kerijera, s obzirom da talasima i kavitacionim mehurićima čini površinu vlakana poroznijom, terajući molekule boje u unutrašnjost vlakana, uz ravnomerno raspoređivanje. Takođe, poznato je da delovanje ultrazvučnih talasa utiče na izvlačenje oligomera iz unutrašnjosti poliestarskih vlakana, stvarajući tom prilikom šupljine i prazan prostor za lakšu difuziju i smeštaj molekula disperzne boje.

Kod obojenih uzoraka PES pletenine disperznom crvenom bojom, nezavisno od postupka bojenja, uočava se da sa povećanjem talasne dužine dolazi do pada krive refleksije, dostižući minimum na talasnoj dužini $\lambda_{\min} = 500 \text{ nm} - 510 \text{ nm}$, a potom sledi rast krive refleksije i maksimum na talasnoj dužini $\lambda_{\max} = 700 \text{ nm}$. Iz podataka za spektar vidljive svetlosti, apsorbovana boja svetlosti na talasnoj dužini 510 nm pripada plavo – zelenoj do zelenoj boji (komplementarna boja), dok apsorbovana boja svetlosti na talasnoj dužini 700 nm pripada crvenoj boji (boja tekstila). Kod krive *K/S*, situacija je obrnuta, maksimum je na $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ a minimum na $\lambda_{\min} = 650 \text{ nm} - 700 \text{ nm}$.

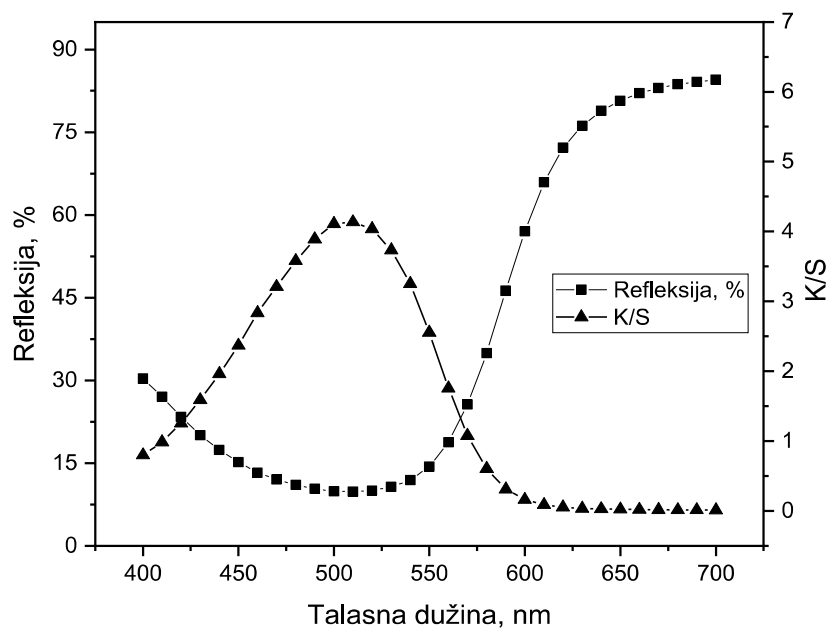
Žuto obojena PES pletenina pokazuje refleksiju pri kojoj, sa povećanjem talasne dužine, blago opada kriva refleksije, dostižući minimum na talasnoj dužini $\lambda_{\min} = 440 \text{ nm}$, a nakon toga sledi nagli rast sa maksimumom na $\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$. Apsorbovana boja svetlosti na talasnoj dužini 440 nm pripada plavoj boji (komplementarna boja), dok apsorbovana boja svetlosti na talasnoj dužini 590 nm odgovara žutoj boji (boja tekstila), boji koja se reflektuje i koja se vidi. Kod krive *K/S*, maksimum je na $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$, a minimum na $\lambda_{\min} = 590 \text{ nm}$.

Dijagrami refleksije i vrednosti *K/S* (sl. 64 - 72) potvrđuju činjenicu da prethodna obrada PES vlakana pletenine, nezavisno od postupka bojenja, vodi bojenje ka dubljim i tamnijim nijansama, a onda i većoj količini adsorbovanih molekula obe disperzne boje.

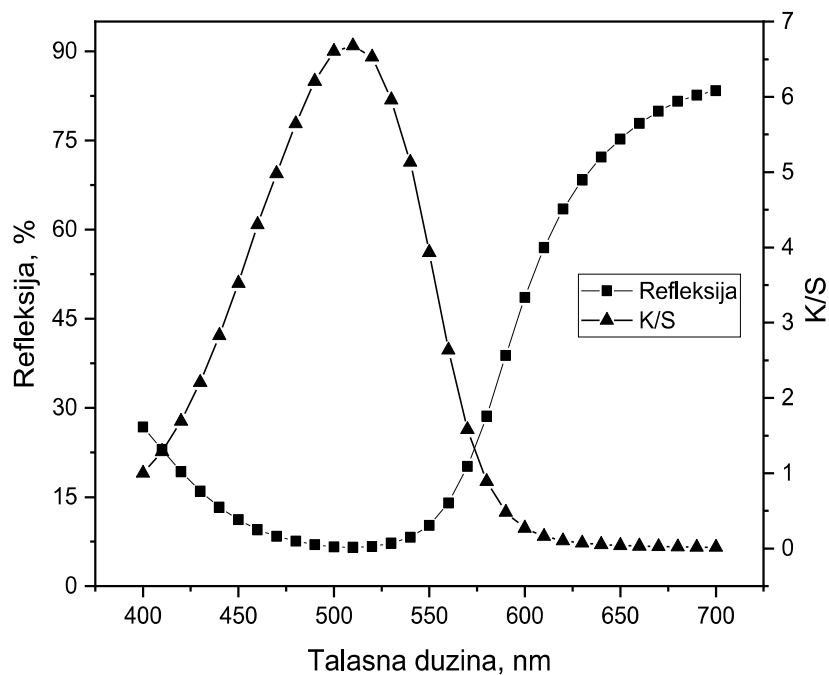
Redosled procedura za bojenje, od najveće jačine obojenja do najmanje, odnosno od najintenzivnijih nijansi cvenog i žutog obojenja pletenine prema slabijim, opada na sledeći način: *B-UZ-80 > B-EKOKER-100 > B-EKOKER-UZ-80 > B-100*.



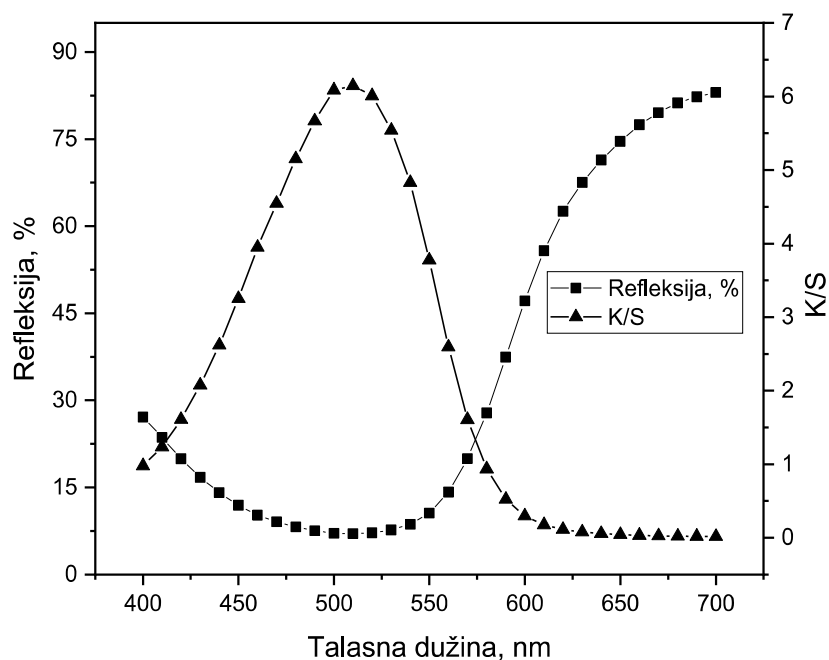
Slika 64 Refleksija i parametar K/S neobojenog uzorka PES pletenine



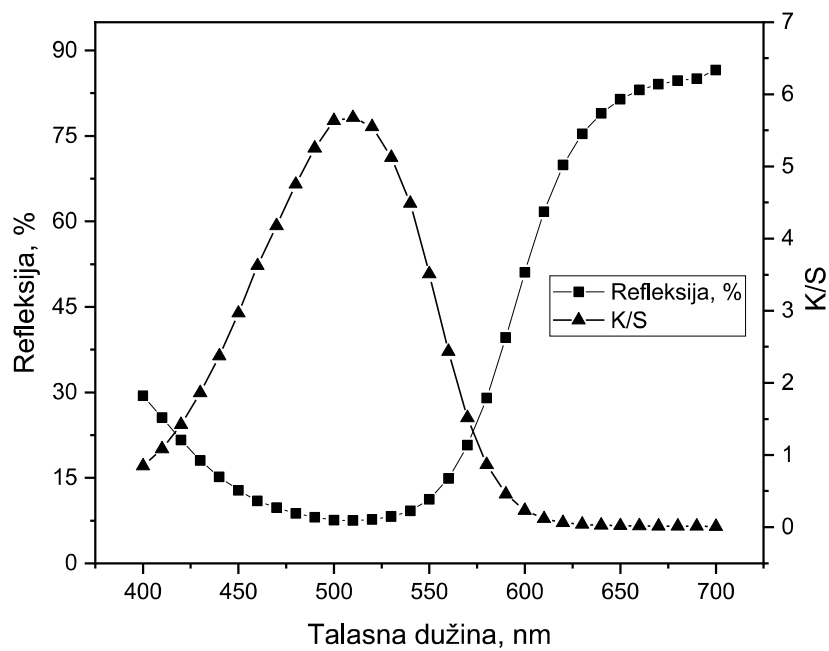
Slika 65 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine crvenom bojom prema proceduri *B-100*



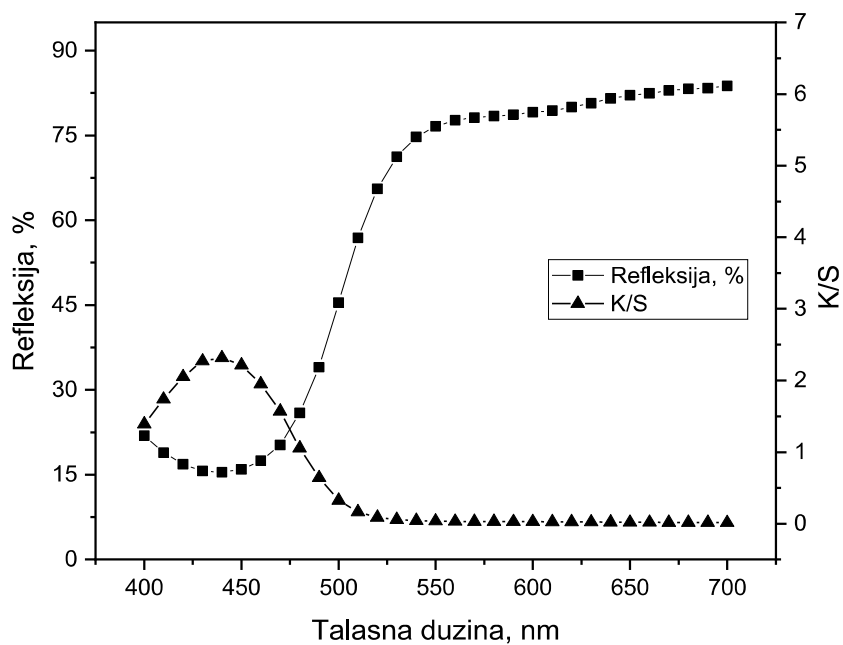
Slika 66 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine crvenom bojom prema proceduri *B-UZ-80*



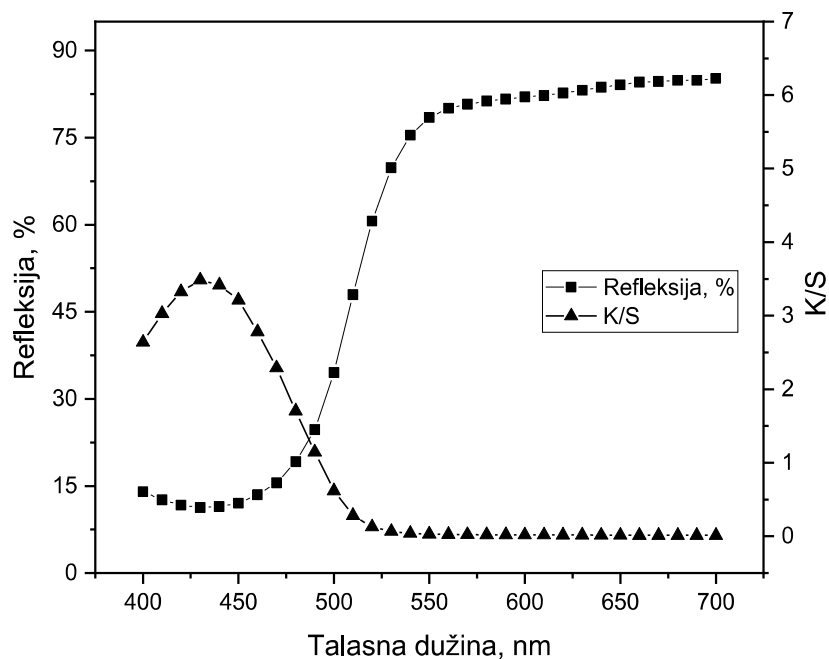
Slika 67 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine crvenom bojom prema proceduri *B-EKOKER-100*



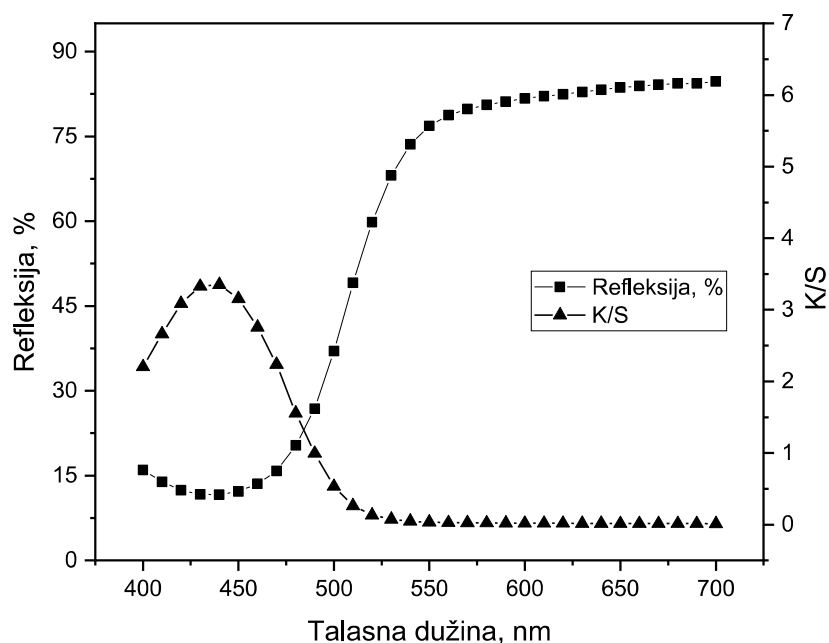
Slika 68 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine crvenom bojom prema proceduri *B-EKOKER-UZ-80*



