

Modifikacija svojstava vune primjenom hladne nisko-tlačne plazme

Jelić, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

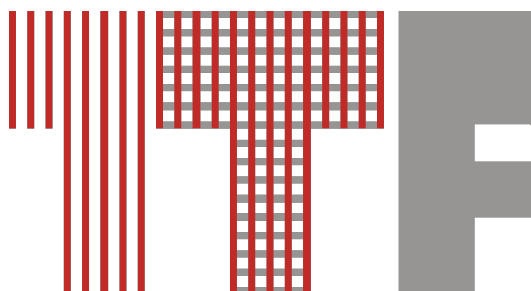
2016

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:838756>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Modifikacija svojstava vune primjenom hladne nisko-tlačne plazme

Josip Jelić

Zagreb, studenoga 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO- TEHNOLOŠKI FAKULTET
Zavod za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila

DIPLOMSKI RAD

Modifikacija svojstava vune primjenom hladne nisko-tlačne plazme

Josip Jelić

Doc. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić

Josip Jelić: 9291/TTI-TKME

Zagreb, studenoga 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Rad je izrađen u Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila, Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu.

Voditelj rada: doc. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić

Broj stranica: 55

Broj slika: 24

Broj tablica: 10

Broj jednadžbi: 3

Broj literaturnih izvora: 41

Jezik teksta: hrvatski

Članovi povjerenstva:

1. Izv. prof. dr. sc. Branka Vojnović, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet - predsjednica povjerenstva
2. Doc. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet – član
3. Izv. prof. dr. sc. Ana Sutlović, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet - član
4. Doc. dr. sc. Anica Hursa Šajatović, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet – zamjenik člana

Datum obrane: 21. studenoga 2016. g.

Rad je pohranjen u knjižnici Tekstilno-tehnološkog fakulteta u Zagrebu, Prilaz Baruna Filipovića 28a, u tiskanom i digitalnom zapisu.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta pod mentorstvom doc. dr. sc. Sanje Ercegović Ražić. Dio istraživanja vezan uz bojadisanje vune prirodnim bojilom i analizu morfologije vunenih vlakana primjenom SEM mikroskopa proveden je Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta u suradnji s predstojnicom izv. prof. dr. sc. A. Sutlović i članovima navedenog Zavoda B. Brkić i E. Magovac.

Popis simbola

t	<i>vrijeme</i>	[s, min, h]
q	<i>protok plina</i>	[cm ³ /min]
p	<i>tlak</i>	[mbar]
P	<i>snaga</i>	[W]
f	<i>frekvencija</i>	[kHz]
l	<i>dužina</i>	[mm]
h	<i>širina</i>	[mm]
d	<i>debljina</i>	[mm]
m	<i>masa</i>	[g]
v	<i>brzina</i>	[cm/s]
L_s	<i>savojna duljina</i>	[cm]
λ	<i>valna duljina</i>	[nm]
F_p	<i>prekidna sila</i>	[N]
V	<i>koeficijent varijacije</i>	[%]
s	<i>standardno odstupanje</i>	[N,%]
ε	<i>prekidno istezanje</i>	[%]
S	<i>krutost savijanja</i>	[cNcm ²]
P	<i>snaga</i>	[W]

„Aut viam inveniam aut faciam“

Ili ću naći put do uspjeha ili ću ga napraviti!

Posebno se zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Sanji Ercegović Ražić na profesionalnoj podršci i iznimno velikom trudu koji su neizmjereno pomogli u realizaciji ovog rada.

Posebna zahvala izv. prof. dr. sc. Ani Sutlović na pomoći i stručnom pristupu u realizaciji ovog rada.

Zahvala ide i gdji. Branki Brkić koja je u laboratoriju pripremala bojila iz kore Nara, te zahvala obitelji Dedić koji su brižno prikupljali i dostavili koru ploda biljke Nara za izradu prirodnog bojila.

Zahvaljujem se mami i tati, jer su ugradili u mene vrijednosti koje su mi omogućile dosljednost i upornost.

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DIO.....	2
2.1.	Što je plazma?.....	2
2.2.	Klasifikacija plazme.....	4
2.3.	Karakteristike hladne plazme pri niskom tlaku.....	5
2.4.	Mehanizam djelovanja plazme u interakciji s površinom tekstilnog materijala.....	6
2.5.	Utjecaj parametara plazme na svojstva tekstilnog materijala.....	9
2.5.1.	Modifikacija površine vunениh materijala djelovanjem plazme.....	12
2.5.2.	Specifičnosti obrade, prednosti i nedostaci utjecaja plazme na površinu vune.....	13
2.6.	Vuna - prirodno proteinsko (keratinsko) vlakno.....	15
2.6.1.	Morfološka struktura vune.....	17
2.6.2.	Primjena vune.....	19
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
3.1.	Zadatak i plan rada.....	21
3.2.	Karakterizacija uzoraka za ispitivanje.....	22
3.3.	Plazma uređaj pri niskom tlaku.....	22
3.3.1.	Optimiranje parametara obrade vune plazmom.....	23
3.4.	Primijenjene metode ispitivanja postignutih modifikacija.....	24
3.4.1.	Analiza mikromorfologije površine vunениh vlakana primjenom SEM mikroskopije.....	25
3.4.2.	Mjerenje sorpcijskih svojstava vunеноg materijala primjenom Vertikalnog testa.....	25
3.4.3.	Ispitivanje dijela mehaničkih svojstava vune djelovanjem vlačne sile.....	26
3.4.3.1.	Ispitivanje prekidne sile i prekidnog istezanja metodom trake.....	26
3.4.3.2.	Ispitivanje krutosti savijanja vunene tkanine.....	27
3.4.4.	Ispitivanje dijela fizikalnih svojstva vunene tkanine.....	28
3.4.5.	Bojadisanje prirodnim bojilom ekstrahiranog iz kore ploda biljke Nara (<i>lat. Punica granatum L. - Punicaceae</i>) - C.I. Natural Yellow 7.....	29
3.5.	Rezultati i rasprava.....	32
3.5.1.	Rezultati karakterizacije površine vlakana primjenom SEM mikroskopije.....	32
3.5.2.	Rezultati ispitivanja hidrofилности uzoraka primjenom Vertikalnog testa ...	35
3.5.3.	Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava.....	40

3.5.3.1.	Rezultati ispitivanja prekidne sile i prekidnog istezanja.....	40
3.5.3.2.	Rezultati ispitivanja krutosti savijanja vunene tkanine.....	42
3.5.4.	Rezultati ispitivanja dijela fizikalnih svojstava.....	43
3.5.5.	Rezultati bojadisanja vune prirodnim bojilima iz kore ploda biljke Nara...	44
4.	Zaključci.....	48
5.	Sažetak	50
6.	Literatura	52
7.	Životopis.....	55

1. UVOD

U vrijeme sve strožih ekoloških zahtjeva koji se postavljaju i na područje tekstilne industrije, važnost i primjena tehnologije plazme poprima sve veći značaj. No, uvođenje tehnologije plazme u procese tekstilne tehnologije u Republici Hrvatskoj još uvijek je na razini istraživačkog karaktera i za njenu implementaciju u proizvodni proces biti će potrebna veća materijalna ulaganja kao i ekološka osviještenost proizvođača.

Za postizanje željenih učinaka i odgovarajućih modifikacija svojstava tekstilnog materijala tijekom obrade plazmom, važno je poznavati procesne parametre plazme pri kojima se provodi obrada materijala. Ti parametri su: radna frekvencija, vrijeme obrade, vrsta plina, protok plina, tlak (regulira se vakuum pumpom, ukoliko se radi o niskotlačnoj plazmi), broj elektroda, te razmak između elektrode i površine supstrata.

U ovome radu su ispitivane promjene svojstava vunениh materijala nakon predobrade uzoraka kisikovom plazmom, primjenom normiranih metoda i postupaka, za donošenje ocjena o utjecaju plazme na modifikaciju svojstava vune. Pritom za analiziranje promjena površine vlakana primijenjen pretražni mikroskop a za ispitivanje sorpcijskih svojstava vertikalni test. Ispitivanje mehaničkih svojstava provedeno je vlačni test - test trake, a za ocjenu promjene krutosti materijala ispitana je savojna duljina i krutost savijanja, primjenom normirane metode kod koje se epruveta savija za kut od $41,5^\circ$. Provedena ispitivanja poslužila su za optimiranje parametara predobrade uzoraka kisikovom plazmom, na kojima su potom provedene obrade metalnim solima radi stvaranja metalnog kompleksa sa flavonoidom iz prirodnog biljnog bojila.

Rezultati su pokazali da kisikova plazma doprinosi uklanjanju hidrofobnog sloja s površine vunenog vlakna, laganoj ablaciji ljuski, i vrlo vjerojatno dolazi do kemijske aktivacije površine rezultat koje je bolje vezanje molekula bojila, značajno poboljšanje dubine obojenja uzorka vune i boljeg iscrpljenja kupelji. Sorpcijska svojstva su također poboljšanja, a da pritom nije došlo do smanjenja prekidne sile i prekidnog istezanja, već se bilježi rast koji se vjerojatno manifestira u promjeni površine i boljim frikcijskim svojstvima između vlakana. Krutost savijanja kao indirektni pokazatelj pada, opipa, estetskih i uporabnih karakteristika se lagano povećava, međutim takvo ponašanje je i očekivano nakon obrada plazmom.

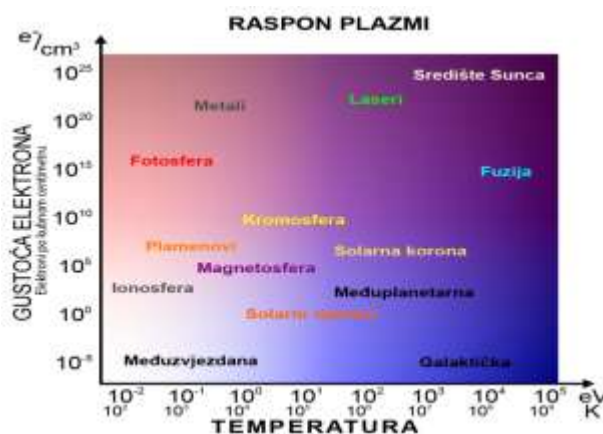
Ovo istraživanje predstavlja doprinos primjene prirodnih biljnih bojila sa ekološkog aspekta jer je potvrđeno da se dobro iscrpljenje bojila postiže predobradom vune kisikovom plazmom pri vremenu od 2 i 5 minuta, i snage 300 i 500 W, uz moguće izbjegavanje metalnih soli potencijalno štetnih, koje se mogu akumulirati u organizmu i predstavljati onečišćivanje otpadnih voda.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Što je plazma

Plazmom se ne može nazivati bilo kakav ionizirani plin, iako je svaki plin i u vrlo malom stupnju već ioniziran (npr. kozmičko zračenje ionizira čestice u Zemljinoj atmosferi, tako da u zraku nalazimo određeni broj nabijenih čestica). *Za plazmu se kaže da je kvazineutralan plin sastavljen od ioniziranih i neutralnih čestica, koji pokazuju međudjelovanje čestica zasnovano na Coulombovoj sili.* Kvazineutralan plin zapravo znači da je neutralan, tj. uzeto u cjelini, ne posjeduje električni naboj [1].

Za razliku od plina sa zanemarivo malim brojem nabijenih čestica, u plazmi zbog znatnog broja električki nabijenih čestica dolazi do elektromagnetskog međudjelovanja na znatno većim udaljenostima. Za plazmu kažemo da je u *termodinamičkoj ravnoteži* ako sve čestice (uključujući i fotone) imaju istu temperaturu, i ne postoji gradijent temperature i gustoće. Plazma je *izotermna*, ako sve čestice imaju jednaku temperaturu. Vrlo često su plazma sustavi *neizotermni* i u većini takvih slučajeva temperatura elektrona je viša od temperature iona. Kada plazma ima relativno nisku temperaturu, tako da su samo vanjske ljuske atoma i iona aktivne te sudjeluju u procesima, nazivamo je *niskotemperaturna plazma*. U visokotemperaturnoj plazmi aktivne su i unutarnje elektronske ljuske, a odvijaju se i termonuklearne reakcije. Poseban slučaj je kada se mogu zanemariti termička gibanja elektrona, pa se takva plazma naziva tzv. *hladna plazma* [1].



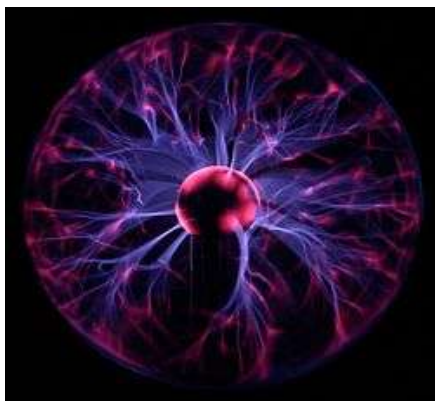
Slika 1. Područje rasprostriranja plazmi u ovisnosti o gustoći elektrona i temperaturi [2]

Plazma je najraširenije stanje u prirodi u kojem se nalazi čak 99% vidljive materije u svemiru, kao što su Zvijezde, Zemljin omotač, ionosfera, dijelovi maglica i galaktički plinovi. Plazmu je moguće i vidjeti, a najbolji i najljepši primjeri su *Aurora Borealis* i *Aurora Australis*, ali i munje, kao i sva ostala električna pražnjenja u atmosferi. Takva prirodna plazma, međutim nije iskoristiva, pa ju je potrebno proizvesti, što se radi dovođenjem energije plinu. Umjetno stvorene

plazme postoje u širokom rasponu, od termonuklearne fuzije, do hladne plazme koja se koristi u proizvodnji različitih svjetlosnih izvora, proizvodnji električnih elemenata, lasera, neonskih žarulja, itd [2].

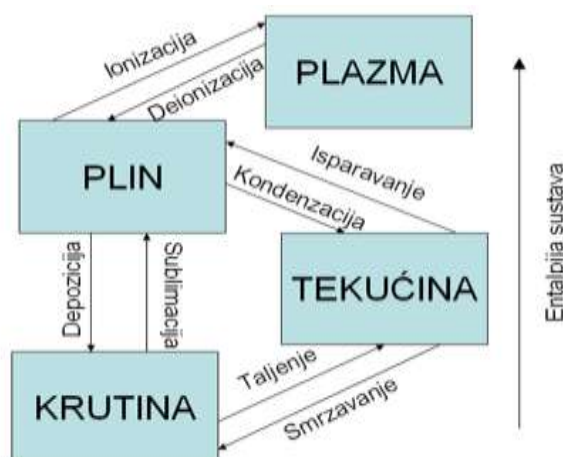
Sastav plazme ovisi o plinu koji se koristi u stvaranju plazme, ali i o kemijskim reakcijama pri nastajanju plazme, pri čemu nastaju atomi, molekule, uv fotoni, radikali, slobodni elektroni, ioni, tj. ekscitirane neutralne i naelektrizirane čestice koje i same sudjeluju u tim reakcijama. Pri tome je najvažnije da takve čestice pri obradi plazmom mogu izazvati modifikaciju površine supstrata [9].

Prvi je na znanstveno jasniji plazmu opisao sir *W. Crookes* 1879., nazvavši je materijom koja zrači, odn. četvrtim stanjem materije. U Crookesovim cijevima su nastajale katodne zrake koje je kasnije prepoznao engleski fizičar *J. J. Thomson* i nazvao ih *plazma*. Taj je izraz 1928. upotrijebio i američki kemičar *I. Langmuir*, vjerojatno zato jer su ga elektroni, ioni i neutralne čestice posjetile na crvena i bijela krvna zrnca u krvnoj plazmi [2].



Slika 2. Plazmena kugla [6]

Atomi i molekule se u plinovitom stanju slobodno gibaju u prostoru, a kada dođe do njihove ionizacije postiže se stanje plazme (sl. 3.). Povišenjem temperature krute tvari, dolazi do sve intenzivnijeg gibanja dijelova molekule, i prelaska u tekuće stanje. Daljnjim zagrijavanjem kinetička energija molekula, što rezultira razdvajanjem na atome i prijelazom u plinovito stanje. Porastom temperature na nekoliko tisuća stupnjeva, sudari atoma postaju jači i intenzivniji, pa dolazi do oslobađanja elektrona iz atomske strukture i nastajanja čestica koje su nosioci naboja - negativno nabijeni elektroni i pozitivno nabijeni ioni. Električki nabijene čestice u gibanju stvaraju električna i magnetska polja čime se dobiva energija potrebna za daljnju ionizaciju atoma, tj. nastaje stanje gotovo potpuno ionizirane materije - *plazma* [2].

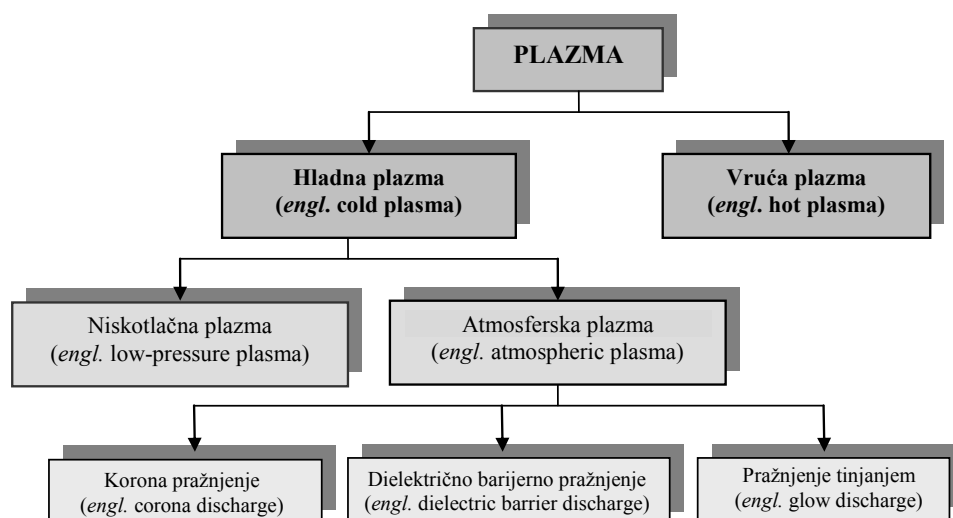


Slika 3. Shematski prikaz promjene agregatnih stanja [5]

2.2. Klasifikacija plazme

Plazme se mogu klasificirati prema vrsti nastanka, ali i prema vrsti plina, tlaka i temperature koji sudjeluju u stvaranju plazma stanja. Plazme koje nastaju u prirodi prije svega se razlikuju u gustoći, te zbog toga su i ekstremne razlike u njihovim fizikalnim svojstvima. Tlak neutralnog plina u kojem se kreću ionizirane čestice u odnosu na atmosferski tlak je najvažniji parametar za razlikovanje tehničkih (umjetnih) plazma.

Po tom kriteriju plazme se svrstavaju u *niskotlačne*, *visokotlačne* i *atmosferske*. Plazmu dijelimo i na *hladnu* (engl. cold plasma) i *vruću* (engl. hot plasma) s obzirom na temperaturu pri kojoj nastaje. Hladna plazma je interesantna za područje obrade tekstilnih materijala, a u primjeni se koristi niskotlačna i atmosferska plazma. Niskotlačna plazma je primjer hladne ili niskotemperaturne plazme, što znači da elektroni u plazmi imaju puno višu temperaturu od temperature težih ionskih čestica u plazmi. Pravilnom vanjskom pobudom plina, pri takvoj je plazmi moguće ostvariti uvjete pri kojima je temperatura plina približna sobnoj temperaturi, a da je istovremeno efektivna temperatura i kinetička energija elektrona poprilično viša i dovoljno velika da može održavati plazmu i inicirati plazma - kemijske reakcije [3]. Takva plazma je posebno prihvatljiva za obradu termički osjetljivih materijala, kao što su tekstilni materijali. Na sl. 4. prikazana je temeljna klasifikacija umjetno stvorenih plazma.

