

# Primjena prirodnih bojila u bojadisanju i tisku tekstila predobrađenog niskotlačnom plazmom

---

Špančić, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:315438>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-14**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET  
INDUSTRIJSKI DIZAJN TEKSTILA I ODJEĆE



**ZAVRŠNI RAD**

**PRIMJENA PRIRODNIH BOJILA U BOJADISANJU I TISKU  
TEKSTILA PREDOBRAĐENOG NISKOTLAČNOM PLAZMOM**

DORA ŠPANČIĆ

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET  
INDUSTRIJSKI DIZAJN TEKSTILA I ODJEĆE



**ZAVRŠNI RAD**

**PRIMJENA PRIRODNIH BOJILA U BOJADISANJU I TISKU  
TEKSTILA PREDOBRAĐENOG NISKOTLAČNOM PLAZMOM**

**Mentor:**

prof. dr.sc. Martinia Ira Glogar

**Student:**

Dora Špančić

Zagreb, rujan 2020.

## **TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**Institucija:** Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet

**Sveučilišni preddiplomski studij:** Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

**Smjer:** Industrijski dizajn tekstila i odjeće

**Student:** Dora Špančić

**Mentorica:** prof. dr. sc. Martinia Ira Glogar

**Broj stranica:** 41

**Broj slika:** 28

**Broj tablica:** 8

**Broj literaturnih izvora:** 14

**Jezik teksta:** hrvatski

**Datum obrane:** 17. rujan 2020.

### **Članovi povjerenstva:**

1. prof. dr. sc. Martinia Ira Glogar
2. izv. prof. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić
3. izv. prof. dr. sc. Ana Sutlović
4. Lea Popinjač, mag. edukacije likovne kulture, vanjski suradnik (predavač)

## *Zahvala*

*Posebno zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Martiniji Iri Glogar na cjelokupnoj pomoći i prenesenom znanju pri izradi ovog preddiplomskog rada.*

*Iskreno zahvaljujem asistentu Ivanu Beritiću, mag. ing. techn. text. na strpljenju i pomoći tijekom istraživanja.*

*Hvala mojoj cijeloj obitelji, posebno mami Dubravki, tati Damiru, Klari, Greti i Grguru te Stefani na bezuvjetnoj podršci, vjeri i ljubavi u svemu što sam činila kroz život!*

*Posebno hvala Domagoju koji je sa mnom prolazio kroz lijepe i one manje lijepe trenutke tijekom ovih godina!*

*Također, zahvaljujem na svemu mojim prijateljicama Doris i Dori!*

## SAŽETAK

Cilj rada bio je stvoriti potpuno ekološki održiv proizvod bez upotrebe metalnih soli i kemikalija koje su potrebne pri bojadisanju prirodnim bojilima. Radi bolje fiksacije molekula bojila za vlakno određeni uzorci predobrađeni su niskotlačnom argonovom (Ar) i kisikovom (O<sub>2</sub>) plazmom bez upotrebe močila. Ispitivanje je provedeno na stopostotnom sirovom pamuku. Ekstrakti za bojadisanje pripremljeni su od korijena broća (*Rubia tinctorum*) i ljuske luka (*Allium cepa*). Za tisak su korišteni dehidrirani kristali prirodnih pigmenata korijena broća i ljuske luka. Kako bi se usporedila razlika između predobrade niskotlačnom plazmom određeni uzorci nisu predobrađeni ili su predobrađeni metalnim solima  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ . Obojadisani uzorci instrumentalno su mjereni na spektrofotometrijskom uređaju DataColor SP600 CV UV pri čemu su uspoređeni L\*, C\*, a\*, b\* i h parametri između obojadisanih i otisnutih uzoraka prije i poslije pranja, tj. fiksiranja.

## KLJUČNE RIJEČI

*prirodna bojila, močila, broć, luk, pigmenti, ekstrakti, bojadisanje, tisak, plazma, spektrofotometrijska analiza, ekološka održivost*

# SADRŽAJ

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DIO.....	2
2.1.	OPĆENITO O PRIRODNIM BOJILIMA .....	2
2.2.	PRIRODNA BOJILA U LITERATURI DANAS.....	3
2.2.1.	Biljka korištena u radu - LUK .....	5
2.2.2.	Biljka korištena u radu – BROĆ.....	6
2.2.3.	O pamuku.....	7
2.3.	PRIMJENA PLAZME U TEHNOLOGIJI PREDOBRADE TEKSTILA.....	9
2.3.1.	PODJELA PLAZME .....	10
2.3.2.	PRIMJENA PLAZME U PROCESIMA BOJADISANJA PRIRODNIM BOJILIMA .....	12
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	13
3.1.	CILJ RADA .....	13
3.2.	IZBOR MATERIJALA ZA ISTRAŽIVANJE .....	13
3.3.	IZBOR PRIRODNIH BOJILA ZA ISTRAŽIVANJE .....	14
3.4.	PREDOBRAĐA PLAZMOM I $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .....	14
3.4.1.	Obrada plazmom.....	14
3.4.2.	Obrada metalnim solima.....	15
3.5.	PROCES BOJADISANJA.....	16
3.5.1.	Ekstrakcija .....	16
3.5.2.	Parametri bojadisanja .....	17
3.6.	TISAK .....	19
3.6.1.	PRIPREMA ZA TISAK .....	19
3.6.2.	PRIPREMA TISKARSKE PASTE .....	20
3.6.3.	ZAVRŠNA OBRADA .....	21
3.7.	SPEKTROFOTOMETRIJSKO ISPITIVANJE UZORAKA.....	21
3.7.1.	OPĆI PODACI O SPEKTROFOTOMETRIJSKOM UREĐAJU .....	22
4.	REZULTATI I RASPRAVA .....	23
5.	ZAKLJUČAK .....	32
	LITERATURA .....	33

## 1. UVOD

Tekstilna industrija danas predstavlja jednog od najvećih onečišćivača okoliša stoga je bitno uvoditi i istraživati ekološki, ali i ekonomski prihvatljive metode kroz cijeli industrijski proces. Jedan od problema tekstilne industrije je prekomjerna upotreba kemikalija pri obradi materijala koje poboljšavaju intenzitet i postojanost obojenja. Postupak bojadisanja prirodnih materijala prirodnim bojilima zahtijeva velike količine bojila, otpadnih voda koje su potencijalno otrovne i kemikalija koje su ekološki sve manje prihvatljive i ugrožavaju cijeli eko sustav. Prirodna bojila moguće je dobiti iz otpada, nusproizvoda u prehrambenoj industriji te poljoprivrednog i šumarskog otpada uz niže troškove. Potaknuti ekološkom sviješću, sve više se istražuju alternativne metode za bojadisanje materijala koji bi vrlo malo onečištilo ili u potpunosti spriječio onečišćenje okoliša te pri tome očuvao intenzitet boje i njenu postojanost na materijalu.

Primjenom plazme omogućava se potpuno nekorištenje kemikalija i metalnih soli u predobradi, skraćeno vrijeme procesa bojadisanja i smanjenje količina otpadnih voda. Kao alternativa konvencionalnim kemikalijama koje se koriste u tekstilnoj industriji, primjenom plazme se prilagođavaju površinske karakteristike materijala. Plazma do sada pokazuje najveći značaj u zamjeni kemikalija u predobradi materijala.

U ovom radu provedeno je istraživanje bojadisanja i tiska prirodnim bojilima na prirodnom celuloznom materijalu – pamuku, obrađenom metalnim solima kalijevog aluminij sulfata (alaun) i kisikovom te argonovom niskotlačnom plazmom. Istražen je utjecaj plazme na dubinu i postojanost obojenja podloge (dobiveno procesom bojadisanja) i uzorka (dobivenog procesom tiska prirodnim bojilima). Ideja i cilj rada bio je osmisliti ekološki prihvatljiv i ekonomski održiv proizvod temeljen na primjeni prirodnih bojila.



## 2. TEORIJSKI DIO

Prirodna bojila dobivena su iz biljaka, životinja i minerala. Dijelimo ih na direktna i indirektna bojila. Direktna bojila imaju svojstvo samofiskiranja na vlakna i druge prirodne materijale te ne zahtijevaju dodatak kemikalija. Indirektna bojila zahtijevaju dodatak metalnih soli kako bi se povećala obojenost materijala i smanjilo ispiranje i blijedenje boje.

Za bojadisanje prirodnim bojilima koriste se ekstrakti biljnih materijala pri čemu su potrebne velike količine biljaka zbog čega je upitna ekološka i ekonomska isplativost. Dodatni ekološki problem stvaraju metalne soli i kemikalije koje su potrebne za adsorpciju i očuvanje bojila. Stoga se intenzivan istraživački rad provodi u cilju pronalaska metoda predobrade tekstilnih materijala alternativnih uporabi metalnih soli, a s aspekta ekonomske održivosti i isplativosti, istražuju se biljni pigmenti obnovljivih izvora kao što je bio-otpad i slično.

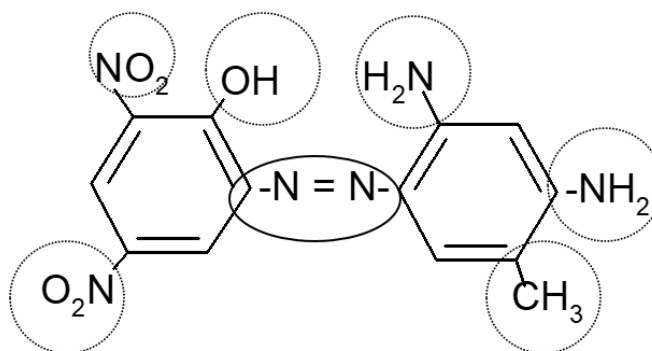
### 2.1. OPĆENITO O PRIRODNIM BOJILIMA

Umjetnost bojadisanja tekstilnog materijala djelatnost je upotrebljavana još u neolitikumu. Dokaze o tekstilu bojadisanim prirodnim bojilima pronalazimo prije oko 5000. godina u Indiji, Kini, Bliskom Istoku, egipatskim grobnicama, drevnoj Grčkoj i Rimu. Tekstil se bojadisao prirodnim biljnim bojilima dobivenim iz kore i drugih dijelova biljke te insektima. Najčešće su korišteni pigmenti dobiveni iz šafrana, broća i indiga koji su bili dostupniji i jeftiniji od prirodnih životinjskih boja. Purpurin je bio najvažnije životinjsko prirodno bojilo ikad pronađeno, a o njegovoj važnosti govori i legenda o Herkulu koji je plažom šetao psa koji je pojeo mekušca i time obojao usta u boju zgrušane krvi [2]. Boja je postala zaštitni znak kraljevske krvi i time dobila ime kraljevska ili tirijska purpurna boja. Tirijska purpurna boja bila je najskuplje životinjsko bojilo toga doba, simbol bogatstva i moći. Najpoznatiji drevni trgovci Feničani raširili su ju dalje na Zapad. Španjolci su iz Meksika donijeli grimizno bojilo dobiveno od insekta košenila koje je prvotno korišteno za bojadisanje tekstilnog materijala i umjetnički pigment, a potom kao prehrambena boja [1]. Obojenje tekstila dobivalo se lijepljenjem dijelova biljke na tkaninu ili utrljavanjem usitnjenih pigmenata u tkaninu. S godinama proces bojadisanja tkanine se mijenjao i napredovao. Tijekom 19. stoljeća utvrđen je kemijski sastav prirodnih biljnih i životinjskih bojila

što je omogućilo sintezu prvih umjetnih bojila koju je prvi sintetizirao W. H. Perkin 1856. godine [1]. Umjetna bojila ubrzo su zamijenila prirodna zbog jeftinije cijene i jednostavnije primjene uz bolju postojanost obojenja iako danas sve više težimo ekološko prihvatljivoj primjeni bojila, a time korištenju prirodnih bojila ne samo u tekstilnoj već i u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji [1].

