

## Istraživanje bojadisanja vune indigom

**Gulzar A. Baig**

University College of Textile Engineering  
Multan, Punjab, Pakistan  
e-mail: gabaig@bzu.edu.pk  
Prispjelo 2.5.2011.

UDK 677.016.4:677.31  
Izvorni znanstveni rad

*Vuneni uzorci bojadisani su indigom postupkom iscrpljenja iz kupelji pri različitim pH vrijednostima. Neionogeni oblik imao je najveću supstantivnost, dok su ionogeni oblici imali relativno manju supstantivnost za vunu. Najbolja svojstva obojenja dobivena su u kiselom pH području, pH oko 6. Kemizmom sadržaja kupelji za bojadisanje i vlakna može se objasniti utjecaj pH na postignutu dubinu obojenja. Rezultati pokazuju da su nastajanje vodikovih veza i ionskog međudjelovanja bili glavni čimbenik dobrog iscrpljenja bojila iz kupelji na vunena vlakna. Vodikove veze uspostavljene su između hidroksilnih i amidnih skupina bojila odn. vlakana, dok su ionska međudjelovanja upravljana kod niskih pH vrijednosti između krajnjih amino odn. ioniziranih skupina bojila.*

**Ključne riječi:** vuna, indigo, bojadisanje, analiza kupelji za bojadisanje, kolorimetrijska svojstva

### 1. Uvod

Iako se u današnje doba bojadisanje indigom primjenjuje gotovo isključivo na pamuku, iz povijesnih nalaza starih oko 4000 godina vidljivo je da se indigom bojadisala vuna, a prva bojadisanja pamuka indigom zabilježena su tek oko 1500. godine [1, 2].

U literaturi [3] se navode rezultati istraživanja obrade odnosno pranja s kamenom vunениh tkanina [3].

Vunena vlakna su prirodna vlakna životinja iz porodice *Caprinae*, uglavnom ovaca, iako se dlake drugih vrsta npr. koza, ljama i zečeva mogu smatrati vlaknima sličnim vuni [4]. Vuna ima mnoga kvalitativna svojstva različita od kose, odnosno dlaka, ili krzna: kovrčavost (uvojitost), koja joj daju posebnu teksturu i opip; elastičnost, koja se povećava u vlasku (pramenu) [5]. Ova svojstva uvjetuju

svojstva voluminoznosti i dobra svojstva toplinske izolacije, po kojoj je vuna prepoznatljiva. Oko 1,3 mil. t vunениh vlakana primjenjuje se u tkaninama za odjeću. Australija je vodeći svjetski proizvođač, odnosno ima udio od 25 % ukupne svjetske proizvodnje. Sljedeće zemlje po proizvodnji vune su Kina i Novi Zeland s udjelom od 18 i 11 % u ukupnoj svjetskoj proizvodnji [6].

Glavna područja primjene su u odjevnoj industriji, proizvodnji tepiha i netkanih tekstilija te u izolacijskim materijalima.

Vuna se najčešće bojadiše kiselim bojilima, primjenjuju se i bazna, reaktivna te metalokompleksna bojila, iako njihov udio nije velik [7-9]. Primjena različitih vrsta bojila za vunu jasno pokazuje kompleksnost, odnosno raznovrsnost kemijske građe vunениh vlakana. Proteinski lanac vune sadr-

žava kiselinske i bazne reaktivne skupine uz kovalentne S-S veze, te vezane soli. Vrlo je osjetljiva na hidrolizu, zbog čega se vuna najviše bojadiše u kiselom mediju kako bi se izbjegla oštećenja vlakana, odnosno da ne dođe do slabljenja (smanjenja) fizikalno-mehaničkih svojstava vlakana.

U ovom radu je provedeno bojadisanje vune indigom sa željom da se istraže mogućnosti bojadisanja vune redukcijskim bojilima te proučavanje djelovanja različitih čimbenika, uglavnom pH i temperature.

Zbog velike popularnosti, indigo je odabran za bojadisanje vune. Jedan proizvođač je pokazao zanimanje za proizvodnju vunениh tkanina izgleda sličnog denimu. Vrlo malo podataka se može pronaći o utjecaju pH vrijednosti na primjenu redukcijskih bojila u bojadisanju vune. Poznato je pri kojim se pH vrijednostima postiže pr-

stenasto (bojadisanje samo vanjskog dijela vlakana, odnosno pređe) i dubinsko bojadisanje i koji su optimalni temperaturni uvjeti. Najviše je zastupljeno bojadisanje mješavina PES/pamuk, a nakon njih mješavina PES/vuna. U radovima [10, 11] se pokazalo da se može dobiti dobro iskorištenje bojila (odnosno doobre dubine obojenja) na poliesteru i poliamidu. Pokazalo se da se mješavine PES i vune mogu bojadisati istim bojilom, tako da je proces pojednostavnjen. U ovom slučaju su dobiveni dobri rezultati zbog toga što je slaba postojanost na svjetlo i sublimaciju indiga na poliesteru pomogla u postizanju vrlo lijepog izbljedjelog izgleda – efekta koji se može dobiti pomoću utjecaja svjetla ili kemijskim djelovanjem.

Kod bojadisanja indigom vunениh tkanina postignute su izvrsne dubine obojenja kao i dobra svojstva postojanosti. Moguće je bojadisanje u kiselim i alkalnim pH uvjetima. Međutim, pri višim (alkalnim) pH vrijednostima dolazi do oštećenja te gotovo razaranja uzoraka vunениh tkanina. Vuna, koja je polipeptid, sadrži mnoge amino skupine unutar svoje strukture. Također sadrži slobodne amino skupine na krajevima polimernih lanaca, premda je broj slobodnih amino skupina manji nego karboksilnih skupina tako da vlakna imaju negativan naboj ako nisu u odgovarajućem kiselom pH mediju. Te amidne i amino skupine omogućuju nastajanje vodikovih veza s molekulama bojila i smatraju se najvažnijim čimbenikom supstantivnosti molekule bojila.

pH vrijednosti kupelji za bojadisanje su mjerene na samom početku kao i na završetku procesa bojadisanja te su prikazani rezultati. Razmatrani su utjecaj varijacije pH vrijednosti na sastav kupelji za bojadisanje, jakost (dubinu) obojenja i na strukturu vlakana. U ovom radu pronađene su mogućnosti potencijalne upotrebe u proizvodnji čarapa gdje se vrpce od mješavine PES/vuna bojadišu sa sustavom disperznog/kiselog bojila. Primjenom indiga ove mješavine polieterskih i vunениh vlakana mogu se

bojadisati jednim bojilom uz postizanje izvrsne dubine obojenja.

## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1. Materijal i uređaji

Za bojadisanje vunениh uzoraka korišten je laboratorijski stroj za bojadisanje Mathis Labomat IR, a pH vrijednost izmjerena je na početku i završetku postupka bojadisanja uređajem Henna Digital pH Meter PH-210. Remisija i dubina obojenja mjereni su spektrofotometrom Datacolor 500. Vuna: 100 % oprana tkanina u platnenom vezu. Indigo bojilo (85 %), granularni oblik, nabavljen je od tvrtke BASF. Ostale kemikalije su laboratorijske.