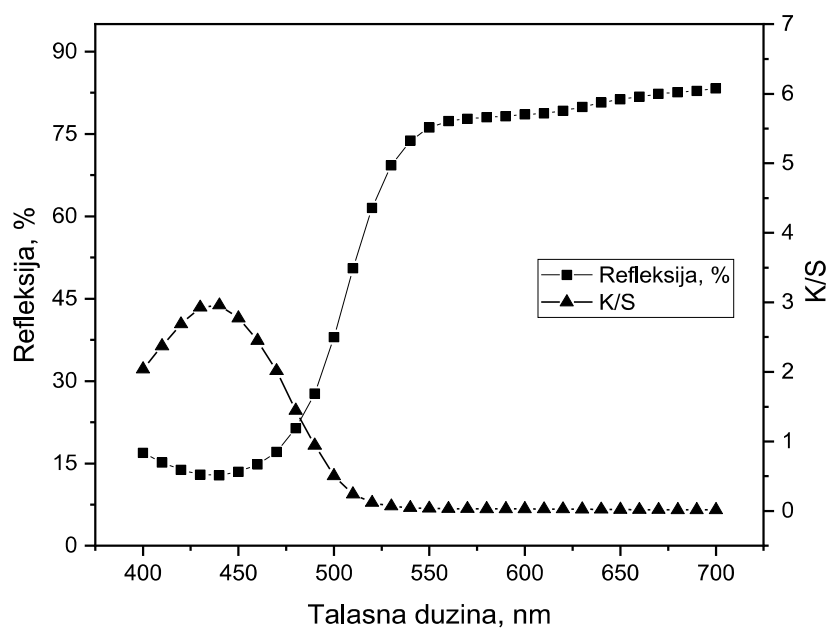
Slika 69 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine žutom bojom prema proceduri *B-100*



Slika 70 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine žutom bojom prema proceduri $B-UZ-80$



Slika 71 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine žutom bojom prema proceduri $B-EKOKER-100$



Slika 72 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine žutom bojom prema proceduri *B-EKOKER-UZ-80*

17.2 Kvantifikacija obojenja pomoću *CIELab* parametara

Rezultati *CIELab* parametara kvantifikuju obojenja PES pletenine u režimu jedne iste prethodne modifikacije (*KOH-Oktanol*) i različitih postupaka bojenja. Pored kvantitativnih rezultata, treba istaći da kvalitativna subjektivna procena (npr. za egalnost ili ravnomernost obojenja), takođe doprinosi ukupnom utisku efekta primene novih rešenja i procedura za bojenje poliestra. Svi obojeni uzorci su ravnomerno obojeni, sa prihvatljivom egalnošću, posle subjektivne ocene.

Tabela 28 prikazuju rezultate za obojenja koja potiču od bojenja PES uzoraka disperznom crvenom bojom za pojedine postupke bojenja prethodno modifikovanih uzoraka kalijum-oktaoksidom uz ultrazvuk (*KOH-Oktanol*) i neobojeni uzorak modifikovanim na isti način. Ovde su dati i rezultati za bojenje, koje imitira fabričke procedure, tj. bojenje nemodifikovanog poliestra uz primenu komercijalnog kerijera (*B-SIR-KER-100*) ili visokih temperatura, 120 °C (*B-SIR-120*).

Rezultati *CIELab* parametara za nemodifikovanu PES pleteninu, koja je obojena prema procedurama *B-100*, *B-UZ-80*, *B-EKOKER-100* i *B-EKOKER-UZ-80*, nisu prikazani s obzirom da se razlikuju od rezultata za modifikovane ili prethodno obrađene poliestarske pletene uzorke, što je potvrđeno rezultatima za stepen iscrpljenja (tab. 7). Naime, rezultati su slabiji za K/S , odnosno potvrđuju rezultate za stepen iscrpljenja, kada se za 18% - 30% manje iscrpi obe boje na nemodifikovane uzorke, pri identičnim uslovima bojenja.

Komponenta svetline L (tab. 28), u svim slučajevima obojenih nemodifikovanih ili prethodno obrađenih uzoraka, ima manju vrednost u odnosu na neobojeni uzorak, tj. što je L manji to je tekstilni uzorak tamnije obojen. Istovremeno, postoje razlike i na koordinatama (a , b) i razlike u komponentama nijanse, tj. tona obojenja (H) i zasićenosti (C). Ton obojenja H i zasićenost obojenja C , određuju se pomoću koordinata a , odnosno b . Brojne vrednosti za ton obojenih prethodno obrađenih uzoraka kao i vrednosti za zasićenost imaju slične vrednosti za sve obojene prethodno modifikovane ili nemodifikovane uzorke poliestra.

Tabela 28 Parametri CIELab sistema za crveno obojenu PES pleteninu

Neobojena PES pletenina					
Izvori svetlosti	L	a	b	C	H
D65	94,10	-1,06	5,57	5,67	100,75
A	94,36	0,37	5,54	5,56	86,17
FB2	94,31	-0,79	6,24	6,29	97,22
B-SIR-120					
Izvori svetlosti	L	a	b	C	H
D65	57,39	48,98	20,55	53,12	22,77
A	54,44	46,86	34,97	58,47	36,73
FB2	60,09	35,70	23,64	42,82	33,51
B-SIR-KER-100					
Izvori svetlosti	L	a	b	C	H
D65	57,88	51,65	20,25	55,47	21,41
A	65,25	49,60	35,31	60,88	35,45
FB2	60,34	37,90	22,89	44,27	31,13
B-100					
Izvori svetlosti	L	a	b	C	H
D65	58,66	48,28	20,80	52,57	23,31
A	65,62	46,52	34,88	58,14	36,86
FB2	61,31	35,31	23,91	42,64	34,10
B-UZ-80					
Izvori svetlosti	L	a	b	C	H
D65	53,63	50,42	21,82	54,94	23,41
A	60,94	48,26	36,76	60,66	37,30
FB2	56,17	36,67	24,61	44,16	33,87
B-EKOKER-100					
Izvori svetlosti	L	a	b	C	H
D65	55,90	50,63	10,98	54,07	20,55
A	63,10	48,74	33,73	59,27	34,69
FB2	58,16	37,07	21,30	42,76	29,88
B-EKOKER-UZ-80					
Izvori svetlosti	L	a	b	C	H
D65	57,40	48,81	20,80	53,06	23,08
A	64,43	46,95	35,06	58,60	36,75
FB2	60,00	35,70	23,83	42,92	33,72

Na osnovu podataka iz tabele 28, uočavamo da postupak bojenja *B-UZ-80* daje najtamnije obojenje PES uzorka, svetlina obojenja $L = 53,63$ (prema osvetljenju D65), koordinate a i b , sa vrednostima 50,42 i 21,82, respektivno, pokazuju crvenu odnosno žutu nijansu obojenja. Ton obojenja je, $H = 23,41$ (crvena), dok je zasićenost boje $C = 54,94$ (većoj vrednosti odgovara veća zasićenost boje).

Nešto slabiji rezultati (posmatrajući parametar L) postignuti su kod bojenja crvenom bojom po postupku *B-EKOKER-100*, sledi *B-EKOKER-UZ-80*, vrlo blizu su *B-SIR-120* i *B-SIR-KER-100*, dok procedura bojenja *B-100*, koja je sprovedena bez kerijera na 100 °C, prema očekivanju, daje najslabije rezultate.

U tabeli 29 predstavljeni su rezultati za obojene PES uzorke disperznom žutom bojom za pojedine postupke bojenja prethodno modifikovanih uzoraka kalijum–alkoksidom, zatim obojenih nemodifikovanih uzoraka prema fabričkim procedurama, kao i podaci za neobojeni modifikovani uzorak. Komponenta svetline L u svim slučajevima ima manju vrednost u odnosu na neobojeni uzorak, tj. svi obojeni uzorci su tamnije obojeni. Postoje razlike i na koordinatama boje (a , b) i razlike u tonu obojenja (H) i zasićenosti (C). Brojne vrednosti za koordinatu boje a obojenih prethodno obrađenih uzoraka sa oznakama *B-EKOKER-100* i *B-EKOKER-UZ-80* su desetak puta manji od vrednosti kod ostalih obojenih uzoraka, dok je istovremeno brojna vrednost koordinate b veća. Takođe, ton obojenja ovih uzoraka poliestra ima najveće brojne vrednosti. Ovo se povezuje sa uticajem vanilina (eko–kerijer) na nijansu obojenja PES pletenine, tokom bojenja sa i bez dejstva ultrazvuka.

Takođe, i ovde kao kod bojenja crvenom bojom, postupak bojenja *B-UZ-80* daje najtamnije PES uzorke, svetlina boje $L = 74,35$ (prema osvetljenju D65), koordinate a i b , sa vrednostima 26,83 i 6,82, respektivno, daju obojenom uzorku crvenu, odnosno, žutu nijansu. Ton obojenja je, $H = 14,27$ (crvena nijansa), dok je zasićenost boje, $C = 27,69$, opisujući udaljenost od crno–bele ose i dobru briljantnost.

Prema rezultatima za parametar L (svetlije ili tamnije obojenje) iz tabele 29, postupak bojenja *B-EKOKER-100*, kao i postupci prema fabričkim recepturama, *B-SIR-120* i *B-SIR-KER-100*, imaju brojne vrednosti vrlo bliske najboljem rezultatu. Na kraju dolazi postupak *B-EKOKER-UZ-80*, dok najviše odstupa procedura bojenja *B-100*, tj. ovde uzorak ima najsvetlije obojenje, a samim tim i najmanje količine boje na sebi.

Generalno, bojenje PES pletenine sa obe boje uz ultrazvuk, proizvodi najtamnija obojenja, dok sjajnost boje i koordinate a i b vode obojenje od crvene do žute nijanse.

Tabela 29 Parametri CIELab sistema za žuto obojenu PES pleteninu

Nebojena PES pletenina					
Izvori svetlosti	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>H</i>
D65	94,10	-1,06	5,57	5,67	100,75
A	94,36	0,37	5,54	5,56	86,17
FB2	94,31	-0,79	6,24	6,29	97,22
B-SIR-120					
Izvori svetlosti	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>H</i>
D65	78,67	6,72	37,10	37,71	79,74
A	81,47	12	40,01	41,78	73,30
FB2	80,69	4,12	41,57	41,78	84,33
B-SIR-KER-100					
Izvori svetlosti	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>H</i>
D65	77,56	22,20	6,10	23,02	15,36
A	80,55	21,33	12,31	24,63	29,98
FB2	79,37	16,14	8,33	18,16	27,30
B-100					
Izvori svetlosti	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>H</i>
D65	80,52	20,12	4,64	20,65	12,99
A	83,17	19,12	10,20	21,67	28,09
FB2	81,19	14,72	6,67	16,16	24,39
B-UZ-80					
Izvori svetlosti	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>H</i>
D65	74,35	26,83	6,82	27,69	14,27
A	77,94	26,20	14,24	29,82	28,52
FB2	76,17	19,66	8,97	21,61	24,52
B-EKOKER-100					
Izvori svetlosti	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>H</i>
D65	75,87	2,13	32,40	32,47	86,23
A	77,95	7,42	34,06	34,86	77,71
FB2	77,40	0,99	36,24	36,25	88,43
B-EKOKER-UZ-80					
Izvori svetlosti	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>H</i>
D65	79,45	1,97	27,54	27,61	85,91
A	81,31	6,51	29,47	30,18	77,54
FB2	80,80	0,55	30,55	30,55	88,97

U tabelama 30 i 31, kvantitativno su opisane razlike između neobojenog uzorka PES pletenine (referentni uzorak) i (ne)modifikovanih, a obojenih uzoraka sa obe boje. Drugim rečima, merena je razlika u obojenju referentnog (neobojenog) i primerka obojene pletenine, preko brojčanih vrednosti razlika u obojenju, tj. delta vrednosti za različite vrste osvetljenja. Referentni uzorak za poređenje sa uzorcima bojenim po novim procedurama, predstavlja neobojeni modifikovani uzorak (*KOH-Oktanol*), dok je referentni uzorak za poređenje sa uzorcima bojenim po fabričkim procedurama u stvari neobojeni nemođifikovani uzorak.

Dobijeni rezultati samo potvrđuju one prikazane na dijagramima refleksije i *K/S*, kao i u tabelama *CIELab* parametara. Prema tabeli 30, svi obojeni uzorci imaju veće vrednosti razlike obojenja ΔE kod obojenih (ne)modifikovanim uzoraka, po bilo kom postupku u odnosu na istu vrednost dobijenu za obojeni modifikovani uzorak bez kerijera na 100 °C (*B-100*). Najveće ΔE je prisutno kod kombinacije *Neobojena pletenina/B-UZ-80* ($\Delta E = 67,47$, za izvor svetlosti D65), a najniže kod para *Neobojena pletenina/B-100* ($\Delta E = 62,63$, za izvor svetlosti D65).

Komponenta svetline ΔL sa negativnim predznakom potvrđuje da obojeni uzorci imaju tamnije obojenje u poređenju sa neobojenim primerkom PES pletenine, što je i očekivano. Treba imati na umu, da svi obojeni prethodno modifikovani ili nemođifikovani uzorci (obojeni fabričkim procedurama) imaju tamnije obojenje ($\Delta L = -36,71; -36,22; -40,47; -38,20; -36,70$; za procedure parova: *Neobojena pletenina/B-SIR-120; Neobojena pletenina/B-SIR-KER-100; Neobojena pletenina/B-UZ-80; Neobojena pletenina/B-EKOKER-100; Neobojena pletenina/B-EKOKER-UZ-80*, respektivno) od kombinacije *Neobojena pletenina/B-100* ($\Delta L = -35,44$;

Delta vrednosti nijanse i zasićenosti pojašanjavaju obojenu pleteninu, npr. pozitivna ΔC znači da je obojeni uzorak tekstila briljantniji, kod vrednosti za ΔH , slična je situacija, nema većih variranja u brojnim vrednostima.

Vrednosti Δa imaju (+) predznak, što govori o prisustvu manje zelenog, a više crvenog tona u obojenju ($\Delta a_{\max} = 52,71; \Delta a_{\min} = 49,34$; za izvor svetlosti D65). Δb vrednosti su takođe pozitivne, potvrđujući da nijansa ima više žutog, a manje plavog tona u koordinatnom sistemu prostornog prikaza boje. Najveća vrednost za Δb (16,25) dobijene su kod para *Neobojena pletenina/B-UZ-80*, dok je najniža vrednost (5,41) registrovana kod kombinacije *Neobojena pletenina/B-EKOKER-100*.