## 2.2. PRIRODNA BOJILA U LITERATURI DANAS

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a imaju sposobnost da bojadišu tekstilna vlakna ili druge materijale manje ili više trajno pri tome stvarajući kemijsku vezu ili se povezuju stalnim fizičkim vezama pri čemu se dobiveni ton boje pripisuje kemijskoj strukturi spoja (boje ili pigmenta). Bojila dijelimo na prirodna i umjetna (sintetička). Jednu od najranijih teorija o bojilima iznio je O. Witt u kojoj teoretizira da su nezasićene skupine poput nitro, nitroso, azo i karbonilne skupine potencijalni nosioci obojenja. Nazivamo ih kromoforima (*grč. chroma phorein* – nositelj obojenosti). Da bi jedna obojena supstanca bila bojilo, molekula mora sadržavati još amino, hidroksilne, sulfo ili karboksilne skupine koje nazivamo auksokromima (*grč. auxeinchroma*) kojima su osnovne karakteristike topljivost bojila u vodi, podton, stvaranje veza bojilo - vlakno. Osnovne karakteristike molekule bojila su selektivna adsorpcija svjetla (obojenost), topljivost / netopljivost u vodi, stvaranje veza s funkcionalnim skupinama tekstilnog vlakna (fiksiranje).



Slika 1. Prikaz molekule bojila (auksokrom + kromofor = kromogen)

Prirodna bojila obojeni su organski spojevi koje izdvajamo iz stanica biljaka, životinja, mikroorganizama i minerala. Ipak, većina prirodnih bojila je biljnog porijekla i najčešće ih dobivamo iz korijena, lišća, kore i bobica. Uz navedene izvore prirodnih bojila važno je još napomenuti gljive i lišajevе. Kroz povijest koristili su se lokalni, lako dostupni materijali koji su davali izrazito dobru i trajnu obojenost materijala. Prirodna bojila poput indiga i šafrana uzgajana su za komercijalne potrebe te su bili važna trgovačka roba diljem Europe i Azije [1]. Dijelimo ih na direktna (supstantivna) koja se samostalno fiksiraju na materijal bez dodataka kemikalija te indirektna koja zahtijevaju dodavanje otopine metalnih soli kako bi se održala postojanost i spriječilo ispiranje obojenja. Većina prirodnih bojila su indirektna, a najčešći dodaci su aluminiјeve i željezove soli te rjeđe bakar i krom. Obzirom na bojadisarska svojstva, većinu prirodnih bojila svrstavamo u kiselo moćilska bojila, redukcijska, a rjeđe u skupinu supstantivnih i baznih bojila. Moćilska bojila kompleksiranjem s metalnim solima (moćilima) daju različita obojenja. Prirodna bojila najbolju postojanost daju na prirodnim materijalima biljnog i životinjskog porijekla.

Prirodna celulozna (biljna) vlakna dobivaju se iz sjemena, kore, plodova i lišća, a najzastupljenija su pamuk i lan. Pretežno su izgrađena od celuloze uz primjese nevlaknatih tvari poput pigmenta, lignina, voskova i anorganskih tvari u određenim količinama. Prirodna proteinska (životinjska) vlakna za razliku od celuloznih imaju izrazito složen kemijski sastav. Najmanji sastavni dio proteinskih vlakna su animokiseline povezane peptidnim vezama koje stvaraju proteine. Dijelimo ih na keratinska (vuna, dlaka), fibrionska (svila) i mineralna (azbest) vlakna. Bojadisanje prirodnih materijala uz prethodno ili naknadno moćenje uspješnije je kod proteinskih vlakna koja pokazuju veći afinitet prema prirodnim bojilima zbog prisutnih aktivnih skupina u vlaknu. Biljke često sadrže kombinaciju nekoliko bojila koja se mogu ekstrahirati i tako koristiti zasebno. Time prirodna bojila dijelimo i prema kemijskoj strukturi, ovisno o botaničkom nazivlju. Ovisno o obojenju koje dobivamo iz biljke bojila dijelimo na karotenoide koji se dijele na karotene koji daju crveno – narančasto obojenje (mrkva, rajčica, naranča) i ksantofile koji daju žuto obojenje (kopriiva, šafran, neven). Karotenoidi su većinom ugljikovodici, iako neki sadrže i atome kisika. Topljivi su u organskim otapalima, a nisu topljivi u vodi. Flavonoidi su topljivi u vodi zahvaljujući fenolnoj skupini u benzenovom prstenu. Dijelimo ih na flavone i flavonole koji daju žuto obojenje osjetljivo na pH, dobiveno npr. iz luka, kestena i jaglaca. Antocijanidine i antocijanine flavonoide nalazimo u raznim vrstama cvijeća, borovnicama, višnjama i sličnim biljkama te daju tamno

crveno, grimizno i plavo obojenje. Topljivi su u vodi i osjetljivi na pH jer sadrže hidroksilnu skupinu. Antracene pronalazimo u kori oraha i daju tamna obojenja. Uz navedene skupine razlikujemo još diarilmetanska, benzokinonska, naftokinonska, antrakinonska, indigoidna, betalainska, neoflavonoidna, ksantonska, bazna, alkaloidna, benzofenonska, galotaninska, tanini, klorofil i druge. Često korišteni izvor prirodnih bojila je broć (*Rubia tinctorum*) i luk (*Allium cepa*) koji pripadaju flavonoidima, najzastupljenijoj skupini od koje dobivamo močilska bojila.

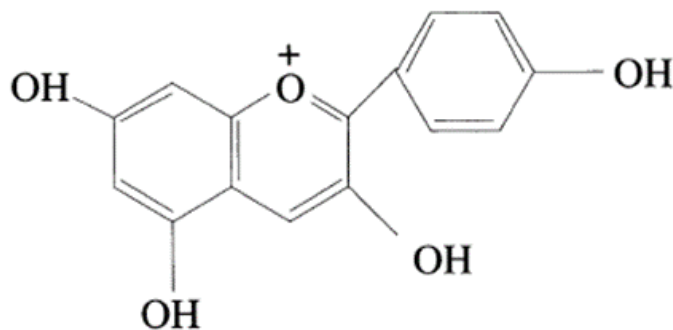


Slika 2. Prirodna bojila (indigo, tirijska purpurna)

### 2.2.1. Biljka korištena u radu - LUK

Luk (*Allium cepa*) zeljasta je dvogodišnja biljka iz porodice amarilisa (*Amaryllidaceae*), uzgaja se zbog jestive lukovice. Vjeruje se da je porijekom iz Azije, ali se uzgaja širom svijeta, u umjerenim klimatskim područjima. Luk ima malo hranjivih sastojaka, ali se cijeni zbog okusa i najviše se koristi u kulinarstvu.

Većina uzgajanog luka sadrži oko 89% vode, 4% šećera, 1% proteina, 2% vlakana. Također sadrži vitamine koji uključuju vitamin B1, vitamin B2, vitamin B3 i vitamin C, sadrži i spojeve poput fenolnih i flavonoida, kao i elemente poput željeza, kalcija, magnezija, mangana i cinka [4]. Ljuska luka je nejestiva, ali sadrži boju koju nazivamo pelargonidin (3, 5, 7, 4 tetrahidroksi antocijanidol). Luk se osim u kulinarstvu koristi u medicini, a suha ljuska kao prirodno biljno bojilo. Ljuska luka daje široku paletu boja, ovisno o vrsti močila kojeg koristimo. Obojenja variraju od svijetlo žutog, narančasto - crvenog do tamnije smeđeg obojenja.



Slika 3. strukturna formula 3,4,7,4, tetrahidroksi antocijanidola)

### 2.2.2. Biljka korištena u radu – BROĆ

Bojadisarski broć (*Rubia tinctorum*) biljka je iz porodice *Rubiaceae*. Zeljasta je biljka, svijetlozelene boje s višegodišnjim, dugim, granastim korijenjem. Može narasti do 1,5 metra, a zimzeleni listovi dugi su oko 5 do 10 centimetara, cvjetovi su blijedo žuti u gustim grozdovima nakon kojih nastaju crne bobice, a korijen može narasti više od jednog metra. Crvenasto korijenje sadrži brojne složene kemijske spojeve poput alizarina, purpurina i pseudo – purpurina koji daju jasne crvenkaste nijasne prepoznatljive za broć. Alizarin iz skupine antrakinona prvi je izolirao francuski kemičar Pierre Jean Robiquet 1826. godine. Broć se koristilo za bojadisanje tkanina i papira i njime se trgovalo Europom i Azijom još oko 2000 godina pr.Kr. čemu svjedoče arheološki nalazi o bojadisanju broćom na pamuku, lanu, vuni, svili i keramici još u drevnom Egiptu. Broću odgovara ilovasto tlo sa stalnom količinom vlage te upravo sastav tla, minerali i pH utječu na intenzitet bojila kojeg dobivamo iz korijena. Za proizvodnju boje korijen se bere u prvoj godini. Bojilo se za tkaninu veže pomoću močila, najčešće aluminija. Osim za bojadisanje, broć se koristi za liječnje raznih bolesti poput išijasa, paralize, hemoroida i žutice i uklanjanje pigmenata s kože [6, 7].

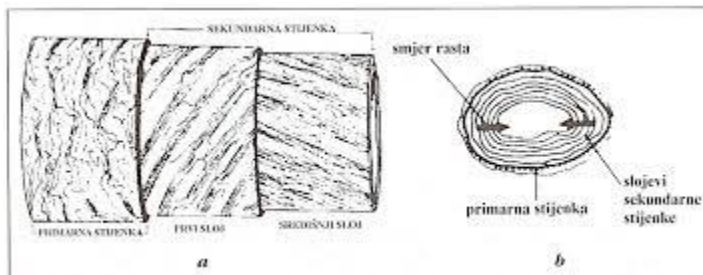


Slika 4. Korijen i botanički prikaz broća

### 2.2.3. O pamuku

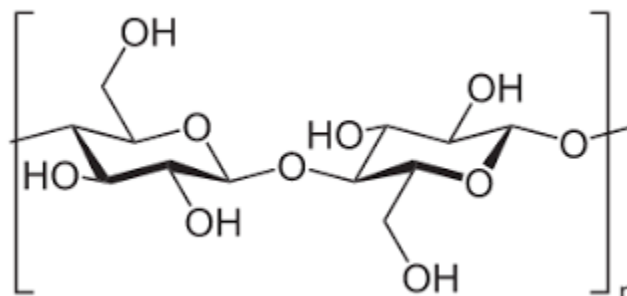
Pamuk (*Gossypium sp.*) je biljka iz porodice sljezova (*Malvaceae*) koji obuhvaća 49 različitih vrsta raširenih u tropskom i suptropskom području. Boja vlakna je svijetla, bijela uz primjese žućkastog, ovisno o čistoći. U tropskom je području višegodišnja biljka, dok je u umjerenom klimatskom području jednogodišnja biljka. Jedan je od vodećih svjetskih poljoprivrednih kultura i ekonomske proizvodnje što pamuk čini relativno jeftinom materijalom. Pamuk je najviše upotrebljivana sirovina za izradu tekstilnih materijala raznovrsne primjene.