### 2.2. Bojadisanje

Uzorci vunene tkanine obojadisani su indigom prema sljedećoj recepturi: koncentracija bojila na masu materijala 0,1 do 2 %, natrijev ditionit 10 g/l, temperatura 60 °C, vrijeme 30 min i omjer kupelji 40:1. pH vrijednost varirala je od kiselih do lužnatih vrijednosti. Nakon postupka uzorci su isprani hladnom vodom. Bojilo je oksidirano s atmosferskim kisikom. Svi uzorci su sapunani sa sredstvom za sapunanje Sandopan DTC (Clariant) 5 g/l na 40 °C kroz 10 min; zatim su sušeni na zraku. Nakon toga određene su vrijednosti boje obojenja uzoraka. Na sl. 1 prikazan je cijeli ciklus bojadisanja, a na Shemi I ciklus redukcije i oksidacije indiga.

### 2.3. Mjerenje pH vrijednosti

pH vrijednosti kupelji za bojadisanje prije i nakon postupka bojadisanja mjerene su kod sobne temperature. Također je mjerena i prikazana razlika pH između dviju susjednih vrijednosti ( $\Delta$ pH).

### 2.4. Mjerenje obojenja

Dubina obojenja (K/S) mjerena je SWL metodom [13] kod određene valne duljine ( $\lambda$ ). Određena je Kubelka-Munk jednadžbom:

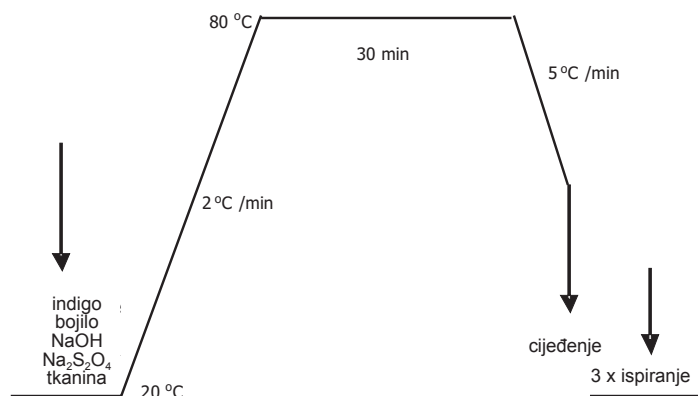
$$K/S = [(1.0 - R_\lambda)^2] / 2.0 R_\lambda$$

gdje je K - koeficijent apsorpcije boje kod  $\lambda_{\max}$ , S - koeficijent raspršenja kod  $\lambda_{\max}$ ,  $R_\lambda$  - stupanj remisije uzorka kod  $\lambda_{\max}$ .

Stupanj remisije uzoraka izmjeren je u području valnih duljina od 400 do 700 nm s intervalom od 20 nm.

### 2.5. SEM analiza

Površinska morfologija vunениh vlakana ispitana je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). Uzorci su naslojeni sa zlatom u uređaju za naslojavanje raspršivanjem Polaron, model E5100 iza kojeg slijedi punjenje držača uzoraka na Hitachi SEM, model S-3000N. Razmak od pištolja do uzorka bio je 8 do 9 mm, primijenjen je napon od 5 kV da se ubrzaju elektroni prema uzorcima u velikom vakuumu. Fokusiranje elektronske zrake, uvećanje slike i svjetlina/kontrast podešeni su snimanjem mikroskopskih slika. SmatSEM softver korišten je za dobivanje mikroskopskih slika.



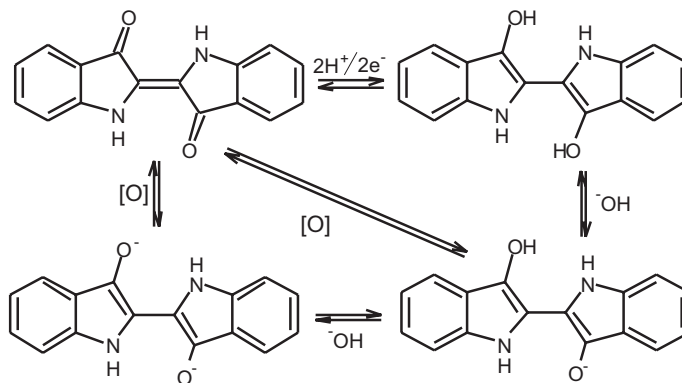
Sl.1 Shematski prikaz postupka bojadisanja

### 3. Rezultati i rasprava

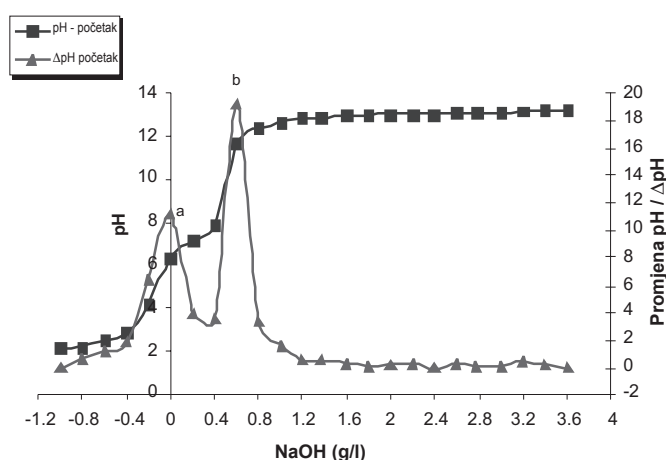
#### 3.1. Analiza pH vrijednosti kupelji za bojadisanje

Na sl.2 prikazane su pH vrijednosti kupelji bez dodatka indiga na početku simuliranog bojadisanja s uzorkom vune u kupelji. Detaljan opis ponašanja kupelji za bojadisanje dat je u [10]. Na sl.3 prikazana je pH vrijednost na kraju simuliranog bojadisanja. Kupelji za bojadisanje vune na kraju bojadisanja potpuno su drugačije od drugih vlakana [10, 11]. pH se ne mijenja tako naglo, što se pripisuje hidrolizi peptidnih veza u vlaknu. Hidroliza je uzrokovala nastanak novih krajnjih amino skupina koje su apsorbirale djelovanje kiselinskih funkcionalnih skupina. Alkalni pH imao je veliki utjecaj na smanjenje čvrstoće vlakna. Gotovo je došlo do uništenja vunenih vlakana koja su izgubila i svoj integritet, što potvrđuju i SEM slike uzoraka vune bojadisanih kod pH 11. Mikroskopska slika prikazuje da je površina vlakana oguljena i da su kutikule bile potpuno otopljene.

