

## Sito-tisak pamučne tkanine prirodnim flavonoidnim bojilima – 2. dio: utjecaj kationiziranja i predobrade plazmom

Ana Sutlović, Ivana Čorak\*, Anja Ludaš, Sanja Ercegović Ražić, Anita Tarbuk  
Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet  
Zagreb, Hrvatska  
\*Correspondence: ivana.corak@ttf.unizg.hr  
Prispjelo 23. lipnja 2023.

UDK 677.027.5:677.21

### Izvorni znanstveni rad

*Suvremena industrija dorade tekstila suočava se s izazovom uvođenja radikalnih promjena. Budući da je tekstilna industrija jedan od najvećih zagađivača, potrebno je razviti nove ekološki i ekonomski održive metode dorade, bojadisanja, njege tekstila itd. Navedena istraživanja provedena su kako bi se postigli koloristički efekti na tekstilu koristeći prirodna bojila biljnog podrijetla ekstrahirana iz ljuski luka u procesu sito-tiska. Korištena bojila pripadaju skupini metalokompleksnih bojila koja zbog svojih svojstava zahtijevaju dodatak metalnih soli u procesu bojadisanja. Radi toga, istraživana je mogućnost predobrade pamučnog materijala kationiziranjem i argonovom plazmom, kao i kombinacija ovih metoda. Pokazalo se da ove metode obrade pamuka prije sito-tiska mogu zamijeniti upotrebu aluminijskih soli u tiskarskoj pasti kada je riječ o postizanju kolorističkih parametara i zadovoljavajuće postojanosti.*

**Ključne riječi:** prirodna bojila; flavonoidi; predobrada argonovom plazmom; kationiziranje; sito-tisak; metalne soli.

### Original scientific paper

*The modern textile finishing industry faces the challenge of breaking new ground and making radical changes. Since the textile industry is one of the biggest polluters, it is necessary to develop new ecologically and economically sensible methods of finishing, dyeing, textile care, etc. The studies presented here were carried out to achieve colour effects on textiles by using natural dyes of plant origin extracted from onion skins in the screen-printing process. Flavonoid dyes extracted from onion skins were used, which belong to the group of mordant dyes due to their dyeing properties and require the addition of metal salts. For this reason, the possibility of pre-treating cotton material by cationisation and argon plasma as well as a combination of these methods was investigated. It has been shown that these methods of cotton treatment prior to screen printing can replace the use of aluminum salts in the printing paste when it comes to achieving colour parameters and satisfactory fastness properties.*

**Keywords:** natural dyes; flavonoids; argon plasma pre-treatment; cationization; screen-printing; metal salts.

## 1. Uvod

Moderna tekstilna industrija suočava se sa sve složenijim zahtjevima koji obuhvaćaju ekološke, ekonomske i sociološke aspekte. Budući da su ovi aspekti posebno istaknuti u industriji završne obrade tekstila, očekuje se uvođenje promjena. Na području bojadisanja tekstila, Britansko društvo bojadisara i kolorista naglašava smjele napretke u industrijskoj primjeni prirodnih bojila [1]. Suvremeni pristup „ekološkom“ bojadisanju prirodnim biljnim bojilima temelji se na korištenju otpada, lako obnovljivih ili invazivnih biljnih izvora za ekstrakciju bojila, korištenju bioloških moćila, tj. optimizaciji svih parametara ekstrakcije bojila, predobrade tekstilnog materijala i bojadisanja tekstila s ciljem dobivanja proizvoda s multifunkcionalnim svojstvima uz očuvanje kvalitete tekstila, ljudskog zdravlja i okoliša [2-10]. Svojstva tekstila obrađenih prirodnim biljnim bojilima temelje se na činjenici da njihova kemijska struktura uglavnom pripada flavonoidima [11-14]. Važnost fizikalno-kemijske strukture pamučnog materijala u procesima bojadisanja flavonoidnim bojilima opravdava značajna istraživanja u području modifikacije vlakana i predobrade općenito [14-16]. Utjecaj stupnja predobrade na supramolekularnu strukturu (raspored kristalnih i amorfnih područja, mikrofibrila, nanofibrila) pamučnog vlakna igra važnu ulogu u procesu bojadisanja [17, 18]. S obzirom na to da je fokus suvremenih predobrada na postizanju povoljnih učinaka modifikiranjem površine tekstila, što u konačnici doprinosi ukupnoj kvaliteti tekstilnog materijala i energetski je učinkovitije u usporedbi s konvencionalnim metodama završne obrade, interes za kationiziranje i obradu plazmom je razumljiv.

Prva uobičajena faza predobrade pamuka uključuje iskuhavanje i oksidativno bijeljenje prirodnog pamuka, što rezultira vlaknom s kristalnom rešetkom celuloze I. Promjena kristalne rešetke celuloze događa se u procesu mercerizacije i rezultira celulozom II, koja povećava broj dostupnih skupina u amorfnom području čime se povećava apsorpcija bojila sa 15 na 40 % [15, 17, 20-22].