- Kemijski sastav pamuka je većinom izgrađen od celuloze uz primjese nevlaknatih prirodnih tvari poput pektina, voskova, organskih kiselina i minerala. Ima složenu morfološku građu koja se sastoji od kutikule, primarne, sekundarne i tercijarne stijenke te lumena.



Slika 5. Morfološka građa pamuka

Celuloza je složeni polisaharid izgrađen od linearno povezanih jedinica D – glukoze te nije topljiv u vodi. Pripada grupi nereduciranih ugljikohidrata. Kemijska formula celuloze je  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Glavni je sastav drveta i općenito biljnih vlakana. U pamuku se nalazi 98% celuloze, ostatak su primjese.



Slika 6. Strukturna formula celuloze  $(C_6H_{10}O_5)_n$

Ovisno o stupnju zrelosti pamučna vlakna svrstavamo u tri skupine:

- Mrtva vlakna (sadrže samo primarnu stjenku)
- Nezrela vlakna (slabo razvijena sekundarna stjenka)
- Zrela vlakna (dobro razvijena sekundarna stjenka)

Vrijednost pamuka određuje se prema duljini, širini, čvrstoći, sjaju i boji. Duljina i širina vlakna predstavlja finoću vlakna i najvažnija je vrijednost pamuka u tekstilnoj primjeni. Prosječna finoća pamučnog vlakna je od 1,5 do 2 dtex, iako to može biti i više. Čvrstoća vlakna pamuka, ovisno o vrsti, varira između 20 do 50 cN/tex. Kod čvrstoće pamučnih vlakna važno je napomenuti da su čvršća u mokrom stanju nego u suhom gdje omjer čvrstoće kod neoštećenih vlakna iznosi 110% do 120% te zbog tog svojstva podnosi mnogobrojna pranja na različitim temperaturama. Izdržljiv je i otporan na habanje i dobro adsorbira bojila, dobro podnosi visoke temperature kod pranja i glačanja.



Slika 7. Sjeme pamuka

### 2.3. PRIMJENA PLAZME U TEHNOLOGIJI PREDOBRADE TEKSTILA

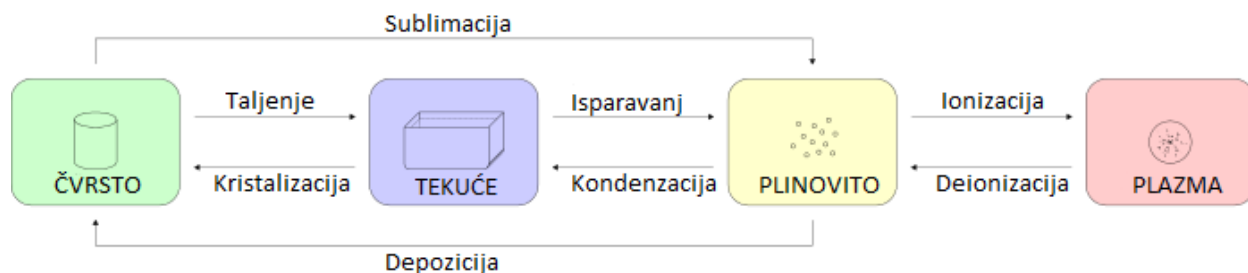
Plazma (engl. *plasma*, prema grč. *Πλάσμα*) označava tvorbu ili oblikovanje. Stanje je potpuno ionizirane tvari koja u sebi sadrži jednak broj pozitivnih iona i slobodnih elektrona što ju čini električki neutralnom. Kao što je slučaj kod plinova, plazma nema određen oblik i volumen, ali djeluje kao jedinstveno tijelo što ju ipak razlikuje od plinova. Smatra se četvrtim agregatnim stanjem što potkrepljuje činjenica da je najzastupljenije fizikalno stanje u čijem se obliku nalazi 99% vidljive materije u svemiru. Kao primjer navodi se Sunce, Zvijezde, *Aurora Borealis* i dr. Međutim, prirodnu plazmu u današnjem stupnju razvoja tehnike nije moguće iskoristiti. Za primjenu u istraživanjima, tehnici i industriji, plazmu je potrebno proizvesti, što se u pravilu radi električnim izbijanjem (pražnjenjem) plina [9]. Sastav plazme ovisi o plinu kojega koristimo i kemijskim reakcijama koje su prisutne kod stvaranja različitih čestica. Čestice kod obrade aktiviraju vlakna na tekstilu prekidom veza (modifikacija površine materijala) što uzrokuje stvaranje reaktivnih mjesta, cijepanje kemijskih ostataka i funkcionalnih skupina te se uklanja površinski sloj materijala pri čemu nema promjene njihovih osnovnih svojstva.

Zbog specifičnog fizičkog, kemijskog i toplinskog svojstva plazma je vrlo priznat način obrade jer omogućuje stvaranje površinskih svojstva sa velikom preciznošću pri čemu niske temperature plazme ne oštećuju uzorak koji se obrađuje.

Materijali, sastavljeni od atoma i molekula, povećanjem temperature mijenjaju agregatno stanje iz čvrstog u tekuće sve do plinovitog stanja pri čemu dolazi do intenzivnijeg gibanja u pojedinim dijelovima molekula koje u određenom trenutku počinju napuštati svoje mjesto određeno potencijalnom energijom. Tijekom toga razara se temeljna struktura te dolazi do prijelaza u tekuće stanje. Kinetička energija molekula doljnim zagrijavanjem postaje veća od njihove potencijalne energije te one postaju slobodnije, što dovodi do razdvajanja na atome što rezultira međusobnim sudarima i prijelazom u plinovito stanje. Pri porastu temperature (na više od nekoliko tisuća stupnjeva) sudari atoma postaju intenzivniji te se oslobađaju i elektroni. Posljedica toga je nastajanje čestica koje su nosioci naboja (negativno nabijeni elektroni i pozitivno nabijeni ioni). Točnije, razaranjem molekula nastaju pozitivne i negativne atomske skupine. Električki nabijene čestice kod gibanja stvaraju električna i magnetska polja pri čemu nastaje energija potrebna za



daljnju ionizaciju atoma. Nastaje stanje skoro potpuno ionizirane tvari, tj. plazma. Time možemo zaključiti da plazma nastaje dovođenjem energije plinu [9].



Slika 8. Shematski prikaz četiri stanja materije i prijelazi između njih

### 2.3.1. PODJELA PLAZME

Plazme klasificiramo prema više kriterija zbog njenih brojnih oblika i vrsta. Plazme koje dolaze u prirodi u prvom se redu razlikuju po gustoći (red veličina više od 10 potencija), a sukladno tome ekstremne su i razlike u fizikalnim svojstvima. Ključni parametar za razlikovanje tehničkih plazma je tlak neutralnog plina u kojemu se kreću ionizirane čestice u odnosu na atmosferski tlak [9].

Sukladno tome plazme dijelimo na:

- Niskotlačne
- Visokotlačne
- Plazme atmosferskog tlaka (atmosferske plazme)

Podjela plazma prema temperaturi nastajanja:

- Hladne
- Vruće

Hladna plazma je primjerena za obradu materijala osjetljivih na temperaturu, kao što je većina tekstilnih materijala. Kod obrade vrućom plazmom, zbog teško kontrolirane energije čestica, vrlo je teško obrađivati termički nestabilne materijale, stoga se ovakva primjena koristi u postupcima zavarivanja i rezanja metala te utvrđivanje metala pri analizi vode [9], farmaceutskoj industriji i dr. Niskotlačna i atmosferska plazma također su prikladne za tekstilnu primjenu. Niskotlačne plazme (neravnotežne plazme) dobivaju se u razrijeđenom plinu čiji je tlak značajno manji od atmosferskog, dok se atmosferska plazma proizvodi kod normalnog atmosferskog tlaka. Stoga za

dobivanje atmosfere plazme nije potrebna vakuum komora ili vakuum pumpa, kao što je takva oprema neophodna pri proizvodnji niskotlačne plazme [9].

Atmosferske plazme se dobivaju pri atmosferskom tlaku ovisno o načinu kojeg primjenjujemo. Razlikujemo nekoliko načina dobivanja atmosfere plazme:

- **Pražnjenje koronom** (*engl. Corona Discharge*) - najstarija je tehnologija dobivanja atmosfere plazme koja se koristi za modifikacije površina polimera. Djelomično zadovoljava primjenu u tekstilnoj obradi zbog malog razmaka među elektrodama (~1mm) koji onemogućava odradu debljih materijala.
- **Dielektrično barijerno pražnjenje** (*engl. Dielectric Barrier Discharge*) – nastaje primjenom impulsnog napona na elektrode od kojih je (barem) jedna obložena slojem dielektričnog materijala čime se dobiva raspodjela naboja.
- **Pražnjenje tinjanjem** (*engl. Glow Discharge*) – primjena metalnih elektroda bez dielektričnih materijala. Homogen, jednoličan i stabilan način hladne plazme, djeluje u vakuumu pri atmosferskom tlaku. Najčešće se primjenjivan u plinovima helij (He), argon (Ar) i dušik (N<sub>2</sub>).

Plazma utječe na kemijska i fizikalna svojstva površine, ovisno o plinu kojeg koristimo i njegovim kemijskim svojstvima te vrsti materijala koji podliježe plazmi. Plazma djeluje isključivo na površinskom dijelu materijala do nekoliko desetaka *nm*. Upravo zbog toga očekujemo fizikalno – kemijske i mehaničke promjene na površini pri čemu osnovna svojstva materijala ostaju (gotovo) nepromijenjena. Ovim načinom se utječe na sposobnost kvašenja, bojadisanja i dr. uz zadržavanje osnovnih svojstva, što je teško ostvarivo kod klasičnih kemijskih procesa.

Djelovanje plazme na površinu opisujemo na četiri procesa:

- Čišćenje površine
- Nagrizanje površine
- Aktivacija i modifikacija površine
- Polimerizacija

Ciljanom modifikacijom određenih svojstva vlakna postiže se veća sposobnost kvašenja, tj. bolje iscrpljenje bojila kod bojadisanja i tiska bez upotrebe kemikalija. Ovisno o površini potrebno je

optimirati procesne parametre (vrsta plina, protok plina, trajanje obrade, tlak i snaga radne frekvencije)[9].

### **2.3.2. PRIMJENA PLAZME U PROCESIMA BOJADISANJA PRIRODNIM BOJILIMA**

Istraživači u posljednje vrijeme pokazuju sve veći interes za upotrebu prirodnih bojila. Sintetičke boje obično su štetne za okoliš i ljudsko tijelo dok su prirodne boje neotrovne. Postizanje posebnih estetskih kvaliteta tekstila obojenog prirodnim bojilima u kombinaciji s ekološkom prihvatljivošću daje tekstilu dodatnu vrijednost. Međutim postoje poteškoće kod bojadisanja prirodnim bojilima tekstilnih vlakna, posebno pamuka. Ključni problem je slaba apsorpcija i ograničena postojanost svojstva što se uglavnom rješava dodavanjem metalnih soli (močila) u bojadisarsku kupelj.