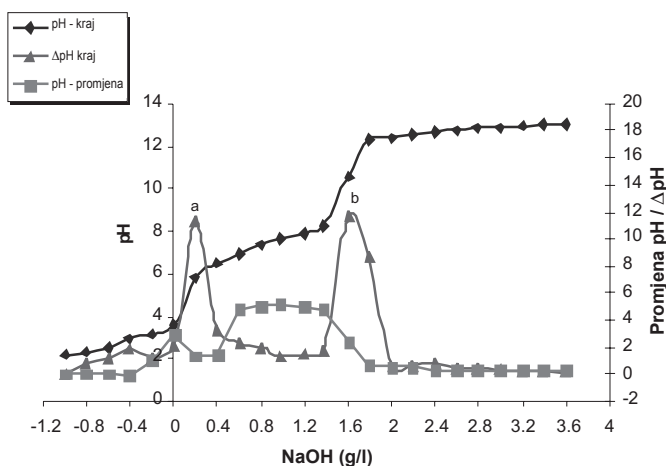
Na sl.4 prikazane su vrijednosti pH kupelji za bojadisanje na početku procesa bojadisanja bez uzoraka vune u kupelji. Derivacija ove krivulje ima dva očita maksimuma označena kao "a" i "b". Maksimum "a" je nastao kada je povećana količina lužine s 0 na 0,2 g/l. Dodatkom natrijevog ditionita u kupelji dolazi do nastanka kiselih proizvoda tijekom razgradnje u uvjetima okoline (25 °C). Nastanak ovih kiselih proizvoda smanjuje pH kupelji za bojadisanje. Povećanjem količine lužine (od 0,4 do 0,8 g/l) neutraliziraju se kiselni proizvodi i pH se povećava. Maksimum «b» se javlja kada je koncentracija lužine povećana s 0,8 na 1,2 g/l, a pokazuje da je lužina dodana u suvišku odnosno da su nastali kiselni derivati natrijeva ditionita potpuno neutralizirani. Negativna skala pokazuje ekvivalentnu količinu kiseline (u ovom slučaju klorovodične). Povećanjem količine kiseline do 0,2 g/l, pH kupelji se ne mijenja i nakon toga dolazi do naglog smanjenja pH, što po-



Shema I Ciklus redukcije-oksidacije indigo bojila



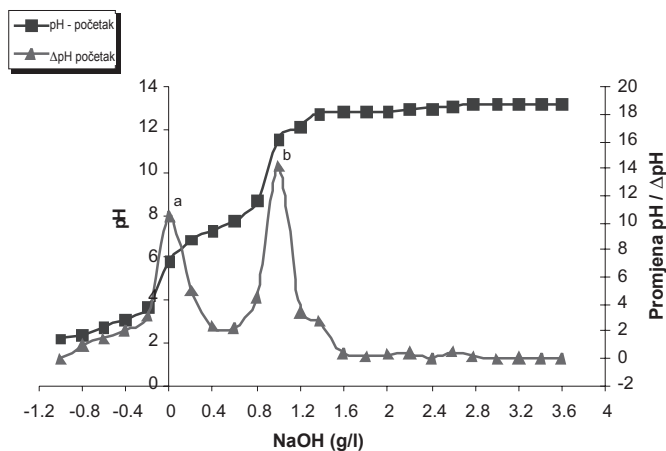
Sl.2 Vrijednosti pH kupelji za bojadisanje na početku bojadisanja kod različite koncentracije lužine ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  10 g/L, 80 °C, 30 minuta, OK 40:1)



Sl.3 Vrijednosti pH kupelji za bojadisanje na kraju postupka bojadisanja kod različite koncentracije lužine ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  10 g/L, 80 °C, 30 minuta, OK 40:1)

kazuje maksimum «a». Iz maksimuma «a» može se zaključiti da postoji nešto što apsorbira kiselinu, najvjerojatnije tako djeluju  $-\text{NH}$  skupine u molekulama indiga.

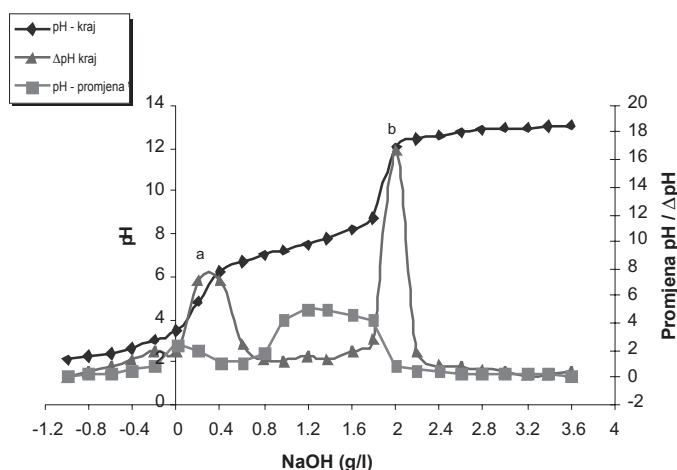
Na sl.5 prikazane su pH vrijednosti kupelji za bojadisanje i njihove promjene na kraju procesa bojadisanja. Također se uočavaju slična dva maksimuma, ali manjeg intenziteta.



Sl.4 Vrijednosti pH kupelji za bojadisanje na početku kod različitih koncentracija lužine bez uzoraka vune (1 % bojila,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  10 g/L, 80 °C, 30 minuta, OK 40:1)

Budući da vuna sadržava mnogo amino skupina u svojoj polimernoj strukturi, pretpostavlja se da je vuna upila kiselinu koja nastaje iz natrijevog ditionita u kupelji. Maksimum «a» se javlja kod povećanja koncentracije lužine od 0 na 0,2 do 0,4 g/l. Iz kemijske kinetike poznato je da temperatura povećava brzinu reakcije, tako kod temperature bojadisanja od 80 °C dolazi do potpunog disociranja natrijevog ditionita. Nastaju vrlo kiseli proizvodi koji troše lužinu i smanjuju pH vrijednost. Osim nusproizvoda od natrijevog ditionita, lužina se troši u reakciji s vunom i leuko-kiselim obliku molekula redukativnog bojila.

Na sl.6 i 7 prikazane su pH vrijednosti kupelji za bojadisanje na početku odnosno na završetku postupka bojadisanja. Očito je da se maksimumi «a» i «b» udaljuju jedan od drugog na kraju bojadisanja. Maksimum «a» se nalazi više na lijevo što znači da se pH vrijednost povećava, što se vidi i iz krivulja razlike pH. Na krivulji razlike pH kod koncentracije lužine od 0,2 g/l dobivena je negativna vrijednost, što znači da je na početku pH bio nizak, a na kraju bojadisanja se povećao. Ovo povećanje pH vrijednosti nastaje zbog protoniranja polimera vune u tom području. Kod negativnih koncentracija alkalija (kada



Sl.5 Vrijednosti pH kupelji za bojadisanje na kraju postupka kod različitih koncentracija lužine bez uzoraka vune (1 % bojila,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  10 g/L, 80 °C, 30 minuta, OK 40:1).

se povećava koncentracija kiseline) pH je na kraju bio uvijek veći nego na početku.