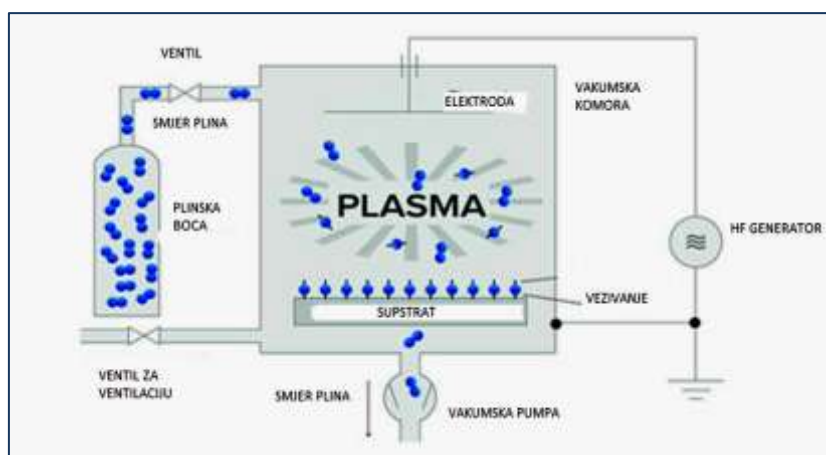


Slika 4. Temeljna klasifikacija umjetno stvorenih plazmi [3,8]

Induktivno vezane plazme su niskotemperaturne netermalne plazme, u kojima je ionska temperatura ujedno i temperatura plina (na približno sobnoj temperaturi od 300 K), a elektronska temperatura ima je znatno veća od temperature plina. Kod ravnotežnih plazma postoji termička ravnoteža tj. temperatura elektrona i težih ionskih čestica je jednaka i u pravilu visoka te je kinetička energija svih čestica velika. U primjeni za površinske obrade, takve bi plazme bile puno efikasnije u proizvodnji radikala i samom protoku iona koji dolaze na površinu materijala, međutim kako se kod njih zbog visokog stupnja ionizacije razvija i visoka temperatura, vrlo je teško kontrolirati energiju čestica i samim time optimirati uvjete proizvodnje specifičnih radikala, te je nemoguće obrađivati termički nestabilne materijale [3]. Takva vruća plazma nije podobna niti za tekstilnu primjenu, već se koristi u drugim područjima primjene u industriji prerade metala, ali i u analizama voda (tragovi metala), elektroničkoj industriji, prehrambenoj industriji, farmaceutskoj industriji i dr. [8].

2.3. Karakteristike hladne plazme pri niskom tlaku

U procesima koji uključuju obradu tekstilnih materijala, prikladna je hladna plazma i to niskotlačna, ali i atmosferska plazma. Niskotlačne plazme se dobivaju u razrijeđenom plinu čiji je tlak značajno manji od atmosferskog stoga je u primjeni neophodna vakuum pumpa za stvaranje niskotlačne plazme. Na slici 5. shematski je prikazan niskotlačni plazma sustav. Područje primjene za niskotlačnu hladnu plazmu može biti kod modifikacije površinskih svojstava organskih i anorganskih supstrata (drvo, papir, polimera, folija, pjena, netkanog i tkanog tekstila), i to ako se radi o predobradi u kombinaciji s drugim agensima (anorganskim i organskim česticama) ili samostalnoj predobradi [3,4].



Slika 5. Shematski prikaz niskotlačnog plazma sustava frekvencije 40 kHz tt. Diener [4]

Niskotlačni plazma sustav sadrži vakuum komoru u kojoj je smještena elektroda/e i nosači ovisni o vrsti materijala/uzorka koji se obrađuje, jer se radi o diskontinuiranoj obradi materijala (veličina uzorka određena je veličinom nosača) [2,4]. Za postizanje niskih tlakova, potrebna je vakuum pumpa koja u kratkom vremenu treba osigurati razinu tlaka u rasponu od 0,01 do 1 mbar. Elektromagnetsko polje pobuđuje, pri niskom tlaku unutar vakuum komore, i uzrokuje akceleraciju slobodnih elektrona, te dolazi do stvaranja plazme kad je njihova kinetička energija dovoljno velika za odvijanje plazma reakcija (ionizacija, fragmentacija i ekscitacija tvari). Stvaranje plazme je vidljivo jer se pojavljuje svjetlo različitog intenziteta (od svjetlo plave do ljubičaste boje). Atomi i molekule su ionizirane, fragmentirane i ekscitirane te tvore vrlo reaktivnu smjesu plinova, koja pri obradi fizikalno - kemijski reagira s uzorkom. Naravno da dobiveni učinci tj. promjene svojstava površine obrađivanog materijala ovise prije svega o procesnom plinu i njegovim fizikalno - kemijskim svojstvima i karakteristikama supstrata te uvjetima obrade [4,7].

Kod hladnih plazma, budući da se reakcije odvijaju pri sobnoj temperaturi ili nešto malo višoj, elektroni dobivaju više energije nego ioni i molekule. Zbog male gustoće plina, sudari između drugih čestica su relativno rijetki, prilikom čega se ne postiže termička ravnoteža; temperatura plina je približna sobnoj temperaturi. Sudari neutralnih čestica i elektrona stvaraju dodatne ione i elektrone. Hladnu plazmu je moguće koristiti za obradu gotovo svih vrsta materijala zbog niske temperature pri kojoj se provodi proces i to bez ikakvih negativnih posljedica ako se postupci provode pri optimalnim uvjetima.

2.4. Mehanizam djelovanja plazme u interakciji s površinom tekstilnog materijala

Plazma može utjecati kemijski i fizikalno na površinu supstrata, a do koje reakcije će doći ovisi o parametrima plazme, tj. o prirodi plina i njegovim karakteristikama, i vrsti materijala koji se

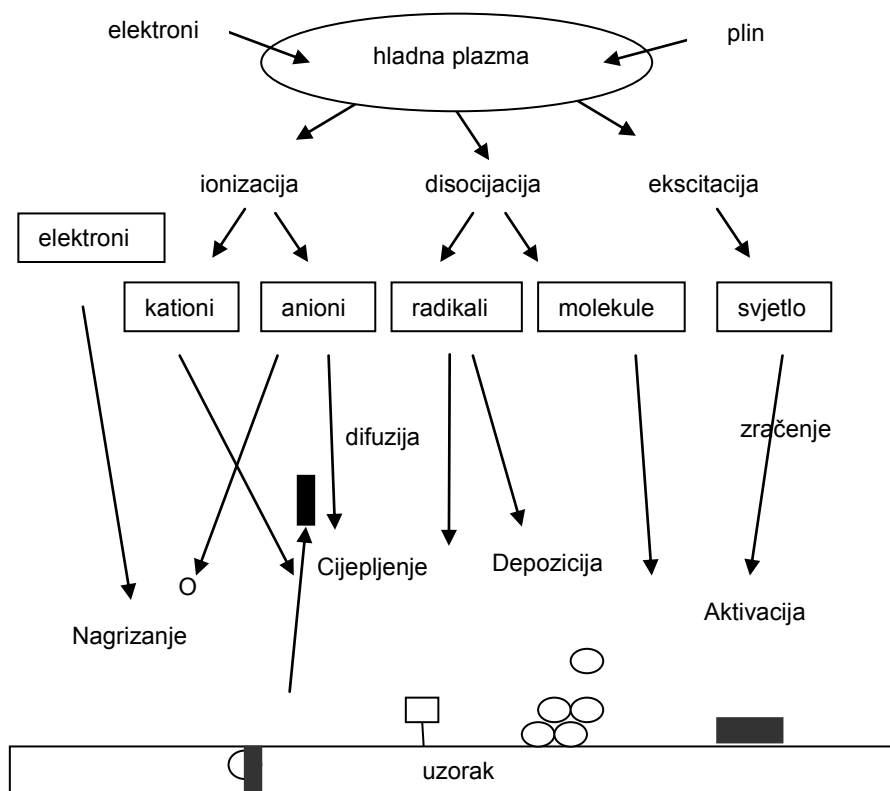
obrađuje. Poznato je da plazma djeluje isključivo u površinskom sloju (do dubine od svega oko 100 nm) stoga se u reakcijama između aktivnih kemijskih vrsta plazme i supstrata očekuju takve fizikalno-kemijske transformacije koje će biti vezane uz promjene u površinskom sloju, a koje utječu na promjene fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava [9].

Mehanizam djelovanja plazme prati se kroz nekoliko procesa koji se zbivaju u interakciji sa površinom materijala, pri čemu se razlikuju postupci [3, 4, 8]:

- **čišćenja površine** (engl. *surface cleaning*),
- **nagrizanje površine** (engl. *surface etching*)
- **ablacija površine** (engl. *surface ablation*),
- **aktivacija i modifikacija površine** (engl. *activation, plasma modification*),
- **nanošenje kemijskog sredstva** (engl. *deposition process*)
- **polimerizacije monomera** (engl. *plasma polymerisation*).

Plazma obrada se prvenstveno koristi za površinsku obradu materijala, jer se njenim djelovanjem modificiraju samo površinska svojstva tekstilnog materijala, čime osnovna svojstva materijala ostaju gotovo nepromijenjena.

Na ovaj način moguća je ciljana modifikacija svojstava vlakana/tekstilnih materijala, pri čemu se svakako postiže bolja sposobnost kvašenja, a to doprinosi boljem iscrpljenju bojila u postupku bojadisanja (tiska). Pored toga plazma utječe i na adhezijske karakteristike, ali i čišćenje materijala bez uporabe štetnih kemikalija, bez posljedica na osnovna svojstva (u prvom redu na mehanička svojstva) tako obrađenih materijala [7].



Slika 6. Mehanizam reakcije aktivnih čestica kod hladne plazme na površinu supstrata [3]

Na sl. 6. prikazana je temeljna shema o mehanizmu međudjelovanja čestica koje nastaju kemijskim reakcijama u plazmi i supstrata koji se obrađuje. Prema kemijskim reakcijama koje nastaju, u plazmi se stvaraju razne vrste pozitivnih, negativnih i neutralnih čestica od kojih svaka ima specifično djelovanje prema supstratu, a što preko navedenih postupaka rezultira poboljšanim/novim svojstvima i karakteristikama tekstilnog proizvoda/materijala.

Plazmom se stvaraju slobodni radikali tijekom disocijacije molekula prilikom sudaranja elektrona i fotokemijskih procesa. To uzrokuje razaranje kemijskih veza u polimernoj površini vlakna koje rezultiraju stvaranjem novih kemijskih vrsta.

Djelovanje plazme na površinu vlakana i polimera rezultira stvaranjem novih funkcionalnih grupa kao što su $-OH$, $-C=O$, $-COOH$, a koje utječu na poboljšanje sposobnosti kvašenja tkanina (hidrofilni efekt), a mogu služiti i kao aktivne skupine za procese polimerizacije [3].

Osnovni princip djelovanja plazme je u uklanjanju tankog organskog sloja s površina, a što rezultira čišćenjem i/ili nagrizanjem površine polimernih materijala pri čemu dolazi do kidanja kovalentnih veza na polimernom lancu. Ovakva površinska obrada plazmom u području tekstila koristi se za npr. odškrobljavanje, te je potrebno napomenuti da prednost ima primjena atmosferske plazme [3, 4].

Polimerizacija u plazmi [9] omogućava nanošenje tankih slojeva monomera koji imaju sposobnost polimerizacije (kao što su fluorougljici, ugljikovodici, organosilikoni i dr.) na sve vrste tekstilnih supstrata. Pritom se upotrebljavaju monomerni plinovi ili pare, koji sadrži atome kao što su ugljik, silicij, sumpor u radnom plinu. U području tekstilstva primjena polimerizacije plazmom koristi se za površinsku modifikaciju u svrhu dobivanja tekstila otpornog na gorenje, antimikrobnih svojstava, a kao suha i ekološki podobna tehnologija pokazuje određene prednosti u odnosu na odgovarajuće mokre procese obrade [8,12].

2.5. Utjecaj parametara plazme na svojstva tekstilnog materijala

Za postizanje željenih učinaka i odgovarajućih modifikacija kod tekstilnog materijala prilikom obrade s plazmom, važno je poznavati parametre plazme kojom se provodi obrada materijala. Ti parametri su: radna frekvencija uređaja, vrijeme obrade, vrsta plina, protok plina, tlak (regulira se vakuum pumpom, ukoliko se radi o niskotlačnoj plazmi) i razmak između elektrode i površine supstrata. Ovisno o području radne frekvencije pri kojoj se provodi obrada, postižu se različiti učinci na supstratu, te se za obrade tekstilnih materijala najčešće primjenjuju frekvencije u području 50 - 450 kHz (tzv. područja niske frekvencije), kao i frekvencije od 13,56 MHz koje odgovaraju području radio – valova [12].

Zbog velike reaktivnosti ioniziranih čestica i radikalskih vrsta, plazma utječe i kemijski i fizikalno na površinu obrađivanog supstrata, mijenjajući time karakteristike njegove površine. Vrste reakcija između plazme i površine ovise ponajprije o vrsti radnog plina i njegovim fizikalno - kemijskim svojstvima.

Utjecaj vrste plina na učinkovitost obrade niskotemperaturnom plazmom navest će se kroz istraživanje *Kana i sur.* [10] provedeno na vunanim vlaknima i tkaninama. U istraživanju su koristili različite plinove: kisik (O_2), dušik (N_2) i smjesu plinova sastavljenu od 25% vodika (H_2) i 75% dušika (N_2). Na temelju dobivenih rezultata zaključili su da obrada svim vrstama plazme uzrokuje promjene u izgledu površine i s njom povezanih svojstava obrađivanog materijala. Veoma su zanimljive promjene fizikalno-kemijskih svojstava, što je utvrđeno na temelju ispitivanja bojadisarskih svojstava. Ispitivanje vlakana koja su obrađena atmosferskom plazmom (korona pražnjenje) te kemijske promjene koje su se utjecale na bojadisarska svojstva vune istraživali su *D. Fakin et al.* [35] 2009. godine ispitivali su promjene iscrpljenja bojila do kojih dolazi kada je površina vunene tkanina obrađena s korona plazmom. Rezultati utvrđeni XPS analizom su dokazali da se smanjuje broj ugljikovih atoma, dok se broj kisikovih i dušikovih atoma povećava, kada se koristi ionizirani zrak za modifikaciju tkanina. Također je primjećeno da je količina pozitivno nabijenih funkcionalnih grupa, pri različitim pH vrijednostima, veća kod korona plazmom obrađenih vunениh tkanina u usporedbi s neobrađenim, zbog čega su

poboljšana sorpcijska i bojadisarska svojstva. Mikroskopskom analizom utvrđene su promjene vezane uz površinu vunenog vlakna koja postaje hrapavija i izbrazdanija, što olakšava difuziju bojila u unutrašnjost vlakna. FTIR-om je analizirana površina vunenog vlakna pri čemu je utvrđeno kako vrsta plina ima značajnu ulogu na promjenu kemizma. Tako tijekom obrade dušikovom plazmom na površini vlakna nastaju NH_2 skupine, što ima utjecaj na povećanje apsorpcije bojila. S druge strane primjenom kisikove plazme dolazi do oksidacije površine što rezultira kidanjem cistinskih veza i stvaranjem cisteinske kiseline, što poboljšava hidrofilnost površine vlakna, a što također dovodi do poboljšanja sposobnosti bojadisanja. Vodik koji se nalazi u smjesi s dušikom u plazmi, ima snažan redukcijski efekt na površinu vune, što može dovesti do stvaranja slobodnih ugljikovih radikala tijekom obrade plazmom koji potom tvore C-C mrežu na površini vlakna smanjujući sposobnost apsorpcije bojila u odnosu na npr. obradu kisikom.

Do sličnih saznanja došli su i španjolski znanstvenici *Molina i sur.* [11]. koji su proučavali do kakvih promjena na vlaknima vune dolazi primjenom niskotemperaturne plazme uz primjenu različitih plinova (zrak, N_2 , vodena para i O_2) uz varijaciju frekvencije i vremena obrade.

Parametri kao što su tlak i vrijeme također imaju utjecaj na promjene fizikalno-kemijskih svojstava površine tekstilnog supstrata tijekom obrade plazmom.

U istraživanju koje su proveli *Gorjanc i sur.* [34] dokazali su da je obrada plazmom učinkovita metoda za promjenu površine tekstilnih materijala i to mjenjanjem funkcionalnih grupa na površini tekstila i morfologije vlakana. Rezultat adsorpcije metalnih nanočestica na tekstilni materijal ovisi o specifičnim kemijskim i morfološkim svojstvima vlakana. Također su dokazali da modifikacijama plazmom nije došlo do pogoršavanja mehaničkih svojstava tekstilnih materijala. Koristeći tehnologiju plazme, mogu se ostvariti nova i poboljšana svojstva tekstilnog materijala, a koja se ne mogu postići standardnim procesima. Plazma tehnologija se može koristiti i kao zamjena ili kao potpora postojećim tehnologijama, pa na taj način ima pozitivan utjecaj na ekonomski i ekološki aspekt industrijskog procesa. Upotreba plazma tehnologije omogućuje uvođenje modernog i ekološko prihvatljivog procesa modifikacije u tekstilnu industriju, te razvoj visokotehnološkog proizvoda s poboljšanim i/ili novim svojstvima.

Molekule u zraku pri atmosferskom tlaku sudaraju se frekvencijom 109 sudara u sekundi, sa srednjom udaljenošću između sudara oko 10^{-8} m (10 nm), dok pri tlaku od 0,1 mbar srednja udaljenost raste na nekoliko milimetara [3].

U skladu s tim postavkama *Poll et al.* [13] su promatrali učinak djelovanja niskotlačne plazme radne frekvencije 20 kHz na povećanje hidrofilnosti površine pamučne tkanine. Obrade niskotlačnom plazmom provedene su pri različitim tlakovima i uz različita vremena obrade. Učinkovitost plazme utvrđivali su mjerenjem hidrofilnosti obrađivane pamučne tkanine. Varirali

su i broj slojeva tkanine (do četiri sloja ukupne debljine od 1 mm) kako bi utvrdili dubinu do koje je plazma učinkovita. Utjecaj vremena obrade bitan je kod optimiranja uvjeta za obradu tekstilnog materijala. S povećanjem vremena obrade aktivni radikali plazme prodiru sve dublje u strukturu materijala povećavajući hidrofilni efekt. Zaključili su da je pri obradi niskotlačnom plazmom optimalna hidrofilnost postignuta pri tlaku od 0,6 mbar i vremenu od 700 s, čak i u unutrašnjim slojevima tekstilnog materijala.

U svom radu su *Nahed S. et al.* [36] 2010. godine, dali osvrt na primjenu novih tehnologija u bojadisanju tkanina. Bojadisanje tekstila je mokri kemijski proces koji koristi bojila, kemikalije i velike količine vode. U svom radu su obradili utjecaj novih tehnologija i to onih koje su bazirane na fizikalno-kemijskim sredstvima i to na: nanotehnologiji, elektrokemiji, bojadisanju super kritičnim ugljikovim-dioksidom, plazmi, ultrazvuku i mikrovalovima i njihov utjecaj na bojadisarska svojstva tekstilnih materijala. Dokazano je da ih nisko-temperaturna plazma pospješuje.

Reakcije između aktivnih čestica plazme i površine tekstilnog supstrata (vlakna) rezultiraju tvorbom aktivnih mjesta na vlaknu, sposobnih za vezanje novih molekula odnosno atomskih skupina. Stoga učinkovitost djelovanja plazme ovisi i o brojnim karakteristikama tekstilnog materijala. Ako je riječ o plošnoj tekstiliji (tkanine, pletiva, netkani tekstil) pritom valja imati na umu njihovu kompleksnu strukturu koju čine brojni elementi - od vrste i finoće vlakana i pređe do konstrukcijskih karakteristika plošne tekstilije, njene debljine, plošne mase, gustoće i otvorenosti teksture, poroznosti i dr. Promjene uzrokovane plazma - kemijskim reakcijama ne odvijaju se samo na vidljivoj površini već i na površini unutrašnjeg sloja tkanine koja se pri tome modificira, a što nije slučaj npr. kod obrade folija. Ustanovljeno je da prodiranje plazme u unutrašnjost obrađivanog materijala ovisi o tim brojnim parametrima tekstilne strukture te o njima ovisi npr. gubitak mase i dubina nagrizanja površine [8,10,11].

