

Energetski prihvatljiviji proces alkalne hidrolize poliesterske tkanine

Anita Tarbuk¹, Sandra Flinčec Grgac¹, Tihana Dekanić¹, Ivana Čorak¹

¹Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb

Sažetak: U svrhu ekonomičnosti i energetske uštede u odnosu na konvencionalni proces alkalne hidrolize (100 °C, 60 min) u radu je istražena mogućnost hidrolize poliestera pri nižoj temperaturi i uz odležavanje. Poliesterska tkanina iz poli(etilen-tereftalat) vlakana (PET tkanina) je obrađivana pri temperaturi od 80 do 100 °C uz dodatak akceleratora, kationskog tenzida heksadeciltrimetil amonijevog klorida (HDTMAC) uz varijaciju vremena obrade i vremena odležavanja ovisno o temperaturi. Na tako hidroliziranim tkaninama, prema normiranim metodama, ispitana je prekidna sila i istezanje, gubitak mase, te stupanj bjeline. Rezultati su uspoređeni s neobrađenim uzorkom i referentnim uzorkom, alkalno hidroliziranim na 100 °C u vremenu 60 min. Pokazalo se da je moguće provesti alkalnu hidrolizu pri nižoj temperaturi uz dodatak akceleratora i dodatno uštedjeti energiju odležavanjem u kupelji. Obrada na 80 °C uz dodatak HDTMAC u vremenu 5 min uz odležavanje 10 min daje optimalne rezultate, a takav proces je energetski i ekonomski održiv.

Ključne riječi: poli(etilen-tereftalat), alkalna hidroliza, prekidna sila, gubitak mase, stupanj bjeline

1. Uvod

Poliesterska vlakna (PES) su najzastupljenija umjetna vlakna na tržištu, a najčešće su iz poli(etilen-tereftalata) (PET). Standardni tipovi poliesterskih vlakana izrazite su kristaličnosti koja pridonosi visokoj čvrstoći, ali i slaboj apsorptivnosti radi čega se teško dorađuju, sklona su stvaranju pilinga, prljanju, nabijanju statičkim elektricitetom i mogu uzrokovati neudobnost odjeće pri nošenju u vrućim ljetnim danima. Navedeni nedostaci se mogu smanjiti ili ukloniti ciljanim modifikacijama. Konvencionalni postupci modifikacije površine poliestera su alkalna hidroliza i aminoliza [1-10], dok se u novije vrijeme istražuju enzimi lipaze, esteraze i kutinaze [11-14] te ionske otopine za hidrolizu površine [15, 16]. Za održivi razvoj ključno je pratiti

ekološka i ekonomska načela koja u suštini imaju važnu ulogu u razvojnim procesima tekstilnih materijala. Važne ideje koje se provlače cijelim područjem proizvodnje i dorade tekstilija su primjena minimalnih količina ekološki povoljnih resursa te postizanje željene učinkovitosti [17]. Iz svih gore navedenih razloga provode se brojna istraživanja s ciljem poboljšanja svojstava poliesterske tkanine uz primjenu konvencionalnih i inovativnih doradbenih postupaka.

Alkalna hidroliza se provodi na temperaturama višim od 100 °C (130-140 °C) u vremenu 1-2 sata. Rezultira fizikalnim i kemijskim promjenama na površini vlakana stvaranjem malih jamica i povećanjem aktivne površine s dodatnim funkcionalnim skupinama, pa hidrolizirani poliesterski materijali imaju bolju sposobnost kvašenja i bojadisanja te izgled i sjaj tkanina poput svile, ali nastale jamice negativno utječu na čvrstoću materijala [3-10, 14]. Alkalna hidroliza se može ubrzati uz različite kationske tenzide i polimere [6, 9, 10]. Kallay i Grancarić [5, 6] su razvili teorijski model kinetike razgradnje PET tkanine u ovisnosti o temperaturi i dodatku akceleratora. Utvrđeno je da optimalno smanjenje mase iznosi između 10 i 24 %, a smanjenje prekidne sile može biti do 35 % za daljnju tekstilnu uporabu. U oštrijim uvjetima obrade jamice se pojavljuju i poprečno na os vlakna što dovodi do potpunog oštećenja materijala [3-6, 9]. Dodatno, alkalna hidroliza zahtijeva veliku potrošnju energije i vode što nije ekološki i energetski prihvatljivo. Osim što primjena jake lužine i visoke temperature obrade mogu dovesti do oštećenja materijala, mogu dovesti i do onečišćenja okoliša, pa se danas istražuju i količine otpuštenih čestica mikroplastike nakon procesa [18].