Moguće je izračunati različite frakcije kiselog leuko oblika bojila (sl.4) koje bi mogle biti prisutne pri određenoj pH vrijednosti, jednadžbama (1), (2) i (3) [12]. Iz sl.8 vidljivo je da kiselinški oblik redukcijskog bojila ostaje glavna funkcionalna skupina do  $\text{pH} \approx 5,5$  nakon čega se sadržaj ovog oblika naglo smanjuje. Povećanjem pH, dolazi do nastajanja dinatrijevog oblika. Kod  $\text{pH} \approx 9$  dolazi do preklapanja krivulja leuko kiseline i monofenolata. Iznad tog područja pH leuko kiselina dolazi do brzog nestajanja i prelaska u mononatrijev fenolati oblik. Kod pH od 9 do 10 dolazi do pojave dinatrijevog fenolata premda u manjoj količini.

$$\text{Frakcija II} = 1 / (1 + 10^a + 10^b) \quad (1)$$

gdje su  $a = (\text{pH} - \text{pK}_1)$  i  $b = (2\text{pH} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2)$

$$\text{Frakcija III} = 1 / (1 + 10^c + 10^d) \quad (2)$$

gdje su  $c = (\text{pK}_1 - \text{pH})$  i  $d = (\text{pH} - \text{pK}_2)$

$$\text{Frakcija IV} = 1 / (1 + 10^e + 10^f) \quad (3)$$

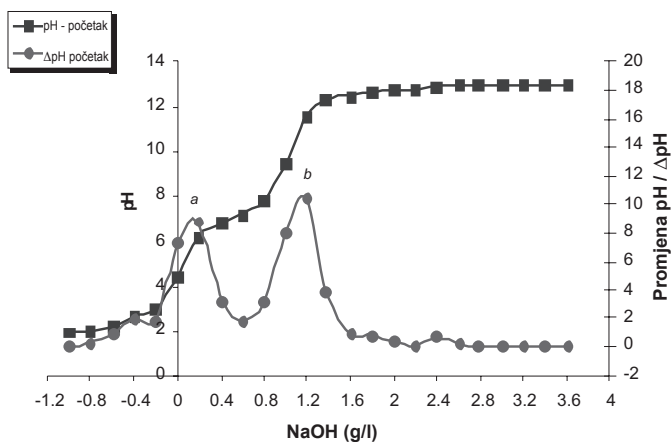
gdje su  $e = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2 - 2\text{pH})$  i  $f = (\text{pK}_2 - \text{pH})$

Na sl.9 prikazan je remisijski spektar uzoraka vune obojadisanih indigom u različitim pH područjima. Velike vrijednosti remisije uočene su kod vrijednosti pH manjih od 6, odnosno kod pH 6 i 7 vrijednosti refleksije su slične. Budući da u lužnatom području dolazi do štetnog djelovanja na polipeptide, bojadisanje bi se trebalo provoditi u kiselom pH području, a da se dobije maksimalna dubina obojenja uz što manja oštećenje vlakana. Najmanja remisija zabilježena je kod valne duljine od 660 nm u svim slučajevima.

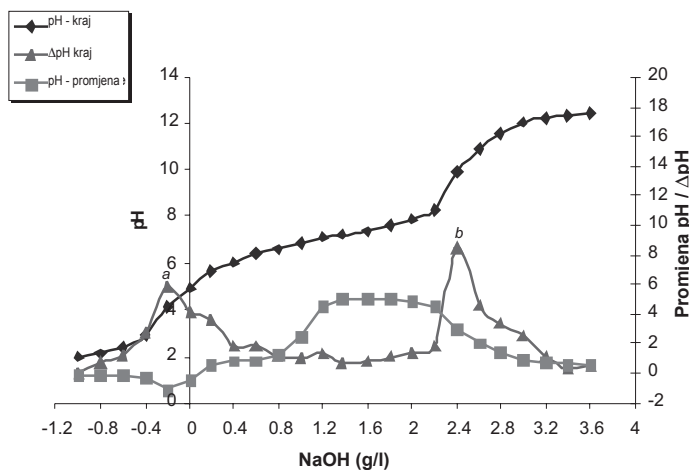
### 3.2. Utjecaj pH na kolorimetrijska svojstva

Na sl.10 prikazane su dubine obojenja na vuni pri različitim pH vrijednostima. Dubina obojenja naglo opada oko pH 5 te ostaje mala pri nižim vrijednostima pH, a pri većim pH vrijednostima je znatno veća. Redukcijom natrijevog ditionita dolazi do nastanka

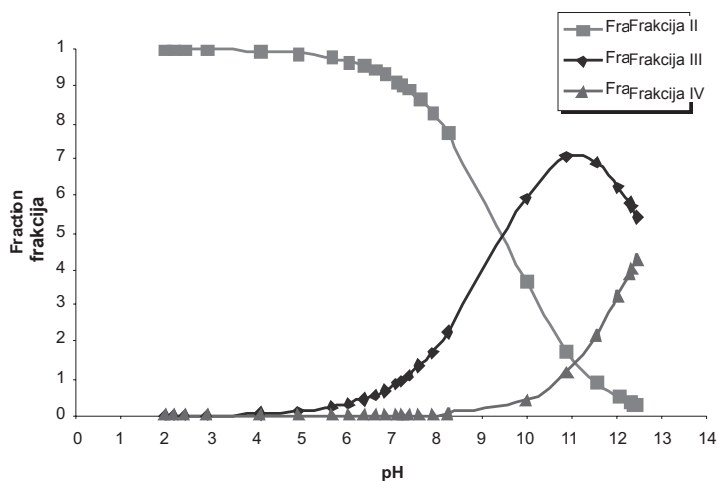




Sl.6 Vrijednosti pH kupelji za bojadisanje na početku postupka kod različitih koncentracija lužine s uzorkom vune (1 % bojila,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  10 g/L, 80 °C, 30 min., OK 40:1)



Sl.7 Vrijednosti pH kupelji za bojadisanje na kraju postupka kod različitih koncentracija lužine s uzorkom vune (1 % bojila,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  10 g/L, 80 °C, 30 minuta, OK 40:1).



Sl.8 Sadržaj frakcija leuko oblika redukcijskog bojila u odnosu na pH vrijednost kupelji

vrlo kiselih proizvoda koji su vrlo topljivi u vodi. Samo redukcijsko bojilo je vrlo slaba kiselina, s konstantom disocijacije kiseline  $\text{pK}_a$  6, i slabe topljivosti u vodi. Zbog prisutnosti vrlo topljivih kiselih primjesa, topljivost leuko kiseline redukcijskog bojila još je smanjena. Ako se ovi kiselni proizvodi ne troše, onda se prema načelu Le Chatliera reakcija ne bi smjela nastaviti, tj. nastaje prava koloidalna disperzija kiseline leuko oblika redukcijskog bojila.

Utvrđeno je da je ispod pH 4,0 djelovanje kiseline tako jako u kupelji za bojadisanje da se većina kiseline leuko oblika redukcijskog bojila istaloži, što se i uočava nastankom crne disperzije a samo vrlo malo bojila prelazi na vunene uzorke. Premda je u pH području od 3 do 5 kiselina leuko oblika redukcijskog bojila bila jedini proizvod reakcije redukcije, zbog njezine slabe topljivosti veći dio se istaložio iz otopine. Kada se pH povećava iznad 5, dolazi do naglih promjena. U području pH 3,5 da 5,5 dolazi do pomicanja, odnosno poboljšanja solubilizacije kiseline leuko oblika redukcijskog bojila. Pri pH oko 6 u kupelji za bojadisanje još uvijek ima oko 97 % kiseline leuko oblika bojila (sl.8) te je u tom području postignuta najveća dubina obojenja vunenih uzoraka. Daljnjim povećanjem pH u kupelji nastaje i mononatrijev fenolat, kojeg vunena vlakna (za razliku od poliestera) također apsorbiraju. Gotovo jednake vrijednosti dubina obojenja postignuta su u području pH od 6 do 8, u kojem vunena vlakna nastavljaju apsorbirati molekule bojila. U području pH 8 dolazi do deprotoniranja vunenih vlakana te više ne apsorbiraju mononatrijev fenolat oblik bojila već on ostaje otopljen u kupelji za bojadisanje. Međutim, još uvijek prisutne ali u manjim količinama kiseline leuko oblika redukcijskog bojila nastavljaju prelaziti na vlakno. Dubina obojenja drastično se mijenja iznad pH 5 (sl.6). Zbog toga se pH treba pažljivo kontrolirati i ne bi se smjelo dopustiti da padne ispod 5,5 jer će inače doći do gubitka

bojila. Kontrola pH vrijednosti je vrlo važna za postizanje dobrih dubina obojenja i iskoristivosti bojila. Pri pH manjim od 6 dobivaju se manje dubine obojenja, ali već povišenje pH iznad 6 do 8 nije utjecalo na daljnje poboljšanje dubine obojenja, a prelaskom u lužnato dolazi do oštećenja vlakna.