Utjecaj strukture supstrata na prodiranje aktivnih čestica u unutrašnjost vunene tkanine istraživao je *Wang* [16] primjenom *plazma jet sustava* koji radi pri atmosferskom tlaku. Kod tog plazma sustava površina obrađenog supstrata u direktnom je kontaktu s mlaznicom kroz koju izlazi plazma. Utvrđeno je da je pri obradi ravnih i neporoznih supstrata modifikacija ograničena samo na vanjsku površinu do svega nekoliko nanometara (nm) debljine. S druge strane kod obrade poroznih tkanina osim vanjske površine, a ovisno o poroznosti, plazma može prodrijeti dublje u površinski sloj i pritom izazvati intenzivnije promjene u vidu nagrizanja, tj. postižu se učinci kroz dva sloja površine. Promjene morfologije površine nakon obrade plazmom analizirane su elektronskim mikroskopom (SEM analizom), prilikom čega su utvrđena oštećenja ljuski duž vlakna (vrhovi ljuski potpuno uništeni, a ponegdje je i cijela površina ljuske uništena). To ukazuje na to da aktivne čestice plazme mogu prodrijeti u tkaninu kroz njene pore i možda

uzrokovati oštećenja u unutrašnjem dijelu tkanine, ako se ne vodi dovoljno računa o parametrima obrade (osobito vrijeme). Stoga treba naglasiti da je optimiranje procesnih parametara od velike važnosti kako bi modifikacija obiju površina prošla u kontroliranom smjeru, s ciljem postizanja optimalnih svojstava [10].

2.5.1. Modifikacija površine vunениh materijala djelovanjem plazme

Radetić i sur. [39]. su u svom preglednom radu naveli da broj istraživanja fokusiran na obradu vune plazmom u cilju smanjenja skupljanja uslijed pustenja. Obradom vune plazmom, dolazi do promjene topografije površine i kemijskog sastava površine vlakana odnosno do promjene trenja i povećanja hidrofilnosti uslijed formiranja novih polarnih grupa na površini vlakana. Iako se obradom plazmom skupljanje uslijed pustenja značajno smanjuje, za dobivanje strojno perive vune nužna je naknadna obrada polimerom, npr. na bazi izocijanata. Isto tako ovim postupkom mogu se riješiti problemi nastanka pilinga kod vunениh plošnih struktura, a što se pripisuje promjeni (smanjenju) trenja među vlaknima jer se dobiva zaglađenija površina duž osi vlakna

Tablica 1. Površinsko skupljanje vunеноg pramena prema IWTO-u [39]

Obrada	Površinsko skupljanje %
Neobrađen	69
Plazma	21
Plazma + polimer	1,3
Kloriranje/klor Hercoset	1

Kim et al. [40] su ispitivali djelovanje obrade O₂ plazmom na dimenzijska i površinska svojstva vunениh tkanina u kombinaciji s naknadnom obradom sa silikonskim polimerima. Predobrada je provedena u plazma sustavu frekvencije 13,56 MHz, tlaka 1 mbar, s 99,9% čistim O₂, protoka 50 cm³/min, pri različitim razinama snage (50, 100 i 150 W) uz vrijeme obrade od 1 min. Po završetku predobrade uzorci su impregnirani s dvije vrste silikonskih polimera. Na temelju analize rezultata došli su do zaključaka da predobrada plazmom (efekt djelovanja plazme ograničen je na površinski sloj dubine od 1 do 10 μm) u kombinaciji sa silikonskim polimerima rezultira određenim zaglađivanjem ljuskave površine (silikonski film) što se odražava i na dimenzijsku stabilnost vunениh tkanina, manju sklonost pustenju te na manju sklonost gužvanju (kut oporavka se povećava). Međutim, krutost savijanja se povećava i nakon provedenih obrada, a što autor tumači čvršćim povezivanjem između vlakana unutar pređe, a i pređa međusobno, čime se ograničava pokretanje vlakno-vlakno i povećava krutost tkanine.

Ispitivanjem mehaničkih svojstava utvrđeno je da dolazi do smanjenja otpornosti na daljnje trganje uzoraka obrađenih plazmom, koje se potom povećava nakon obrade silikonskim polimerima, a što autori tumače stvaranjem elastične silikonske mreže na površini vlakna. Prekidna sila se ne mijenja značajno (vrlo malo se smanjuje).

Sun i Stylios [32] zaključuju da plazma utječe kod vunениh materijala na kontaktni kut, kvašenje, i bojadisarska svojstva te da je došlo do poboljšanja hidrofilnih i bojadisarskih svojstava i to za otprilike 50%.

Obrada plazmom se pokazala učinkovitom u pripremi vunениh tkanina i pletiva za tiskanje, kako se već nakon kratkog vremena obrade plazmom značajno povećava intezitet obojenja uslijed povećane sposobnosti kvašenja i pojačanog bubrenja vlakana [33].

Glavni cilj istraživanja koje su proveli *L. Bautista et al.* [37] 2006 godine je bio razviti ekološki prihvatljivo, prirodno bojilo i završnu obradu u svrhu postizanja antibakterijskih svojstava vune. Prirodnim antibakterijskim bojilima, bojadisana su neobrađena vunena tkanina i vunena tkanina obrađena s niskotlačnom kisikovom plazmom. Primjetili su da tkanine obrađene plazmom imaju bolje iscrpljenje kod svih upotrebljenih antibakterijskih bojila. Također su primjetili i da su antibakterijska svojstva bolja kod tkanina koja nisu bila obrađena plazmom. Vjerojatni razlog tome je povećano prodiranje bojila u vlakno nakon obrade plazmom, dok je kod neobrađenih vlakana prisutno bojilo u površinskom sloju. Također, slobodni radikali koji se formiraju na površini vune zbog obrade plazmom mogu modificirati funkcionalne grupe na strukturi bojila, te time smanjiti antibakterijsku aktivnost.

2.5.2. Specifičnosti obrade, prednosti i nedostaci utjecaja plazme na površinu vune

Djelovanje plazme na površinu vunениh materijala ima pozitivan učinak na bojadisanje. Obradom vunene tkanine nisko-temperaturnom plazmom pri niskom tlaku (vakuum) mijenjaju se parametri procesa bojadisanja, temperatura i vrijeme bojadisanja, pri čemu se zadržavaju pozitivna svojstva obojadisane tkanine. Obrada vunениh tkanina s niskotemperaturnom plazmom dokazuje da ju je moguće implementirati u proces bojadisanja kroz ekonomski i ekološki aspekt. U tom smislu primjećeno je da se bojadisanje provodi pri temperaturi od 85 °C, a dobiveno iscrpljene bojila je jednako unatoč nižoj temperaturi procesa bojadisanja, koja kod tradicionalnog bojadisanja iznosi 98 °C. Obje obrade i vakumskom i atmosferskom plazmom povećala su kinetiku obojenja, a da pri tome nisu utjecala na termodinamičku ravnotežu. Utjecaj niskotemperaturne plazme uz kisik utječe na skupljanje i bojadisanje vunениh tkanina. Nakon obrade, vunene tkanine pokazuju povećanu hidrofilnost i poboljšano bojadisanje do čak 50% [7, 18, 32]. Također se ispitivao stupanj promjene mehaničkih karakteristika pri malom naprezanju kao šta je kompresija, savijanje, trganje i to uspoređujući neobrađenu tkaninu i tkaninu

obrađenu plazmom uz kisik kao radni plin. Iscrpljenje bojila na vuni koja je obrađena plazmom, bojadisano je 50 minuta, jednako je kao i na vuni koja je bojadisana bez predobrade plazmom u vremenu od 90 minuta. Kao što je već i rečeno različiti plinovi pri obradi vunenog materijala plazmom, se mogu upotrebljavati u različite svrhe. Argon, helij i neon kao plinovi se upotrebljavaju kada se želi aktivirati površina i ukloniti hidrofobni sloj na površini vune što rezultira povećanjem dubine obojenja. Ukoliko se koristi zrak kao plin za modifikaciju površine vune povećava se sposobnost bojadisanja i kvašenja. Postižemo li modifikaciju površinu vune sa vodenom parom povećava nam se hidrofilnost površine. Za modifikaciju i aktivaciju površine vune možemo koristiti i plinove CO_2 , N_2O , NH_3 i SO_2 , čime se povećava hidrofilnost (sposobnost kvašenja) i bojadisanje. [3,18].

Rezultati studije koju su vodili *Zuchairah i sur.* [17] 1997. godine, pokazali su da se postotak smanjenja skupljanja nakon obrade vune atmosferskom plazme tinjanjem može značajno povećati primjenom različitih polimernih sustava (Basolan SW, Basolan MW, Polymer G, Polymer PL) koji su naneseni na obrađeni uzorak vune radi poboljšanja otpornosti na skupljanje. Rezultati su pokazali da se otpornost na skupljanje mijenja ovisno o parametrima obrade plazmom i vrsti polimernog sustava. Najbolji rezultati su dobiveni kod sustava Polymer G, Polymer PL, čak i pri vrlo kratkom vremenu predobrade od 2 minute. Uočeno je da je gubitak mase tijekom pranja značajno smanjen za sve tkanine obrađene polimerima i plazmom. Međutim, pozitivan učinak nije postignut ispitivanjem otpornosti materijala na daljnje trganje i opis odn. nisu dobiveni jednoznačni rezultati nakon obrada polimerima. Isto tako ispitivanjem kuteva oporavka pokazalo se da duže vrijeme obrade kisikovom plazmom utječe na njihovo smanjenje bez značajnih utjecaja ni nakon obrade polimerima.

U znanstvenom radu koju su *Canal i sur.* [20] 2007. godine objavili, ispitivan je utjecaj niskotemperaturne plazme i naknadne obrade sa ugljikovodikovim spojevima različite duljine lanca (6, 10 i 16 ugljikovih atoma). Analizirajući dobivene rezultate dokazali su da neobrađena vuna (plazmom) ni nakon obrade ugljikovodicima ne daje razlike u kvašenju ili skupljanju materijala, a što se pripisuje velikom utjecaju hidrofobnog sloja na površini vlakna. S druge strane, predobradom plazmom djelomično je oksidiran i uklonjen taj hidrofobni sloj što potvrđuju poboljšana hidrofilna svojstva površine vlakana, koja se produžuje nakon naknadne obrade ugljikovodicima veće dužine lanca. Isti trend prati i otpornost na skupljanje. Pritom su ispitivali svojstva: kvašenje, kontaktni kut, otpornost na skupljanje, što dovodi kvašenje i otpornost na skupljanje u korelaciju. Ispitivanja opipa tkanina pokazuju i poboljšanje mekoće.

Budući da površinske karakteristike tkanine imaju ključnu ulogu u kvaliteti bojadisanja, kvašenja i propusnosti, što u konačnici utječe i na cijenu tih procesa, 2009. godine su *A. Ceria i sur.* [21] ispitivali promjene svojstava bojadisanja vune uspoređujući razlike između vune obrađene

plazmom s niskim tlakom i s atmosferskom plazmom pri niskim temperaturama. Otkrili su da primjenom plazme pri niskoj temperaturi mogu mijenjati svojstva bojadisanja, te time i utjecati na ekonomičnost i ekološku prihvatljivost bojadisanja neovisno da li je obrada provedena s plazmom pri niskom tlaku ili pri atmosferskom tlaku. Studija je pokazala da obrada tkanine plazmom pri niskom tlaku može utjecati na promjenu svojstava bojadisanja s obzirom na temperaturu bojadisanja (bojadisanje je moguće pri nižoj temperaturi), vrijeme bojadisanja (skraćeno je potrebno vrijeme bojadisanja) i stupanj iscrpljenje bojila iz kupelji.

Binias et al. [22] su dokazali veliki utjecaj na promjenu svojstava vune nakon obrade plazmom pri niskoj temperaturi. Uočili su da plazma pri niskoj temperaturi uništava ultra tanke hidroforne slojeve na zaštićenoj površini vlakna, dok se ne oštećuje unutarnja struktura keratina. Uklanjanje zaštitnog sloja dovodi do povećanja sorpcije vlage i bojila, te poboljšanja kvašenja vunenog materijala. Takva svojstva tkanine su poželjna jer poboljšavaju udobnost nošenja.

Kan et al. [23] su također dokazali u svojem istraživanju utjecaja plazme pri niskoj temperaturi na promjene površinskih svojstava vune tako što dolazi do promjene hidrofilnosti vlakana vune. Oni su u svom istraživanju koristili plazmu s različitim plinovima kao što su: kisik, dušik i smjesa plinova (25% vodika i 75% dušika). Dokazano je da se kemijska struktura vunenog vlakna razlikuje ovisno o primjenjenoj plazmi što utječe na hidrofilnost vunenog vlakna.

Također su *Kan i Yuen* [19] 2006. godine objavili rezultate utjecaja niskotemperaturne plazme na svojstva vunene tkanine, tako što su je obrađivali s nepolimerizirajućim plinom (kisikom). U ovom istraživanju su proučavali toplinska svojstva, propusnost zraka vunene tkanine i mehanička svojstva materijala pri malim napetostima primjenom KES sustava. Dokazali su da se ispitivana svojstva – čvrstoće, savijanja, smicanja, kompresije i površinske karakteristike mijenjaju nakon obrade plazmom. Glavni razlog ovakvih promjena se upravo nalazi u djelovanju sile trenja izazvanih plazmom između vlakana i između pređa. Smanjuje se propusnost zraka, povećanjem debljine tkanine i promjene morfologije površine. Poboljšanje toplinskih svojstava je u skladu s dobivenim rezultatima pri čemu doprinos stvara zrak uhvaćen u pore između vlakana i pređa, a što u konačnici utječe na promjene konačnih uporabnih svojstava vune.

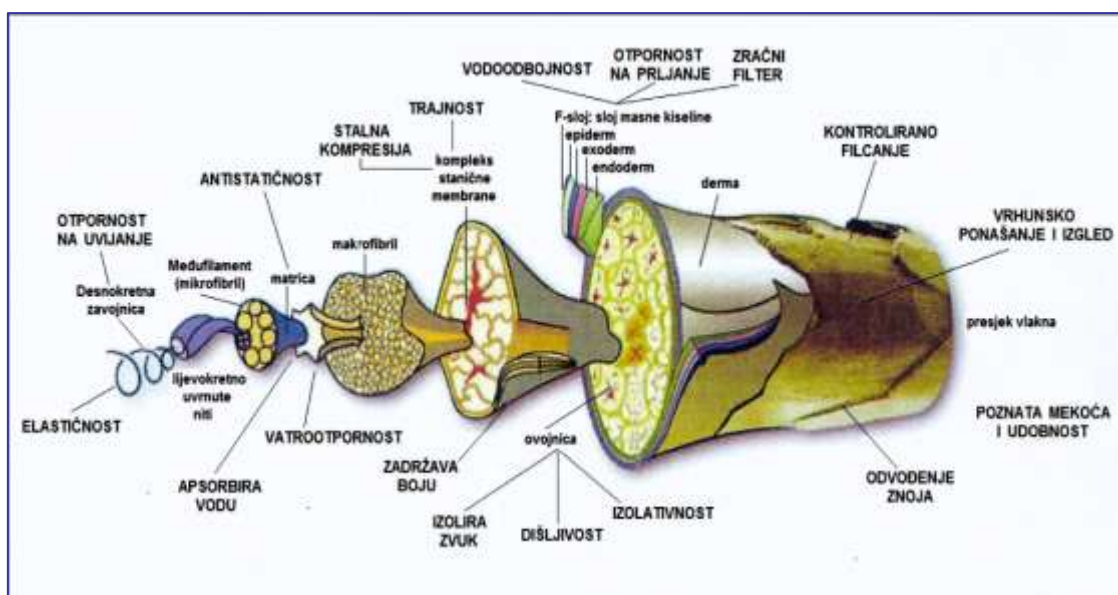
2.6. Vuna - prirodno proteinsko (keratinsko) vlakno

Vuna - prirodno tekstilno proteinsko vlakno koje se dobiva iz runa različitih vrsta ovaca. Najkvalitetnija i neoštećena vlakna, s nazivom *runska vuna*, dobivaju se striženjem ovaca, a manji dio vune dobiva se skidanjem s kože uginulih ovaca; takva je vuna djelomice oštećena i manje kvalitetna od runske, a naziva se *tabačka vuna*. Ostrižena ili skinuta *sirova vuna* osim vlakana sadrži i nečistoće (znoj, masnoće, dijelovi biljaka, zemlja i dr.), za koje je uvriježen zajednički naziv *sijera*. Količina čiste vune koja se dobije nakon uklanjanja nečistoća pranjem,

iskazana u odnosu na masu sirove vune, naziva se *randman* ili *iskorištenje vune* i važan je element u kupoprodajnim odnosima na tržištu vune. U tekstilnoj industriji prerađuje se i vuneni *regenerat*, tj. vuna dobivena trganjem i razvlaknjivanjem rabljenih vunениh proizvoda (krpa).

Vuna je vlakno građeno od bjelančevine keratina. Nadmolekularna struktura vrlo je složena, a i morfološka obilježja vlakna su specifična. Vanjska površina vlakna prekrivena je ljuskama, što je glavni razlog sklonosti vune neželjenomu pustenju. Oblik ljusaka i način njihova prekrivanja površine vlakna, a time i sklonost pustenju, može se znatno razlikovati, ovisno o finoći vlakna i pasmini ovce od koje vlakna potječu, iz čega proizlazi i razlika između fine i grube vune. Unutrašnjost vlakna sastoji se od vretenastih stanica koje tvore osnovnu vunenu supstanciju *korteks*; gruba vlakna u središtu mogu imati šupljinu, tzv. *srž* ili *medulu*.

Vunena su vlakna najčešće blijedo žućkaste boje, a samo neke pasmine ovaca daju sivu, crnu i smeđu vunu. Vlakna su više ili manje kovrčava i sjajna, što ovisi o pasmini i o finoći vlakna; fina je vuna zagasito sjajna, dok je sjaj grube vune nešto blještaviji. Duljina vlakna većinom je 5 do 15 cm, premda može biti i veća (do 38 cm), a i manja (do 3,5 cm), a debljina (promjer) vlakna od 12 µm kod vrlo finih do 70 µm kod vrlo grubih vlakana. U usporedbi s mnogim drugim tekstilnim vlaknima, čvrstoća vune je mala, pa se od nje proizvode nešto grublje pređe, kako bi se osigurala potrebna otpornost vunениh proizvoda na opterećenja tijekom uporabe. Međutim, vunena su vlakna razmjerno elastična i prije prekida se znatno produlje (30% do 60%). Zbog toga vunena odjeća nije sklona gužvanju, odn. eventualni nabori u ovješanom se stanju tijekom vremena smanje ili nestaju. Vuna se posebno ističe svojim toplinskim svojstvima, zahvaljujući kojima vuneni proizvodi imaju izvrsnu moć utopljivanja, ali i zaštite tijela od prevelike vanjske vrućine (stoga npr. beduini tradicionalno nose vunenu odjeću). Vuneno vlakno može u normalnim okolnostima iz okoline apsorbirati 13 do 16% vlage (u odnosu na masu suhoga vlakna), što osigurava udobnost vunениh proizvoda. U vodi ili drugoj tekućini vlakno bubri, često i nepovratno, a ako je tekućina alkalna (npr. sapunica kod pranja), dolazi do pustenja. Zbog ljuskave površine i bubrenja, vlakna se pritom međusobno zapetljaju i zbiju, a proizvod se zgusne, skupi i deformira. Zbog toga se ne preporučuje pranje vunениh proizvoda (os. ne u perilici), nego kemijsko čišćenje. Ipak, posebnim procesima obradbe (oplemenjivanja) može se smanjiti osjetljivost na pranje, a takvi vuneni proizvodi najčešće su označeni posebnom oznakom kvalitete. Općenito uzevši, vuna je vrlo osjetljiva na lužine, a znatno manje na djelovanje kiselina. Osim toga, osjetljiva je na mikroorganizme i moljce [24-26].