Kationiziranje, modifikacija aminima i kvaternim amonijevim spojevima, dodatno pospješuje adsorpciju anionskih bojila i pomoćnih sredstava. Budući da kationiziranje smanjuje ili čak eliminira dodatak elektrolita u procesu bojadisanja, mnogi autori govore o bojadisanju bez soli ili s niskim udjelom soli. Nedostatak kationiziranja je neujednačeno bojadisanje zbog visoke adsorpcije bojila u prvoj fazi procesa bojadisanja. Ovaj problem inovativno je riješio tim znanstvenika Grancarić, Tarbuk i Dekanić provođenjem kationiziranja tijekom mercerizacije bez napeposti [20-23]. Kada se kationiziranje provodi s epi-

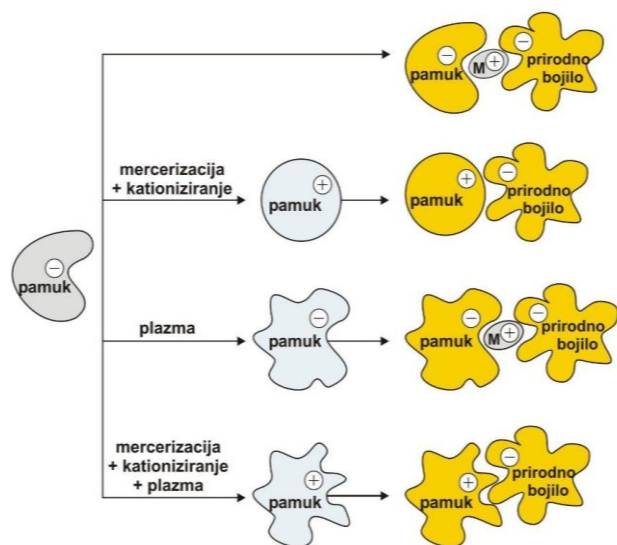
halohidrinom tijekom procesa mercerizacije formira se nova celuloza u kojoj je kationski spoj ravnomjerno raspoređen i zarobljen između lanaca celuloze, što rezultira ujednačenim bojadisanjem [21, 22]. Osim toga, treba napomenuti da je pamučna tkanina kationizirana kationskim reaktivnim poliamonijevim spojem Rewin OS tijekom mercerizacije pokazala pozitivan površinski naboj i zeta potencijal, što sugerira sličnu vezu s celulozom kao epihalohidri [24].

Hladna plazma, poput niskotlačne i atmosferske, također je prikladna za predobradu tekstilne površine. Niskotlačna plazma generira se u razrijeđenom plinu pri tlaku znatno nižem od atmosferskog, dok se atmosferska plazma generira pri normalnom atmosferskom tlaku. Ova vrsta obrade plazmom posebno je prikladna za obradu termički osjetljivih materijala [19] i može se kombinirati s drugim mokrim procesima u tekstilu, kao što su bojadisanje ili kationiziranje, ili s drugim procesima dorade [25]. Plazma kemijski i fizikalno djeluje na površinu tekstila, pri čemu reakcije između plazme i površine ovise o vrsti plina koji se koristi i njegovim kemijskim svojstvima. Tekstilni materijali izloženi takvim obradama prolaze kroz kemijske i fizikalne promjene u površinskom sloju. Plazma generira visoku gustoću slobodnih radikala tijekom disocijacije molekula pri sudaru elektrona i fotokemijskim procesima. To dovodi do razgradnje kemijskih veza u polimernoj površini vlakna i tako do formiranja novih kemijskih skupina. Učinak plazme na površinu vlakna rezultira formiranjem novih funkcionalnih skupina kao što su hidroksilne, karbonilne i karboksilne skupine, koje utječu na hidrofilnost materijala. Stoga se plazma prvenstveno koristi za površinsku obradu materijala, jer njen učinak mijenja samo površinska svojstva, dok osnovna svojstva materijala ostaju nepromijenjena [19, 26, 27].

Obje metode, kationiziranje i plazma, uspješno se koriste kao predobrada za primjenu prirodnih bojila na pamučnom materijalu [24, 28-31]. Odabir i optimizacija predobrada imaju značajan utjecaj na reprodukciju boje [15, 16, 28, 31], pri čemu se ne koriste metalne soli [16, 30], a postojanost obojenja se poboljšava [16, 31-33]. Međutim, pregled literature otkriva da je nedovoljno istražena kombinacija ovih dviju metoda, kationiziranja i plazme. Patino i sur. postigli su povećanje hidrofilnosti pamuka i iscrpljenje reaktivnog bojila od preko 90 %, korona plazmom pamuka uz dodatno kationiziranje [26]. Correia i sur. su ispitivali učinkovitost kombiniranja ovih predobrada bojadisanjem reaktivnim bojilima vezanim za kationizirani pamuk ionskim vezama, bojadisanje bez dodatka soli te dodatno s kiselim bojilom. Iako ovaj tim nije postigao zadovoljavajuću

postojanost obojenja, uspješno su analizirali i demonstrirali učinak plazme na morfologiju površine pamuka korištenjem infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i mikroskopije atomskih sila (AFM) [29].