Tabela 30 Razlike u obojenju PES pletenine (nebojen/crveno obojen uzorak)

<i>Nebojena pletenina/B-100</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	62,63	-35,44	49,34	15,23	46,90	21,61
A	61,78	-28,74	46,15	29,34	52,58	15,03
FB2	52,00	-33,00	36,10	17,67	36,35	17,15
<i>Nebojena pletenina/B-SIR-120</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	63,84	-36,71	50,04	14,98	47,45	21,84
A	67,98	-39,92	46,49	29,43	52,91	15,10
FB2	52,96	-34,22	36,49	17,40	36,53	17,32
<i>Nebojena pletenina/B-SIR-KER-100</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	65,62	-36,22	52,71	14,68	49,80	22,67
A	64,48	-29,11	49,23	29,77	55,32	15,80
FB2	54,11	-33,97	38,69	16,65	37,98	18,21
<i>Nebojena pletenina/B-UZ-80</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	67,47	-40,47	51,48	16,25	49,27	22,06
A	66,22	-33,42	47,89	31,22	55,10	15,24
FB2	56,53	-38,14	37,46	18,37	37,87	17,51
<i>Nebojena pletenina/B-EKOKER-100</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	64,50	-38,20	51,69	5,41	48,40	18,94
A	64,12	-31,26	48,37	28,19	53,71	15,80
FB2	54,47	-36,15	37,86	15,06	36,47	18,17
<i>Nebojena pletenina/B-EKOKER-UZ-80</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	63,76	-36,70	49,87	15,23	47,39	21,75
A	62,74	-29,93	46,58	29,52	53,04	15,10
FB2	53,09	-34,31	36,49	17,59	36,63	17,30

Rezultati u tabeli 31, prema očekivanju, pokazuju da svi obojeni uzorci imaju veće vrednosti za ΔE , nezavisno od postupka bojenja. Najveće ΔE je prisutno kod kombinacije *Nebojena pletenina/B-SIR-120*, a najniže kod para *Nebojena pletenina/B-100*. Registrovana najveća vrednost u razlici u obojenju kod ove kombinacije, objašnjava se različitim referentnim uzorcima (*Nebojena pletenina*) u odnosu na koje se vrši poređenje tokom merenja. Naime, s jedne strane, nebojeni nemodifikovani uzorak se kombinuje sa uzorkom obojenim prema fabričkoj recepturi, dok se s druge strane, nebojeni modifikovani uzorak se kombinuje sa uzorcima obojenim prema novim procedurama.

Komponenta svetline ΔL sa negativnim predznakom u svim slučajevima, potvrđuje da su obojeni uzorci tamnije obojeni u poređenju sa referentnim primerkom PES pletenine. Za tip osvetljenja D65, kod svih obojenih modifikovanih uzoraka delta vrednosti svetline su manje ($\Delta L = -15.43; -16.54; -19.75; -18.23; -14.65$; za parove procedura: *Nebojena pletenina/B-SIR-120; Nebojena pletenina/B-SIR-KER-100; Nebojena pletenina/B-UZ-80; Nebojena pletenina/B-EKOKER-100; Nebojena pletenina/B-EKOKER-UZ-80*, respektivno) od obojenog modifikovanog primerka iz kombinacije *Nebojena pletenina/B-100* ($\Delta L = -13,58$).

Delta vrednosti C i H , dodatno pojašavaju zasićenost i nijanse bojenja. Naime, pozitivna ΔC znači briljantniji ton, dok $+\Delta H$ govori da postoji razlika u nijansi između različitih postupaka bojenja.

Δa , u svim slučajevima obojenih prethodno modifikovanih uzoraka ima pozitivni predznak što govori o većem prisustvu crvenog tona u obojenju pletenine. Kod vrednosti za Δb svi rezultati su sa (+) predznakom, odnosno nijansa obojene pletenine ima više žutog, a manje plavog tona, osim jedne vrednosti za par *Nebojena pletenina/B-100* i izvor svetlosti D65.

Tabela 31 Razlike u obojenju PES pletenine (neobojen/žuto obojen uzorak)

<i>Neobojena pletenina/B-100</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	25,18	-13,58	21,18	-0,93	14,98	15,00
A	22,33	-11,19	18,75	4,66	16,11	10,67
F02	20,32	-13,12	15,51	0,43	9,87	11,97
<i>Neobojena pletenina/B-SIR-120</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	35.95	-15.43	7.78	31.53	32.04	5.30
A	38.60	-12.89	11.63	34.47	36.22	3.40
F02	38.18	-13.62	4.91	35.33	35.49	3.57
<i>Neobojena pletenina/B-SIR-KER-100</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	28.55	-16.54	23.26	0.53	17.35	15.50
A	26.00	-13.81	20.96	6.77	19.07	11.02
F02	22.68	-14.94	16.93	2.09	11.87	12.25
<i>Neobojena pletenina/B-UZ-80</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	34.20	-19.75	27.89	1.25	22.02	17.16
A	31.82	-16.42	25.83	8.70	24.26	12.42
F02	27.47	-18.14	20.45	2.73	15.32	13.82
<i>Neobojena pletenina/B-EKOKER-100</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	32.59	-18.23	3.19	26.83	26.80	3.43
A	33.65	-16.41	7.05	28.52	29.30	2.15
F02	34.48	-16.91	1.78	30.00	29.96	2.36
<i>Neobojena pletenina/B-EKOKER-UZ-80</i>						
Izvori svetlosti	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔC	ΔH
D65	26.58	-14.65	3.03	21.97	21.94	3.24
A	27.94	-13.05	6.14	23.93	24.62	2.05
F02	27.84	-13.51	1.34	24.31	24.26	2.06

17.3 Postojanosti obojenja

Pored sposobnosti da se tekstil oboji različitim bojama, neophodno je da postignuta obojenja imaju dobru postojanost na različite spoljašnje uticaje i posebno da tu postojanost zadrže kroz duže vreme pri upotrebi. Na postojanost boje obojenog tekstila utiču različiti unutrašnji faktori: hemijsko i fizičko stanje boje, koncentracija boje, priroda vlakana, dodaci, struktura boje, tj. simetrija molekula boje. Simetrični molekuli boje obično pokazuju veću postojanost na svetlost od nesimetričnih molekula boje, a veći molekuli boje obično daju postojanije obojenje od manjih. Fizičko stanje boje može biti važnije od hemijske strukture, što je boja finije dispergovana u vlaknu, ona će brže bledeti. Vlakna sa većim agregatima boje su postojanija na svetlost, veliki uticaj na postojanost obojenja tekstila imaju i spoljašni faktori, kao što su izvor i intenzitet osvetljenja, temperature, vlažnost i atmosfersko zagađenje.

Postojanost obojenja PES pletenine je testirana kod svih uzoraka koji su prošli identičnu modifikaciju, obradu *KOH-Oktanol*, pre različitih procedura bojenja. Rezultati su upoređeni sa modifikovanim uzorkom obojenim bez kerijera na 100 °C, kao i sa nemodifikovanim PES uzorcima pletenine koji su obojeni po fabričkim procedurama *B-SIR-KER-100* i *B-SIR-120* u laboratorijskim uslovima.

17.3.1 Postojanost obojenja na svetlost

Postojanost na svetlost je otpornost obojenog tekstila na dejstvo dnevne svetlosti. Ocenjivanje je vršeno pomoću aktuelnog standarda, upoređivanjem jačine izbledelosti (obojenja) između testiranog tekstila i standarda, sa mernom skalom od 1, vrlo slaba postojanost, do 5, vrlo velika postojanost.

Najbolje rezultate postojanosti na svetlost za crvenu boju (tab. 32) dao je uzorak koji je predhodno modifikovan i obojen po procedurama *B-UZ-80* i *B-EKOKER-100*, gde je postojanost ocenjena skoro maksimalnom ocenom 4-5. Nešto slabije rezultate (ocena 4), pokazali su uzorci obojene PES pletenine sa oznakama *B-SIR-KER-100*, *B-SIR-120*, *B-100* i *B-EKOKER-UZ-80*.

Tabela 32 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na svetlost

Procedure bojenja					
Nemodifikovana pletenina		Modifikovana pletenina			
<i>B-SIR-KER-100</i>	<i>B-SIR-120</i>	<i>B-100</i>	<i>B-UZ-80</i>	<i>B-EKOKER-100</i>	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>
4	4	4	4-5	4-5	4

Kod žute boje (tab. 33), najbolji rezultat imaju procedure bojenja modificovanog i nemodifikovanog uzorka *B-UZ-80*, *B-SIR-120*, *B-EKOKER-100* i *B-EKOKER-UZ-80*, gde je postojanost ocenjena visokom ocenom 4 ili 4-5, nešto slabiji rezultat (ocene 3 i 3-4) imaju uzorci predhodno modificovani i nemodifikovani, a obojeni po postupcima *B-100* i *B-SIR-KER-100*.

Tabela 33 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na svetlost

Procedure bojenja					
Nemodifikovana pletenina		Modifikovana pletenina			
<i>B-SIR-KER-100</i>	<i>B-SIR-120</i>	<i>B-100</i>	<i>B-UZ-80</i>	<i>B-EKOKER-100</i>	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>
3-4	4	3	4	4-5	4

17.3.2 Otpornost obojenja na habanje

Veoma je bitno da se u zavisnosti od vrste proizvoda izabere odgovarajuća boja koja će dati tekstilu veću postojanost prema habanju. Tokom nošenja, odevni predmeti su neprekidno izloženi trenju sa okolinom kada dolazi do skidanja boje sa vlakana. Ocena postojanosti obojenja prema habanju određena je prema aktuelnom standardu, na način da se bela tkanina trlja po površini obojene testirane tkanine.

Iz dobijenih rezultata (tab. 34 i 35) može se konstatovati da sva obojenja imaju visoke i skoro identične postojanosti na habanje. Nešto bolji rezultati su registrovani kod crvenih obojenja. Ovo važi, kako za modificovane, tako i za nemodifikovane obojene uzorke PES pletenine. Ocena 4 dominira za crvena obojenja, dok je kod žuto obojene pletenine prisutna slabija otpornost na habanje, dominiraju ocene 3-4 i 3.

Rezultati su zadovoljavajući, obojeni primerci su dosta dobro izdržali mehaničku akciju bele tkanine po crvenim i žutim površinama.

Tabela 34 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na habanje

Procedure bojenja					
Nemodifikovana pletenina		Modifikovana pletenina			
<i>B-SIR-KER-100</i>	<i>B-SIR-120</i>	<i>B-100</i>	<i>B-UZ-80</i>	<i>B-EKOKER-100</i>	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>
4	4	3-4	4	4	3-4

Tabela 35 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na habanje

Procedure bojenja					
Nemodifikovana pletenina		Modifikovana pletenina			
<i>B-SIR-KER-100</i>	<i>B-SIR-120</i>	<i>B-100</i>	<i>B-UZ-80</i>	<i>B-EKOKER-100</i>	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>
4	3	3-4	4	3-4	3

17.3.3 Postojanost obojenja na pranje

Testiranje postojanosti obojenja na pranje vršeno je prema predviđenom standardu, tako što je praćen prelazak boje sa epruvete na belu tkaninu. Ocenjivanje se vrši pomoću odgovarajućih sivih skala, AATCC Gray Scale for Staining.

Dobijeni rezultati (tab. 36) za crvenu boju pokazuju da sve procedure bojenja modifikovane i nemodifikovane PES pletenine imaju visoke ocene postojanosti 4 i 4-5.

Nešto bolji rezultati su postignuti kod procedura *B-SIR-120*, *B-UZ-80* i *B-EKOKER-100*.

Prema tabeli 37, kod žutih obojenja, rezultati su dosta slični sa crvenim obojenjima, ali za nijansu slabiji, kako za modifikovane tako i nemodifikovane obojene PES uzorke. Nezavisno od postupka bojenja, postojanosti na pranje se kreću od 3-4 do 4-5. Prelaz boje na belu pamučnu tkaninu ima bolje vrednosti u odnosu na rezultate za prelaz boje na belu poliestarsku tkaninu, tj. postojanost je veća i ovo važi za obe boje.

Tabela 36 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na pranje (40 °C)

Procedure bojenja		Promena boje	Prelaz boje na belu poliestarsku tkaninu	Prelaz boje na belu pamučnu tkaninu
Nemodifikovana pletenina	<i>B-SIR-KER-100</i>	4	4	4
	<i>B-SIR-120</i>	4-5	4	4-5
Modifikovana pletenina	<i>B-100</i>	4	4	4
	<i>B-UZ-80</i>	4-5	4-5	4-5
	<i>B-EKOKER-100</i>	4-5	4	4-5
	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>	4	4	4

Tabela 37 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na pranje (40 °C)

Procedure bojenja		Promena boje	Prelaz boje na belu poliestarsku tkaninu	Prelaz boje na belu pamučnu tkaninu
Nemodifikovana pletenina	<i>B-SIR-KER-100</i>	4	3-4	4
	<i>B-SIR-120</i>	4	4	4
Modifikovana pletenina	<i>B-100</i>	4	3-4	3-4
	<i>B-UZ-80</i>	4	4	4
	<i>B-EKOKER-100</i>	4-5	4	4-5
	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>	4	3-4	4

17.3.4 Postojanost obojenja na morsku vodu

Postojanost prema morskoj vodi je otpornost obojenja tekstila prema dejstvu slane morske vode. Za ocenu promene obojenja koristi se siva skala, kao i siva skala za ocenu prelaska boje na belu tkaninu (bela poliestarska tkanina i bela pamučna tkanina). Kod prelaza boje na belu tkaninu stepen 5 znači da nema obojenja (boja nije prešla na belu tkaninu), a stepen 1 znači da je došlo do većeg obojenja i prelaza boje na belu tkaninu.

Najveća postojanost prema morskoj vodi registrovana je kod procedura bojenja sa obe boje i obe vrste poliestra i iznosi 4-5 i 4 (tab. 38 i 39).

Razlike su prisutne, mada su ocene uglavnom slične ili se razlikuju najviše za pola poena do poen, nezavisno od vrste boja. Nešto slabiji rezultat postojanosti prema morskoj vodi viđen je kod žuto obojenih uzoraka, nezavisno od procedure bojenja. Kod oba obojenja, prelaz boje na belu pamučnu tkaninu je bolje ocenjen u odnosu na rezultat za prelaz boje na poliestarsku tkaninu.

Tabela 38 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na morsku vodu

Procedure bojenja		Promena boje	Prelaz boje na belu poliestarsku tkaninu	Prelaz boje na belu pamučnu tkaninu
Nemodifikovana pletenina	<i>B-SIR-KER-100</i>	4	3-4	4
	<i>B-SIR-120</i>	4	3-4	4
Modifikovana pletenina	<i>B-100</i>	4	3-4	4
	<i>B-UZ-80</i>	4-5	4	4-5
	<i>B-EKOKER-100</i>	4	4	4
	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>	4	4	4

Tabela 39 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na morsku vodu

Procedure bojenja		Promena boje	Prelaz boje na belu poliestarsku tkaninu	Prelaz boje na belu pamučnu tkaninu
Nemodifikovana pletenina	<i>B-SIR-KER-100</i>	4	3-4	4
	<i>B-SIR-120</i>	4	3-4	4
Modifikovana pletenina	<i>B-100</i>	3-4	3	3-4
	<i>B-UZ-80</i>	4	3-4	4
	<i>B-EKOKER-100</i>	4	4	4
	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>	4	4	4

17.3.5 Postojanost obojenja na vodu

Postojanost na vodu je otpornost obojenja tekstila prema dejstvu vode. Testiranje postojanosti boje prema vodi vršeno je prema standardu, kao kod postojanosti prema morskoj vodi. Ova postojanost kod modifikovanih uzoraka kreće od ocene 3-4 do najveće ocene 4-5.

Najbolji rezultati, ocene 4-5, za promenu boje pod delovanjem vode, dominiraju kod crvenog obojenja za nemodifikovani i modifikovane uzorke, dok se kod žutog obojenja ta ocena registruje kod procedura *B-UZ-80* i *B-EKOKER-100*. Generalno, žuta obojenja daju slabiju otpornost obojenih uzoraka na vodu. Ocene za prelaz boje na belu pamučnu i poliestarsku tkaninu su izjednačene kod oba obojenja.