Slika 7. Vuneno vlakno – morfologija vlakna [12]

2.6.1. Morfološka struktura vune

Vuneno vlakno je sastavljeno od 3 osnovna tipa stanica [25,26]:

- stanica koje izgrađuju *kutikulu* (*lat. Cuticula* - pokožica),
- stanica koje izgrađuju *korteks* (*lat. Cortex* - koru) i
- stanice koje izgrađuju *medulu* (*lat. Medulla* - srž).

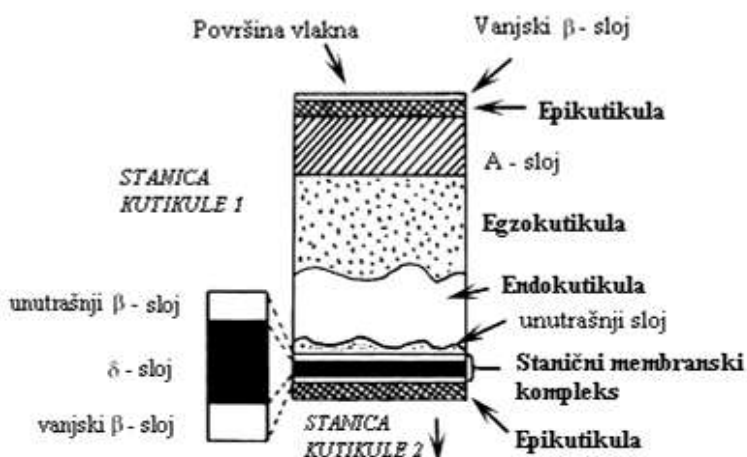
Kutikula ili pokožica

Kutikula predstavlja vanjski površinski sloj vlakna vune sastavljen od pločastih stanica - ljuski, koje se obostrano preklapaju po cijeloj površini vlakna. Pritom su vrhovi ljuski usmjereni prema vrhu vlakna.

Svaka stanica kutikule slojevito je formirana od četiri sloja:

- *epikutikule* (10 - 65 nm), tvrdog vanjskog ljuskastog sloja izgrađenog od lipida i proteina,
- *egzokutikule* (40 - 400 nm), sloja bogata sumporom, s velikim brojem disulfidnih mostova, otpornog na vanjske utjecaje i kemikalije,
- *mezokutikule*, mekanijeg sloja, s manjim brojem disulfidnih mostova,
- *endokutikule* (30 - 300 nm), sloja siromašnog sumporom.

Između stanica kutikule nalaze se stanice kompleksa stanične membrane, debljine oko 25-28 nm (zauzima oko 6% strukture korteksa), koji može obuhvaćati ostatke stanične membrane i ostatke stanične jezgre, kao što je prikazano na sl. 8. [25,26].



Slika 8. Shematski prikaz komponenti stanica kutikule keratinskih vlakana [26].

Korteks ili kora

Korteks je unutrašnji dio vlakna i čini osnovnu masu vlakna vune. Smješten je ispod kutikule i sastavljen je od zbijenih svežnjeva vretenastih stanica čija je duljina od 80 do 100 μm , a širina 3-6 μm . S obzirom na kemijski sastav i gustoću pakovanja mikrofibrila, stanice korteksa nisu jednako izgrađene.

Pritom se razlikuju dvije osnovne vrste stanica korteksa: para-korteks (p-korteks) i orto-korteks (o-korteks), a ponekad korteks sadrži i stanice mezo-korteksa. Para-korteks se sastoji od acidofilnih stanica koje imaju veću količinu aminokiselinskih ostataka koji sadrže sumpor, sposobnih da tvore disulfidne veze, stvarajući pritom umreženu strukturu u proteinu. Iz toga razloga stanice para-korteksa su zbijenije i stabilnije strukture zbog čega je prodor molekula bojila, vode, kemikalija i enzima koje se koriste u procesima obrade vune znatno teži nego u orto-korteksu. S druge strane orto-korteks se sastoji od bazofilnih stanica koje imaju manji broj aminokiselinskih ostataka koji sadrže sumpor, što znači i manje disulfidnih veza. To je razlog da su stanice ortokorteksa manje stabilne strukture i osjetljivije na prodiranje molekula bojila, vode te kemikalija. Stanice korteksa međusobno su povezane s interfilamentnom tvari, poznatijom pod nazivom matriks.

Stanice orto i para-korteksa mogu biti različito grupirane i raspoređene gledajući po presjeku vlakna, iz čega proizlazi različita kovrčavost vunениh vlakana. Npr. u jako kovrčavoj finoj merino vuni stanice orto-korteksa raspoređene su na vanjskoj zakrivljenoj strani luka kovrče [33,36,43], iz čega proizlazi intenzivna kovrčavost vlakna.

Grublja, manje kovrčava vlakna vune imaju stanice orto- i para-korteksa radijalno razdijeljene, te su u većoj mjeri prisutne stanice mezo-korteksa, nego što je to slučaj kod finih vuna, što se povezuje s njihovom slabijom kovrčavosti. Stanični membranski kompleks debljine oko 25 nm

zadržava stanice korteksa zajedno. Svaka stanica korteksa građena je elemenata nitastog oblika makrofibrila promjera (debljine) 50 do 200 nm, između kojih za vrijeme procesa keratinizacije nastaje i trajno zaostaje dio stanice poznat kao - intermakrofibrilarni materijal [33].

Makrofibrile izgrađuju još finiji nitasti elementi mikrofibrili koji su veličine od 7 do 11 nm, a između njih nalazi se matriks amorfni protein umrežene gumaste građe, koji je za razliku od mikrofibrila bogat sumporom. U izgradnji mikrofibrila u vuni i dlakama sudjeluje 10 keratinskih molekula, čija se molekularna masa kreće između 40-60 tisuća [26,28].

Medula ili srž

Medula je naziv za središnji dio prisutan kod pojedinih grubljih vlakana. Varira po morfološkoj strukturi i tipu vune. Ne postoji kod finih vuna, a kod grubih vuna prema A. B. Wildmannu [33]. može biti u kontinuiranom obliku (jednostavne ili tipa "rešetki-saća") gdje je medularna tvar zastupljena duž cijelog vlakna ili diskontinuirana oblika (isprekidane, fragmentirane ili tipa "ljestvi") gdje je medularna tvar mjestimično i neujednačeno zastupljena duž vlakna. Djelomično je ispunjena amorfnom tvari s odumrlim poliedarskim stanicama, vrlo teško topivim i otpornim na kemikalije, u čijoj se strukturi nalaze zrakom ispunjene šupljine. Medula je prisutna samo kod grubih vlakana vune i ima značajnu ulogu kod određivanja stvarne gustoće vlakna. Medulirana vlakna su nepoželjna u izradi finih vunениh materijala, pa se najčešće koriste u izradi tekstila za tehničke svrhe. Karakteristike meduliranih vlakana su da se tijekom bojadisanja dobivaju svjetlije nijanse, daju voluminoznost pređama, ali isto tako imaju veću otpornost na savijanje i sabijanje [26,30].

2.6.2. Primjena vune

Vuna je vrlo cijenjena i razmjerno skupa tekstilna sirovina, prikladna za izradbu tople odjeće. Fina vuna prerađuje se uglavnom u češljanu, a gruba u grebenanu pređu. Od češljane pređe izrađuju se vrlo kvalitetne fine tkanine za lagane suknje, kostime, odijela i ogrtače (npr. žoržet, lister, gabarden), a od grebenane pređe izrađuju se grublje tkanine (npr. tvid, velur, flanel, sukno, loden, krombi i dr.), koje se rabe za izradbu toplije odjeće. Od grublje vune izrađuje se i gornja pletena odjeća (veste, puloveri, kape, rukavice i dr.). Vuna je vrlo cijenjena sirovina i za izradbu pokrivača i kućanskoga tekstila, a os. prostirača – od visokokvalitetnih orijentalnih ćilima ručne izradbe preko industrijski rađenih prostirača mekane i elastične vlasaste površine do jednostavnih, ručno tkanih ćilima od grube domaće vune. Sklonost pustenju vunениh vlakana iskorištava se za dobivanje pusta, kompaktnoga materijala za izradbu šešira. Vuna se često miješa i s drugim vlaknima u omjerima u kojima se bitno ne umanjuje kvaliteta proizvoda, a

cijena mu se time smanjuje. Vuneni se proizvodi primjenom odgovarajućih fizikalno-kem. postupaka mogu trajno stabilizirati (fiksirati) u željenom obliku (npr. nabori na hlačama i suknjama) [26]. Kvalitetni tekstilni proizvodi od vune i mješavina vune s drugim vlaknima mogu se označiti međunarodnim pravim znakovima kvalitete za vunu, sl. 9.



Slika 9. Pravi znakovi kvalitete vune; a – čista runska vuna; b – mješavina s runskom vunom [41]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak i plan rada

U okviru ovog rada, potrebno je provesti obrade uzoraka komercijalnih vunenog materijala (dobavljenog od domaćeg proizvođača tt. Varteks) primjenom nisko-tlačne plazme. Uzorci će se izložiti djelovanju plazme uz kisik kao radni plin i optimirati procesni parametri plazme za postizanje aktivacije površine i uklanjanja hidrofobnog sloja sa vunениh vlakana.

Cilj je provesti i optimirati predobrade primjenom kisikove plazme uz obrade metalnim solima ($KAl(SO_4)_2$ i $AgNO_3$) koje će poboljšati iscrpljenje i vezanje prirodnog bojila (C.I. Natural Yellow 7), ekstrahiranog iz kore ploda biljke Nara.

Varirat će se parametri plazme: snage od 300W i 500W, u vremenskim intervalima od 30“, 1, 2 i 5 minuta obrade, protoka plina u rasponu od 70-80% i tlaka od 0,3 mbar-a.

Ispitivanje utjecaja kisikove plazme na svojstva vunene tkanine ispitivat će se prije i nakon obrada, a provest će se primjenom normiranih metoda i odgovarajuće mjerne tehnike za ispitivanje. Utjecaj plazme na morfologiju površine vlakana utvrdit će se primjenom pretražne elektronske mikroskopije pri čemu će se načiniti mikroskopske slike vlakana uz povećanje 4000x i/ili 7000x.

Utjecaj plazme na sorpcijska svojstva ispitat će se primjenom vertikalnog testa, dok će se utjecaj obrade kisikovom plazmom na mehanička svojstva pređa provesti se mjerenjem prekidne sile i prekidnog istezanja primjenom dinamometra TensoLab 3000, a kut krutosti primjenom standardizirane metode ispitivanja pod kutem od 41,5°.

Sva ispitivanja provest će se na kondicioniranim uzorcima u uvjetima SAI atmosfere, radi usporedbe ispitivanih svojstava i donošenja zaključaka o utjecaju parametara snage i vremena plazme na modifikacije svojstava vune i poboljšanja svojstava kvašenja i bojadisanja, pritom bez narušavanja mehaničkih svojstava vunenog materijala.

Po završetku predobrada plazmom odabrat će se optimalni uvjeti radi provedbe postupka bojadisanja prirodnim bojilom C.I. – Natural Yellow 7.

3.2. Karakterizacija uzoraka za ispitivanje

Istraživanja su provedena na uzorku vunene tkanine dobivene iz tt. Varteks d.d., Varaždin, čije su osnovne karakteristike navedene u tab. 2. Prema specifikaciji proizvođača osnova je izrađena od vunene siro pređe (dvonitna) "Silbersee", a potka od vunene predene pređe "Vunes".

Sirova vunena tkanina u industrijskim uvjetima prošla je sljedeće faze predobrade:

1. kontinuirano pranje s neionogenim sredstvom za pranje, pH 8,5-8
2. kontinuirano ispiranje do pH 6,5-6,7
3. mokro dekatiranje, kupelj 80 °C, temperature bubnja 90 °C
4. sušenje na 80 °C
5. šišanje – obostrano
6. završno dekatiranje.

Prema specifikaciji vunena tkanina je izrađena od 100% čiste runske vune, australskog vunenog češljanca klase finoće (prema ASTM klasifikaciji) od 64s, srednjeg promjera vlakana vune 21,4 µm.

Tablica 2. Osnovne karakteristike vunene tkanine dobivene od proizvođača

Svojstvo/ Uzorak	Gustoća niti o, p/ cm	Plošna masa/ g/m ²	Finoća pređe o, p / tex	Vrsta pređe o/p	Broj uvoja o, p/ m	Promjer vlakana o, p/ µm	Duljina vlakana o, p/ mm
100% Vunena tkanina	20,9/24,0	140	15,5x2/25	Siro pređa*/ jednonitna	677/581	21,4	67,3

*Siro pređa je naziv pređe kod koje su procesi predenja i končanja provedeni istovremeno te se teško odvija i teško je uočiti da se radi o dvonitnoj pređi, pri čemu finoća takve pređe odgovara finoći jednonitne predene pređe.

3.3. Plazma uređaj pri niskom tlaku

Za provođenje obrade koristili smo niskotlačni plazma uređaj tip Nano LF-40 kHz (Diener Elektronik, sl. 10.). Uređaj ima niskofrekventni generator radne snage 1000 W, protok plina do maksimalno 400 cm³/min, raspon tlaka od 0,1 mbar do 10 mbar. Ovisno o vrsti tekstilnog materijala, modifikacijama i učincima koji se žele postići, vrijeme obrade je podesivo. Uređaj je smješten u *Laboratoriju za obradu plazmom*, Zavoda za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila, pri Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu.



Slika 10. Niskotlačni plazma uređaj, tt. Diener

Plazma sustav se sastoji od nekoliko jedinica koje su povezane:

- Generator niske frekvencije 40kHz, snage podesive do 1000W, s automatskim prilagođavanjem impedancije, također ima i sigurnosnu sklopku.
- Vakumska pumpa tip D&B (Leybold) sadrži elektromagnetski ventil koji onemogućava ulazak para ulja u vakuum komoru. Pumpa može funkcionirati uz upotrebu kisika i argona, ali i druge nekorozivne plinove.
- Najveći dio uređaja je vakumska komora volumena 24 litre, dimenzija 267x420 mm, od nehrđajućeg čelika i staklenim vratima. U centralnom dijelu uređaja tj. komore nalazi se elektroda i četiri nosača za istovremenu obradu uzoraka. Sa zadnje strane uređaja nalaze se dva otvora za dovod plina, čiji protok kontroliraju igličasti ventili, napravljeni od mesinga. Protok plina se podešava s ventilom na željenu od 0 – 400 cm³/min. Uređaj ima i sigurnosne sklopke komore i vrata, te pirani senzor. Također uređaj ima i otvor za odvođenje plinova i ventilaciju komore.
- Boce punjene radnim plinom za stvaranje plazme, nalaze se u zasebnoj prostoriji i pod tlakom su od 200 bara, te imaju klasični redukcijski ventil, koji omogućuje redukciju na 2 bara.

3.3.1. Optimiranje parametara obrade vune plazmom

Uzorke vunениh tkanina smo podvrgnuli djelovanju kisikove plazme sa svrhom:

- 1) Utvrđivanje promjena na razini mikromorfologije površine i relevantnih tekstilnih svojstava uvjetovanih obradom plazmom variranjem parametara - vremena obrade i radne snage, sa svrhom povećanja reaktivnosti i hidrofilnosti površine vlakna.

- 2) Optimirati parametre predobrade kisikovom plazmom u definiranim uvjetima radi poboljšanja kvasivosti, vezanja metalnih soli i bojadisanja vune uz što viši stupanj iscrpljenja prirodnog bojila iz kore ploda biljke Nara.

Za istraživanje u okviru ovog rada smo koristili kisik kao plin za plazmu. Prije same obrade uzorci su sušeni na temperaturi 70 °C, 24 sata, kako bi uklonili što je više moguće vlage i time ubrzali postizanje vakuuma odnosno područja potrebnog - dovoljno niskog tlaka. S obzirom da nam radna komora ima četiri identična nosača uzoraka, to nam omogućava istovremenu obradu većeg broja uzoraka i time usporedivost rezultata za paralelne obrade.

Karakteristike uređaja i prethodna pripremna ispitivanja, definirala su uvjete obrade ispitivanih uzoraka:

- Tlak: 0,32 mbara
- Snaga: 300 W i 500 W
- Protok plina: 70 – 80 %
- Vrijeme obrade: 30“, 1, 2 i 5 minuta
- Radna frekvencija: 40 kHz
- Radni plin: kisik
- Dimenzija uzoraka: 350 x 50 mm.

Ručno su podešavani procesni parametri. Vakuum komoru je nakon svake obrade trebalo ventilirati i to zrakom u vremenu 10 do 15 sekundi. Vrlo teško je ili nemoguće postići konstantnu vrijednost protoka plina i radnog tlaka tijekom istog procesa, pa se protok plina stalno održava konstantnim, uz određeno variranje područja radnog tlaka, dok se ne postigne skoro konstantna vrijednost.

3.4. Primijenjene metode ispitivanja postignutih modifikacija

Da bi se ispitao utjecaj kisikove plazme pri niskom tlaku na modifikacije svojstava vunениh materijala ispitane su morfološke karakteristike površine vunenog vlakna, sorpcijska i mehanička svojstva tkanina prije i nakon obrada. Analiza morfologije površine ispitana je na razini mikromorfologije primjenom skenirajuće pretražne mikroskopije. Sorpcijska svojstva ispitana su primjenom vertikalnog testa nadiranja vodenog stupca, a od mehaničkih svojstava ispitana je prekidna sila i prekidno istezanje, te kut krutosti. Bojadisanje je provedeno prirodnim bojilima iz kore ploda biljke Nara, na uzorcima koji su predobrađeni i metalnim solima

Sva ispitivanja provedena su paralelno na neobrađenim i obrađenim uzorcima tkanina, primjenom pouzdanih i odgovarajućih mjernih instrumenata i uređaja, u uvjetima SAI atmosfere.

3.4.1. Analiza mikromorfologije površine vunениh vlakana primjenom SEM mikroskopije

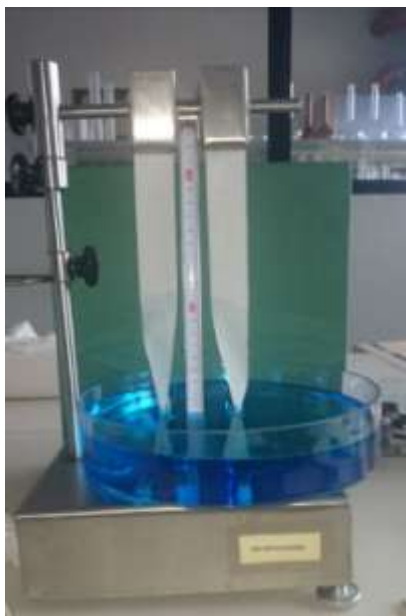
Za ispitivanje karakteristika površine i promjena nakon provedenih obrada na uzorcima vunene tkanine primijenjen je pretražni elektronski mikroskop Tescan MIRA \LMU (sl. 11). Kako su tekstilni materijali slabi vodiči električnog naboja, potrebno ih je pripremiti s tankim slojem električkih vodljivih metala, tj. uzorci se obrađuju u specijalnom neparivaču u kojem se nalazi inertni plin (argon) koji se ionizira pomoću anode. Uzorci vune za mikroskopiranje postavljeni na metalni nosač su pareni zlatom u vremenu od 20 minuta. Što je bolja priprema uzorka, bolja je i kvaliteta slike.



Slika 11. SEM mikroskop Tescan, MIRA \LMU, na Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju, TTF-a (uz dopuštenje Z. Kovačević)

3.4.2. Mjerenje sorpcijskih svojstava vunenog materijala primjenom Vertikalnog testa

Za provedbu ispitivanja potrebno je pripremiti po pet (5) epruveta u smjeru osnove i smjeru potke, dimenzija 250x25 mm. Prije ispitivanja hidrofilnosti, uzorke je potrebno kondicionirati u uvjetima standardne atmosfere za ispitivanje. Da bi se utvrdila brzina nadiranja vode po uzorku u vertikalnom položaju, epruveta u obliku trake se postavi u vertikalni položaj i donjim dijelom uroni u vodu na dubini 15 mm, pri čemu se nul-točka mjerne skale podesi u ravninu s površinom tekućine (sl.12.). Visina nadiranja vode (fronta) u mm, mjeri se nakon 30 s, 1 min, 1,5 min, 2 min, 4 min, i svake sljedeće minute, zaključno sa završnom visinom nadiranja vodenog stupca. Razina fronte i vrijeme u kojem je postignuta, pokazatelji su hidrofilnosti materijala.