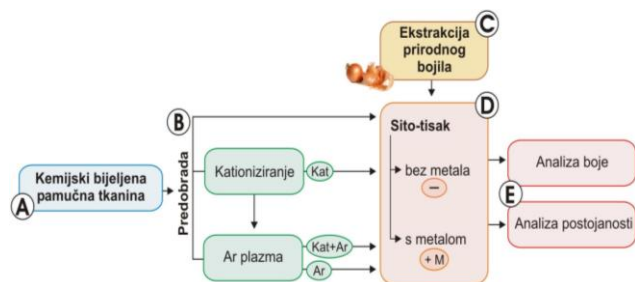
Ovo istraživanje uključuje dva suvremena načina modifikacije pamučnih tkanina: kationiziranje tijekom mercerizacije [20-23] koje dovodi do promjene naboja pamuka; te optimiranu predobradu pamuka argonovom plazmom [27] koja aktivira površinu tekstilnog materijala (sl.1). Dodatno je istraženo kombiniranje ovih metoda za sito-tisak na pamuku što otvara novo istraživačko područje.



Sl.1 Shematski prikaz utjecaja predobrade kationiziranjem i/ili plazmom na morfološka i kemijska svojstva pamuka

## 2. Materijal i metode

Eksperiment je proveden u koracima A-E, koji su prikazani na dijagramu (sl.2). Ovo istraživanje nastavak je istraživanja Sutlović i sur. [14] o sito-tisku pamuka s prirodnim flavonoidnim bojilima u



Sl.2 Shematski prikaz eksperimenta

kojem su sve faze rada optimirane i objašnjene, osim predobrade pamuka (B).

Sito-tisak s prirodnim flavonoidnim bojilima proveden je na kemijski bijeljenoj pamučnoj tkanini u platno vezu (Čateks d.o.o., Čakovec) bez predobrade, s predobradom argonovom plazmom, kationiziranjem tijekom mercerizacije te kombinacijom kationiziranja i predobrade plazmom.

### 2.1. Predobrada pamuka

#### 2.1.1. Predobrada pamuka argonovom plazmom

Plin argon (čistoće 99,998 %, Messer) korišten je za predobradu pamuka niskotlačnom plazmom (NANO LF, Diener Electronic GmbH) pri sljedećim uvjetima: protok 200 cm<sup>3</sup>/min i frekvencija 40 kHz. Uzorci pamuka obrađivani su 5 minuta pri snazi od 300 W uz početni tlak od 0,22 mbar i radni tlak od 0,32 mbar. Kako bi se uklonila vlaga i ubrzalo postizanje vakuuma, uzorci su sušeni 24 sata na 60 °C prije predobrade.

#### 2.1.2. Kationiziranje

Pamučna tkanina kationizirana je tijekom procesa mercerizacije s kationskim reaktivnim poliamonijevim spojem Rewin OS (CHT-Bezema, Montlingen, Švicarska) na jiggeru u dvostupanjskom procesu pri sobnoj temperaturi. Prvo je provedena mercerizacija u kupelji s 24 % NaOH i 8 g/l Subitol MLF (CHT-Bezema, Švicarska) kroz 5 prolaza. Zatim je zaljučena pamučna tkanina kationizirana u kupelji s 50 g/l otopine Rewin OS u vodi (5 prolaza), nakon čega je fiksirana u vrućoj vodi, zatvorena i ostavljena 1 sat na sobnoj temperaturi. Pamučna tkanina zatim je fiksirana u vrućoj vodi, neutralizirana u 5 % octenoj kiselini i isprana do neutralnog. Tkanina je zatim sušena na zraku.

### 2.2. Sito-tisak na pamuku

Za sito-tisak, u tiskarsku pastu dodano je prirodno flavonoidno bojilo dobiveno iz ljuski luka. Za tisak je korišten ugušćivač Prisulon DCA 90 (CHT, Montlingen, Švicarska) s udjelom suhe tvari od 9 % pri tri različite vrijednosti pH: kiselom (pH 5), neutralnom (pH 7) i lužnatom (pH 10). Sastav tiskarske paste bio je sljedeći: 100 g ugušćivača, 2 g prirodnog bojila, 0,5 g uree, 0,2 g glicerola, 0,1 g KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. Fiksiranje je provedeno na vrućoj preši pri 120 °C u vremenu od 5 minuta. Nakon fiksiranja, uzorci su isprani u toploj i hladnoj vodi [14].

### 2.3. Analiza obojenja

Karakteristike obojenja mjerene su pomoću remisijskog spektrofotometra, Datacolor 850, geometrijom mjerenja  $d/8^\circ$ , svjetlosnim izvorom D65 i otvorom za mjerenje od 9 mm. Koordinate koje su korištene za određivanje vrijednosti boje su  $L^*$  za svjetlinu,  $a^*$  za crvenkasto (pozitivna vrijednost) i zelenkasto (negativna vrijednost) te  $b^*$  za žućkasto (pozitivna vrijednost) i plavkasto (negativna vrijednost). Također su korištene  $C^*$  za zasićenost i ton  $h^\circ$  u rasponu od  $0^\circ$  do  $360^\circ$  za nebojene i obojene pamučne niti, a sve prema normi HRN EN ISO 105-J01:2003 *Tekstil — Ispitivanje postojanosti obojenja — Dio J01: Opća načela mjerenja obojene površine*. Mjerenja obojenja su provedena pomoću računalnog programa Datacolor Tools i naredbe „Measuring until tolerance”. To znači da je potrebno izvršiti barem 10 mjerenja na nasumično odabranim točkama te su rezultati prihvaćeni samo ako je ukupna razlika u boji između pojedinačnih mjerenja manja od 0,1 ( $dE^* < 0,1$ ).