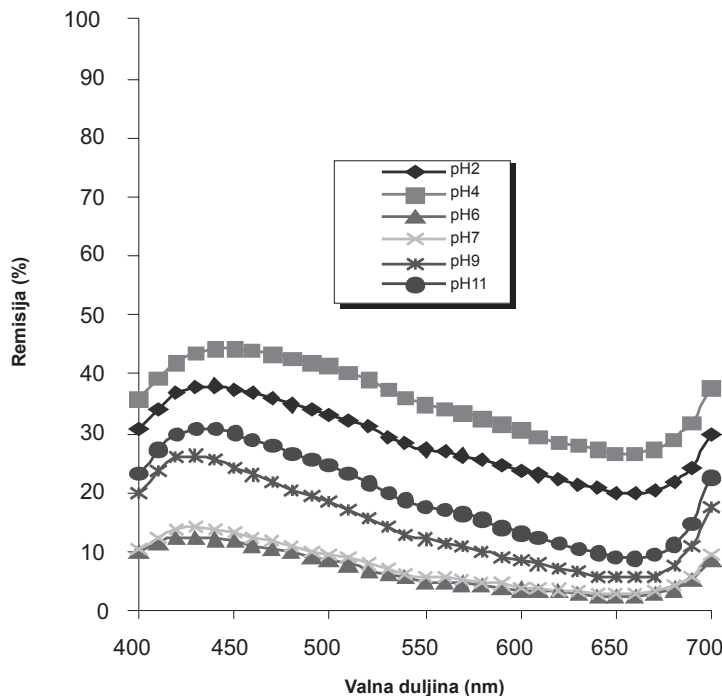
### 3.3. Utjecaj redukcijskog sredstva

Na sl.11 prikazan je utjecaj redukcijskog sredstva - natrijevog ditionita na iskorištenje indigo bojila na vunanim vlaknima. Koncentracija natrijevog ditionita varirana je pri konstantnom pH 6. Rezultati su pokazali da je dubina obojenja uzoraka bila mala uz koncentraciju natrijevog ditionita do

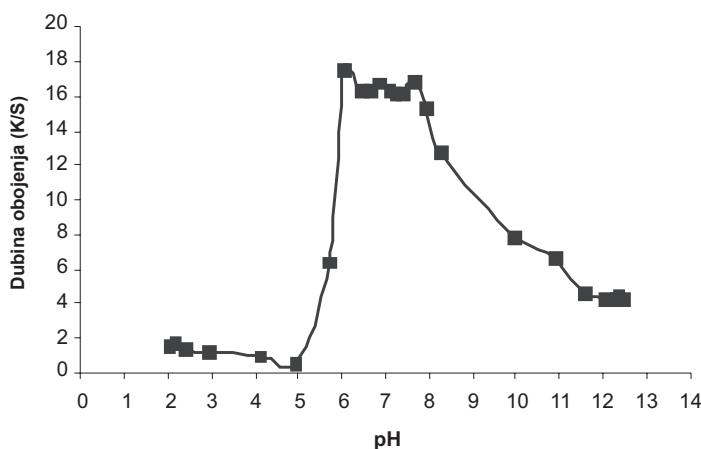
6 g/l; međutim povećanjem koncentracije iznad te vrijednosti znatno je povećana i dubina obojenja do određene granice iza koje dolazi unatoč povećanju koncentracije natrijevog ditionita do smanjenja dubine obojenja. Prema rezultatima se može utvrditi koja je optimalna koncentracija natrijevog ditionita potrebna za postizanje dobrih dubina obojenja. Dodatkom premale količine redukcijskog sredstva ne dolazi do potpune redukcije molekula boja, te slabih rezultata obojenja, dok preveliko povećanje koncentracije natrijevog ditionita preko određene mjere također ne utječe na daljnje produbljivanje obojenja što se pripisuje prevelikom stupnju redukcije bojila i pojavi popratnih reakcija.

### 3.4. Utjecaj temperature

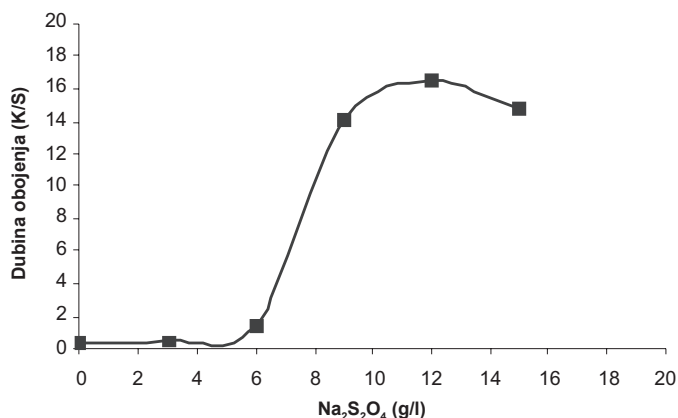
Na sl.12 prikazan je utjecaj temperature bojadisanja na iskorištenje indigo bojila na vunanim vlaknima. Može se reći da grafički prikaz ima blago kvadratan oblik uz najveću vrijednost dubine obojenja na temperaturi od 80 °C. Toplina, odnosno povišenjem temperature daje se potrebna kinetička energija polimernim segmentima vlakana i molekula bojila. Pri nižim temperaturama segmentna mobilnost polimernih lanaca bila je mala pa su i veličine pora vrlo male. Povišenjem temperature postiže se privremeno stvaranje širih pora „praznina“ u strukturi vlakna kroz koje lakše difundiraju molekule bojila. Daljnje povećanje temperature povećalo je segmentnu mobilnost toliko da su se molekule bojila lako kretale u unutrašnjost strukture vlakna ali iz nje. Rezultat je bio da je manje bojila akumulirano u strukturi vlakna. Tijekom provedbe eksperimenata uočeno je da temperatura iznad 100 °C znatno oštećuje vunene tkanine a dolazi i do taloženja bojila. Bojadisanje vunanih uzoraka sa sigurnošću se može provoditi pri temperaturnom području od 60 do 70 °C. Kupelj za bojadisanje je podvrgnuta HPLC analizi da se ispita utjecaj temperature. Iz rezultata prikazanih na sl. 12 također se uočava