Slika 12. Aparatura za ispitivanje vertikalnog testa, prema normi ISO 9073-6:2000

3.4.3. Ispitivanje dijela mehaničkih svojstava vune djelovanjem vlačne sile

3.4.3.1. Ispitivanje prekidne sile i prekidnog istezanja metodom trake

Određivanja otpornosti uzoraka vune na djelovanje vlačne sile ispitivana je metodom trake, prema normi HRN EN ISO 13934-1:2008 primjenom dinamometra Tensolab 3000, tt. Mesdan (sl.13.), u uvjetima standardne atmosfere za ispitivanje.

Kao rezultat ispitivanja daje se

- prekidna sila F_p [N],
- prekidno istezanje ε [%],
- statistički pokazatelji varijabilnosti.

Duljina ispitivane epruvete iznosi 350x50 mm, a po uzorku je potrebno načiniti po 5 mjerenja u smjeru osnove i potke, uz predopterećenje koje iznosi 2N odn. ovisno je o plošnoj masi, razmaka između stezaljki odn. mjerne duljine od 200 mm i brzine istezanja 100 mm/min.



Slika 13. Tensolab 3000, tt. Mesdan

3.4.3.2. Ispitivanje krutosti savijanja vunene tkanine

Ispitivanje krutosti vunene tkanine važno je svojstvo koje ocjenjuje uporabnost takvih materijala.

Provedeno je prema normi HRN EN ISO 9073-7:2003 (sl.14.), uz definirane uvjete ispitivanja:

- kondicionirani uzorak
- veličina epruvete 250x50 mm
- 6 paralelnih mjerenja po osnovi i potki
- epruveta se izvlači dok se ne postigne takva duljina kod koje se epruveta usljed vlastite težine savija za kut od $41,5^\circ$ (sl.14.)

Mjerena veličina:

- duljina izvučenog dijela epruvete; l_i [mm] pri kutu od $41,5^\circ$
- savojna duljina; l_s [cm] se izračunava prema izrazu:

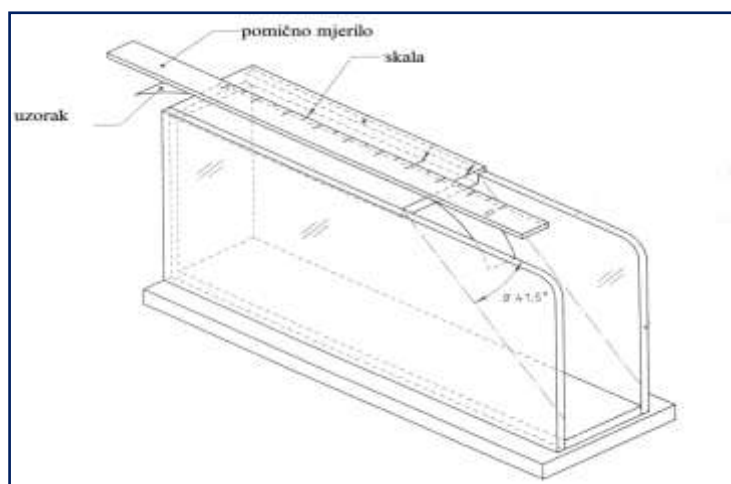
$$L_s = l_i / 2 \quad (1)$$

- krutost savijanja S [cNcm²] - izračunava se prema izrazu:

$$S = F_l \cdot l_s^3 \quad (2)$$

F_l - sila savijanja [cN/cm]

l_s - savojna duljina [cm]



Slika 14. Shema naprave za ispitivanje savojne duljine tkanina

3.4.4. Ispitivanje dijela fizikalnih svojstva vunene tkanine

Debljina tkanine - prema normi HRN EN ISO 5048:2003 debljina plošnog proizvoda definira se kao razmak između dvije metalne ravne paralelne ploče razdvojene tkaninom koja se nalazi pod definiranim pritiskom i površinom pritiskivača. Mjerenje se provodi pomoću debljinomjera koji se sastoji od podloge na koju se stavlja ispitivani materijal i pritiskivača (kružna uglačana ploča) kojom se materijal pritišće određenom silom i koji je u vezi sa dijelom za pokazivanje i registriranje rezultata ispitivanja debljine uzorka. Kod ispitivanog uzorka vunene tkanine korišten je pritisak od 1 kPa i površine 20 cm². Potrebno je načiniti najmanje 5 mjerenja na različitim dijelovima na uzorku, a rezultat se iskazuje kao srednja vrijednost mjerenja, *d*.

Gustoća tkanine - prema normi HRN EN 1049:2003 gustoća tkanine se definira kao broj niti osnove i potke na dužini od 1 cm, a utvrđuju se izbrojavanjem niti osnove i potke definirane veličine epruvete (uzorka tkanine ovisno o orijentacijskoj gustoći). Mjerenje je provedeno brojenjem niti osnove tj. potke na uzorku određene veličine. Kao rezultat se daje srednja vrijednost iskazana kao broj niti osnove i potke po 1 cm.

3.4.5. Bojadisanje prirodnim bojilom ekstrahiranog iz kore ploda biljke Nara (*lat. Punica granatum L. - Punicaceae*) - C.I. Natural Yellow 7

Narodni nazivi: *mogranj, nar, šipak, magranj*

Raste u nas u mediteranskom području kao nisko drvo uskih ovalnih listova s intenzivno crvenim cvjetovima. U liječenju koristi se kora stabla, korijena i ploda kao sredstvo koje steže i kao antihelmintik (Kušan, 1956).

Grm je ili drvo koje uspijeva u krajevima s toplijom klimom. Šipak je polulistopadna biljka, tj. za blažih zima će zadržati dio svojih listova, dok će za oštrijih zima izgubiti sve listove. Biljka ima uspravne i razgranate grane, a stanište joj je osunčano s visokim temperaturama, tlo vodopropusno, jer biljka ne voli mnogo vlage. Cvjetovi su zvonoliki, a plod veličine jabuke je žućkasto-crvene boje. Kora ploda je kožasta i ne jede se. Unutar ploda nalaze se jestive, slatke i sočne sjemenke koje imaju po jednu ovalnu košticu. Bogat je fosforom, kalijem, kalcijem i željezom, a sadržava i vitamin B3 (niacin), te vitamine B1, B2, B6 i B5 (pantotensku kiselinu).



Mnoge su studije potvrdile, da se radi o jednom od najljekovitijih voća na svijetu, zbog blagotvornog utjecaja na kardiovaskularni, živčani i koštani sustav. Pokazalo se i da dnevna doza ekstrakta Nara može pomoći u snižavanju krvnog tlaka i razine kolesterola. Znanstvenici smatraju, da smanjuje rizik od srčanih bolesti kod gojaznih osoba za 17 posto. Studije pokazuju, da sadrži bogatstvo antioksidansa, a povećana konzumacija povezana je s poboljšanjem kardiovaskularnog statusa, usporavanjem gubitka hrskavice što bi moglo utjecati na usporavanje artritisa, kao i s povoljnim djelovanjem na prostat, krvni tlak, Alzheimerovu bolest, plodnost i starenje [55].

U radu provedeno je bojadisanje uzoraka vunениh tkanina prirodnim bojilom ekstrahiranog iz kore ploda biljke Nara, prema sljedećem eksperimentu:

1. Izbor ploda biljke Nara.
2. Aparati
 - a) Laboratorijski aparat za bojadisanje Polycolor Mathis
 - b) Apsorpcijski spektrofotometar Solascreen 50, Varian
 - c) Remisijski spektrofotometar 600 PLUS CT
3. Ekstrakcija bojila
 - m (suhe kore Nara) = 500 g
 - OK 1:10 (obzirom na masu biljke)

Ekstrakcija je provedena u mekoj vodi na temperaturi 100°C u vremenu od 120 min. Ekstrakt je ohlađen i procijeđen.

4. Predobrada vunenog materijala

U eksperimentu provedene su predobrade kisikovom plazmom i metalnim solima, u usporedbi s neobrađenim uzorkom vune.

- neobrađeni uzorak vunenog materijala,
- uzorak samo predobrađen kisikovom plazmom pri 300 W, 5 min. i pri 500 W, 2 min.
- uzorak obrađen metalnom soli, 2% $KAl(SO_4)_2$.
- uzorak predobrađen u O_2 plazmi pri 500 W, 2 min. i 2% otopinom metalne soli $KAl(SO_4)_2$,
- uzorak predobrađen u O_2 plazmi pri 500W, 2 min. i 0,1 M otopinom metalne soli $AgNO_3$.

Obrade uzoraka s metalnim solima $KAl(SO_4)_2$ i 0,1 M otopinom $AgNO_3$ su provedene u laboratorijskom aparatu Polycolor, Mathis u vremenu od 15 min. na temperaturi 40 °C.

5. Bojadicenje uzorka vune

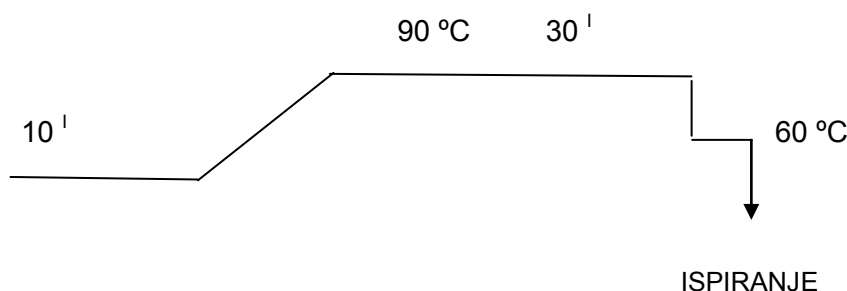
Bojadicenje uzoraka prije i nakon predobrada provedeno je u laboratorijskom aparatu Polycolor, Mathis prema ispod prikazanoj shemi.

m (materijala, neobrađeni + metalne soli) = 4,120 g

m (materijala, predobrada s O_2 , 500 W, 2 min. + metalne soli)= 3,956 g

OK: 1:30

Shema postupka bojadicenja:



6. Analiza ekstrakta

6.1. Određivanje količine suhe tvari

Iz 100 ml ekstrakta isparena je voda te određena količina suhe tvari (kristala bojila) dobivena u navedenim uvjetima.

6.2. Spektrofotometrijska analiza vodenog ekstrakta

Spektrofotometrijska analiza vodenih ekstrakata prije i nakon bojadisanja provedena je na apsorpcijskom spektrofotometru Carry Solascreen 50, Varian.

6.3. Spektrofotometrijska analiza obojadisanih uzoraka

Remisijske vrijednosti obojadisanih uzoraka izmjerene su na remisijskom spektrofotometru DataColor 600 PLUS CT uz svjetlost $D_{65/10}$ u valnom opsegu od 200 do 700 nm te su određeni koloristički parametri (ton h , svjetlina L^* i kromatičnost C^*) prema CIE ab sustavu te dubina obojenja K/S .

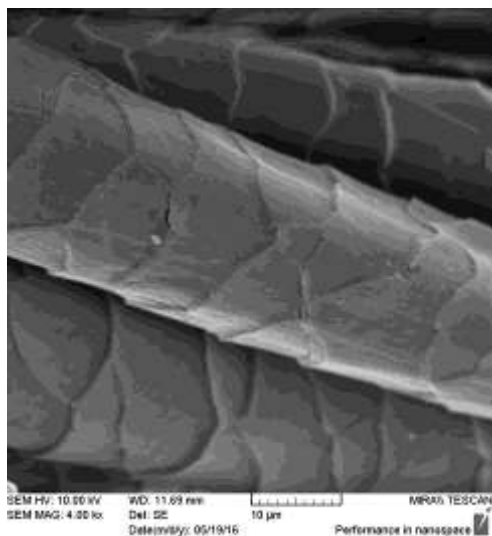
K/S vrijednost direktno je povezana sa količinom iscrpljenog bojila te je izračunata prema jednadžbi pri čemu je R remisija kod $\lambda_{\max}$:

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (3)$$

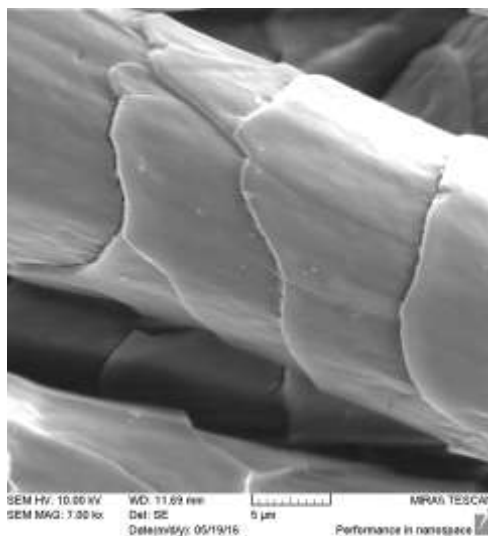
3.5. Rezultati i rasprava

3.5.1. Rezultati karakterizacije površine vlakana primjenom SEM mikroskopije

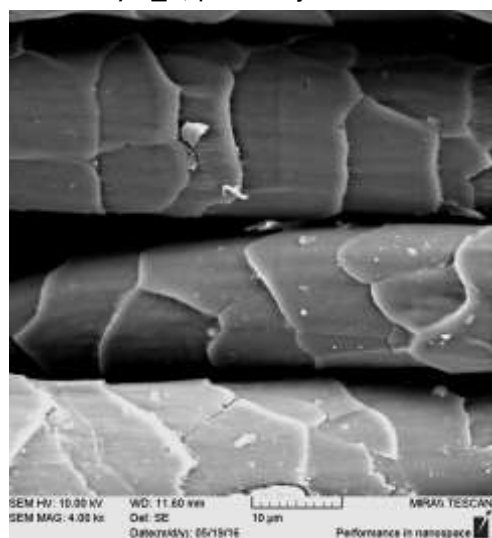
Analiza morfologije vunenih vlakana provedena je na uzorcima prije i nakon obrade kisikovom plazmom radi utvrđivanja prisutnih fizikalnih promjena na površini vunenog vlakna u vidu čišćenja površine vlakna, promjena izgleda ljuski, oštećenja u vidu izbrazdanosti vlakna i sl. Rezultati su prikazani na sl.15.



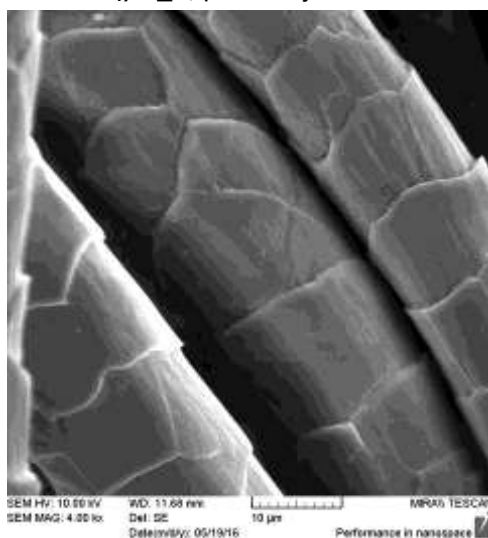
a) V_n, povećanje 4000x



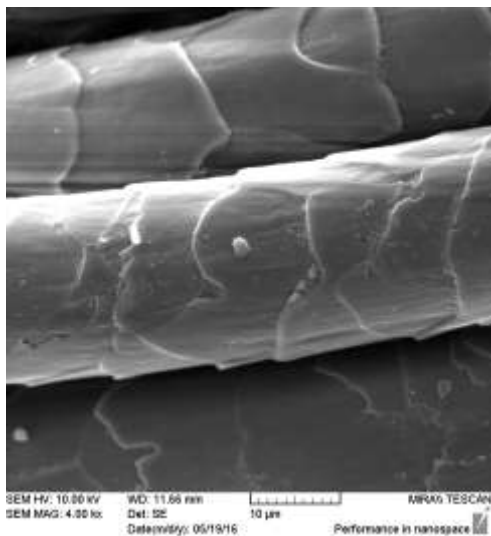
a₁) V_n, povećanje 4000x



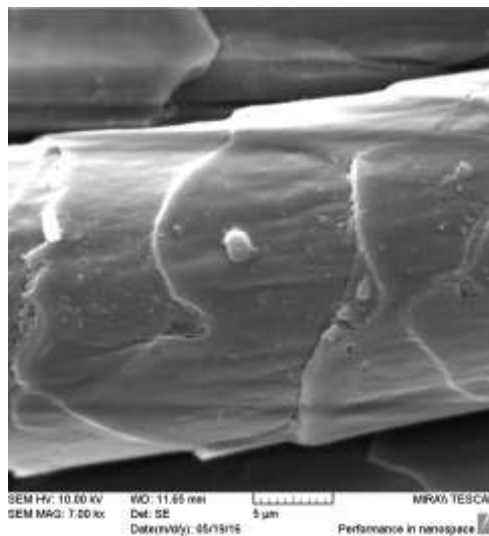
b) V_kisikova plazma: 300-1 min,
povećanje 4000x



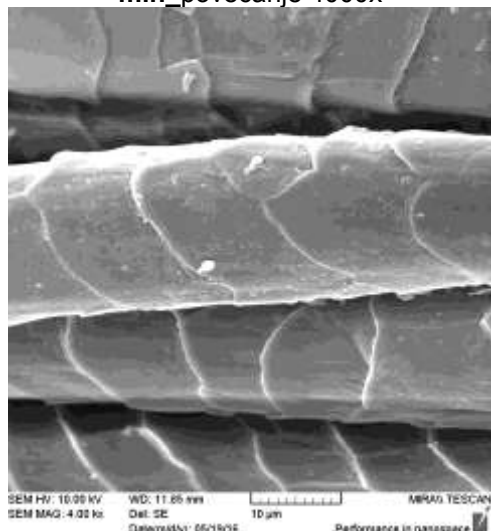
b₁) V_kisikova plazma: 300-1 min,
povećanje 4000x



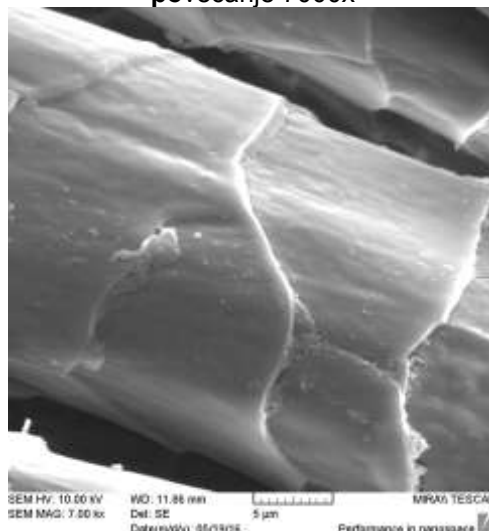
c) V_ kisikova plazma: 300 W_2 min_povećanje 4000x



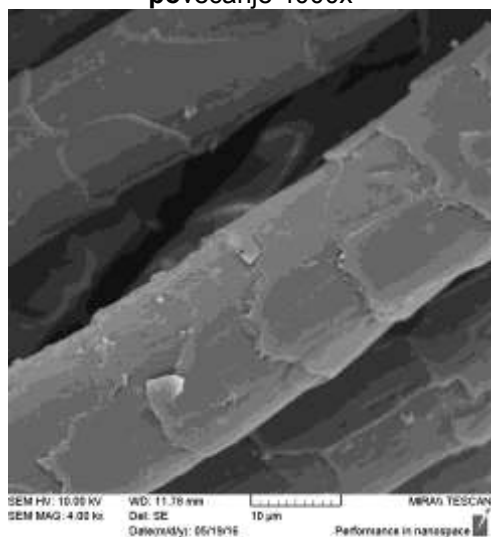
c₁) V_ kisikova plazma: 300 W_2 min_povećanje 7000x