Tabela 40 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na vodu

Procedure bojenja		Promena boje	Prelaz boje na belu poliestarsku tkaninu	Prelaz boje na belu pamučnu tkaninu
Nemodifikovana pletenina	<i>B-SIR-KER-100</i>	4-5	4	4
	<i>B-SIR-120</i>	4	4	4
Modifikovana pletenina	<i>B-100</i>	4-5	4	4
	<i>B-UZ-80</i>	4-5	4	4-5
	<i>B-EKOKER-100</i>	4-5	4	4
	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>	4	4	4

Tabela 41 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na vodu

Procedure bojenja		Promena boje	Prelaz boje na belu poliestarsku tkaninu	Prelaz boje na belu pamučnu tkaninu
Nemodifikovana pletenina	<i>B-SIR-KER-100</i>	4	3-4	4
	<i>B-SIR-120</i>	4	4	4
Modifikovana pletenina	<i>B-100</i>	3-4	4	3-4
	<i>B-UZ-80</i>	4-5	4	4
	<i>B-EKOKER-100</i>	4-5	4	4
	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>	4	4	4

17.3.6 Postojanost obojenja na vodene kapi

Testiranje postojanosti boje prema vodenim kapima izvršeno je pomoću odgovarajućeg standarda, i posle sušenja na sobnoj temperaturi. Promena obojenja je ocenjena pomoću sive skale. Postojanost prema vodenim kapima je otpornost obojenja tekstila prema njima i meri se skalom od 1 (velika promena) do 5 (bez promene).

Dobijeni rezultati (tab. 42 i 43), pokazuju da najveću postojanost prema vodenim kapima imaju nemodifikovani i modifikovani uzorci obojeni crvenom bojom sa oznakama *B-SIR-120*, *B-UZ-80* i *B-EKOKER-100*, (ocene 4-5). Kod žutog obojenja, rezultati su ujednačeni, kako za nemodifikovane tako i za modifikovane obojene uzorke pletenine, nezavisno od procedure i vrste boje i dominiraju ocene 4.

Tabela 42 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na vodene kapi

Procedure bojenja		Promena boje, 2 min posle kvašenja	Promena boje, posle sušenja
Nemodifikovana pletenina	<i>B-SIR-KER-100</i>	4	4
	<i>B-SIR-120</i>	4-5	4
Modifikovana pletenina	<i>B-100</i>	4	4
	<i>B-UZ-80</i>	4-5	4
	<i>B-EKOKER-100</i>	4-5	4
	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>	4	4

Tabela 43 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na vodene kapi

Procedure bojenja		Promena boje, 2 min posle kvašenja	Promena boje, posle sušenja
Nemodifikovana pletenina	<i>B-SIR-KER-100</i>	4	3-4
	<i>B-SIR-120</i>	4	4
Modifikovana pletenina	<i>B-100</i>	3-4	4
	<i>B-UZ-80</i>	4	4
	<i>B-EKOKER-100</i>	4-5	3-4
	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>	4	4

18. Ekološke i ekonomske pogodnosti bojenja poliestarske pletenine novim postupcima

Bojenje tekstila, uopšte uzevši, treba organizovati na način da, pored dobrih efekata obojenja, ostvari odgovarajuće ekološke i ekonomske pogodnosti kako bi se zadovoljile zakonske norme, potrebe čoveka i sačuvala okolina.

U tabeli 44 prikazani su rezultati osnovnih parametara koji definišu kvalitet obojenih voda posle bojenja poliestra novim postupcima. Prema podacima iz ove tabele, primećuje se da parametri *HPK* i *BPK₅* značajno gube svoje početne vrednosti vezane za obojenu vodu posle bojenja uz ultrazvuk i/ili uz eko-kerijere, odnosno posle izvršene prethodne modifikacije vlakna. Treba uzeti u obzir da su brojne vrednosti za *HPK* i *BPK₅* rezultat kombinacije hemijskih i biohemijskih reakcija, koje pružaju indikaciju iz koje se može proceniti kvalitet vode.

Rezultati potvrđuju da prisustvo ultrazvuka umesto dispergatora, kao i eko umesto klasičnih kerijera, doprinose značajnom sniženju parametara *HPK* i *BPK₅*. Takođe, prethodno obrađeni PES uzorci rastvorom kalijum-hidroksida u oktanolu, a zatim obojeni, imaju niže brojne vrednosti ovih parametara u odnosu na obojeni nemodifikovani uzorak. Ove pojedinosti potvrđuju da se novi postupci bojenja, kao i prethodna modifikacija, mogu odraziti i na ekološko rasterećenje otpadnih voda, koje tek čeka prečišćavanje. Neophodno je upotrebiti manje vremena i energije u postupku uklanjanja organskih i neorganskih materija iz otpadnih voda posle bojenja tekstila, a time uštedeti i, u ekonomskom smislu, finansijski rasteretiti tekstilno preduzeće.

Ostvarene niže vrednosti za parametre *HPK* i *BPK₅* u najboljem slučaju ($HPK = 395 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$, $BPK_5 = 115 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$) uporedive su sa vrednostima, koje determiniše zakon „Granične vrednosti emisije otpadnih voda iz postrojenja i pogona za preradu i proizvodnju tekstila na mestu ispuštanja u površinske vode“ [157], gde se nalaze podaci za otpadnu vodu, čije zagađenje potiče od komercijalne i industrijske obrade i prerade tekstilnih materijala ($HPK = 200 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$, $BPK_5 = 30 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$).

Tabela 44 Rezultati osnovnih parametara za kvalitet otpadne vode od bojenja poliestra crvenom bojom

Prethodna obrada	Merenja	Procedure bojenja					
		<i>B-SIR-KER-100</i>	<i>B-SIR-120</i>	<i>B-100</i>	<i>B-UZ-80</i>	<i>B-EKOKER-100</i>	<i>B-EKOKER-UZ-80</i>
-	HPK	535	497	-	-	-	-
	BPK ₅	205	140	-	-	-	-
<i>KOH-Oktanol</i>	HPK	-	-	405	395	404	398
	BPK ₅	-	-	122	125	119	115

U novije vreme, zbog nedostatka čiste vode, neophodno je voditi računa i o eventualnom recikliranju otpadne vode. Ponovna upotreba prečišćene vode može da bude izvodljiva, uz prethodnu analizu i opravdanost. S tim u vezi, treba istaći da se hemikalije iz prethodnih obrada ili modifikacija poliestra mogu takođe reciklirati, tj. alkalno alkoholni i vodeni alkalni rastvori se mogu obnoviti, npr. preko tzv. destilacione reciklaže ili standardne tehnologije odvajanja, kao što je reverzna osmoza.

Interesantne su procedure bojenja sa tzv. eko–kerijerom (vanilin), *B-EKOKER-100* i *B-EKOKER-UZ-80*, koje su pokazale zavidne rezultate iscrpljenja i *CIELab* parametara, tim pre što je postupak izveden u neutralnoj sredini bez dodatka organske kiseline. Bojenje uz vanilin na 100 °C bez ultrazvuka daje bolje rezultate bojivosti. Udruženi eko–kerijer i ultrazvučni talasi nisu tako uspešni u bojenju poliestra, izgleda da jača kavitacija usmerava molekule vanilina i boje ka površini vlakana istovremeno dovodeći do ometanja prilikom konačnog ulaza molekula u unutrašnju strukturu vlakna tokom dinamičkih procesa prenosa mase.

Rizici toksičnosti mogu biti uključeni u različitim fazama (bojenje uz pomoću kerijera i konačna upotreba) u životnom ciklusu PES tekstilnog proizvoda. Kerijeri mogu doći u direktan kontakt sa čovekom, kada radnici udišu ili su u direktnom kontaktu sa kožom, a mogu da se nađu u vodi ili vazduhu, uzrokujući zagađenje izazivajući ekotoksičnost. Dakle, parametri kao što je humana toksičnost i ekotoksičnost moraju biti uzeti u obzir prilikom procene toksičnih rizika upotrebe kerijera.

Prema različitim istraživanjima, postoje rizici toksičnosti vanilina kao i tradicionalnih kerijera. Obično se razmatraju sledeći rizici toksičnosti: akutna toksičnost, kancerogeni potencijal, toksičnost na reprodukciju ili razvoj vrsta, neurotoksikologija i endokrilni poremećaj. Rezultati pokazuju da nema dokaza da je vanilin toksičan za ljudsko zdravlje, čak ima dokaza za postojanjem antimutagenih svojstava vanilina, za razliku od tradicionalnih kerijera [90, 139].

Na osnovu svega, vanilin izgleda kao obećavajući eko–kerijer za poboljšanje apsorpcije disperzne boje na poliestarska vlakana. Pored toga, tu je i ekološka sigurnost kao i potvrđene antibakterijske i antifungalne karakteristike vanilina, koje bi verovatno bile prenesene i na poliestarsko vlakno [90, 139].

Konvencionalni kerijeri, koji imaju visoku toksičnost, postepeno se zamenjuju drugima koji su ekološki prihvatljiviji. Povećana količina iscrpljenja boje kada se koristi vanilin, kvalifikuje ovo jedinjenje kao potencijalni kerijer za bojenje poliestra. Istraživanje je pokazalo da je, kod bojenja u datim uslovima (2% rastvora boje), jačina boje bila veća sa vanilinom nego sa komercijalnim kerijerom na 100 °C.

Bojenje uz vanilin sa ulogom kerijera, izvedeno je u neutralnoj banji, bez dodavanja hemikalija za podešavanje pH (mravlja kiselina). Istraživanje potvrđuje da vanilin može da zameni tradicionalni kerijer, koji se koriste za bojenje poliestra disperznom bojom manjih dimenzija.

Analiza novih postupaka bojenja PES pletenine otkriva sledeće:

- Veće iscrpljenje boje na poliestarsko vlakno odabranim procedurama bojenja, znači manju količinu otpadne boje i jeftinije prečišćavanje otpadnih voda.
- Upola manja količina dispergatora u recepturi za bojenja poliestra uz ultrazvuk štedi novac, manje zagađuje i snižava troškove prečišćavanja otpadnih voda.
- Izostavljanje komercijalnog kerijera u recepturi za bojenje poliestra (u procedurama sa eko–kerijerima i eko–kerijeri+ultrazvuk) uz očuvane efekte bojenja, znači uštedu novca za kupovinu komercijalnih kerijera i sniženje troškova za prečišćavanje otpadnih voda.
- Izostavljanje kiseline u recepturi za bojenja poliestra (u procedurama sa eko–kerijerom) predstavlja uštedu novca za kupovinu organskih kiselina (mravlja kiselina), manje zagađenje i sniženje troškova prečišćavanja otpadnih voda.

Uzimajući u obzir da se cena disperznih boja kreće od 4 do 10 EUR/kg, zavisno od proizvođača, nijanse i vrste boje (usvaja se 7 EUR/kg), cene dispergatora i eko–kerijera idu u rasponu 3 EUR/kg - 7 EUR/kg (usvaja se 5 EUR/kg), napravljena je ekonomska analiza za bojenje poliestra, koja je predstavljena kroz nekoliko primera.

Primeri uštede pri bojenju poliestra novim postupcima

U tabelama 45 - 48 prikazani su primeri proračuna uštede na osnovu podataka za komercijalno bojenje poliestra na uobičajenom diskontinualnom aparatu za bojenje u tekstilnoj fabrici.

Tabela 45 donosi podatke o finansijskom delu ili troškovima za kupovinu boje koja se koristi za bojenje poliestra u diskontinualnom aparatu. Novčani iznos za potrošenu boju po danu iznosi 70 EUR, za mesec dana 1.540 EUR, dok je za godinu dana to 18.480 EUR.

Tabela 45 Predviđeni utrošak boje za bojenje poliestra u diskontinualnom aparatu

Osnovni podaci	Obračun
Prosečna koncentracija boje pri bojenju u odnosu na masu poliestra, 2%	-
Prosečna cena disperzne boje, 7 EUR/kg	-
Diskontinualni aparat oboji \approx 250 kg poliestra, 1 smena	$2\%/100 \times 250 \text{ kg} = 5 \text{ kg boje}$
Iznos novca za boju, za bojenje poliestra, 1 smena	$5 \text{ kg boje/smena} \times 7 \text{ EUR/kg} = 35 \text{ EUR}$
Iznos novca za boju, za bojenje poliestra, 2 smene (jedan dan)	$35 \text{ EUR} \times 2 \text{ smene} = 70 \text{ EUR}$
Iznos novca za boju, za bojenje poliestra, 1 mesec (22 radna dana)	$70 \text{ EUR/dan} \times 22 \text{ dana} = 1.540 \text{ EUR}$
Iznos novca za boju, za bojenje poliestra, 1 godina	$1.540 \text{ EUR/mesec} \times 12 \text{ meseci} = 18.480 \text{ EUR}$

U tabeli 46 prikazani su podaci vezani za uštedu u boji prilikom bojenja poliestra u diskontinualnom aparatu. Primetno je da je ušteda u boji po danu 5,6 EUR, za mesec dana 123,2 EUR, dok je za godinu dana to 1.478,4 EUR.

Tabela 46 Predviđena ušteda u količini boje za bojenje poliestra u diskontinualnom aparatu (usvaja se: iscrpljenje boje je u proseku za 8% veće u odnosu na klasično bojenje)

Osnovni podaci	Obračun
Količina boje koja se više iscrpi na vlakno i ne odlazi u kanalizaciju sa otpadnom vodom, 1 smena	$8\%/100 \times 5 \text{ kg boje/smeni} = 0,4 \text{ kg boje}$
Ušteda na boji koja se više iscrpi na vlakno, 1 smena	$0,4 \text{ kg boje} \times 7 \text{ EUR/kg} = 2,8 \text{ EUR}$
Ušteda na boji, 2 smene (1 dan)	$2,8 \text{ EUR} \times 2 \text{ smene} = 5,6 \text{ EUR}$
Ušteda na boji, 1 mesec (22 radna dana)	$5,6 \text{ EUR/dan} \times 22 = 123,2 \text{ EUR}$
Ušteda na boji, 1 godina	$123,2 \text{ EUR/mesec} \times 12 \text{ meseci} = 1.478,4 \text{ EUR}$

Tabela 47 daje podatke o uštedi dispergatora s obzirom da se ne koristi kod pojedinih procedura (bojenje uz ultrazvuk) za bojenje modifikovanog poliestra u diskontinualnom aparatu. Ušteda u novcu za kupovinu dispergatora po danu je 24 EUR, za mesec dana 528 EUR i za godinu dana 6.336 EUR.

Tabela 47 Predviđena ušteda u količini dispergatora za bojenje poliestra u diskontinualnom aparatu

Osnovni podaci	Obračun
Za bojenje 250 kg poliestra treba oko 2.000 dm ³ banje	-
Dispergator, 0,75 g/dm ³ (polovina količine od 1,5 g/dm ³ , prema recepturi za bojenje)	-
Prosečna cena dispergatora, 8 EUR/kg	-
Količina dispergatora koja se štedi, jer se ne koristi pri bojenju	$0,75 \text{ g/dm}^3 \times 2.000 \text{ dm}^3 = 1.500 \text{ g} \approx 1,5 \text{ kg}$
Ušteda na dispergatoru, 1 smena	$1,5 \text{ kg dispergatora} \times 8 \text{ EUR/kg} = 12 \text{ EUR}$
Ušteda na dispergatoru, 2 smene (1 dan)	$12 \text{ EUR} \times 2 \text{ smene} = 24 \text{ EUR}$
Ušteda na dispergatoru, 1 mesec	$24 \text{ EUR/dan} \times 22 \text{ dana} = 528 \text{ EUR}$
Ušteda na dispergatoru, 1 godina	$528 \text{ EUR/mesec} \times 12 \text{ meseci} = 6.336 \text{ EUR}$

U tabeli 48 predstavljeni su podaci o uštedi kiseline s obzirom da se ne koristi kod pojedinih procedura (bojenje uz eko-kerijere) za bojenje modifikovanog poliestra u diskontinualnom aparatu. Ušteda u novcu za kupovinu mravlje kiseline po danu je 48 EUR, za mesec dana 1.056 EUR i za godinu dana 12.672 EUR.