U ovom radu je, iz razloga ekonomičnosti i energetske uštede, a sa svrhom održivosti procesa, istražena mogućnost hidrolize poliesteru pri sniženoj temperaturi uz odležavanje materijala u kupelji.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Materijal i obrade

U radu je korištena komercijalna poliesterska tkanina tvrtke Belira, proizvedena od 100 % poli(etilen-tereftalnog) vlakna (PET) plošne mase 60 g/m² stabilizirana vrućim zrakom, izrađena od teksturirane multifilamentne pređe 50 dtex, 16 f.

Hidroliza je provedena u laboratorijskom uređaju za obradu Linitest, Original Hanau, uz omjer kupelji OK 1:50 uz varijaciju temperature (80 i 100 °C) i vremena obrade i vremena odležavanja od 5 min do 60 min (Tablica 1). Hidroliza je provedena u 1,5 mol/l NaOH bez i uz dodatak 2 g/l akceleratora, kationskog tenzida heksadeciltrimetilamonijevog klorida (HDTMAC). Uzorci su isprani najprije vrućom vodom kako bi se uklonili oligomeri s površine, potom mlakom i hladnom vodom, neutralizirani

5 %-tnom octenom kiselinom te isprani hladnom vodom do neutralnoga. Oznake i uvjeti obrade navedeni su u Tablici 1.

Tablica 1: Oznake i uvjeti alkalne hidrolize PET tkanina

Oznaka	Obrada
PET	Poliesterska (PET) tkanina – početna
H	Hidroliza bez akceleratora HDTMAC
AH	Hidroliza uz akcelerator HDTMAC
$T^{\circ}\text{C}$	Temperatura (80 ili 100 °C)
t'	Vrijeme obrade (5, 10, 15 ili 60 min)
$+t_o'$	Vrijeme odležavanja (5 ili 10 min)

2.2 Metode

Masa po jedinici površine (m) u g/m^2 određena je prema HRN ISO 3801:2003 *Tekstil – Tkanine – Određivanje mase po jedinici duljine i mase po jedinici površine*, pomoću analitičke vage, model ALJ 220-5DNM (KERN & Sohn GmbH) s točnošću mjerenja od 0,0001 g. Promjena mase (Δm) je izračunata na apsolutno suhom uzorku prema:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \text{ [\%]} \tag{1}$$

gdje je m_1 početna masa uzorka [g], a m_2 masa uzorka poslije obrade [g].

Prekidna sila (F [N]) i istezanje (ε [%]) određeni su prema HRN EN ISO 13934-1:2013 *Tekstil – Vlačna svojstva plošnog tekstila – 1. dio: Određivanje maksimalne sile i istezanja pri maksimalnoj sili metodom trake* na dinamometru Tensolab tvrtke Mesdan S.p.A. uz razmak među stezaljkama 100 mm, širinu uzorka 50 mm i predopterećenje od 2 N. Maksimalno istezanje pri djelovanju vlačne sile u trenutku prekida naziva se i prekidno istezanje, a maksimalna vlačna sila u trenutku prekida prekidna sila.

Iz dobivenih vrijednosti prekidne sile izračunata je promjena prekidne sile (ΔF) prema:

$$\Delta F = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \cdot 100 \text{ [\%]} \tag{2}$$

gdje je F_1 sila prekida početne tkanine [N], a F_2 sila prekida hidrolizirane tkanine [N].

Spektralna remisija poliesterskih tkanina prije i nakon hidrolize izmjerena je na remisijском spektrofotometru Spectraflash SF 300 tvrtke Datacolor. Stupanj bjeline prema CIE (W_{CIE}) izračunat je automatski prema HRN EN ISO 105-J02:2003 *Tekstil – Ispitivanje postojanosti obojenja – Dio J02: Instrumentalno određivanje relativne bjeline*.