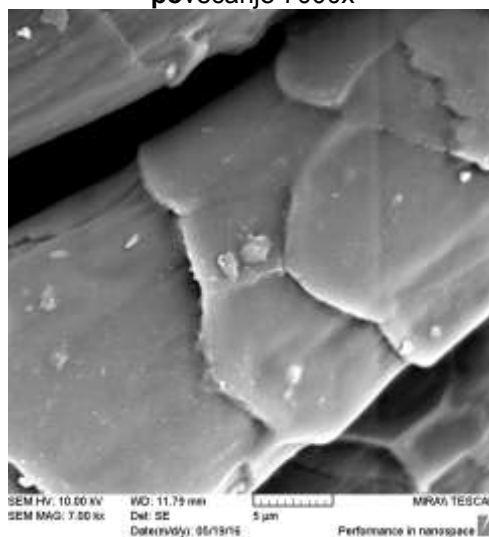
d) V_ kisikova plazma: 300 W_5 min_povećanje 4000x



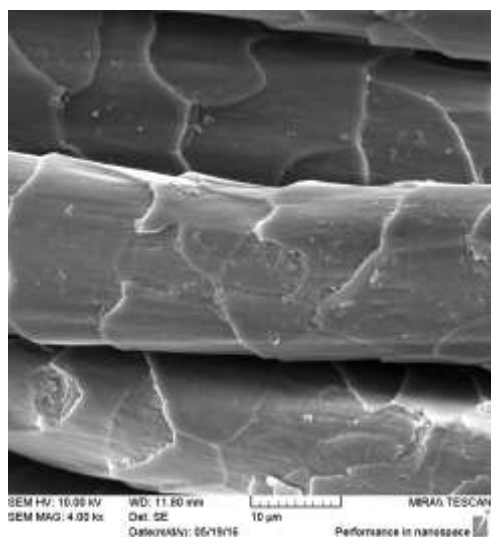
d₁) V_ kisikova plazma: 300 W_5 min_povećanje 7000x



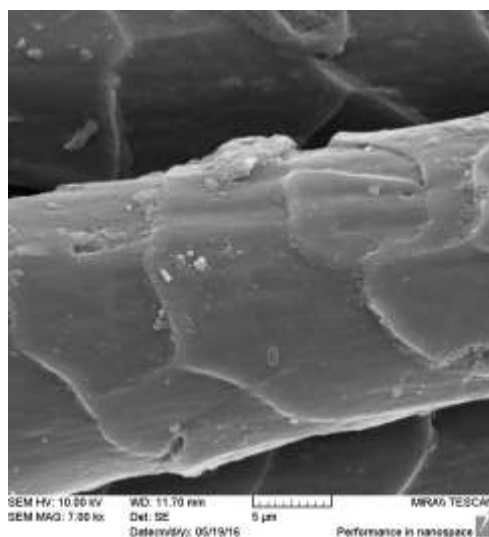
e) V_ kisikova plazma: 500 W_1 min_povećanje 4000x



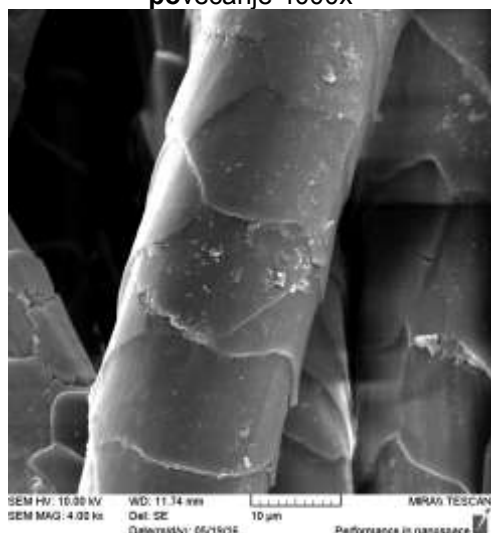
e₁) V_ kisikova plazma: 500 W_1 min_povećanje 7000x



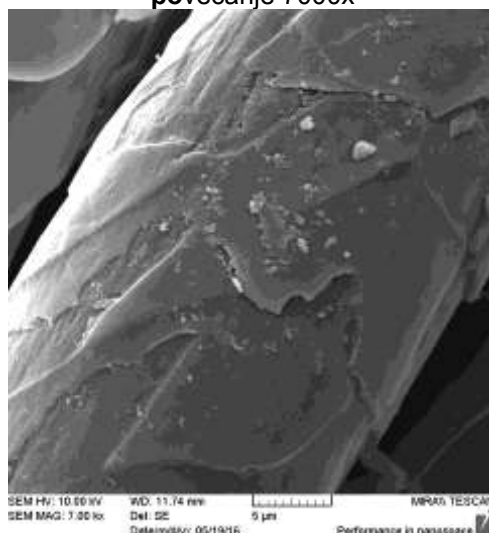
**f) V_ kisikova plazma: 500 W_2 min
povećanje 4000x**



**f₁) V_ kisikova plazma: 500 W_2 min
povećanje 7000x**



**g) V_ kisikova plazma: 500 W_5 min
povećanje 4000x**



**g₁) V_ kisikova plazma: 500 W_5 min
povećanje 7000x**

Slika 15. Morfološka analiza površine vunениh vlakana primjenom SEM mikroskopije, uz povećanja 4000 i 7000x

Analizirajući mikroskopske snimke (uz povećanje 4000x i 7000x) uzoraka tkanina od vunениh vlakana prikazane na sl. 15. a), kod neobrađenih vlakana uočavaju se ljuske po površini, pravilnog izgleda i oblika koje prstenasto obavijaju promjer vlakna. To ukazuje da se radi o finim vunениm neoštećenim vlaknima. Obradom plazmom uočavaju se promjene kutikule po površini vlakna (sl. 15. b, c, d), a one su osobito vidljive nakon obrada pri snazi od 500 W u vremenu od 1, 2 i 5 minuta (sl. 15 e, f, g). Te promjene se manifestiraju u oštećenju vrhova ljuski (kod vremena obrade od 1 minute) preko vidljivijih oštećenja cijelih ljuski nakon vremena obrade od 5 minuta. Također se uočava veća količina ostataka kutikule po površini vlakna usljed oštećenja ljuski i vjerojatno hidrofobnog sloja na vlaknu. Dobiveni rezultati su u korelaciji sa rezultatima

poboljšane hidrofilnosti površine koja se nakon obrada plazmom značajno povećava, dok je neobrađeno vlakno vune hidrofbno.

3.5.2. Rezultati ispitivanja hidrofilnosti uzoraka primjenom Vertikalnog testa

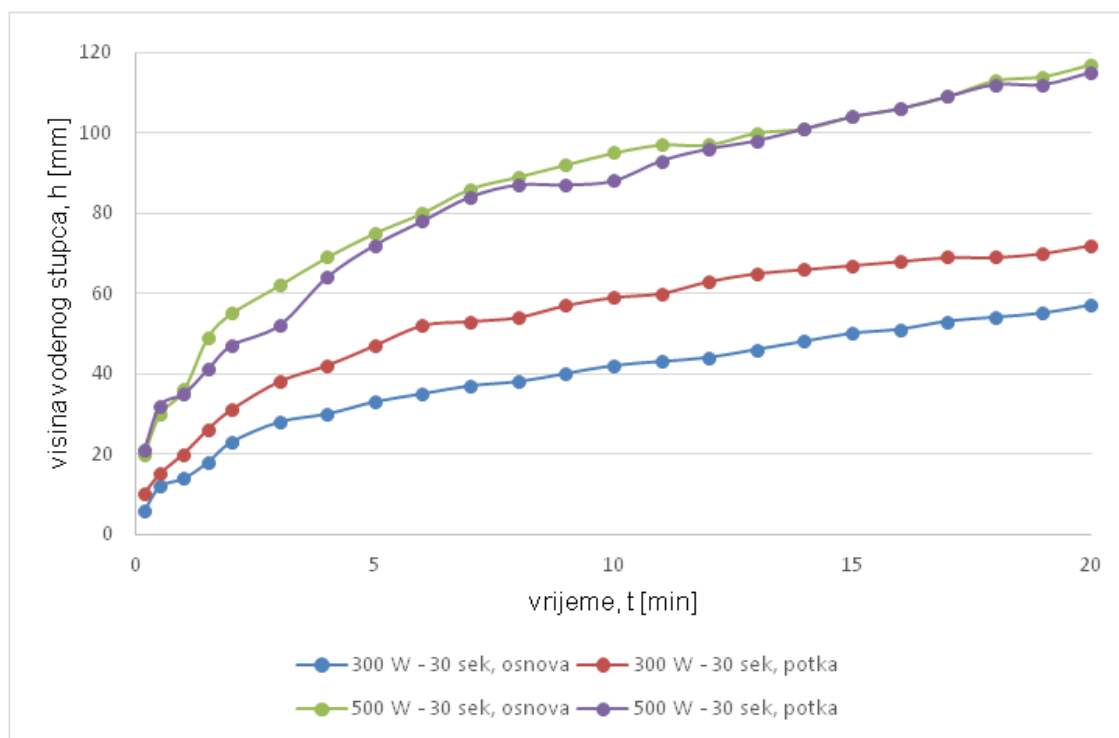
Za ispitivanje hidrofilnosti vunene tkanine nakon obrada plazmom uz kisik radi utvrđivanja najpogodnijeg vremena i snage obrade, korišten je vertikalni test, prema normi HRN EN ISO 9073-6:2003. Ovaj postupak ispitivanja omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu ocjenu hidrofilnosti (kvasivosti) tekstilnih plošnih proizvoda.

Ispitivana je visina fronte h [mm] vertikalnog nadiranja vodenog stupca kroz tkaninu, utvrđivana u vremenu od 0 do 20 min (po potrebi i duže radi utvrđivanja konačne visine fronte), a rezultati su prikazan u tab. 3. i 4. i na sl. 16. - 19. Iz prikaza je očito da obrade plazmom dovode do povećanja hidrofilnosti vunениh tkanina već i nakon 30 sek. obrade u plazmi, u odnosu na neobrađeni uzorak koji je u potpunosti hidrofban.

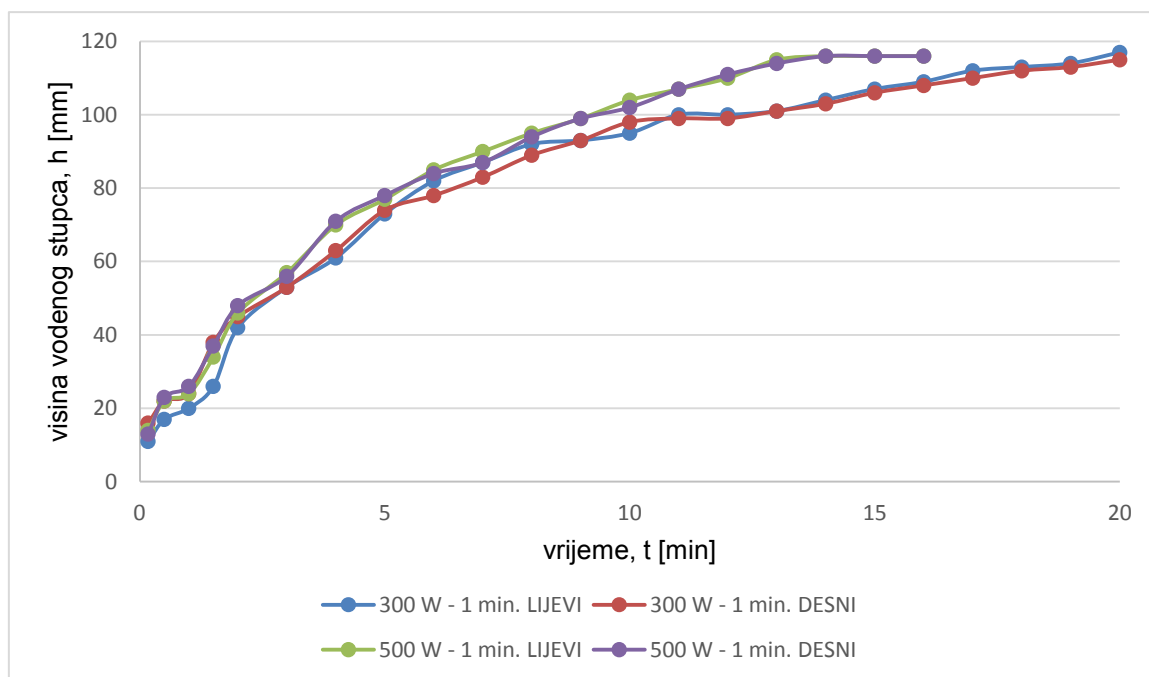
Tablica 3. Visina fronte h [mm] vodenog stupca na uzorcima vunene tkanine obrađene kisikovom plazmom uz radnu snagu (300 i 500 W) i vrijeme obrade (30" i 1 min)

uzorak - obrada	Visina nadiranja, h [mm]							
	$V_{30'' - 300W}$		$V_{30'' - 500W}$		$V_{1 \text{ min} - 300W}$		$V_{1 \text{ min} - 500W}$	
t [min]	o	p	o	p	o	p	o	p
0,17	6	10	20	21	11	16	14	13
0,5	12	15	30	32	17	22	22	23
1	14	20	36	35	20	24	24	26
1,5	18	26	49	41	26	38	34	37
2	23	31	55	47	42	45	46	48
3	28	38	62	52	53	53	57	56
4	30	42	69	64	61	63	70	71
5	33	47	75	72	73	74	77	78
6	35	52	80	78	82	78	85	84
7	37	53	86	84	87	83	90	87
8	38	54	89	87	92	89	95	94
9	40	57	92	87	93	93	99	99
10	42	59	95	88	95	98	104	102
11	43	60	97	93	100	99	107	107
12	44	63	97	96	100	99	110	111

13	46	65	100	98	101	101	115	114
14	48	66	101	101	104	103	116	116
15	50	67	104	104	107	106	116	116
16	51	68	106	106	109	108	116	116
17	53	69	109	109	112	110		
18	54	69	113	112	113	112		
19	55	70	114	112	114	113		
20	57	72	117	115	117	115		
25	61	74	123	123	119	118		
30	72	81	131	128				
35	77	87	134	130				
40	85	95						
45	88	96						



Slika 16. Brzina nadiranja vodenog stupca; h [mm]; a) vunene tkanine obrađene O_2 plazmom pri 300W, vrijeme 30 sek. i b) vunene tkanine obrađene O_2 plazmom pri 500W, 30 sek.; ispitana u smjeru osnove i potke

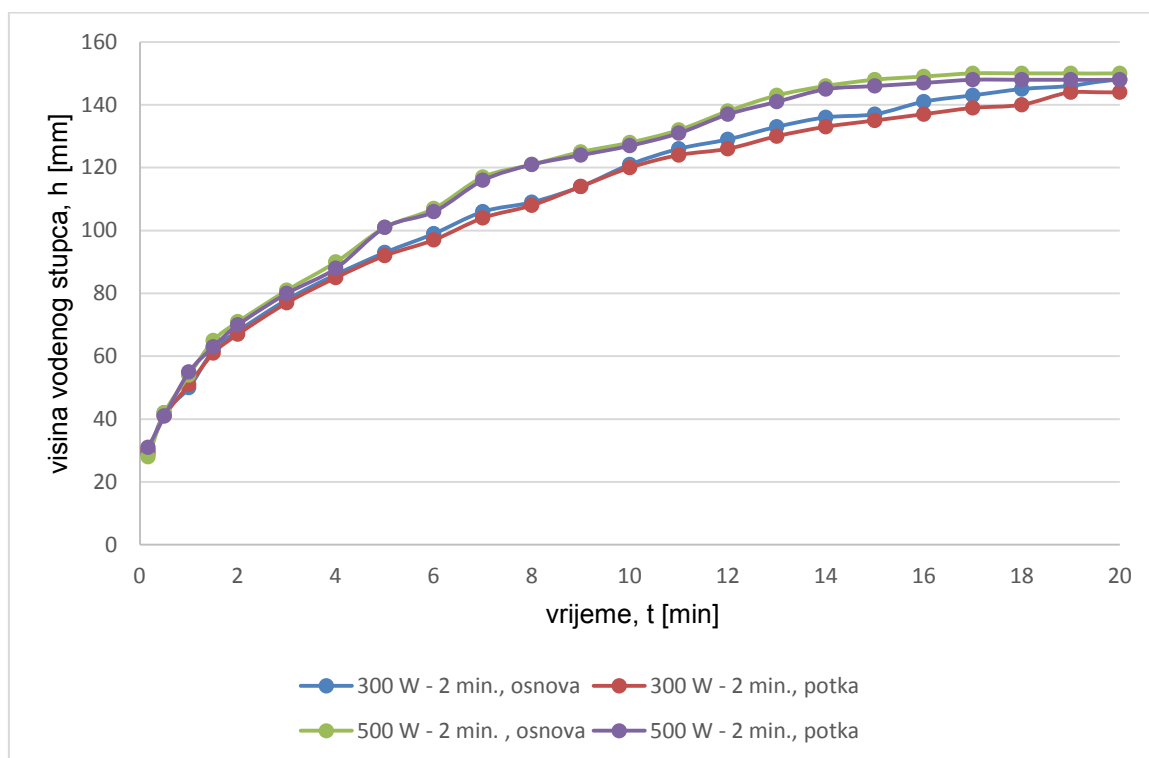


Slika 17. Brzina nadiranja vodenog stupca; h [mm]; a) vunene tkanine obrađene O_2 plazmom pri 300W, vrijeme 1 mini b) vunene tkanine obrađene O_2 plazmom pri 500W, 1 min.; ispitana u smjeru osnove i potke

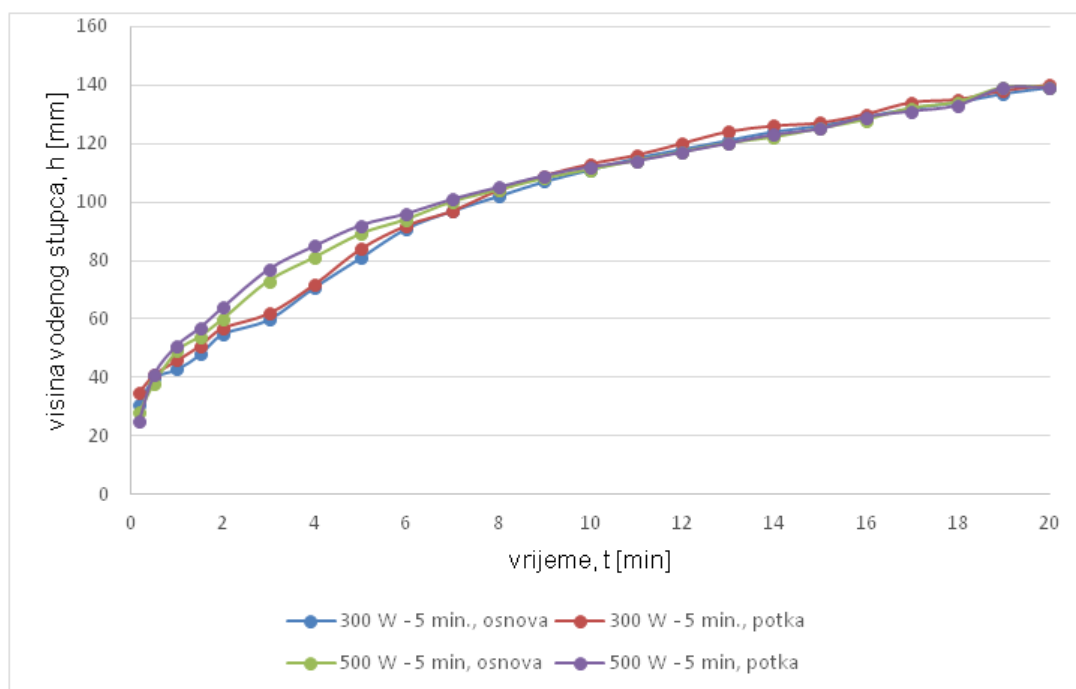
Tablica 4. Visina fronte h [mm] vodenog stupca na uzorcima vunene tkanine obrađene kisikovom plazmom uz radnu snagu (300 i 500 W) i vrijeme obrade (2 i 5 min)

uzorak - obrada	Visina nadiranja, h [mm]							
	$V_{2 \text{ min} - 300W}$		$V_{2 \text{ min} - 500W}$		$V_{5 \text{ min} - 300W}$		$V_{5 \text{ min} - 500W}$	
t [min]	o	p	o	p	o	p	o	p
0,17	29	30	28	31	31	35	28	25
0,5	42	41	42	41	40	41	38	41
1	50	51	54	55	43	46	49	51
1,5	62	61	65	63	48	51	54	57
2	68	67	71	70	55	57	60	64
3	78	77	81	80	60	62	73	77
4	86	85	90	88	71	72	81	85
5	93	92	101	101	81	84	89	92
6	99	97	107	106	91	92	94	96
7	106	104	117	116	97	97	100	101
8	109	108	121	121	102	104	104	105
9	114	114	125	124	107	109	108	109