Pamuk je najčešće korišteno prirodno vlakno u tekstilnoj industriji na globalnoj razini. Jeftin, prozračan i mekan, dobar apsorvent. Ima veliki afinitet prema sintetičkim bojilima, dok je kod bojadisanja prirodnim bojilima sposobnost bojadisanja dosta slabija. Ovaj problem pokušao je biti riješen na nekoliko načina:

- Prethodnom obradom enzimima
- Močenje metalnim solima
- Predobrada prirodnim ili sintetičkim taninom
- Plazmom
- Gama zračenjem
- I druge metode

Procesom predobrade plazmom se postiže ekološki prihvatljiv postupak kojim se postiže bolja vlažnost, obojenje, adhezija i sama reaktivnost pamučnog vlakna. Haji, A. u svojim istraživanjima primjenjuje postupak predobrade pamučnog materijala kisikovom plazmom kod bojadisanja prirodnim bojilima ekstrahiranim iz biljke nara i broća te postiže dublja obojenja, što je iznimno kompleksno u procesima bojadisanja celuloznih vlakana prirodnim bojilima [6,8].

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. CILJ RADA**

Tekstilna industrija danas predstavlja jednog od najvećih onečišćivača okoliša stoga je bitno uvoditi i istraživati ekološki, ali i ekonomski prihvatljive metode kroz cijeli industrijski proces. Jedan od problema tekstilne industrije je prekomijerna upotreba kemikalija pri obradi materijala koje poboljšavaju intenzitet i postojanost obojenja. Postupak bojadisanja prirodnih materijala prirodnim bojilima zahtjeva velike količine bojila, otpadnih voda koje su potencijalno otrovne i kemikalija koje su ekološki sve manje prihvatljive i ugrožavaju cijeli eko sustav. Potaknuti ekološkom sviješću sve više se istražuju alternativne metode za bojadisanje materijala koji bi vrlo malo ili u potpunosti spriječile onečišćenje okoliša te pri tome očuvao intenzitet boje i njeno postojanje na materijalu.

Primjenom plazme omogućava se potpuno nekorištenje kemikalija i metalnih soli u predobradi, skraćeno vrijeme procesa bojadisanja i smanjenje količina otpadnih voda. Kao alternativa konvencionalnim kemikalijama koje se koriste u tekstilnoj industriji, primjenom plazme se prilagođavaju površinske karakteristike materijala. Plazma do sada pokazuje najveći značaj u zamjeni kemikalija u predobradi materijala [8]. U ovom je istraživanju glavni cilj bio razviti postupak bojenja pamučne tkanine s prirodnim ekstraktima i pigmentima uz što veću postojanost, intenzitet i održivost bojila, a potom i tiska.

#### **3.2. IZBOR MATERIJALA ZA ISTRAŽIVANJE**

Za realizaciju uzoraka izabrana je tkanina konstrukcijskih karakteristika platno veza P 1/1, sirovinskog sastava 100% pamuk. Fizikalno – mehaničke karakteristike izabranog materijala su prikazane u tablici 1.

Tablica 1. Fizikalno-mehaničke karakteristike materijala izabranog za rad

SVOJSTVO UZORKA	OZNAKA
PAMUK sirovi	PAM
<b>GUSTOĆA NITI / cm</b>	
osnova	24
potka	24
<b>DEBLJINA / mm</b>	
0,33	
<b>PLOŠNA MASA</b>	
130,9	
<b>VEZ</b>	
P 1/1	
<b>FINOĆA / tex</b>	
osnova	29,4
potka	25

### 3.3. IZBOR PRIRODNIH BOJILA ZA ISTRAŽIVANJE

Biljke korištene za pripremu biljnih ekstrakta za bojadisanje pamuka prirodnim bojilima su:



Korijen broća (*Rubia tinctorum*)



Ljuska luka (*Allium cepa*)

### 3.4. PREDOBRAĐA PLAZMOM I $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

#### 3.4.1. Obrada plazmom

Uzorci su prije obrade plazmom sušeni na 60°C u trajanju od 24 sata kako bi se uklonio višak vlage i time ubrzao proces. Obrade su provedene na niskotlačnom plazma uređaju tipa *Nano LF-40kHz*, tt. *Diener Electronic GmbH*. Za obradu uzoraka koristili smo kisikovu (O<sub>2</sub>) i argonovu (Ar) plazmu.

Tablica 2. uvjeti predobrade argonovom plazmom

obrada Ar	PRVA	DRUGA
g	50%	50%
P	500 W	500 W
p (inicijalni)	0,26 mbar	0,26 mbar
p (radni)	0,32 mbar	0,32 mbar
t	5 min	5 min


Tablica 3. Uvjeti predobrade kisikovom plazmom

obrada O <sub>2</sub>	PRVA	DRUGA
g	50%	50%
P	500 W	500 W
p (inicijalni)	0,26 mbar	0,26 mbar
p (radni)	0,32 mbar	0,32 mbar
t	5 min	5 min

### 3.4.2. Obrada metalnim solima

Močenje označava skupinu postupka kojima je temeljna zadaća postići neke određene modifikacije na sirovinama. Opći pojam močenja odnosi se na razne sirovine poput drveta, kože, tekstila, sjemena i dr. gledajući tekstilnu industriju močenje je definirano kao biološki ili kemijski proces kojim se obrađuju vlakna prije ili nakon bojadisanja. Glavna zadaća močila je fiksirati bojilo ili pigment za vlakno pri tome tvoreći razne komplekse [11]. Kod većine prirodnih bojila potrebno je močilo u obliku metalnih soli koji pomažu u adsorpciji i učvršćivanju bojila za vlakno. Glavni problem kod močila je njihova ekološka neprihvatljivost. Proces močenja neobrađenih uzoraka sirovog pamuka zaopočeo je vaganjem uzoraka, prilagodbom omjera kupelji s količinom  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$  (kalij aluminij sulfat dodekahidrat) i vode. Proces močenja trajao je 30 minuta, a temperatura kupelji je održavana na oko 50°C.

Tablica 4. Postupak močenja kalij aluminij sulfat dodeka hidratom -  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ 

<b>OMJER KUPELJI (OK)</b>	1:30	
<b>c<sub>Me</sub> (na masu materijala)</b>	5%	
<b>T</b>	50°C	
<b>T</b>	30 min	

### 3.5. PROCES BOJADISANJA

Bojadicenje definiramo kao složeni heterogeni proces u kojemu dolazi do kemijske reakcije između tekstilnog materijala i reaktivnih skupina vlakna, a ovise o izboru vlakna i strukturi reaktanta, ali i uvjetima u kojima se reakcije odvijaju, tj. procesnim parametrima [11]

Proces bojadicenja odvija se u četiri faze:

- Iscrpljenje
- Adsorpcija bojila na vlakno
- Difuzija bojila na vlakno – fiksiranje
- Naknadna obrada – ispiranje

Sva tekstilna vlakna nakon uranjanja u vodenu otopinu ili vodu dobivaju električni naboj na površini kojeg nazivamo elektrokinetički potencijal sa pozitivnim ili negativnim predznakom, ovisno o ionima koji se nalaze u otopini. Povišenjem temperature i dodatkom metalnih soli ubrzava se migracija bojila na površinu vlakna. Na polimerni lanac vlakna molekule se vežu (fiksiraju) ionskim, vodikovim, kovalentnim ili Van der Waalsovima privlačnim vezama [12].

#### 3.5.1. Ekstrakcija

Ekstrakt potreban za bojadicenje pripremljen je od korijena broća (*Rubia Tinctorum*) i suhe ljuske luka (*Allium cepa*) po recepturama prikazanim u tablici 5.

Tablica 5. Recepture kupelji za pripremu biljnog ekstrakta

<b>MASA BILJKE: BROĆ</b>	30 g	<b>MASA BILJKE: LUK</b>	30 g
<b>V (vode)</b>	3 L	<b>V (vode)</b>	3 L
<b>T</b>	100°C	<b>T</b>	100°C
<b>t</b>	60 min	<b>t</b>	60 min

Nakon kuhanja ekstrakt je potrebno potpuno ohladiti i procijediti.

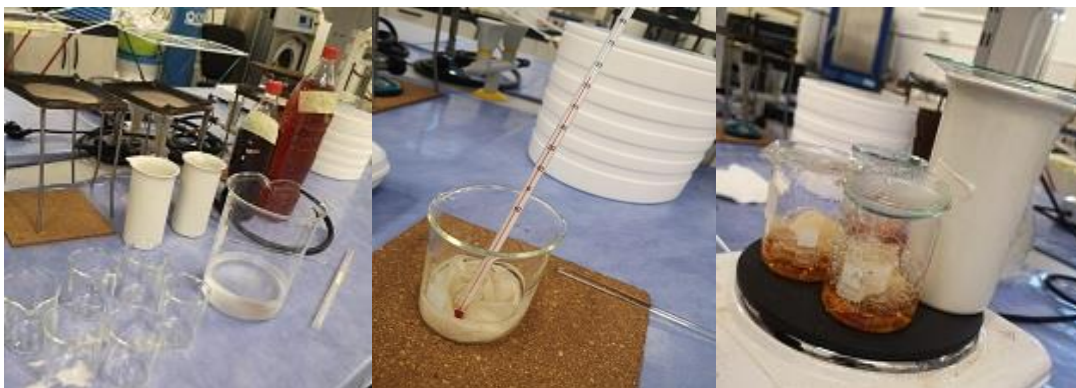
### 3.5.2. Parametri bojadisanja

Bojadisanje je provedeno u osam kupelji:

- BROĆ
  - Neobrađeni uzorak
  - Uzorak predobrađen  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$
  - Uzorak obrađen plazmom  $O_2$
  - Uzorak obrađen plazmom Ar
- LUK
  - Neobrađeni uzorak
  - Uzorak predobrađen  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$
  - Uzorak obrađen plazmom  $O_2$
  - Uzorak obrađen plazmom Ar

Tablica 6. Recepture kupelji za bojadisanje

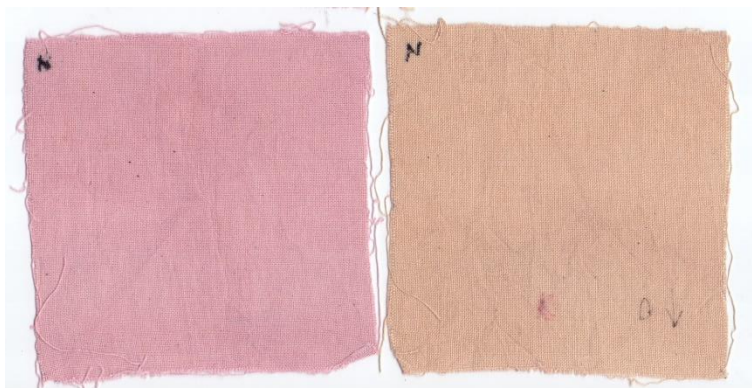
<b>OMJER KUPELJI</b>	1:30
<b>ekstrakt : voda</b>	0,888889
<b>T</b>	100°C
<b>t</b>	60 min
<b>V</b>	150 mL