Tabela 48 Predviđena ušteda u kiselini kod bojenja poliestra u diskontinualnom aparatu

Osnovni podaci	Obračun
Za bojenje 250 kg poliestra treba oko 2.000 dm ³ banje	-
Mravlja kiselina, 2 g/dm ³	-
Prosečna cena mravlje kiseline, 6 EUR/kg	-
Količina mravlje kiseline koja se ne koristi pri bojenju	$2 \text{ g/dm}^3 \times 2.000 \text{ dm}^3 = 4.000 \text{ g} \approx 4 \text{ dm}^3$
Ušteda na kiselini, 1 smena	$4 \text{ dm}^3 \text{ mravlje kiseline} \times 6 \text{ EUR/kg} = 24 \text{ EUR}$
Ušteda na kiselini, 2 smene (1 dan)	$24 \text{ EUR} \times 2 \text{ smene} = 48 \text{ EUR}$
Ušteda na kiselini, 1 mesec	$48 \text{ EUR/dan} \times 22 \text{ dana} = 1.056 \text{ EUR}$
Ušteda na kiselini, 1 godina	$1.056 \text{ EUR/mesec} \times 12 \text{ meseci} = 12.672 \text{ EUR}$

Ušteda na pomoćnim sredstvima kod bojenja poliestra je kompenzacija troškova za prethodnu obradu ili korišćenje ultrazvučnog aparata, tako da se stvarna ušteda ostvaruje u većem iscrpljenju boje i manjoj zagađenosti otpadnih voda posle bojenja, tj. manjim troškovima zbrinjavanja otpadnih voda. Bojenje PES pletenine novim sistemima ima potencijala da smanji potrošnju vode, energije i poboljša efikasnost proizvodnje.

Izlivanje nerazblaženog ili neobrađenog otpada iz tekstilne industrije u vodene tokove je štetno i opasno po živi svet. Zakonske odredbe i norme, kao i strogi kriterijumi koji su propisani različitim zakonima, diktiraju proceduru prečišćavanja, koja se sprovodi ili će se sprovoditi u svim granama industrije, pa tako i tekstilnoj.

Kako bi se izvršila obrada otpadnih voda koje se stvaraju u tekstilnoj industriji, potrebna su velika finansijska ulaganja u projekte procesne tehnologije i uređaja za prečišćavanje otpadnih voda. To su dugoročni zahvati, čiji je cilj zaštita i očuvanje životne sredine. Većina preduzeća iz oblasti tekstilne industrije uglavnom ne poseduje sistem za samostalno prečišćavanje otpadnih voda. Industrijske otpadne vode se ispuštaju uglavnom u kanalizacionu mrežu naselja, a pojedini industrijski pogoni direktno ispuštaju otpadne vode u vodotokove, što znatno ugrožava kvalitet vode.

Svaka ušteda ima svoj finansijski i ekološki doprinos koji donosi dobrobit tekstilnim firmama. Nekorišćenje hemikalija, prethodna obrada i priprema tekstila za bojenje ili primena eko hemikalija, imaju veliki značaj, s obzirom da predstavljaju nova rešenja, konkretno u procesima pripreme i bojenja poliestra uz optimalnije ekonomsko i ekološko opterećenje.

ZAKLJUČCI

Na osnovu celokupnog istraživanja, može se zaključiti da se nova rešenja i procedure mogu uspešno iskoristiti za pripremu i naknadno bojenje modifikovane PES pletenine na lakši i jednostavniji način. Prethodna priprema, koja prethodi bojenju pletenine, menja morfologiju površine, uzrokuje ljuštenje i pojavu mikropora na površini poliestarskih vlakana, smanjuje masu i debljinu pletenine te poboljšava sorpciona svojstva, kapilarnost i apsorpciju vode. Pojedine procedure bojenja modifikovane poliestarske pletenine, u novim uslovima, daju bolje rezultate od bojenja prema fabričkim recepturama na visokoj temperaturi (120 °C) ili uz komercijalni kerijer.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata može se zaključiti sledeće:

- Sve prethodne obrade dovode do gubitka u masi, pri čemu modifikacija kalijum–alkoksidom (KOH+alkoholi+ultrazvuk) dovodi do najvećih promena u masi PES pletenine.
- Apсорpcija vode, kapilarnost i brzina kvašenja su daleko bolji, u svim slučajevima, kod prethodno obrađenih uzoraka poliestra, u poređenju sa nemodifikovanim uzorkom.
- Debljina modifikovane PES pletenine se menja na račun bubrenja i/ili izgubljene mase, odnosno pojave ljuštenja površine vlakana. Najveće promene su uočene kod obrade čistim alkoholima.
- Promena dimenzija, ili skupljanje u konkretnom slučaju, posledica je termodinamičke nestabilnosti PES vlakana u pletenini pod uticajem toplote i mokre obrade aktivnim agensima tokom predobrade. Skupljanje je najizraženije kod obrade čistim rastvaračima i alkoksidima.
- Sve prethodne obrade daju lošije vrednosti za silu prskanja, najveći pad primećen je kod obrade alkoksidima, zatim vodenim rastvorima alkalija i čistim alkoholima.
- U zavisnosti od prisustva eko–kerijera, temperature bojenja, prisustva ultrazvuka ili načina prethodne obrade pletenine, uvek je prisutan veći stepen iscrpljenja od onoga koji se desio kod bojenja nemodifikovanih uzoraka.
- Stepен iscrpljenja boje pri bojenju modifikovane pletenine (KOH-Oktanol) je veći nego kod nemodifikovanog uzorka i svih ostalih prethodnih obrada.
- Procedure bojenje *B-EKOKER-100* i *B-UZ-80* su najefikasnije, imaju najveće brojne vrednosti za stepen iscrpljenja obe disperzne boje.
- Uticaj temperature na bojenje je evidentan, ali je uticaj ultrazvučnih talasa veći, s obzirom da bojenje na 80 °C uz ultrazvuk daje skoro identične rezultate iscrpljenja od sličnog bojenja na višoj temeperaturi (100 °C) bez sonifikacije.

- Prema izgledu mikrografa modifikovanih PES vlakana, primećuju se promene u morfologiji površine u vidu ljuštenja, raslojavanja, pukotina, pora i slično, što se povezuje sa udruženim delovanjem alkalije i/ili alkohola sa ultrazvučnom agitacijom i zagrevanjem.
- Prema rezultatima Ramanske i FTIR spektroskopije, karakteristični modifikovani uzorci pretrpeli su manje strukturne promene, položaj i veličina traka su u velikoj meri identični uz minimalna variranja.
- DSC analiza ističe da su promene u vlaknima na makro nivou i da uglavnom nije narušena struktura uzoraka. Orijehtacija makromolekulskih lanaca nešto je drugačija zbog modifikacije. Stepem kristaliničnosti je manji posle modifikacije poliestra, što se dovodi u vezu sa udruženim uticajem modifikatora i toplote na kristalna područja (omekšavanje). Modifikacija poliestra kalijum–alkoksidom uzrokuje nešto veću reorganizaciju strukture.
- Difrakcija X-zraka registruje delimično narušavanje kristalne strukture u poliestru, što se jasno uočava smanjenjem intenziteta svih karakterističnih pikova. Pomeranje pikova u levo ili u desno, odnosno povećanje širine pika, posledica je smanjenja veličine kristalita, a povećanje amornog regiona usled kidanja molekulskih lanaca poliestra izazvanog delovanjem OH anjona tokom alkoholno – alkalne hidrolize.
- Modifikovani uzorci pletenine, imaju više negativnog površinskog naelektrisanja, što, između ostalog, pretpostavlja postojanje veće količine karboksilnih grupa na površini, naročito posle obrade oktanolom ili kalijum–hidroksidom u oktanolu uz ultrazvuk.
- Smanjenje uglova kvašenja posle modifikacije poliestra dokazuje da su tokom predobrade, stvorena nova aktivna mesta, koja poliestarskoj pletenini daju hidrofilna svojstva. Kod obrade *KOH-Oktanol* uglovi kvašenja poliestarske pletenine su 0°.
- Sa porastom početne kocentracije boje, smanjuje se stepen iscrpljenja po jedinici mase vlakana, dok duže vreme donosi veći stepen iscrpljenja. Kod najvećih početnih koncentracija boje i najdužim bojenjem dešava se i najveća sorpcija.
- Promena temperature bojenja je direktno proporcionalna sa stepenom iscrpljenja boje. Sa porastom temperature bojenja raste stepen iscrpljenja, pri čemu je kod manjih početnih koncentracija stepen iscrpljenja veći i obrnuto. Količina iscrpljene boje raste sa masom vlakana, što je posebno izraženo na 80 °C, dok izostaje kod najviših temperatura bojenja.
- Langmuirova adsorpciona izoterma se može apsolutno iskoristi za objašnjenje sorpcije crvene boje na poliestarska vlakna. Fitovane krive prolaze kroz eksperimentalne tačke bez većih odstupanja, čime potvrđuju homogenost i monoslojnost sorpcije boje za vlakna.
- Hillov model je dao značajne rezultate i dovodi se u vezu sa vezivanjem molekula na homogene supstrate, čime se potvrđuje podrška Langmuirovom modelu.

- Brzina sorpcije se, pri datim eksperimentalnim uslovima, funkcionalno opisuje modelom Pseudo drugog reda. Ovaj model uključuje sve faze sorpcije, kao što su spoljna difuzija kroz film, sorpcija i untrašnja difuzija u vlaknu.
- Prema Weber–Morrisovom kinetičkom difuzionom modelu, zaključuje se da je difuzija unutar čestica uglavnom ograničavajući korak i definiše brzinu bojenja.
- Negativne brojne vrednosti za slobodnu energiju, ukazuju na opravdanost i spontanost prirode procesa, tj. na favorizujuću prirodu bojenja PES vlakana na svim temperaturama.
- Pozitivna vrednost za entalpiju odražava endotermnu prirodu procesa bojenja, sa vrednostima količine toplote koje karakterišu fenomen fizisorpcije i delom hemisorpcije.
- Pozitivna vrednost za entropiju odgovara povećanom stepenu slobode u interfejsu (međupovršina) čvrsto/tečno, kao rezultat sorpcije molekula boje za vlakna.
- Energija aktivacije potvrđuje da je fizička sorpcija glavni mehanizam pri bojenju poliestarskih vlakana, ali se ne isključuje i postojanje izvesnih hemijskih kontakata.
- Obojeni modifikovani PES uzorci pletenine imaju refleksiju sa manjim intenzitetom krive, ili parametar K/S sa većim intenzitetom krive, što govori o njihovim tamnijim crvenim i žutim obojenjima. Redosled procedura za bojenje, od najintenzivnijih nijansi cveno i žuto obojene pletenine prema slabijim, opada u nizu: $B-UZ-80 > B-EKOKER-100 > B-EKOKER-UZ-80 > B-100$.
- Prethodne obrade PES pletenine, nezavisno od postupka bojenja, omogućavaju bojenje uzoraka u dubljim i tamnijim nijansama, veću sorpciju molekula disperzne crvene i žute boje, čime utiču na intenzivniji vuzelni izgled tekstilnog proizvoda.
- Svi obojeni uzorci imaju veće vrednosti razlike obojenja ΔE kod obojenih (ne)modifikovanih uzoraka, po bilo kom postupku, u odnosu na istu vrednost dobijenu za obojeni modifikovani uzorak bez kerijera na 100 °C ($B-100$).
- Procedure bojenja sa tzv. eko–kerijerom (vanilin), $B-EKOKER-100$ i $B-EKOKER-UZ-80$, pokazale su zavidne rezultate iscrpljenja i $CIELab$ parametara, tim pre što je postupak izveden u neutralnoj sredini bez dodatka organske kiseline.
- Postojanosti obojenja (na svetlost, habanje, pranje, morsku vodu, vodu, vodene kapi) obojenih modifikovanih PES uzoraka pletenine, po novim postupcima, imaju zadovoljavajuće rezultate, uporedive sa postojanostima obojenja posle klasičnog – fabričkog bojenja.
- Parametri kvaliteta obojenih voda posle bojenja, HPK i BPK_5 gube svoje početne vrednosti vezane za obojenu vodu posle bojenja uz ultrazvuk i/ili uz eko–kerijere. Prisustvo ultrazvuka umesto dispergatora, eko umesto klasičnih kerijera, kao i izostavljanje mravlje kiseline, doprinose značajnom sniženju parametara HPK i BPK_5 .

- Ekonomska analiza bojenja poliestra novim sistemima otkriva sledeće činjenice:
 - Veće iscrpljenje boje na modifikovanim PES vlaknima, pretpostavlja manju količinu otpadne boje i, samim tim, lakše i jeftinije prečišćavanje.
 - Upola manja količina dispergatora štedi novac, manje zagađuje i snižava troškove prečišćavanja.
 - Izostavljanje komercijalnog kerijera omogućava uštedu novca i manje zagađuje uz snižene troškova za prečišćavanje.
 - Izostavljanje kiseline ostvaruje uštedu novca za kupovinu organskih kiselina (mravlja kiselina), manje zagađuje i snižava troškove prečišćavanja.
- Ušteda na pomoćnim sredstvima kod novih postupaka bojenja poliestra je kompenzacija za troškove prethodne obrade i korišćenje ultrazvuka, tako da se "stvarna ušteda" ostvaruje na osnovu: boljeg iscrpljenja boje, manje zagađenosti otpadnih voda, jednostavnijeg prečišćavanja, lakšeg bojenja tekstila iz mešavina poliestra i termički osetljivih vlakana, kao i upotrebom svih boja pa i onih koje se inače razlažu na temperaturama preko 100 °C.
- Bojenje PES pletenine novim postupcima ima potencijala da smanji potrošnju vode, energije i poboljša efikasnost proizvodnje, sa dobrom prognozom za realizaciju čistije proizvodnje tekstila kod manjih proizvodnih preduzeća.

Rezultati ove disertacije postignutim efektima i novim rešenjima mogu doprineti drugačijem pristupu u procesu bojenja poliestra disperznim bojama, sve u prilog većeg iscrpljenja, uštede i zaštite životne sredine.