10	121	120	128	127	111	113	111	112
11	126	124	132	131	115	116	114	114
12	129	126	138	137	118	120	117	117
13	133	130	143	141	121	124	120	120
14	136	133	146	145	124	126	122	123
15	137	135	148	146	126	127	125	125
16	141	137	149	147	129	130	128	129
17	143	139	150	148	132	134	132	131
18	145	140	150	148	134	135	134	133
19	146	144	150	148	137	138	139	139
20	148	144	150	148	139	140	139	139
25	152	147	151	149				



Slika 18. Brzina nadiranja vodenog stupca; h [mm]; a) vunene tkanine obrađene O_2 plazmom pri 300W, vrijeme 2 mini b) vunene tkanine obrađene O_2 plazmom pri 500W, 2 min; ispitana u smjeru osnove i potke



Slika 19. Brzina nadiranja vodenog stupca; h [mm]; a) vunene tkanine obrađene O_2 plazmom pri 300W, vrijeme 5 min i b) vunene tkanine obrađene O_2 plazmom pri 500W, 5 min; ispitana u smjeru osnove i potke

Iz rezultata je vidljivo da je nema ispitivanih podataka za neobrađeni uzorak vunene tkanine koji je potpuno hidrofoban. Rezultati određivanja brzine nadiranja vodenog stupca po vertikali, a koji su dobiveni na uzorcima na kojima su provedene obrade kisikovom plazmom, pokazuju da je kod svih ispitivanih uzoraka obrada plazmom ostvarila značajno poboljšanje hidrofilnosti, odn. kvasivosti i u smjeru osnove i potke. U tablicama su izdvojene visine fronte za početna vremena od 10 sekundi mjerenja, zatim nakon 1200 sekundi (20 min) mjerenja, te vrijeme završetka mjerenja gdje je kod uzorka postignuta maksimalna visina stupca. Time se htjelo vidjeti kako obrada plazmom utječe na početnu brzinu upijanja vodenog stupca (početna brzina nadiranja bitno utječe na udobnost tekstilije pri nošenju), ali i utvrditi najvišu razinu upijanja vode u zadanom vremenu. Rezultati nisu u potpunosti ujednačeni, ali se svakako može uočiti da je visina fronte vodenog stupca postignuta nakon 20 minuta na uzorcima vunениh tkanina obrađenim kisikovom plazmom značajno veća nakon obrada pri 500 W snage pa čak i kod najkraćeg vremena obrade od 30 sek (tab. 3.-4., sl. 16.-19.).

Na temelju rezultata ispitivanja brzine nadiranja vodenog stupca na tkaninama definiranih konstrukcijskih karakteristika i nakon obrada plazmom u različitim uvjetima obrade, može se sa sigurnošću ustvrditi da obrade kisikovom bitno pridonose poboljšanju sorpcijskih svojstava i hidrofilnom učinku, pri čemu važnu ulogu imaju i postignute mikromorfološke promjene površine

vlakana u vidu oštećenja ljuski po površini vlakna i ukupne hrapavosti površine, vjerojatno pridonose povećanju kapilarnih sila bitnih za transport vode kroz tkaninu i boljoj kvasivosti.

3.5.3. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

3.5.3.1. Rezultati ispitivanja prekidne sile i prekidnog istezanja

Ispitivanje dijela mehaničkih svojstava provedeno je mjerenjem prekidne sile, F_p [N] i prekidnog istezanja, ε [%] na 5 mjerenja u smjeru osnove i u smjeru potke, primjenom metode trake, uz izračunate pokazatelje varijabilnosti: koeficijenta varijacije V [%] i standardnog odstupanja vrijednosti prekidne sile i prekidnog istezanja σ [N,%], te postotne promjene Δ [%] i prikazani su u tab. 5. - 7.

Tablica 5. Rezultati ispitivanja prekidne sile i prekidnog istezanja uzorka obrađenog plazmom u vremenu od 1 min. pri snazi 300 i 500 W u odnosu na neobrađeni uzorak

Ispitivano svojstvo/uzorak	Uzorak vunene tkanine					
	V - n		V _{1 min - 300W}		V _{1 min - 500W}	
smjer	o	p	o	p	o	p
F_p [N]	255,3	190,2	335,2	227,0	321,4	243,9
V [%]	1,07	2,26	2,32	3,68	3,68	2,69
σ [N]	2,70	4,30	7,80	8,3	11,8	6,60
ΔF_p [%]			+31,3	+19,3	+25,9	+28,2
ε [%]	30,5	25,4	38,6	41,7	40,7	45,8
V [%]	6,80	17,74	3,73	0,95	2,12	3,27
σ [%]	2,07	4,50	1,44	0,40	0,86	1,50
$\Delta \varepsilon$ [%]			+26,5	+64,2	+33,4	+80,3

F_p [N] = prekidna sila; V [%] = koeficijent varijacije; ε [%] = prekidno istezanje; σ [N,%] = standardno odstupanje; Δ [%] = postotne promjene ispitivanog svojstva

Tablica 6. Rezultati ispitivanja prekidne sile i prekidnog istezanja uzorka obrađenog u plazmi u vremenu od 2 min pri snazi od 300 i 500 W u odnosu na neobrađeni uzorak

Ispitivano svojstvo/uzorak	Uzorak vunene tkanine					
	V - n		V _{2 min - 300W}		V _{2 min - 500W}	
smjer	o	p	o	p	o	p
F_p [N]	255,3	190,2	340,2	236,6	328,4	235,9
V [%]	1,07	2,26	2,16	3,30	1,14	2,30
σ [N]	2,70	4,30	7,30	7,80	3,70	5,40

ΔF_p [%]			+33,2	+24,4	+28,6	+24,1
ε [%]	30,5	25,4	38,9	42,6	41,3	44,9
V [%]	6,80	17,74	2,43	5,82	0,43	2,57
σ [%]	2,07	4,50	0,95	2,48	0,18	1,16
$\Delta \varepsilon$ [%]			+27,5	+67,7	+35,4	+76,7

F_p [N] = prekidna sila; V [%] = koeficijent varijacije; ε [%] = prekidno istezanje; s [N, %] = standardno odstupanje; Δ [%] = postotne promjene ispitivanog svojstva

Tablica 7. Rezultati ispitivanja prekidne sile i prekidnog istezanja uzorka obrađenog u plazmi u vremenu od 5 min pri snazi od 300 i 500 W u odnosu na neobrađeni uzorak

Ispitivano svojstvo/uzorak	Uzorak vunene tkanine					
	V - n		V _{5 min - 300W}		V _{5 min - 500W}	
smjer	o	p	o	p	o	p
F_p [N]	255,3	190,2	318,2	234,8	331,4	249,0
V [%]	1,07	2,26	3,63	2,55	2,20	2,60
σ [N]	2,70	4,30	11,60	6,00	7,30	6,50
ΔF_p [%]			+24,6	+23,4	+29,8	+30,9
ε [%]	30,5	25,4	38,4	45,1	40,9	43,9
V [%]	6,80	17,74	3,61	2,65	1,19	2,83
σ [%]	2,07	4,50	1,39	1,20	0,49	1,24
$\Delta \varepsilon$ [%]			+25,9	+77,5	+29,8	+30,9

F_p [N] = prekidna sila; V [%] = koeficijent varijacije; ε [%] = prekidno istezanje; s [N, %] = standardno odstupanje; Δ [%] = postotne promjene ispitivanog svojstva

Određeno povećanje prekidne sile vunениh tkanina nakon obrade kisikovom plazmom, može se tumačiti pretpostavkom da je razlog u povećanju kohezije između vlakana u pređi, koja se u pojačanoj mjeri ostvaruje zbog povećanja specifične površine vlakana, razvojem specifične mikromorfologije. To indirektno ukazuje i na to da pri obradi plazmom dolazi do promjene karakteristika površine vlakana koje rezultiraju većom dodirnom površinom među vlaknima i boljom kohezijom. Izračunate vrijednosti standardne devijacije ukazuju na veću varijabilnost ispitanih svojstava plazmom obrađenih uzoraka, što svakako može upućivati na zaključak da se nejednoličnost tekstilnih materijala nakon obrade kisikovom plazmom povećava. Izračunate postotne promjene pokazuju da se vrijednosti povećanja prekidne sile kreću od oko 19% do oko 33% u smjeru osnove i potke, i nije jednoznačno povećanju vremena obrade ali ni radne snage. S obzirom na dobivene vrijednosti prekidne sile, za postupak bojadisanja su uzeti parametri obrade plazmom: vrijeme obrade od 2 i 5 minute i snaga 300 i 500 W.

Prekidno istezanje se također povećava i to značajno kod nekih uzoraka nakon obrade i kreće se od oko 26% do čak 80%. Takvo ponašanje može se pripisati poboljšanoj koheziji između vlakana usljed obrada plazmom, koja pritom bolje podnose opterećenja vanjske vlačne sile i povećavaju rad prekida vunene tkanine. Može se općenito ustvrditi da rad prekida, a time i trajnost proizvoda, upravo zahvaljujući većoj sposobnosti podnošenja deformacije, zbog obrade plazmom ipak nisu narušeni.

Izračunate vrijednosti standardne devijacije ukazuju na veću varijabilnost ispitanih svojstava plazmom obrađenih uzoraka, što svakako može upućivati na zaključak da se nejednoličnost tekstilnih materijala nakon obrade kisikovom plazmom povećava.

3.5.3.2. Rezultati ispitivanja krutosti savijanja vunene tkanine

Krutost savijanja vunениh tkanina načinjena je s namjerom da se utvrdi da li obrada plazmom utječe na ovo važno svojstvo tekstilnih materijala koje uvelike pridonosi estetici izgleda, padu i udobnosti nošenja tekstilnih proizvoda. Rezultati su prikazani u tab.8.

Tablica 8. Rezultati ispitivanja utjecaja obrade O₂ plazmom na krutost savijanja vunениh tkanina

Ispitivano svojstvo		L_i [mm]	L_s [cm]	m [g]	F_I [cN/cm]	S [cNcm ²]	
Oznaka uzorka							
V - n		o	22,67	1,133	0,0817	0,0354	0,0515
		p	22,33	1,117	0,0833	0,0366	0,0510
V – 300 W	t =1 min	o	26,67	1,333	0,1002	0,0369	0,0874
		p	26,33	1,317	0,0991	0,0369	0,0843
	t =2 min	o	25,67	1,284	0,0979	0,0374	0,0792
		p	26,00	1,300	0,0972	0,0367	0,0806
	t =5 min	o	27,33	1,367	0,0964	0,0346	0,0884
		p	24,67	1,233	0,0902	0,0359	0,0673
V – 500 W	t =1 min	o	25,67	1,283	0,0995	0,0380	0,1145
		p	26,33	1,317	0,0954	0,0356	0,0813
	t =2 min	o	25,33	1,267	0,0991	0,0384	0,0781
		p	24,67	1,233	0,0995	0,0388	0,0727
	t =5 min	o	28,00	1,400	0,0969	0,0339	0,0930
		p	28,00	1,400	0,0983	0,0344	0,0944

L_i - duljina izvučenog dijela epruvete, L_s - savojna duljina, m - masa izvučenog dijela epruvete, F_i - sila savijanja, S - krutost savijanja

Iz rezultata prikazanih u tab. 8. se može uočiti da se duljina izvučenog dijela epruvete, time i savojna duljina, masa i krutost savijanja kod uzoraka vunениh tkanina povećava nakon obrada kisikovom plazmom. Ovakav rezultat bi se mogao dovesti u vezu i s promjenama specifične površine vlakana do koje dolazi nakon obrade kisikovom plazmom. Takve promjene pridonose većoj dodirnoj površini i povećanju kohezije između vlakana u pređi, što se očituje povećanjem krutosti materijala. Takve rezultate povećanja krutosti opisivali su i znanstvenici [7] kao negativnu pojavu kod vunениh materijala koja se javlja nakon obrada plazmom i opisani su u teoretskom dijelu rada.

3.5.4. Rezultati ispitivanja dijela fizikalnih svojstava

Od fizikalnih svojstava ispitana je gustoća osnove i potke, debljina tkanine i broj uvoja pređe do prekida radi davanja ocjene o eventualnim promjenama na razini pređe. Mjerenja su napravljena na neobrađenim i obrađenim uzorcima vune plazmom pri definiranim uvjetima, a rezultati su prikazani u tab. 9.

Tablica 9. Određivanje gustoće niti osnove i potke, debljine tkanine i prekidnog broja uvoja pređe vunene tkanine prije i nakon obrada kisikovom plazmom

Uzorak vunene tkanine								
Svojstvo		V _n	V - 300 W			V - 500 W		
			1 min	2 min	5 min	1 min	2min	5 min
Broj niti o i p /cm	o	24	25	25	24	23	24	24
	p	21	22	22	22	22	22	22
d [mm]		0.31	0.32	0.32	0.32	0.32	0.31	0.31

U svrhu karakterizacije utjecaja plazme na promjenu fizikalnih (konstrukcijskih) karakteristika tkanine i pređe, utvrđivane su - gustoća i debljina tkanine.

Usporedbom rezultata uočava se lagani trend povećanja debljine i gustoće tkanina nakon obrade kisikovom plazmom kod kraćeg vremena obrade i manje snage (300 W), dok se kod duljeg vremena obrade i veće snage prati nejednoznačnost rezultata. Za pretpostaviti je da izvjestan doprinos zgušnjavanju strukture tkanine treba tražiti i u procesu predsušenja uzoraka neposredno prije obrade plazmom, koje je neophodno provesti radi postizanja potrebne razine vakuuma niskotlačnog plazma sustava, u prihvatljivom vremenu.

3.5.5. Rezultati bojadisanja vune prirodnim bojilima iz kore ploda biljke Nara

1. Analiza ekstrakta

Određivanje količine suhe tvari

$$m_{\text{petrijeve zdjelice}} = 189,69 \text{ g}$$

$$m_{\text{petrijeve zdjelice}} = 202,68 \text{ g}$$

$$m_{\text{kristala}} = 12,99 \text{ g}$$

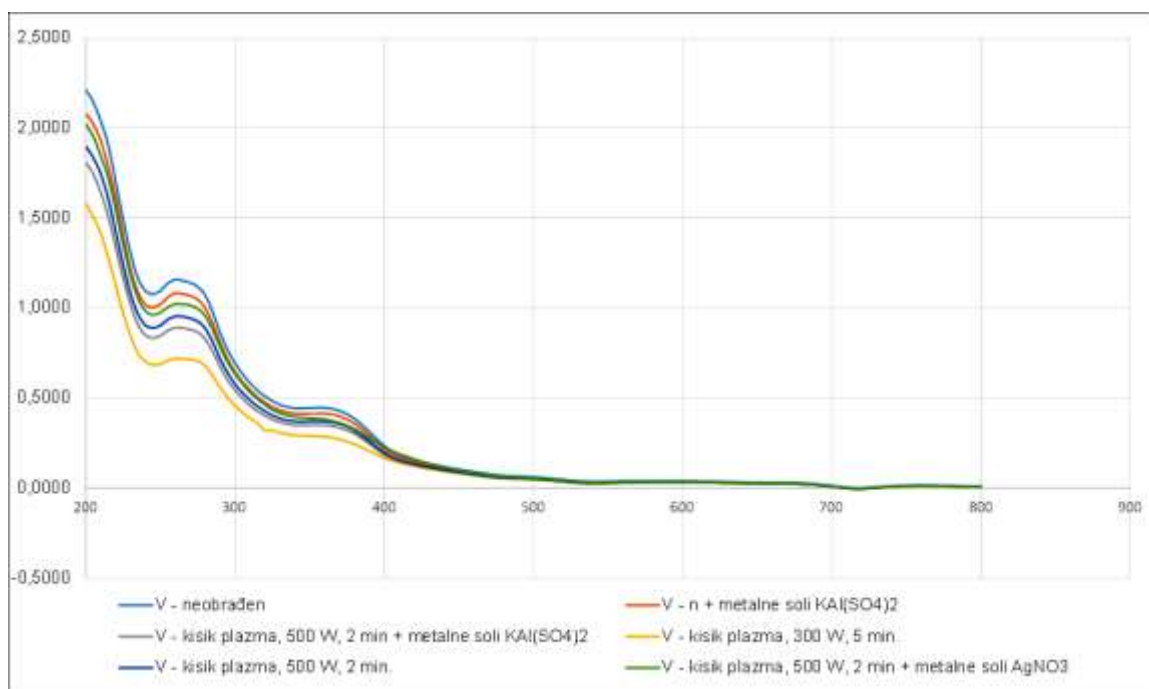


Slika 20. Kristali prirodnog bojila dobiveni iz vodenog ekstrakta iz kore ploda biljke Nara

Spektrofotometrijska analiza ekstrakta



Slika 21. Vodeni ekstrakt kore ploda biljke Nara



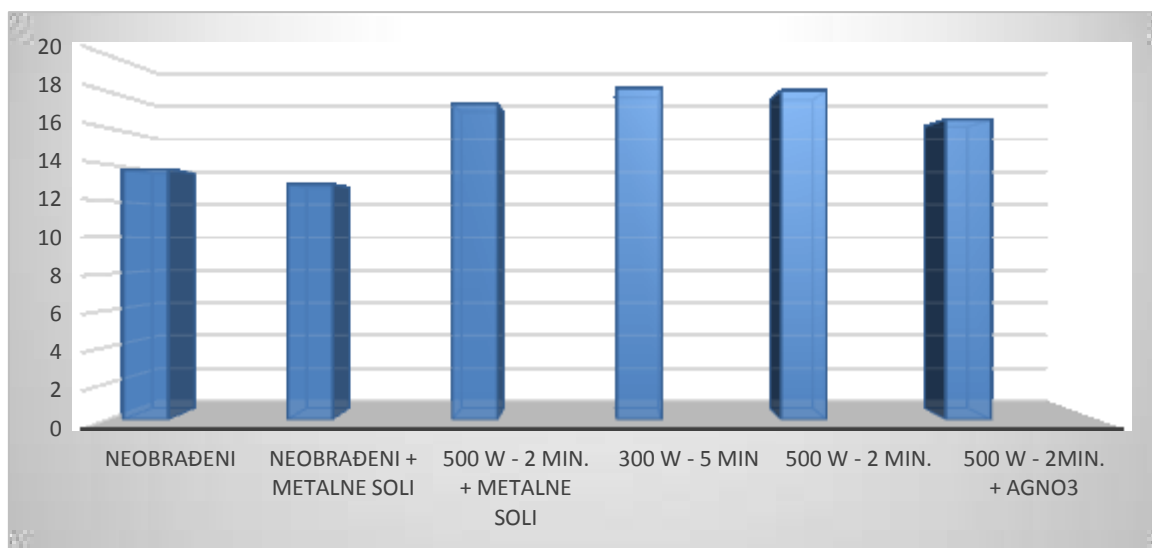
Slika 22. Apsorpcijski spektri vodenog ekstrakta kore Nara nakon postupaka bojadisanja

2. Spektrofotometrijska analiza obojanih uzoraka

Tablica 10. Koloristički parametri obojadisanih uzorka vune nakon obrada

Predobrada uzoraka	L*	C*	h	a*	b*	K/S (400nm)
V - neobrađen	60,30	40,54	75,35	10,25	39,22	13,73
V - n + metalne soli $KAl(SO_4)_2$	62,18	41,84	76,63	9,67	40,70	12,91
V - O_2 500 W, 2 min + metalne soli $KAl(SO_4)_2$	54,91	43,06	72,13	13,22	40,98	17,33
V - O_2 300 W, 5 min	53,48	41,56	72,35	12,60	39,61	18,18
V - O_2 500 W, 2 min	54,85	41,57	73,36	11,90	39,83	18,05
V - O_2 500 W, 2 min + metalne soli $AgNO_3$	53,47	41,15	71,95	12,75	39,13	16,47

Rezultati ispitivanja K/S vrijednosti remisija snimljenih remisijskim spektrofotometrom uzoraka vune bojadisanih prirodnim bojilom iz kore ploda biljke Nara prije i nakon obrade plazmom i obradama uz otopine metalnih soli, prikazani su na sl. 23.