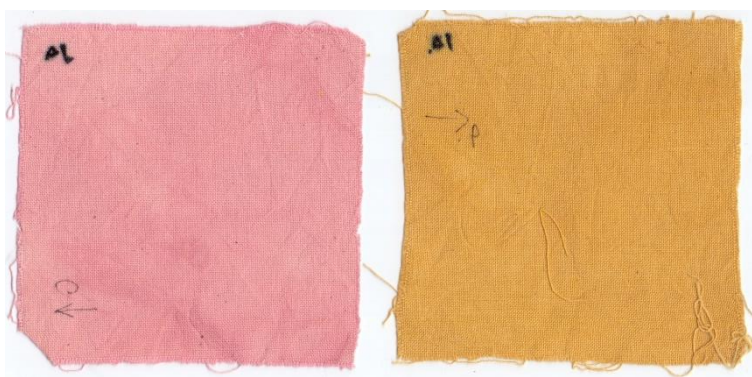
Slika 9. Proces bojadisanja uzoraka



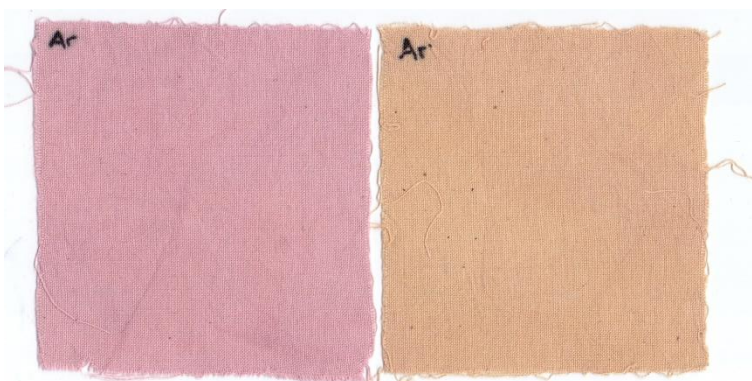
- UZORCI DOBIVENI BOJADISANJEM U BROĆU I LUKU



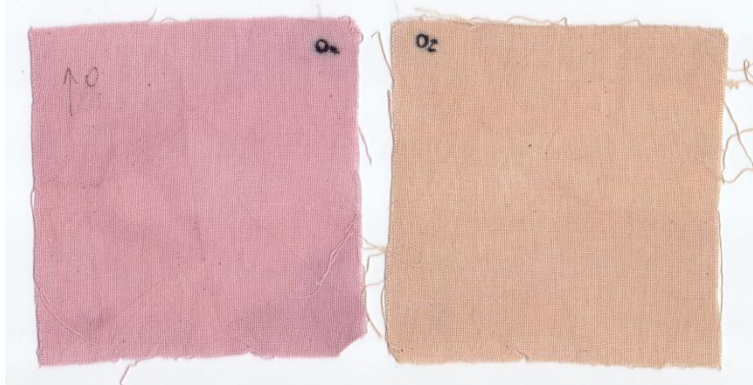
Slika 10. Neobrađeni uzorak nakon bojadisanja u broću i luku



Slika 11. Uzorak predobrađen u  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  nakon bojadisanja u broću i luku



Slika 12. Uzorak predobrađen plazmom argonom nakon bojadisanja u broću i luku

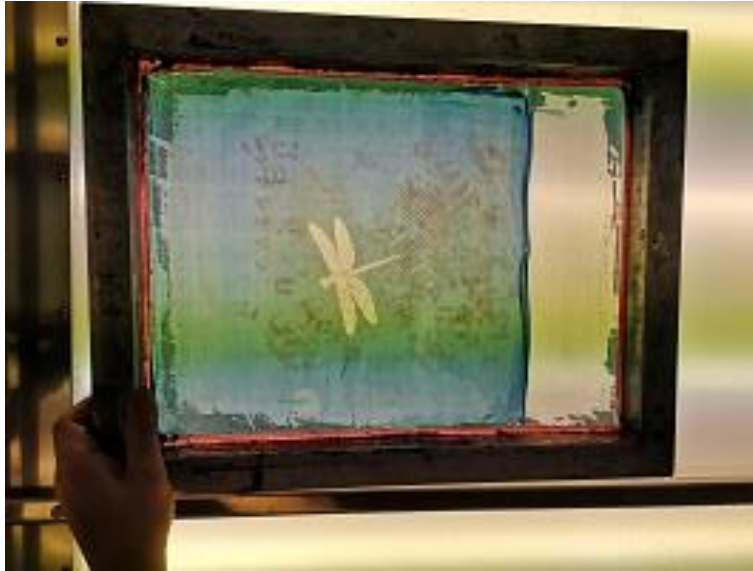


Slika 13. Uzorak predobrađen plazmom kisikom nakon bojadisanja u broću i luku

## 3.6. TISAK

### 3.6.1. PRIPREMA ZA TISAK

Tisak definiramo kao proces mjestimičnog bojadisanja, odnosno mjestimičnog nanošenja bojila na materijal u definiranom dizajnu ili uzorku. Tisak se po tome razlikuje od bojadisanja jer se bojadisanjem bojilo nanosi u jednakim mjerama na čitavu površinu materijala [13]. Tisak se najčešće provodi na tkaninama i pletivima, ponekad i na pređama i netkanim tekstilijama. Uglavnom se provodi strojno, što ubrzava proces, ali je više cijenjen ručni tisak zbog svoje unikatnosti. U ovom istraživanju tisak je proveden ručno, tehnikom sitotiska. Kako bismo mogli tiskati nužno je bilo pripremiti sito šablonu jednoličnim nanašanjem fotoemulzije s unutarnje i vanjske strane sita. Kako bismo dobili željeni uzorak na situ osvjetljavali smo foliju s uzorkom na stolu za razvijanje sa paralelnim sustavom svjetiljki, štiteći da svjetlo ne prodire na foliju kako bi uzorak bio što definiranih obrisa. Vrijeme osvjetljavanja prilagođeno je uzorku i fotoemulziji u trajanju od 45 sekundi. Što je uzorak finiji (tanje linije) vrijeme osvjetljavanja je kraće. Šablona se ispiru pod mlazom vode te se uočava polimerizacija koja se dogodila osvjetljavanjem folije. Na zacrnjenim mjestima na foliji (uzorku) svjetlost nije prošla do fotoemulzije i time nije došlo do polimerizacije. Nakon ispiranja šablona ostaje propusna u obliku željenog uzorka [14].



Slika 14. Šablona s načinjenim uzorkom

### 3.6.2. PRIPREMA TISKARSKE PASTE

- PRIPREMA MATIČNOG UGUŠĆIVAČA

Ugušćivač je osnovni dio tiskarske paste. Izbor ugušćivača ovisi o bojilu, tekstilnom supstratu i načinu fiksiranja. Glavni zadaci ugušćivača su:

- Mehanička nosivost bojila
- Savladavanje kapilarnih sila tekstilnog supstrata – održavanje određene gustoće (viskoznosti) radi protiskivanja tiskarske paste
- Zadržavanje bojila i svih dodataka u homogenom sastavu, a da se pri tome ne događaju kemijske reakcije među supstratima

Matični ugušćivač PRISULON DCA 90 (s osam posto suhe tvari) pripremljen je prema:

MU = 30 mL

8% = 2,4 g matičnog ugušćivača Prisolon DCA 90

Ostatak voda = 27,6 mL

Potrebno je pripremiti dvije smjese ugušćivača, tj. 60 mL.

Smjesa se konstantno miješa uz postepeno dodavanje vode u ugušćivač sve dok se ne postigne homogena smjesa.

- **PRIPREMA TISKARSKE PASTE**

Sastav tiskarske paste ovisi o tekstilnim vlaknima, bojilu i načinu fiksiranja. Tiskarska pasta sadrži: matični ugušćivač, bojilo, dodatke i vodu (ovisno o gustoći paste). Kao bojilo su se koristili dehidrirani kristali prirodnih pigmenata broća i ljuske luka.

Tablica 7. Receptura tiskarske paste

<b>BOJILO</b>	3 g
<b>UREA</b>	0,3 g
<b>GLICEROL</b>	0,3 g
<b>UGUŠĆIVAČ</b>	30 g
<b>MOČILO</b>	1,2 g
<b>DESTILIRANA VODA</b>	ovisno o gustoći

Napomena - receptura tiskarske paste jednaka je kod pripreme i kod broća i luka, samo se bojilo mijenja.

### 3.6.3. ZAVRŠNA OBRADA

Nakon procesa tiska uzorke je potrebno posušiti kako ne bi došlo do preslikavanja uzoraka. Potom smo provodili termo fiksiranje na 120°C u trajanju od 300 sekundi. Potom uzorke je potrebno oprati kako bi se odstranio višak bojila koji je nanešen u procesu tiska. Ispirati je potrebno najprije u hladnoj vodi kako ne bi došlo do naknadnih reakcija, potom u vrućoj vodi uz dodatak deterdženta (u ovom istraživanju korišten je Kemopon – 0,5 g/L) te finalnim ispiranjem u hladnoj čistoj vodi. Uzorke je potrebno završno posušiti.

## 3.7. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ISPITIVANJE UZORAKA

Ispitivanje je provedeno na svim obojadisanim uzorcima prije i poslije fiksiranja i pranja. Postupak je ponovljen kod tiska pri čemu je izmjerena boja otiska prije i nakon fiksiranja, tj. pranja.

### 3.7.1. OPĆI PODACI O SPEKTROFOTOMETRIJSKOM UREĐAJU

Ponekad dvije boje izgledaju jednako, no mogu se pronaći razlike kada se boje procjenjuju spektrofotometrijskim instrumentom. Razlika boje može se definirati kao brojčana usporedba boje uzorka sa standardom. Označava razlike u apsolutnim koordinatama boja i naziva se delta ( $\Delta$ ).

Uzorcima su pomoću spektrofotometrijskog uređaja određeni koloristički parametri:

- $L^*$  - odnos svjetline
- $a^*$  - crvene / zelene koordinate
- $b^*$  - žute / plave koordinate
- $C^*$  - zasićenost (kromatičnost)
- $H$  - ton boje

Delte za  $L^*$  ( $\Delta L^*$ ),  $a^*$  ( $\Delta a^*$ ) i  $b^*$  ( $\Delta b^*$ ) mogu biti pozitivne (+) ili negativne (-). Ukupna razlika  $\Delta E^*$  uvijek je pozitivna.

Obrađene uzorke potrebno je spektrofotometrijski analizirati kako bismo dobili objektivne podatke o bojama, tj. nijansama obojenja. Obrađene uzorke (8) analizirali smo u tri faze.