Za odabrane uzorke napravljena je analiza površine PET tkanina iz mikrografija snimljenih na skenirajućem elektronskom mikroskopu FE-SEM, Mira II, Tescan, s povećanjem 3000 $\times$. Tkanine su naparene tankim slojem kroma 180 s u aparivaču Quorum Technologies, Q150T ES Plus.

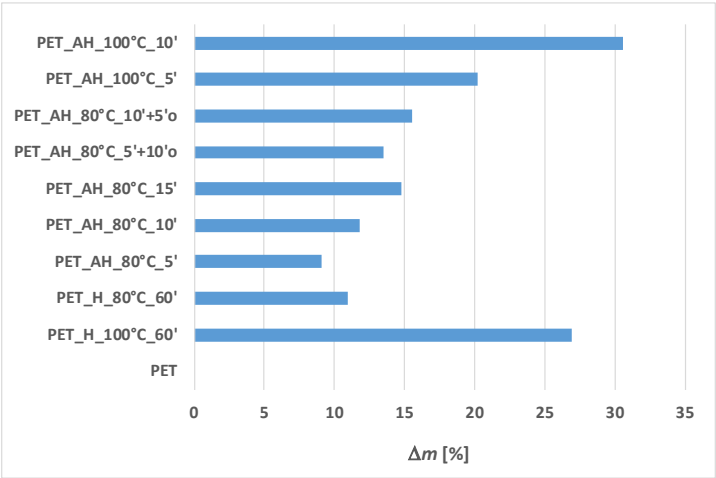
3. Rezultati i rasprava

U radu je istražena modifikacija površine komercijalne poliesterske tkanine alkalnom hidrolizom uz djelovanje akceleratora pri sniženoj temperaturi i uz odležavanje, u svrhu postizanja bolje ekonomičnosti i energetske uštede. Učinci su uspoređeni s neobrađenim uzorcima tkanina dok je kao referentni uzorak za usporedbu uzet alkalno hidrolizirani uzorak na 100 °C u vremenu 60 min (PET_H_100°C_60'). Rezultati promjene plošne mase prikazani su na Slici 1. Mehanička svojstva PET tkanina iskazana silom prekida u smjeru osnove (F_o [N]), prekidnim istezanjem osnovinih niti (ϵ_o [%]) i vremenom prekida (t [s]) prikazani su u Tablici 2, a promjena sile prekida na Slici 2. Promjena bjeline iskazana je stupnjem bjeline prema CIE (W_{CIE}) (Slika 3). SEM analiza provedena je na odabranim uzorcima iz mikrografija prikazanih na Slici 4.

Iz rezultata prikazanih na Slikama 1 i 2 te u Tablici 2 vidljivo je da se alkalnom hidrolizom komercijalne poliesterske tkanine (PET) pri 100 °C bez dodatka akceleratora postiže gubitak mase od 26,89 % u vremenu obrade od 60 min. Istovremeno s gubitkom na masi, dolazi do smanjenja prekidne sile uslijed nagrizanja PET vlakana lužinom. Nakon 40 min obrade lužinom dolazi do graničnog gubitka mase od 41,82 %.

Dodatkom HDTMAC kao akceleratora alkalne hidrolize dolazi do većeg smanjenja plošne mase u kraćem vremenu. Kod dodatka HDTMAC se već u vremenu od 5 min postiže smanjenje plošne mase od 20,22 %, a nakon 10 min 30,55 %. Upravo radi tako brze razgradnje, dodatak HDTMAC kao akceleratora uzrokuje najveće smanjenje prekidne sile, za 5 min prekidna sila obrađene tkanine iznosi 49,1 %, a nakon 10 min smanjenje je veće od 75 %. Smanjenje prekidne sile praćeno je smanjenjem prekidnog istezanja. Prekidno istezanje neobrađenog uzorka iznosi 34,20 % dok primjerice kod alkalne hidrolize u trajanju od 5 min s HDTMAC iznosi 25,78 %.