### 2.4. Postojanost obojenja pri pranju i umjetnom svjetlu

Ispitivanje postojanosti obojenja pri pranju provedeno je u laboratorijskom uređaju za mokre obrade (Polycolor, Mathis) prema normi HRN EN ISO 105-C06:2010 *Tekstil — Ispitivanje postojanosti obojenja — Dio C06: Postojanost obojenja pri pranju u kućanstvu i komercijalnom pranju*, koristeći 2 g/l standardnog deterdženta (James Heal ECE A, bez optičkih bjelila i fosfata), s omjerom kupelji 1:20, vremenom od 30 minuta i temperaturom od  $40^\circ\text{C}$  [14].

























Postojanost obojenja na umjetno svjetlo provedena je na uređaju Xenotest 440 (SDL Atlas, Rock Hill, SC, SAD). Xenotest 440 se koristi za laboratorijsku simulaciju vanjskih vremenskih utjecaja na stabilnost i trajnost tekstila i drugih materijala. Analiza je provedena prema modificiranim normama ISO 105-B02 i 13 B04 korištenjem Xenotest 440. Uvjeti testiranja u ovom istraživanju bili su: Ukupno vrijeme izlaganja umjetnom svjetlu: 41:10 h, Radijantna izloženost:  $6226\text{ kJ/m}^2$ , Kontrola intenziteta:  $300\text{--}400\text{ nm}$ , Filtracijski sustav: B04, E:  $42\text{ W/m}^2 (\pm 2\text{ W/m}^2)$ , CHT:  $32^\circ\text{C} (\pm 3^\circ\text{C})$ , BST:  $47^\circ\text{C} (\pm 8^\circ\text{C})$ , RH:  $40\% (\pm 8\%)$ , bez prskanja, brzina ventilatora: 2000 o/min [14].

Razlika obojenja na uzorcima otisnutog pamučnog materijala prije i nakon pranja, kao i izlaganja umjetnom svjetlu, određena je kroz ukupnu razliku u boji ( $dE$ ) i dubini obojenja (K/S) pri  $\lambda_{\text{max}} = 400\text{ nm}$ .

### 3. Rezultati i rasprava

Vizualna subjektivna evaluacija otisnutih pamučnih uzoraka prikazana je u tab.1. Svi uzorci pokazuju zadovoljavajuće pokrivanje površine, oštre konture i tipične tonove boje za flavonoidne spojeve [10-13], odnosno žućkasto boju. Razmatrajući parametre predobrade materijala, dodatak aluminijevih soli i vrijednost pH tiskarske paste, može se naglasiti da bez predobrade pamučnog materijala dobivamo žuto-narančaste otiske, dok su uz dodatak aluminija žuti. Predobrada pamuka kationiziranjem ili s Ar plazmom te njihova kombinacija dovode do tamno smeđih otisaka, ili svijetlo smeđih uz dodatak aluminijevih soli. Što se tiče subjektivne evaluacije tonova boje ovisno o vrijednosti pH, očito je da otisci dobiveni s

Tab.1 Tisak pamučnih uzoraka pamuk-luk

pH	Bez predobrade		Kationiziranje		Ar plazma		Kationiziranje + Ar plazma	
	-	Al	-	Al	-	Al	-	Al
5								
7								
10								

**Tab.2** Parametri boje otisnutih uzoraka pamuk-luk kiselom, neutralnom i lužnatom pastom

Metalni ioni	pH 5					pH 7					pH 10				
	L*	a*	b*	C*	h°	L*	a*	b*	C*	h°	L*	a*	b*	C*	h°
<b>Bez predobrade</b>															
-	75,65	5,01	30,88	31,29	80,79	75,47	5,30	30,62	31,08	80,19	70,09	6,90	32,82	33,54	78,12
Al	75,93	3,69	36,29	36,48	84,20	75,22	4,15	37,94	39,16	83,92	71,33	5,34	39,66	40,02	82,34
<b>Kationiziranje</b>															
-	66,67	14,47	21,17	25,64	55,64	63,91	16,55	22,23	27,80	53,45	59,50	15,17	24,01	28,40	57,72
Al	71,96	11,48	25,25	27,74	65,54	73,72	10,99	26,11	28,33	67,17	71,67	11,49	25,65	28,11	65,86
<b>Ar plazma</b>															
-	70,11	11,47	14,24	18,29	51,14	70,15	12,82	14,92	19,67	49,33	60,30	13,90	17,70	22,51	51,86
Al	75,25	10,38	18,96	21,61	61,30	74,17	10,73	19,54	22,29	61,23	70,77	11,63	19,05	22,32	58,60
<b>Kationiziranje + Ar plazma</b>															
-	66,61	14,00	17,83	22,67	51,85	64,51	15,20	17,88	23,47	49,63	59,29	14,63	22,62	26,94	57,10
Al	74,69	10,30	19,73	22,25	62,43	72,22	11,33	22,35	25,05	63,12	71,34	11,17	20,92	23,71	61,89

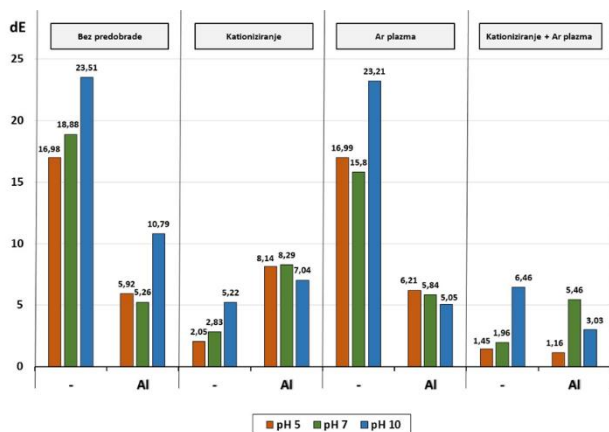
lužnatom pastom pokazuju veći intenzitet obojenja i bolje pokrivanje površine.