- Nakon bojadisanja u ekstraktu broća i ljuške luka
- Nakon tiska bez ispiranja i fiksiranja
- Nakon tiska poslije ispiranja i fiksiranja

Za analizu podataka korišten je remisijski spektrofotometar DataColor SP600 + CV UV (vlasništvo Zavoda za tekstilnu kemiju i ekologiju; Tekstilno – tehnološki fakultet u Zagrebu) koji ima mjerno područje 360 – 700nm. Kao izvor svjetlosti unutar instrumenta je ksenonska žarulja koja je opremljena dodatnim filtrima kako bi omogućila standardizaciju dnevnog svjetla te UV komponentu za optički bijeljene materijale.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Potaknuti sve većom onečišćenosti okoliša, ali i brigom o zdravlju pojedinca i cijele zajednice nastala je ideja o stvaranju cjelovitog ekološki održivog proizvoda. Glavna smjernica bila je korištenje prirodnih materijala, bojila i pigmenata te izostavljanje kemikalija i metalnih soli kod predobrade materijala upotrebom hladne kisikove i argonove plazme uz očuvanje intenziteta obojenja i postojanosti na materijalu. Kako bi proizvod u potpunosti bio ekološki održiv potrebno je koristiti ekološki pamuk, što u ovom istraživanju nije bio slučaj, no svi ostali uvjeti su zadovoljeni. Da bi se ispitala razlika između klasične metode predobrade materijala metalnim solima i ekološki prihvatljive predobrade plazmom na prirodnom pamučnom vlaknu, jedan je uzorak predobrađen metalnim solima  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$  te je jedan ostao neobrađen.





Kao prirodno bojilo korišten je ekstrakt korijena bojadisarskog broća (*Rubia tinctorum*) i ljuska luka (*Allium cepa*), a kao pigment za tisak korišteni su dehidrirani kristali navedenih prirodnih bojila.

Kod završenog procesa bojadisanja pojavljuju se okom vidljive razlike ovisno o predobradi koja je napravljena prije bojadisanja. Kod predobrade metalnim solima i bojadisanju u luku postiže se znatno intenzivnije (zasićenije) obojenje, dok kod broća nisu toliko vidljive razlike u obojenju već se uočava razlika u tonu boje koji je u usporedbi s ostalima narančastiji i briljantniji. Kod neobrađenih uzoraka i uzoraka koji su predobrađeni kisikovom i argonovom plazmom nakon bojadisanja se ne vide velike i znatne razlike.

U tablici 8. prikazani su rezultati instrumentalnog spektrofotometrijskog mjerenja uzoraka nakon procesa bojadisanja dehidriranim kristalima prirodnih pigmenata broća i luka. Rezultati su prikazani kao bročane vrijednosti osnovnih parametara boje – svjetline  $L^*$ , zasićenosti (krome)  $C^*$  i tona  $h$  te položajem u  $a^*/b^*$  prostoru boja (slika 15).

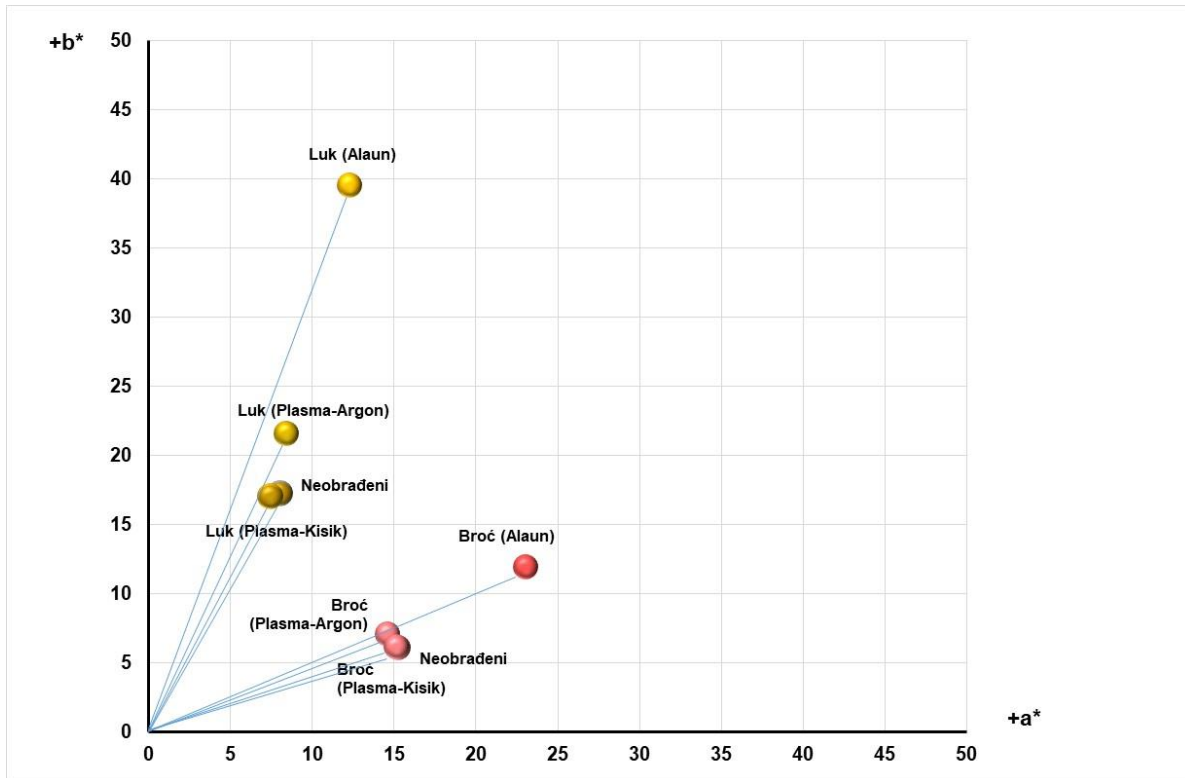
Tablica 8. Rezultati instrumentalnog spektrofotometrijskom mjerenja nakon procesa bojadisanja

Predobrada	L*	C*	h	uzorak LUK
Al	68,19	41,37	72,68	
Ar	71,25	23,09	68,54	
O2	73,33	18,52	66,21	
Neobrađeni	71,85	18,96	64,78	

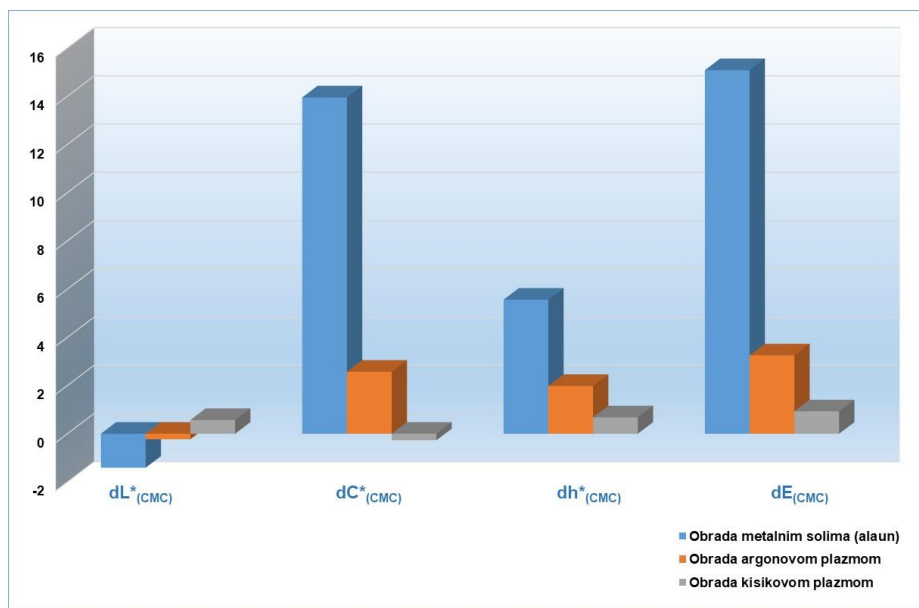
Predobrada	L*	C*	h	uzorak BROĆ
Al	70,02	25,96	27,12	
Ar	69,25	16,24	25,48	
O2	71,06	16,34	21,85	
Neobrađeni	68,21	16,44	21,32	

Iz rezultata je vidljivo da se predobradom metalnim solima  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$  dobiva najveća dubina obojenja što se vidi iz rezultata zasićenosti/krome  $C^*$ , koja za uzorak bojadisan lukom iznosi 41,37, a za uzorak bojadisan broćom iznosi 25,96. Obrada argonovom plazmom daje slijedeće najbolje rezultate intenziteta, odnosno dubine obojenja, dok su rezultati obrade kisikovom plazmom svega neznatno bolji od rezultata dobivenih za neobrađene uzorke.

Kako bi se preciznije utvrdio utjecaj predobrade materijala, predobrađeni uzorci uspoređivani su s neobrađenim uzorkom te su definirane vrijednosti ukupne razlike u boji  $dE$  i razlikama u pojedinačnim parametrima boje  $dL^*$  - razlika u svjetlini,  $dC^*$  - razlika u zasićenosti/kromi,  $dh$  - razlika u tonu. Potrebno je napomenuti da su razlike u boji izražene prema CMC(1:c) sustavu, koji je prihvaćen ISO standardom za definiranje razlika u boji i promjena obojenja u području tekstilne tehnologije i proizvodnje tekstila i odjeće. Rezultati su prikazani grafički na slici 15.

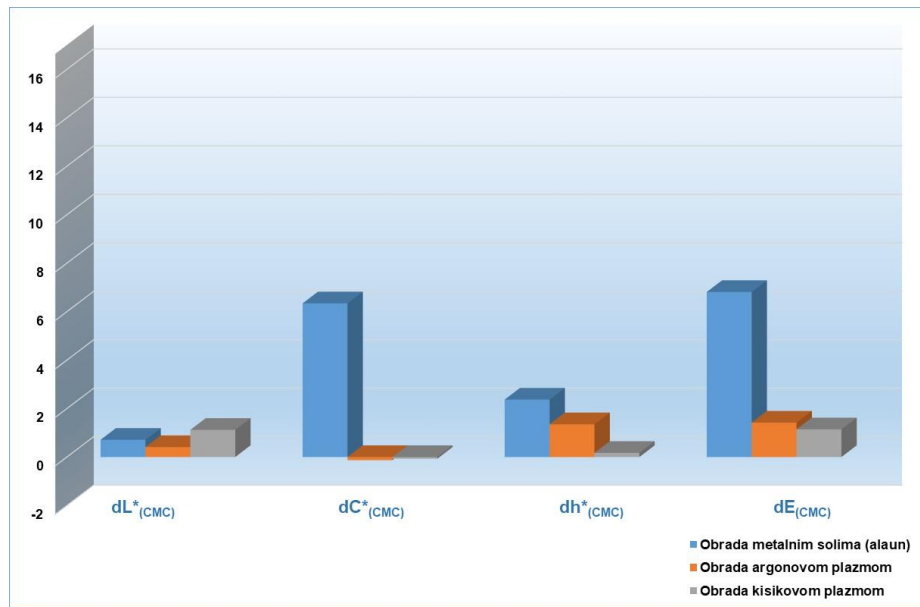


Slika 15. Prikaz uzoraka u  $a^*/b^*$  prostoru boje



Slika 16. Razlika u boji predobrađених uzoraka u odnosu na neobrađени, za bojilo luka





Slika 17. Razlika u boji predobrađenih uzoraka u odnosu na neobrađeni, za bojilo broća

Dobivene brojčane vrijednosti potvrđuju razliku koja se, obzirom na predobradu materijala, može vizualno uočiti kod bojadisanih uzoraka prikazanih u eksperimentalnom dijelu. Najveća ukupna razlika u boji ( $dE$ ) dobivena je i za bojilo luka i broća, za uzorke predobrađene metalnim solima  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ . Značajnija razlika ukupne razlike u boji ( $dE$ ) dobivena je i za uzorke predobrađene argonovom plazmom. Kao što je vidljivo iz vrijednosti razlika u pojedinačnim parametrima boje, obradom metalnom solima dobiva se dublje obojenje što se vidi iz naglašene razlike u zasićenosti ( $dC^*$ ) između obrađenog i neobrađenog uzorka. Usporedbom luka i broća, uočava se da su za broć dobiveno značajno manje razlike između obrađenih i neobrađenog uzorka, u odnosu na luk.