Budući da je vrijeme reakcije teško skratiti, učinci alkalne hidrolize uz dodatak HDTMAC kao akceleratora istraženi su nakon obrada pri sniženoj temperaturi od 80 °C. Obrade su provedene u vremenu 5, 10, 15 min, a za usporedbu je provedena obrada bez akceleratora u vremenu od 60 min.



Slika 1: Promjena plošne mase uslijed hidrolize PET tkanina

Tablica 2: Mehanička svojstva PET tkanina iskazana silom prekida u smjeru osnove (F_o [N]), prekidnim istezanjem osnovinih niti (ϵ_o [%]) i vremenom prekida (t [s])

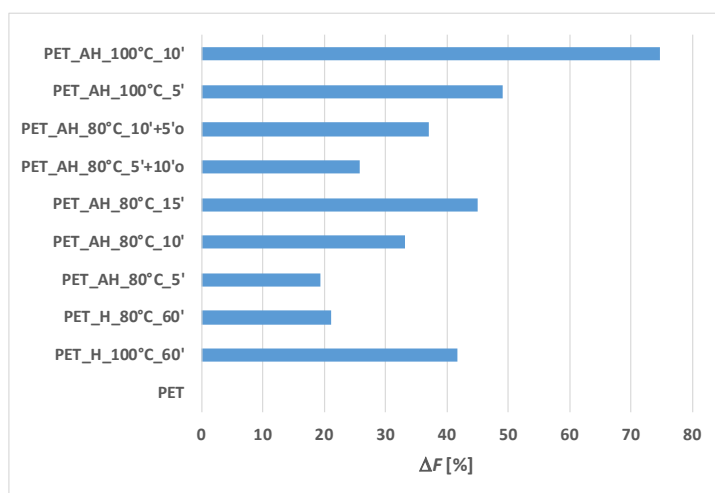
Uzorak	F_o [N]	ϵ_o [%]	t [s]
PET	638,00	34,20	19,0
PET_H_100°C_60'	371,50	31,89	16,3
PET_H_80°C_60'	503,00	26,28	15,8
PET_AH_80°C_5'	514,50	26,13	15,3
PET_AH_80°C_10'	426,50	23,14	15,3
PET_AH_80°C_15'	350,50	23,18	13,9
PET_AH_80°C_5'+10'o	473,50	25,54	15,1
PET_AH_80°C_10'+5'o	402,00	24,13	14,8
PET_AH_100°C_5'	325,00	25,78	15,8
PET_AH_100°C_10'	161,00	22,22	13,7

Iz rezultata gubitka plošne mase PET tkanina, prekidne sile i istezanja je vidljivo da alkalna hidroliza na 80 °C bez dodatka akceleratora za 60 min dovodi do gubitka mase tkanine od 10,94 %. Uz dodatak akceleratora gotovo isti gubitak mase 9,11 % postiže

se za 5 min, a nakon 15 min gubitak mase je 14,75 %, što je unutar željenog gubitka mase (10-20 %). Pad prekidne sile iznosi 45,11 % te je ovo vrijeme optimalno.

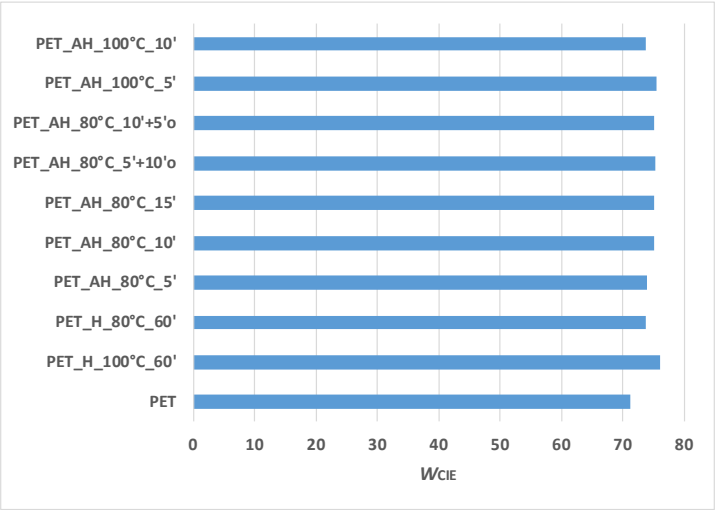
Iz rezultata gubitka plošne mase PET tkanina, prekidne sile i istezanja je vidljivo da alkalna hidroliza na 80 °C bez dodatka akceleratora za 60 min dovodi do gubitka mase tkanine od 10,94 %. Uz dodatak akceleratora gotovo isti gubitak mase od 9,11 % postiže se za 5 min, a nakon 15 min gubitak mase je 14,75 %, što je unutar željenog gubitka mase (10-20 %). Pad prekidne sile iznosi 45,11 % te je ovo vrijeme optimalno.