Spektrofotometrijska analiza otisnutih pamučnih uzoraka pastom s kiselim, neutralnim i lužnatim vrijednostima pH, uz dodatak prirodnih bojila iz ljuski luka, s i bez dodatka aluminijevih soli, prikazana je u tab.2. Objektivna instrumentalna mjerenja potvrđuju subjektivnu procjenu, tj. uzorci bez predobrade imaju ton (h°) između 78,12 i 80,79, dok se uz dodatak aluminija u tiskarskoj pasti ton još jače pomiče prema žutom području, tj. h° iznosi između 82,34 i 84,20. Ovi uzorci također imaju najveću zasićenost (C\*) u usporedbi s drugim uzorcima, koji su između 33,54 i 40,02. Ova boja pamučnih tkanina rezultat je stvaranja liganada između hidroksilne skupine celuloze, metalnih iona te hidroksilnih ili karbonilnih skupina reaktivnih flavonoidnih spojeva [14]. Flavonoidni glikozidi mogu se lako hidrolizirati pri visokim temperaturama u kiselim i lužnatim medijima te pod utjecajem enzima [1].

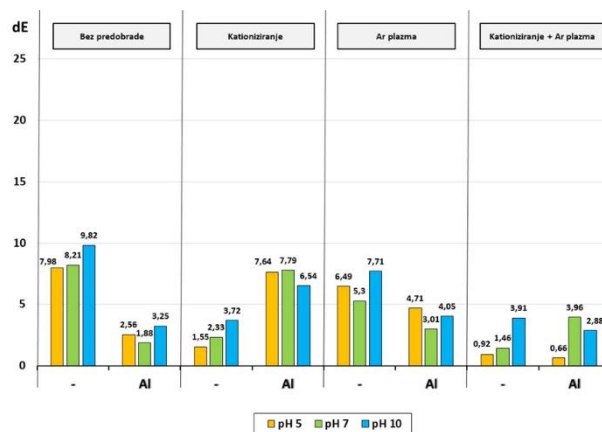
Kada se pamuk predobradi kationiziranjem, plazmom i njihovom kombinacijom, uočava se isti smjer promjena parametara boje, iako su promjene parametara boje izraženije u kiselim i lužnatim medijima, jer prema Grotewoldu [1] hidroliza glikozida, tj. njihovo umrežavanje se smanjuje i oni postaju reaktivniji [14]. Predobrada kationiziranjem i plazmom kao i njihova kombinacija dovodi do sličnih pomaka u parametrima boje, ton se pomiče prema narančasto-crvenom rasponu od 49,33 do 57,72, zasićenost (C\*) se smanjuje ispod 30 a svjetlina (L\*) ispod 70. S obzirom na to da subjektivna percepcija boje uključuje sinergiju sva tri parametra (ton, zasićenost i svjetlina), normalno je da ovi uzorci (tab.1) budu tamno smeđi. Za uzorke predobrađene kationiziranjem dobivene su niže vrijednosti svjetline od 59,50 do 66,70 za sve tri vrijednosti pH u odnosu na neobrađene uzorke, a isto vrijedi i za zasićenost (tab.2).

Kada se u tiskarsku pastu doda aluminij, taj je utjecaj značajno manji, budući da metalni kation oslabljuje vezanje aniona boje na kationizirani pamuk, kao što se može vidjeti na sl.1. Predobrada argonom plazmom ima manji učinak na svjetlinu, ali u istom smjeru. Svjetlina poprima vrijednosti od 60,30 do 70,11, a dodatkom aluminija iznad 71. Međutim, primjećuje se značajno smanjenje zasićenosti između 18,29 i 22,51 s predobrađom argonom plazmom, a nešto manje kada se u tisak doda aluminijeva sol. Kombinacijom metoda predobrade (kationiziranje i argonova plazma) dobiveni su uzorci najmanje svjetline od 59,29 do 66,61, te zasićenosti od 22,67 do 29,94. Dodavanje metalnih kationa ima negativan utjecaj jer se radi o pozitivno nabijenom pamuku.

Kod korištenja prirodnih bojila za tekstilnu primjenu, osim subjektivne i spektrofotometrijske evaluacije dobivenog obojenja, važna je i postojanost obojenja kako bi ovi uzorci mogli biti ne samo estetski lijepi, već i funkcionalni. Postojanost obojenja svih uzoraka na pranje prikazana je na sl.3, a postojanost na umjetno svjetlo na sl.4. Važno je uzeti u obzir vrijednosti postojanosti obojenja za sve procesne parametre koji su varirani u prvom dijelu istraživanja [14] u usporedbi s predloženim predobrađama pamuka. Uzimajući u obzir promjene u naboju pamuka zbog kationiziranja i promjene na površini zbog obrade argonom plazmom, dobivene su vrijednosti postojanosti obojenja prikazane na sl.3 i 4. Kod uzoraka bez predobrade pamuka, najveće razlike u boji dobivene su između neobrađenih uzoraka i uzoraka nakon procesa pranja (sl.3), tj. uzoraka izloženih umjetnom svjetlu (sl.4). Reakcija između negativno nabijenog pamuka i anionskog flavonoidnog bojila prisutna je tijekom sito-tiska pri svim vrijednostima pH. Dodavanje aluminija dovodi do stvaranja liganda: pamuk-aluminij-kvercetin i do povećanja postojanosti obojenja što odgovara prethodnom istraživanju [14].