Slika 23. Dubina obojenja K/S obojadisanih uzorka, kod $\lambda_{maks.}$ 400 nm

Izgled obojadisanih uzoraka vunene tkanine prirodnim bojiom nakon različitih predobrada



V - neobrađen



V - O₂ 300 W, 5 min



V - n + metalne soli KAl(SO₄)₂



V - O₂ 500 W, 2 min



V - O₂ 500 W, 2 min + metalne soli KAl(SO₄)₂



V - O₂ 500 W, 2 min + metalne soli AgNO₃

Slika 24. Fotografije obojanih uzoraka vunениh tkanina nakon različitih obrada

Prirodna biljna bojila najčešće su iz skupine kiselo močilskih bojila. Prema tradiciji bojanja prirodnim bojilima tkanina se predobrađivala metalnim solima – močilima te bojala u vodenim biljnim ekstraktima u kojima su najzastupljeniji flavonoidni derivati. Pri bojadisanju dolazi do reakcije metalnog iona i flavonida te nastaje obojeni metalni kompleks.

Kao močila najčešće su se koristili spojevi sa metalnim ionom, kao što su: alaun $KAl(SO_4)_2$, modra galica $CuSO_4$ i zelena galica $FeSO_4$.

Predobradom vunene tkanine plazmom dobiva se visok stupanj iscrpljenja prirodnog biljnog bojila (sl. 22.) i dubine obojenja na temelju K/S vrijednosti izmjerene pri $\lambda_{maks. 400\text{ nm}}$ (tab. 10.).

Ovo istraživanje predstavlja doprinos primjene prirodnih biljnih bojila sa ekološkog aspekta jer je potvrđeno da se dobiva dobro iscrpljenje bojila predobradom vunene tkanine kisikovom plazmom pri vremenu od 2 i 5 minuta, i snage 300 i 500 W, uz moguće izbjegavanje metalnih soli potencijalno štetnih jer se mogu akumulirati u organizmu i predstavljati onečišćivanje otpadnih voda.

4. Zaključci

Temeljem analize ispitivanih svojstava uzoraka vunene tkanine obrađene kisikovom plazmom pri niskom tlaku i variranjem procesnih parametara (vremena i snage), uz obrade metalnim solima i bojadisanu prirodnim bojilom iz kore ploda biljke Nara, dati su sljedeći zaključci:

- obradom kisikovom plazmom uočavaju se promjene po površini vlakna, a koje su osobito vidljive nakon obrada pri snazi od 500 W u vremenu od 1, 2 i 5 minuta. Te promjene se manifestiraju u oštećenju vrhova ljuski (kod vremena obrade od 1 minute) preko vidljivijih oštećenja cijelih ljuski nakon vremena obrade od 5 minuta. Također se uočava veća količina ostataka kutikule po površini vlakna usljed oštećenja ljuski i vjerojatno hidrofobnog sloja na vlaknu. Dobiveni rezultati su u korelaciji sa rezultatima poboljšane hidrofilnosti površine koja se nakon obrada plazmom značajno povećava, dok je neobrađeno vlakno vune hidrofobno.
- rezultati određivanja brzine nadiiranja vodenog stupca, dobiveni na uzorcima na kojima su provedene predobrade kisikovom plazmom, pokazuju da je kod svih ispitivanih uzoraka obrada plazmom ostvareno značajno poboljšanje hidrofilnosti, odn. kvasivosti i u smjeru osnove i potke. Pritom se može uočiti da je visina fronte vodenog stupca postignuta nakon 20 minuta na uzorcima vunениh tkanina obrađenim kisikovom plazmom značajno veća nakon obrada pri 500 W snage pa čak i kod najkraćeg vremena obrade od 30 sekundi koja iznosi 130 u smjeru potke i 134 mm u smjeru osnove. Najbolja hidrofilnost/kvasivost postignuta je nakon obrade pri 500W i nakon 2 minute obrade, i iznosi 151 mm u smjeru odnove i 149 u smjeru potke, postignuto u 25 minuta mjerenja.
- uočava se stanovito povećanje prekidne sile vunениh tkanina nakon obrade kisikovom plazmom, može se tumačiti pretpostavkom da je razlog u povećanju kohezije između vlakana u pređi, koja se u pojačanoj mjeri ostvaruje zbog povećanja specifične površine vlakana, razvojem specifične mikromorfologije, odn. da pri obradi plazmom dolazi do promjene karakteristika površine vlakana koje rezultiraju većom dodirnom površinom među vlaknima i boljom kohezijom. Izračunate postotne promjene pokazuju da se vrijednosti povećanja prekidne sile kreću od oko 19% do oko 33% u smjeru osnove i potke, i nije jednoznačno povećanju vremena obrade ali ni radne snage.
- prekidno istezanje se također povećava i to značajno kod nekih uzoraka nakon obrade i kreće se od oko 26% do čak 80%. Takvo ponašanje može se pripisati poboljšanoj koheziji između vlakana usljed obrada plazmom, koja pritom bolje podnose opterećenja vanjske vlačne sile i povećavaju rad prekida vunene tkanine. Može se općenito ustvrditi

da rad prekida, a time i trajnost proizvoda, upravo zahvaljujući većoj sposobnosti podnošenja deformacije, zbog obrade plazmom ipak nisu narušeni.

- rezultati ispitivanja savojne duljine i krutost savijanja kod uzoraka vunениh tkanina pokazuju da dolazi povećanja nakon obrada kisikovom plazmom. Ovakav rezultat bi se mogao dovesti u vezu i s promjenama specifične površine vlakana do koje dolazi nakon obrade kisikovom plazmom. Takve promjene pridonose većoj dodirnoj površini i povećanju kohezije između vlakana u pređi, što se očituje povećanjem krutosti materijala.
- uočava se lagani trend povećanja debljine i gustoće tkanina nakon obrade kisikovom plazmom kod kraćeg vremena obrade i manje snage (300 W), dok se kod duljeg vremena obrade i veće snage prati nejednoznačnost rezultata, a razloge ovakvih rezultata treba tražiti i u procesu predsušenja uzoraka koje može dovesti do ovakvih promjena.
- predobradom vunene tkanine kisikovom plazmom dobiva se visok stupanj iscrpljenja prirodnog biljnog bojila i dubine obojenja, čak i bez predobrada metalnim solima koji se inače koriste kod postupka bojadisanja prirodnim bojilima pri čemu dolazi do reakcije između metalnih iona i flavonida te nastaje obojeni metalni kompleks.

Ovo istraživanje predstavlja doprinos primjene prirodnih biljnih bojila sa ekološkog aspekta jer je potvrđeno da se dobiva dobro iscrpljenje bojila predobradom vunene tkanine kisikovom plazmom pri vremenu od 2 i 5 minuta, i snage 300 i 500 W, uz moguće izbjegavanje metalnih soli potencijalno štetnih, jer se mogu akumulirati u organizmu i predstavljati onečišćivanje otpadnih voda.

5. Sažetak

Obradom plazmom provodimo željene promjene tj. modifikacije na površini supstrata, u svrhu dobivanja proizvoda dodane vrijednosti i željenih funkcionalnih svojstava. Prilikom obrade dolazi do interakcije plazme i obrađivanog supstrata i do fizikalnih i kemijskih promjena u površinskom sloju obrađivanog materijala. Pritom je potrebno optimirati parametre obrade procesa: vrsta plina, snaga, protok plina, tlak, radna frekvencija, dimenzija uzorka i broj elektroda. Svrha rada je istražiti kakav utjecaj na fizikalno kemijska svojstva vunenog supstrata ima obrada niskotlačnom kisikovom plazmom. Obrade su provedene pri snazi od 300 W i 500 W i pri različitim vremenskim intervalima, ali uz nepromjenjive vrijednosti protoka plina, vrste plina, radnu frekvenciju i dimenzije uzorka.

Analizu mikromorfologije površine vunenih vlakana provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom Tescan MIRA\\LMU, radi utvrđivanja promjena na površini vunenog vlakna u vidu čišćenja površine vlakna, promjena izgleda i oblika ljuski, oštećenja u vidu izbrazdanosti vlakna i sl.. Neobrađena vlakna imaju pravilan izgled ljuske na površini. Nakon obrade plazmom vidljive su promjene na kutikuli, posebno pri obradom od 500 W, što se vidi u oštećenju vrhova ljuski (već i kod vremena obrade od 1 minute) preko vidljivijih oštećenja cijelih ljuski nakon vremena obrade od 5 minuta. Vidljiva je i veća količina ostataka kutikule po površini vlakna usljed oštećenja ljuski.

Hidrofilna svojstva vune ispitivana su primjenom vertikalnog testa, prema normi HRN EN ISO 9073-6:2003., te je data kvalitativna i kvantitativna ocjena hidrofilnosti (kvasivosti) vune. Pritom je ispitivana visina fronte h [mm] vertikalnog nadiranja vodenog stupca kroz tkaninu. Iz rezultata je vidljivo da je do povećanja hidrofilnosti došlo već nakon 30 sek. obrade u plazmi, u odnosu na neobrađeni uzorak koji je u potpunosti hidrofoban.

Ispitivanja mehaničkih svojstava provedena su mjerenjem prekidne sile i prekidnog istezanja u smjeru osnove i u smjeru potke, primjenom metode trake, uz izračunate pokazatelje varijabilnosti. Rezultati pokazuju povećanje prekidne sile vunenih tkanina nakon obrade plazmom. Dobivene postotne promjene pokazuju da se vrijednosti povećanja prekidne sile kreću od oko 19% do oko 33% u smjeru osnove i potke, i nije jednoznačno povećanju vremena obrade ali ni radne snage. Dolazi i do povećanja prekidnog istezanja koje se kreće od oko 26% do čak 80%. Takvi rezultate se mogu pripisati poboljšanoj koheziji između vlakana usljed obrada plazmom, koja pritom bolje podnose opterećenja vanjske vlačne sile i povećavaju rad prekida vunene tkanine.

Rezultati ispitivanja krutosti savijanja vunene tkanine ukazuju da se duljina izvučenog dijela epruvete, time i savojna duljina, masa i krutost savijanja kod uzoraka vunenih tkanina povećava nakon obrada kisikovom plazmom. Ovakav rezultat bi se mogao dovesti u vezu i s promjenama specifične površine vlakana do koje dolazi nakon obrade kisikovom plazmom. Takve promjene pridonose većoj dodirnoj površini i povećanju kohezije između vlakana u pređi, što se očituje povećanjem krutosti materijala.

Preobrađeni uzorci O_2 plazmom u vremenu od 2 i 5 minuta i snage 300 W i 500 W uzeti su kao optimalni parametri obrade i na njima je nakon predobrade plazmom proveden postupak bojadisanja prirodnim bojilom iz kore ploda biljke Nara. Dobiven je visok stupanj iscrpljenja i dubina obojenja osobito u usporedbi s uzorcima koju su predobrađeni i metalnim solima. Stoga ovo istraživanje predstavlja doprinos

primjene prirodnih biljnih bojila sa ekološkog aspekta jer je potvrđeno da se dobiva dobro iscrpljenje bojila predobradom vunene tkanine kisikovom plazmom uz optimalne uvjete, uz moguće izbjegavanje metalnih soli potencijalno štetnih, jer se mogu akumulirati u organizmu i predstavljati onečišćivanje otpadnih voda.

Ključne riječi:

O₂ plazma

Optimiranje parametara plazme

Morfologija vune

Hidrofilnost/kvasivost površine

Mehanička svojstva

Bojadisarska svojstva vune

6. Literatura

- [1] B. Vršnik: Temelji fizike plazme, Školska knjiga – Zagreb, Grafoplast d.d., 1996.
- [2] [www://hr.wikipedia.org/wiki/Plazma_\(fizika\)](http://hr.wikipedia.org/wiki/Plazma_(fizika)), web pregled 25. 4. 2016.
- [3] R. S.hishoo: Plasma technologies for textiles, Published by Woodhead Publising Limited in association with The Textile Institute, Abington Hall, Abington, Cambridge, England, (2007).
- [4] <https://www.plasma.com/en/plasmatechnik/introduction-to-plasma>, pregled 20. 10. 2016.
- [5] http://eskola.hfd.hr/proc_zavaz/proc-21/pus.htm, web pregled 25. 5. 2016.
- [6] <http://3atoms.org/what-is-plasma-and-gas>, web pregled 04. 6. 2016.
- [7] M. M. Radetić et al.: Modificiranje vune niskotemperaturnom plazmom, *Tekstil* **54**, (6) 266-278, (2005)
- [8] S.Ercegović Ražić: Ciljana modifikacija svojstava tekstilnih materijala primjenom plazme i metalnih spojeva, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno tehnološki fakultet, 2010 godina.
- [9] D. Hegemann: Plasma polymerization and its applications in textiles, *Indian Journal of Fibre&Textile Resarch* **31**, 99-115, (2006).
- [10] C. W. Kan et al.: Low temperature Plasma on Wool Supstrates: The Effect of the Nature of the Gas, *Textiles Research Journal* **69** (6), 407-416 (1999).
- [11] R. Molina et al.: Low temperature plasma modified wool fabrics: surface study by SEM, Multidisciplinary Research and Education, FORMATEX 2004, 242-249, (2004).
- [12] S. Ercegović Ražić, R. Čunko: Modifikacija svojstava tekstilija primjenom plazme, *Tekstil* **58**, 3, 55-74 (2009.).
- [13] H. U. Poll et al.: Penetration of Plasma effects into textile structure, *Surface and Coatings Tecnology*, 142-144, 489-493 (2001).
- [14] <https://plasma.com/anwendungen/textilindustrie>, web pregled 10. 6. 2016
- [15] R. Shishoo: Plasma Treatment – Industrial Applications and its Impact on the C&L Industry, *Journal of Coated Fabrics* **26**, 26-35 (1996).
- [16] C. Wang and Y. Qiu: Influence Procesing Parameters on Penetration of Active Species in atmospheric Pressure Plasma Jet in Wool Fabrics, 3rd ITC&DC, Book of Proceedings, 366-371, October 08-11th 2006., Dubrovnik, Croatia.
- [17] I. M. Zuchairah et al.: Effect of Glow Discharged-Polymer Treatments on the Shrinkage Behaviour and Physical Properties of Wool Fibres, *Textile Research Journal*, **67** (1), 69-74 (1997).
- [18] D. Sun, G. K. Stylios: Investigating the Plasma Modification of Natural Fiber Fabrics - The Effect on Fabric Surface and Mechanical Properties, 639-640 (2005).

- [19] C. W. Kan and C. W. M. Yuen: Low Temperature Plasma Treatment for Wool Fabric, *Textile Research Journal* **76** (4), 309-314, (2006).
- [20] C. Canal, P. Erra: Regulation of Surface Hydrophilicity of Plasma Treated Wool Fabrics, *Textiles Research Journal*, **77** (8), 559-564 (2007).
- [21] A. Ceria et al.: Modification of Wool Dyeing Properties: A Comparison between an Atmospheric and a Low Pressure Plasma Treatment, Politecnico di Torino selde di Biella – Italy, (2009).
- [22] D. Binias et al., Fibres and Textiles in Eastern Europe, Selected properties of wool treated by low-temperature plasma **12** (2), 58-62, (2004).
- [23] C.W. Kan et al., Low temperature plasma on wool Substrates: The Effect of the Nature of the Gas, *Textile Res. J.* **69** (6), 407-416 (1999).
- [24] E. Erlač i sur.: Struktura vunenog vlakna, *Tekstil* **45**, 255-262, (1996).
- [25] M. Feughelman: Natural Protein Fibres, *Journal of Applied Polymer Science* **83**, 489-507, (2002).
- [26] E. Erlač i sur.: Rast, sastav i građa vune, *Tekstil* **45**, 133-141, (1996).
- [27] J. Goluža: Istraživanje deformacije vunenih vlakana, te utjecaj korteksa na njihovu kovrčavost, *Tekstil* **34**, 161-172 (1985).
- [28] D. F. LouW: The Bilateral Structure of Crimped and Steely Wools and the Origin of Fiber Crimp, *Textile Research Journal*, **30**, 606-611, (1960).
- [29] D. H. Tester: Fine Structure of Cashmere and Superfine Merino Wool Fibers, *Textile Research Journal*, **57**, 213-219, (1987).
- [30]. E. Vujasinović, M. Andrassy: Istraživanje utjecaja medulacije na gustoću vune, *Tekstil* **49**, 277-286, (2000).
- [31] M. Zuchairah et. al.: Effect of Glow Discharge-Polymer Treatments on the Shrinkage Behavior and Physical Properties of Wool Fabric, *Textile Res.J*, **67**, 1, 69-74 (1997).
- [32] D. Sun, G.K. Stylios: Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Scouring and Dyeing of Natural Fabrics, *Textile Research Journal*, **74**, 9, 751-756 (2004).
- [33] J. Ryu et al.: Effect of Corona Discharge on the Surface of Wool and Its Application to Printing, *Textile Res. J*, **61**, 10, 595-601 (1991).
- [34] M. Gorjanc et. al.: Multifunctional Textiles – Modification by Plasma, Dyeing and Nanoparticles, Eco-Friendly Dyeing and Finishing, Chapter 1, 1-30 (2010).
- [35] D. Fakin et. al.: The impact of corona modified fibres` chemical changes on wool dyeing, *Journal of Materials Processing Technology* **209**, 584-589 (2009)
- [36] S. E. Nahed et al.: The use of new technologies in coloration of textile fibres, *J. Mater Sci* **45**, 1143 -1153 (2010).

- [37] L. Bautista et al., Dyeing of low-pressure oxygen plasma treated wool fabrics with antibacterial natural dyes, 6th World Textile Conference AUTEX 2006, Biella Italy.
- [38] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nar>, web pregled 16. 11. 2016.
- [39] M. M. Radetići i sur.: Mogućnost primjene plazma tehnologije u modifikovanju polimernih i tekstilnih materijala, *Hem. Ind.* **58** (2), 55-63 (2004).
- [40] M. S. Kim et al.: Dimensional and Surface Properties of Plasma and Silicone Treated Wool Fbaric, *Textile Research Journal* **72** (2002) 2,113-120.
- [41] <http://www.woolmark.com/> pregled 16.11.2016.

7. Životopis

Josip Jelić

Osobni podaci:

Adresa:	Lea Mullera 39, 10 000 Zagreb
E-mail:	josipjelic2004@gmail.com
Broj telefona:	095/1969 369
Datum i mjesto rođenja:	26.6.1980., München, Njemačka
Stupanj obrazovanja:	Inženjer tekstilno kemijske tehnologije

Radni iskustvo:

1998.-	„OTK“ – stručni suradnik
2005.	„Viktorija“- voditelj razvoja i nabave
2007.	„Levitas“ – voditelj komercijalnih poslova
2013.	VGČ Črnomerec – predsjednik vijeća

Obrazovanje:

2008.-	Sveučilište u Zagrebu Tekstilno tehnološki fakultet Inženjerski studij,
1998.	Kemijska i geološka tehnička škola