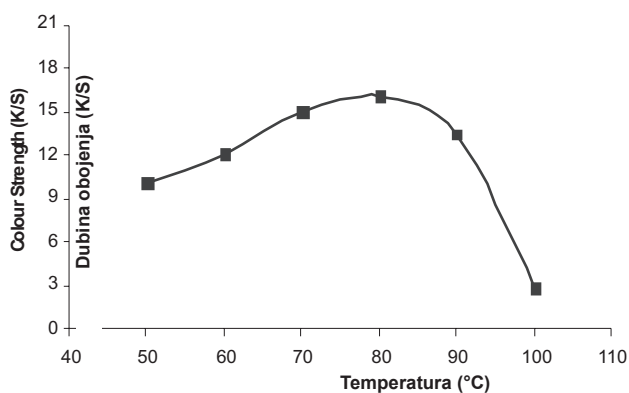
Sl.9 Remisijski spektri obojenja vune indigom u ovisnosti o pH vrijednosti



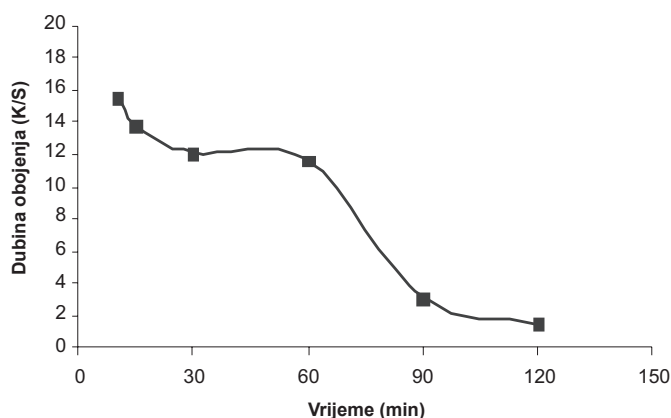
Sl.10 Dubina obojenja uzoraka vune u ovisnosti o pH vrijednosti



Sl.11 Dubina obojenja uzoraka vune u ovisnosti o koncentraciji natrijevog ditionita (1% bojila, pH 6, 80 °C, OK 40:1, 30 minuta)



Sl.12 Dubina obojenja uzoraka vune u ovisnosti o temperaturi (1 % bojila, pH 6, OK 40:1, 30 minuta)



Sl.13 Dubina obojenja uzoraka vune u ovisnosti o vremenu provedbe postupka (1 % bojila, pH 6, 80 °C, OK 40:1)

da viša temperatura uzrokuje razaranja bojila zbog čega su dobivene i smanjene dubine obojenja na tim uzorcima.

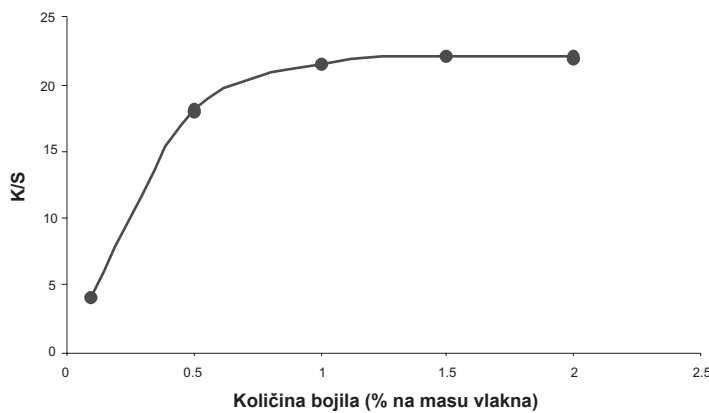
### 3.5. Utjecaj vremena

Na sl.13 prikazan je utjecaj vremena bojadisanja na iskorištenje indigo bojila na vunenim vlaknima. Rezul-

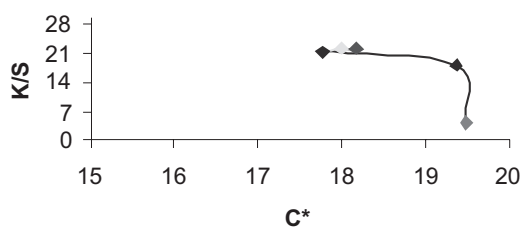
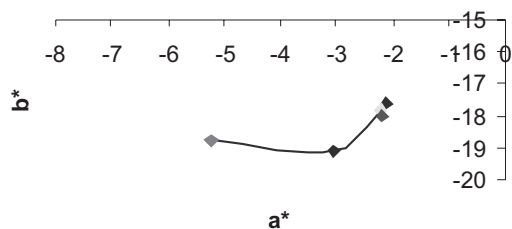
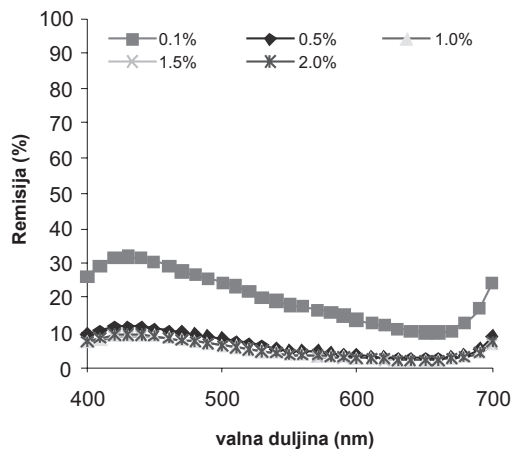
tati pokazuju da je intenzitet obojenja bio velik na početku i postigao je ravnotežu u roku 60 min, ali tada se počeo smanjivati. Zaključeno je da je indigo imao veliku brzinu prelaza na vunu, ali kako je vrijeme prolazilo, molekule bojila su počele difundirati u polimernu matricu i tako je intenzitet obojenja dosegao svoju ravnotežu. Produženjem vremena bojadisanja dolazi do smanjenja dubine obojenja, što je vjerojatno posljedica prejake redukcije molekula bojila koje stvaraju proizvode razgradnje koji nemaju supstantivnost za vunenana vlakna. Tekućinska kromatografija visokog učinka (HPLC) koristit će se za daljnje ispitivanje hipoteze da je produženje vremena bojadisanja uzrokovalo stvaranje nesupstantivnih proizvoda.