SL.3 Postojanost obojenja na pranje otisnutih uzoraka pamuk-luk kiselim, neutralnom i lužnatom pastom



SL.4 Postojanost obojenja na umjetno svjetlo otisnutih uzoraka pamuk-luk kiselim, neutralnom i lužnatom pastom

Nakon kationiziranja se postiže izvrsna postojanost obojenja korištenjem kisele i neutralne tiskarske paste. Upotrebom kisele tiskarske paste dolazi do disocijacije svih amino skupina i povećanja broja ionskih veza, što dovodi do povećanja postojanosti obojenja. Ukupna razlika u boji (dE) smanjuje se na vrijednost nižu od 6 nakon pranja i od 3 nakon izlaganja umjetnom svjetlu. Međutim, dodatak aluminijskih kationa predstavlja konkurentsku reakciju (sl.1) te se postojanost obojenja smanjuje kada se tiskarskoj pasti doda metalna sol (dE > 6). U ovom slučaju, metalni kation bio je vezan za pamuk i ometao je vezanje anionskih flavonoidnih bojila, koja su se lako mogla ukloniti tijekom procesa pranja.

Budući da plazma djeluje samo na površinu pamuka, a argon kao radni plin djeluje u vidu fizičke ablacije površine vlakna, upotreba soli je nužna za postizanje bolje postojanosti. Izvrsni rezultati za kiselu i neutralnu tiskarsku pastu dE > 2 postignuti su kombinacijom

kationiziranja i argonove plazme bez dodavanja metala. Općenito, bolja postojanost na umjetno svjetlo i otpornost na pranje dobiveni su kiselim pastom kombinacijom kationiziranja i plazme kada se uspoređuju uzorci prije i poslije analize u Xenotestu, dE = 0,92.

S obzirom na to da predobrade uzrokuju površinske promjene na pamuku i promjene naboja pamuka, što u kombinaciji s dodatkom aluminijskih soli i različitih vrijednosti pH tiskarske paste značajno utječe na sposobnost vezanja anionskih flavonoidnih bojila i njegovu stabilnost, tab.3 prikazuje vrijednosti dubine obojenja (K/S) na  $\lambda_{max} = 400$  nm za sve navedene kombinacije. Vrijednosti dubine obojenja su između 3,107 i 3,534 nakon sito-tiska bez predobrade, a s dodatkom metala K/S vrijednosti rastu za 0,2 do 0,4 jedinice. Kod ovih uzoraka dodatak metala pozitivno utječe na postojanost obojenja svih pasta, neovisno o vrijednosti pH.

Tab.3 K/S vrijednosti pri  $\lambda_{max} = 400$  nm otisnutih uzoraka pamuk-luk kiselim, neutralnom i lužnatom pastom prije i nakon pranja i izlaganja umjetnom svjetlu

Metalni ioni	pH 5			pH 7			pH 10		
	Nakon tiska	Nakon pranja	Nakon Xenotesta	Nakon tiska	Nakon pranja	Nakon Xenotesta	Nakon tiska	Nakon pranja	Nakon Xenotesta
<b>Bez predobrade</b>									
-	3,125	1,239	2,158	3,107	1,072	1,938	3,534	1,153	2,202
Al	3,361	1,939	2,202	3,514	2,278	2,247	3,868	1,824	2,418
<b>Kationiziranje</b>									
-	3,598	2,412	1,753	3,233	2,745	1,871	4,048	2,839	2,433
Al	1,967	1,153	1,593	1,909	1,086	1,636	2,053	1,291	1,593
<b>Ar plazma</b>									
-	1,619	1,467	1,585	1,786	1,632	1,592	2,358	1,893	2,227
Al	1,971	0,964	1,256	2,030	1,004	1,451	3,364	1,094	1,732
<b>Kationiziranje + Ar plazma</b>									
-	3,854	2,728	2,874	3,323	2,962	1,762	4,486	3,095	3,674
Al	1,953	1,913	1,636	2,190	1,843	1,653	2,332	2,089	1,731

Za uzorke koji su bili kationizirani, dobivena je veća dubina obojenja (od 3,233 do 4,040) u usporedbi s uzorcima bez predobrade. Dodatak metala ometa reakciju vezanja flavonoidnih bojila na pamučni materijal, što rezultira manjom dubinom obojenja. Iako prethodna obrada argonom plazmom također ima isključivo pozitivan učinak na postojanost obojenja, općenito se uočava manja dubina obojenja. Čak ni pri korištenju argonove plazme se ne može jednoznačno govoriti o utjecaju dodatka metalnih soli, jer one u nekim situacijama smanjuju dubinu obojenja, pa čak i postojanost obojenja. To može biti pokazatelj neravnomjerne obrade i moguće kemijske reakcije na površini pamučne tkanine uzrokovane djelovanjem plazme. Kombinacijom ovih predobrada uočava se sinergijski učinak. Bez upotrebe soli općenito su dobivene najveće dubine obojenja od 3,323 do 4,486, koje se smanjuju dodatkom metala.