LITERATURA

- [1] Singh MK. Textiles Functionalization - A Review of Materials, Processes, and Assessment. *Textiles for Functional Applications*. India, Bipin Kumar, 2021, 1-32.
- [2] Skrzetuska E, Puszkarz AK, Nosal J. Assessment of the impact of the surface modification processes of cotton and polyester fabrics with various techniques on their structural, biophysical, sensory, and mechanical properties. *Polymers*. 2022, 14, 1-27.
- [3] Zo B. Effects of chemical and surface modification on mechanical and chemical properties of polyester fabrics. *Düzce University Jurnal Science and Technoogyl*. 2018, 6, 1344-1353.
- [4] Musale RM, Shukla SR. Weight reduction of polyester fabric using sodium hydroxide solutions with additives cetyltrimethylammonium bromide and [BMIM]Cl. *The Jurnal of the Textile Institute*. 2017, 108, 467-471.
- [5] Čorak I, Tarbuk A, Đorđević D, Višić K, Botteri L. Sustainable alkaline hydrolysis of polyester fabric at low temperature. *Materials*. 2022, 15, 1530.
- [6] Martí M, Gisbert-Paya J, Bonet-Aracil MA, Jovančić P, Lis MJ, Coderch L. Increased comfort of polyester fabrics. *Polymers*. 2021, 13, 3010.
- [7] Amjadi M, Fatemi A. Tensile behavior of high-density polyethylene including the effects of processing technique, thickness, temperature, and strain rate. *Polymers*. 2020, 12, 1857.
- [8] Gopalakrishnan D, Karthik T. *Basics of textile chemical processing*. New Delhi, 2018.
- [9] Md S, Kabir M, Koh J. Effect of chelating agent in disperse dye dyeing on polyester fabric. *Fibers and Polymers*. 2017, 18, 2315-2321.
- [10] Hoon LB. The dyeing behavior of pet bulky yarn with disperse dyes. *Textile Coloration and Finishing*. 2018, 30, 70-76.
- [11] Kodrić M, Kristić R, Ristić I, Nikodijević M, Djordjevic D. Kinetics of the adsorption of textile disperse dye to modified polyethylene terephthalate. *Advanced technologies*. 2020, 9, 58-64.
- [12] Al-Etaibi AM, El-Asasery MA. Microwave-assisted synthesis of azo disperse dyes for dyeing polyester fabrics: our contributions over the past decade. *Polymers*. 2022, 14, 1703.
- [13] Tuan Zainal Abidin TMS, Ahmad MR, Ab Kadir MI, Mohd Yusof NJ, Wan Ahmad WY. Ultrasound dyeing of polyester using natural colorant from *melastoma malabathricum* I. *Advanced Materials Research*. 2015, 1134, 66-69.
- [14] East AJ. Fundamentals and Manufactured Polymer Fibres. *Handbook of Textile Fibre Structure*. India, 2009, 181-231.

- [15] Manasoglu G, Celen R, Kanik M, Ulcay, Y. An investigation on the thermal and solar properties of graphene-coated polyester fabrics. *Coatings*. 2021, 11, 125.
- [16] Jaffe M, Easts AJ, Feng X. *Thermal Analysis of Textiles and Fibers*. Sawston, 2020.
- [17] Murcia Valderrama MA, Jan van Putten R, Gruter GJM. The potential of oxalic - and glycolic acid based polyesters (review). Towards CO₂ as a feedstock. *Carbon Capture and Utilization – CCU*. 2019, 119, 445-468.
- [18] Fabia J, Gawłowski A, Rom M, Ślusarczyk C, Brzozowska-Stanuch A, Sieradzka M. PET fibers modified with cloisite nanoclay. *Polymers*. 2020, 12, 774.
- [19] Mao Y, Li Q, Wu C. Surface modification of pet fiber with hybrid coating and its effect on the properties of PP composites. *Polymers*. 2019, 11, 1726.
- [20] Tomisawa R, Ikaga T, Kim KH, Ohkoshi Y, Okada K, Masunag H, Kanaya T, Masuda M, Maeda Y. Effect of melt spinning conditions on the fiber structure development of polyethylene terephthalate. *Polymer*. 2017, 116, 367-377.
- [21] Forrest MJ. *Recycling of Polyethylene Terephthalate*. Berlin, Boston, De Gruyter, 2019.
- [22] Rodríguez-Hernández AG, Muñoz-Tabares JA, Aguilar Guzmána JC, Vazquez-Duhalt R. A novel and simple method for polyethylene terephthalate (PET) nanoparticle production. *Environmental Science: Nan*. 2019, 7, 2031-2036.
- [23] Rao PN, Sabavath GK, Paul SN. Impact of MTA blend % in melt spinning process and polyester properties. *SN Applied Sciences*. 2021, 3, 184.
- [24] Tokuda T, Tsuruda R, Hara T, Kobayashi H, Tanaka K, Takarada W, Kikutani T, Hinestroza JP, Razal JM, Takasaki M. Structure and properties of Poly(ethylene terephthalate) fiber webs prepared via laser-electrospinning and subsequent annealing processes. *Materials*. 2020, 13, 5783.
- [25] Syafiqah Suhaimi NA, Muhamad F, Abd Razak NA, Zeimaran E. Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications. *Polymer engineering and science*. 2022, 62, 2355-2375.
- [26] Olsen H. *Polyester: Synthesis, Types and Applications*. New York, 2018.
- [27] Tamoor M, Samak AN, Yang M, Xing J. The cradle-to-cradle life cycle assessment of polyethylene terephthalate: Environmental perspective. *Molecules*. 2022, 27, 1599.
- [28] Seyedmehdi S, Neda AK. Polyethylene terephthalate (PET) waste to carbon materials: Theory, methods and applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2022, 163, 105496.

- [29] Gan L, Xiao Z, Pan H, Xu W, Wang Y, Wang X. Efficiently production of micron-sized polyethylene terephthalate (PET) powder from waste polyester fibre by physicochemical method. *Advanced Powder Technology*. 2021, 32, 630-636.
- [30] Forestier E, Combeaud C, Guigo N, Sbirrazzuoli N, Billon N. Understanding of strain-induced crystallization developments scenarios for polyesters: Comparison of poly(ethylene furanoate), PEF, and poly(ethylene terephthalate), PET. *Polymer*. 2020, 203, 122755.
- [31] Roiron C, Lainé E, Grandidier JC, Garois N, Vix-Guterl C. A review of the mechanical and physical properties of polyethylene fibers. *Textiles*. 2021, 1, 86-151.
- [32] Hufenus R, Yan Y, Dauner M, Kikutani T. Melt-Spun fibers for textile applications. *Materials*. 2020, 13, 4298.
- [33] Basir A, Rahman MM, Khan MI, Hossain MB. A survey on use of hybrid fillers in conductive polymer composites. *3rd International Conference on Electrical Engineering and Information Communication Technology (ICEEICT)*. Dhaka, Bangladesh, 2016, pp. 1-6.
- [34] Morsch L, Farmer S, Cunningham K, Sharrett Z. Organic Chemistry. *LibreTexts Chemistry*. 2022.
- [35] Kuzmanović M, Delva L, Cardon L, Ragaert K. The effect of injection molding temperature on the morphology and mechanical properties of PP/PET blends and microfibrillar composites. *Polymers*. 2016, 8, 355.
- [36] Hu J, Kumar B, Lu J. *Handbook of Fibrous Materials*. Weinheim, Germany, 2020, 281-313.
- [37] Ma J, Yu L, Chen S, Chen W, Wang Y, Guang S, Zhang X, Lu W, Wang Y, Bao J. Structure-property evolution of Poly(ethylene terephthalate) fibers in industrialized process under complex coupling of stress and temperature field. *Macromolecules*. 2019, 52, 565-574.
- [38] Sloan F. Liquid crystal aromatic polyester-arylate (LCP) fibers: Structure, properties, and applications. *Structure and Properties of High-Performance Fibers*. Oxford, UK, 2017, 113-140.
- [39] Ali M, Ahmed R, Amer M. Yarn tension control technique for improving polyester soft winding process. *Nature research*. 2021, 11, 1060.
- [40] Odet F, Ylla N, Fulchiron R, Cassagnau P. Recyclability of opaque PET from high speed melt spinning: Determination of the structures and properties of filaments. *Polymers*. 2022, 14, 2235.
- [41] Bechtold T, Pham T. *Textile Chemistry*. Berlin, Boston, De Gruyter, 2019.

- [42] Notowiharj I, Munawar SS, Kusumah SS, Subiyanto B, Purnomo D, Akbar F, Syahrir A. Physical and mechanical properties of natural fiber polyester laminate composites. *The 13th International Symposium of Indonesian Wood Research Society, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Mataram, Indonesia, 2021, 012002.
- [43] Kaynak HK, Babaarslan O. Breaking strength and elongation properties of polyester woven fabrics on the basis of filament fineness. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2015, 10, 55-61.
- [44] Zhang X, Zhang C, Ma P. Mechanical properties of hollow polyester monofilament: Compression and tension behaviors. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2019, 14 1-7.
- [45] Deopura BL, Padaki NV, Textiles and Fashion, Materials, Design and Technology. *Synthetic Textile Fibres: Polyamide, Polyester and Aramid Fibres*. New Delhi, Rose Sinclair, 2015, 97-114.
- [46] Choi YJ, Kim I, Kim SH. Effect of heat-setting on the physical properties of chemically recycled polyester nonwoven fabrics. *Textile Research Journal*. 2019, 89, 498-509.
- [47] Ali W, Sultana P, Joshi M, Rajendran S. A solvent induced crystallisation method to imbue bioactive ingredients of neem oil into the compact structure of poly (ethylene terephthalate) polyester. *Materials Science and Engineering*. 2016, 64, 399-406.
- [48] Mitic J, Amin G, Kodric M, Šmelcerović M, Đorđević, D. Polyester fibres structure modification using some organic solutions. *Tekstil: Journal of Textile & Clothing Technology*. 2016, 65, 196-200.
- [49] Soliman MY, Hassabo AG. Puncture resistance properties of natural and synthetic fabrics, journal of textiles, coloration and polymer science. *Journal of Textiles, Coloration and Polymer Science*. 2021, 18, 211-228
- [50] Bakici GG, Kadem FD. One-Bath method dyeing and finishing of polyester fabrics. *Tekstil ve konfeksiyon*. 2021, 31, 306-317.
- [51] Yiğit I, Eren S, Karali R, Yıbar MF, Eren HA. Comparison of the colour fading effects of sodium hypochlorite and ozone treatments. *Coloration Technology*. 2021, 137, 615-624.
- [52] Mowafi S, Mashaly H, El-Sayed H. Towards water-saving textile wet processing. part 1: Scouring and dyeing. *Egyptian Journal of Chemistry*. 2020, 63, 3343-3353.
- [53] Khattab TA, Abdelrahman MS, Rehan M. Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, 27, 3803-3818.
- [54] Jeong DS, Nishi K, Tokuyama T. Dyeing of polyester fabric with vat dyes by thermosol process. *FIBER*. 2004, 60, 252-256.

- [55] Ahmed N, Nassar S, Kantouch F, El-Shishtawy RM. A novel green continuous dyeing of polyester fabric with excellent color data. *Egyptian Journal of Chemistry*. 2020, 63, 1-14.
- [56] Nagy NM. Selecting textile fibers to match the design & final product functional use to meet the challenges of the local & global market. *International Design Journal*. 2021, 11, 265-278.
- [57] Ristić N, Jocić D, Ristić I. Modification of polyester fabric by treatment in alkaline solution. *Tekstilna industrija*. 2019, 67, 50-59.
- [58] Almetwally AA. Alkaline hydrolysis of polyester woven fabrics and its influence on thermal comfort properties. *Egyptian Journal of Chemistry*. 2022, 65, 259-274.
- [59] Nguyen-Tri P, Prud'homme RE. Nanoscale analysis of the photodegradation of polyester fibers by AFM-IR. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019, 371, 196-204.
- [60] Payne J, Jones MD. The chemical recycling of polyesters for a circular plastics economy: challenges and emerging opportunities. *ChemSusChem*. 2021, 14, 4041-4070.
- [61] Gawish SM, Youssef YA, Shaaban MF, Ramadan AM, Abo El-Ola SM, Farouk R. Dyeing of alkali treated polyester and polyester/viscose blend fabrics and characterization of their properties. *Al-Azhar Bulletin of Science*. 2009, 20, 167-182.
- [62] Veit D. *Fibers*. Germany, Springer, 2022.
- [63] Natarajan S, Mosesm J. Surface modification of polyester fabric using polyvinyl alcohol in alkaline medium. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*. 2012, 37, 287-291.
- [64] Ramasamy R, Subramanian RB. Microfiber mitigation from synthetic textiles - impact of combined surface modification and finishing process. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023, 30, 49136-49149.
- [65] Devi LJ, Devi OR, Pandit P. Growths and advancement of disperse dyes in recent years. *Textile Dyes and Pigments*. USA, 2022.
- [66] Al-Mousawi SM, El-Asasery MA, Mahmoud HM. Disperse dyes based on aminothiophenes: their dyeing application on polyester fabrics and their antimicrobial activity. *Molecules*. 2013, 18, 7081-7092.
- [67] Ahani M, Khatibzadeh M, Mohseni M. Studying the thermodynamic parameters of disperse dyeing of modified polyethylene terephthalate sheets using hyperbranched polymeric additive as a nanomaterial. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013, 19, 1956-1962.
- [68] Kim TK, Son YA, Lim YJ. Thermodynamic parameters of disperse dyeing on several polyester fibers having different molecular structures. *Dyes and Pigments*. 2005, 67, 229-234.

- [69] Gabardo RS, Carvalho Cotre DS, Lis Arias MJ, Moisés MP, Martins Ferreira BT, Samulewski RB, Hinestroza JP, Bezerra FM. Surface modification of polyester fabrics by ozone and its effect on coloration using disperse dyes. *Materials*. 2021, 14, 3492.
- [70] Kim T, Seo B, Park G, Lee YW. Effects of dye particle size and dissolution rate on the overall dye uptake in supercritical dyeing process. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019, 151, 1-7.
- [71] Ketema A, Worku A. Review on intermolecular forces between dyes used for polyester dyeing and polyester fiber. *Journal of Chemistry*. 2020, 2020, 1-7.
- [72] Patwary SM. Antimony diffusion from polyester textiles upon exhaust dyeing. Thesis for the Degree of Master in Science, University of Borås, Faculty of Textiles, Engineering and Business, 2017.
- [73] Banchemo M. Recent advances in supercritical fluid dyeing. *Coloration Technology*. 2020, 136, 317-335.
- [74] Buobu AA. Process parameter definition for continuous dyeing and thermofixation based on dianix disperse dyes on polyester fabric with a NIR technology. Master Thesis, at the University of Applied Sciences Hof, 2022.
- [75] Yan L, Hou L, Sun S, Wu P. Dynamic diffusion of disperse dye in a polyethylene terephthalate film from an infrared spectroscopic perspective. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020, 59, 7398-7404.
- [76] Zhang H, Yu S, Guo J, Hu F, Pei L, Liang S, Yang Q, Wang J. Distribution mechanism of disperse dyes with similar substituents in a waterless dyeing system based on molecular dynamic simulation. *Dyes and Pigments*. 2022, 202, 110264.
- [77] Islam A, Rahman M, Biswas J, Khalil E. A study on the effects of material to liquor ratio on the colorfastness of synolon yellow exw fluorescent disperse dye. *International Journal of Materials Science and Applications*. 2016, 5, 248-253.
- [78] Affat SS. Classifications, advantages, disadvantages, toxicity effects of natural and synthetic dyes: A review. *University of Thi-Qar Journal of Science*. 2021, 8, 130-135.
- [79] Al-Etaibi AM, Alnassar HS, El-Asasery MA. Dyeing of polyester with disperse dyes: Part 2. Synthesis and dyeing characteristics of some azo disperse dyes for polyester fabrics. *Molecules*. 2016, 21, 855.
- [80] Javaid R, Qazi UY. Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: an overview. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2019, 16, 2066.