### 3.6. Karakteristike obojenja uzoraka

Na sl.14 prikazane su postignute dubine obojenja pri različitim koncentracijama indiga (% na masu vlakana) u kupelji za bojadisanje. Dobivene su velike promjene dubine obojenja kod malih koncentracija te je već kod koncentracije od 1 % indiga (na masu vlakana) postignuta najveća dubina obojenja. Remisijski spektri pokazali su da je maksimalna apsorpcija vunenih uzoraka obojadisanih indigom ( $\lambda_{max}$ ) bila kod 660 nm, isto kao i kod bojadisanja pamuka indigom. Maksimalna apsorpcija indiga u dimetil formamidu (DMF) bila je 610 nm. Veća apsorpcija pokazala je da su molekule indigo bojila postojale u različitom obliku u matrici vune. Poznato je da se indigo unutar pamučnih vlakana nalazi u obliku agregata, i da je maksimalna apsorpcija pri valnoj duljini od 660 nm. Prema tome se može zaključiti da su molekule indiga unutar vunenih vlakana u jednakom stanju, odnosno u obliku agregata. Na sl.15 prikazani su remisijski spektri i koordinate boje uzoraka vune obojenih različitim koncentracijama indiga. Može se vidjeti da je kod vrlo malih i vrlo velikih pH vrijednosti intenzitet obojenja bio



Sl.14 Dubina obojenja vunenih uzoraka u ovisnosti o koncentraciji indigo bojila ( $\lambda_{\max}$  660 nm)



Sl.15 Kolorimetrijska svojstva obojenja vune indigom u ovisnosti o koncentraciji bojila

vrlo malen dok je u kiselom području bio velik da bi se opet smanjio u alkalnom području. S povećanjem dubine obojenja koordinate boje obojenih uzoraka mijenjaju se prema više crvenom i žutom području (u koordinatnom sustavu boja  $a^*/b^*$ ). Na sl.16 su prikazani remisijski spektri uzoraka tijekom oksidacije bojila nakon postupka bojadisanja.

### 3.7. Utjecaj pH kemijske promjene vlakna

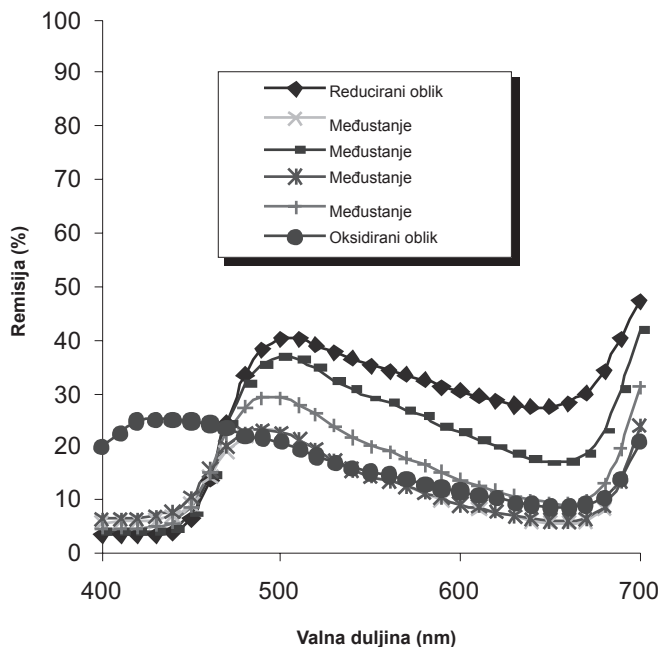
Na sl.18 shematski se prikazuju utjecaji pH vrijednosti na kemijske promjene polipeptidnih polimernih lanaca vunenog vlakna. U kiselom području amino i amidne skupine su protonirane i zato je vuna u tom područje neoštećena dok u alkalnom području dolazi do hidrolize amidnih skupina. Ova hidroliza uzrokovala je depolimerizaciju a posljedica toga je i smanjenje čvrstoće vunenih vlakana. SEM analiza pokazala je da su u alkalnom području vunena vlakna bila vrlo oštećena. Na sl.17b shematski su prikazana djelovanja kiselog leuko oblika redukcijskog bojila i vune. Vuna ima mnogo amino, amidnih, sulfidnih i karboksilnih skupina i sve one imaju polarnu karakteristiku sa stajališta kemije. Navedena supstantivnost leuko oblika redukcijskog bojila prema vuni posljedica je stvaranja vodikovih veza između hidroksilnih skupina leuko oblika redukcijskog bojila i navedenih funkcionalnih skupina vune. U oksidiranom obliku ne dolazi do iscrpljenja indiga, dok su u alkalnom području ove hidroksilne skupine ionizirane. U kiselom području hidroksilne skupine su očuvane i one utječu na potrebnu supstantivnost molekula bojila prema vlaknu.

### 3.8. SEM analiza

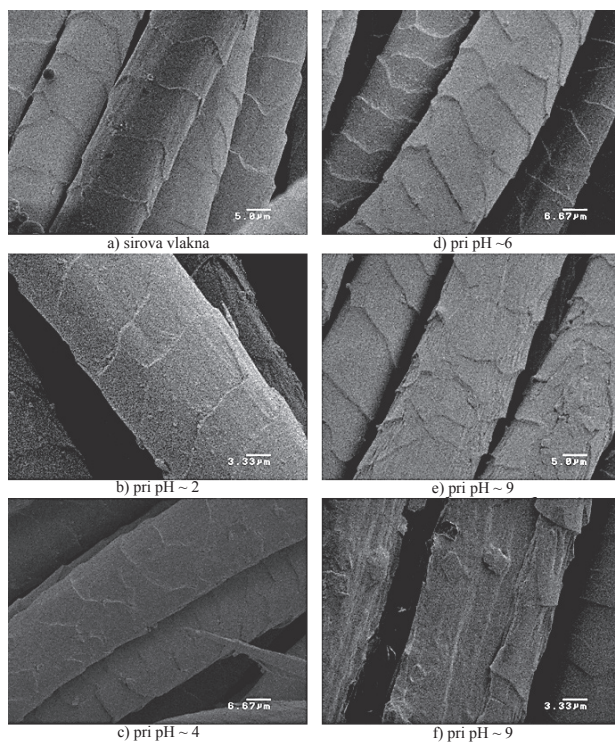
Na sl.18, od a) do f) prikazane su SEM snimke morfologije vunenih vlakana bojadisanih pri različitim pH uvjetima. Pokazalo se da su u kiselom području promjene na površinskoj morfologiji zanemarive i da su vunena vlakna bila stabilna, a na vlaknima