Valja istaknuti da osim pojedinačnih pozitivnih učinaka kationiziranja i predobrade argonom plazmom na učinak tiska anionskim flavonoidnim bojilima na pamuku bez upotrebe metalnih soli, postoji i značajna sinergijska učinkovitost.

#### 4. Zaključak

Obrada pamuka kationiziranjem i argonom plazmom te njihova kombinacija može biti uspješna predobrada za sito-tisak prirodnim flavonoidnim bojilom iz ljuske luka, s obzirom na površinsku pokrivenost i oštrinu kontura. Dobiveni rezultati pokazuju da se bez predobrade pamuka dobivaju uzorci žutih tonova,  $h^{\circ} > 80$ , a zasićenost doseže vrijednost od 40. Međutim, ovi uzorci ne pokazuju zadovoljavajuću postojanost na pranje i umjetno svjetlo ( $dE > 16$ ). Potvrdu provedenog istraživanja, odnosno sinergije djelovanja kationiziranja i plazme na funkcionalna svojstva pamuka otisnutog prirodnim biljnim bojilom, potvrđuje izvrsna postojanost obojenja dobivena kiselom pastom bez upotrebe metala, odnosno  $dE < 1,5$  za postojanost na pranje i  $dE < 1$  za postojanost na umjetno svjetlo. Ove rezultate potvrđuje vrijednost dubine obojenja. Izvrsna svojstva postojanosti obojenja pokazuju da je pri korištenju flavonoidnih bojila poželjna prethodna obrada pamuka kombinacijom kationiziranja i plazme te da širinu tona obojenja treba postići odabirom biljaka.

#### Literatura:

[1] Filarowski, A. Destination low carbon: *Global technology and innovation reducing the*

- environmental footprint of textile coloration*; Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, United Kingdom, 2022.
- [2] Sutlović, A.; Parac-Osterman, Đ.; Đurašević, V. Croatian Traditional Herbal Dyes For Textile Dyeing. *Tedi* **2011**, 1(1), pp. 65–69. <https://hrcak.srce.hr/67727>
- [3] Choi, I.S.; Cho, E.J.; Moon, J.-H.; Bae, H.-J. Onion skin waste as a valorization resource for the by-products quercetin and biosugar. *Food Chemistry* **2015**, 188, pp. 537-542. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.028>
- [4] Arora, J.; Aggarwal, P.; Gupta, G. Rainbow of Natural Dyes on Textiles Using Plants Extracts: Sustainable and Eco-Friendly Processes. *Green and Sustainable Chemistry* **2017**, 7(1), pp. 35-47. <https://doi.org/10.4236/gsc.2017.71003>
- [5] Silva, M.G.; Barros, M.A.S.D.; Almeida, R.T.R.; Pilau, E.J.; Pinto, E.; Ferreira, A.J.S.; Vila, N.T.; Soares, G.; Santos, J.G. Multifunctionalization of Cotton with Onion Skin Extract. In *Proceedings of the IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, Istanbul, Turkey, 20-22 June 2018, Vol. 1, pp. 1-6.
- [6] Mahesh, S.; Manjunatha, A.H.; Reddy, V.; Kumar, G. Studies on Antimicrobial Textile Finish Using Certain Plant Natural Products. In *Proceedings of the International Conference on Advances in Biotechnology and Pharmaceutical Sciences*, Bangkok, Thailand, 23-24 December 2011.
- [7] Gupta, D.; Khare, S.K.; Laha, A. Antimicrobial Properties of Natural Dyes Against gram-negative Bacteria. *Coloration Technology* **2004**, 120(4), pp. 167–171. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2004.tb00224.x>
- [8] Sutlović, A.; Tarbuk, A.; Grancarić, A.; Parac-Osterman, Đ. UV Protection by Woolen Fabric Dyed with Natural Dyestuff. *Sunscreens: Properties, Role in Skin Cancer Prevention and Health Effects*, Sharp, S.H. (Ed.), New York: Nova Science Publishers, 2015, pp. 113-142.
- [9] Gorjanc, M.; Mozetič, M.; Vesel, A.; Zaplotnik, R. Natural dyeing and UV protection of plasma treated cotton. *The European Physical Journal D* **2018**, 72, 41. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80680-9>
- [10] Sutlović, A.; Glogar, M. I.; Bešlić, S.; Iva, B. Prirodna bojila za tekstil - doprinosi kreativnosti i održivosti. *Tekstil* **2020**, 69(1-3), pp. 1–10. <https://hrcak.srce.hr/280078>
- [11] Grotewold, E. *The Science of Flavonoids*; Springer, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-28822-2>