- [81] Toprak-Cavdur T, Anis P, Bakir M, Sebatli-Saglam A, Cavdur F. Dyeing behavior of enzyme and chitosan-modified polyester and estimation of colorimetry parameters using random forests. *Fibers and Polymers*. 2023, 24, 221-241.
- [82] Radei S. Improvement of polyester dyeing at low temperature. PhD Thesis, Departament de Ciència i Enginyeria de Materials Universitat Politècnica de Catalunya Terrassa, 2020.
- [83] Kale MJ, Bhat NV. Effect of microwave pretreatment on the dyeing behaviour of polyester fabric. *Coloration Technology*. 2011, 127, 365-371.
- [84] Mashaly HM, Abdelghaffar RA, Kamel MM, Youssef BM. Dyeing of polyester fabric using nano disperse dyes and improving their light fastness using ZnO Nano powder. *Indian Journal of Science and Technology*. 2014, 7, 960-967.
- [85] Xu S, Chen J, Wang B, Yang Y. An environmentally responsible polyester dyeing technology using liquid paraffin. *Journal of Cleaner Production*. 2016, 112, 987-994.
- [86] Al-Etaibi AM, El-Asasery MA. Facile synthesis of novel disperse dyes for dyeing polyester fabrics: demonstrating their potential biological activities. *Polymers*. 2022, 14, 1-23.
- [87] Al-Etaibi AM, El-Asasery MA. Dyeing performance of disperse dyes on polyester fabrics using eco-friendly carrier and their antioxidant and anticancer activities. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2019, 16, 4603.
- [88] Ovi FI, Mahmud S. Sensitivity analysis of medium & high energy disperse dyes in polyester dyeing. *International Journal of Textile Science*. 2021, 10, 27-38.
- [89] Rathinamoorthy R. Effect of alkali treatment on the dyeing and comfort properties of modified polyester fabric. *Conference: Proceedings of the First International Conference on Combinatorial and Optimization, ICCAP*. Chennai, India, 2021, pp.7-8.
- [90] Souissi M, Khiari R, Zaag M, Meksi N, Dhaouadia H. Ecological and cleaner process for dyeing bicomponent polyester filaments (PET/PTT) using ecological carriers: analysis of dyeing performance. *RSC Advance*. 2021, 11, 25830-25840.
- [91] Krifa N, Zouari R, Miled W, Behary N, Vieillard J, Cheikhrouhou M, Campagne C. Atmospheric plasma technique assessment for the development of a polyfunctional end-use polyester fabric. *Fibers and Polymers*. 2021, 22, 2782-2791.
- [92] Radei S, Carrión-Fité FJ, Ardanuy M, Canal JM. Kinetics of low temperature polyester dyeing with high molecular weight disperse dyes by solvent microemulsion and agrosourced auxiliaries. *Polymers*. 2018, 10, 1-12.

- [93] Tadesse Abate M, Ferri A, Guan J, Chen G, Ferreira JA, Nierstrasz V. Single-step disperse dyeing and antimicrobial functionalization of polyester fabric with chitosan and derivative in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2018, 147, 231-240.
- [94] Vidya T, Prakash C. Comparison of moisture management properties of plasma treated single jersey fabric with different types of polyester yarns. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. 2019, 27, 32-36.
- [95] Pawar AB, More SP, Adivarekar RV. Dyeing of polyester and nylon with semi-synthetic azo dye by chemical modification of natural source areca nut. *Natural Products and Bioprospecting*. 2018, 8, 23-29.
- [96] Elshemy NS, Elshakankery MH, Shahien SM, Haggag K, El-Sayed H. Kinetic investigations on dyeing of different polyester fabrics using microwave irradiation. *Egyptian Journal of Chemistry*. 2017, 60, 79-88.
- [97] Harifi T, Montaze M. Application of sonochemical technique for sustainable surface modification of polyester fibers resulting in durable nano-sonofinishing. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017, 37, 158-168.
- [98] Saadi R, Saadi Z, Fazaeli R, Fard NE. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015, 32, 787-799.
- [99] Silva ML, Muñoz-Peña MJ, Domínguez-Vargas JR, González T, Cuerda C, Eduardo M. Kinetic and equilibrium adsorption parameters estimation based on a heterogeneous intraparticle diffusion model. *Surfaces and Interfaces*. 2021, 22, 100791.
- [100] Wolela AD. Equilibrium of Dyeing: A Review. *Advance Research in Textile Engineering*. 2022, 7, 2572-9373.
- [101] Hossain Y, Sarker S, Zakaria, Islam R, Fayazi RU, Acharjya S. Influence of process parameters on exhaustion, fixation and color strength in dyeing of cellulose fiber with reactive dye. *International Journal of Textile Science & Engineering*. 2020, 3, 127.
- [102] Elmoubarki R, Mahjoubi FZ, Tounsadi H, Moustadraf J, Abdennouri M, Zouhri A, El Albani A, Barka N. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*. 2015, 9, 16-29.
- [103] Homagai PL, Poudel R, Poudel S, Bhattarai A. Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk. *Heliyon*. 2022, 8, 09261.
- [104] Nnenna NV, Philomena KI, Elijah OC. Removal of methylene blue dye from aqueous solution using modified ngbo clay. *Journal of Materials Science Research and Reviews*. 2020, 5, 33-46.

- [105] Hu Q, Zhang Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*. 2019, 277, 646-648.
- [106] Chu KH, Hashim MA. Modeling of aqueous phase adsorption: Is it time to bid adieu to the Harkins-Jura isotherm. *Journal of Molecular Liquids*. 2023, 371, 121122.
- [107] Nandiyanto ABD, Al Husaeni DF, Ragadhita R, Fiandini M, Maryanti R, Al Husaeni DN, Computational calculation of adsorption isotherm characteristics of carbon microparticles prepared from mango seed waste to support sustainable development goals (SDGS). *Journal of Engineering Science and Technology*. 2023, 18, 913-930.
- [108] Kodrić M, Đorđević D, Konstantinović S, Kostić M, Šarac T. Modeling of disperse dye adsorption on modified polyester fibers. *Acta Periodica Technologica*. 2020, 51, 1-7.
- [109] Kumar KV, Gadipelli S, Howard CA, Kwapinski W, Brett DJL. Probing adsorbent heterogeneity using Toth isotherms. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021, 9, 944-962.
- [110] Rajahmundry GK, Garlapati C, Kumar PS, Alwi RS, Vo DV. Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. *Chemosphere*. 2021, 276, 130176.
- [111] Yahuza S, Sabo IA, Abubakar A, Dan-Iya BI. Mathematical isothermal modeling of remazol black B biosorption by aspergillus flavus. *Bioremediation Science And Technology Research*. 2022, 10, 26-29.
- [112] Mahapatra NN. *Textile Dyeing*. India, 2018.
- [113] Hu Q, Pang S, Wang D. In-depth Insights into mathematical characteristics, selection criteria and common mistakes of adsorption kinetic models: A critical review. *Journal Contribution*. 2021, 51, 281-299.
- [114] Souissi M, Khiari R, Abdelwaheb M, Zaag M, Meksi N, Dhaouadi H. Kinetics study of dyeing bicomponent polyester textiles (PET/PTT) using environmentally friendly carriers. *RSC Advances*. 2022, 12, 2361-2374.
- [115] Revellame ED, Fortela DL, Sharp W, Hernandez R, Zappi ME. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*. 2020, 1, 100032.
- [116] Benjelloun M, Miyah Y, Evrendilek GA, Zerrouq F, Lairini S. Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*. 2021, 14, 103031.
- [117] Obradovic B. Guidelines for general adsorption kinetics modeling. *Hemjska industrija*. 2020, 74, 65-70.

- [118] Kausar A, Naeem K, Iqbal M, Nazli ZH, Bhatti HN, Ashraf A, Nazir A, Kusuma HS, Khan MI. Kinetics, equilibrium and thermodynamics of dyes adsorption onto modified chitosan: A review. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2021, 235, 1499-1538.
- [119] Lin D, Wu F, Hu Y, Zhang T, Liu C, Hu Q, Hu Y, Xue Z, Han H, Ko TH. Adsorption of dye by waste black tea powder: parameters, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Chemistry*. 2020,1-13.
- [120] Tran HN, You SJ, Hosseini-Bandegharaei A, Chao HP. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*. 2017, 120, 88-116.
- [121] Amin G, Konstantinovic S, Jordanov I, Djordjevic D. Thermodynamics of textile cationic dye adsorption on clinoptilolite. *Studia Ubb Chemia, LXVIII*. 2023, 1, 179-192.
- [122] Labrecque LI. Color research in marketing: Theoretical and technical considerations for conducting rigorous and impactful color research. *Psychology and Marketing*, 2020, 37, 855-863.
- [123] Becker D. *Color Trends and Selection for Product Design*. Amsterdam, 2016.
- [124] Inoue T, Yagi Y. Color standardization and optimization in whole slide imaging. *Clin Diagn Pathol*. 2020, 4, 13457881.
- [125] Clark M. *Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes*. Sawston, 2011.
- [126] Lellis B, Fávaro-Polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*. 2019, 3, 275-290.
- [127] Molla TA, Sina S, Junchun Y, Martina V, Michal V, Ada F, Jinping G, Chen G, Vincent N. Supercritical CO₂ dyeing of polyester fabric with photochromic dyes to fabricate UV sensing smart textiles. *Dyes and Pigments*. 2020, 183, 108671.
- [128] Wang S, Salmon S. Progress toward Circularity of Polyester and Cotton Textiles. *Sustainable Chemistry*. 2022, 3, 376-403.
- [129] Sela SK, Nayab-UI-Hossain AKM, Hussain SZ, Hasan N. Utilization of prawn to reduce the value of BOD and COD of textile wastewater. *Cleaner Engineering and Technology*. 2020, 1, 100021.
- [130] Núñez J, Yeber M, Cisternas N, Thibautd R, Medina P, Carrasco C. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. *Journal of Hazardous Materials*. 2019, 371, 705-711.

- [131] Oktem T, Seventek N, Ayhan H, Piskin E. Modification of polyester and polyamide fabrics by different in situ plasma polymerization methods. *Turkish Journal of Chemistry*. 2000, 24, 275-285.
- [132] Tarbuk A, Flinčec-Grgac S, Dekanić T. Kvašenje i namakanje bolničkog zaštitnog tekstila. *Advanced Technologies*. 2019, 8, 5-15
- [133] Jiang Z, Guo Z, Zhang Z, Qi Y, Pu C, Wang Q, Jia Z, Xiao C. Preparation and properties of bottle-recycled polyethylene terephthalate (PET) filaments. *Textile Research Journal*. 2019, 89, 1207-1214.
- [134] Stjepić M. Colour memory analysis for selected associative colours. *Tekstilec*. 2021, 64, 260-271.
- [135] Kodrić M, Trajković D, Vučković N, Djordjević D. Possibility of dyeing of polyester fibres pre-treated with alkoxide. *13th Symposium with international participation "Novel Technologies and Economic Development"*. Leskovac, Serbia, 2019, pp. 93-101.
- [136] Sang T, Wallis CJ, Hill G, Britovsek GJP. Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions. *European Polymer Journal*. 2020, 136, 109873.
- [137] Azeem M, Javed A, Morikawa H, Noman MT, Khan MQ, Shahid M, Wiener J. Hydrophilization of Polyester Textiles by Nonthermal Plasma. *Autex Research Journal*. 2021, 21, 142-149.
- [138] Rehman F, Adeel S, Saif MJ, Khosa MK, Anjum MN, Kamran M, Zuber M, Asif M. Ultrasonic assisted improvement in dyeing behaviour of polyester fabric using disperse Red 343. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2020, 29, 261-265.
- [139] Jalali S, Rezaei R, Afjeh MG, Eslahi N. Effect of vanilla as a natural alternative to traditional carriers in polyester dyeing with disperse dyes. *Fibers and Polymers*. 2019, 20, 86-92.
- [140] Raduly FM, Rădițoiu V, Rădițoiu A, Purcar V, Ispas G, Frone AN, Gabor RA, Nicolae CA. Optical behavior of curcuminoid hybrid systems as coatings deposited on polyester fibers. *Coatings*. 2022, 12, 271.
- [141] Saroj S, Singh J, Rose NM. *Fundamentals of Textile Dyeing*. 2022, 176.
- [142] Rabia SA, Samad BA, Mazhar HP, Alvira AA. An efficient ultrasonic and microwave assisted extraction of organic Henna dye for dyeing of synthetic polyester fabric for superior color strength properties. *Industria textila*. 2019, 70, 303-308.

- [143] Al-Etaibi AM, El-Asasery MA. Ultrasonic dyeing of polyester fabric with azo disperse dyes clubbed with pyridonones and its UV protection performance. *Chemistry*. 2021, 3, 889-895.
- [144] Castro MA, Pereira FJ, Aller AJ, Littlejohn D. Raman spectrometry as a screening tool for solvent-extracted azo dyes from polyester-based textile fibres. *Polymer Testing*. 2020, 91, 106765.
- [145] Peets P, Kaupmees K, Vahur S, Leito I. Reflectance FT-IR spectroscopy as a viable option for textile fiber identification. *Heritage Science*. 2019, 7, 1-10.
- [146] Fontana GD, Mossotti R, Montarsolo A. Assessment of microplastics release from polyester fabrics: The impact of different washing conditions. *Environmental Pollution*. 2020, 264, 113960.
- [147] El-Newashy RF, Mowafi S, Haggag K, Taleb MA, El-Sayed H. Evaluation of comfort attributes of polyester knitted fabrics treated with sericin. *Fibers and Polymers*. 2019, 20, 1992-2001.
- [148] Singh D, Malik HK, Gupta CK, Singh V. X-Ray diffraction studies for identification of polyethylene terephthalate fibres. *Indian Journal of Science and Technology*. 2017, 10, 1-4.
- [149] Awad SA, Khalaf EM. Improvement of the chemical, thermal, mechanical and morphological properties of polyethylene terephthalate-graphene particle composites. *Bulletin of Materials Science*. 2018, 46, 41:67.
- [150] Ayawei N, Ebelegi AN, Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Hindawi Journal of Chemistry*. 2017, 2017, 1-11.
- [151] An Y, Miao J, Wang L, Fan J, Li M, Hu M, Shao M, Shao J. Dyeing of polyester fabrics based on a liquid paraffin system: thermodynamic, kinetic, and molecular dynamics simulation studies. *The Journal of The Textile Institute*. 2022.
- [152] Kodric M, Stojanovic S, Markovic B, Djordjevic D. Modelling of polyester fabric dyeing in the presence of ultrasonic waves. *Chemical Industry & Chemical Engineering*. 2017, 23, 131-139.
- [153] Hamdaouim M. Study of fluorescent dyeing process and influence of mixture dyes on high-visibility. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2015, 10, 89-96.
- [154] Chanajaree R, Sriuttha M, Lee VS, Wittayanarakul K. Thermodynamics and kinetics of cationic/anionic dyes adsorption on cross-linked chitosan. *Journal of Molecular Liquids*. 2021, 322, 114507

- [155] Shankar SN, Dinakaran DR, Chandran DK, Mantha G, Srinivasan B, Kannaian UPN. Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics of a textile dye V5BN by a natural nanocomplex material: Clinoptilolite. *Energy Nexus*, 2023, 10, 100197.
- [156] Chowdhury AK, Naskar B. Comparison of visual (MUNSELL) and instrumental measures (CIELAB) of coloured textile standard samples. *Research Journal of Textile and Apparel*. 2019, 23, 340-354.
- [157] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, ("Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016).