Nakon bojadisanja uzoraka, uzorci su otisnuti tiskarskom pastom koja sadrži isti pigment kojim je i provedeno bojadisanje. Izbor ugušćivača i sastav tiskarske paste prikazani su u eksperimentalnom dijelu. Po završetku tiska provedeno je fiksiranje otisaka, termo prešom na temperaturi  $120^\circ C$  u trajanju od 300 sekundi. Nakon fiksiranja, proveden je proces pranja. Na slikama 18-21 i 22-25, prikazani su otisnuti uzorci motivom leptira i polumjeseca, s tim da je motiv polumjeseca tiskan naknadno, nakon procesa pranja i fiksiran po istim uvjetima navedenim prethodno u tekstu.

Tako je dobiven uzorak čiji elementi pokazuju ponašanje otiska u procesu pranja - prije (motiv polumjeseca) i poslije (motiv leptira) te se može provesti vizualna, subjektivna analiza promjene obojenja i kvalitete otiska.



Slika 18. Neobrađeni uzorak, bojadisan i tiskan - LUK



Slika 19. Uzorak predobrađen  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , bojadisan i tiskan - LUK



Slika 20. Uzorak predobrađen argonovom plazmom, bojadisan i tiskan - LUK



Slika 21. Uzorak predobrađen kisikovom plazmom, bojadisan i tiskan - LUK

Vidljivo je da je najmanja razlika u kvaliteti otiska prije i poslije pranja dobivena za uzorak otisnut na pamučnoj podlozi obrađenoj argonovom plazmom. Te se može reći da, iako je obrada metalnim

solima alunom (slika 19) rezultirala dubljim i intenzivnijim obojenjem, kod tiska je obrada argonovom plazmom doprinijela postojanosti obojenja i kvaliteti kod otiska.



Slika 22. Neobrađeni uzorak, bojadisan i tiskan – BROĆ



Slika 23. Uzorak predobrađen  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , bojadisan i tiskan – BROĆ



Slika 24. Uzorak predobrađen argonovom plazmom, bojadisan i tiskan – BROĆ

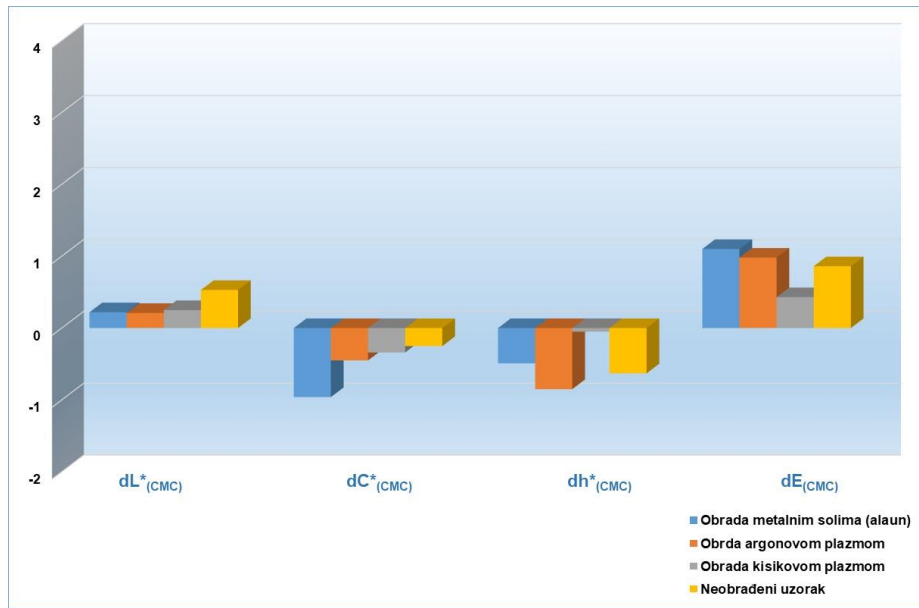


Slika 25. Uzorak predobrađen kisikovom plazmom, bojadisan i tiskan – LUK

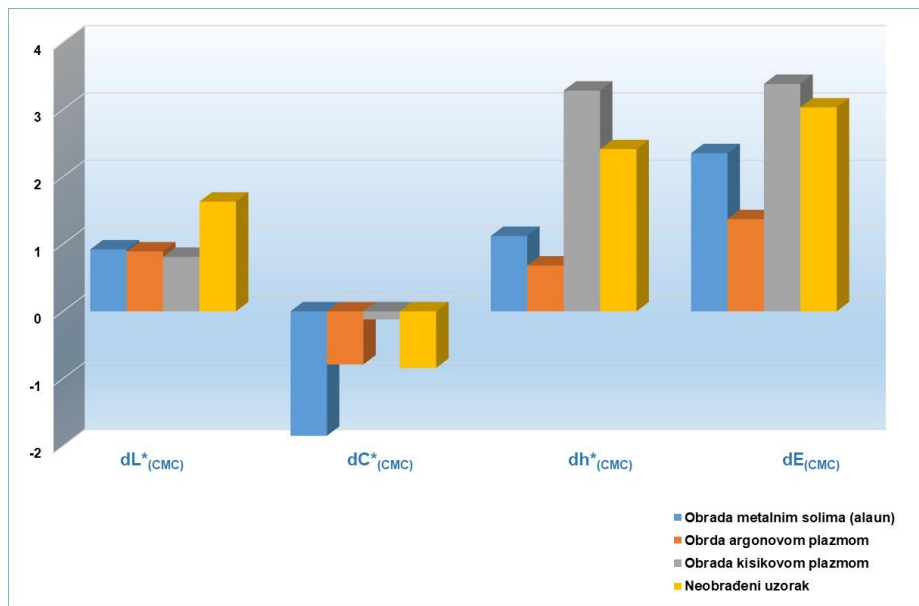
I na uzorcima bojadisanim i tiskanim pigmentom broća, uočava se isti učinak predobrade materijala argonovom plazmom te je najmanja razlika u boji i kvaliteti otiska prije i poslije pranja dobivena upravo za uzorak obrađen argonovom plazmom.

Provedena je i objektivna spektrofotometrijska analiza te su mjerena obojenja podloge prije i poslije pranja kao i obojenja otiska prije i poslije pranja. Dobiveni rezultati iskazani su vrijednostima ukupne razlike u boji  $dE$ , kao i vrijednostima razlike u pojedinačnim parametrima boje,  $dL^*$ ,  $dC^*$  i  $dh$ .

Na slikama 26. i 27. prikazane su dobivene razlike u boji podloge prije i poslije procesa pranja za uzorke bojadisane lukom i broćom.



Slika 26. Razlike u boji podloge prije i poslije pranja za uzorke bojadisane pigmentom luka

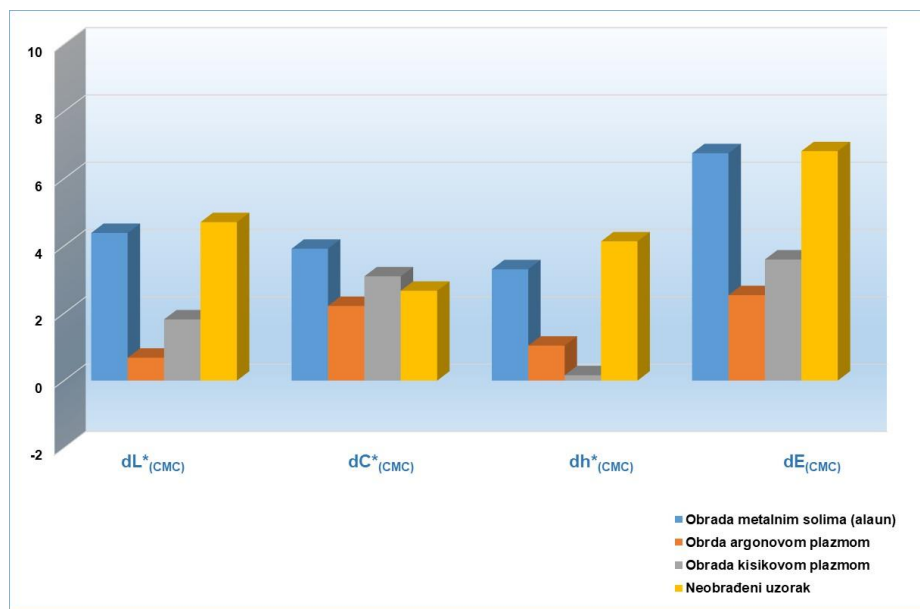


Slika 27. Razlike u boji podloge prije i poslije pranja za uzorke bojadisane pigmentom broća

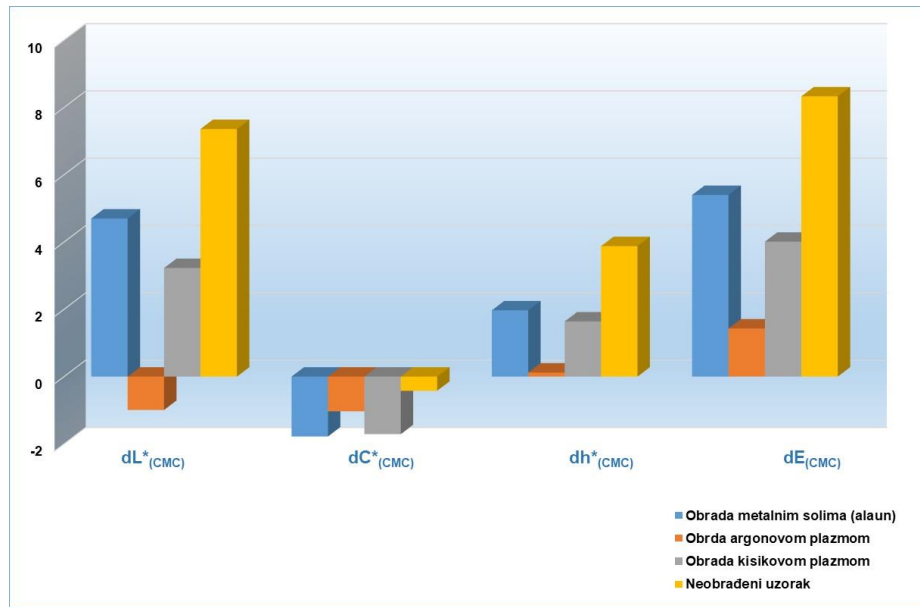
Objektivna analiza razlika u boji, pokazala je da se kod uzoraka bojadisanih pigmentom luka najbolja postojanost u pranju dobiva za uzorak obrađen kisikovom plazmom, iako je analiza karakteristike boje (tablica 8) pokazala da se ovom obradom dobiva najmanja zasićenost odnosno dubina obojenja u odnosu na ostale obrade. Iz toga proizlazi da obrada kisikovom plazmom materijala koji će se bojadisati lukom neće rezultirati toliko povećanjem dubine obojenja, koliko će pospješiti postojanost obojenja.