- [12] Schwappe, H. *Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis*, Ecomed; Landsberg am Lech, Hamburg, 1992.
- [13] Hofenk de Graaff, J.H.; Roelofs, W.G.T.; van Bommel, M.R. *The colourful past: origins, chemistry and identification of natural dyestuffs*; Archetype 2004.
- [14] Sutlović, A.; Brlek, I.; Anić, D.; Glogar, M.I.; Lovreškov, V. Cotton screen-printing with flavonoid natural dyes – Part I. Extraction and application. *Tekstil* **2023**, 72(3), on-line first. <https://hrcak.srce.hr/280078>
- [15] Botteri, L.; Miljković, A.; Glogar, M.I. Influence of Cotton Pre-Treatment on Dyeing with Onion and Pomegranate Peel Extracts. *Molecules* **2022**, 27(14), 4547. <https://doi.org/10.3390/molecules27144547>
- [16] Peran, J.; Ercegović Ražić, S.; Sutlović, A.; Ivanković, T.; Glogar, M.I. Oxygen Plasma Pre-Treatment Improves Dyeing and Antimicrobial Properties of Wool Fabric Dyed with Natural Extract from Pomegranate Peel. *Coloration technology* **2020**, 136(2), pp. 177-187. <https://doi.org/10.1111/cote.12464>
- [17] *Cellulosic Dyeing*; Society of Dyers and Colourists, Shore J. (Ed.), Bradford, West Yorkshire, England, 1995.
- [18] Parac-Osterman, Đ.; Karaman, B. *Osnove teorije bojenja tekstila*. Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2013.
- [19] Ercegović Ražić, S.; Čunko, R. Modifikacija svojstava tekstilija primjenom plazme (Modification of Textile Properties Using Plasma). *Tekstil* **2009**, 58(3), pp. 55-74. <https://tekstil.hist.hr/index.php/tekstil/article/view/3628>
- [20] Grancarić, A.M., Tarbuk, A., Dekanić, T. Elektropozitivan pamuk (engl. Electropositive Cotton). *Tekstil*, **2004**, 53(2), pp. 47–51. <https://tekstil.hist.hr/index.php/tekstil/article/view/2868>
- [21] Tarbuk, A.; Grancarić, A.M.; Leskovac, M. Novel cotton cellulose by cationisation during the mercerisation process - Part 1: Chemical and morphological changes. *Cellulose* **2014**, 21, 2167-2179. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0245-z>
- [22] Tarbuk, A.; Grancarić, A.M.; Leskovac, M. Novel cotton cellulose by cationization during mercerization - Part 2: The interface phenomena. *Cellulose* **2014**, 21, 2089-2099. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0194-6>
- [23] Tarbuk, A.; Grancarić, A.M. Interface Phenomena of Cotton Cationized in Mercerization. In *Cellulose and Cellulose Derivatives: Synthesis, Modification and Applications, Part I: Cellulose Synthesis and Modification*, Chapter 6, Mondal, I.H. (Ed.), Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2015, 103-126.
- [24] Čorak, I.; Brlek, I.; Sutlović, A.; Tarbuk, A. Natural Dyeing of Modified Cotton Fabric with Cochineal Dye. *Molecules* **2022**, 27(3), 1100, 1-13. <https://doi.org/10.3390/molecules27031100>
- [25] Patiño, A.; Canal, C.; Rodríguez, C.; Caballero, G.; Navarro, A.; Ma Canal, J. Surface and bulk cotton fibre modifications: Plasma and cationization. Influence on dyeing with reactive dye. *Cellulose* **2011**, 18(4), 1073-1083. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9554-7>
- [26] Izdebska-Podsiadły, J. Application of Plasma in Printed Surfaces and Print Quality. In *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*, Woodhead Publishing, Elsevier, 2019, 159-191.
- [27] Peran, J.; Ercegović Ražić, S. Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification. *Textile Research Journal*, **2020**, 90(9-10), pp. 1174-1197. <https://doi.org/10.1177/0040517519883954>
- [28] Fernandes, M.; Alves, C.; Rodrigues R.; Zille, A. Effect of plasma and cationization pre-treatments on fastness and UV protection of cotton dyed with madder. In *Proceedings 3<sup>rd</sup> International Congress of Innovative Textiles ICONTEX 2022*, 2022, pp. 168-175.
- [29] Correia J.; Mathur, K.; Bourham, M.; Ribeiro Oliveira, F.; Siqueira Curto Valle, R.D.C.; Borges Valle, J.A.; Seyam, A.-F.M. Surface functionalization of greige cotton knitted fabric through plasma and cationization for dyeing with reactive and ACID dyes. *Cellulose* **2021**, 28, pp. 9971-9990. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04143-8>
- [30] Tarbuk, A.; Sutlović, A.; Grancarić, A.; Kopanska, A.; Trela, N.; Draczyński, Z. The modified cotton dyed with *Juglans regia L.* without mordant. *Book of Proceedings of 8th International textile, clothing & design conference - Magic World of Textiles*, Dubrovnik, Croatia, 2016, pp. 212-217.
- [31] Zarkogianni, M.; Mikropoulou, E.; Varellab, E.; Tsatsaronia, E. Colour and fastness of natural dyes: Revival of traditional dyeing techniques. *Coloration Technology* **2010**, 127(1), pp. 18-27. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2010.00273.x>

- [32] Senthilkumar, P.; Thangavel, K. Effect of Argon Plasma Treatment Variables on Wettability and Antibacterial Properties of Polyester Fabrics. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E* **2016**, 97, pp. 19-29. <https://doi.org/10.1007/s40034-015-0074-0>
- [33] Abdelghaffar, F.; Abdelghaffar, R.A.; Rashed, U.M.; Ahmed, H.M. Highly effective surface modification using plasma technologies toward green coloration of polyester fabrics. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2020**, 27, pp. 28949-28961. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09081-9>