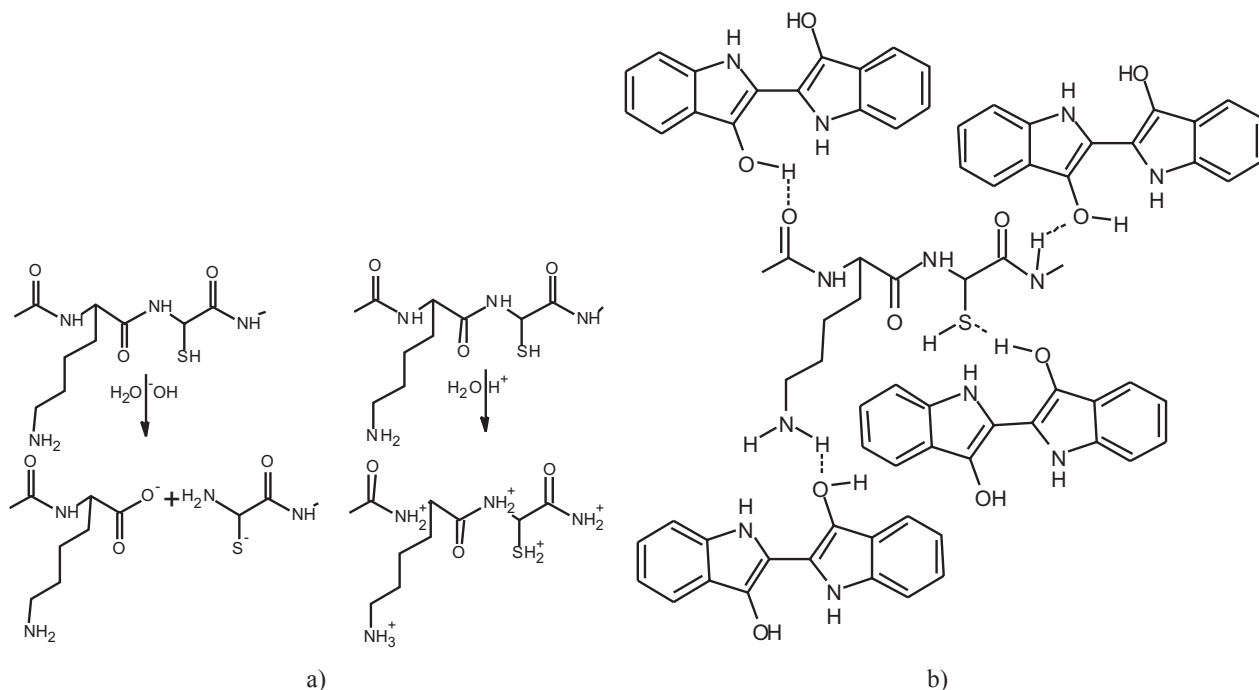
## Remisijski spektri indiga na vuni



Sl.16 Remisijski spektri uzoraka tijekom faza redukcije - oksidacije indiga



Sl.18 SEM snimke bojadisanih uzoraka vunениh vlakana



Sl.17 Utjecaj: a) pH na vunena vlakna, b) međusobno djelovanje između vune i molekula bojila

obrađenim u alkalnom području (sl.18e i f) uočava se veliko morfološko oštećenje. Budući da su dobivena dobra svojstva obojenja vune u kiselom području, ovi rezultati oštećenja u alkalnom području nisu zabrinjavajući.

#### 4. Zaključak

Vunene tkanine bojadisane su indigom postupkom iscrpljenja iz kupelji u kontroliranim pH uvjetima. Koncentracija redukcijskog sredstva natrijevog ditioita od 6 g/l određena je kao optimalna kod dodatka lužine

od 0,6 g/l, budući da se optimiranje redukcijskog sredstva, treba dovesti u odnos s koncentracijom lužine. Istraživanjem utjecaja pH kupelji na postupak i rezultate bojadisanja, postupak treba provoditi u kiselom području (oko pH 6), ali već vrlo

mala promjena ispod pH 5 izaziva nagle promjene u svojstvima bojadisanja tako da je potrebno strogo nadzirati uvjete pH tijekom bojadisanja. Molekule indiga tijekom postupka bojadisanja difundiraju u matricu vlakana u obliku agregata. Visoka temperatura bojadisanja i alkalni uvjeti uzrokovali su veliko oštećenje vunenih vlakana. Vunena vlakna su se oštetila i postala mekana u alkalnom području dok su molekule indigo bojila uništene na 100 °C, zbog čega se preporuča postupak bojadisanja provoditi u temperaturnom području od 60 do 70 °C. Postignuta su dobra svojstva obojenja vune indigom, a nijanse obojenja se se mijenjaju prema crvenijim i žućim tonovima kod povećanja dubine obojenja. (Preveo M. Horvatić)

#### Literatura:

- [1] Greer J.A., G.R. Turner: Indigo Denims: The Practical Side, Textile Chemist and Colorist 15 (1986) 6, 101-103
- [2] Pierce J.H.: The indigo phenomenon: its history and application, International Dyer and Printer, 170 (1985) 7, 20
- [3] Alpert. M.: Stonewash woollens, International Dyer 192 (2007) 10, 10
- [4] Australian Wool Corporation, Australian Wool Classing, Raw Wool Services, 1990.
- [5] D'Arcy J.B.: Sheep and Wool Technology, NSW University Press, Kensington (1986) ISBN 0-8684-0106-4
- [6] [http://www.wool.com.au/attachments/Education/AWI\\_WoolFacts.pdf](http://www.wool.com.au/attachments/Education/AWI_WoolFacts.pdf).
- [7] Khan M.A. et al.: Natural dyeing on wool with indigo, and yellow dyes kamala, berberine, onion peel, amla, anar and palas in combination with indigo, Colourage 11 (2007) 54 (11), 54-56/58-60
- [8] Martinková A. et al.: Dyeing of wool and cotton by natural dyes, Texsci 2000 - 4th international conference : Liberec, Czech Republic, June 12-14, 2000, 432-435
- [9] Bollhalder, E., Dyeing with plant dyes and natural insect dyestuff, DWI Reports 122 (1999) 28-39
- [10] Baig G.A.: Indigo dyeing of Polyester (PET) – pH effects, Journal of the Textile Institute 102 (2011) 1, 87-92
- [11] Baig G.A.: Dyeing nylon with indigo in various pH regions, AUTECH research Journal, 10 (2010) 1, 21-25
- [12] South-eastern section, Effect of Dyebath pH on colour yield in indigo dyeing of Cotton Denim Yarn, Intersectional Paper competition, Textile Chemist and Colourist 21 (1989) 12, 25-31
- [13] Instrumental Colour Measurement, AATCC Evaluation Procedure 6, AATCC Technical Manual (2006) 386-391

## SUMMARY

### Studies on dyeing wool with indigo

G.A. Baig

Wool fabric was dyed with indigo through an exhaust technique at various pH values. The non-ionic form of indigo showed the highest substantivity, while the ionic ones exhibited relatively poor substantivity for wool. The wool fibres were best dyed in the appropriate acidic pH range. The chemistry of the indigo dyebath and wool fibres was taken into account to explain the effects of pH on colour strength. The results suggested that hydrogen bonding and ionic interactions were the main reasons for the exhaustion of indigo dye on wool fibres. The hydrogen bonding were established between the hydroxyl groups and amide groups of the dye and the fibres, respectively. The ionic interactions worked in the low pH range between the end-amino and ionized groups of the wool fibres and indigo dye, respectively.

**Key words:** wool, indigo, dyeing, dyebath analysis, colorimetric properties

*College of Textile Engineering and Technology*

*Multan, Punjab, Pakistan*

*e-mail: gabaig@bzu.edu.pk*

*Received May 2, 2011*

### Untersuchung der Indigofärbung von Wolle

Wollmuster wurden mit Indigo nach dem Ausziehverfahren bei verschiedenen pH-Werten gefärbt. Die nicht-ionische Form hatte die höchste Substantivität, während die ionische eine relativ niedrigere Substantivität für Wolle aufwies. Die Fasern konnten im sauren pH-Bereich am besten gefärbt werden. Man nahm an, dass Chemismus der Färbeflotte und der Faser die Auswirkungen des pH-Wertes auf Farbstärke erklären konnte. Die Ergebnisse zeigten, dass Wasserstoff-Bindung und ionische Wechselwirkungen der Hauptgrund für das Ausziehen des Farbstoffs auf Wolle waren. Wasserstoffbindungen wurden zwischen Hydroxygruppen und Amidgruppen des Farbstoffs bzw. der Fasern gesteuert, während ionische Wechselwirkungen auf niedrigen pH Werten zwischen den Endaminogruppen bzw. ionisierten Gruppen wirkten.