Za uzorke bojadisane broćom rezultat najbolje postojanosti dobiva se za uzorak obrađen argonovom plazmom, koja je i kod analize karakteristika pojedine boje (tablica 8) pokazala pozitivan učinak na dubinu obojenja.

Analiza objektivnih vrijednosti razlika u boji prije i poslije pranja provedena je i za boje uzorka. Rezultati usporedbe prikazani su na slikama 28 i 29.



Slika 28. Razlike u boji otiska prije i poslije pranja za uzorke tiskane pigmentom luka



Slika 29. Razlike u boji otiska prije i poslije pranja za uzorke tiskane pigmentom broća

Rezultati objektivnog vrednovanja razlike u boji potvrđuju subjektivnu procjenu. Na uzorcima prikazanim na slikama 18 do 25, najmanja razlika u boji otiska prije i poslije pranja vizualno se uočava na uzorku obrađenom argonovom plazmom, za oba prirodna bojila (luk i broć).

Za iste uzorke je usporedbom otiska prije i poslije pranja dobivena i najmanja vrijednost ukupne razlike u boji (dE), čime se potvrđuje da obrada argonovom plazmom doprinosi postojanosti otiska, odnosno boljoj povezanosti tekstilne površine, ugušćivača kao nosioca pigmenta u tiskarskoj pasti i samog bojila.

Važno je napomenuti da je kao nosioc tiskarske paste korišten ugušćivač prisulon koji je prirodnog porijekla (eter guara - biljne gume), koji se u tisku ponaša kao emulzijski (sintetički) ugušćivač koji na površini materijala stvara film (sloj) u koji se ugrađuje (veže) bojilo.

Može se reći da obrada argonovom plazmom stvara veću aktivnu površinu stvaranja filma i vezanja bojila.

## 5. ZAKLJUČAK

Boja ima veliku ulogu u percepciji lijepog, tako i tekstilnog materijala te je cilj postići što veću postojanost i obojenje pojedinog predmeta (materijala). Umjetna bojila uvelike su zamijenila prirodna bojila zbog lakše primjene, jednostavnosti, jeftinije proizvodnje te većeg spektra boja, no zbog veće ekološke svijesti ponovno se okrećemo prirodnom i težimo što većem očuvanju cijelog eko – sustava.

Glavni problem kod proizvodnje i upotrebe prirodnih bojila je velika potrošnja vode kojom nastaju velike količine otpadnih (otrovnih) voda koje se ispuštaju u prirodu. Također, kako bi se postigla što bolja postojanost i održivost obojenja nužno je koristiti metalne soli i kemikalije koje su velik zagađivač. Kako bi se to promijenilo nužno je raditi na istraživanjima novih metoda koje bi smanjile ili u potpunosti izbacile metalne soli i kemikalije iz upotrebe pri čemu se obojenje ne bi trebalo smanjivati. Potaknuti navedenim, kroz ovo istraživanje je obrađeno i uspoređeno više uzoraka obrađenih metalnim solima  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$  te hladnom argonovom i kisikovom plazmom, a radi usporedbe bojadisan je, a potom i tiskan neobrađeni uzorak. Kroz cijelo istraživanje korišteni su jednaki uvjeti za bojadisanje ekstraktima broća i luka te tisak dehidriranim kristalima broća i luka. Potom su uzorci spektrofotometrijski izmjereni i uspoređeni.

Zaključno, predobrada kisikovom i argonovom plazmom pokazala je dosta dobar učinak bojadisanja i tiska prirodnim ekstraktima i pigmentima bez upotrebe močila. Zbog funkcionalnih skupina na površini materijala povećana je hidrofilnost sirovog pamuka, time i bolja adsorpcija molekula bojila na vlakno te su uklonjene nečistoće s površine vlakna (jetkanje). Kod ovog postupka bitno je optimizirati uvjete predobrade plazmom radi postizanja što boljih rezultata.

Ovim postupkom zadovoljavaju se početni uvjeti u kojima se zahtjeva neupotrebljavanje kemikalija, metalnih soli pri čemu se ne oštećuje materijal i eko – sustav uz postojanost i dobru održivost obojenja.

Uzorci predobrađeni kalij aluminij sulfat dodekahidratom očekivano pokazuju postojanost obojenja pamučnog vlakna zbog reakcije molekula bojila i iona metala. Povećanjem vremena i temperature bojadisanja povećava se i jačina obojenosti materijala.

Usporedbe radi, neobrađeni uzorak daje najmanje dobre rezultate obojenja i tiska zbog nemogućnosti potpunog vezanja molekule bojila za vlakno, tj. izostavljen je korak predobrade materijala.

## LITERATURA

- [1] A brief history of natural dyes, URL <http://www.fsw.cc/natural-dyes-history/> Pristupljeno: (31. kolovoz 2020.)
- [2] Kakhia, T. I.: Dyes, colors & pigments, URL <https://www.researchgate.net/> Pristupljeno: (31. kolovoz 2020.)
- [3] Hrvatska tehnička enciklopedija, Bojadisarstvo i tisak - bojila, URL <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/bojila.pdf> Pristupljeno: (31. kolovoz 2020.)
- [4] Abdu, Z. i Mshelia, Y. M.: Effects of selected mordants on the application of natural dye from onion skin (*Allium cepa*), URL <https://www.researchgate.net/> Pristupljeno: (31. kolovoz 2020.)
- [5] Onion plant, URL <https://www.britannica.com/plant/onion-plant> Pristupljeno: (31. kolovoz 2020.)
- [6] Haji, A.: Improved natural dyeing of cotton by plasma treatment and chitosan coating. Optimization by response surface methodology, URL <https://www.researchgate.net/publication/322118039> Pristupljeno: (31. kolovoz 2020.)
- [7] Gundersen, K. i Douglass, M.: The Root of the Madder, The search for madder red: A study of the dye and its properties, URL <https://www.researchgate.net/> Pristupljeno: (31. kolovoz 2020.)
- [8] Haji, A: Dyeing of cotton fabric with natural dyes improved by mordants and plasma treatment; URL <https://www.researchgate.net/> Pristupljeno: (31. kolovoz 2020.)
- [9] Ercegović Ražić, S., Čunko, R.: Modifikacija svojstava tekstilija primjenom plazme, *Tekstil – Zagreb* 58 (2009): 55-74, URL [https://www.researchgate.net/publication/280564550\\_MODIFIKACIJA\\_SVOJSTAVA\\_TKSTILIIA\\_PRIMJENOM\\_PLAZME](https://www.researchgate.net/publication/280564550_MODIFIKACIJA_SVOJSTAVA_TKSTILIIA_PRIMJENOM_PLAZME) , Pristupljeno: (2. rujan 2020.)
- [10] Choudhary, U., Dey, E., Bhattacharyya R. i Ghosh, S. K.: A brief review on plasma treatment of textile materials, URL [www.austinpublishinggroup.com](http://www.austinpublishinggroup.com) Pristupljeno: (2. rujan 2020.)
- [11] Sutlović, A.: Procesi bojadisanja i tiska, Power Point prezentacija iz kolegija Procesi bojadisanja i tiska ak.god. 2018./19. URL <https://moodle.srce.hr/2018-2019/> Pristupljeno: (3. rujan 2020.)



- [12] Čunko, R., Andrassy, M.: Vlakna, Zrinski d.d., ISBN 953-155-089-1, Čakovec, 2005.
- [13] Glogar, M. I., Tekstilni tisak, Power point prezentacija iz kolegija Procesi bojadisanja i tiska ak.god 2018./19. URL <https://moodle.srce.hr/2018-2019/> Pristupljeno: (4. rujan 2020.)
- [14] Glogar, M. I. Specijalne metode tiska, vježbe iz predavanja ak.god 2019./20. URL <https://moodle.srce.hr/2018-2019/> Pristupljeno: (4. rujan 2020.)

## PRILOZI

<i>Tablica 1. Fizikalno-mehaničke karakteristike materijala izabranog za rad</i> .....	14
<i>Tablica 2. uvjeti predobrade argonovom plazmom</i> .....	15
<i>Tablica 3. Uvjeti predobrade kisikovom plazmom</i> .....	15
Tablica 4. Postupak močenja kalij aluminij sulfat dodeka hidratom - $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ .....	15
<i>Tablica 5. Recepture kupelji za pripremu biljnog ekstrakta</i> .....	16
<i>Tablica 6. Recepture kupelji za bojadisanje</i> .....	17
Tablica 7. Receptura tiskarske paste .....	21
Tablica 8. Rezultati instrumentalnog spektrofotometrijskom mjerenja nakon procesa bojadisanja .....	24
Slika 1. Prikaz molekule bojila (auksokrom + kromofor = kromogen) .....	3
Slika 2. Prirodna bojila (indigo, tirijska purpurna) .....	5
Slika 3. strukturna formula 3,4,7,4, tetrahidroksi antocijanidola) .....	6
Slika 4. Korijen i botanički prikaz broća .....	7
Slika 5. Morfološka građa pamuka .....	7
Slika 6. Strukturna formula celuloze ( $C_6H_{10}O_5$ ) <sub>n</sub> .....	8
Slika 7. Sjeme pamuka.....	8
Slika 8. Shematski prikaz četiri stanja materije i prijelazi između njih .....	10
Slika 9. Proces bojadisanja uzoraka.....	17
Slika 10. Neobrađeni uzorak nakon bojadisanja u broću i luku.....	18
Slika 11. Uzorak predobrađen u $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ nakon bojadisanja u broću i luku .....	18
Slika 12. Uzorak predobrađen plazmom argonom nakon bojadisanja u broću i luku.....	18
Slika 13. Uzorak predobrađen plazmom kisikom nakon bojadisanja u broću i luku.....	19
Slika 14. Šablona s načinjenim uzorkom .....	20
Slika 15. Prikaz uzoraka u a* /b* prostoru boje .....	25
Slika 16. Razlika u boji predobrađenih uzoraka u odnosu na neobrađeni, za bojilo luka.....	25
Slika 17. Razlika u boji predobrađenih uzoraka u odnosu na neobrađeni, za bojilo broća.....	26
Slika 18. Neobrađeni uzorak, bojadisan i tiskan - LUK .....	27
Slika 19. Uzorak predobrađen $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ , bojadisan i tiskan – LUK .....	27
Slika 20. Uzorak predobrađen argonovom plazmom, bojadisan i tiskan - LUK .....	27

Slika 21. Uzorak predobrađen kisikovom plazmom, bojadisan i tiskan – LUK.....	27
Slika 22. Neobrađeni uzorak, bojadisan i tiskan – BROĆ .....	28
Slika 23. Uzorak predobrađen $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ , bojadisan i tiskan – BROĆ.....	28
Slika 24. Uzorak predobrađen argonovom plazmom, bojadisan i tiskan – BROĆ.....	28
Slika 25. Uzorak predobrađen kisikovom plazmom, bojadisan i tiskan – LUK.....	28
Slika 26. Razlike u boji podloge prije i poslije pranja za uzorke bojadisane pigmentom luka.....	29
Slika 27. Razlike u boji podloge prije i poslije pranja za uzorke bojadisane pigmentom broća.....	29
Slika 28. Razlike u boji otiska prije i poslije pranja za uzorke tiskane pigmentom luka.....	30
Slika 29. Razlike u boji otiska prije i poslije pranja za uzorke tiskane pigmentom broća.....	31