SPISAK SLIKA PRIKAZANIH U DISERTACIJI

Slika 1 Šema dobijanja polietilen–tereftalata [20, 21]	4
Slika 2 Šematski process pređenja PET vlakana iz rastopa [22, 23]	4
Slika 3 Profilni model dizne pri proizvodnji PET vlakana [20, 23]	5
Slika 4 Dijagram izrade PET štapel vlakana [16, 24].....	6
Slika 5 Dobijanje PET od tereftalne kiseline i etilen–glikola [26, 27].....	6
Slika 6 Mešana amorfnu – kristalna struktura PET [31-33].....	7
Slika 7 Šematski prikaz nadmolekulske strukture polietilen–tereftalatnih vlakana [35, 36].....	8
Slika 8 Proces pređenja PET velikom brzinom [39].....	9
Slika 9 Uticaj toplote na strukturu PES vlakana [45, 46].....	11
Slika 10 Šema alkalne hidrolize poliestra [59].....	14
Slika 11 Šema procesa bojenja PES vlakna [67, 71]	18
Slika 12 Mehanizam za rastvaranje i difuziju boje [67, 77].....	19
Slika 13 Prikaz mehanizma prenosa vodene faze dispergovane boje u PES vlakno [71].....	20
Slika 14 <i>CIELab</i> – dijagram hromatičnosti [124].....	39
Slika 15 Grafička prezentacija <i>CIELab</i> prostora boja [125].....	40
Slika 16 Razlike koordinata <i>CIELab</i> sistema [125].....	40
Slika 17 Struktura disperzne boje C.I. Disperse Red 60.....	45
Slika 18 Trodimenzionalna struktura disperzne boje C.I. Disperse Red 60.....	45
Slika 19 Struktura disperzne boje C.I. Disperse Yellow 54	46
Slika 20 Trodimenzionalna struktura disperzne boje C.I. Disperse Yellow 54	46
Slika 21 Mikrograf uzorka nemodifikovanih PES vlakana	69
Slika 22 Mikrograf uzorka PES vlakana modifikovanih obradom <i>KOH-H₂O</i>	70
Slika 23 Mikrograf uzorka PES vlakana modifikovanih obradom <i>Oktanol</i>	70
Slika 24 Mikrograf uzorka PES vlakana modifikovanih obradom <i>KOH-Oktanol</i>	70
Slika 25 Ramanski spektri nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka vlakana iz PES pletenine ...	72
Slika 26 FTIR spektri nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka vlakana iz PES pletenine	74
Slika 27 DSC dijagram nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka vlakana iz PES pletenine	75
Slika 28 XRD dijagrami originalnog i modifikovanih uzoraka vlakana iz PES pletenine.....	77
Slika 29 Dijagram zeta potencijal/pH nemodifikovanog i modifikovanih uzoraka PES pletenine ...	79
Slika 30 Moguća mesta kidanja lanaca na površini PES vlakana tokom alkalne modifikacije [91].	80
Slika 31 Izgled kapi na površini nemodifikovane PES pletenine (a.- 0 s, b.- 30 s, c.- 90 s).....	81
Slika 32 Izgled kapi na površini PES pletenine posle obrade <i>Oktanol</i> (a.- 0 s, b.- 30 s, c.- 90 s).....	81

Slika 33 Izgled kapi na površini PES pletenine posle obrade <i>KOH-Oktanol</i> (a.- 0 s, b.- 30 s, c.- 90 s)	81
Slika 34 Uticaj početne koncentracije boje na stepen iscrpljenja pri bojenju 0,5 g poliestra na različitim temperaturama (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm ³ , pH 4 - 4,5).....	83
Slika 35 Uticaj početne koncentracije boje na stepen iscrpljenja pri bojenju na 90 °C	83
Slika 36 Uticaj početne koncentracije boje na količinu adsorbovane boje pri bojenju na 90 °C	84
Slika 37 Promena stepena iscrpljenja boje sa vremenom pri bojenju 0,5 g poliestra na različitim temperaturama (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm ³ , pH 4 - 4,5).....	85
Slika 38 Promena stepena iscrpljenja boje sa vremenom pri bojenju na 90 °C	85
Slika 39 Promena količine adsorbovane boje sa vremenom pri bojenju 0,5 g poliestra na različitim temperaturama (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm ³ , pH 4 - 4,5).....	86
Slika 40 Promena količine adsorbovane boje sa vremenom pri bojenju na 90 °C	87
Slika 41 Uticaj temperature bojenja na stepen iscrpljenja i količinu adsorbovane boje	87
Slika 42 Uticaj temperature i mase vlakana na stepen iscrpljenja boje	88
Slika 43 Uticaj temperature i mase vlakana na količinu adsorbovane boje	89
Slika 44 Dijagrami Henryjeve izoterme za sorpciju boje na PES vlakna	90
Slika 45 Dijagram Langmuirove izoterme za sorpciju boje na 0,5 g poliestra	91
Slika 46 Dijagrami Langmuirove izoterme za sorpciju boje na 1 i 2 g poliestra	91
Slika 47 Dijagram Dubinin–Radschevicheve izoterme za sorpciju boje na 0,5 g poliestra.....	94
Slika 48 Dijagrami Dubinin–Radschevicheve izoterme za sorpciju boje na 1 i 2 g poliestra	94
Slika 49 Dijagram Harkin–Jurove izoterme za sorpciju boje na 0,5 g poliestra	95
Slika 50 Dijagrami Harkin–Jurove izoterme za sorpciju boje na 1 i 2 g poliestra	96
Slika 51 Dijagram Hill–de Boerove izoterme za sorpciju boje na 0,5 g poliestra	97
Slika 52 Dijagrami Hill–de Boerove izoterme za sorpciju boje na 1 i 2 g poliestra.....	97
Slika 53 Dijagrami Hillove i Tothove izoterme za sorpciju boje na 0,5 g i 2 g poliestra	98
Slika 54 Dijagrami Marczewski–Jaroniekove i Fritz–Schlunderove (IV) izoterme za sorpciju boje na 0,5 i 2 g poliestra (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm ³ , pH 4 - 4,5).....	100
Slika 55 Dijagram Fritz–Schlunderove (V) izoterme za sorpciju boje na 0,5 g poliestra	102
Slika 56 Dijagrami Fritz–Schlunderove (V) izoterme za sorpciju boje na 1 i 2 g poliestra.....	102
Slika 57 Dijagrami za kinetiku sorpcije boje (Pseudo drugi red) na 0,5 g poliestra.....	104
Slika 58 Dijagrami za kinetiku sorpcije boje (Pseudo drugi red) na 90 °C.....	104
Slika 59 Dijagrami za kinetiku difuzije boje (Weber–Morris) na 0,5 g poliestra pri svim temperaturama (disperzna crvena boja, banja 0,1 dm ³ , pH 4 - 4,5).....	108
Slika 60 Dijagrami za kinetiku difuzije boje (Weber–Morris) na 1 g i 2 g poliestra pri 90 °C	109
Slika 61 Dijagrami za izračunavanje distribucionog koeficijenta za sorpciju boje na poliestar	111

Slika 62 Promena slobodne energije u zavisnosti od temperature za sorpciju boje na poliestar	112
Slika 63 Dijagrami za određivanje E_a i verovatnoće lepljenja za sorpciju boje na poliestar.....	114
Slika 64 Refleksija i parametar K/S neobojenog uzorka PES pletenine	118
Slika 65 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine crvenom bojom prema proceduri <i>B-100</i>	118
Slika 66 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine crvenom bojom prema proceduri <i>B-UZ-80</i>	119
Slika 67 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine crvenom bojom	119
Slika 68 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine crvenom bojom	120
Slika 69 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine žutom bojom prema proceduri <i>B-100</i>	120
Slika 70 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine žutom bojom prema proceduri <i>B-UZ-80</i>	121
Slika 71 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine žutom bojom	121
Slika 72 Refleksija i parametar K/S obojene PES pletenine žutom bojom	122

SPISAK TABELA PRIKAZANIH U DISERTACIJI

Tabela 1 Prekidne karakteristike važnijih vrsta i tipova poliestarskih vlakana [42, 43]	10
Tabela 2 Koeficijent difuzije boje Disperse Violet 1 na PTT, EDP i PET vlakna [68]	16
Tabela 3 Energija aktivacije difuzije boje Disperse Violet 1 na PTT, EDP i PET vlakna [68]	17
Tabela 4 Postupci bojenja (ne)modifikovanog poliestra sa recepturom i uslovima obrade	48
Tabela 5 Važnija svojstva PES pletenine posle prethodne obrade	59
Tabela 6 Odabrana fizička svojstva PES pletenine posle prethodne obrade	63
Tabela 7 Step en iscrpljenja boja na (ne)modifikovanu PES pleteninu (2% boje)	66
Tabela 8 DSC parametri uzoraka PES vlakana	75
Tabela 9 Uglovi kvašenja nemodifikovane i modifikovane PES pletenine	80
Tabela 10 Kvantitativni rezultati Henryjevog modela za sistem crvena boja – PES	90
Tabela 11 Kvantitativni rezultati Langmuirovog modela za sistem crvena boja – PES	92
Tabela 12 Ravnotežni parameter R_L za sorpciju crvene boje na poliestru	93
Tabela 13 Kvantitativni rezultati Dubinin–Radschevichevog modela za sistem crvena boja – PES	95
Tabela 14 Kvantitativni rezultati Harkin–Jurovog modela za sistem crvena boja – PES	96
Tabela 15 Kvantitativni rezultati Hill–de Boerovog modela za sistem crvena boja – PES	97
Tabela 16 Kvantitativni rezultati Hillovog modela za sistem crvena boja – PES	99
Tabela 17 Kvantitativni rezultati Tothovog modela za sistem crvena boja – PES	99
Tabela 18 Kvantitativni rezultati Marczewski–Jaroniekovog modela za sistem crvena boja – PES	101
Tabela 19 Kvantitativni rezultati Fritz–Schlunderovog (IV) modela za sistem crvena boja – PES	101
Tabela 20 Kvantitativni rezultati Fritz–Schlunderovog (V) modela za sistem crvena boja – PES	103
Tabela 21 Kinetički parametri modela Pseudo drugog reda za brzinu sorpcije boje na 80 °C	106
Tabela 22 Kinetički parametri modela Pseudo drugog reda za brzinu sorpcije boje na 90 °C	106
Tabela 23 Kinetički parametri modela Pseudo drugog reda za brzinu sorpcije boje na 100 °C	107
Tabela 24 Kinetički parametri Weber–Morrisovog modela za sorpciju crvene boje na 0,5 g poliestra	110
Tabela 25 Kinetički parametri Weber–Morrisovog modela za sorpciju crvene boje	110
Tabela 26 Rezultati termodinamičkih parametara za sorpciju crvene boje na poliestar	113
Tabela 27 Vrednosti verovatnoće lepljenja i energije aktivacije ($C_0=160 \text{ mg/dm}^3$)	115
Tabela 28 Parametri <i>CIELab</i> sistema za crveno obojenu PES pleteninu	123
Tabela 29 Parametri <i>CIELab</i> sistema za žuto obojenu PES pleteninu	125

Tabela 30 Razlike u obojenju PES pletenine (neobojen i crveno obojen uzorak)	127
Tabela 31 Razlike u obojenju PES pletenine (neobojen i žuto obojen uzorak)	129
Tabela 32 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na svetlost	130
Tabela 33 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na svetlost	131
Tabela 34 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na habanje	131
Tabela 35 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na habanje	132
Tabela 36 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na pranje (40 °C)	132
Tabela 37 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na pranje (40 °C)	133
Tabela 38 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na morsku vodu	133
Tabela 39 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na morsku vodu	134
Tabela 40 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na vodu	134
Tabela 41 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na vodu	135
Tabela 42 Rezultati postojanosti crveno obojene PES pletenine na vodene kapi	135
Tabela 43 Rezultati postojanosti žuto obojene PES pletenine na vodene kapi	136
Tabela 44 Rezultati osnovnih parametara za kvalitet otpadne vode	137
Tabela 45 Predviđeni utrošak boje za bojenje poliestra u diskontinualnom aparatu	139
Tabela 46 Predviđena ušteda u količini boje za bojenje poliestra u diskontinualnom aparatu	140
Tabela 47 Predviđena ušteda u količini dispergatora kod bojenja poliestra	140
Tabela 48 Predviđena ušteda u kiselini kod bojenja poliestra u diskontinualnom aparatu	141

BIOGRAFIJA AUTORA

Marija Kodrić je rođena 19. 8. 1986. godine u Leskovcu. Osnovnu i srednju školu završila je u Leskovcu sa odličnim uspehom. Tehnološki fakultet u Leskovcu, smer Tekstilne tehnologije - Dizajn i projektovanje tekstilnih proizvoda, završava sa prosečnom ocenom 9,03 i stiče stručni naziv diplomirani inženjer tehnologije.



Master akademske studije uspešno privodi kraju sa prosečnom ocenom 9,60. Školske 2013/2014. godine počinje doktorske studije na istom fakultetu i polaže sve ispite sa prosečnom ocenom 9,80.

Dobitnica je više priznanja za uspeh tokom školovanja od fakulteta, grada Leskovca, Centra za promociju nauke za istraživanje i Startup centara.

Stručni ispit polaže posle stručnog usavršavanja od godinu dana (2015-2016.) na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu. Sledeće godine se angažuje kao saradnik na nekoliko projekata Inovacionog centra Univerziteta u Nišu.

2019. godine učestvuje na projektu „Razvoj novih i unapređenje postojećih tehnoloških postupaka proizvodnje tehničkih tekstilnih materijala“, TR–34020 - Projekat Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, kao i na bilateralnom projekatu između Srbije i Hrvatske, „Bio-inovativni poliestri“ (2019-2022.).

Do sada je objavila ukupno 50 naučnih radova u međunarodnim i nacionalnim časopisima i zbornicima radova sa skupova međunarodnog i nacionalnog značaja. Teme naučnih radova odnose se na hemijsku obradu tekstila i ekologiju u tekstilnoj industriji.

Kandidatkinja je, tokom izrade disertacije, objavila jedan rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), četiri rada u međunarodnom časopisu (M23), sedam radova u nacionalnom časopisu međunarodnog značaja (M24), tri rada u istaknutom nacionalnom časopisu (M51), jedan rad u istaknutom nacionalnom časopisu (M52), dvadeset četiri rada - saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u celini (M33), tri rada - saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu (M34), šest radova - saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampanih u celini (M63), kao i jedan rad - saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampanog u izvodu (M64).

Изјава 1.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

**НОВА РЕШЕЊА У ПРОЦЕСИМА ПРИПРЕМЕ И БОЈЕЊА ПОЛИЕСТРА УЗ
ОПТИМАЛНО ЕКОНОМСКО И ЕКОЛОШКО ОПТЕРЕЋЕЊЕ**

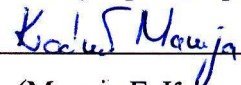
која је одбрањена на Технолошком факултету у Лесковцу, Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и 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, 23.02.2024.

Потпис аутора дисертације:



(Марија Г. Кодрић)

Изјава 2.

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

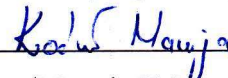
Наслов дисертације:

**НОВА РЕШЕЊА У ПРОЦЕСИМА ПРИПРЕМЕ И БОЈЕЊА ПОЛИЕСТРА УЗ
ОПТИМАЛНО ЕКОНОМСКО И ЕКОЛОШКО ОПТЕРЕЋЕЊЕ**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 23.02.2024.

Потпис аутора дисертације:



(Марија Г. Кодрић)

Изјава 3.

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

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

НОВА РЕШЕЊА У ПРОЦЕСИМА ПРИПРЕМЕ И БОЈЕЊА ПОЛИЕСТРА УЗ ОПТИМАЛНО ЕКОНОМСКО И ЕКОЛОШКО ОПТЕРЕЂЕЊЕ

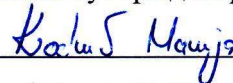
Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

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 (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 23.02.2024.

Потпис аутора дисертације:



(Марија Г. Кодрић)