Kako bi se dodatno uštedjela energija, a uzevši u obzir kratko vrijeme obrade, istraženi su učinci u dvije kombinacije: a) obrada 5 min i odležavanje 10 min; b) obrada 10 min i odležavanje 5 min. Iz rezultata promjene plošne mase i sile prekida vidljivo je kako se u oba slučaja postižu slični rezultati. Budući da se kod vremena obrade 5 min i odležavanja 10 min postiže smanjenje mase od 13,53 % i sile prekida od svega 25,78 %, ovaj postupak (PET_AH_80°C_5'+10'o) pokazao se optimalnim.

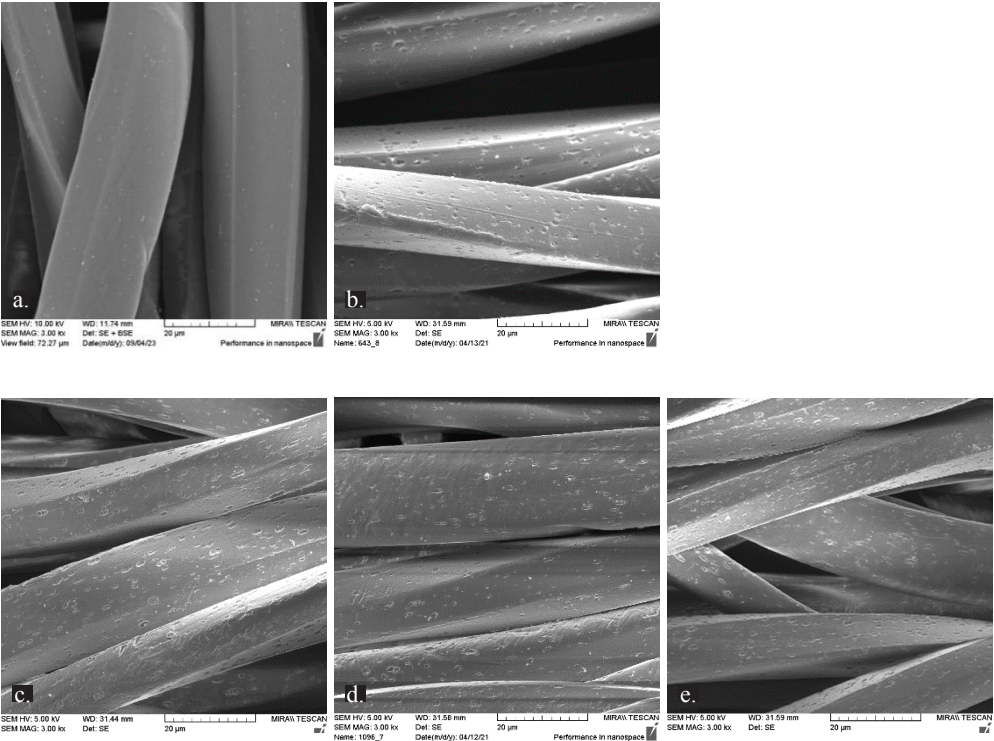


Slika 2: Promjena prekidne sile uslijed hidrolize PET tkanina

Iz rezultata stupnja bjeline (W_{CIE}) prikazanih na Slici 3 vidljivo je da je stupanj bjeline neobrađene PET tkanine 71,2. Alkalnom hidrolizom nije došlo do požućenja tkanine, štoviše, došlo je do porasta bjeline što ukazuje da je alkalnom hidrolizom došlo do čišćenja površine. Uspoređujući bjeline svih uzoraka, vidljivo je da se stupanj bjeline kreće od 73,7 za PET_AH_100 °C_10' do 76,1 za PET_H_100 °C_60', dok gotovo svi uzorci obrađivani na 80 °C postižu stupanj bjeline $W_{CIE} \approx 75$.



Slika 3: Stupanj bjeline prema CIE (W_{CIE}) PET tkanina prije i nakon hidrolize



Slika 4: SEM mikrografije PET vlakana u tkanini pri povećanju 3000×: a. neobrađena, PET, b. PET_H_100°C_60', c. PET_AH_100°C_5', d. PET_AH_80°C_10', e. PET_AH_80°C_5+10'

Na Slici 4 prikazane su SEM mikrografije PET vlakana u tkanini pri povećanju 3000×. Na SEM mikrografiji neobrađene PES tkanine vidljivo je da je površina vlakana glatka, a hidrolizom dolazi do ljuštenja površine i postaju vidljive jamice na površini vlakana. Na temperaturi od 100 °C uz dodatak akceleratora dolazi do znatnijeg oštećenja vlakana u poprečnom smjeru, što su potvrdili i rezultati prekidne sile.

Iz SEM mikrografija uzorka hidrolizirane PET tkanine uz dodatak akceleratora na 80 °C u vremenu od 10 min također su vidljive karakteristične jamice, ali nema vidljivog oštećenja vlakna, a slično se postiže i uz odležavanje, što ukazuje na dobre učinke ove energetski i ekonomski povoljnije obrade.

4. Zaključak

U svrhu energetske i ekonomske učinkovitosti u odnosu na konvencionalni proces alkalne hidrolize (100 °C, 60 min) u radu je istražena mogućnost hidrolize PET tkanina pri sniženoj temperaturi i uz odležavanje u kupelji. Hidroliziranim PET tkaninama prema normiranim metodama ispitana je prekidna sila i istežanje, gubitak mase, te stupanj bjeline. Rezultati su uspoređeni s neobrađenim uzorkom i referentnim uzorkom, konvencionalno alkalno hidroliziranom PET tkaninom. Pokazalo se da se pri visokoj temperaturi uz dodatak akceleratora PET tkanina prebrzo hidrolizira uz veće gubitke na masi i čvrstoći. Snižanjem temperature na 80 °C moguće je provesti alkalnu hidrolizu u kraćem vremenu i pri nižoj temperaturi, a da pri tome zadovoljavajuća svojstva tkanine ostanu zadržana. Dodatno se pokazalo da je moguće uz dodatak akceleratora i dodatno uštedjeti energiju odležavanjem u kupelji. Obrada na 80 °C uz dodatak HDTMAC u vremenu 5 min uz odležavanje 10 min daje optimalne rezultate. Iako ovaj postupak još uvijek nije u potpunosti ekološki prihvatljiv s obzirom na upotrebu natrijeva hidroksida, ekonomski je i energetski prihvatljiviji u odnosu na konvencionalni postupak, a time i održiviji.

5. Literatura

- [1] Gawish, S. M.; Ambroise, G.: Alkaline Hydrolysis of Polyester Fabrics, *American Dyestuff Reporter*, **75** (1986) 30-32
- [2] Dave, J.; Kumar, R.; Srivastava, H. C.: Studies on modification of polyester fabrics I: Alkaline hydrolysis, *Journal of Applied Polymer Science*, **33** (1987) 2, 455-477, <https://doi.org/10.1002/app.1987.070330215>
- [3] Grancarić, A. M.; Soljačić, I.; Rukavina, I.; Čavar, T.: Utjecaj obrade na efekte alkalne hidrolize poliestera, *Tekstil*, **37** (1988) 12, 689-694

- [4] Grancarić, A. M.; Pušić, T.; Kallay, N.: Modifikacija poliesterskog vlakna alkalnom hidrolizom. *Polimeri*, **12** (1991) 141-145
- [5] Kallay, N.; Grancarić, A. M.; Tomić, M.: Kinetics of Polyester Fibre Dissolution. *Textile Research Journal*, **60** (1990) 11, 663-668, <https://doi.org/10.1177/004051759006001106>
- [6] Grancarić, A. M.; Kallay, N.: Kinetics of polyester fiber alkaline hydrolysis: Effect of temperature and cationic surfactants, *Journal of Applied Polymer Science*, **49** (1993) 1, 175-181, <https://doi.org/10.1002/app.1993.070490121>
- [7] Hsieh, Y.L.: Surface Characteristics of Polyester Fibers. In *Surface Characteristics of Fibers and Textiles*, 1st ed.; Pastore, C.; Kiekens, P.; Eds.; Marcel Dekker: Basel, Switzerland, (2001), Chapter 2, str. 33-58
- [8] Cao, J.; Meng, C.; Cheng, X.; Pan, X.: Surface alkali deweighting and dyeing of polyester fabric by one-bath and one-step process, *Surface Innovations*, **7** (2019) 2, 104-111, <https://doi.org/10.1680/jsuin.18.00049>
- [9] Čorak, I.; Tarbuk, A.; Đorđević, D.; Višić, K.; Botteri, L.: Sustainable Alkaline Hydrolysis of Polyester Fabric at Low Temperature, *Materials*, **15** (2022) 1530, <https://doi.org/10.3390/ma15041530>
- [10] Pušić, T.; Kaurin, T.; Liplin, M.; Budimir, A.; Čurlin, M.; Grgić, K.; Sutlović, A.; Volmajer Valh, J.: The Stability of the Chitosan Coating on Polyester Fabric in the Washing Process, *Tekstilec*, **66** (2023) 2, 85-104, <https://doi.org/10.14502/tekstilec.66.2023010>
- [11] Đorđević, D.; Petronijević, Z.; Dimitrijević, S.; Đorđević, S.: Commercial and Laboratory Application of Enzymatic Lipase Preparation in the Polyester Fabric Processing to Improve the Sorption and Dyeability Properties, *Tekstil*, **55** (2006) 8, 402-409
- [12] Quartinello, F.; Guebitz, G. M.; Ribitsch, D.: Surface functionalization of polyester, *Methods in Enzymology*, **627** (2019) 339-360, <https://doi.org/10.1016/bs.mie.2019.08.007>
- [13] Wu, J.; Cai, G.; Liu, J.; Ge, H.; Wang, J.: Eco-friendly surface modification on polyester fabrics by esterase treatment, *Applied Surface Science*, **295** (2014) 150-157, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.019>
- [14] Čorak, I.; Tarbuk, A.; Flinčec Grgac, S.; Dekanić, T.: Bio-Innovative Modification of Poly(Ethylene Terephthalate) Fabric Using Enzymes and Chitosan, *Polymers*, **16** (2024) 2532. <https://doi.org/10.3390/polym16172532>
- [15] Mitić, J.; Amin, G.; Kodrić, M.; Šmelcerović, M.; Đorđević, D.: Modifikacija strukture poliesterskih vlakana primjenom organskih otopina, *Tekstil*, **65** (2016) 5-6, 190-195
- [16] Dong, Z.; Chen, G.: Alkaline hydrolysis of polyester in the presence of ionic liquids, *Advanced Materials Research*, **441** (2012) 661-665, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.441.661>
- [17] https://www.google.com/search?q=80+%2F+5%2C000+ecological%2C+energy+and+economic+aspects+in+the+development+of+textiles+with+targeted+properties&oq=80+%2F+5%2C000+ecological%2C+energy+and+economic+aspects+in+the+development+of+textile+with+targeted+properties&gs_lcrp=EgZjaHJvbWUyBggAEEUYOdIBCTEWnZrQMGoXNagCALACAA&sourceid=chrome&ie=UTF-8, *Pristupljeno*: 2025-02-14

- [18] Pušić, T.; Šaravanja, A.; Bušac, T.; Šimić, K.; Dimitrov, N.; Čurlin M.: Assessment of polyester knitted fabrics and effluents from standard and innovative washing processes, *Engineering Power: Bulletin of the Croatian Academy of Engineering*, **18** (2023) 1, 13-20

Zahvala

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8780 Bolničke zaštitne tekstilije, HPROTEX. Dio istraživanja je rezultat znanstveno-istraživačkog projekata u sklopu zajedničke hrvatsko-srpske suradnje “Bio-inovirani poliesteri”.